

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0001-05

一种基于天然固体酸高效分离 铝塑复合物的方法研究

钱立伟, 肖 峰, 张素凤, 孙洁轩, 侯 晨, 张 楠

(陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用天然固体酸作为分离剂,将它们的水溶液用于分离铝塑复合物.通过研究三种固体酸浓度、温度和液固比对铝塑分离的影响,发现在 90 ℃下,液固比为 350 L/kg,6 mol/L 的草酸水溶液对铝塑复合物有最佳的分离效果.在此条件下,铝塑完全分离仅需 15 min,铝损失率不超过 4.4%.另外,通过研究草酸的回用性能,证明草酸在其最适条件下回用 3 次后对铝塑仍具有较好的分离效果.低挥发性且廉价的绿色天然固体酸有望成为实现铝塑复合物低成本、高效率分离回收的新型分离剂.

关键词:铝塑复合物; 固体酸; 草酸; 分离

中图分类号:X705 **文献标志码:**A

A study for high-efficiency separation of aluminum-plastic composites based on natural solid acids

QIAN Li-wei, XIAO Feng, ZHANG Su-feng, SUN Jie-xuan, HOU Chen, ZHANG Nan

(Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, China)

Abstract: Natural solid acids were selected to separate aluminum-plastic composites. The effects of temperature, concentration and solid-liquid ratio of three solid acids on the separation efficiency of aluminum and plastic were investigated. The optimum conditions were as fellow: liquid-solid ratio was 350 L/kg, the temperature was 90 ℃, and the concentration of oxalic acid solution was 6 mol/L. Under this condition, the completely separated time was only 15 min, and the aluminum loss rate did not exceed 4.4%. In addition, it was proved that oxalic acid still maintained good separation effect on aluminum-plastic when it was reused 3 times. Low volatility and cheap green natural solid acid is expected to become a new type of separating agent for the realization of low cost and high efficiency separation and recovery of aluminum plastic composites.

Key words: aluminum plastic compound; solid acid; oxalic acid; separation

* 收稿日期:2018-03-13

基金项目:陕西省科技厅重大科技专项项目(2015KTCQ01-44); 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室科研计划项目(12JS024); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2018027)

作者简介:钱立伟(1985—),男,内蒙古包头人,讲师,博士,研究方向:功能性离子液体

0 引言

铝塑复合物是一种由聚乙烯塑料和铝箔通过挤出复合工艺黏合在一起的功能性材料^[1,2]。因其具有防水、阻光、无毒、成本低廉、轻盈方便等特点,被广泛应用于饮料、食品、化学品及日用品的包装^[3]。我国每年的铝塑需求量都在大幅度递增,但是由于分离技术和设备的限制,回收率不到总产量的 20%^[4,5],大量的废弃铝塑被填埋或焚烧,不利于环境保护以及资源的循环利用。近年来,随着我国可持续发展战略的提出,铝塑复合物绿色、高效的分离回收成为了重要的研究课题^[6]。

铝塑复合物的分离回收主要面临着铝箔和塑料的结合强度高,作用力复杂等难题,现今可行的方法主要分为物理法和化学法^[7]。西班牙和巴西研究者采用等离子技术^[8];Lopes C 等^[9]采用高压静电分离技术的物理方法,利用铝箔和塑料的熔点差异,将铝塑完全分离。但这些方法所使用的设备造价昂贵,成本太高,在我国难以实施。

而化学法成本相对低廉且分离效果显著,近些年来一直是学者们的研究热点。顾帼华等^[10]采用酸浸法,使用盐酸把铝完全溶解,从而回收塑料。但铝全部溶解在分离液中,无法回收,且含铝废液的后续处理难度较大。在此基础上,张翼飞等^[11]通过研究发现采用甲酸的水溶液,可溶解铝塑结合层的氧化铝,从而使复合包装中的铝塑各层面分离,有效减少分离剂对铝的腐蚀,铝损失率仅有 4.73%,达到铝箔和塑料分别回收的目的。但是甲酸挥发性强,易对操作人员的健康及环境造成危害,且分离反应后的甲酸废液很难再次回收利用。因此,寻找一种价格低廉且挥发性低的绿色分离剂尤为重要。

天然固体酸如草酸、苹果酸、酒石酸广泛存在于多种植物中,几乎没有毒性,便于储运,溶于水后不挥发,并且分离废液可以经酸性调节后再次使用。本文在多种湿法分离方法的研究基础上,分别采用草酸、苹果酸和酒石酸作为分离剂溶剂,研究了浓度、温度以及液固比对铝塑分离效果的影响,并进一步探讨了草酸的回用性。

1 实验部分

1.1 实验材料

铝塑复合物是利乐包经水力疏解除去纸浆后的层状复合材料(北京市鑫宏鹏纸业有限公司);草酸(分析纯,广州光华科技股份有限公司);DL-苹果酸(分析纯,天津市博凯化工有限公司);酒石酸(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

将铝塑复合物裁剪成 1 cm×1 cm 的试样,备用。配置一定浓度的草酸、苹果酸和酒石酸的水溶液,同时称取一定质量的铝塑复合物样品,将其按照一定的液固比置于上述水溶液中。在 SHA-C 型国华水浴恒温振荡器内恒温处理一段时间直至铝箔和塑料完全分离,用去离子水对样品多次洗涤后,分拣过滤,将样品放入 HW-350 ASB 型恒温干燥箱内,温度设置为 40 ℃,恒温干燥 12 h 后称重。

1.3 铝损失率的计算

铝损失率的计算如公式(1)所示。

$$L = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \quad (1)$$

式(1)中: L —铝塑分离损失率(%); A_1 —分离前铝塑复合物的总质量(g); A_2 —分离后铝箔、塑料总质量(g)。

1.4 单因素实验

在研究固体酸的浓度对铝塑分离效果的影响时,固定液固比为 350 L/kg,在 90 ℃下,分别使用草酸、苹果酸以及酒石酸水溶液分离铝塑复合物。

在研究反应温度对铝塑分离效果的影响时,固定液固比为 350 L/kg,分别使用 6 mol/L 的草酸、苹果酸以及 4 mol/L 酒石酸水溶液分离铝塑复合物。

在研究固体酸的液固比对铝塑分离效果的影响时,在 90 ℃下,分别使用 6 mol/L 的草酸、苹果酸以及 4 mol/L 的酒石酸水溶液分离铝塑复合物。

1.5 回用实验

选择草酸作为分离剂来研究固体酸的回用性能,固定液固比为 350 L/kg,在 90 ℃下,使用 6 mol/L 的草酸水溶液分离铝塑复合物,测得初始草酸溶液的 pH 值为 1.33。分离反应结束后,收集分离废液并蒸干溶剂,将获得的固体酸重新配置成 6 mol/L 的水溶液,通过盐酸调节其 pH 至与原溶液相同,重复上述实验。

2 结果与讨论

2.1 反应流程

固体酸分离铝塑复合物及回用实验流程如图 1 所示。在分离反应中,固体酸解离出的 H^+ 从铝塑的边缘渗透到铝箔与塑料的紧密黏合处,将塑料表面的铝溶解在分离液中,使塑料从铝塑的紧密黏合口中脱出。随后 H^+ 继续向铝塑中心渗透,不断腐蚀紧密黏合处的铝,直到铝箔与塑料完全分离。

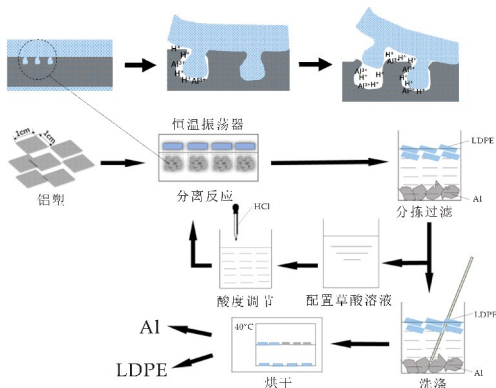


图 1 固体酸分离铝塑及回用试验流程图

2.2 单因素实验

2.2.1 固体酸的浓度对铝塑分离效果的影响

铝塑分离时间和铝损失率随分离剂浓度的变化如图 2、图 3 所示。由图 2 可知，分离时间与分离剂浓度呈负相关。当分离剂浓度升高时，铝塑分离时间缩短。当浓度增加到 4 mol/L 时，酒石酸溶液达到饱和，此时其分离时间为 320 min。当浓度为 6 mol/L 时，苹果酸溶液达到饱和，其分离时间为 124 min。当浓度继续增加时，草酸分离时间缩短至 13 min。这是因为当固体酸浓度升高时，其解离出的 H^+ 数量增加，加快了反应速率，分离时间变短。在浓度相同时，草酸的分离时间小于苹果酸和酒石酸，这是由于草酸的电离平衡常数大于其他两种酸 ($K_{a1草酸} = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a1苹果酸} = 1.4 \times 10^{-3}$, $K_{a1酒石酸} = 1.04 \times 10^{-3}$)，在分离反应中解离出了更多的 H^+ ，加快了反应速率。

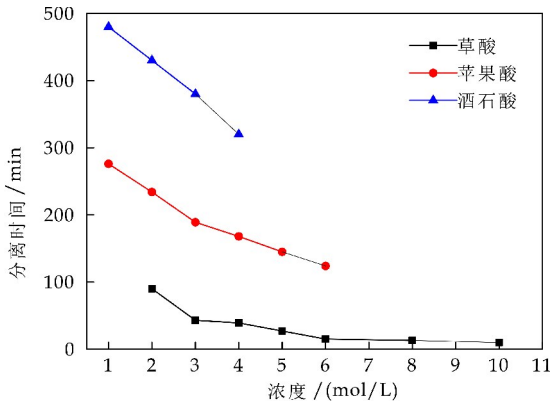


图 2 浓度对分离时间的影响

由图 3 可知，铝损失率与分离时间变化趋势相同，与分离剂浓度呈负相关。在 4 mol/L 时，酒石酸的铝损失率达到最低值，为 12.9%，在 6 mol/L 时，苹果酸和草酸的铝损失率达到最低值，分别为 9.4% 和 4.4%。这是因为随着分离剂浓度的升高，铝塑分离时间缩短，溶液中的 H^+ 与分离出的铝接触时间变短，对铝的腐蚀减少，铝损失率变低。当浓

度继续升高时，草酸的铝损失率增加，这是因为草酸浓度过高，导致溶液中 H^+ 数量过多，对铝造成了较大的腐蚀。当浓度相同时，草酸的铝损失率小于苹果酸和酒石酸，这是因为草酸分离时间较短，溶液中 H^+ 与分离的铝接触时间较短，溶解的铝较少，铝损失率较低。

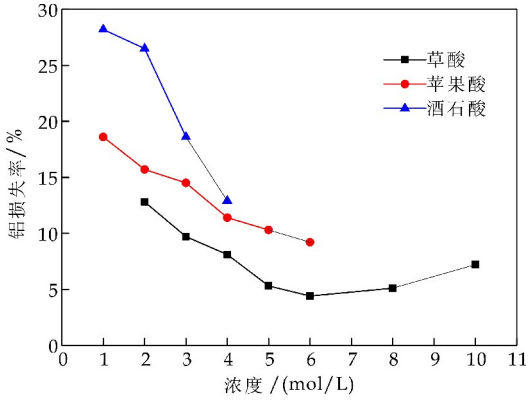


图 3 浓度对铝损失率的影响

综合图 2、图 3 可知，酒石酸分离铝塑的最佳浓度为 4 mol/L，草酸与苹果酸为 6 mol/L。

2.2.2 反应温度对铝塑分离效果的影响

铝塑分离时间和铝损失率随温度的变化如图 4、图 5 所示。由图 4 可知，三种固体酸分离时间随温度的变化趋势相同，呈负相关。当反应温度升高时，铝塑完全分离所需的时间不断缩短，并在 90 °C 时，达到最低值。这是由于随着反应温度的升高，体系活化分子数增加，反应速率加快，反应时间缩短。在 90 °C 时，酒石酸、苹果酸和草酸的分离时间分别为 320 min、124 min 和 15 min。

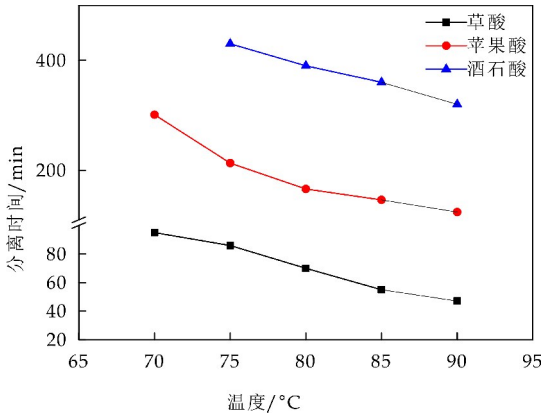


图 4 温度对分离时间的影响

由图 5 可知，铝损失率和分离时间的变化趋势相同，与反应温度呈负相关。在 90 °C 时，三种固体酸的铝损失率均达到最低值，草酸仅为 4.4%，酒石酸和苹果酸分别为 9.4% 和 12.9%。这是因为随着反应时间的缩短，溶液中的 H^+ 与分离了的铝接触时间变短，溶解的铝量减少，铝损失率下降。

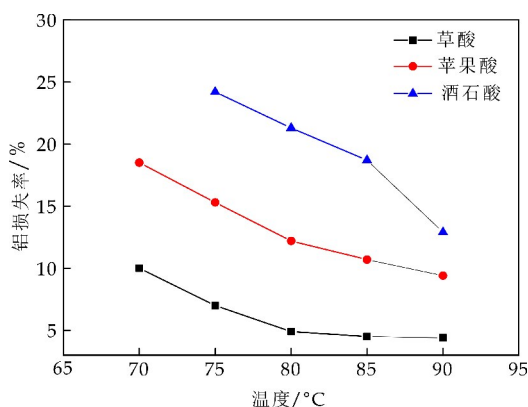


图 5 温度对铝损失率的影响

综合图 4、图 5 可知,三种固体酸分离铝塑的最佳温度均为 90 ℃。

2.2.3 固体酸的液固比对铝塑分离效果的影响

铝塑分离时间和铝损失率随液固比的变化如图 6、图 7 所示。由图 6 可知,三种固体酸的分离时间与液固比呈负相关。当液固比从 250 L/kg 上升到 350 L/kg 时,铝塑完全分离所需时间逐渐缩短,并在 350 L/kg 时降至较低水平,此时草酸、苹果酸和酒石酸的分离时间分别为 15 min、124 min 和 340 min。这是因为随着液固比的增加,分离相同铝塑所用的分离剂增加,溶液中 H^+ 比例增大,相同时间内与界面铝接触的 H^+ 增多,加快了界面铝的腐蚀,缩短了反应时间。当液固比继续上升时,分离时间变化不大,这是因为单位界面铝上的 H^+ 已接近饱和,这时继续增加溶液浓度并不会对分离反应产生较大影响。

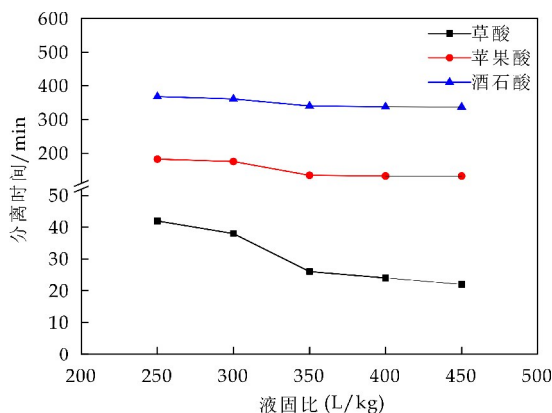


图 6 液固比对分离时间的影响

由图 7 可知,铝损失率随着液固比的增加逐渐缩短,并在 350 L/kg 时达到较低水平,此时酒石酸的铝损失率为 12.9%,苹果酸为 9.4%,草酸为 4.4%。这是由于随着液固比的增加,铝塑分离时间缩短,溶液中的 H^+ 与金属铝的接触减少,铝损失降低。

综合图 6、图 7 可知,液固比大于 350 L/kg 对

铝塑分离有利。在实际生产应用中,为了降低处理铝塑废弃物的成本,应尽量降低反应体系的液固比。因此固体酸水溶液分离铝塑的最佳液固比为 350 L/kg。

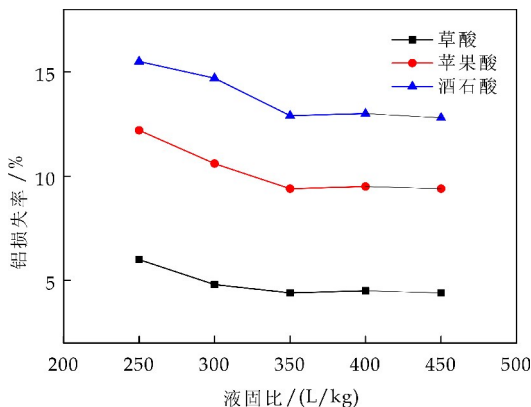


图 7 液固比对铝损失率的影响

2.3 草酸回用实验

通过比较三种固体酸在其最佳工艺条件下的分离效果,发现在 90 ℃ 下,液固比为 350 L/kg, 6 mol/L 的草酸的分离效果最好,因此选择草酸作为分离剂研究固体酸的回用性能。由于在分离过程中草酸解离的 H^+ 与界面铝反应生成 H_2 [12], 导致由回收的固体酸配置的溶液中 H^+ 数量少于原草酸溶液,因此需要加入强酸来恢复溶液的 pH 值。由于 Cl^- 的存在会促进 H^+ 对界面铝的点蚀 [13], 加快铝塑的分离,因此选择盐酸调节溶液 pH 值。

铝塑复合物完全分离所需时间和铝箔损失率随草酸回用次数的变化如图 8、图 9 所示。由图 8、图 9 可知,随着草酸回用次数的增加,铝塑分离时间逐渐变长。回用 1 次的时候,铝塑分离所需时间为 17 min,铝箔损失率为 5.6%,当回用 3 次时,铝塑分离时间增长至 25 min,铝箔损失率增长至 14.6%。

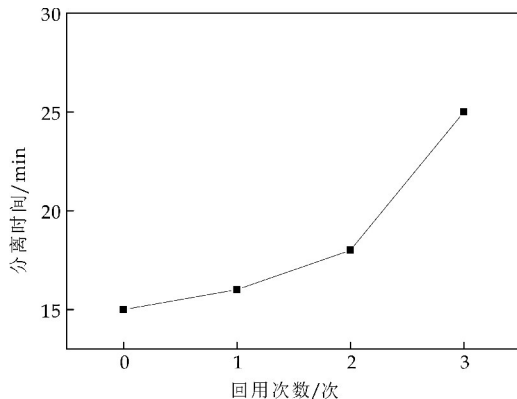


图 8 回用次数对分离时间的影响

综合图 8、图 9 可知,草酸具有良好的回用性,当草酸回用 3 次后,对铝塑复合物仍有分离效果。

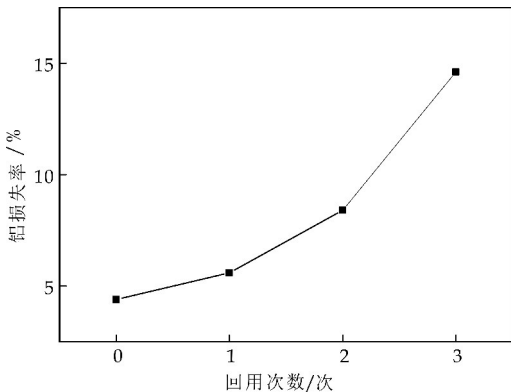


图 9 回用次数对铝损失率的影响

3 结论

采用绿色、环保的天然固体酸水溶液分离铝塑复合物,三种固体酸均可达到完全分离铝塑的效果。

酒石酸在 90 ℃ 下,液固比为 350 L/kg,浓度为 4 mol/L 时分离效果最好,此时其分离铝塑需 320 min,铝损失率为 12.9%;苹果酸在 90 ℃ 下,液固比为 350 L/kg,浓度为 6 mol/L 时分离效果最好,此时其分离铝塑需 124 min,铝损失率为 9.4%;草酸在 90 ℃ 下,液固比为 350 L/kg,浓度为 6 mol/L 时分离效果最好,此时其分离铝塑需 15 min,铝损失率为 4.4%。

采用草酸作为分离剂,在其最适条件下进行回用实验,证明了草酸溶液在回用 3 次后,仍对铝塑复合物较好的分离效果,在工厂生产中,这样可以大大节约成本,保护环境。

参考文献

[1] 周祥兴. Tetra pak 无菌包装膜的生产及应用[J]. 塑料包

装,2007,17(4):19,32.

[2] Cristina M. A. Lopes, Maria Isabel Felisberti. Composite of lowdensity polyethylene and aluminum obtained from the recycling of postconsumer aseptic packaging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101 (5): 3 183-3 191.

[3] 范芳娟,杨中平,石复习. 利乐无菌包的回收及利用探讨[J]. 农机化研究,2007(9):221-223.

[4] 关 言. 我国软包装市场极具发展潜力[J]. 中国包装工业,2006(3):35.

[5] 姜玉泉. 浅论纸塑铝复合包装回收再利用[J]. 中国高新技术企业,2008(11):151.

[6] 杨 晶. 基于循环经济的废弃物回收处理研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2009.

[7] 吕金峰,沈健芬,郑 睿. 利乐包回收利用研究进展[J]. 广州化工,2010,38(9):17-18.

[8] Kulkarni A K, Daneshvarhosseini S, Yoshida H. Effective recovery of pure aluminum from waste composite laminates by suband supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 55(3):992-997.

[9] Lopes C, Felisberti M I. Composite of low-density polyethylene and aluminum obtained from the recycling of post-consumer aseptic packaging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(5):3 183-3 191.

[10] 顾帼华,张 波. 含铝废塑料的铝塑分离研究[J]. 矿冶工程,2007,27(5):41-43.

[11] 张冀飞,闫大海,黄泽春,等. 纸基复合包装中铝塑分离的湿法工艺条件研究[J]. 环境科学研究,2008,21(6):99-104.

[12] Olafsson G, Jägerstad M, Öste R, et al. Delamination of polyethylene and aluminum foil layers of laminated packaging material by acetic acid[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(1):215-219.

[13] 杨 帆,胡尚生. 铝在酸溶液中的点腐蚀过程[J]. 化学教学,2011(12):73-74.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0006-08

铬粉/铝单宁复鞣对 TWT 初鞣的 皮胶原纤维热降解性能的影响

刘 豆, 强西怀*, 李 玉, 崔 璐

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 中国轻工业皮革清洁生产重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:制备出了新型无铬鞣剂 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维样品,并用铬鞣剂与铝鞣剂分别复鞣处理 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维样品,对上述三类经过鞣制和复鞣处理的黄牛皮胶原纤维和未鞣制处理的黄牛皮胶原纤维进行热失重分析,利用 Šatava-Šesták 法和 Flynn-wall-Ozawa 法处理四个样品在不同加热速率下的热重分析数据. 研究结果显示:在相同加热速率下,TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维在达到最大降解速率时的热降解温度均高于未鞣制黄牛皮胶原纤维,且 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维的热降解活化能较未鞣制处理的黄牛皮胶原纤维提高了 25.595~33.309 kJ/mol,两种胶原纤维热降解机理函数符合 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ 规律;同时,在相同加热速率下,复鞣处理的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维在达到最大降解速率时的热降解温度明显高于 TWT 鞣制的黄牛皮胶原纤维,其中铬复鞣的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维在最大降解速率时的热降解温度也高于铝复鞣的黄牛皮胶原纤维,且复鞣处理过的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的热降解活化能均低于 TWT 鞣制的黄牛皮胶原纤维,但铬粉/铝单宁复鞣的胶原纤维热降解机理函数也同样符合 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ 规律.

关键词:无铬鞣剂 TWT; 铬鞣剂; 铝鞣剂; 热降解; 皮胶原纤维; 皮革

中图分类号:TS529.2 **文献标志码:**A

Effect of chrome/aluminum tanning agent retanning on the thermal degradation properties of TWT tanned collagen fibers

LIU Dou, QIANG Xi-huai*, LI Yu, CUI Lu

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Laboratory of Leather Cleaner Production of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this paper,a new type of chrome-free tanning agent TWT was used to prepare a sample of cowhide collagen fibers,and the collagen fiber samples were retanned with chrome tanning agent and aluminum tanning agent. Respectively,the thermal weight loss analysis of the three types of tanned collagen fibers above and the untanned collagen fibers was per-

* 收稿日期:2018-05-11
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:刘 豆(1994—),女,湖南衡阳人,在读硕士研究生,研究方向:皮革化学品的开发与应用
通讯作者:强西怀(1963—),男,陕西宝鸡人,教授,研究方向:精细化学品的开发及应用,qiangxihuai@163.com

formed and the thermogravimetric analysis data for four samples at different heating rates were processed using the Šatava-Šesták and the Flynn-wall-Ozawa method. The results show that, at the same heating rate, the thermal degradation temperature of the TWT tanned collagen fibers at the maximum degradation rate is higher than that of the untanned cowhide collagen fibers, and its activation energy has been increased by 25.595~33.309 kJ/mol, the thermal degradation mechanism of two collagen fibers conforms to $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$. Similarly, the thermal degradation temperature of the retanned cowhide collagen fibers at the maximum degradation rate was significantly higher than that of the TWT tanned cowhide collagen fibers, the thermal degradation temperature of chrome retanned cowhide collagen fibers at the maximum degradation rate is higher than that of aluminum retanned cowhide collagen fibers, and the activation energy of the retanned cowhide collagen fibers is lower than the TWT tanned cowhide collagen fibers, but the thermal degradation mechanism of the chrome / aluminum retanned collagen fibers is also consistent with $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$.

Key words: chrome free tanning agent TWT; chrome tanning agent; aluminum tanning agent; thermal degradation; collagen fiber; leather

0 引言

随着环保要求和标准的日益严格,皮革行业的发展也受到环保压力的影响,因此实施清洁制革、实现节能减排和加工生态皮革是皮革行业可持续发展的必由之路.在过去的一百多年间,铬鞣剂因为良好的鞣制性能和经济适用性受到广泛的使用,但铬鞣过程中产生的含铬废液及含铬固体废弃物中的铬含量均被各国环保部门列为严格控制的指标,同时生态皮革对六价铬限量也做出了最严格的要求.随着铬鞣法的污染和生态性等问题日益受到关注^[1-3],寻找可替代铬鞣剂及其鞣法的研究成为目前业内技术研究的热点之一,因此,开发无铬鞣剂和无铬鞣制工艺一直是绿色生态制革的关键技术之一.

近年来,市场上涌现出各种新型无铬鞣剂产品,有关无铬鞣制的相关材料及新工艺技术的报道也很多.其中四川亨江新材料股份有限公司出品的TWT鞣剂是较成功的无铬鞣剂产品之一,TWT鞣剂的主要成分是一种含醛基的两性乙烯基聚合物,具有良好的生物降解性和鞣制性能.与传统铬鞣工艺相比,鞣剂使用时无需浸酸工序而直接对软化皮进行鞣制,鞣制所得白湿皮毛孔清晰,粒面平细,综合性能优良,收缩温度可达80℃~85℃^[4,5].李婧等^[6]在TWT鞣剂鞣制所得白湿皮的基础上,进一步开发了一种铬复鞣逆转工艺.将TWT鞣剂鞣制所得白湿皮削匀后直接进行其他无铬鞣剂复鞣,填充和染色加脂,最后采用少量铬粉进行再复鞣以提高成革的收缩温度.该工艺在保

证成革收缩温度较高的前提下,达到了减轻铬对环境的污染的目的.同时,李靖等^[7]研究了植-TWT鞣剂的结合鞣法,结果表明该鞣法下成革的收缩温度得到改善,成革中游离甲醛含量较低.徐佳丽等^[8]研究了基于TWT鞣剂的山羊白湿皮少铬鞣制技术,结果表明该结合鞣法下蓝湿革对染料和加脂剂的吸收率较高,减少了氯离子和铬等对环境的污染.

目前对TWT初鞣体系的研究主要集中在鞣性与鞣法方面,然而有关TWT鞣剂鞣制所得成革热性能的系统研究相对较少,基于鞣制与复鞣键合作用机理研究的需要,同时为了从动力学角度探究TWT鞣制坯革在后续制造和成型加工工序的热作用对革性能的影响,研究TWT初鞣及复鞣的坯革热稳定性和热降解活化能是非常必要的.已知几种基于阿仑尼乌斯方程计算固态反应动力学参数的方法,如Šatava-Šesták法、Kissinger法、Flynn-wall-Ozawa法和Friedman法,这些方法为高分子材料的动力学研究提供了重要的理论依据^[9-16].

本文以黄牛皮胶原纤维为研究对象,用TWT鞣制处理黄牛皮胶原纤维,再用铬粉/铝单宁进行复鞣.用Šatava-Šesták法和Flynn-wall-Ozawa法分别处理在不同加热速率条件下鞣制胶原纤维的TG和DTG变化数据,研究其热降解动力学,并计算和比较不同鞣制处理的胶原纤维热降解活化能,以此评估TWT鞣剂以及铬粉/铝单宁复鞣对胶原蛋白纤维热稳定性的影响,评判TWT初鞣以及铬鞣剂和铝鞣剂复鞣性能的差异性.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:无铬鞣剂 TWT,工业级,四川亭江新材料有限公司;铬粉(碱度 33%, Cr_2O_3 含量 25%),工业级,兄弟科技股份有限公司;铝单宁(DESOTEN ALF),工业级,四川德赛尔化工实业有限公司;黄牛皮胶原纤维(皮粉),中国林科院林产化工研究所南京科技开发总公司。

(2)主要仪器:STA449F3-1053-M 型同步 TG-DSC 热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;ZH-WY-110X30 型往复式水浴恒温摇床,上海智诚分析仪器制造有限公司。

1.2 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维样品的制备

称取黄牛皮胶原纤维 3.0 g 投入 500 mL 锥形瓶中,加入 300 mL 蒸馏水,用饱和纯碱溶液调节 pH 至 7.0~7.5,加入 6.0 g TWT 鞣剂,在室温下先振荡 3 h,再在 40 °C 下继续振荡 3 h,静置过夜,次日振荡 0.5 h,抽滤并用蒸馏水洗涤胶原纤维,自然干燥后得 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维样品。

1.3 铬粉复鞣的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维样品的制备

称取 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维 1.0 g 投入 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,用甲酸调节溶液 pH 至 3.0~3.5,在室温下振荡 2 h,再加入铬粉 2.0 g,继续振荡 2 h;然后用 10% 的碳酸氢钠溶液在 1 h 内缓慢调节溶液 pH 至 3.8~4.0,振荡 1 h,补水 50 mL 后在 40 °C 振荡 2 h,静置过夜,次日振荡 0.5 h。抽滤并用蒸馏水洗涤胶原纤维,自然干燥后得铬复鞣的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维样品。

1.4 铝单宁复鞣的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维样品的制备

称取 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维 1.0 g 投入 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,用甲酸调节溶液 pH 至 3.0~3.5,在室温下振荡 2 h,再加入铝单宁 2.0 g,继续振荡 2 h;然后用 10% 的碳酸氢钠溶液在 1 h 内缓慢调节溶液 pH 至 3.8~4.0,振荡 1 h,补水 50 mL 后在 40 °C 振荡 2 h,静置过夜,次日振荡 0.5 h。抽滤并用蒸馏水洗涤胶原纤维,自然干燥后得铝复鞣的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维样品。

1.5 TG / DTG 分析

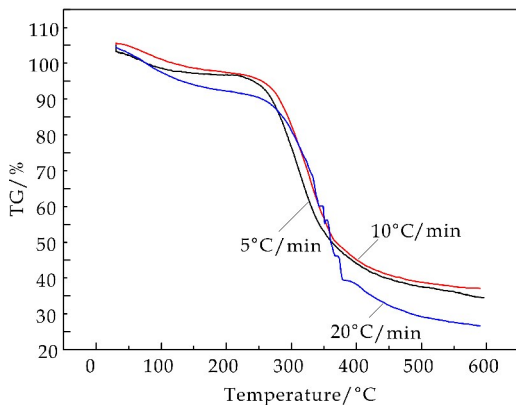
将通过章节 1.2、1.3、1.4 方法制备的三种黄牛皮胶原纤维样品与未鞣制处理的黄牛皮胶原纤维样品于 40 °C 真空干燥 4 h,然后在干燥器中保存超过一周至恒重。TG/DTG 测试条件为 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min 的加热速率下于氮气气氛(流量 60 mL/min)中进行,初始温度 25 °C,样品质量约为 5 毫克。

2 结果与讨论

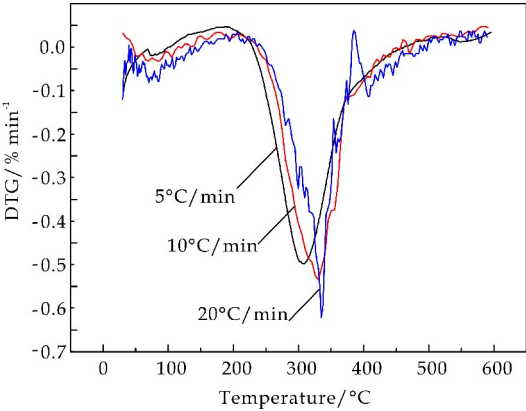
2.1 未鞣制和 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 和 DTG 分析

图 1 和图 2 分别显示了不同加热速率下的(5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min)的未鞣制黄牛皮胶原纤维和 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维的 TG 和 DTG 曲线。由图可以看出, TG 曲线可以分为加热初、中、后期三个连续的阶段。加热初期,温度 200 °C 范围内主要是胶原纤维中易挥发小分子物质和水分的挥发;加热中期 200 °C~400 °C,由于热分解,胶原纤维的质量迅速下降;加热后期温度 400 °C 以上主要为高温下碳化残渣的降解,胶原纤维质量变化减缓。

分析表 1 的热失重特征数据看出,未鞣制黄牛皮胶原纤维和 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维在初期和后期两个阶段的失重率基本接近,但是在加热中期末鞣制黄牛皮胶原纤维的质量损失高于 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维,这主要是由于 TWT 鞣剂的交联鞣制作用延缓了纤维的热分解。从表 2 中未鞣制和 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的特征温度数据可以看出,在相同加热速率下, TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维在达到最大降解速率时的热降解温度均高于未鞣制黄牛皮胶原纤维,再次佐证了 TWT 鞣剂的交联鞣制效应。

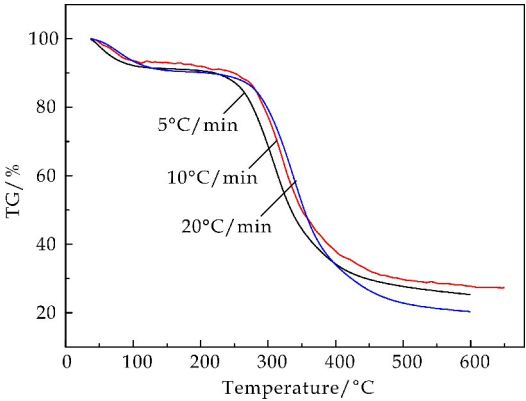


(a)未鞣制黄牛皮胶原纤维的 TG 曲线

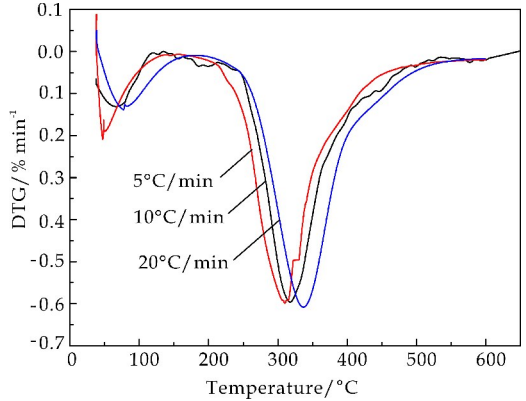


(b)未鞣制黄牛皮胶原纤维的 DTG 曲线

图 1 未鞣制黄牛皮胶原纤维 TG 和 DTG 曲线



(a)TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 曲线



(b)TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的 DTG 曲线

图 2 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维 TG 和 DTG 曲线

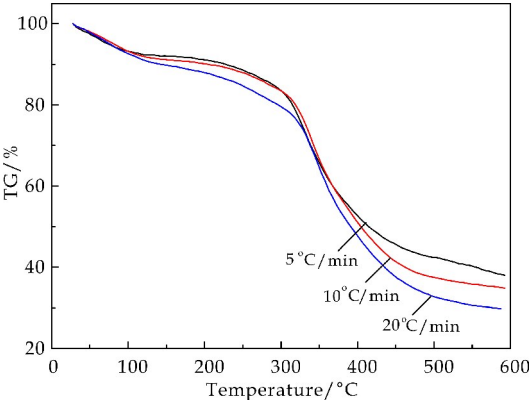
表 1 未鞣制和 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维在不同分解阶段的失重率

样品	失重率/%		
	初期	中期	后期
未鞣制黄牛皮胶原纤维	8.5	56.5	8.6
TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维	8.0	52.2	9.3

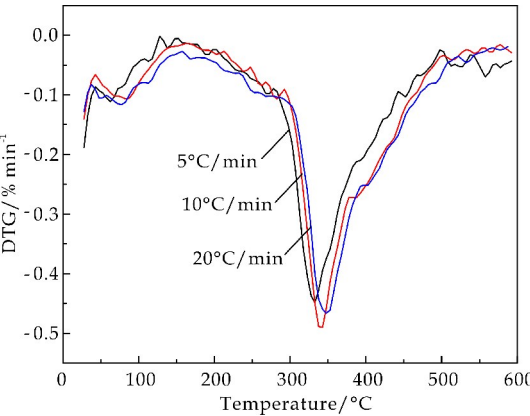
2.2 铬粉/铝单宁复鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 和 DTG 分析

图 3 和图 4 显示了不同加热速率下(5 °C/min,10 °C/min,20 °C/min)分别用铬粉和铝单宁复鞣的 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 和 DTG 曲线.复鞣的黄牛皮胶原纤维的热降解也存在三个连续的阶段.由表 3 可以看出,复鞣胶原纤维在加热初期的失重率高于未鞣和 TWT 初鞣胶原纤维,这可能是由于复鞣剂分子质量较小,受热达一定程度挥发所致.同时铝复鞣胶原纤维在加热各个阶段的失重率均高于铬复鞣胶原纤维,说明铬鞣剂分子与胶原纤维的交联键强度高于铝单宁分子.

由表 2 中四种黄牛皮胶原纤维样品特征温度数据的对比可以看出,复鞣胶原纤维的起始分解温度要明显高于 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维,对应的峰值温度也均有所延迟,说明通过复鞣增加了胶原纤维间的交联密度,从而提高胶原纤维的热稳定性;且在同一升温速率下铬复鞣黄牛皮胶原纤维与铝复鞣黄牛皮胶原纤维在最大失重率时的温度值相近,也说明了两种复鞣剂在 TWT 初鞣的胶原纤维间化学结合交联化学键的类型基本一致.

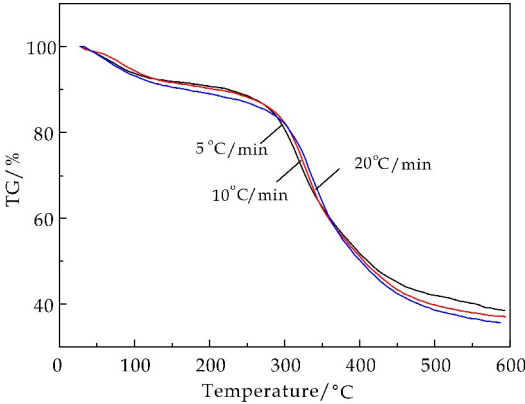


(a)铬复鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 曲线

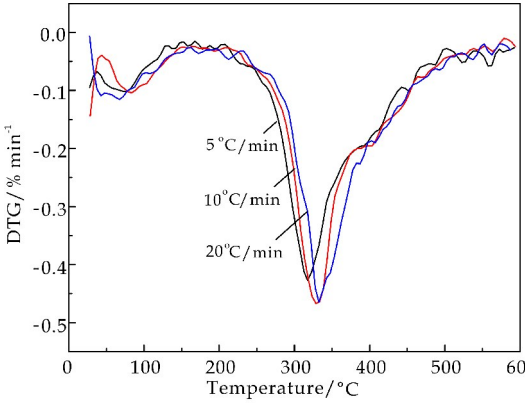


(b)铬复鞣黄牛皮胶原纤维的 DTG 曲线

图 3 铬复鞣的黄牛皮胶原纤维 TG 和 DTG 曲线



(a) 铝复鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 曲线



(b) 铝复鞣黄牛皮胶原纤维的 DTG 曲线

图 4 铝复鞣的黄牛皮胶原纤维 TG 和 DTG 曲线

表 2 黄牛皮胶原纤维样品在不同加热速率下的特征温度

样品	5/(°C/min)			10/(°C/min)			20/(°C/min)		
	T _i /°C	T _p /°C	T _f /°C	T _i /°C	T _p /°C	T _f /°C	T _i /°C	T _p /°C	T _f /°C
未鞣制黄牛皮胶原纤维	191.350	308.454	372.654	210.354	320.354	380.354	206.616	335.202	387.132
TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维	199.726	310.227	401.776	214.343	324.386	434.694	224.197	339.433	443.922
铬复鞣黄牛皮胶原纤维	274.812	329.855	384.867	292.559	337.559	397.559	282.543	347.543	402.543
铝复鞣黄牛皮胶原纤维	244.358	314.358	379.358	252.575	332.570	387.573	332.570	340.542	392.542

注: T_i 起始温度; T_p 峰值温度; T_f 终止温度

表 3 铬粉/铝单宁复鞣的黄牛皮胶原纤维在不同分解阶段的失重率

样品	失重率/%		
	初期	中期	后期
铬复鞣黄牛皮胶原纤维	8.9	38.5	13.4
铝复鞣黄牛皮胶原纤维	9.8	39.7	14.2

2.3 未鞣制和 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维热分解动力学

采用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Šatava-Šesták 法处理未鞣制和 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维的 TG 曲线数据. Flynn-Wall-Ozawa 法和 Šatava-Šesták 法所需的原始计算数据如表 4 和表 5 所示.

表 4 未鞣制黄牛皮胶原纤维的 TG 原始计算数据

β /(°C/min)	$\lg\beta$	1 000/T					
		$\alpha=0.2$	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.35$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.45$
5	0.699	1.826	1.781	1.736	1.711	1.685	1.657
10	1.000	1.775	1.729	1.691	1.659	1.641	1.622
20	1.301	1.760	1.718	1.681	1.648	1.627	1.607

表 5 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 原始计算数据

β /(°C/min)	$\lg\beta$	1 000/T					
		$\alpha=0.2$	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.35$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.45$
5	0.699	1.817	1.782	1.752	1.726	1.701	1.676
10	1.000	1.764	1.737	1.709	1.686	1.665	1.640
20	1.301	1.749	1.714	1.685	1.660	1.638	1.617

2.3.1 Flynn-wall-ozawa 法分析

图 5 和图 6 为未鞣制与 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维与 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的 $\lg\beta$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线, 由图可以看出线性拟合程度很好, 线性相关系数接近于 1. 对图 5 和图 6 所示的直线进行处理可获得相应的分解活化能(如表 6 所示). 从表 6 中

未鞣制与 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维活化能的比较可以看出, TWT 与胶原纤维间存在化学键的有效交联, 但由于胶原纤维结构的多分散性, 活化能数值表现为一个范围而不是特定值.

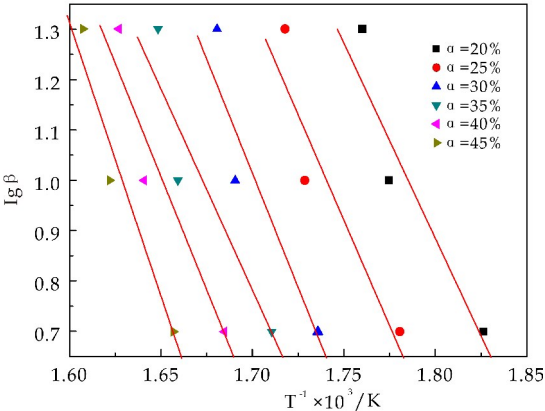


图 5 未鞣制胶原纤维用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的 $\lg\beta$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

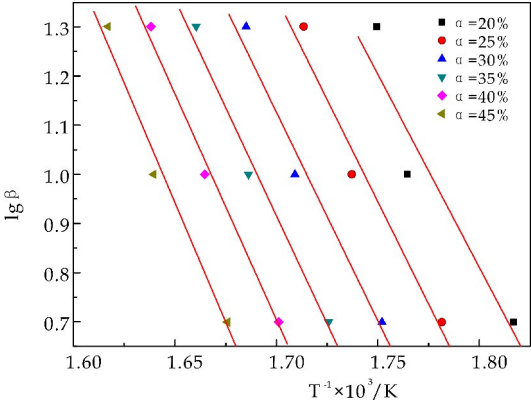


图 6 TWT 初鞣胶原纤维用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的 $\lg\beta$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

表 6 黄牛皮胶原纤维样品用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的数据

样品	参数	$\alpha=0.2$	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.35$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.45$
未鞣制黄牛皮胶原纤维	斜率	-8.230	-8.387	-9.615	-8.481	-9.548	-11.525
	活化能/(kJ/mol)	149.828	152.686	175.044	154.385	173.809	209.808
	斜率	-8.108	-8.585	-8.766	-9.082	-9.482	-10.040
TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维	活化能/(kJ/mol)	147.603	156.294	159.582	165.341	172.621	182.777
	斜率	-7.972	-9.716	-9.253	-8.120	-7.775	-8.845
铬复鞣黄牛皮胶原纤维	活化能/(kJ/mol)	145.135	176.872	168.443	147.818	141.531	161.024
	斜率	-8.829	-10.620	-10.435	-8.912	-10.833	-10.871
铝复鞣黄牛皮胶原纤维	活化能/(kJ/mol)	160.726	193.325	189.972	162.240	197.201	197.905
	斜率						

2.3.2 Šatava-Šesták 法分析

通过所有线性拟合之间的比较,最终选择 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^4$ 作为机理函数^[17].图 7 和图 8 为用 Šatava-Šesták 法处理得到的 $\lg[G(\alpha)]$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线,可以看出拟合直线的相关系数都接近于 1.对图 7 和图 8 所示直线的斜率进行处理可获得相对应的分解活化能(如表 7 所示).

由表 6 和表 7 中未鞣与 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维活化能数据的对比可以看出,从 Šatava-Šesták 法获得的活化能与 Flynn-Wall-Ozawa 法获得的活化能一致.因此,综合分析表 6 和表 7 的数据确定未鞣制黄牛皮胶原纤维的活化能为 138.746~154.385 kJ/mol,TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维的活化能为 159.341~187.694 kJ/mol.说明 TWT 初鞣后黄牛皮胶原纤维的降解活化能显著提高,幅度可达 25.595~33.309 kJ/mol.这是因为尽管 TWT 初鞣后胶原纤维内部的原始氢键和极性键被削弱,但 TWT 鞣剂结构上的活性醛基和胶原纤维上的氨基产生了较强的共价交联,所形成纤维内网状交联结构加热时需要更多的能量来破坏,因此进一步说明了 TWT 鞣剂鞣制效应增强了胶原纤维的热稳定性.

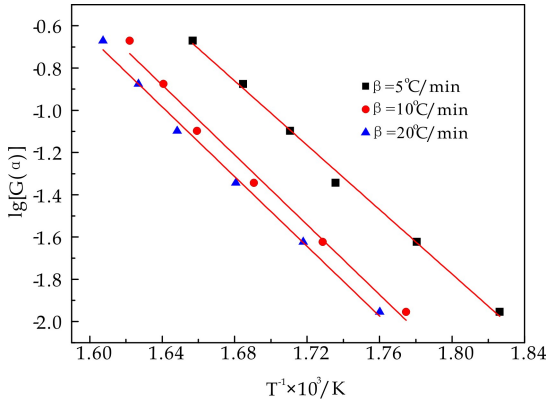


图 7 未鞣制胶原纤维用 Šatava-Šesták 法处理得到的 $\lg[G(\alpha)]$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

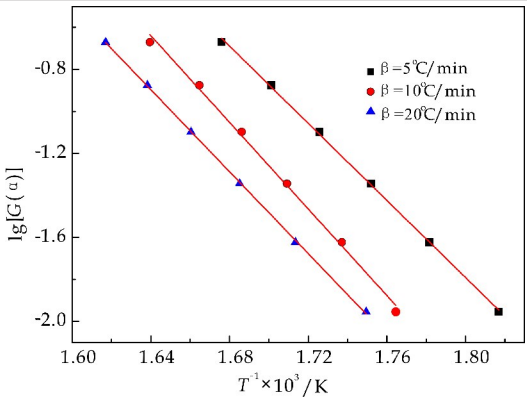


图 8 TWT 初鞣胶原纤维用 Šatava-Šesták 法处理得到的 $\lg[G(\alpha)]$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

表 7 未鞣制和 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维用 Šatava-Šesták 法处理得到的数据

β /($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	未鞣制胶原纤维		TWT 初鞣胶原纤维	
	斜率	活化能 /(kJ/mol)	斜率	活化能 /(kJ/mol)
5	-7.622	138.746	-8.819	167.114
10	-8.273	150.598	-10.739	187.694
20	-8.257	150.318	-9.682	177.565

2.4 铬粉/铝单宁复鞣黄牛皮胶原纤维的热分解动力学

同样地采用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Šatava-Šesták 法处理铬粉/铝单宁复鞣的黄牛皮胶原纤维的 TG 数据. Flynn-Wall-Ozawa 法和 Šatava-Šesták 法所需的原始计算数据如表 8 和表 9 所示.

2.4.1 Flynn-Wall-Ozawa 法分析

图 9 和图 10 为铬粉/铝单宁复鞣的黄牛皮胶原纤维用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的 $\lg\beta$ 对 $1000/T$ 的关系曲线.对图 9 和图 10 所示直线斜率进行处理可获得相对应的铬粉/铝单宁复鞣黄牛皮胶原纤维的分解活化能表(如表 6 所示).

表 8 铬复鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 原始计算数据

β /($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\lg\beta$	$1\,000/T$					
		$\alpha=0.2$	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.35$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.45$
5	0.699	1.721	1.681	1.650	1.621	1.582	1.546
10	1.000	1.667	1.637	1.603	1.566	1.525	1.502
20	1.301	1.654	1.624	1.593	1.561	1.518	1.480

表 9 铝复鞣黄牛皮胶原纤维的 TG 原始计算数据

β /($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\lg\beta$	$1\,000/T$					
		$\alpha=0.2$	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.35$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.45$
5	0.699	1.778	1.730	1.696	1.662	1.621	1.581
10	1.000	1.730	1.690	1.658	1.616	1.584	1.543
20	1.301	1.716	1.679	1.641	1.599	1.567	1.530

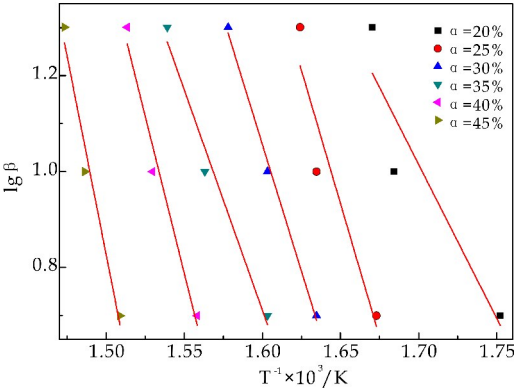


图 9 铬复鞣胶原纤维用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的 $\lg\beta$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

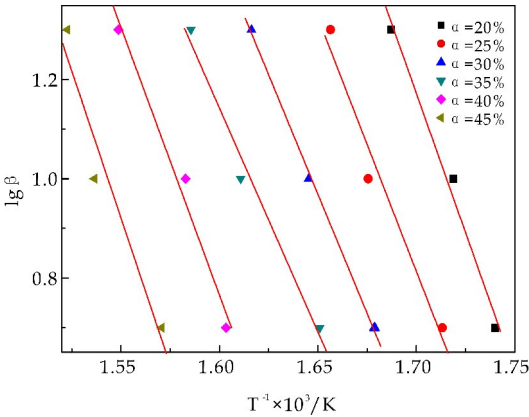


图 10 铝复鞣胶原纤维用 Flynn-Wall-Ozawa 法处理得到的 $\lg\beta$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

2.4.2 Šatava-Šesták 法分析

通过比较分析,再次选择 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^4$ 作机理函数. 图 11 和 12 为用 Šatava-Šesták 法处理得到的 $\lg[G(\alpha)]$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线, 同样可以看出拟合直线的相关系数都接近于 1. 对图 11 和图 12 所示直线的斜率进行处理可获得相对应的分解活化能(如表 10 所示).

综合分析表 6 与表 10 中各个样品的活化能数据, 确定铬复鞣黄牛皮胶原纤维的活化能为 $134.451\sim161.443\text{ kJ/mol}$, 铝复鞣黄牛皮胶原纤维的活化能为 $160.468\sim182.472\text{ kJ/mol}$. 铬复鞣黄牛皮胶原纤维的活化能明显小于铝复鞣的黄牛皮胶原纤维, 说明铬复鞣黄牛皮胶原纤维的填充效果优于铝复鞣. 且与 TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维相比, 复鞣胶原纤维的活化能都下降且范围变窄. 这

可能是由于铬鞣剂或铝鞣剂扩大了胶原蛋白分子链之间的距离, 使胶原蛋白纤维更加分散, 同时胶原分子间的化学交联也更加均匀, 因此当加热时, 胶原纤维各部位间的热稳定性相似, 最终活化能的范围减小. 此外, 胶原蛋白链间的氢键和极性键被再次削弱, 胶原蛋白链在加热时更容易分解, 导致活化能下降.

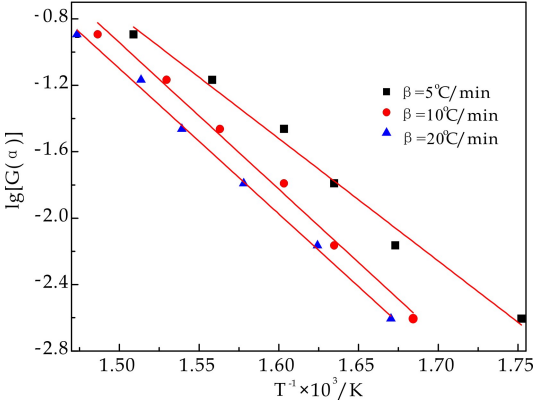


图 11 铬复鞣胶原纤维用 Šatava-Šesták 法处理得到的 $\lg[G(\alpha)]$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

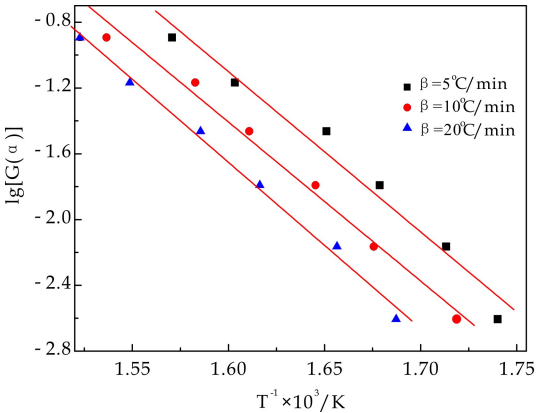


图 12 铝复鞣胶原纤维用 Šatava-Šesták 法处理得到的 $\lg[G(\alpha)]$ 对 $1\,000/T$ 的关系曲线

表 10 铬粉/铝单宁复鞣黄牛皮胶原纤维用 Šatava-Šesták 法处理得到的数据

β /($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	铬复鞣胶原纤维		铝复鞣胶原纤维	
	斜率	活化能 /(kJ/mol)	斜率	活化能 /(kJ/mol)
5	-7.390	134.528	-8.815	157.468
10	-7.386	134.451	-9.823	178.828
20	-7.228	131.581	-10.023	182.471

3 结论

(1)热降解动力学研究表明:TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维在达到最大降解速率时的热降解温度均高于未鞣制黄牛皮胶原纤维, 且 TWT 初鞣的黄牛皮胶原纤维的热降解活化能较未鞣制处理的

黄牛皮胶原纤维提高了 25.595~33.309 kJ/mol, 进一步说明 TWT 鞣剂可以与胶原纤维形成稳定的化学交联, 导致胶原纤维的热稳定性提高, 因此热降解动力学是鞣剂与皮胶原纤维鞣制效应的有效研究手段之一。

(2)TWT 初鞣黄牛皮胶原纤维经复鞣处理后在达到最大降解速率时的热降解温度明显提高, 其中铬复鞣的黄牛皮胶原纤维在最大降解速率时的热降解温度高于铝复鞣的黄牛皮胶原纤维, 但由于鞣剂的复鞣效应削弱了胶原蛋白链间的极性键和氢键等次级化学作用力, 导致复鞣处理会不同程度地降低黄牛皮胶原纤维的热降解活化能。

参考文献

[1] Krishnamoorthy G, Sadulla S, Sehgal P K, et al. Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215-216(10): 173-182.

[2] Luck W. The history of chrome tanning materials[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1985, 70(4): 99-103.

[3] Ramasami T, Muralidharan C, Sundar V J, et al. Two Stage tanning a new approach for chrome mana-gement [J]. Journal of the American Leather Chemistassociation, 2001, 96(2): 61-66.

[4] Shi B, Li J, Wang Y N, et al. A novel wet white te-chnology based on an amphoteric organic tanning agent[C]// The Asian International Conference on Leather Science and Technology. Taipei: 9th Aiclst Congress, 2012: 1-18.

[5] 路 逊. 行业精英汇聚蓉城清洁材料国际领先——无盐不浸酸无铬鞣剂 TWT 通过鉴定[J]. 西部皮革, 2011, 33(24): 19.

[6] 李 靖, 石 碧, 张 净, 等. 不浸酸无铬鞣剂 TWT 的环保性能研究[J]. 西部皮革, 2013, 35(24): 23-28.

[7] 李 靖, 高 晶, 肖 琴, 等. 植-无铬鞣剂 TWT 结合鞣法研究[J]. 西部皮革, 2016, 38(13): 30-36.

[8] 徐佳丽, 邹明师, 吴求生, 等. 一种山羊白湿革的少铬鞣制技术的研究[J]. 皮革科学与工程, 2016, 26(1): 38-42.

[9] 汤克勇, 刘京龙, 刘 捷. 皮革耐干热收缩性能影响因素的研究[C]//中国皮革工业协会科技委员会第二次会议论文集. 咸阳: 中国皮革工业协会科技委员会会议, 2004: 63-66.

[10] 刘 捷, 汤克勇, 杨林平, 等. 皮革耐干热性的研究[J]. 中国皮革, 2001, 30(17): 19-21.

[11] Komanowsky M. Thermal stability of hide and leather at different moisture contents[J]. The Journal ofthe American Leather Chemists Association (USA), 1991, 86(8): 269-280.

[12] Matusita K, Komatsu T, Yokota R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(1): 291-296.

[13] Jiang H, Wang J, Wu S, et al. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry[J]. Carbon, 2010, 48(2): 352-358.

[14] Yang L, Liu Y, Ma C, et al. Kinetics of non-isothermal decomposition and flame retardancy of goatskin fiber treated with melamine-based flame retardant[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(7): 1 018-1 024.

[15] Moreno R M, Medeiros E S D, Ferreira F C, et al. Thermogravimetric studies of decomposition kinetics of six different IAC rubber clones using Flynn-Wall-Ozawa approach[J]. Plastics Rubber & Composites, 2013, 35(1): 15-21.

[16] Régnier N, Fontaine S. Determination of the thermal degradation kinetic parameters of carbon fibre reinforced epoxy using TG[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 64(2): 789-799.

[17] 张建军, 王瑞芬, 王淑萍, 等. 双核锆-苯甲酸-邻菲咯啉三元络合物非等温热分解动力学研究[J]. 分析化学, 2004, 32(10): 1 371-1 374.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)05-0014-09

多孔体形石墨烯的构筑及其在水处理中的应用研究进展

王学川, 魏 菲, 李 季

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要: 多孔体形石墨烯, 也称三维(3D)多孔石墨烯材料, 是一类以石墨烯为前驱体的具有低密度、高孔隙率、高比表面积、优良的化学稳定性和热稳定性的新型材料。由于其卓越的性能, 这类新型材料在现阶段已经引起科研工作者的极大兴趣。本文对多孔体形石墨烯材料(包括石墨烯气凝胶、石墨烯水凝胶、石墨烯海绵等)的制备方法进行了系统介绍, 并对其在水处理领域中的应用情况, 例如对水体中重金属离子、染料以及有机污染物的去除等方面进行了综述。最后, 对该领域目前存在问题和面临挑战进行了总结及展望。

关键词: 多孔体形石墨烯; 气凝胶; 水凝胶; 水处理

中图分类号: TB333

文献标志码: A

Research progress on fabrication of three-dimensional graphene materials and their application in water treatment

WANG Xue-chuan, WEI Fei, LI Ji

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Porous graphene bulk, also known as three-dimension porous graphene materials, whose precursor is graphene are a kind of new materials with low density, high porosity, large specific surface area, good chemical and thermal stabilities. They have gained great attention in recent years, mainly due to their unique structures and superior properties. This paper systematically introduces the present preparation methods of porous graphene bulk materials (including graphene hydrogel, graphene aerogel and graphene sponge et al) and gives a overview of the application of porous graphene bulk materials in the field of water treatment including water heavy metals, dyes and organic pollutants. Finally, the existed problems and challenges are summarized and prospected.

Key words: porous graphene bulk; aerogel; hydrogel; water treatment

* 收稿日期:2018-06-19

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500)

作者简介: 王学川(1963—), 男, 山西芮城人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能化石墨烯材料、高分子绿色化学品

0 引言

随着工农业的迅速发展和日益加速的城市化进程,水污染问题愈演愈烈,成为了一个严肃的社会性话题^[1,2]。水污染严重破坏生态系统且威胁着人类健康,因此,提高污水处理技术和开发新型高效水处理材料显得尤为重要^[3]。目前水处理的方法主要有离子交换法、化学沉淀法、电解法和吸附法等。在众多的处理方法中,吸附法是目前公认的有效、经济和环保的水处理方法,因此,有关研究和应用报道最为广泛。

英国曼彻斯特大学的物理学教授 Geim 于 2004 年首次剥离出单原子层的石墨烯材料,这种由碳原子以 sp^2 杂化轨道形成的六边形呈蜂窝状周期性排列的新材料一经问世便引起了科学界的轰动。石墨烯因其具有独特的力学性能、优良的导电性能以及巨大的比表面积而被广泛应用于超级电容器、储能材料、催化材料、传感器以及水处理等不同领域。二维石墨烯材料比表面积较大(理论值高达 $2\,630\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[4]),因此众多科学工作者将其作为水处理的一种优良材料展开了大量的研究。但一方面由于单层石墨烯在水溶液中分散后片层间较强的 π - π 堆积和范德华力的作用,造成不可逆的团聚现象,而其实际的比表面积远远低于理论值;另一方面,二维(2D)的石墨烯吸附材料在水中以粉末状存在,存在难以分离且易造成二次污染等问题,这在很大程度上限制了其在水处理中的应用。

近几年,随着越来越多的科研工作者投身石墨烯研究工作,一种“自下而上”的方法成功将 2D 石墨烯片层自组装得到三维网状交联的宏观材料^[5],这种方法被一致认为是解决二维石墨烯材料缺陷的有效途径,多孔体形石墨烯材料应运而生。2D 石墨烯片层堆积得到多孔体形石墨烯材料不仅可以阻止片层间严重团聚的现象,还可以最大限度保留其单层石墨烯的独特性质,并赋予多孔体形石墨烯材料多孔互穿网络结构等优异的性能,其应用领域也更加广泛^[6]。多孔体形石墨烯材料由于其具有多孔隙结构、较大的比表面积和易于分离回收等优点被认为是水处理的一种理想材料。

目前研究最多的多孔体形石墨烯材料主要包括石墨烯气凝胶(GA)、石墨烯水凝胶(GH)、石墨烯海绵以及石墨烯泡沫等。本文主要对多孔体形石墨烯材料的制备方法进行了系统阐述,详细介绍了其在水处理中的应用情况,主要针对吸附去除水体中重金属离子、染料和有机污染物等方面进行了总结,最后对多孔体形石墨烯材料的制备及其在水处理领域中的应用所存在的问题和面临的挑战进行

了总结和展望。

1 多孔体形石墨烯材料的制备方法

多孔体形石墨烯材料是经单层石墨烯片层自组装而得到的,不仅弥补了单层石墨烯易团聚且不易分离等不足,而且其多孔结构提供了更多的吸附空间。化学改性的 2D 石墨烯片层可以通过凝胶化技术堆积形成三维有序大孔结构——被称为水凝胶和气凝胶(海绵或泡沫)。体形网状凝胶具有较高的机械强度和优异的热性能及化学稳定性。此外,由于其自身的特殊性能:大比表面积、超低密度、足够的含氧官能团以及共轭域,使得它们成为绝佳的水体污染物处理材料。

体形结构的形成主要依靠片层超分子间的相互作用包括范德华力、氢键、偶极相互作用、静电相互作用以及 π - π 堆积。凝胶通常被定义为非流体胶体或流体扩展到整个体系的聚合物网状结构。水凝胶形成的前提是膨胀剂为水且网状的成分为疏水聚合物^[7]。GH 是由改性的 2D 石墨烯片层通过氢键作用、静电相互作用及 π - π 堆积自组装形成。而水凝胶通过冷冻干燥或超临界 CO_2 技术干燥后制得气凝胶材料。多种多样多孔体形石墨烯材料的制备方法可被分为两大类:自组装法和模板导向法。

1.1 自组装法

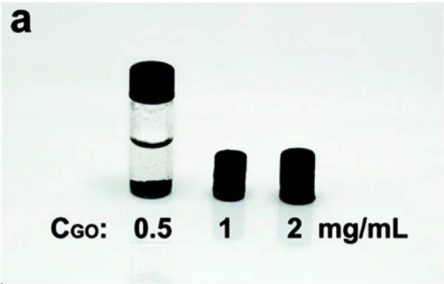
氧化石墨烯是一种兼具亲/疏水独特结构的二维双亲材料,亲水结构包括羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)和环氧基($-\text{CH}-\text{CH}-$)等基团,碳碳双键相互连接形成的共轭结构为疏水段。正是由于这种特殊的双亲结构,在水溶液中,羧基电离后使得 2D 片层带负电荷,片层间存在静电排斥作用,而共轭结构的存在使得片层间存在范德华力,作用力平衡下的 2D 石墨烯纳米片层得以在水溶液中均匀分散。若在外界作用下,这种平衡被打破,含氧官能团被还原,则石墨烯恢复部分共轭域,范德华力和 π - π 堆积占主导作用,使得片层间相互交联堆积得到多孔体形网状结构。

1.1.1 水热还原诱导自组装法

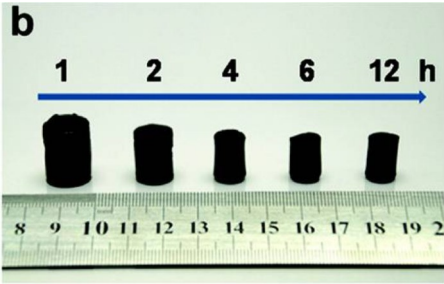
水热还原自组装^[8-10]的机理被认为是:在高温高压条件下,水电离出的氢离子具有一定的还原作用,它可将 2D 氧化石墨烯片层上的部分含氧官能团还原,使得静电排斥作用减小,片层间的共轭作用和 π - π 堆积因而占主导作用,2D 氧化石墨烯片层相互堆积便形成了稳定的三维网状交联结构。

Xu 等^[9]首次采用水热还原自组装法制备出机械性能强、高导电性且热性能稳定的 3D 石墨烯水凝胶。其具体的操作是将 2 mg/mL 氧化石墨烯水

溶液移入带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于 180 ℃ 下反应 12 h 成功制备. 在此项实验中,研究者发现氧化石墨烯水溶液的浓度及反应时间对实验结果起着至关重要的作用,如图 1 所示. 若氧化石墨烯水溶液的浓度过小,片层间不足以构成有效的堆积与连接,无法形成稳定的三维网状结构. 且随着反应时间的延长,片层间堆积愈加整齐紧密,凝胶的物理机械性能和导电性能也不断提高. 随后,这种方法被广泛应用于制备功能化多孔体形石墨烯材料.



(a)不同浓度 GO 得到的产物的数码照片



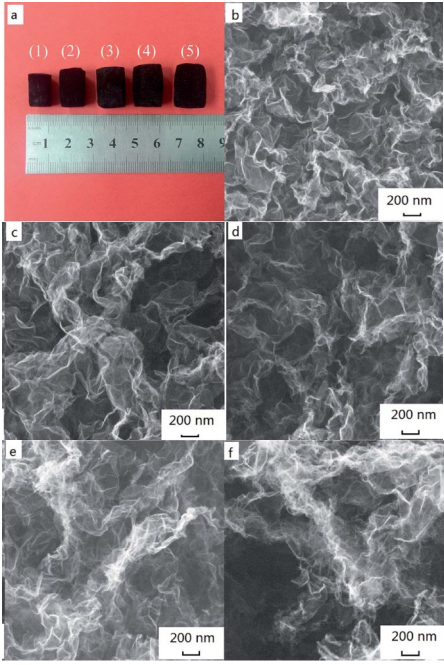
(b)浓度为 2 mg/mL 的 GO 水溶液在不同反应时间下制备的产物的数码照片

图 1 产品数码照片^[9]

Han 等^[10]为了进一步提高干燥后气凝胶的机械性能,将水热法制备出来的水凝胶在 90 ℃ 下用氨水处理 1 h,得到的气凝胶在静载荷下抗压强度达到 152 KPa,产生这种现象的原因有两个:(1)低凝固点的氨溶液可以有效避免冷冻后网络多孔结构的破坏;(2)氨可以和石墨烯水凝胶的羧基/环氧基反应,从而在石墨烯片层间构成共价键,有效增强了机械性能.

近年,通过水热还原法制备异质原子(尤其是 N 掺杂)掺杂石墨烯气凝胶的研究较多. Shi 等^[11]将三聚氰胺加入水体系中,首次通过水热还原自组装法成功制备 N 掺杂石墨烯气凝胶. 这种 N 掺杂石墨烯气凝胶的微观结构、比表面积及电容量大小可以通过改变三聚氰胺和 GO 的质量比进行有效调节. 如图 2 所示,随着三聚氰胺/GO 质量比的增加,石墨烯片层更加松散,且薄而皱. 造成这种现象的原因是:三聚氰胺分子中的氨基(—NH₂)与氧化石墨烯片层的羟基(—OH)和羧基(—OH)以氢

键结合,而三聚氰胺量的增加使得氢键结合作用增强从而阻止石墨烯片层自堆积以保证片层间有效地自组装.



(a)三聚氰胺/GO 不同质量比产品的数码照片 (b)质量比为 0 (c)质量比为 1 : 20 (d)质量比为 1 : 15 (e)质量比为 1 : 10 (f)质量比为 1 : 5

图 2 产品的数码照片及 SEM 图片^[11]

水热还原诱导自组装法主要通过被还原的石墨烯片层间的共轭作用和 π - π 堆积作用将 2D 片层自组装得到多孔的石墨烯宏观体,这一方法操作简便,但同时能耗较高,须在 180 ℃ 以上的高温条件下才能得以实现. 由于含氧官能团在水热反应过程中被还原,因此通过这一方法制备的多孔体形石墨烯材料具有疏水作用.

1. 1. 2 化学还原诱导自组装法

虽然水热法可以将 GO 部分还原得到多孔体形石墨烯材料,但一方面反应条件苛刻,对设备要求较高;另一方面,水热还原能力较弱,多孔体形石墨烯材料中仍存在很大一部分含氧官能团,若想要尽可能保持石墨烯本身的特殊性能(如超强疏水性、高导电性等),温和的还原诱导自组装法可以实现最大限度还原 GO 且在凝胶化过程中实现石墨烯片层的自组装^[12].

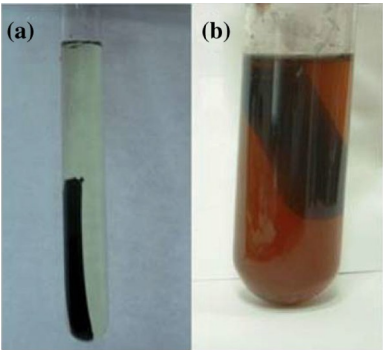
化学还原诱导自组装法的实质也是通过使用不同还原剂,控制反应条件,打破石墨烯片层间静电排斥作用与范德华力之间的平衡,2D 片层间的范德华力和 π - π 堆积作用促使自组装得到多孔体形石墨烯材料. 化学还原诱导自组装法一般反应温度均在 100 ℃ 以下,常用的还原剂包括酸、氨、糖类等,详见表 1 所示.

表 1 用于化学还原诱导自组装法制备多孔体形石墨烯材料的还原剂

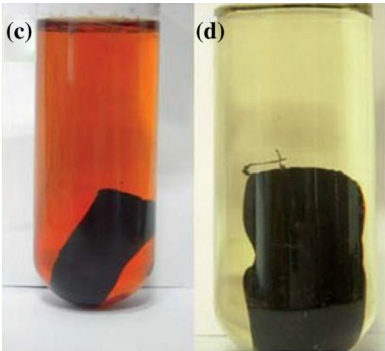
还原剂类型	还原剂
酸类	HI
	抗坏血酸(维生素 C)
	次磷酸-I
	草酸-NaI
	巯基乙酸
氨类	酚酸
	尿素
	多巴胺
	水合肼
糖类	葡萄糖
	壳聚糖
	环糊精
其他	NaHSO ₃
	Na ₂ S
	对苯二酚
	L-谷氨酸
	巯基乙醇

迟彩霞等^[13]以抗坏血酸为还原剂通过还原诱导自组装法制备出石墨烯气凝胶,将这一材料用于对甲苯的吸附,表现出良好的吸附性能和循环使用性能.不同化学还原剂对多孔体形石墨烯材料的形态和性能有很大的影响.

Chen 等^[14]探究了几种常用还原剂(NaHSO₃、HI、Na₂S、维生素 C 及对苯二酚)对多孔体形石墨烯材料的形态和性能的影响.研究人员发现,还原剂的不同对水凝胶的成形时间有很大的影响,使用 Na₂S 和维生素 C 作为还原剂时,只需 10 min 就可形成水凝胶,NaHSO₃ 则需要 30 min,说明不同还原剂对 GO 的还原能力差异较大,图 3 展示了不同还原剂制备的水凝胶照片.几种水凝胶均表现出了机械强度高、密度低、热稳定性好、电导率高等优异的性能,表明这一材料在超级电容器方面具有较好的应用前景.除了这些较强的化学还原剂外,一些天然的酚酸也可作为环境友好型还原剂实现诱导自组装^[15].



(a)Na₂S (b)维生素 C



(c)HI (d)对苯二酚

图 3 使用不同还原剂形成的水凝胶照片^[14]

由于单独一种还原剂的还原性过强或者过弱,会造成还原过程太剧烈,不利于自组装;或还原程度太小,从而影响 3D 构架的形成,因此,出现了不少关于复合还原体系的报道.Chen 等^[16]提出用草酸和碘化钠复合体系通过化学还原诱导自组装法制备多孔体形石墨烯材料,成功实现了超低浓度多孔体形石墨烯材料的制备,甚至在 GO 水溶液浓度低至 0.1 mg/mL 时也可以制得 3D 构架. Pham 等^[17]将 H₃PO₂ 和 I₂ 的混合液作为复合还原体系制得多孔体形石墨烯材料,C/O 高达 14.7 且导电性高达 500 s · m⁻¹.

1. 1. 3 交联剂诱导自组装法

相较于水热还原诱导自组装法和化学还原诱导自组装法,交联剂诱导自组装法借助交联剂不仅可以促进 GO 的凝胶化,而且引入不同的小分子或大分子聚合物链段可以赋予多孔体形石墨烯材料特殊的性能,同时实现对二维石墨烯的三维化和功能化.为了满足更多不同领域的需求,多种多样的交联剂被选作多孔体形石墨烯材料的诱导剂.目前为止,多价态的金属离子^[18]、聚合物、生物分子和一些有机小分子交联剂已经成功用于辅助 GO 凝胶化.

2010 年,Jiang 等^[19]首次报道以二价金属离子(Ca²⁺、Ni²⁺ 和 Co²⁺)作为交联剂成功辅助 GO 凝胶化组装得到多孔体形石墨烯材料,且所有的二价离子交联剂均保持其氧化态.研究者推断出其自组装机制如下:还原氧化石墨烯片层间通过化学键和氢键作用进行自组装,通过水热反应,水分子、二价金属离子及还原氧化石墨烯片层上的含氧基团之间相互桥接和相互支撑,促使还原氧化石墨烯凝胶化得到 3D 构架.图 4 为以 M²⁺(Ca²⁺、Ni²⁺ 和 Co²⁺)作为交联剂诱导 GO 凝胶化的机理图.但由于气凝胶在冷冻干燥后质脆易碎,很难保持完整的 3D 结构,研究者选择聚乙烯醇(PVA)作为增强材

料以保证气凝胶的完整性。

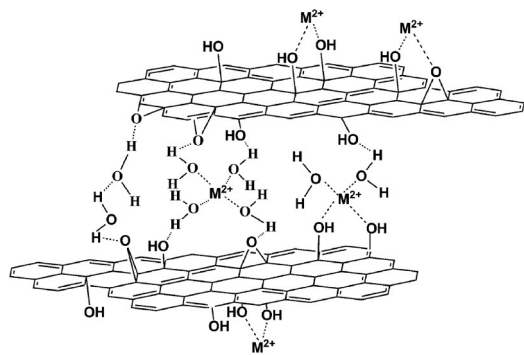


图 4 以 M²⁺ (Ca²⁺、Ni²⁺ 和 Co²⁺) 作为交联剂诱导 GO 凝胶化机理图^[20]

然而,有研究者发现,Ni²⁺ 作为交联剂可以明显增加 3D 构架的交联,制备的多孔体形石墨烯材料力学性能显著提高,在承受等体重量块状物质负荷下压缩 3 000 次仍不发生任何形变^[20]. 相比二价金属离子和三价金属离子(如 Mg²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺ 和 Fe³⁺ 等),Li⁺、K⁺ 和 Ag⁺ 等一价金属离子不能作为单层 GO 纳米片层的交联剂^[21]. 这是因为高价的过渡金属离子通常比碱金属离子和碱土金属离子具有更高的配位常数^[22].

一些聚合物和单体也可作为交联剂促使石墨烯片层进行自组装. 如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷(PEO)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)等聚合物作为交联剂制备具有卓越性能的稳定多孔体形石墨烯材料已被报道^[23-25]. 交联机理可总结为: 聚合物上的功能基团(-NH₂、-OH 等)与 GO 片层上的含氧官能团之间的静电相互作用和氢键作用将 GO 片层编织成 3D 网状结构的凝胶. Sui 等^[23] 以 PEI 作为交联剂成功制备高比表面积(476 m² · g⁻¹) 石墨烯水凝胶,并通过 FTIR 和 XPS 证实了交联机理是 PEI 大量端氨基与 GO 的 -OH 发生氢键结合,与 -COOH 产生静电结合或共价键结合生成酰胺键,多种交联作用使得石墨烯片层相互连接得到三维网状多孔石墨烯材料,图 5 展示了聚乙烯亚胺交联 GO 的机理.

生物小分子也被成功应用于 GO 的自组装,这一重大突破在生物化学领域引起了一阵热潮. 目前,核苷^[26]、DNA^[27]、肽^[28]、血红蛋白^[29]、盐酸二甲双胍^[30] 和纤维素^[31] 等生物小分子已经被成功应用于 2D 石墨烯的自组装. Xu 等^[28] 首次报道了将 DNA 作为生物分子交联剂用于石墨烯材料的自组装. 值得一提的是,GO/DNA 复合水凝胶材料

水含量高达 99%,这一材料不仅展现出优异的机械性能,而且还具有自愈能力.

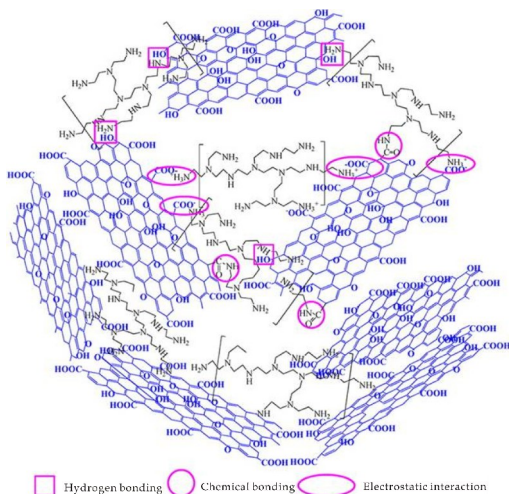


图 5 聚乙烯亚胺(PEI)交联 GO 机理图^[23]

也有将有机小分子作为交联剂制备多孔体形石墨烯材料的一些研究报道,包括乙二醇^[32]、邻苯二胺^[33]、两亲小分子^[34] 和二茂铁^[35] 等. 黄剑坤等^[32] 以乙二醇为交联剂通过交联剂诱导自组装法制备出以石墨烯为主体的多孔网状气凝胶,这一材料对柴油表现出较好的吸附效果,且吸附过程遵循准二级动力学模型.

同样,小分子与氧化石墨烯也可通过物理作用(如氢键、 π - π 相互作用、静电相互作用、配位作用和范德华力等)或化学作用形成 3D 凝胶物质. 二元胺作为交联剂其主要的交联机制被认为是静电相互作用和二元胺与 GO 片层的含氧官能团的化学作用. 二茂铁作为一种新型的有机小分子交联剂,可以促使 GO 在室温下产生凝胶化,在此体系中,二茂铁的环戊二烯双环与 GO 片层通过 π - π 相互作用发挥功能.

1.2 模板导向法

1.2.1 CVD 模板导向法

化学气相沉积法(CVD)是目前应用较为广泛的方法,通过这一方法制备的多孔体形石墨烯材料具有良好的结构完整性和优异的物理机械性. Chen 等^[36] 首次提出“Ni 泡沫模板支撑-刻蚀法”制备多孔体形石墨烯材料,其操作流程如图 6 所示. 简言之,以 Ni 泡沫作为石墨烯生长的 3D 多孔支架,在 1 000 °C 条件下引入碳源 CH₄,石墨烯薄膜起皱沉积在 Ni 模板上,最后通过无机酸将模板刻蚀掉从而得到互连的多孔体形石墨烯材料. 除此以外,Cu 泡沫也可作为模板通过 CVD 模板导向法制备石墨烯泡沫^[37].

通过这一方法制备的多孔体形石墨烯材料具有高导电性、优异的机械性能、高比表面积、形状可控性、独特的多孔结构及巨大的比表面积,在吸附领域及光电子器件领域中表现出巨大的潜力。

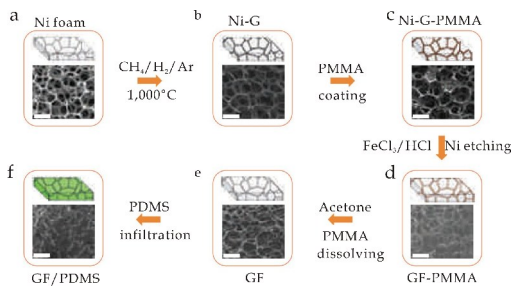
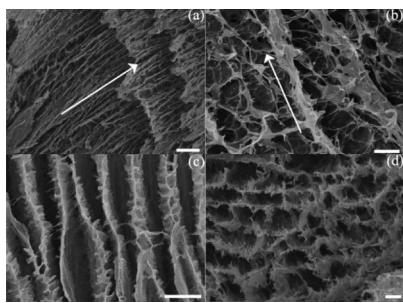


图 6 以 Ni 泡沫作为模板通过气相沉积和发制备石墨烯泡沫^[36]

1.2.2 冰模板导向法

冰模板导向法,也称冰分凝诱导自组装法,这是一种普遍的塑造多孔材料的湿法成型技术。Vickery 等^[38]在早期就通过这种方法,将聚苯乙烯磺酸盐稳定的石墨烯薄片(PSS-G)和聚乙烯醇-氧化石墨烯(PVA-GO)的均质水溶液,在一定的浸率下浸入液氮中,之后将冻结的框架冷冻干燥,使冰晶升华得到三维多孔的石墨烯材料。其横截面的扫描电镜图表明该材料的框架壁呈高度编织状态,且根据不同位置的凝固速率和相关的温度梯度而呈现出不同的图案,如图 7 所示。



(a)、(b) PSS-G-PVA 冷冻干燥后 3D 块状物的纵截面 SEM 图像,箭头方向指示冷冻方向 (c)、(d) PPSS-G-PVA 横截面的 SEM 图像^[38]

图 7 产品的 SEM 图

此外,这种 3D 多孔石墨烯材料也可通过对 GO、全氟磺酸和氯铂酸的均质混合水溶液在浸入液氮冷冻后再经冷冻干燥而获得。

冰模板导向法主要用于制备多孔的石墨烯气凝胶材料,其最大的优势是可以通过不同的冷冻干燥方式(包括单向冻结法和非定向冻结法等)和 GO 的浓度实现对 3D 石墨烯气凝胶的孔径调控,极大地拓宽了 3D 石墨烯气凝胶的应用领域。

1.2.3 有机聚合物微球模板导向法

利用微球作为模板,能够得到具有连续贯穿和均匀孔道结构的石墨稀气凝胶,可根据不同微球制备不同尺寸的气凝胶,且赋予多孔体形石墨烯材料于不同优异的特性,如高导电率等。但需要在 3D 结构成型后刻蚀掉模板,因此,工序较为复杂。

有机聚合物微球如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)也可作为制备多孔体形石墨烯材料的模板。有机聚合物作为模板刻蚀后可以产生大量的孔,从而有效提高了多孔体形石墨烯材料的比表面积。Choi 等^[39]以 PS 微球作为模板制得多孔体形石墨烯材料,通过除去模板后获得了具有密集均匀大孔的石墨烯气凝胶。

相比已制备好的聚合物微球,原位聚合法产生的聚合物微球也可作为模板制备石墨烯气凝胶。Fan 等^[40]利用 GO 和聚乙烯吡咯烷酮作为稳定剂对苯乙烯进行聚合制备得到 GO 包覆的 PS 微球,通过肼还原 GO 得到石墨烯包覆的 PS 微球,最后,通过对形成的复合材料进行热处理去除模板后制得多孔体形石墨烯材料,其孔径约为 $3\ \mu\text{m}$, BET 比表面积分布在 $118\sim 201\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间。

2 多孔体形石墨烯材料在水处理方面的应用

多孔体形石墨烯材料拥有巨大的比表面积、高孔隙率、较好的热稳定性以及化学稳定性等优异的性能,因此一经问世,便被广泛应用于水处理领域。目前,多孔体形石墨烯材料在水处理方面的应用主要集中在对重金属离子、染料以及有机污染物的去除^[41]。

2.1 对重金属离子的吸附

铅、汞、砷、镉、镍和铬等重金属离子是目前水体中一类主要的污染物,它们对人类和动物具有毒害作用,会导致如头痛、致畸、贫血、神经紊乱、甚至是死亡等一系列健康问题。各种工业活动产生的废水排放,加剧了重金属污染问题。多孔体形石墨烯材料由于比表面积巨大且含有大量的含氧官能团,对其进行修饰后可提供更多吸附位点,因而极大地提高了吸附容量。相关研究也表明,多孔体形石墨烯材料主要是通过静电吸附作用对金属离子进行吸附。

Han 等^[42]通过用氨水浸渍石墨烯水凝胶制备出高机械强度($2.1\ \text{KPa}$)、密度和体积可调控的气凝胶,氨水的浓度对调节气凝胶的体积和密度起着至关重要的作用,浓度升高会导致体积减小但孔壁厚度增加,极大地增加了材料的比表面积($350\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和

孔隙率. 这种材料对 Pb^{2+} 的吸附容量约为 $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 单位体积的吸附量高达 $5\,000 \text{ g} \cdot \text{m}^2$.

Gao 等^[43]以多巴胺作为改性剂和还原剂, 通过原位聚合法制备出聚多巴胺功能化石墨烯水凝胶, 它对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 表现出较强的吸附能力, 吸附容量高达 $336.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $145.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且用 HCl 解吸后可循环利用, 循环 10 次后仍具有 80% 的吸附容量.

2.2 对染料的吸附

染料是工业废水中又一主要的污染物. 多孔体形石墨烯材料对染料的吸附机理主要包括: π - π 相互作用和静电相互作用.

杨晓霞^[44]制备了一种 PVA/GO 复合水凝胶, 并研究了其对亚甲基蓝的吸附性能, 吸附容量高达 476 mg/g , 石墨烯水凝胶材料不仅极大地提高了吸附性能, 而且有效避免了 2D 石墨烯材料直接应用于水处理中产生的二次污染等问题.

Sui 等^[23]报道了一种 3D 的 GO/PEI 多孔材料可作为酸性染料(苋菜红)吸附剂, 其吸附染料高达 $800 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 超高的吸附容量归功于如下几点原因: (1) 适中的孔径(约 11.1 nm), 在保证有较大比表面积的条件, 它能允许染料在多孔体形材料内部充分快速地扩散; (2) PEI 可在多孔体形石墨烯材料上引入氨基, 因此, 质子化的氨基和染料分子上的磺酸基之间的静电相互作用有效提高了吸附容量; (3) 巨大的比表面积和 GO 丰富的共轭域则大大提高了染料分子与 GO 片层的接触几率.

Wang 等^[45]将带正电的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)与 GO 结合制得的复合凝胶用于对阴离子染料丽春红 S(PS)和锥虫蓝(TB)的吸附. 实验结果表明, 由于较强的 π - π 堆积作用和阴/阳离子静电相互作用, 多孔体形石墨烯材料对 PS 和 TB 均有较好的吸附性能, 其吸附过程符合准一级动力学模型.

2.3 对有机污染物的吸附

多孔体形石墨烯材料大都具有较强的疏水性, 因此对油和有机溶剂具有较强的吸附能力, 在工业废水及油田开采中的油水分离方面有可观的应用前景^[46]. Hong 等^[47]制备了一种兼具高孔隙率和疏水性的功能化石墨烯气凝胶, 它显示出较低密度($14.4 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$)和稳定的机械性能, 可承受自身重量 2 600 倍的负荷. 最重要的是, 这种材料对原油和有机溶剂具有极高的吸附能力, 并且通过燃烧去除吸附质后可再生应用. 这一优异的性能归因于

高比表面积和高孔隙率以及疏水性与原油有机溶剂的协同作用. 图 8 展示了石墨烯气凝胶材料对原油极强的吸附性能.

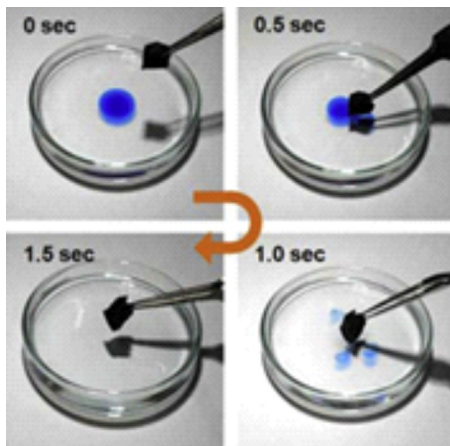


图 8 气凝胶对原油的吸附实验照片
(原油用蓝色染料染色)^[47]

Li 等^[48]使用三异氰酸酯作为增强材料制备出具有较高机械强度的石墨烯气凝胶, 其密度极小, 仅为 $0.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, 但对原油的吸附容量达 $169 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 它优异的吸附性能源于石墨烯与有机分子的 π - π 作用和特殊的多孔结构. Sun 等^[49]通过将 GO 和 CNT 的混合溶液冷冻干燥后再用肼蒸汽还原成功制备出超轻石墨烯海绵, 这种海绵对各种有机溶剂的吸附容量高达 $215 \sim 743 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Zhao 等^[50]报道了一种利用水热法制备拥有超低密度($2.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^3$)的氮掺杂多孔体形石墨烯材料, 这种材料能吸附其自身质量 200 ~ 600 倍的原油和有机溶剂.

3 结论

近年来, 多孔体形石墨烯材料激发了科研工作者极大的兴趣, 目前的研究热衷于探索这类材料在不同领域的实际应用. 本文主要综述了多孔体形石墨烯材料的制备方法及其在水处理领域的研究概况. 虽然多孔体形石墨烯材料的制备和应用研究已取得了重大的进展, 但仍存在一些亟待解决的问题, 主要包括以下几点:

(1) 多孔体形石墨烯材料之所以在水处理领域具有较大的潜力, 这主要取决于其巨大的比表面积和多孔结构. 但现阶段尚未实现精确调控多孔体形石墨烯材料的孔径及孔隙率, 因此仍需要付诸更多的努力, 采取更高效的方法制备具有结构可控的新型多孔体形石墨烯材料;

(2) 由于工业废水成分较为复杂, 可能同时包含重金属离子、有机溶剂、染料分子以及其他无机

污染物等,因此开发具有高效选择性的多孔体形石墨烯材料是目前研究的一个巨大挑战;

(3)多孔体形石墨烯材料作为新型吸附材料在水处理方面的应用中,吸附机理仍主要以传统的吸附模型如准一级和准二级吸附动力学模型来进行分析,缺乏深入的理论解析,加强吸附机理的研究将有利于更好地设计材料结构,从而进一步提高吸附性能;

(4)在实际应用中,与现有商业化的活性炭和一些聚合物吸附剂相比,多孔体形石墨烯材料的生产成本较高,而且大规模生产技术还不够成熟。最大的挑战是如何以较低的成本制备出优异吸附性能的多孔体形石墨烯材料。因此,多孔体形石墨烯材料的商业化道路任重而道远。

参考文献

- [1] Chowdhury S, Balasubramanian R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 204(1): 35-56.
- [2] Li X, Yang H, Zhang C, et al. Spatial distribution and transport characteristics of heavy metals around an antimony mine area in central China[J]. *Chemosphere*, 2016, 170: 17-24.
- [3] Xue X, Xu J, Baig S A, et al. Synthesis of graphene oxide nanosheets for the removal of Cd(II) ions from acidic aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 59: 365-372.
- [4] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 10(8): 3 498-3 502.
- [5] Ma Y, Chen Y. Three-dimensional graphene networks: Synthesis, properties and applications[J]. *National Science Review*, 2015, 2(1): 40-53.
- [6] Shi Q, Cha Y, Song Y, et al. 3D graphene-based hybrid materials: Synthesis and applications in energy storage and conversion[J]. *Nanoscale*, 2016, 34(8): 15 414-15 447.
- [7] Chabot V, Higgins D C, Yu A, et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 1 564-1 596.
- [8] Hu K, Xie X, Szkopek T, et al. Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: From reaction products to hydrogel properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(6): 1 756-1 768.
- [9] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 7(4): 4 324-4 330.
- [10] Han Z, Tang Z, Li P, et al. Ammonia solution strengthened three-dimensional macro-porous graphene aerogel[J]. *Nanoscale*, 2013, 12(5): 5 462-5 467.
- [11] Shi X P, Zhu J Y, Zhang Y, et al. Facile synthesis of structure-controllable, N-doped graphene aerogels and their application in supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2015, 94(5): 77 130-77 137.
- [12] Fang Q, Shen Y, Chen B. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 753-771.
- [13] 迟彩霞, 孔祥慧, 乔秀丽, 等. 石墨烯气凝胶的制备与吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2017, 46(5): 944-947.
- [14] Chen W, Yan L. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures[J]. *Nanoscale*, 2011, 8(3): 3 132-3 137.
- [15] Wang J, Shi Z, Fan J, et al. Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(42): 22 459-22 466.
- [16] Chen M, Zhang C, Li X, et al. A one-step method for reduction and self-assembling of graphene oxide into reduced graphene oxide aerogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 8(1): 2 869-2 877.
- [17] Pham H D, Pham V H, Cuong T V, et al. Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(34): 9 672-9 674.
- [18] 杨少林. 石墨烯三维结构制备与应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [19] Jiang X, Ma Y, Li J, et al. Self-assembly of reduced graphene oxide into three-dimensional architecture by divalent ion linkage[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 114(51): 22 462-22 465.
- [20] Wei G, Miao Y E, Zhang C, et al. Ni-doped graphene/carbon cryogels and their applications as versatile sorbents for water purification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 15(5): 7 584-7 591.
- [21] Bai H, Li C, Wang X, et al. On the gelation of graphene oxide[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5 545-5 551.
- [22] Huang H, Chen P, Zhang X, et al. Edge-to-edge assembled graphene oxide aerogels with outstanding mechanical performance and superhigh chemical activity[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1 397-1 404.
- [23] Sui Z Y, Cui Y, Zhu J H, et al. Preparation of three-dimensional graphene oxide-polyethylenimine porous materials as dye and gas adsorbents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 18(5): 9 172-9 179.
- [24] Li R, Chen C, Li J, et al. A facile approach to superhydrophobic and superoleophilic graphene/polymer aerogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 9(2): 3 057-3 064.
- [25] Zhang L, Wang T, Wang H, et al. Graphene poly-(mphe-

- nylenediamine) hydrogel fabricated by a facile post-synthesis assembly strategy[J]. Chemical Communications, 2013, 49(85): 9 974-9 976.
- [26] Tao Y, Kong D, Zhang C, et al. Monolithic carbons with spheroidal and hierarchical pores produced by the linkage of functionalized graphene sheets[J]. Carbon, 2014, 69(2): 169-177.
- [27] Adhikari B, Biswas A, Banerjee A. Graphene oxide-based supramolecular hydrogels for making nanohybrid systems with Au nanoparticles[J]. Langmuir, 2012, 28(2): 1 460-1 469.
- [28] Xu Y, Wu Q, Sun Y, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels[J]. ACS Nano, 2010, 12(4): 7 358-7 362.
- [29] Yang Q, Wang Z, Weng J. Self-assembly of natural tripeptide glutathione triggered by graphene oxide[J]. Soft Matter, 2012, 38(8): 9 855-9 863.
- [30] Huang C, Bai H, Li C, et al. A graphene oxide/hemoglobin composite hydrogel for enzymatic catalysis in organic solvents[J]. Chemical Communications, 2011, 47(17): 4 962-4 964.
- [31] Tao C, Wang J, Qin S, et al. Fabrication of pH sensitive graphene oxide-drug supramolecular hydrogels as controlled release systems[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 47(22): 24 856-24 861.
- [32] 黄剑坤, 刘会娥, 黄扬帆, 等. 石墨烯气凝胶的制备及其对水中油分的吸附特性[J]. 化工学报, 2016, 67(12): 5 048-5 056.
- [33] Luan V H, Tien H, Hoa L T, et al. Synthesis of a highly conductive and large surface area graphene oxide hydrogel and its use in a supercapacitor[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(2): 208-211.
- [34] Hu H, Zhao Z, Wan W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(15): 2 219-2 223.
- [35] Luan V H, Chung J S, Kim E J, et al. The molecular level control of threedimensional graphene oxide hydrogel structure by using various diamines[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246(12): 64-70.
- [36] Chen Z, Ren W, Ga L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 424-428.
- [37] Kim B J, Yang G, Park M J, et al. Three dimensional graphene foam-based transparent conductive electrodes in GaN-based blue light-emitting diodes[J]. Applied Physical Letters, 2013, 102(16): 1 619 021-1 619 024.
- [38] Vickery J L, Patil A J, Mann S. Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures[J]. Advanced Materials, 2009, 21(22): 2 180-2 184.
- [39] Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. ACS Nano, 2012, 6(5): 4 020-4 028.
- [40] Fan D Q, Liu Y, He J P, et al. Porous graphene-based materials by thermolytic cracking[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(4): 1 396-1 402.
- [41] 沈意. 石墨烯基三维宏观体的构筑及其对水中典型污染物的去除作用机理及影响因素[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [42] Han Z, Tang Z, Shen S, et al. Strengthening of graphene aerogels with tunable density and high adsorption capacity towards Pb^{2+} [J]. Scientific Reports, 2014, 4(6 186): 5 025-5 031.
- [43] Gao H C, Sun Y M, Zhou J J, et al. Mussel-inspired synthesis of polydopamine-functionalized graphene hydrogel as reusable absorbents for water purification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 425-432.
- [44] 杨晓霞. 石墨烯基复合材料的制备及其对染料的吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2016.
- [45] Wang X, Liu Z, Ye X, et al. A facile one-step approach to functionalized graphene oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes[J]. Applied Surface Science, 2014, 308(8): 82-90.
- [46] 吴蕊含. 还原石墨烯泡沫的制备及其在油污吸附中的应用[D]. 成都: 西南民族大学, 2017.
- [47] Hong J Y, Sohn E H, Park S, et al. Highly-efficient and recyclable oil absorbing performance of functionalized graphene aerogel[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 229-235.
- [48] Li J, Wang F, Liu C Y. Tri-isocyanate reinforced graphene aerogel and its use for crude oil adsorption[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2012, 382(1): 13-16.
- [49] Sun H Y, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(18): 2 554-2 560.
- [50] Zhao J, Ren W, Cheng H M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contamination[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(38): 20 197-20 202.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-00023-04

硫化氢在缓解拟南芥镉胁迫中的作用

贾红磊, 刘珂娜, 刘 洋, 杨 珺

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:探究外源硫化氢(H_2S)供体 NaSH 在拟南芥受镉胁迫中的作用. 以野生型拟南芥为材料,探究在 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ CdCl_2 胁迫下, H_2S 对拟南芥生长和抗氧化酶活性等一系列生理生化指标的影响,阐明外源 H_2S 在拟南芥受镉胁迫中过程中的作用. 研究结果显示,施加外源 H_2S 供体 NaSH 后,镉胁迫下拟南芥的根长较单独 CdCl_2 胁迫处理上升了 48.94% ,离子渗透率显著下降 26.77% ,叶绿素含量上升了 45.83% ,根系超氧化物歧化酶(SOD)上升了 13.90% ,根中丙二醛(MDA)含量降低了 63.93% . 综上所述,外源 H_2S 能够在一定程度上缓解 Cd 对拟南芥造成的过氧化程度,促进拟南芥根系生长,因而外源 H_2S 可以缓解镉对拟南芥的胁迫,提高拟南芥的抗逆性.

关键词:镉胁迫; 硫化氢; 超氧化物歧化酶; 拟南芥

中图分类号:X173 **文献标志码:** A

Effect of hydrogen sulfide on reducing cadmium stress in *Arabidopsis thaliana*

JIA Hong-lei, LIU Ke-na, LIU Yang, YANG Jun

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the role of exogenous hydrogen sulfide (H_2S) donor NaSH in cadmium stress in *Arabidopsis thaliana*. In this study, wild-type *Arabidopsis* seeds (Col-0) were used as materials to investigate the effects of $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ NaSH on the physiological and biochemical indexes of *Arabidopsis thaliana* growth and antioxidative enzyme activity under $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ CdCl_2 stress. To elucidate the role of exogenous H_2S in citrate stress in *Arabidopsis thaliana*. The results showed that after the application of H_2S sulfide donor NaSH, the root length of *Arabidopsis* under CdCl_2 stress increased by 48.94% compared with CdCl_2 stress single, the ion permeability decreased significantly, the chlorophyll content increased by 26.77% , and the root superoxide Dismutase (SOD) increased by 13.90% , and the content of malondialdehyde (MDA) in the root decreased by 63.93% . The results showed that exogenous H_2S alleviated the degree of peroxidation of Cd^{2+} to *Arabidopsis* to a certain extent and improved the resistance of *Arabidopsis* to cadmium. Therefore, exogenous H_2S can alleviate the stress of cadmium on *Arabidopsis* and improve the stress re-

* 收稿日期:2018-05-24
基金项目:国家自然科学基金项目(31700445); 陕西科技大学自然科学基金预研基金项目(2016GBJ-01)
作者简介:贾红磊(1985—),女,吉林大安人,副教授,博士,研究方向:植物抗逆性

sistance of *Arabidopsis thaliana*.

Key words: cadmium stresses; hydrogen sulfide; superoxide dismutase; *Arabidopsis thaliana*

0 引言

镉是植物生长的非必需因素,是目前广泛存在的重金属污染源之一。近年来,随着资源的开发与利用,造成土壤中重金属含量升高,其中镉成为我国农田土壤重金属污染的主要元素之一^[1]。由于镉存在着强毒性与可迁移性,当在环境中积累到一定水平时容易被植物的根系吸收,并可被运输到地上部分,通过食物链进入人体,对身体健康造成潜在的威胁。过量的镉会通过损伤植物细胞的结构、抑制细胞分裂、破坏酶活等方式直接或间接抑制植物的生理过程,最终抑制植物生长甚至导致植物死亡^[2]。作物受重金属胁迫时主要表现为株高和根都会比正常植株矮、细黄、结实率下降。近年来,如何解除或缓解重金属胁迫成为国内外研究的热点科学问题。

硫化氢(H_2S)是一种无色有臭鸡蛋气味的气体,并且也是一种重要的气体信号分子。目前,气体信号分子有 NO 、 CO 和 H_2S 三种,在动物体内 H_2S 的产生机制和生理作用已经被充分证明,目前关于植物体内 H_2S 的合成及功能研究也取得了较大进展^[3]。 H_2S 参与了许多植物的生长发育过程,如调节气孔运动、促进根的发育和增强光合作用、缓解干旱、渗透和金属离子等多种非生物胁迫造成的伤害等^[4]。 H_2S 通过调控基因表达、离子通道活性等参与植物生长发育和逆境胁迫响应等过程,其与活性氧(ROS)、 NO 、 CO 、 Ca^{2+} ,以及脱落酸(ABA)、茉莉酸(Ja)、赤霉素(Ga)、生长素、乙烯等植物激素信号路径存在相互作用。最近研究表明,外源生理浓度 H_2S 可通过上调病程相关基因的表达和一些次级代谢产物的含量,增强植物抵抗生物胁迫能力^[5]。

综上所述, H_2S 信号可从不同水平增强植物应答各种非生物胁迫和生物胁迫的能力,并参与调节植物的整个生长、发育、成熟和衰老过程。Jin 等^[6]证明硫化氢通过与脱落酸(ABA)的互作影响气孔的关闭,进而提高拟南芥的抗旱性。另外, $NaSH$ 处理也诱导了干旱相关基因的表达,表明 H_2S 还参与了拟南芥对干旱胁迫的响应。目前关于 H_2S 对拟南芥抗重金属胁迫的研究相对较少。

本研究以模式植物拟南芥为材料,用 $NaSH$

作为供体提供 H_2S ,采用培养基培养拟南芥分析镉胁迫的条件下外源 H_2S 信号对植物生理生化指标的影响,探究 H_2S 在提高拟南芥对镉抗性中的作用,为镉污染的防治提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料及培养

拟南芥种子野生型购自于 ABRC 公司,将春化后的拟南芥种子经 10% 的次氯酸钠溶液消毒 10 min 后,用无菌水冲洗 5~6 次播种于含 1% 蔗糖和 0.8% 琼脂的 1/2 MS 培养基(pH 5.8)上,播种好的培养皿垂直放置于人工气候箱中,使种子呈水平排列,进行垂直培养。培养条件为恒温 22 °C,相对湿度(H):75%,16 h 光照/8 h 黑暗周期^[7]。

1.2 实验方法

1.2.1 种子萌发测定

将拟南芥种子分别播种于空白培养基、含有 50 $\mu\text{mol/L}$ $CdCl_2$ 、50 $\mu\text{mol/L}$ $NaSH$ (用以提供 H_2S)、50 $\mu\text{mol/L}$ $CdCl_2$ + 50 $\mu\text{mol/L}$ $NaSH$ 的培养基上进行培养,培养条件如 1.1。播种后按式(1)计算不同处理培养基中 48 h、72 h、96 h 种子的萌发率。

$$\text{萌发率} = \text{发芽种子数} / \text{受试种子数} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 根长测定

拟南芥种子在基础 1/2 MS 培养基上生长 5 d 后,将幼苗转移至含有不同处理条件的培养基中继续垂直培养 3 d,对幼苗进行成像,并用 Image-J 测量根长度^[8]。

1.2.3 离子渗透率的测定

将 7 日龄拟南芥幼苗在含有不同化学物质的 1/2 MS 琼脂培养基上处理 5 d。处理后,收集拟南芥根并用去离子水中洗涤 3 次以上,去除表面附着的电解质。然后,将待测样品放置于含有 10 mL 去离子水的试管中,25 °C 条件温育 3 h。温育后,测定溶液中的电导率 C_1 ,并测定去离子水的电导率 C_0 。之后将样品在沸水中加热 1 h,然后在测量溶液中总电导率 C_2 ,按式(2)计算离子渗透率。

$$\text{离子渗透率} = \frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.4 叶绿素含量测定

叶绿素用体积分数为 80% 的丙酮提取,之后用分光光度法测定,计算叶绿素 a、叶绿素 b 及总叶绿素的含量。

1.2.5 MDA、SOD 含量测定

MDA 含量的测定采用硫代巴比妥酸法^[9], SOD 活性的测定采用氯化硝基四氮唑蓝法 (NTB)^[9]。

1.3 数据分析

本实验数据统计分析使用 Origin7.0、Image J 及 SPSS7.0 软件进行统计分析和显著性分析。所有数据均为三次试验平均值。

2 结果与讨论

2.1 镉胁迫下 H₂S 对拟南芥生长的影响

2.1.1 对拟南芥萌发率的影响

种子萌发是系统认识重金属伤害机理的较好途径,有助于了解镉胁迫下 H₂S 拟南芥的影响。最近的研究发现,适宜浓度的外源 H₂S (NaSH) 预处理可提高大豆种子的发芽率^[10]。本实验条件下种子的发芽率如图 1 所示。结果表明,在 50 μmol/L 的 CdCl₂ 浓度下及加入外源 H₂S 后,拟南芥种子的发芽率与对照组相比没有显著性差异,说明 50 μmol/L 的 CdCl₂ 并不影响拟南芥种子萌发。

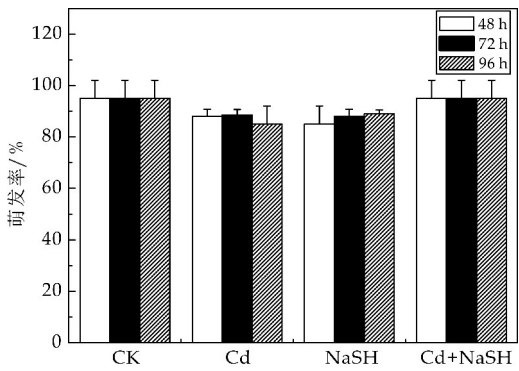


图 1 不同处理对拟南芥萌发率的影响

2.1.2 对根长的影响

重金属影响植物的作用机理主要包括抑制植物根尖细胞的分裂或根的伸长、影响植物激素的分布或细胞死亡等^[11]。高浓度的镉严重影响植物幼苗根的生长^[2]。H₂S 作为一种气体信号分子还可能参与根发育的调控,一些研究结果显示 H₂S 可能通过 IAA 和 NO 来诱导植物不定根的发生^[12]。如图 2 所示,用 50 μmol/L 的 Cd²⁺ 处理后,其根长明显较对照组的幼苗短,与对照组相比主根长度降低 54.37 %,说明 50 μmol/L 浓度的 Cd²⁺ 能够显著抑制拟南芥根伸长,对拟南芥的根部生长造成了

损伤。同时,与镉胁迫处理相比,镉胁迫下外源 H₂S (NaSH+ Cd²⁺) 处理下根长明显增加,上调比例为 48.94 %,说明外源添加 H₂S 后,能够在一定程度上缓解 Cd 对拟南芥根生长的抑制作用,缓解 Cd 的胁迫作用,从而有助于提高拟南芥的抗逆性。

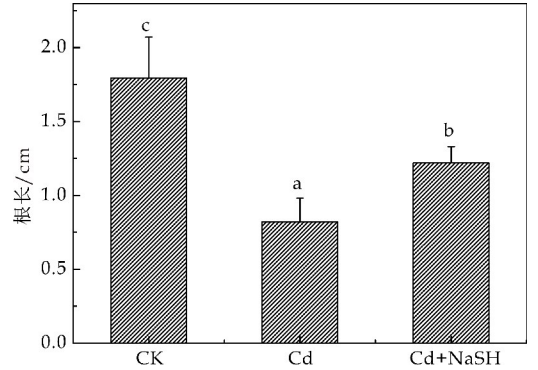


图 2 不同处理对拟南芥根长的影响

2.2 镉胁迫下 H₂S 对拟南芥生理指标的影响

2.2.1 离子渗透率的影响

当植物处于逆境环境时,膜结构被破坏导致细胞膜通透性增加,使细胞电解质外渗。如图 3 所示,与对照组相比 50 μmol/L CdCl₂ 处理条件下,拟南芥的离子渗透率上调 48.79 %,表明 50 μmol/L 的 CdCl₂ 对拟南芥膜通透性造成损伤。此外再加入外源添加 NaSH 后,离子渗透率下降 26.77 %,说明外源 H₂S 在一定程度上能缓解 Cd 对植物细胞膜造成的损害。

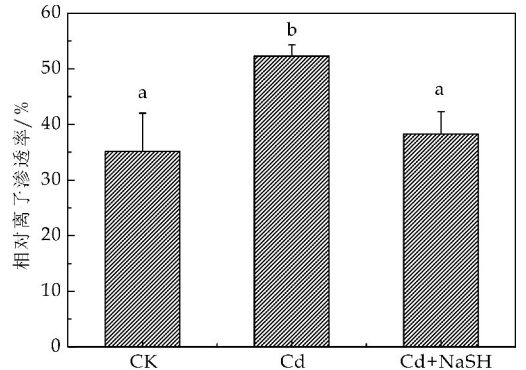


图 3 不同处理对拟南芥离子渗透率的影响

2.2.2 对叶绿素含量的影响

重金属能通过破坏光合过程中电子传递和叶绿素完整性影响植物光合作用,许多植物在重金属胁迫下都出现了叶片失绿现象^[13]。有研究表明拟南芥在镉处理下,叶绿素 a、叶绿素 b、胡萝卜素含量减少,说明镉对拟南芥的叶绿体造成了损伤^[14]。图 4 显示,与对照组相比在 50 μmol/L 的 Cd²⁺ 胁迫下,拟南芥叶绿素含量下降 33.45 %。同时,在添加外源 NaSH 后与镉胁迫处理相比叶绿素含量上

升 45.83 %。说明在外源 H_2S 供体 NaSH 的作用下, Cd 对拟南芥的叶绿素的破坏作用得到了减缓, 由此可见外源 H_2S 是能够缓解镉胁迫对拟南芥叶绿素含量造成的影响。

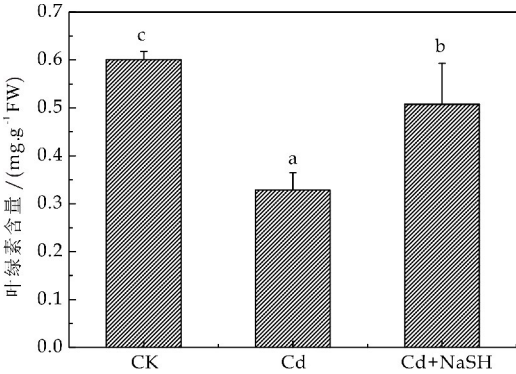


图 4 不同处理对拟南芥叶绿素含量的影响

2.2.3 MDA 含量

MDA 是镉胁迫下植物体内活性氧类物质大量积累所造成的膜脂氧化的产物之一。正常条件下, 植物体内活性氧的产生和清除处于动态平衡。在镉胁迫下平衡被破坏导致活性氧大量积累, 从而激活植物体内的抗氧化系统, 诱导抗氧化酶活性发生变化^[15]。MDA 的含量可反应膜脂氧化的程度, 间接表明膜系统受损程度及植物的抗逆性。图 5 表明, 与对照组相比 50 $\mu\text{mol/L}$ 的 CdCl_2 处理的拟南芥幼苗 MDA 含量显著上升, 升高 154.16 %, 说明 50 $\mu\text{mol/L}$ 浓度的 CdCl_2 使拟南芥体内积累的活性氧自由基导致了膜脂过氧化。同时, 在加入外源 H_2S 后, 与镉胁迫下相比 MDA 含量明显下降 63.93 %。可见, 外源 H_2S 可缓解镉胁迫下拟南芥的膜脂过氧化程度。

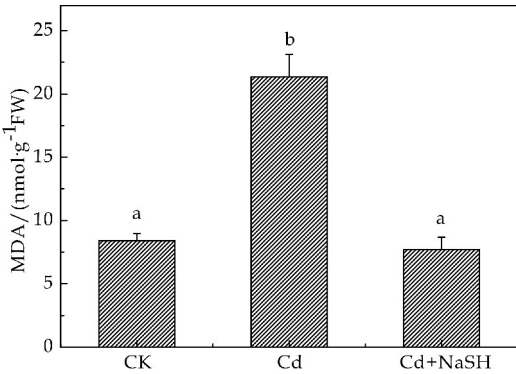


图 5 不同处理对拟南芥 MDA 含量的影响

2.2.4 SOD 含量的测定

SOD 是一种广泛存在于动植物中的金属酶, 可以催化氧自由基的歧化反应, 生成过氧化氢, 过氧化氢又可以进一步被过氧化氢酶转化为水和分子氧, 该酶和植物的抗逆性及衰老有关, 是清除植

物体内活性氧的第一道防线。在镉浓度相对较低的情况下, 植物通过提高抗氧化酶的活性来降低体内的过氧化自由基; 但是在镉浓度过高的情况下则会与抗氧化酶的巯基结合, 导致酶的催化中心或酶结构受损, 造成其活性的降低^[16]。图 6 显示, 在 50 $\mu\text{mol/L}$ 的镉胁迫下, 与对照组相比, 拟南芥的 SOD 活性下降 16.70 %。外源 H_2S 处理提高了镉胁迫下 SOD 活性, 与受 50 $\mu\text{mol/L}$ CdCl_2 处理相比, SOD 活性升高 13.90 %。此结果表明外源 H_2S 能够提高 SOD 的活力, 降低拟南芥在镉胁迫下 $\cdot\text{O}_2^-$ 的含量, 提高了拟南芥的抗逆性。

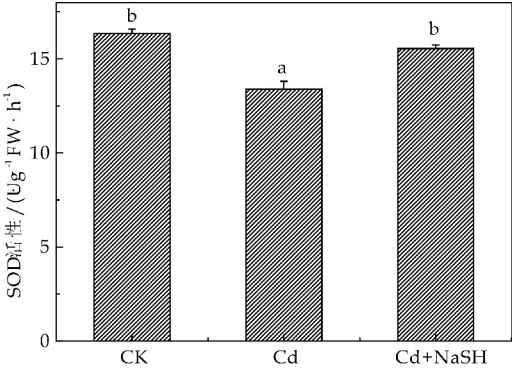


图 6 不同处理对拟南芥 SOD 值的影响

3 结论

通过本研究发现, 50 $\mu\text{mol/L}$ 镉胁迫会抑制拟南芥根生长, 降低叶绿素含量, 增加 MDA 导致细胞内的氧化损伤, 引起细胞结构与功能的破坏, 降低 SOD 含量, 提高种子中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的含量, 进而影响植物的正常生长; H_2S 供体 NaSH 处理能够通过诱导镉胁迫下提升 SOD 的活力, 降低 $\cdot\text{O}_2^-$ 含量, 说明 H_2S 可以提高 Cd^{2+} 胁迫下拟南芥的抗逆性, 促进拟南芥幼苗的生长; H_2S 供体 NaSH 处理一定程度上延缓 MDA 含量的上升, 减缓膜脂过氧化, 保护膜结构的稳定性, 为细胞的正常代谢提供了良好环境。

参考文献

[1] 唐明凤. 水稻响应镉胁迫转运蛋白的筛选及功能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
[2] 俞 萍, 高 凡, 刘 杰, 等. 镉对植物生长的影响和植物耐镉机制研究进展[J]. 中国农学通报, 2017, 33(11): 89-95.
[3] 孙晓莉, 姜倩倩, 田寿乐, 等. 新型气体信号分子 H_2S 在植物中的研究进展[J]. 山东农业科学, 2016, 48(9): 151-156.

* 文章编号:2096-398X(2018)05-00027-07

响应面法优化阴离子酒糟吸附孔雀石绿(MG)工艺

吴 妮¹, 李成涛², 张 敏², 卫春会³

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 四川理工学院 生物工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:为提高阴离子酒糟对 MG 的吸附率,在单因素实验的基础上,采用 Box-Behnken 响应面优化其过程,考察了温度、吸附时间、吸附剂用量、染料初始浓度和 pH 五个因素对吸附率的影响,确定了最佳吸附条件. 研究表明:温度、pH、吸附剂用量和染料初始浓度的交互作用等对吸附率均有显著影响. 阴离子酒糟吸附 MG 的最佳条件为:温度 33 ℃、吸附时间 71 min、吸附剂用量 6.3 g/L、染料初始浓度 110 mg/L、pH7.5. 在此条件下,阴离子酒糟对 MG 的吸附率可达 96.71%.

关键词:酒糟; 响应面法; 孔雀石绿

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A

Optimization the process of adsorbing malachite green (MG) by anion distiller's grains with response surface method

WU Ni¹, LI Cheng-tao², ZHANG Min², WEI Chun-hui³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Bioengineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract:In order to improve the adsorption rate of anion distiller's grains to MG,based on the single factor experiments,the Box-Behnken response surface was used to optimize the process,and five factors including temperature,adsorption time,adsorbent dosage,initial concentration of dye and pH were investigated to get the best adsorption conditions. The study results showed that temperature,pH,the interaction of adsorbent dosage and initial concentration of dye have a significant effect on the adsorption rate. The optimum conditions for the adsorption of MG by anion distiller's grains were as follows:Temperature 33 ℃,adsorption time of 71 min,adsorbent dosage of 6.3 g/L,initial concentration of dyes of 110 mg/L and pH7.5. Under these conditions,the adsorption rate of anion distiller's grains to MG reached

* 收稿日期:2018-04-19

基金项目:陕西省西安市科技计划项目(2017069CG/RC032(CPJG001)); 四川省教育厅科研计划项目(17ZB0306); 四川理工学院四川省院士(专家)工作站科研计划项目(2017YSGZZ01)

作者简介:吴 妮(1992—),女,陕西铜川人,在读硕士研究生,研究方向:环境功能材料

to 96.71%.

Key words: distiller's grains; response surface method; malachite green

0 引言

孔雀石绿(MG)是一种带有金属光泽的绿色结晶体,属于三苯甲烷类染料,多用于制陶业、纺织业、皮革业,也用于食品着色剂和细胞染色剂等^[1,2].它具有较好的水溶性,但其高毒性、高残留的性质会对水体中的生物产生致畸、致癌、致突变的影响^[3-5].因此,染料废水的治理已成为当前迫切需要解决的问题.吸附法是工业上常用的一种废水处理办法,它能够选择性地吸附某些化合物,适用于难降解的染料、染色废水的脱色处理,对染料废水的去除效果较好^[6].因此,吸附法被广泛应用于处理染料废水.

生物质废弃物来源丰富、价格低廉,在染料废水的处理方面具有广阔的应用前景^[7,8].中国是一个白酒生产和消费大国,酒糟是白酒生产过程中的主要副产物,每生产 1 t 白酒约产生 3 t 的白酒糟^[9].目前酒糟主要被直接用作饲料,但利用率较低,造成大量酒糟堆积,而鲜酒糟含水量较高,易腐烂变质,长期堆积不但造成严重的资源浪费,而且会造成环境污染^[10].酒糟的主要成分是纤维素,其表面含有羟基、羰基等活性官能团,具有一般纤维的强度、韧性和比重小等优点^[11,12],是一种非常具有开发潜力的可再生资源.

本研究以酒糟为基质对其预处理和化学改性,以 MG 染料废水为研究对象,根据响应面优化法中的 Box-Behnken^[13] 实验设计原理对温度、吸附时间、吸附剂用量、染料的初始浓度、pH 五个因素对阴离子酒糟吸附 MG 的综合影响进行研究,以为生物废弃物去除 MG 染料废水的应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:酒糟,西安酒厂;氢氧化钠(AR),天津市天力化学试剂有限公司;孔雀石绿(AR),上海天新精细化工开发中心;二硫化碳(AR),天津市天力化学试剂有限公司;氯化镁(AR),天津市天力化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:粉碎机(XS-10),上海兆申科技有限公司;恒温振荡器(OS-1102),上海比朗仪器

有限公司;紫外可见分光光度计(UV-260),上海尤尼柯仪器有限公司;Vector-22 傅里叶变换红外光谱仪,FT-IR,德国 Bruker 公司;FEIQ45 扫描电子显微镜,SEM,美国 FEI 公司.

1.2 阴离子酒糟吸附材料的制备

取 15 g 的酒糟粉末加入 250 mL 三口烧瓶中,加入 200 mL、10% NaOH 溶液,在 30 ℃、110 rpm 的水浴中搅拌反应 3 h,反应完成后用蒸馏水和乙醇水溶液洗涤至中性,在 60 ℃ 烘箱中干燥完全,得到碱化酒糟纤维.

再将碱化酒糟纤维置于 250 mL 的三口烧瓶中,加入 200 mL、5% 的 NaOH 溶液,在 30 ℃、110 rpm 的水浴中反应 0.5 h,加入一定量的 CS₂ 继续反应 2.5 h,再加入 20 mL 5% 的 MgCl₂ 溶液,0.5 h 后停止反应.用乙醇和蒸馏水洗涤至中性,在 60 ℃ 烘箱中干燥,得到酒糟吸附材料,密封备用.阴离子酒糟吸附材料的制备如图 1 所示.

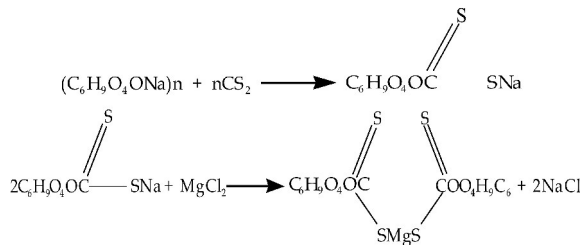


图 1 阴离子酒糟吸附材料的制备

1.3 阴离子吸附材料的表征

使用 Vector-22 傅里叶变换红外光谱仪分析吸附材料的结构,扫描范围为 4 000~4 00 cm⁻¹,扫描次数为 32 次;采用 FEI Q45 扫描电子显微镜观察吸附材料的表面形态.

1.4 单因素实验

将 0.5~10.5 g/L 的阴离子酒糟分别加入到 50~400 mg/L 的 20 mL pH 在 1~11 之间的 MG 溶液中,在 25 ℃~45 ℃ 时在恒温振荡器上吸附 30~300 min.吸附后,离心分离上清液,用蒸馏水作为参考,用紫外分光光度计在 MG 的最大吸收波长(620 nm)下测定吸附后的染料浓度.分别考察了温度、吸附时间、吸附剂用量、染料的初始浓度和 pH 值对吸附性能的影响.通过下式计算染料在不同条件下的吸附率:

$$\eta=\frac{C_0-C_e}{C_0}\times 100\%$$

(1)

式(1)中: C_0 、 C_e 分别为染料的初始浓度和吸附后的浓度,mg/L; η 为吸附率,%。

1.5 Box-Behnken 中心组合实验设计

在单因素实验的基础上,以温度、吸附时间、吸附剂用量、染料初始浓度、pH 为自变量,以阴离子酒糟对 MG 的吸附率为响应值,每个因素选取三个对吸附率影响较大的水平,各因素的三个水平均采用-1、0、1 进行编码,建立五因子三水平的 Box-Behnken 中心组合实验,结果如表 1 所示。

表 1 实验自变量因素及其水平表

因素	编码	各水平编码取值		
		-1	0	1
温度/℃	A	27	30	33
吸附时间/min	B	70	90	110
吸附剂的量/(g/L)	C	6	6.5	7
染料初始浓度/(mg/L)	D	80	100	120
pH	E	6.5	7	7.5

2 结果与讨论

2.1 酒糟改性前后的 FTIR 分析

图 2 为未改性酒糟和改性酒糟的 FTIR 图谱。从图 2 可以看出,改性酒糟在 $3\ 699\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 417\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰增强,在 $1\ 738\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰消失且在 $1\ 632\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰增强,说明经过化学改性后,NaOH 和 CS_2 与酒糟发生了相互作用;改性酒糟在 $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,这是由于二硫化碳与酒糟纤维上的 $-\text{OH}$ 发生了磺化反应,同时改性酒糟在 $1\ 160\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 420\text{ cm}^{-1}$ 分别出现了 $-\text{C}=\text{S}$ 与 $-\text{C}-\text{S}$ 的振动吸收峰,这一结果证明了一 $\text{O}-\text{C}=\text{S}$ 官能团的存在^[14],说明 CS_2 成功改性了酒糟纤维。

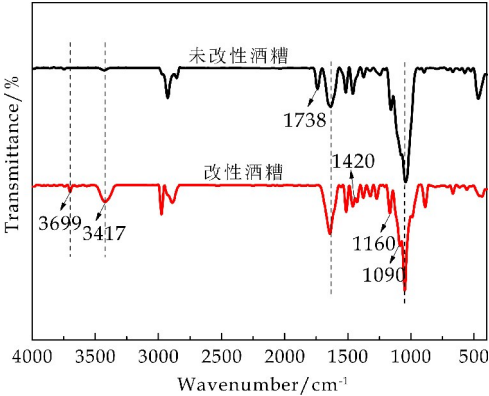
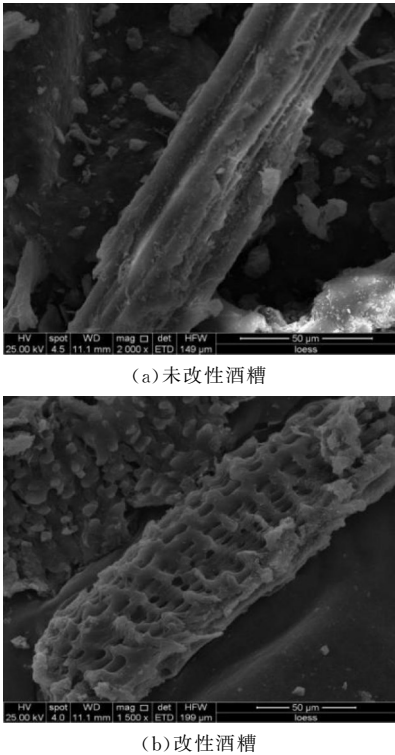


图 2 未改性酒糟/改性酒糟的 FTIR 谱图

2.2 酒糟改性前后的 SEM 分析

图 3 为未改性酒糟和改性酒糟的 SEM 图。从图 3(a)可以看出,未改性酒糟的表面致密光滑,经过化学改性后,酒糟表面出现了大量的孔状结构,如图 3(b)所示,这为 MG 的吸附提供了大量的活性吸附位点。



(b)改性酒糟

图 3 未改性酒糟/改性酒糟的 SEM 图

2.3 单因素实验

2.3.1 温度对 MG 吸附性能的影响

在吸附时间为 180 min,吸附剂用量为 2.5 g/L,染料的初始浓度为 200 mg/L,溶液 pH 为 7 时,温度对 MG 吸附率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着温度的升高吸附率变化幅度不明显,30 ℃和 45 ℃时,吸附率相差不大,从能量角度考虑,选择 30 ℃作为吸附的最佳温度。

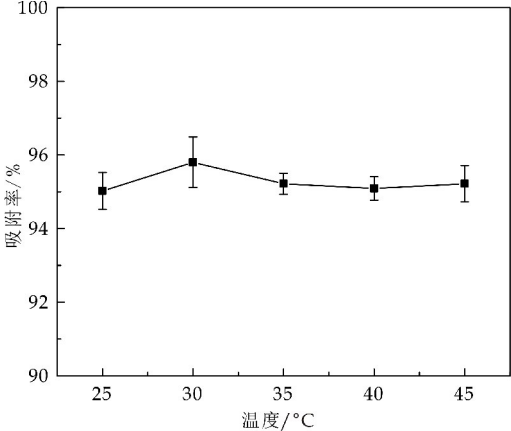


图 4 温度对 MG 吸附率的影响

2.3.2 吸附时间对吸附性能的影响

在温度为 30 ℃, 吸附剂用量为 2.5 g/L, 染料的初始浓度为 200 mg/L, 溶液 pH 为 7 时, 吸附时间对 MG 吸附率的影响如图 5 所示. 从图 5 可知, 随着吸附时间的增大, MG 的吸附率逐渐增大, 在 90 min 吸附率达到最大值 95.99%. 继续增加时间对吸附率的影响不大, 这是因为随着吸附时间的增加, 吸附剂上的吸附位点逐渐被 MG 占据, 吸附质与吸附剂界面之间的染料浓度差降低, 因而吸附速率也随之降低^[15]. 综合考虑, 最佳的吸附时间是 90 min.

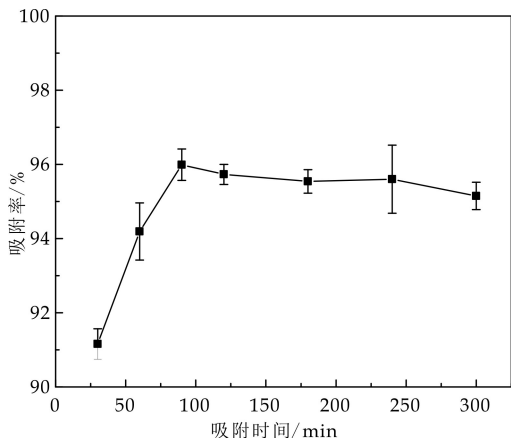


图 5 吸附时间对吸附率的影响

2.3.3 吸附剂用量对吸附性能的影响

在温度为 30 ℃, 吸附时间为 90 min, 染料初始浓度为 200 mg/L, 溶液 pH 为 7 时, 吸附时间对 MG 吸附率的影响如图 6 所示. 从图 6 可知, 吸附率随着吸附剂用量的增加呈现先增加后稳定的趋势. 因为染料初始浓度一定, MG 所需要的吸附位点一定; 当吸附剂用量较少时, 吸附剂提供的吸附位点较少. 从局部放大图可知: 在吸附剂的量为 6.5 g/L 时, 吸附率达到最大值 96.12%. 因此, 吸附剂的用量 6.5 g/L 是最佳吸附条件.

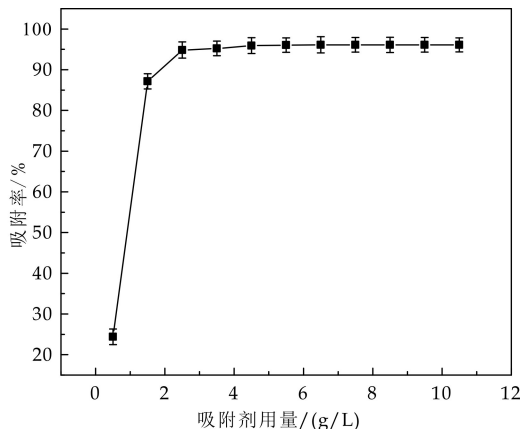


图 6 吸附剂用量对吸附率的影响

2.3.4 染料的初始浓度对吸附性能的影响

在温度为 30 ℃, 吸附时间为 90 min, 吸附剂用量为 6.5 g/L, 溶液 pH 为 7 时, 染料初始浓度对吸附率的影响如图 7 所示. 从图 7 可知, 随着染料初始浓度的增大, 吸附率先增大后减小. 因为吸附剂的量一定时, 吸附位点是一定的, 当染料初始浓度较低时, MG 需要结合的吸附位点较少, 吸附率较低; 随着染料初始浓度的不断增大, 吸附剂不能为吸附质提供足够多的吸附位点^[16]. 从局部放大图可知, 染料初始浓度为 100 mg/L 时, 吸附率达到最大值 96.44%. 综合考虑, MG 的初始浓度为 100 mg/L 时最佳.

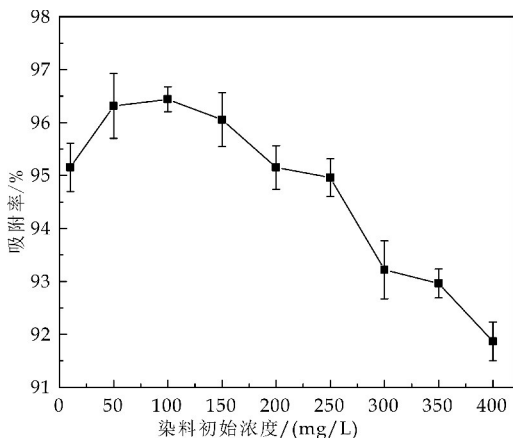


图 7 染料初始浓度对吸附率的影响

2.3.5 pH 值对吸附性能的影响

在温度为 30 ℃, 吸附时间为 90 min, 吸附剂的量为 6.5 g/L, 染料的初始浓度为 100 mg/L 时, 溶液 pH 值对吸附率的影响如图 8 所示.

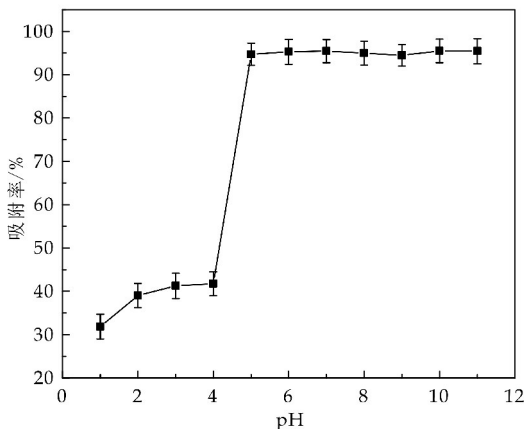


图 8 pH 值对吸附率的影响

从图 8 可知, 吸附率随 pH 值的增大, 先增大后基本不变. 因为 MG 为阳离子染料, 在酸性条件下, H^+ 与 MG 所带电荷相同, 两者互相竞争阴离子酒糟吸附材料上的活性吸附位点, 导致 MG 的吸附率较低; 在碱性条件下, OH^- 与 MG 所带电荷

相反,而阴离子酒糟带负电荷,通过静电作用吸附 MG^[17,18]. 由局部放大图可以看出:pH=8 时,吸附率最大,即 96.54%. pH 在 5~11 之间,吸附率均在 94.70%以上. 因此,在实际应用中,阴离子酒糟吸附 MG 染料废水的 pH 值应用范围较广泛.

2.4 Box-Behnken 实验设计(BBD) 结果及数据分析

表 2 五因素 Box-Behnken 设计及其实验结果

编号	变量编码水平					吸附率/%	编号	变量编码水平					吸附率/%
	A	B	C	D	E			A	B	C	D	E	
1	1	0	0	-1	0	96.37±0.05	24	0	0	1	0	1	96.25±0.01
2	1	0	-1	0	0	96.44±0.12	25	0	-1	0	0	-1	96.05±0.03
3	0	0	0	0	0	96.38±0.03	26	0	0	1	0	0	95.80±0.09
4	0	0	0	0	0	96.40±0.03	27	0	0	0	-1	-1	96.31±0.11
5	0	0	-1	-1	0	96.05±0.11	28	0	0	0	0	0	96.37±0.13
6	1	0	0	0	-1	96.38±0.01	29	0	1	0	1	0	96.25±0.08
7	0	0	-1	1	0	96.18±0.10	30	0	-1	0	1	0	96.31±0.03
8	0	1	0	0	-1	96.51±0.11	31	0	0	0	0	0	96.34±0.11
9	0	0	0	1	1	96.63±0.01	32	0	0	-1	0	0	96.57±0.09
10	0	-1	1	0	0	96.25±0.07	33	-1	0	0	1	0	95.78±0.05
11	0	1	0	-1	0	96.25±0.15	34	-1	0	-1	0	0	95.86±0.01
12	0	-1	-1	0	0	96.44±0.02	35	0	0	1	0	-1	96.31±0.04
13	0	-1	0	0	1	96.38±0.26	36	0	0	0	1	-1	96.18±0.10
14	0	0	0	-1	1	96.70±0.13	37	0	1	0	0	1	96.63±0.06
15	0	1	-1	0	0	96.18±0.18	38	1	0	1	0	0	96.44±0.09
16	0	0	0	0	0	96.35±0.04	39	0	0	1	-1	0	96.31±0.07
17	1	0	0	1	0	96.38±0.09	40	1	1	0	0	0	96.51±0.10
18	-1	0	1	0	0	95.89±0.10	41	0	0	0	0	0	96.39±0.02
19	-1	-1	0	0	0	96.05±0.02	42	0	-1	0	-1	0	96.38±0.07
20	-1	1	0	0	0	96.05±0.10	43	1	0	0	0	-1	96.70±0.11
21	1	-1	0	0	0	96.51±0.05	44	0	1	1	0	0	96.05±0.05
22	-1	0	0	0	-1	96.01±0.23	45	0	0	-1	0	1	96.31±0.10
23	-1	0	0	-1	0	96.16±0.14	46	-1	0	0	0	1	96.57±0.31

2.4.2 回归方程拟合及方差分析

采用 Design-expert 8.0 对所得数据进行回归分析,结果如表 3 所示,对各因素拟合后得到回归方程如下:

$$\eta(\%) = 96.37 + 0.21A - 0.003\ 75B + 0.046C - 0.064D - 0.121E - 0.000\ 1AB - 0.0075AC - 0.097AD + 0.060AE - 0.015BC - 0.017BD - 0.053BE + 0.16CD - 0.050CE - 0.015DE - 0.081A^2 + 0.023B^2 - 0.15C^2 - 0.086D^2 - 0.12E^2$$

通常,利用 F 值来进行统计显著性检测,利用 p 值来检测每个回归系数的显著性. 若 $p < 0.000\ 1$,说明回归模型所对应项的相关性是非常显著的;若 $0.000\ 1 < p < 0.05$,说明回归模型所对应项的相关性是显著的;若 $p > 0.05$,说明回归模

2.4.1 BBD 实验结果

根据单因素实验结果,由 Design-expert 8.0 统计分析软件设计出的实验结果如表 2 所示. 五因素三水平中心组合实验设计共包括 46 个实验方案,其中 41 个析因实验,5 个中心点实验,用以计算实验误差.

型所对应项的相关性不显著^[19,20]. 由表 3 可以看出,模型 F 值为 3.76, $p < 0.001\ 1$,这说明模型具有非常显著的适应性,回归方程描述各因素与响应值之间的非线性方程关系是显著的;模型决定系数 $R^2 = 0.950\ 3$,表明实验中有 4.97% 不能由回归模型来解释, R^2 接近 1,表明该模型的预测结果与实验结果相对吻合;变异系数等于 0.16% 而小于 10%,信噪比为 8.231,大于 4,表明该模型具有较高的可信度和精密度. 综上所述,该模型可用于预测阴离子酒糟对 MG 的吸附.

由表 3 可知,温度和 pH 值对吸附率有显著影响;二次项中,吸附剂用量和 pH 值对吸附率有显著影响($p < 0.05$);交互项中,吸附剂用量和染料的初始浓度的交互作用对吸附率有显著影响,其它 p 值均大于 0.05,说明其显著性不明显.

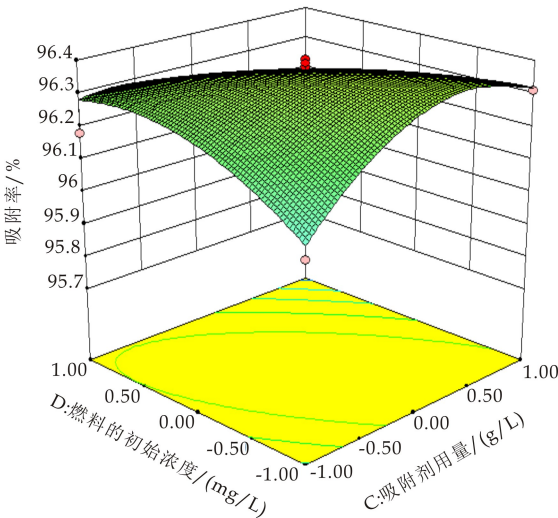
表 3 方差分析

参数	平方和	自由度	均方	F 值	p 值
模型	1.72	20	0.086	3.76	0.001 1
A	0.71	1	0.71	30.86	<0.000 1
B	2.25×10^{-4}	1	2.25×10^{-4}	9.839×10^{-3}	0.921 8
C	0.033	1	0.033	1.46	0.238 8
D	0.065	1	0.065	2.84	0.104 2
E	0.21	1	0.21	9.35	0.005 2
AB	0.000	1	0.000	0.000	1.000 0
AC	2.25×10^{-4}	1	2.25×10^{-4}	9.839×10^{-3}	0.921 8
AD	0.038	1	0.038	1.66	0.209 0
AE	0.014	1	0.014	0.63	0.434 9
BC	9×10^{-4}	1	9×10^{-4}	0.039	0.844 3
BD	1.225×10^{-3}	1	1.225×10^{-3}	0.054	0.818 8
BE	0.011	1	0.011	0.48	0.493 9
CD	0.10	1	0.10	4.48	0.044 5
CE	0.01	1	0.01	0.44	0.514 5
DE	0.000 9	1	9×10^{-4}	0.039	0.844 3
A ²	0.058	1	0.058	2.52	0.125 0
B ²	4.583×10^{-3}	1	4.583×10^{-3}	0.20	0.658 2
C ²	0.18	1	0.18	8.07	0.008 8
D ²	0.065	1	0.065	2.84	0.104 4
E ²	0.12	1	0.12	5.31	0.029 8
残差	0.57	25	0.023	53.01	0.000 2
拟合不足	0.57	20	0.028		
净误差	2.683×10^{-3}	5	5.367×10^{-4}		
总离差	2.29	45			

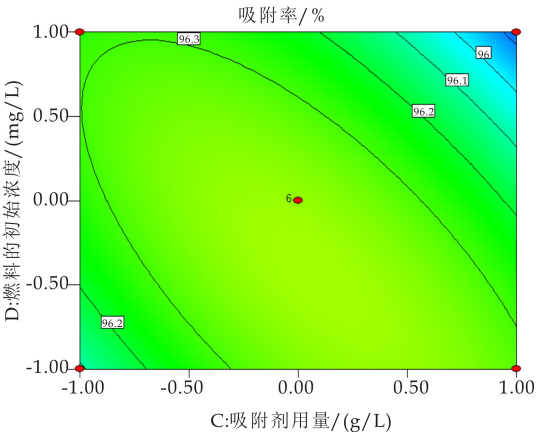
2.4.3 响应面图分析

根据回归方程得出不同因素对吸附率的影响如图 9 所示。从该组图可以分析出多个自变量对响应值的影响,且曲面坡度越大,相应因素对响应值的影响越显著^[21]。同时,在控制两个自变量之外的因素不变的情况下,两个有交互作用的自变量对吸附率的影响也可以从图 9 看出。

图 9 所示为固定 A、B 和 E 为零水平,吸附剂用量和染料的初始浓度对 MG 吸附率的影响和两者之间的交互作用。随着染料初始浓度的增大,阴离子酒糟对 MG 的吸附率呈现先上升后降低的趋势,并且吸附剂用量和染料的初始浓度的交互对吸附率的影响极显著($p<0.044 5$)。这与表 3 中方差分析结果相符合。



(a) 吸附剂用量和染料初始浓度交互作用的响应面图



(b) 吸附剂用量和染料初始浓度交互作用的等高线图

图 9 吸附剂用量和染料初始浓度交互作用对吸附率的影响

2.4.4 最佳吸附条件的预测及验证试验

对回归方程求解,吸附率达到最大值时的提取条件为:温度 33 ℃,吸附时间 70.73 min,吸附剂用量 6.33 g/L,染料的初始浓度 109.92 mg/L, pH7.5,吸附率最大可达到 96.71%。为便于实验的进行,优化后的最佳吸附时间、吸附剂用量、染料的初始浓度分别取 71 min、6.3 g/L、110 mg/L。

在最佳吸附条件下,采用阴离子酒糟对 100 mg/L MG 溶液进行三次平行验证实验,吸附率取平均值得 96.38%,与预测值相比其误差为 0.54%。结果表明,由响应回归方程拟合出的理论值与实际值偏差小,说明响应面优化法对阴离子酒糟吸附 MG 的过程具有指导意义。

3 结论

(1)单因素实验结果表明:在温度为 30 ℃,吸附时间为 90 min,吸附剂用量为 6.5 g/L,染料的初始浓度为 100 mg/L,pH 为 8 时,阴离子酒糟对 MG 的吸附效果最好.当 pH 值在 5~11 之间,阴离子酒糟对 MG 废水的吸附率均大于 94.70%,说明该阴离子酒糟吸附材料适用于处理弱酸性和碱性的 MG 染料废水.

(2)Box-Behnken 实验设计研究结果表明,一次项中,温度、pH 值是对吸附率有显著影响的因素;二次项中,吸附剂用量和 pH 对吸附率有显著影响;交互项中,吸附剂用量和染料的初始浓度的交互作用对吸附率有显著影响.

(3)经响应面法优化后,阴离子酒糟吸附 MG 染料废水的最佳工艺条件为:温度 33 ℃、吸附时间 71 min、吸附剂用量 6.3 g/L、染料的初始浓度 110 mg/L、pH7.5.此时,阴离子酒糟对 MG 的吸附率最高,可达 96.71%.

参考文献

[1] Yang X,Zheng J,Lu Y,et al. Degradation and detoxification of the triphenylmethane dye malachite green catalyzed by crude manganese peroxidase from *Irpex lacteus* F17[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*,2016,23(10):1-13.

[2] Yerramilli V S,Kim K H. Labeling RNAs in live cells using malachite green aptamer scaffolds as fluorescent probes[J]. *Acs Synthetic Biology*,2018,7(3):758-766.

[3] Mohammadi A,Daemi H,Barikani M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2014,69(8):447-455.

[4] Zhang L,Zhang H,Guo W,et al. Removal of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud[J]. *Applied Clay Science*,2014,93-94(5):85-93.

[5] 冯琳,吴春来,张霞,等.氨基改性埃洛石纳米管对痕量孔雀石绿的吸附研究[J]. *化学研究与应用*,2017,29(3):313-318.

[6] Adeyemo A A,Adeoye I O,Bello O S. Adsorption of dyes using different types of clay:A review[J]. *Applied Water Science*,2017,7(2):543-568.

[7] Kaya M. Evaluation of a novel woody waste obtained from tea tree sawdust as an adsorbent for dye removal[J]. *Wood Science & Technology*,2017,52(38):1-16.

[8] Zhou R,Zhou R,Zhang X,et al. An efficient bio-adsorbent for the removal of dye: Adsorption studies and cold atmospheric plasma regeneration[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,2016,68:372-378.

[9] 左上春,杨海泉,邹伟.白酒酒糟资源化利用研究进展[J]. *食品工业*,2016,37(1):246-249.

[10] 张丽华,王小媛,李昌文,等.酒糟再利用的研究进展[J]. *食品与发酵工业*,2017,43(11):250-256.

[11] Guo Q,Shi Y C. Molecular and conformational properties of hemicellulose fiber gum from dried distillers grains with solubles[J]. *Food Hydrocolloids*,2018,80:53-59.

[12] Zhao B,Zhang Y,Ren H W. Optimization of nitric acid alcohol method of microcrystalline cellulose from distiller's grains by response surface methodology[J]. *Journal of Cellulose Science & Technology*,2017,25(4):22-30.

[13] 谢勇,张榕,张江湖,等. Box-Behnken 试验设计优化刺梨果汁饮料工艺[J]. *食品研究与开发*,2018,39(2):119-126.

[14] 叶琳.改性豆渣对污水中染料物质的吸附研究[D].重庆:西南大学,2014.

[15] 赵磊.阳离子纤维对阴离子染料吸附行为研究[D].大连:大连理工大学,2009.

[16] 叶琳,白雪,陈宏.改性豆渣对酸性品红的吸附力学研究[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*,2014,39(4):80-86.

[17] 钟倩倩,沈丽,王磊,等.浒苔基吸附剂对结晶紫的吸附性能研究[J]. *工业水处理*,2018,38(1):39-43.

[18] 刘茹,王春英.环氧氯丙烷改性花生壳粉对孔雀绿染料的吸附性能[J]. *江苏农业科学*,2014,42(12):389-391.

[19] 王雅辉,吕文英,邹雪刚,等.响应面法优化胡敏素对 Cu²⁺ 的吸附及机理研究[J]. *环境科学学报*,2017,37(2):624-632.

[20] 寇莹莹,全其根.响应面法优化桂皮胶的提取工艺[J]. *食品工业科技*,2018,39(2):156-167.

[21] 侯韦竹,丁晶,赵庆良,等.响应面法优化电氧化-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液[J]. *中国环境科学*,2017,37(3):948-955.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0034-05

基于莫尔条纹隐藏图像动态显隐方法的研究

孟卿君^{1,2}, 党玲玉^{1,2}, 雷怀光³, 郭凌华^{1,2}, 温 蕾¹, 任一方¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心 中国轻工业纸基功能材料重点实验室 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 人事处, 陕西 西安 710021)

摘 要: 目前已有的信息隐藏防伪技术, 存在着防伪技术复杂、防伪性能不佳及防伪系数较低等不足. 为了提高防伪性能, 并使显隐信息更加丰富, 针对防伪图像的动态显示, 提出了一种莫尔纹隐藏图像的动态显隐方法. 基于莫尔纹机理, 构建图像的插帧算法, 利用该算法处理动态信息图, 将隐藏信息嵌入到载体图像中, 根据隐藏信息与显隐光栅之间的匹配原理, 进行了动态显隐光栅片的制作, 完成了隐藏图像的动态化显示. 该动态显隐方法可以应用在防伪印刷工艺中, 提升印刷品的高附加值.

关键词: 莫尔纹; 隐藏图像; 显隐光栅; 动态图像显隐

中图分类号: TS853⁺.6 **文献标志码:** A

Research on the method of hiding image and dynamic displaying based on moire effect

MENG Qing-jun^{1,2}, DANG Ling-yu^{1,2}, LEI Huai-guang³, GUO Ling-hua^{1,2},
WEN Lei¹, REN Yi-fang¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Personnel Division, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: At present, there exists so many technologies of information hiding and anti-counterfeiting, and there are deficiencies such as complex anti-counterfeiting technology, poor anti-counterfeiting performance, and low anti-counterfeiting coefficient. In order to improve anti-counterfeiting performance and hide the information more abundant, Combining with the dynamic display of anti-counterfeiting images, moire pattern hidden image dynamic explicit method is proposed. Based on moire mechanism, an image interpolation frame algorithm is constructed, this algorithm can be used to process dynamic information images, and the hidden information is embedded into the carrier image. According to the matching principle between the hidden information and the obscure grating, a dynamic visible and hidden grating is

* 收稿日期: 2018-03-22

基金项目: 西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD008)); 西安市未央区科技计划项目(201825); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(109,1306); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-14); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心开放课题(2018QGSJ02-17)

作者简介: 孟卿君(1981—), 女, 河北安国人, 工程师, 博士, 研究方向: 纤维素基功能材料及防伪技术

performed, the dynamic display of hidden images was completed finally. The anti-counterfeiting method is applied to the anti-counterfeit printing process, and the high added value of the printing product can be promoted.

Key words: moire; hidden image; obscure grating; dynamic image display

0 引言

随着科学技术的快速发展,印刷防伪也越来越引起普遍关注^[1-3]. 基于印刷品信息隐藏的防伪技术也日渐成熟. 如基于点到点误差扩散数字的加网技术空间域的数字水印算法^[4],该算法在对数字图像进行加网的过程中实现数字水印信息的嵌入,但该方法计算量较大,而且在提取信息时需要依照原始连续调图像才能找到信息隐藏的位置,隐藏和显隐技术相对复杂;另外,微结构加网的防伪方法^[5,6],利用该方法可以达到信息隐藏的目的,却容易造成原稿信息的丢失,这种防伪技术不易提取,不易直接面对消费者;而已有的半色调图像防伪技术^[7-9]隐藏信息提取时,仍需要高分辨率的扫描形成数字图像,且属于一张隐藏信息对应一张显隐信息的防伪技术. 以上防伪技术均属于静态的显隐防伪技术,其防伪系数较低,显隐效果一般. 如果显隐图像可以发生动态变化,能够更加丰富隐藏图像的显隐效果,提高印刷防伪性能. 动态莫尔纹的连续图像变化效果可以使单张光栅片显示出多张图片,若将动态莫尔纹条纹应用于防伪中,可以解决上述防伪中出现的问题.

在印刷图像隐藏过程中,网点面积率、加网线数、加网角度等物理参数对隐藏效果造成影响. 其中,网点面积率表现地尤为明显,据实验报道^[10],网点面积率在 20% 左右的信息隐藏效果最好,网点面积率在 50% 左右的黑白条纹等间距的显隐光栅片提取隐藏信息的效果最清晰. 因此,本文在分析影响防伪图像质量的关键参数基础之上,经插帧原则光栅化处理图片,设计动态防伪信息图,通过改变载体图部分网点位置进行防伪信息隐藏,根据匹配原理制作显隐光栅片,提取动态隐藏信息. 本文结合动态莫尔图像显示效果,提出更加优化的莫尔信息隐藏和动态显隐防伪方法,设计 2 帧相关的动态莫尔纹图,经信息的隐藏及光栅片的匹配,最终随着光栅片的移动,完成显隐信息的动态变化.

1 莫尔纹防伪技术

1.1 莫尔纹的图像信息隐藏方法

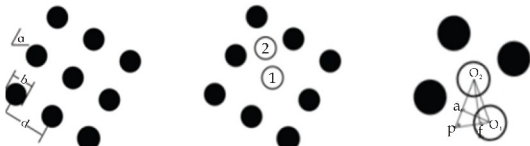
图像信息的隐藏方法主要是指在印刷前对图

像进行分色加网后,在某个色版或几个色版载入待隐藏图形作为隐藏信息,建立一个含有隐藏信息的封闭选区,通过移动选区内网点位置,可使其它选区的网点与隐藏信息的网点之间相互“错开”. 由于受人眼视觉分辨率的影响,网点间微小的位移并不会引起人视觉上的感知,位移后的选区便可形成隐藏信息^[11].

图 1 为信息隐藏算法示意图. 其中,图 1(a)为微量的网点位移关系, α 为加网角度, b 为网点直径, d 为相邻两个网点间的距离,即网目调单元的边长. 其中, $d = \text{输出分辨率} / \text{加网线数}$.

图像信息隐藏方法是将隐藏的图像信息区域的网点平移到与其他网点形成的正方形的中心,图 1(b)所示,即从网点 1 移动到网点 2 的位置. 根据图 1(c)网点间的几何关系图计算网点在水平方向与垂直方向的位移量 x, y 为^[12]:

$$\begin{cases} x = \frac{\sqrt{2}}{2} d \cos(135^\circ - \alpha) \\ y = \frac{\sqrt{2}}{2} d \sin(135^\circ - \alpha) \end{cases} \quad (1)$$



(a) 网点参数 (b) 网点移动关系 (c) 网点间的几何关系

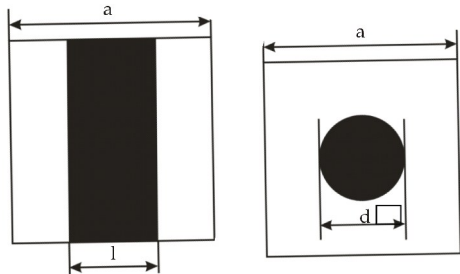
图 1 信息隐藏技术算法

1.2 莫尔纹信息显隐光栅匹配原理

莫尔纹的显隐光栅匹配原理是:显隐光栅片是一张黑白相间的透明胶片,黑色条纹和透明条纹相间排列,对载体图上的隐藏信息有“显现”的效果,对于隐藏的莫尔信息图,叠加光栅片在隐藏区域,改变光栅片到合适的位置,就可以提取到隐藏信息. 根据显隐光栅片的参数选择出显隐光栅片. 当显隐光栅片参数与隐藏信息参数匹配时,显隐光栅片的黑色条纹“遮盖”载体图的网点,透明条纹“显现”出位置信息改变的隐藏信息网点,就可以得到隐藏信息^[13].

显隐光栅片的宽度匹配可以达到最佳的图像显隐效果. 图 2 所示为隐藏信息的网点面积率与显隐光栅片的面积率匹配关系. 其中图 2(a)所示网

点所在最小单元和图 2(b)所示显隐光栅片所在最小单元,当光栅片宽度正好等于网点直径时,可以达到显隐效果。



(a) 网点所在最小单元 (b) 显隐光栅所在最小单元

图 2 隐藏信息网点面积率与显隐光栅面积率匹配关系

设 A 为隐藏信息的网点面积率, B 为显隐光栅的网点面积率, 则:

$$A = \pi(d/2)^2/a^2 = \pi d^2/4a^2 \quad (2)$$

网点直径 d 的计算公式为:

$$d = \sqrt{4Aa^2/\pi} = 2a\sqrt{A/\pi} \quad (3)$$

显隐光栅片的网点面积率为:

$$B = al^2/a^2 = ad^2/a^2 = d/a \quad (4)$$

式(2)~(4)中: d 表示网点直径, a 表示最小单元的边长, l 表示显隐光栅片的宽度. 得出显隐光栅的网点面积率与隐藏信息网点面积率匹配关系为^[14]:

$$B = 2\sqrt{A/\pi} \quad (5)$$

1.3 动态莫尔纹理论

动态莫尔纹是由一张解码光栅片和一张隐藏的动态图片叠合发生的一种光学现象. 隐藏的动态信息图可以看成是 n 张光栅片叠合在一起的, 且此时的解码光栅片上的光栅距与这 n 张光栅片上每一张的光栅距是相匹配的. 将每层光栅图案的所平行的方向依照相关联顺序依次相隔等角度同位置的重叠, 使若干层加密图纹的光栅图案重叠隐藏构成合成图^[15]. 由于人眼的视觉有短暂停留特性, 利用这一特性, 快速且均匀地移动光栅片, 人眼可将这 n 个图像看成一幅连续动态图画, 就会形成动态莫尔图。

2 基于莫尔纹动态显示的图像制作及隐藏方法

2.1 莫尔纹动态效果的插帧原则

动态莫尔效应是由一系列相关联的图像组合在一起的, 每张图像被同张解码光栅片经过匹配处理成黑白相间条纹, 此时的每一张图像可以看作是等间距的光栅片, 隐藏的动态信息是一个光栅片

组, 其中包括 n 张光栅片. 则移动解码光栅片, 载体图像上的每一个图像会依次发生不同图像的干涉现象, 从而出现若干个莫尔效应, 且出现莫尔现象的不同位置是不同, 是等间距变化的. 其中的解码光栅片是由黑白相交的条纹, 可以根据光栅片特性来设计动态图像的帧数。

假设 x 像素是光栅片黑条纹宽, 白条纹的宽度为 y 个像素, 每隔 t 个像素插帧一次, 则在一张光栅片插入图片的帧数为:

$$n = (x + y)/t \quad (6)$$

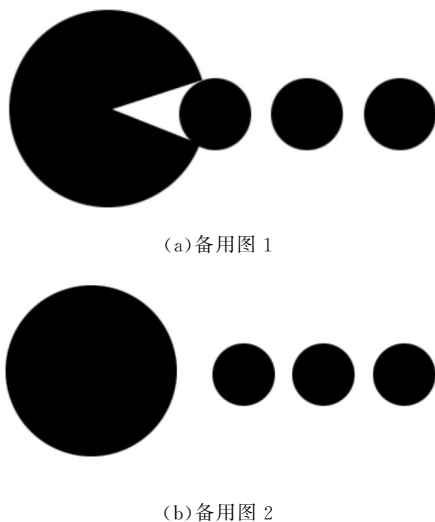
一般, 插帧图片的间距与光栅片的白条纹宽相等, 即插帧原则^[16]为:

$$n = (x + y)/x \quad (7)$$

2.2 动态隐藏信息制作

动态莫尔纹隐藏图像建立的前提是, 根据插帧原则设计出基于莫尔纹的动态效果图. 本实验选择的图像帧数为 2 帧, 在 photoshop 软件中, 具体的制作步骤如下:

(1) 建立文件 1, 尺寸大小 5 cm×5 cm 的文件, 设计制作 2 张黑白图像. 图 3 所示为本实验设计的 2 张备用图像。



(a) 备用图 1

(b) 备用图 2

图 3 本实验设计的备用图

(2) 制作黑白相间的光栅片. 根据图像插帧机理, 本实验的图像帧数设计为 2 帧, 则黑白条纹的宽度相同, 每隔 t 个像素插帧一次, 其中 t 与白条纹或黑条纹的宽度相等. 具体为: 新建文件 2, 画出一个宽 10 个像素的长矩形, 并填充为黑色. 复制并移动长矩形与原矩形水平间距 10 个像素, 重复操作, 形成黑白相间的光栅片。

(3) 光栅化图像. 根据设计好的光栅片处理图像, 使之成为光栅化的图像. 具体是将图 3(a)、图 3(b)和光栅片相互重叠, 删去图 3(a)中与光栅片中

黑色相交的区域,删去图 3(b)中与光栅片白色相交的区域.合并光栅化后的图 3(a)和图 3(b)形成图 4.图 4 为动态莫尔纹信息图,作为本实验的动态信息隐藏图.



图 4 动态莫尔纹信息图

2.3 动态信息隐藏方法

本文通过将网点经微量变化来实现.微量的网点改变人眼不能识别出来,从而达到动态信息的隐藏.实验采用 Photoshop CS5 作为仿真实验软件,实验过程如下:

(1)建立背景色块.在 Photoshop CS5 中建立载体图,首先新建一个文件,选择菜单栏中的“编辑-填充”填充颜色,选择网点面积率为 20%.

(2)对载体图像进行加网.在“位图-半调网屏”对话框中可以设置加网参数,本实验的加网三个参数包括:图像加网线数 100 lpi、加网角度 90°、网点形状选择圆形.选择好确定的参数即完成灰度图像的加网过程.

(3)动态隐藏信息的嵌入.将隐藏的动态信息图复制到账体图中,选中其中的隐藏图层,删除隐藏图层,选择菜单栏中的“滤镜-位移”命令来执行操作,完成选区内的网点移动.图 5 所示为动态信息隐藏图,其中动态隐藏信息见图 4.其动态信息隐藏效果到达了较好的不可感知性,对原稿的影响小,可达到人眼不可见的效果.

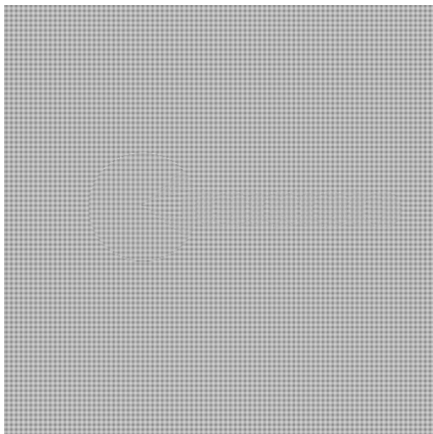


图 5 动态信息隐藏效果图

3 基于莫尔纹的动态信息显隐技术

动态信息显隐方法是指动态显隐光栅片的制作,主要是确定显隐光栅片与隐藏信息之间的对应匹配关系,确定光栅片的参数,建立唯一与隐藏的动态信息相匹配的解码光栅片.

3.1 动态防伪信息显隐技术的参数选择

动态防伪信息显隐光栅片的制作,根据前文提到的匹配原理,设置显隐光栅片的加网参数与隐藏动态信息相一致,即光栅片的加网角度、加网线数和网点形状.对于动态的显隐光栅片的参数,其光栅片的灰度与动态莫尔效果图相关,根据隐藏动态莫尔效果图的图片帧数可以唯一确定光栅片的灰度.显隐光栅片与前文中的动态信息解码光栅片形状保持一致.

3.2 动态防伪信息显隐模型建立

在 Photoshop CS5 中新建一个尺寸大小为 5 cm×5 cm 的文件.分辨率为 2 100 dpi,颜色模式为灰度,背景为白色.根据隐藏图片的帧数来填充前景色.根据隐藏动态莫尔效果图的图片帧数确定光栅片的灰度,本实验隐藏动态信息的帧数为 2 帧,其光栅片的灰度为 50%.选择菜单栏中的“编辑-填充”填充颜色为 50%的单色灰度图.对光栅片加网处理:图像加网线数、加网角度、网点形状选择.图 6 所示,即为 2 帧的动态信息显隐光栅片.匹配解码光栅片,可以形成莫尔纹动态效果图.

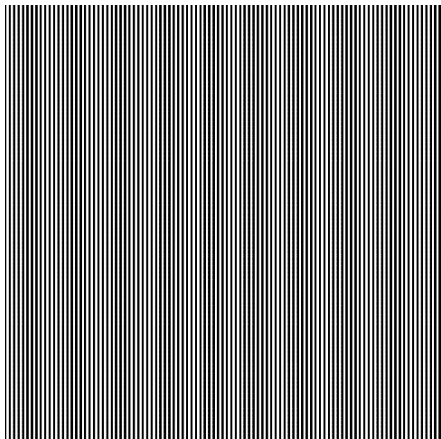


图 6 动态莫尔纹显隐光栅片

3.3 提取动态隐藏信息

将动态显隐光栅片复制叠加到动态信息隐藏图上,则可以提取到动态信息隐藏图.可看出在显隐光栅下,显现出图中难以被肉眼观察到的隐藏多幅图像.显隐光栅和载体图像网线相互作用,形成了条纹方向和水平方向平行的若干个横向莫尔纹.

得到的显隐图如图 7 所示. 移动显隐光栅片到隐藏图像的不同位置可以得到 6 张不同的隐藏信息. 将显隐光栅片沿水平方向以恒定的速度移动, 多张图片等间距交替显现, 发生动态变化, 由于人眼的视觉短暂停留特征, 就会出现动态莫尔图, 形成连续视觉效果.

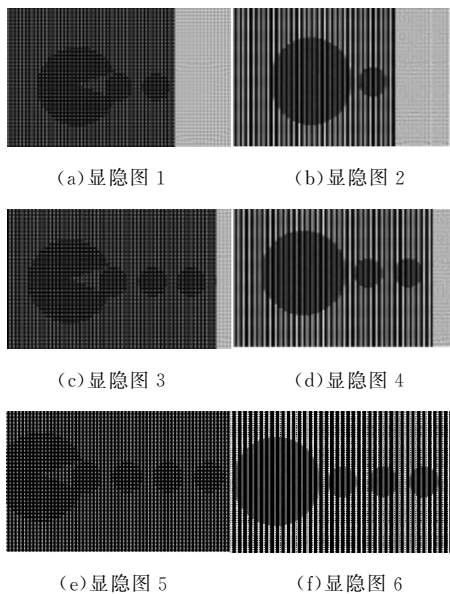


图 7 6 张动态莫尔纹显隐变化图

3.4 实验结果分析

从图 7 的 6 幅变化的效果图可以看出, 隐藏的动态信息, 通过建立莫尔纹动态信息的显隐模型以及提取动态隐藏信息实验可以得到: 与单张图像信息显隐效果相比, 本实验可使一张光栅片在一个隐藏信息图中, 通过改变光栅片的位置提取多张隐藏信息. 实验表明, 提取的显隐信息更多、更加丰富. 进一步地, 本次实验通过沿水平同一方向以恒定速度移动光栅片, 使得提取的多张隐藏信息不断交替变化, 最终动起来, 形成动态的莫尔效应.

该动态显隐信息实验说明采用动态莫尔纹防伪的隐藏信息量更多, 其动态效果比静态莫尔纹的显隐效果更丰富、生动, 可适合应用于防伪印刷中.

4 结论

本文提出一种动态的莫尔纹在印刷中的防伪

技术, 主要结合莫尔纹动态显示效果, 研究了隐藏技术和动态显隐的防伪技术. 实验结果表明, 该技术的隐藏和显隐效果相对于静态防伪效果更加丰富, 可以提高防伪质量、防伪性能以及印刷趣味性. 基于莫尔纹的动态效果防伪技术可以更好地应用于印刷企业中, 在不增加产品生产成本的同时, 可以提升印刷产品的附加值, 提高防伪系数.

参考文献

- [1] 左晓燕, 黄敏, 李敏, 等. 基于莫尔现象的印刷防伪技术[J]. 包装工程, 2016, 37(15): 35-39.
- [2] 石潇文, 赵秀萍. 莫尔效应在防伪印刷中的应用研究[J]. 包装工程, 2010, 31(23): 99-101.
- [3] 王莉, 洪亮. 探析包装防伪印刷[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 301-303.
- [4] 万晓霞, 吴汉颖. 基于多层次误差扩散加网的数字水印算法研究[J]. 武汉大学学报(信息科学版), 2007, 32(11): 1 056-1 058.
- [5] 龚晔. 微结构加网防伪[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [6] 衣旭. 基于半色调加网防伪印刷的信息隐藏技术的研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2011.
- [7] 刘喆灿. 基于半色调加网的信息隐藏算法研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2014.
- [8] 王振蓉, 唐万有. 基于网目调信息嵌入与提取的防伪方法研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2014, 6(3): 37-43.
- [9] 邢铁豆. 基于混合加网的半色调信息隐藏技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [10] 陈燕. 基于莫尔条纹的半色调图像隐藏技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [11] 问双双. 基于数字加网的防伪技术的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [12] 石潇文. 光栅识别隐形图文防伪技术的研究与应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2011.
- [13] 刘真, 任乐义, 杨晨炜. 调幅加网技术在光栅防伪技术中的应用[J]. 包装工程, 2011, 32(21): 90-93.
- [14] 郭凌华, 邢铁豆, 刘国栋, 等. 半色调加网信息隐藏技术显隐效果研究[J]. 包装工程, 2015, 36(15): 135-137.
- [15] 王亮, 施金鑫. 一种防伪图像动态莫尔加密方法[P]. 中国专利: 20120224160. 5, 2012-07-02.
- [16] 郭凌华, 党玲玉, 任龙飞. 一种用于印刷插帧和防伪的动态莫尔纹的制作方法[P]. 中国专利: 201710090269. 7, 2017-02-20.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0039-07

宁夏红果枸杞多糖提取及其 体外抗氧化活性研究

孙玉姣, 侯淑婷, 鱼喆喆, 崔湘怡, 谭梓杉, 戚歆宇, 康雨芳

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为系统研究枸杞多糖各组分的抗氧化活性,本研究采用纤维素柱色谱法分离得到枸杞多糖的 4 个组分(LBP1-4).采用羟自由基清除能力、超氧离子自由基清除能力、二苯代苦味酰基自由基(DPPH)清除能力、还原力、脂质抗氧化能力、ABTS 自由基清除能力等六种不同方法,评价其体外和在真实食品体系中抗氧化活性的差异.研究发现,4 个枸杞多糖组分均具有抗氧化活性,且表现出良好的剂量依赖关系,随着多糖浓度的升高其清除能力增强.其中,羟自由基清除能力测定方法评价显示 LBP4 的抗氧化活性最强;超氧离子自由基清除能力测定方法评价显示 LBP4 的抗氧化活性最强,DPPH 自由基清除能力测定方法评价显示 LBP1 的抗氧化活性最强,还原力测定方法评价显示 LBP2 的抗氧化活性最强,ABTS 自由基清除能力测定方法评价显示 LBP3 的抗氧化活性最强.

关键词:枸杞;多糖;抗氧化活性;脂质抗氧化

中图分类号:TS201 **文献标志码:** A

Study on antioxidant activity of *Lycium barbarum* polysaccharides

SUN Yu-jiao, HOU Shu-ting, YU Zhe-zhe, CUI Xiang-yi,
TAN Zi-shan, QI Xin-yu, KANG Yu-fang

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to study the antioxidant activity of *Lycium barbarum* polysaccharides, four components of *Lycium barbarum* polysaccharides,LBP1-4,were isolated by cellulose column chromatography. The scavenging ability of hydroxyl radical and superoxide ion free radical were used. There were six different methods to evaluate the difference of antioxidant activity in vitro and in real food system,such as scavenging ability,reducing capacity and lipid antioxidant ability of diphenyl bitter acyl radical (DPPH),abts free radical scavenging ability,and so on. It was found that the four components of *Lycium barbarum* polysaccharides had antioxidant activity and showed a good dose-dependent relationship,and the scavenging ability increased with the increase of polysaccharide concentration. The evaluation of hydroxyl radi-

* 收稿日期:2018-07-16

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ3036);陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(116);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-17)

作者简介:孙玉姣(1988—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:糖化学与糖生物学

cal scavenging ability showed that LBP4 had the strongest antioxidant activity. Evaluation of the scavenging ability of superoxide ion free radicals the evaluation of LBP4 showed that the antioxidant activity of LBP1 was the strongest. The determination of reductive power showed that the antioxidant activity of LBP2 was the strongest and the scavenging ability of ABTS was the strongest. The evaluation showed that the antioxidant activity of LBP3 was the highest.

Key words: *Lycium barbarum*; polysaccharides; antioxidation activity; lipid oxidation

0 引言

细胞在正常的代谢和生长过程中会产生一系列活性氧(reactive oxygen species, ROS), 例如超氧阴离子(superoxide anion, $O_2^{\cdot-}$), 羟自由基(hydroxyl radicals, $\cdot OH$)和过氧化氢(hydrogen peroxide, H_2O_2)等. 它们能够破坏脂质、蛋白质和核酸等生物大分子, 导致癌症、糖尿病、神经退行性疾病和组织炎症等许多疾病的发生^[1,2]. 一些食物的变质也与食品中的脂质或者不饱和脂肪酸的氧化有关. 由 ROS 引起的脂质氧化会引起脂类食品营养价值的降低, 不仅造成食物外观受损, 还会增加食品安全的风险. 抗氧化剂可以延缓或者阻止过量自由基和活性氧类物质的形成, 也可以阻止 ROS 同生物大分子发生反应, 保护身体免受 ROS 的损害, 因而对人类身体健康有积极的作用. 许多化学合成的抗氧化剂已经被商品化, 被广泛用于阻止氧化反应和过氧化过程.

目前, 常用的合成抗氧化剂有二丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)、二丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole, BHA)、叔丁基对苯二酚(tert-butylhydroquinone, TBHQ)和没食子酸丙酯(propyl gallate, PG)等. 然而, 越来越多的研究发现一些合成抗氧化剂会对人体的肝、脾、肺等器官产生不利影响, 具有致癌的风险^[3-5]. 因此, 寻找安全性高、无毒副作用和抗氧化性强的天然抗氧化剂受到了人们的广泛关注. 目前开发的天然抗氧化剂有维生素类、酚类、类胡萝卜素类、黄酮类和甾醇类等, 但这些天然抗氧化剂往往耐热性不好, 遇高温容易挥发分解, 导致失去抗氧化能力^[6]. 多糖的结构相对稳定, 并且来源广泛, 无毒副作用, 因此多糖有望成为新型的天然抗氧化剂.

宁夏枸杞主要分布在中国西北地区, 具有滋肾、润肺、补肝、明目之功效, 现有研究表明枸杞多糖具有促进免疫、抗衰老、抗肿瘤、清除自由基等多种生物活性, 是枸杞发挥功效的重要物质基础^[7].

但这些研究多集中在对枸杞粗多糖的活性评价上, 对枸杞多糖各单一组分的活性研究较少, 阻碍了其构效关系的深入研究.

本研究拟在前期枸杞多糖提取纯化等相关研究^[8]基础上, 采用纤维素柱色谱法分离得到枸杞多糖的 4 个单一组分(LBP 1-4), 采用羟自由基清除能力、超氧离子自由基清除能力、二苯代苦味酰基自由基(DPPH)清除能力、还原力、脂质抗氧化能力、ABTS 自由基清除能力等六种不同方法评价其体外抗氧化活性的差异, 为阐明枸杞多糖抗氧化活性的构效关系奠定理论基础, 并对枸杞多糖作为新型天然抗氧化剂的开发利用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

(1)主要材料与试剂: 宁夏红果枸杞, 购于西安万寿路中药材市场; 乙醇; 碳酸氢钠; 葡萄糖; 浓硫酸; 氢氧化钠; 盐酸; 苯酚; 1, 1-二苯基-2-苦基肼(DPPH); 铁氰化钾($K_3Fe(CN)_6$); 三氯乙酸(TCA); 硫代巴比妥酸(TBA); 磷酸氢二钠、磷酸二氢钠; 抗坏血酸(Vc); 甲醇; 三氯化铁($FeCl_3$); 双氧水; 石油醚; 乙醇; ABTS 过硫化钾; 荧光素钠盐; AAPH; 冰醋酸; D-半乳糖; 氯仿; 正丁醇; 硫酸亚铁($FeSO_4$); 水杨酸; 邻苯三酚; 以上试剂均为国产分析纯.

(2)主要仪器: CP 213 电子天平, 奥豪斯仪器(常州)有限公司; UV-2600 系列分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器责任有限公司; 冷冻干燥机, 西安比郎生物科技有限公司; KQ-250DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; THERMO Varioskan Flash 全波长扫描式多功能酶标仪, 赛默飞世尔科技有限公司; RE 52-99 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; BS-100A 自动部分收集器, 上海沪西分析仪器厂有限公司; DEAE-52 型纤维素离子交换柱, 上海三爱思试剂有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 枸杞多糖的提取

将 200 g 枸杞粉浸泡在 1 800 mL 的蒸馏水中,超声预处理 40 min. 在 40 ℃ 放置 6 h 后,过滤,将浸出液浓缩旋转蒸发到体积为 200 mL. 滤渣再溶于 1 800 mL 的蒸馏水中,重复提取一次,浓缩旋转蒸发到体积为 200 mL. 将两次的浓缩液合并. 加入 4 倍体积的 95% (v/w) 乙醇,然后过夜放置于 4 ℃ 环境下醇沉后,溶液于 4 ℃ 离心,收集沉淀,沉淀部分再溶于 100 mL 的蒸馏水中,采用 Sevag 法^[9]除去游离蛋白,将除蛋白后的溶液用玻璃纸在活的自来水下透析 2 天,将透析好的溶液用旋转蒸发仪在 60 ℃ 下浓缩到 200 mL,进行冻干,冻干 12 h 后得枸杞粗多糖 LBP.

1.2.2 枸杞多糖的分离纯化

枸杞多糖(LBP)经 DEAE-52 纤维素离子交换柱层析进行分离^[10],依次用蒸馏水、0.05 mol/L、0.10 mol/L、0.25 mol/L NaHCO₃ 溶液分步洗脱,用自动部分收集仪收集洗脱样品,调节洗脱液流速 1 mL/min,每管收集 10 mL,收集好后用苯酚-硫酸法测糖含量于 490 nm 处隔管测定吸光值,以管数为横坐标,以吸光值为纵坐标,绘制洗脱曲线.

1.2.3 测糖含量

总糖含量的测定采用苯酚-硫酸法^[11]. 以葡萄糖为标准,绘制标准曲线. 将葡萄糖配制成浓度为 0.2 mg/mL 的标准溶液,分别吸取 0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL 和 1.0 mL 于试管中,每管用蒸馏水补到 2.0 mL. 依次加入 50 μ L 的 80% (w/v) 苯酚溶液和 2.5 mL 的浓硫酸. 摇匀后,在室温下放置 20 min,用紫外分光光度计于 490 nm 处测定光吸收值. 用 2 mL 的蒸馏水作为空白对照,同样按不同方法操作. 平行做三份,求出各个浓度吸光度的平均值. 将得到的结果制作标准曲线,横坐标(X)为标准单糖质量,纵坐标(Y)为平均吸光度值(下同),进而得糖含量标准曲线.

样品的总糖含量测定:将枸杞多糖配制成浓度为 2 mg/mL 的溶液,吸取各样品溶液 0.2 mL(平行三份),按以上操作方法测定其吸光度值. 根据回归方程计算各个样品的总糖含量.

1.2.4 体外抗氧化活性试验

(1)羟自由基清除能力的测定

采用水杨酸比色法^[12],取 1 mL 不同浓度的待

测液分别于 10 mL 的试管中,依次加入 1 mL 9 mmol/L FeSO₄ 溶液、1 mL 9 mmol/L 水杨酸-乙醇溶液,最后加入 1 mL 8.8 mmol/L H₂O₂ 启动反应,震荡混匀,于 37 ℃ 下水浴 30 min,冷却,以水作参比在 510 nm 下测定吸光值 A₁,每个样品重复测定 3 次,取平均值.

羟自由基清除率计算按公式(1)进行:

$$\text{羟自由基清除率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:A₁—待测液在 510 nm 下的吸光值;
A₀—以 H₂O 代替待测液在 510 nm 下的吸光值.

(2)超氧离子自由基清除能力的测定^[13]

取 1 mL 不同浓度的待测液,依次加入 3 mL 50 mmol Tris-HCL 缓冲溶液(pH=8.2),30 ℃ 水浴 20 min,冷却,加入 3 mL 7 mmol/L 的邻苯三酚溶液,震荡混匀,反应 3 min,加入 1 mL 浓盐酸终止反应,在 320 nm 下测定吸光值 A₁,每个样品重复测定 3 次,取平均值.

超氧自由基清除率计算按公式(2)进行:

$$\text{超氧自由基清除率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中:A₁—待测液在 320 nm 下的吸光值;
A₀—以 H₂O 代替待测液在 320 nm 下的吸光值.

(3)DPPH 自由基清除能力的测定^[14]

取 1 mL 0.2 mmol/L DPPH 乙醇溶液于 10 mL 具塞试管中,加入 1 mL 不同浓度的待测样液,震荡均匀,室温下避光反应 30 min,在 517 nm 下测定吸光值 A₁,每个样品重复测定 3 次,取平均值.

DPPH 清除率计算按公式(3)进行:

$$\text{DPPH 清除率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中:A₁—待测液在 517 nm 下的吸光值;
A₀—以 H₂O 代替待测液在 517 nm 下的吸光值.

(4)还原力的测定^[15]

将不同浓度的样品溶液 1 mL 置于比色管中,加入 1 mL 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH=6.6)和 0.125 mL 的 1% (w/v) 的铁氰化钾,在 50 ℃ 下反应 20 min,反应结束后,加入 0.125 mL 的 10% (w/v) 的三氯乙酸(TCA)终止反应,最后加入 1.5 mL 的 0.1% (w/v) FeCl₃ 显色,摇匀后,于 700 nm 处测定吸光值. 空白参比为蒸馏水代替样品溶液,Vc 作为对照组. 吸光值越强表明寡糖的还原能力越强.

(5)脂质抗氧化^[16]

取 0.4 mL 10% 蛋黄,加入 50 μL 不同浓度样品溶液,再加入 50 μL 40 mmol/L AAPH,混匀,37 ℃ 温浴 1 h,再加入 1 mL 10% TCA(三氯乙酸),1 mL 0.67% TBA(硫代巴比妥酸),50 μL 2 mol/L 盐酸,2 mL 0.1 mol/L PBS(pH=7.4),混匀,沸水浴 15 min,立即放入冰水浴,冷却,5 000 转离心 10 min,取上清液,于 532 nm 处测吸光值 A₁,每个样品重复测定 3 次,取平均值。

脂质抗氧化能力计算按公式(4)进行:

脂质抗氧化能力(%) = $\frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$ (4)

式(4)中:A₁—待测液在 532 nm 下的吸光值;
A₀—以 H₂O 代替待测液在 532 nm 下的吸光值。

(6)ABTS 自由基清除能力测定

参照 Marcin 等^[17]改进后进行实验:以去离子水将 ABTS 自由基和过硫酸钾分别溶解 14 mmol/L 和 4.9 mmol/L,等体积混合,在室温避光条件下静置。测定时,将 ABTS 自由基储备液以 0.1 mol/L PBS 溶液(pH=7)稀释,使其在 734 nm 处吸光度达 0.70,形成 ABTS 自由基测定液。测定时将 200 uL ABTS 自由基测定液和 50 uL 不同浓度待测液加入到 96 孔板中,振荡 30 s,测定反应 20 min 后于 734 nm 处的吸光值 A₁,以 PBS 为空白对照代替样品测量 A₀。ABTS 自由基清除率计算按公式(5)进行:

ABTS 自由基清除率(%) = $\frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$ (5)

式(5)中:A₁—待测液在 734 nm 下的吸光值;
A₀—以 H₂O 代替待测液在 734 nm 下的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 枸杞多糖洗脱曲线

用蒸馏水、0.05 mol/L、0.10 mol/L、0.25 mol/L NaHCO₃ 溶液分步洗脱,用自动部分收集仪收集洗脱样品,用苯酚-硫酸法分析,得图 1 所示洗脱曲线,得对应四个组分:LBP1、LBP2、LBP3、LBP4。

将所得各组分糖溶液冷冻干燥得到多糖组分,多糖得率计算按公式(6)进行:

多糖得率(%) = $\frac{m}{m_0} \times 100\%$ (6)

式(6)中:m—枸杞多糖 LBP1-4 各组分质量;
m₀—枸杞多糖 LBP 上样量。

计算得各枸杞多糖组分得率分别为 0.012%、0.008%、0.007% 和 0.015%。

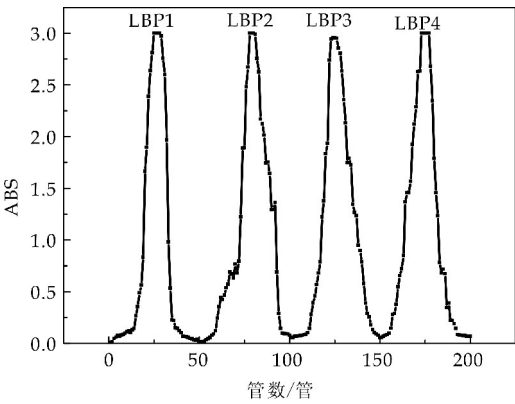


图 1 枸杞多糖洗脱曲线

2.2 枸杞多糖糖含量测定

图 2 为通过苯酚-硫酸法测得葡萄糖含量标准曲线,所得标准曲线对应方程为 Y=10.57X+0.041 7,R²=0.999 3,在 0~0.20 mg 内线性关系良好。

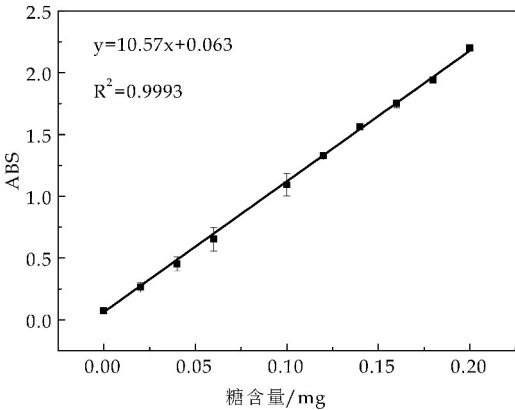


图 2 苯酚-硫酸法测糖含量标准曲线

将枸杞多糖测得吸光值代入上述方程计算得各组分糖含量如表 1 所示。

表 1 枸杞多糖各组分糖含量

多糖种类	LBP1	LBP2	LBP3	LBP4
含糖量 /mg(w/w)	74.06±0.45	86.83±1.12	72.31±0.73	84.42±0.97

2.3 枸杞多糖体外抗氧化

2.3.1 羟自由基清除能力的测定

由图 3 可知,枸杞多糖有显著的清除羟基自由基的能力,且表现出良好的剂量依赖关系。随着质量浓度的升高其清除能力增强,且羟基自由基清除效果增强,当多糖浓度达到 3 mg/mL 时,LBP1 对羟基自由基清除率达 65.81±1.31%,LBP2 对羟基自由基清除率达 77.13±1.14%,LBP3 对羟基自由基清除率达 76.50±0.92%,LBP4 对羟基自由基清除率达 74.15±0.89%,VC 对羟基自由基清除率达 62.58±0.44%。结合表 2 半数有效抑制浓度(IC₅₀)分析可知,四种多糖羟自由基清除能力

与 VC 比较,其能力由强到弱为 LBP4>LBP3>LBP1>LBP2>VC.

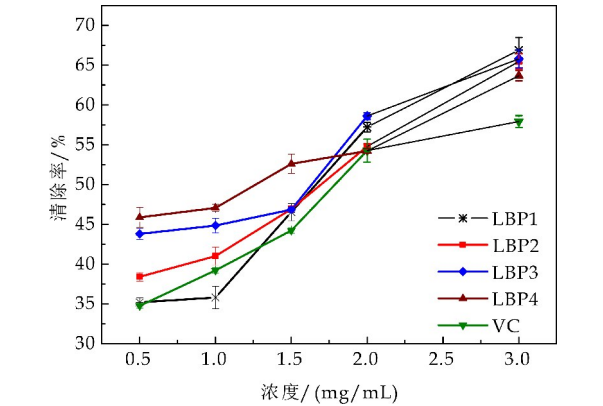


图 3 羟自由基清除能力评价

表 2 羟自由基清除半数有效抑制浓度					
枸杞多糖	vc	LBP1	LBP2	LBP3	LBP4
IC50	1.99±0.13 *	1.63±0.08 *	1.67±0.07 *	1.52±0.10 *	1.41±0.04 *

* 代表有显著性差异 ($p<0.05$)

2.3.2 超氧离子自由基清除能力的测定

由图 4 可知,枸杞多糖有显著的清除超氧离子自由基的能力,且表现出较好的剂量依赖关系.随着质量浓度的升高其清除能力增强,超氧离子自由基清除效果增强.当多糖浓度达到 3 mg/mL 时,LBP1 对超氧离子自由基清除率达 60.14±1.13%,LBP2 对超氧离子自由基清除率达 76.27±0.85%,LBP3 对超氧离子自由基清除率达 64.51±0.95%,LBP4 对超氧离子自由基清除率达 85.13±1.55%,结合表 3 半数有效抑制浓度(IC50)分析可知,四种多糖超氧离子自由基清除能力与 VC 比较,其能力由强到弱为:LBP4>VC>LBP2>LBP3>LBP1.

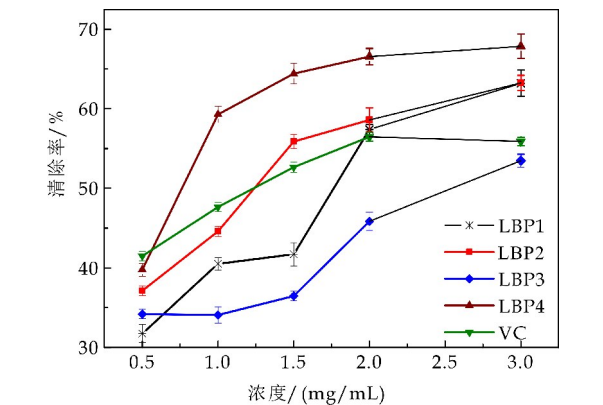


图 4 超氧离子自由基清除能力评价

表 3 超氧离子自由基清除半数有效抑制浓度					
枸杞多糖	vc	LBP1	LBP2	LBP3	LBP4
IC50	0.66±0.08 *	1.81±0.12 *	0.78±0.09 *	1.52±0.15 *	1.41±0.11 *

* 代表有显著性差异 ($p<0.05$)

2.3.3 DPPH 自由基清除能力的测定

由图 5 可知,枸杞多糖对 DPPH 自由基有较

好的清除能力,且表现出良好的剂量依赖关系.随着质量浓度的升高其清除能力增强.当多糖浓度达到 3 mg/mL 时,LBP1 对 DPPH 自由基清除率达 80.41±2.14%,LBP2 对 DPPH 自由基清除率达 50.13±1.58%,LBP3 对 DPPH 自由基清除率达 51.85±1.02%,LBP4 对 DPPH 自由基清除率达 52.29±0.78%. VC 对 DPPH 自由基清除率达 94.92±0.34%,结合表 4 半数有效抑制浓度(IC50)分析可知,四种多糖对 DPPH 自由基清除能力与 VC 比较,其能力由强到弱为:VC>LBP1>LBP3>LBP2>LBP4.

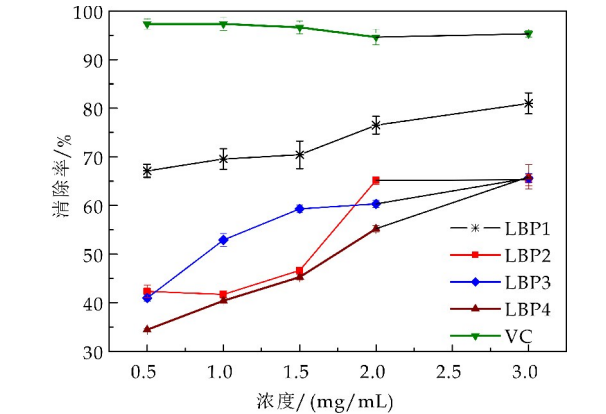


图 5 DPPH 自由基清除能力评价

表 4 DPPH 自由基清除半数有效抑制浓度					
枸杞多糖	vc	LBP1	LBP2	LBP3	LBP4
IC50	0	0.13±0.05 *	2.53±0.21 *	2.47±0.19 *	2.96±0.32 *

* 代表有显著性差异 ($p<0.05$)

2.3.4 还原力的测定

由图 6 可知,枸杞多糖有一定还原力,且 LBP2 表现出较好的质量依赖性,当多糖浓度达到 3 mg/mL 时,其还原力与 VC 近似,此时 LBP1、LBP2、LBP3、LBP4、VC 吸光值分别为 0.135±0.34,2.946±2.41,0.909±0.78,1.433±1.13,2.896±2.87.

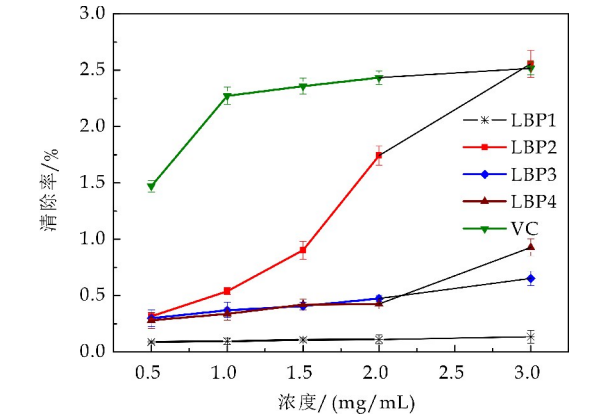


图 6 还原力评价

2.3.5 脂质抗氧化能力的测定

由图 7 可知,枸杞多糖有良好的鸡蛋脂质抗氧化,且表现出良好的剂量依赖关系.随着质量浓度的升高其清除能力增强,当多糖浓度达 2 mg/mL 时,LBP1 对鸡蛋脂质氧化物清除率达 $61.6\% \pm 1.55\%$,LBP2 对鸡蛋脂质氧化物清除率达 $61.0\% \pm 2.15\%$,LBP3 对鸡蛋脂质氧化物清除率达 $65.87\% \pm 1.46\%$,LBP4 对鸡蛋脂质氧化物清除率达 $62.85\% \pm 1.57\%$,四组分对鸡蛋脂质氧化物清除能力相近.

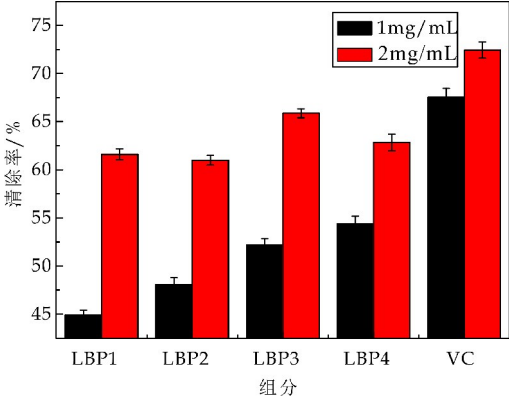
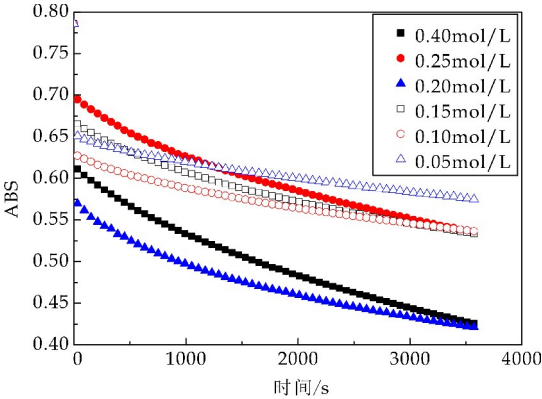


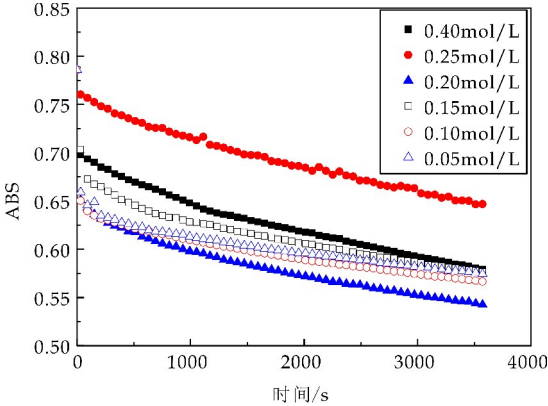
图 7 脂质抗氧化清除能力评价

2.3.6 ABTS 自由基清除能力测定

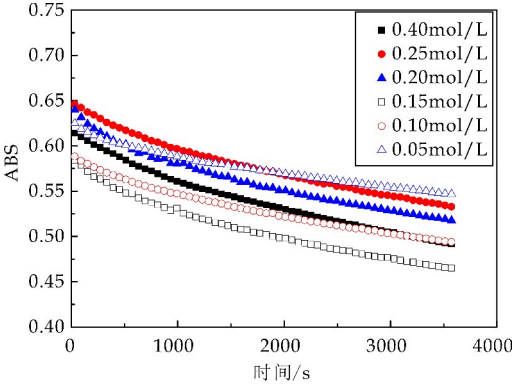
由图 8 可知,枸杞多糖对 ABTS 自由基有良好的清除能力.随着时间推进,溶液体系吸光值显著下降,表明枸杞多糖对 ABTS 自由基有一定清除能力,且随着浓度加大其清除能力明显增强;当 LBP1 浓度达 0.4 mol/L 时,其在 60 min 时对 ABTS 清除率可达 56.1%;当 LBP2 浓度达 0.4 mol/L 时,其在 60 min 时对 ABTS 清除率可达 62.7%;当 LBP3 浓度达 0.4 mol/L 时,其在 60 min 时对 ABTS 清除率可达 63.2%;当 LBP4 浓度达 0.4 mol/L 时,其在 60 min 时对 ABTS 清除率可达 52.9%,四个组分 ABTS 自由基清除能力相近.四组分纵向对比发现 LBP3 对 ABTS 自由基清除能力最强.



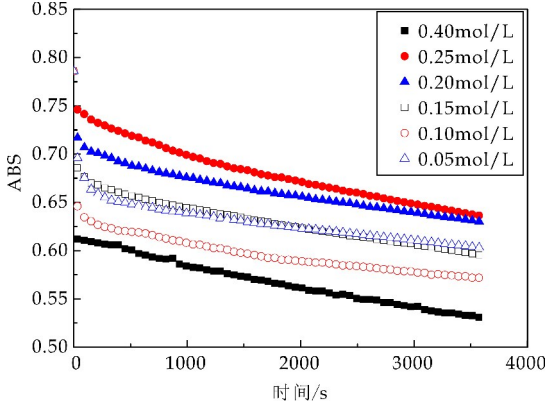
(a)LBP1 ABTS 自由基清除能力评价



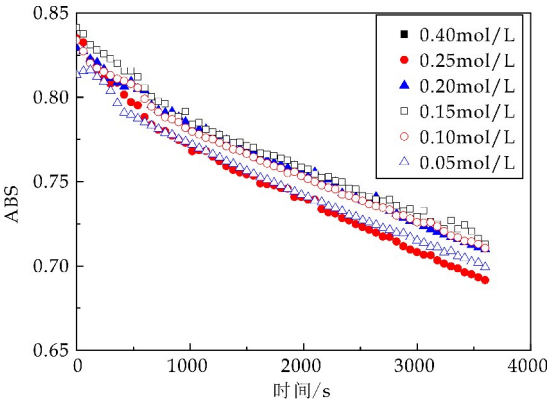
(b)LBP2 ABTS 自由基清除能力评价



(c)LBP3 ABTS 自由基清除能力评价



(d)LBP4 ABTS 自由基清除能力评价



(e)VC ABTS 自由基清除能力评价

图 8 ABTS 自由基清除能力评价

3 结论

细胞在正常的代谢和生长过程中产生的一系列活性氧(reactive oxygen species, ROS),如超氧阴离子(superoxide anion, $\cdot\text{O}^{2-}$)、羟自由基(hydroxyl radicals, $\cdot\text{OH}$)和过氧化氢(hydrogen peroxide, H_2O_2)等是毒性很强的自由基,能诱导膜系统的氧化损伤,会使膜的通透性增加,从而对细胞造成损伤。近年来,天然抗氧化物质的研究开发成为热点,目前,从中药材提取活性多糖、黄酮、多酚类、维生素类等成分来清除氧自由基,抑制氧化应激受到广泛关注^[18,19]。

本文通过评估枸杞多糖对 $\cdot\text{O}^{2-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、DPPH 和 ABTS 自由基的清除能力以及枸杞多糖的还原能力和脂质抗氧化活性,考察了 4 个枸杞多糖组分的抗氧化活性。研究结果表明,4 个枸杞多糖组分对 $\cdot\text{O}^{2-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、DPPH 和 ABTS 自由基有较好的清除能力,同时具有较好的还原能力与脂质抗氧化活性,有望被开发成天然抗氧化剂应用于食品与医药领域。相比于黄芪多糖、山药多糖、海带多糖等其他药食同源多糖,枸杞多糖表现出优越的抗氧化活性,常与其他具有抗氧化的多糖复合配伍,产生正协同效应,提高抗氧化活性^[20-22]。综上所述,鉴于枸杞多糖良好的抗氧化活性,后续研究将集中于其在更多真实食品体系的抗氧化能力评价,为枸杞多糖的深入开发利用提供理论依据。

参考文献

[1] Wentao X, Fang Z, Yunbo L, et al. Antioxidant activity of a water-soluble polysaccharide purified from *Pteridium aquilinum*[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(2): 217-222.

[2] Daihui Z, Hongxin W, Zhaoming Xia, et al. Partial characterization, antioxidant and antitumor activities of three sulfated polysaccharides purified from *Bullacta exarata* [J]. Journal of Functional Foods, 2012, 4(4): 784-792.

[3] 吴小梅, 袁联群, 孙迎新. 气相色谱法测定植物油中的抗氧化剂 BHA、BHT 与 TBHQ 及不确定度评定[J]. 农产品加工学刊, 2012(11): 154-156.

[4] 李银聪, 阚建全, 柳中. 食品抗氧化剂作用机理及天然抗氧化剂[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(2): 24-26.

[5] 刘立群, 喻倩倩, 刘毅, 等. 天然抗氧化剂作用机理及在肉类制品中的应用研究进展[J]. 肉类研究, 2017, 31(6): 45-50.

[6] 刘荣, 郑旭煦, 殷钟意. 天然抗氧化剂在植物油脂中的应

用研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2015, 32(10): 43-47.

[7] 陈亮, 张炜, 陈元涛, 等. 响应曲面法优化黑果枸杞多糖的超声提取工艺[J]. 食品科技, 2015, 40(1): 220-227.

[8] 魏永祥, 商希礼. 枸杞多糖的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 38(11): 5 834-5 836.

[9] Sevag, Lackmand B, Smolens J. The isolation of the components of streptococcal nucleoproteins in serologically active form[J]. Biochemistry, 1938(124): 425-436.

[10] 董文霞, 刘萍, 张京声, 等. DEAE-52 纤维素静态法分离纯化桦褐孔菌多糖的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 154-156.

[11] Os M, Gilleska B, Hamiltonj K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. Analytical Chemistry, 1956, 28(3): 350-356.

[12] Perumal Siddhuraju, Klaus Becker. The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) seed extracts[J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 10-19.

[13] 张改平, 杨建雄, 朱玉安, 等. 紫草提取物的体外抗氧化活性研究[J]. 武汉植物学研究, 2007, 25(5): 490-493.

[14] Monika A, Olszewska, Piotr Miche. Activity-guided isolation and identification of free radical-scavenging components from various leaf extracts of *Sorbus aria* (L.) Crantz[J]. Natural Product Research, 2012(3): 243-254.

[15] 周宁, 赵晓璐, 屈潇毅, 等. 超声辅助提取甘蓝叶总黄酮与还原力的测定[J]. 应用化工, 2016, 45(10): 1 883-1 886, 1 890.

[16] 陈煜, 夏梓堃, 郭俏, 等. 火龙果籽白蛋白提取工艺及抗氧化能力研究[J]. 药物生物技术, 2017, 24(4): 315-320.

[17] Marcin O, Radosław K, Przemysław M, et al. Comparison of antioxidant activities of fractionated extracts from seedlings and herb of *Chelidonium majus* using DPPH, ABTS and FRAP methods[J]. Herba Polonica, 2016, 62(4): 22-38.

[18] 张艳军, 杨途熙, 魏安智, 等. 花椒果皮中总黄酮与多酚的积累及其抗氧化活性研究[J]. 西北植物学报, 2013, 33(3): 620-625.

[19] 申利红, 王建森, 李雅, 等. 植物多糖的研究及应用进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(2): 349-352.

[20] 胡建燃, 李平, 秦路鹏, 等. 恒山黄芪和宁夏枸杞的多糖体外抗氧化活性比较研究[J]. 西北植物学报, 2016, 36(8): 1 648-1 653.

[21] 王远辉, 余晓宇. 铁棍山药多糖纯化及抗氧化活性[J]. 食品科技, 2018, 43(3): 165-172, 180.

[22] 赵佩佩, 王加祥, 齐君, 等. 几种海藻多糖的提取、成分分析及抗氧化活性比较[J]. 食品工业, 2017, 38(11): 144-148.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0046-05

茶多酚凝胶在大豆油中的抗氧化研究

朱振宝, 朵静雯, 易建华

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:油脂易发生氧化酸败,为了防止其氧化最常见的方法是加入抗氧化剂.本文以过氧化值(POV)、共轭二烯值(CDV)、硫代巴比妥酸值(TBRAS)、茴香胺值(p-AV)和酸价(AV)为指标,研究了单独使用 BHA 以及将水溶性茶多酚以凝胶的形式加入大豆油中,在 $(55\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 烘箱加速氧化下贮存稳定性的影响.研究表明,在单独使用 BHA 和茶多酚凝胶作为抗氧化剂时,对大豆油都有抗氧化性.对于相同水平的两种抗氧化剂,抗氧化效果排序为: $450\text{ ppmTP}>450\text{ ppmBHA}$, $150\text{ ppmTP}>150\text{ ppmBHA}$;对于不同水平的同种抗氧化剂,抗氧化效果排序为: $150\text{ ppmTP}>450\text{ ppmTP}$, $450\text{ ppmBHA}>150\text{ ppmBHA}$.

关键词:天然抗氧化剂;茶多酚;凝胶;BHA;大豆油

中图分类号:TS202.3 **文献标志码:**A

Study on antioxidation of tea polyphenols gel in soybean oil

ZHU Zhen-bao, DUO Jing-wen, YI Jian-hua

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Oil is prone to oxidative rancidity, and the most common way to prevent its oxidation is to add antioxidants. BHA and tea polyphenols are two common synthetic and natural antioxidants. In this paper, the values of peroxide (POV), conjugated diene (CDV), thiobarbituric acid (TBRAS), p-anisidine value (p-AV) and acid value (AV) are used as oxidation indexes. The use of BHA alone and the addition of water-soluble tea polyphenols in the form of gels to soybean oil was studied, and the effect of storage stability was accelerated by an oven at $(55\pm 1)^{\circ}\text{C}$. The results of the study showed that when BHA and tea polyphenols gels were used alone as antioxidants, they all had certain antioxidant properties against soybean oil. For the same level of the two antioxidants, the antioxidant effect was ranked as $450\text{ ppmTP}>450\text{ ppmBHA}$, $150\text{ ppmTP}>150\text{ ppmBHA}$; for the same level of the same antioxidant, the antioxidant effect was ranked as follows: $150\text{ ppmTP}>450\text{ ppmTP}$, $450\text{ ppmBHA}>150\text{ ppmBHA}$.

Key words: natural antioxidants; tea polyphenols; Gel; BHA; soybean oil

* 收稿日期:2018-05-11
基金项目:国家自然科学基金项目(31671888)
作者简介:朱振宝(1971—),男,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能食品与人类营养

0 引言

油脂氧化变质一直都是食品工业中的重要问题,常见的油脂尤其是植物油脂的不饱和程度大于动物油脂,会在加工和储藏过程中很容易发生自动氧化.油脂的氧化产物不稳定会分解产生醛、酮、酸、烃、呋喃等物质,还有少量含有多基团的小分子如羟基醛、酮基醛、酮基羟基醛、酮基环氧基醛等物质并且产生不良气味^[1],并降低了其食用和营养价值.为延缓油脂氧化变质,通常在油脂中加入抗氧化剂,如 BHA(丁基羟基茴香醚),BHT(二丁基羟基甲苯),TBHQ(叔丁基对苯二酚)都是具有良好的抗氧化效果^[2].这些工业合成的抗氧化剂生产便捷,成本低,抗氧化效果显著,但是都有潜在的安全问题^[3].为了顺应消费者绿色消费观念,天然的抗氧化剂具有很大的潜在市场,天然抗氧化剂因其无毒无害无副作用等优点越来越受到青睐^[4].

茶多酚是从茶叶中提取出来的一种多酚类化合物,具有很强的清除自由基的能力,是一种理想的天然抗氧化剂.在绿茶多酚中抗氧化能力最强的是其中的儿茶素类,其中以儿茶素(EGCG)的抗氧化能力最强^[5].茶多酚的酚羟基基团决定了其有很好的水溶性,这一特性限制了茶多酚在油脂行业中的应用,不能直接应用于油脂中,目前所用的脂溶性茶多酚都是经过改性获得,主要是通过分子修饰,乳化,利用溶剂等方法将水溶性茶多酚添加在油脂中^[6-8].生产出抗氧化效果优良,安全无毒的新型天然抗氧化剂,也是油脂行业研究的难点和热点.

本文现在提出一种方法,以水溶性茶多酚和聚甘油蓖麻醇酯为材料,制备出一种含茶多酚的凝胶剂分散到植物油中,研究其抗氧化性能,旨在为天然油脂抗氧化剂开发利用及食用油脂的加工、贮存等方面提供依据.

1 材料和方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料与试剂

市售食用大豆油;茶多酚:pg-eg-50c;BHA:4-叔丁基茴香醚;PGPR:聚甘油蓖麻醇酯;纯水;娃哈哈矿泉水;对甲氧基苯胺,冰乙酸,正丁醇,2-硫代巴比妥酸等试剂均为分析纯.

1.1.2 常用仪器

鼓风干燥箱:上海恒科学仪器有限公司;电子

天平:梅特勒托利多 ME104;电动搅拌机:IKA RW 20 德国;台式高速离心机:H1850;紫外可见分光光度计:UV759S.

1.2 实验方法

1.2.1 制备茶多酚凝胶分散体

将茶多酚配成浓度不同的水溶液按比例与乳化剂 PGPR 混合并在室温下搅拌至形成褐色透明的胶状物质,将此胶装物质分别以 ppm 级别的单位加入市售的大豆油中,搅拌均匀至油样澄清透明.

1.2.2 烘箱实验

采用烘箱加速氧化法,称取 100 g 含茶多酚和 BHA 的油样分别装在统一大小的棕色瓶中,放入 55±1 °C 的烘箱中加速氧化,每隔两天测定油脂的不氧化指标.

1.2.3 过氧化值

按照 Shantha 等^[9]的方法进行.分别制备两种离子溶液:(1)4 g 氯化钡二水合物溶于 50 mL 水中;(2)0.5 g 硫酸亚铁溶解在 50 mL 水中,将离子溶液(1)缓慢加入离子溶液(2)中,搅拌直至溶解;最后在混合溶液中加入 10 mol/L 的 2 mL 盐酸,过滤沉淀,得到清澈的铁离子.储存在棕色瓶中;30 g 硫酸氢铵溶解在水中并定容至 100 mL.

称取 0.01~0.3 g 样品用 9.8 ml 氯仿-甲醇(7:3,v/v)溶解并漩涡振荡 2~4 s.加入 50 uL 硫氰酸铵,漩涡振荡 2~4 s,再加入亚铁离子并漩涡 2~4 s,在室温下孵化 5 min 后,在 500 nm 处用分光光度计测定样品吸光度,所有样品的测量在柔光下进行,10 min 内完成.

过氧化值按照公式(1)计算:

$$PV = \frac{(A_s - A_b) \times m}{55.84 \times m_0 \times 2} \tag{1}$$

式(1)中: A_s 为样品的吸光度, A_b 为空白对照的吸光度, m_0 为样品的质量, m 为 41.52 是从标准曲线获得的值,55.84 为铁的原子量.

1.2.4 共轭二烯值

参照 Moosavi 等^[10]的方法进行测定.将样品用正己烷稀释至 1:600,用分光光度法在 234 nm 处测定样品吸光度(消光系数 29 000 L/mol 来量化共轭二烯的浓度),以 HPLC 级正己烷作空白.

1.2.5 硫代巴比妥酸值

根据 Uluata 和 Ozdemir^[11]所描述的方法有所改动,测定巴比妥酸值.将 0.05~0.20 g 样品称量至 25 mL 容量瓶中,溶解在少量正丁醇中并补足

标记.取 5.0 mL 该混合物转移到干燥的试管中,向其加入新鲜的 5 mL 巴巴妥溶液(200 mg 溶解在 100 mL 正丁醇中).试剂混合并在 95 ℃ 的水浴锅中加热 2 h 后在 532 nm 处测量吸光度.用 1,1,3,3-四乙氧基丙烷用作标准,因为它是丙二醛的前体.

1.2.6 酸价

按照 Rao 等^[12]的方法测定油脂酸价.用 0.05 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液滴定预先用乙醚-乙醇(2:1)溶解的含酚酞指示剂的花生油(4 g),滴定终点是酚酞的粉红色至少持续 30 s.酸价计算如公式(2)所示:

$$\text{酸价}/(\text{mg KOH/g}) = (V \times C \times 56.1)/m \quad (2)$$

式(2)中: V 为滴定所消耗的氢氧化钾体积,mL; C 为氢氧化钾浓度,mol/L;56.1为氢氧化钾摩尔质量,g/mol.

1.2.7 茴香胺值

按照 Mohdaly 等^[13]描述的方法,该方法基于分光光度测定油中醛类化合物与对茴香胺反应形成的产物.

称取油样品(0.5~2.0 g)溶解于 250 mL 异辛烷中,取 5 mL 上述混合物与 1 mL 0.25% 对甲氧基苯胺溶液混合,10 min 后用分光光度计在 350 nm 下读取吸光度.

1.2.8 数据处理

所有指标都重复测 3 次,用 Excel 和 Origin-Pro9 对实验数据进行处理.

2 结果与讨论

2.1 两种抗氧化剂对加速氧化大豆油的过氧化值的影响

含不同抗氧化剂 BHA 和茶多酚的大豆油在烘箱实验 10 天的过氧化值变化如图 1 所示.由图 1 可知,随着烘箱氧化时间的延长,空白油样的过氧化值随氧化时间的延长明显增大,添加的抗氧化剂 BHA 和茶多酚(TP)都能明显降低过氧化值,对于同一添加水平的两种抗氧化剂来说,茶多酚比起 BHA 能明显降低过氧化值,但是不同添加量的茶多酚来说,低浓度的过氧化值较低,并且两种添加水平的茶多酚抗氧化效果高于 BHA;而 BHA 浓度越大抗氧化效果越好,因为油中本身含有抗氧化剂 TBHQ,并且有研究表明,100 mg/kg TBHQ 和 100 mg/kg BHA 的联合使用相比于 200 mg/kg TBHQ 和 200 mg/kg BHA 单独使用更能提高产

品的氧化稳定性^[14].另外,姚云游等^[15]实验表明 200 mg/kg 茶多酚在一级压榨油中也有一定的抗氧化性,所以茶多酚相较于 BHA 有较高的抗氧化活性,且添加浓度越小,大豆油在氧化中产生过氧化值越小.

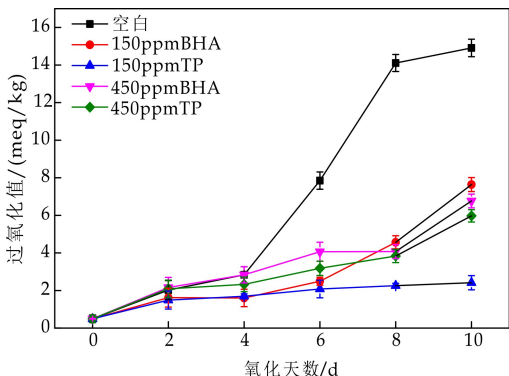


图 1 含不同抗氧化剂的大豆油的过氧化值的变化

2.2 两种抗氧化剂对加速氧化大豆油的共轭二烯值的影响

油脂中的不饱和脂肪酸被氧化产生的中间产物不稳定,进一步降解形成二级氧化产物,如共轭二烯与共轭三烯等,继而被氧化成为醛、酮类等物质^[16].共轭二烯值是不饱和脂肪酸氧化过程中产生的共轭双键的多少,是衡量油脂氧化初级产物的一个重要氧化指标.图 2 为烘箱实验中含两种抗氧化剂的大豆油的共轭二烯值的测定结果.

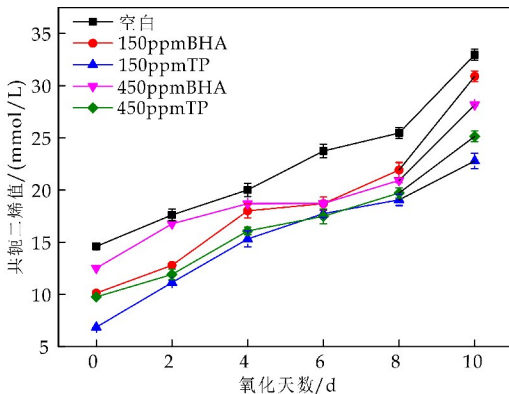


图 2 含不同抗氧化剂的大豆油的共轭二烯值的变化

由图 2 可知,添加不同抗氧化剂的大豆油中,共轭二烯值随着氧化时间的延长有所增加,这是因为多不饱和脂肪酸在形成氢过氧化物的过程中会伴随着双键的重排过程,从而形成共轭二烯^[17].添加茶多酚的样品产生的共轭二烯酸明显低于添加了 BHA 的样品,说明茶多酚比 BHA 能明显抑制共轭双键的形成.添加了 150 ppm 茶多酚的油样

产生的共轭二烯值低于添加了 450 ppm 茶多酚的油样,可能在高温下,茶多酚的添加量增大很可能产生了促氧化的作用,生育酚本身存在于植物油脂中,并且也是一种天然的抗氧化剂,研究表明当 α -生育酚添加量高于最适添加量后,随着 α -生育酚添加量升高,氧化速率常数会逐渐增大直至大于空白样的氧化速率常数,表明 α -生育酚的抗氧化效能不断减弱直至出现促氧化现象^[18]. 生育酚具有能够产生酚氧基的结构,可以阻断脂质链式反应^[19],与茶多酚抗氧化机理类似. 添加 150 ppmBHA 的样品抑制共轭二烯值的效果不如添加了 450 ppmBHA 的油样,所以茶多酚能有效抑制初级产物的产生.

2.3 两种抗氧化剂对大豆油中的硫代巴比妥酸值的影响

巴比妥酸值是衡量油脂氧化中次级氧化产物的一项指标. 油脂在氧化过程中会产生许多醛类,可与硫代巴比妥酸产生有色复合物,硫代巴比妥酸值可以反应油脂的氧化程度^[20].

图 3 表示添加不同抗氧化剂对大豆油中硫代巴比妥酸值的影响. 两种抗氧化剂以及不同添加量都明显低于空白对照,说明 BHA 和茶多酚都能明显降低硫代巴比妥酸值. 对于两种添加水平的茶多酚的油样来说,添加量为 450 ppm 产生的巴比妥酸值稍高于添加 150 ppm 的,但两种添加水平都比 BHA 能有效抑制硫代巴比妥酸值的生成. 研究表明,在大豆色拉油中,100 ppm 茶多酚的抗氧因子高于 BHA,活性氧试验也从侧面表明茶多酚抗氧化活性较高^[21].

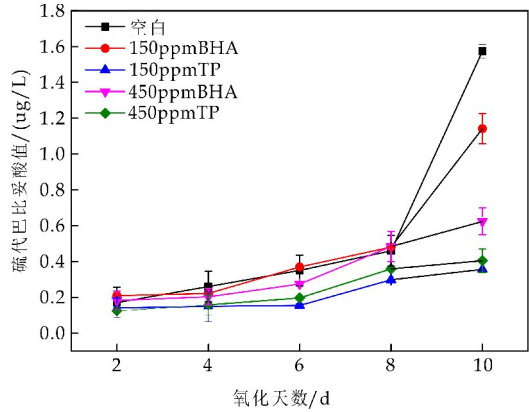


图 3 含不同抗氧化剂的大豆油的硫代巴比妥酸值的变化

2.4 两种抗氧化剂对大豆油中茴香胺值的影响

茴香胺值是表示油脂氧化中产生的醛类化合物的多少,特别是不饱和醛类(α -不饱和醛, β -不饱

和醛). 醛类化合物是油脂在氧化时不饱和脂肪酸分解产生的一类化合物,代表的是次级氧化产物,茴香胺数值大表明油脂氧化变质严重^[22].

由图 4 可以看出,添加抗氧化剂的油样和空白油样的茴香胺值都是随着氧化时间的延长而上升,表明油脂在加速氧化过程中,油脂氧化产生的氢过氧化物分解,生成醛酮类物质,氧化时间越长,油脂变质越严重,茴香胺值也逐渐上升. 茴香胺值的变化与油脂的储藏时间温度密切相关,原因是只有油脂氧化达到一定程度,产生醛、酮类小分子物质时,才会表现出茴香胺值的变化^[23]. 并且茶多酚抑制茴香胺值的效果优于 BHA,两种水平的 BHA 来说,浓度越高,茴香胺值越小,但是对于茶多酚来说,150 ppm 抑制茴香胺的效果稍优于 450 ppm,茴香胺值大于 10 表示油脂以及严重氧化腐败,茶多酚能更好的抑制油脂次级氧化产物的产生.

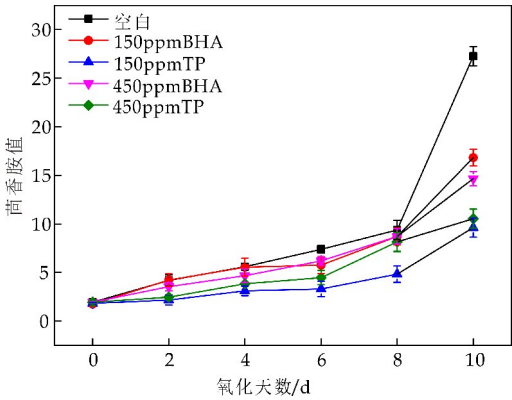


图 4 含不同抗氧化剂的大豆油的茴香胺值的变化

2.5 两种抗氧化剂对大豆油中酸价的影响

酸价反应的是油样中含游离脂肪酸的多少,油脂因为高温和水分等其他氧化因素的存在,会发生水解,产生脂肪酸分子和甘油分子,导致油脂酸败,产生游离脂肪酸,尤其是小分子脂肪酸会产生不良气味^[24].

图 5 反应的是含不同添加水平的抗氧化剂的大豆油在烘箱实验中油脂酸价的变化情况. 含不同抗氧化剂的酸值都是随着氧化时间的增大呈现上升的趋势. 空白油样的酸价明显上升,而两种水平的 BHA 的酸价值比较接近,含不同水平茶多酚油样的酸价也是逐渐上升,并且低于 BHA,所有添加茶多酚也能有效的抑制大豆油的酸价. 徐健飞等^[25]实验表明在 $80 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下,不同含量抗氧化剂对油品的酸价影响不大,各油样的酸价只与氧含量的高低有关,形成浮动变化.

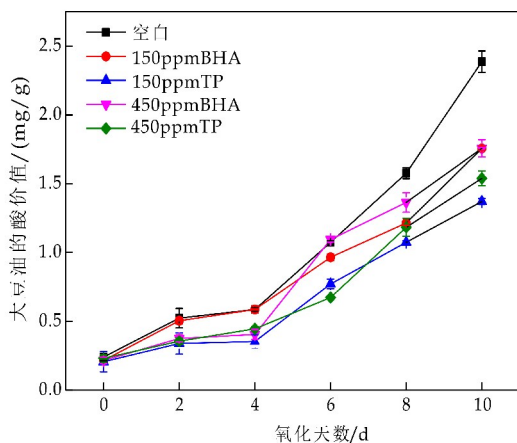


图 5 含不同抗氧化剂的大豆油的酸价的变化

3 结论

添加抗氧化剂茶多酚,BHA 都能抑制大豆油的氧化,以凝胶的形式将水溶性茶多酚加入大豆油中,能有效抑制大豆油的氧化酸败,并且同水平添加量的茶多酚的抗氧化效果优于 BHA,不同浓度的同种抗氧化剂对大豆油的抗氧化效果不同,450 ppmBHA 抗氧化效果优于 150 ppm,而 150 ppm 茶多酚凝胶的抗氧化效果要优于 450 ppm,其原因有待进一步研究.未来可以对此茶多酚凝胶进行优化实验,和其他抗氧化效果较好的抗氧化剂做比较研究.茶多酚可作为一种天然有效的抗氧化剂应用于油脂中,具有广阔的前景.

参考文献

- [1] 吴晓霞,李建科.两种天然抗氧化剂对食用油脂抗氧化效果研究[J].食品研究与开发,2017,38(18):21-25.
- [2] 王 蒙,张丽霞,黄纪念,等.高温下芝麻林素对大豆油的抗氧化活性研究[J].中国粮油学报,2016,31(6):112-116.
- [3] Pan Y,Liang Y,Wang H,et al. Antioxidant activities of several Chinese medicine herbs [J]. Food Chemistry, 2004,88(3):347-350.
- [4] 梁 云.几种天然抗氧化剂抗氧化性能比较研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [5] 高玉萍,唐德松,龚淑英.茶提取物抗氧化活性与茶多酚、儿茶素关系探究[J].中国食品学报,2013,13(6):40-47.
- [6] 应 乐,蒋晓翠,姚 波,等.脂溶性茶多酚抗氧化性能的研究及应用[J].中国食品添加剂,2012(S1):110-117.

- [7] 申 雷,章建浩,靳国锋.硬脂酰氯改性对茶多酚抗油脂氧化性能的影响[J].食品工业科技,2012,33(8):159-163.
- [8] 朱 媛,张雪松,黄小忠.脂溶性茶多酚制备工艺的研究[J].中国粮油学报,2014,29(6):74-78.
- [9] Shantha N C, Decker E A. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids[J]. Journal of Aoac International,1994,77(2):421.
- [10] Moosavi S M R, Farhoosh R. Evaluating the performance of peroxide and conjugated diene values in monitoring quality of used frying oils[J]. Journal of Agricultural Science & Technology,2010,11(2):173-179.
- [11] Uluata S, Ozdemir N. Evaluation of chemical characterization, antioxidant activity and oxidative stability of some waste seed oil[J]. 2017,5(1):48.
- [12] Rao Y, Xiang B, Zhou X, et al. Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry[J]. Journal of Food Engineering, 2009,93(2):249-252.
- [13] Mohdaly A A A, Sarhan M A, Mahmoud A, et al. Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection[J]. Food Chemistry, 2010,123(4):1 019-1 026.
- [14] 张 阳. LML 型中长链结构酯的制备及其在起酥油中的应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2014.
- [15] 姚云涛,于 辉.茶多酚和 TBHQ 对花生油、花生大豆调和油抗氧化作用的对比研究[J].粮食与食品工业,2004,11(4):19-21.
- [16] 胡亚玲,赵媛媛,李光跃,等.不同品种炒货葵花籽氧化稳定性研究[J].食品工业科技,2014,35(9):118-120.
- [17] 李 杨,马文君,齐宝坤,等.调和大豆油煎炸过程品质变化的研究[J].食品工业,2015,36(6):21-24.
- [18] 吴 侯,翁新楚.天然生育酚抗氧化活性的研究[J].上海大学学报(自然科学版),2001,7(2):142-146.
- [19] 张彩丽,贺学礼.天然生育酚的结构、生物合成和功能[J].生物化学杂志,2005,22(4):38-40.
- [20] 汤丽霞,沈 恂.生物系统中脂质过氧化检测方法的评述[J].生物化学与生物物理进展,1995,22(2):108-112.
- [21] 陈志华.茶多酚是食品行业很有前途的天然抗氧化剂[J].食品科学,2001,22(11):94-97.
- [22] 葛林梅,郜海燕,毛金林,等.贮藏条件对原料葵花籽油脂酸败的影响[J].食品科学,2010,31(6):292-296.
- [23] 袁 建,何海艳,何 荣,等.大豆油食用期氧化稳定性的研究[J].中国粮油学报,2012,27(8):36-38.
- [24] 周拥军,郜海燕,陈杭君,等.贮藏温度对栝楼籽油脂酸败的影响[J].食品科学,2010,31(2):237-240.
- [25] 徐健飞,何龙达. TBHQ 对散装一级大豆油的热稳定性作用评价[J].轻工科技,2017(1):23-24,49.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0051-06

渥堆条件对黑毛茶主要功效成分的影响

秦俊哲, 杨 苗, 夏 飞, 汪梦雯, 曾 桥

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:渥堆是茯茶加工过程中关键的工序之一,其对茯茶品质有着重要的影响.本研究开展毛茶水分含量、渥堆温度、渥堆时间等渥堆工艺中关键因素对黑毛茶主要功效成分影响的研究;进而分析黑毛茶功效成分与“金花菌”数量的相关性,以探究渥堆条件对散茶“发花”的作用.结果表明,毛茶水分含量对茶多酚、咖啡碱、游离氨基酸、及可溶性糖含量影响最大.随着毛茶水分含量增加,茶多酚含量下降,咖啡碱含量上升.茶多酚、游离氨基酸含量随渥堆时间的延长而下降,而可溶性糖含量先降低后增加.渥堆温度的升高会提高游离氨基酸、茶多酚与可溶性糖含量,渥堆温度升高至 55 ℃,茶多酚与可溶性糖含量会降低.相关性分析表明,可溶性糖含量与冠突散囊菌数量呈显著性正相关,极可能对后续发花工艺产生影响.本研究揭示了渥堆条件对黑毛茶中主要功效成分的影响,为进一步优化茯茶加工工艺,提高茯茶品质奠定基础.

关键词:茯茶;渥堆工艺;正交试验;发酵剂;功效成分

中图分类号:TS272.4 **文献标志码:**A

Effect of different fermentation conditions on chemical components of material tea

QIN Jun-zhe, YANG Miao, XIA Fei, WANG Meng-wen, ZENG Qiao

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Pile-fermentation is one of the key processes in the processing and have an important influence on the quality of Fu tea. In order to clarify the effect of these factors on the content of tea polyphenols, caffeine, free amino acids and soluble sugar in material tea, three factors and three levels of orthogonal experiment were done based on the moisture content of the material tea, the temperature of the pile-fermentation and the time of the pile-fermentation. The effect of the pile-fermentation conditions on the growth of *Eurotium cristatum* can be inferred by analyzing the correlations between the functional components and the amount of *E. cristatum* in Fu tea. The results indicated that the moisture content of material tea had the greatest effect on the content of these four functional components. With the increase of moisture content, the content of tea polyphenols decreased while the content of caffeine increased. The content of free amino acids and tea polyphenols decreased with the increase of

* 收稿日期:2018-06-06
基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(14JF001)
作者简介:秦俊哲(1957—),男,陕西泾阳人,教授级高工,硕士生导师,研究方向:食用菌功能开发

pile-fermentation time, for the content of soluble sugar, it shows the tendency declining at the beginning and rising up in late. The content of free amino acids increased while the temperature of pile-fermentation increased, and the content of tea polyphenols and soluble sugar decreased after the peak value. There was a significant positive correlation between the amount of *E. cristatum* and the content of soluble sugar, the content of soluble sugar may affect the growth of fungal on tea. This study reveals the influence of pile-fermentation conditions on the main functional ingredients of material tea, and this research established the base for improving the processing technology and the quality of Fu tea.

Key words: Fu tea; process of pile-fermentation; orthogonal experiment; inoculums; chemical quality ingredients

0 引言

茯茶因其独特的发花工艺而成为黑茶中一个最具特色的产品,具有消食化积^[1],减肥^[2,3],降血脂^[4,5]等功效. 茯茶的加工过程是以三、四级黑毛茶为原料,经过切割、筛分、拼配、匀堆、汽蒸渥堆、发花、干燥等一系列工艺过程制成^[6]. 其中,渥堆是形成茶品质的关键工序,其实质是通过微生物胞外酶主导下的生化动力以及热主导下的物化动力使茶叶内含成分发生一系列复杂化学变化,形成茯茶特有风味的过程^[1]. 渥堆过程有助于降低毛茶的青涩味,促进茶叶中功效成分转化,为后续发花过程中冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*)快速、大量生长提供物质基础.

茶多酚、咖啡碱、茶氨酸是茶叶的三大特征成分^[7]. 茶多酚具有增强机体抵抗力、抗肿瘤、抗辐射等诸多功效^[8-12]. 茶多酚含量越低,滋味越醇和^[13],茶多酚氧化生成茶黄素(TFs)^[14],可提升茶汤色泽. 咖啡碱是茶汤中的苦味来源,具有提神益思,消除疲劳,解热镇痛,提高记忆力,促进消化,降低胆结石机率等诸多保健功能^[15]. 氨基酸是茯茶香气、滋味物质形成的重要前体^[16],具有抗病毒,改善睡眠,缓解焦虑症,改善女性经前综合症,增强肝脏排毒功能等功效^[17,18]. 可溶性糖是茶汤中的甜味成分^[19],可溶性糖能够遮蔽茶汤的苦涩味,增加茶汤醇厚感. 其中单糖和双糖是构成茶叶水溶性糖的主要成分^[20],可为茯茶“发花”过程中关键的冠突散囊菌的繁殖提供碳源.

目前茯茶生产企业众多,大多以小作坊式生产,渥堆工艺多凭经验控制,极易造成茯茶品质不高,产品质量参差不齐等现象. 近年来,越来越多的学者开始关注渥堆过程在茯茶品质形成中的影响. 渥堆过程中的微生物类群活跃,主要为细菌、黑曲霉及酵母^[20];不同渥堆条件对茯茶品质影响已有

相关报道^[21],刘石泉等^[22]研究了不同渥堆处理后的茯砖茶成品中各理化指标的变化,但对于渥堆过程中黑毛茶功效成分变化以及功效成分与“发花”之间的关系仍不甚明确.

为进一步阐明渥堆条件对黑毛茶功效成分的影响及功效成分对散茶“发花”的作用. 本研究通过正交试验方法,研究渥堆工艺中关键因子,原料毛茶水分含量、渥堆温度、渥堆时间对茶多酚、咖啡碱、游离氨基酸及可溶性糖含量的影响;分析功效成分与冠突散囊菌生长的相关性,揭示渥堆条件对黑毛茶中主要功效成分含量的影响,为进一步科学有效地改良茯茶加工工艺,推动茯茶产业健康发展奠定理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验原料

黑毛茶原料,市售;茯茶发酵剂^[23],实验室自制.

1.1.2 主要试剂

葡萄糖、琼脂、氯化钠、浓硫酸、酒石酸钾钠、磷酸二氢钾、硫酸亚铁、茚三酮、磷酸氢二钾、浓盐酸、蒽酮、碱式乙酸铅,以上试剂均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司试剂公司.

1.1.3 主要仪器

紫外可见分光光度计,SP-756PC,上海光谱仪器有限公司;立式压力蒸汽灭菌器,LS-C50L,江阴滨江医疗设备厂;电热鼓风干燥箱,101-2,北京科伟永兴仪器有限公司;霉菌培养箱,MJ-160型,上海跃进医疗器械厂;人工气候箱,LRH-400-GS智能型,广东省医疗器械厂;超净工作台,HS-840,苏净集团安泰公司.

1.2 实验方法

本研究在实验室模拟茯茶生产过程,每组称取

400 g 原料,共 9 组处理,每组做两个平行. 使用高压灭菌锅在 100 ℃条件下汽蒸 5 min,之后以无菌水调节原料毛茶水分含量,置于人工气候培养箱中在既定条件下进行渥堆.

1.2.1 主要功效成分检测

茶叶样品的制备参照 GB/T 8303-2013. 茶多酚总量的测定采用酒石酸亚铁比色法进行^[24];游离氨基酸的测定参照 GB/T 8314-2013;咖啡碱的测定参照 GB/T 8312-2013;可溶性糖的测定采用蒽酮-硫酸比色法^[25].

1.2.2 正交试验设计

通过正交设计助手 II v3.1 设计原料毛茶水分含量、渥堆温度以及渥堆时间的 3 因素 3 水平 $L_9(3^3)$ 正交试验,考查各因素对于渥堆后毛茶中茶多酚、咖啡碱、游离氨基酸及可溶性糖含量四种主要功效成分的影响.

1.2.3 发花验证实验

对不同处理组进行人工接种散茶发花实验^[26]. 发酵剂接种量为 1.0%^[27]. 置于人工气候培养箱中,在 28 ℃发花 7 d 后,50 ℃下烘干,待测.

1.2.4 冠突散囊菌数量

参照 GB 4789.15-2016.

1.2.5 冠突散囊菌数量与茯茶渥堆后主要功效成分的相关性分析

应用 SPSS 20.0(SPSS statistics,IBM,USA) 进行数据分析,冠突散囊菌数量与主要功效成分的相关性采用 Pearson 相关性分析进行双侧检验.

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

原料毛茶水分含量、渥堆温度以及渥堆时间的 3 因素 3 水平 $L_9(3^3)$ 正交表设计如表 1 所示,同时显示茶多酚、咖啡碱、游离氨基酸、可溶性糖这四种功效成分的含量及其极差分析.

表 1 正交试验设计及主要功效成分的极差分析

处理号	因素			茶多酚含量 /%	咖啡碱含量 /%	游离氨基酸含量 /%	可溶性糖含量 /%
	A 水分含量/%	B 渥堆温度/℃	C 渥堆时间/h				
1	25	35	4	16.85±0.33	2.99±0.09	0.220 1±0.0101	6.47±0.07
2	25	45	8	16.55±0.64	3.03±0.11	0.196 3±0.005 7	6.30±0.10
3	25	55	12	15.63±0.32	3.01±0.06	0.180 2±0.014 9	6.73±0.23
4	35	35	8	14.45±0.57	3.29±0.12	0.263 0±0.023 7	7.80±0.33
5	35	45	12	15.41±0.37	3.20±0.06	0.251 2±0.004 0	7.93±0.16
6	35	55	4	14.99±0.38	3.35±0.03	0.306 4±0.001 6	7.30±0.03
7	45	35	12	14.15±0.18	3.40±0.07	0.136 6±0.022 2	7.31±0.07
8	45	45	4	15.04±0.48	3.34±0.16	0.203 0±0.047 5	7.65±0.31
9	45	55	8	15.35±0.14	3.39±0.00	0.258 3±0.003 5	7.08±0.38
茶多酚	k1	16.343	15.150	15.627			
	k2	14.950	15.667	15.450			
	k3	14.847	15.323	15.063			
	R	1.496	0.517	0.564			
咖啡碱	k1	3.010	3.227	3.227			
	k2	3.280	3.190	3.237			
	k3	3.377	3.250	3.203			
	R	0.367	0.060	0.034			
游离氨基酸	k1	0.199	0.207	0.243			
	k2	0.274	0.217	0.239			
	k3	0.199	0.248	0.189			
	R	0.075	0.041	0.054			
可溶性糖	k1	6.500	7.193	7.140			
	k2	7.677	7.293	7.060			
	k3	7.347	7.037	7.323			
	R	1.177	0.256	0.263			

2.1.1 渥堆条件对茶多酚的影响

原料毛茶水分含量、渥堆温度以及渥堆时间对茶多酚含量的影响程度不同,其极差 $R_A>R_C>R_B$ (表 1),即各因素对于茶多酚含量的影响为:A(原料毛茶水分含量)>C(渥堆时间)>B(渥堆温度).

由图 1 可看出,在渥堆过程中茶多酚含量随着水分含量的增加以及渥堆时间延长均呈现下降趋势. 其中当水分含量由 25% 上升至 35% 时,茶多酚含量下降最为剧烈,约降低 9.3%. 根据各因素对应水平下的平均值(\bar{k} 值)可以判断出茶多酚含量最高

的组合为: $A_1B_2C_1$, 即毛茶水分含量为 25%, 渥堆温度 45℃, 渥堆时间 4 h.

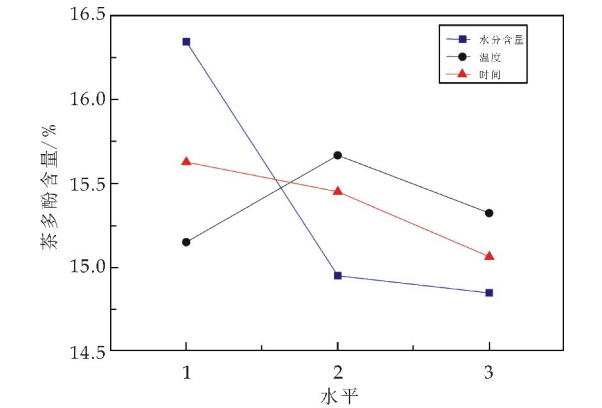


图 1 不同因素水平对茶多酚含量的影响

2.1.2 渥堆条件对咖啡碱的影响

原料毛茶水分含量、渥堆温度以及渥堆时间对咖啡碱含量影响的极差为: $R_A > R_B > R_C$ (表 1), 各因素对于咖啡碱含量的影响为: A (原料毛茶水分含量) $> B$ (渥堆温度) $> C$ (渥堆时间). 根据图 2 所示, 随着水分含量增加, 咖啡碱的含量逐渐升高. 咖啡碱含量随温度、时间的增加幅度较小. 根据各因素对应水平下的平均值 (\bar{k} 值) 可以判断出咖啡碱含量最高的组合为 $A_3B_3C_2$, 即毛茶水分含量 45%, 渥堆温度 55℃, 渥堆时间 8 h.

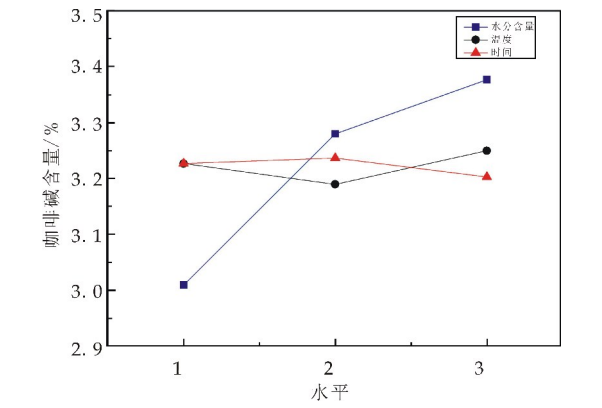


图 2 不同因素水平对咖啡碱含量的影响

2.1.3 渥堆条件对游离氨基酸的影响

原料毛茶水分含量、渥堆温度以及渥堆时间对游离氨基酸含量影响的极差为: $R_A > R_C > R_B$ (表 1), 即各因素对于游离氨基酸含量的影响为: A (毛茶水分含量) $> C$ (渥堆时间) $> B$ (渥堆温度). 如图 3 所示, 水分含量对游离氨基酸的影响呈倒 V 型, 水分含量从 25% 上升至 35% 游离氨基酸的增幅与水分含量从 35% 升至 45% 游离氨基酸的降幅相当, 约为 37.7%. 当渥堆时间由 8 h 增至 12 h 时, 游离氨基酸剧烈下降, 约降低 26.4%. 根据各因素不同水平的平均值 (\bar{k} 值) 可判断出游离氨基酸含

量最高的组合为 $A_2B_1C_3$, 即毛茶水分含量 35%, 渥堆温度 35℃, 渥堆时间 12 h.

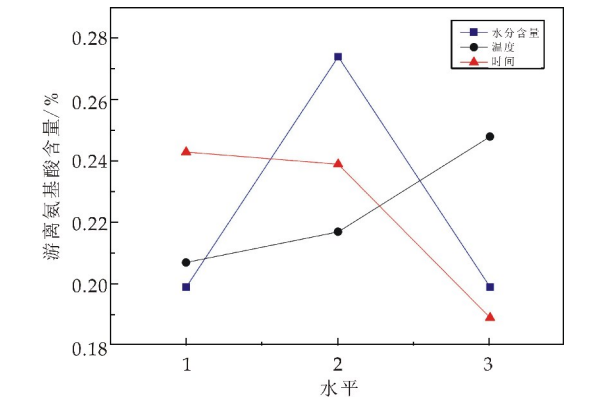


图 3 不同因素水平对游离氨基酸含量的影响

2.1.4 渥堆条件对可溶性糖的影响

如表 1 所示, 可溶性糖含量受原料毛茶水分含量、渥堆温度以及渥堆时间的影响的极差为: $R_A > R_C > R_B$, 即各因素对可溶性糖含量的影响程度为: A (毛茶水分含量) $> C$ (渥堆时间) $> B$ (渥堆温度). 当水分含量从 25% 提高至 35% 时, 可溶性糖含量剧烈上升, 约上升 18.1%.

图 4 显示了可溶性糖含量随时间的延长呈现先降低后增大的趋势. 根据各因素不同水平的平均值 (\bar{k} 值) 可知, 可溶性糖最高的组合为 $A_2B_2C_3$, 即毛茶水分含量 35%, 渥堆温度 45℃, 渥堆时间 12 h.

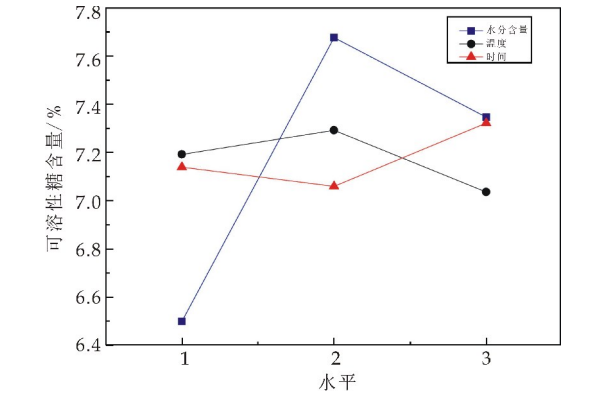


图 4 不同因素水平对可溶性糖含量的影响

2.2 “发花”实验

渥堆是茯茶“发花”前的关键工序, 渥堆过程中毛茶原料中大分子物质在水热、微生物胞外酶作用下转化为较小分子的物质, 可为茯茶“发花”过程中关键的冠突散囊菌的快速生长提供营养物质, 为进一步探究渥堆对茯茶品质的影响, 对不同条件渥堆后的茯茶原料进行人工接种“发花”.

表 2 是“发花”后的成品中冠突散囊菌的数量. 分析冠突散囊菌的数量与四种功效成分的相关性, 结果如表 3 所示, 可溶性糖含量与冠突散囊菌数量

显著相关($p<0.05$),其相关系数为 0.674. 其余三组功效成分均未表现出与冠突散囊菌数量的显著相关性.

表 2 不同处理组的冠突散囊菌数量									
处理组	1	2	3	4	5	6	7	8	9
冠突散囊菌数量 /($\times 10^4$ CFU/g)	3	5	6	90	100	2	13	1	27

表 3 冠突散囊菌数量与四种功效成分的相关性				
	茶多酚	咖啡碱	游离氨基酸	可溶性糖
Pearson 相关性	-0.314	0.153	0.359	0.674*
显著性(双侧)	0.411	0.694	0.342	0.046

* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

2.3 讨论与分析

在黑毛茶渥堆过程中,茶叶中大分子物质在微生物胞外酶主导下的生化动力以及热主导下的物化动力作用下,转化为分子量较小的物质,对于形成茯茶独特风味^[28]以及为茯茶“发花”过程中关键菌株冠突散囊菌的大量生长提供物质基础.

茶多酚类的转化途径主要有两种:一是酶促氧化,二是自动氧化和水解^[29]. 渥堆过程中微生物的酶促作用促使多酚类分解,茶多酚含量在渥堆过程中呈下降趋势,并与后续的发酵程度呈现负相关^[21,30]. 本研究中,渥堆温度为 45℃时,渥堆后茶多酚含量较其他温度处理组高. 渥堆过程中的主要微生物为细菌,黑曲霉及酵母^[20],极可能是较高的温度抑制了微生物的生长,降低了微生物对毛茶原料中茶多酚的转化作用. 而当温度为 55℃时,茶多酚的自动氧化程度加剧,成为茶多酚含量变化的主要因素,因而 55℃条件下渥堆后的茶原料中茶多酚含量明显降低.

由于咖啡碱的环状化学结构比较稳定,不易被分解^[31],因此,渥堆温度、渥堆时间对于咖啡碱含量影响较小. 但咖啡碱含量随着茶叶原料中水分含量提高而增加,极有可能是由于在较高水分含量下,原料毛茶中本身存在的黑曲霉生长占据优势. 研究表明,咖啡碱与霉菌生长有着密切关系^[32],有研究证实,在渥堆过程中微生物产生了一些咖啡碱^[33].

在茯茶渥堆过程中,微生物利用茶叶中的氨基酸进行生长,可造成渥堆后氨基酸总量的减少,而茶叶原料中的蛋白质又可降解为氨基酸,因此氨基酸的降解和生成达到动态平衡^[34]. 在水分含量 35%时,酵母、霉菌活性较强,分泌较多蛋白酶^[35],进而加速茯茶原料中蛋白质分解的速率. 当水分含量逐渐升高时,在湿热及微生物作用下,氨基酸可

能发生脱氨、脱羧反应. 另一方面汽蒸、渥堆都处于高温、高湿的条件下,会产生亚硝酸盐,亚硝酸可与氨基酸作用生成相应的羟基酸^[36],造成氨基酸含量减少.

茯茶原料渥堆过程中,可溶性糖含量增加可能是由于霉菌等微生物产生的纤维素酶及果胶酶分解纤维素和果胶,产生小分子的可溶性糖^[35]. 在温度达到 55℃,原料水分含量为 45%的高温或高湿条件下,还原糖极易与氨基酸缩合产生希夫碱(Schiff Base)^[37],从而导致可溶性糖含量下降. 本研究中,在水分含量由 25%上升至 35%时,可溶性糖含量剧烈上升,极可能是较高水分条件下,黑曲霉大量生长,分泌出较多纤维素酶,分解纤维素产生糖类物质. 可溶性糖含量与茯茶“发花”之后冠突散囊菌数量呈现显著正相关($r=0.674$, $p<0.05$),即冠突散囊菌丰富度随着茯茶原料渥堆后可溶性糖含量的增加而增加. 茯茶“发花”程度是茯茶品质的关键指标^[38],为保证更好的“发花”效果,控制好渥堆条件,促进茶叶中纤维素、果胶等大分子物质转化成可供冠突散囊菌利用的小分子物质,对于提高茯茶品质具有重要的意义.

3 结论

渥堆过程中毛茶水分含量对茶多酚、咖啡碱、游离氨基酸、可溶性糖四种功效成分含量影响最大. 随着毛茶水分含量增加,茶多酚含量下降,咖啡碱含量上升. 茶多酚、游离氨基酸含量随渥堆时间的延长而下降,而可溶性糖含量先降低后增加. 渥堆温度的升高会提高游离氨基酸含量. 相关性分析表明,可溶性糖含量与冠突散囊菌数量呈显著正相关,极可能对后续发花工艺产生影响. 因此,以黑毛茶中可溶性糖含量为控制渥堆条件可作为促进茯茶“发花”的有效方式之一.

参考文献

[1] 丁 玲. 茯砖茶加工过程中主要化学成分的变化及其对胰酶活性的影响[D]. 杭州:浙江大学,2006.

[2] 叶小燕. 黑茶减肥作用及其机理研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2012.

[3] 傅冬和,刘仲华,黄建安,等. 茯砖茶降脂功能成分研究[J]. 茶叶科学,2012,32(3):217-223.

[4] 王 珊. 茯砖茶中降胆固醇类物质的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2014.

[5] Li Q, Liu Z, Huang J, et al. Anti-obesity and hypolipidemic effects of Fuzhuan brick tea water extract in high-fat diet-induced obese rats[J]. Journal of the Science of Food &

- Agriculture, 2013, 93(6): 1 310-1 316.
- [6] 刘石泉, 胡治远, 赵运林. 变性梯度凝胶电泳法初步解析茯砖茶渥堆发酵过程中细菌群落结构[J]. 食品科学, 2014, 35(15): 172-177.
- [7] 许永立, 赵运林, 曾红远, 等. 不同类型冠突散囊菌对茯砖散茶主要化学成分的影响[J]. 中国农学通报, 2013, 29(18): 200-205.
- [8] Dan Rong LI, Wei Z, Tang D P, et al. Inhibitory effects of tea polyphenols on telomerase and its ability to induce apoptosis of BEL-7404 human hepatocellular carcinoma cell [J]. Chinese Pharmacological Bulletin, 2003, 19(8): 934-939.
- [9] Katiyar S K. Tea components; Antimutagenic and anticarcinogenic effects[J]. Preventive Medicine, 1992, 21(3): 351.
- [10] 赵 军. 茶多酚抗癌机制的研究进展[J]. 现代中西医结合杂志, 2003, 12(11): 1 226-1 227.
- [11] 张素慧, 吕俊华, 李校堃, 等. 茶多酚和茶色素对紫外线照射致小鼠皮肤光老化的防护作用[J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(6): 561-564.
- [12] 张 岩, 甘 华. 茶多酚对大鼠系膜细胞摄取氧化型低密度脂蛋白的影响[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(8): 762-766.
- [13] 何青元, 张亚萍, 王平盛. 云南普洱茶感官品质与内含成份关系研究[J]. 中国农学通报, 2009, 25(11): 38-41.
- [14] 李立祥. 茶多酚氧化实验研究[J]. 南京农业大学学报, 2002, 25(2): 101-104.
- [15] Singh S, Singh K, Gupta S P, et al. Effect of caffeine on the expression of cytochrome P450 1A2, adenosine A 2A, receptor and dopamine transporter in control and 1-methyl 4-phenyl 1, 2, 3, 6-tetrahydropyridine treated mouse striatum[J]. Brain Research, 2009, 1283(654): 115-126.
- [16] 傅冬和, 刘仲华, 黄建安, 等. 茯砖茶加工过程中主要化学成分的变化[J]. 食品科学, 2008, 29(2): 64-67.
- [17] Higashiyama A, Htay H H, Ozeki M, et al. Effects of theanine on attention and reaction time response[J]. Journal of Functional Foods, 2011, 3(3): 171-178.
- [18] Kawada S, Kobayashi K, Ohtani M, et al. Cystine and theanine supplementation restores high-intensity resistance exercise-induced attenuation of natural killer cell activity in well-trained men[J]. Journal of Strength & Conditioning Research, 2010, 24(3): 846-851.
- [19] 王增盛, 施兆鹏, 刘仲华, 等. 论黑茶品质及风味形成机理[J]. 茶叶科学, 1991, 11(S1): 1-9.
- [20] 胡治远. 湖南地区茯砖茶菌群多样性及发花工艺优化研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.
- [21] 李飞鸣, 李一平, 邵元元, 等. 不同渥堆发酵时间对复配桑叶茯砖茶发花效果及感官质量的影响[J]. 中国蚕业, 2016, 37(3): 7-11.
- [22] 刘石泉, 赵运林, 胡治远, 等. 不同渥堆条件对茯砖茶品质的影响研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(22): 256-259.
- [23] 罗 冰. 茯砖茶发酵菌生物学特性及其发酵剂制备研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [24] 王丽珠, 吴 棱, 姚元根, 等. 酒石酸亚铁分光光度法测定茶多酚[J]. 光谱实验室, 1997, 14(3): 52-54.
- [25] 王黎明, 夏文水. 蒽酮-硫酸法测定茶多糖含量的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(7): 185-188.
- [26] 何红霞, 金莉莎. 茯茶“散茶发花”过程香气成分的变化[J]. 茶叶通讯, 2012, 39(1): 15-19.
- [27] 秦俊哲, 张 锐, 刘凯丽. 散茶人工发花工艺研究[J]. 食品工业, 2016, 37(2): 96-98.
- [28] 张建成. 陕西茯砖茶产业发展现状与应对措施[J]. 中国茶叶加工, 2015(2): 68-71.
- [29] 陈 玲, 熊 智, 孙 浩, 等. 四种不同年份普洱茶中茶多酚与咖啡碱成分的分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 132-134.
- [30] 黄 浩, 黄建安, 李 适, 等. 茯茶“散茶发花”加工过程中茶多酚和碳水化合物及冠突散囊菌数量的变化研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(15): 227-232.
- [31] Wang X, Wan X, Hu S, et al. Study on the increase mechanism of the caffeine content during the fermentation of tea with microorganisms[J]. Food Chemistry, 2008, 107(3): 1 086-1 091.
- [32] Xu J, Hu F L, Wang W, et al. Investigation on biochemical compositional changes during the microbial fermentation process of Fu brick tea by LC-MS based metabolomics[J]. Food Chemistry, 2015, 186: 176-184.
- [33] Min J K, John K M M, Choi J N, et al. Changes in secondary metabolites of green tea during fermentation by *Aspergillus oryzae*, and its effect on antioxidant potential [J]. Food Research International, 2013, 53(2): 670-677.
- [34] 刘 菲, 薛志慧, 叶倩林, 等. “发花”对白茶风味品质的影响研究[J]. 茶叶科学, 2016, 36(3): 301-311.
- [35] 陈云兰. 茯砖茶“金花菌”的分类鉴定及其对茯砖茶品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2004.
- [36] 赖幸菲, 柏 珍, 李智芳, 等. 三种砖茶品质生化成分的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 374-376.
- [37] 付 莉, 李铁刚. 简述美拉德反应[J]. 食品科技, 2006, 31(12): 9-11.
- [38] 黄亚辉, 陈建华, 周 筠, 等. 不同年代茯砖茶感官品质和化学成分的差异性[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 228-232.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0057-06

EGCG 体外抗氧化性能及其对 酪蛋白乳化性能的影响

董新玲

(陕西省产品质量监督检验研究院, 陕西 西安 710000)

摘要:表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)是绿茶中含量最高的一种抗氧化物质. 本实验采用六种方法对 EGCG 的抗氧化活性进行了测定和评价, 并研究了不同浓度未氧化 EGCG 及氧化 EGCG 对酪蛋白乳化性能的影响. 实验结果表明:EGCG 具有优良的抗氧化能力, 这主要源于其高效的 (ABTS、DPPH 和 OH) 自由基清除能力, 及一定的金属离子 (Fe^{2+} 和 Cu^{2+}) 螯合能力. EGCG 及其氧化物的添加抑制了酪蛋白的乳化活性, 但提高了其乳化稳定性. 该研究对于 EGCG 等天然酚类物质在富含蛋白食品生产加工中的应用提供了一定的依据和借鉴.

关键词:EGCG; 抗氧化; 自由基; 酪蛋白; 乳化活性; 乳化稳定性

中图分类号:TS201.4 **文献标志码:**A

Antioxidant properties of EGCG and their effects on the emulsifying properties of casein

DONG Xin-ling

(Shaanxi Testing Institute of Product Quality Supervision, Xi'an 710000, China)

Abstract:Epigallocatechin gallate (EGCG) is one of the highest antioxidant substances in green tea. In this study, the antioxidant activity of EGCG was measured and evaluated by six methods. The effects of different concentrations of unoxidized EGCG and oxidized EGCG on the emulsifying properties of casein were studied. The experimental results show that EGCG has excellent antioxidant capacity, mainly due to its efficient (ABTS, DPPH and OH) free radical scavenging ability, and certain metal ions (Fe^{2+} and Cu^{2+}) chelating ability. The addition of EGCG and its oxides inhibits the emulsifying activity of casein, but improves its emulsifying stability. This study provides a basis for the application of EGCG and other natural phenols in the production and processing of protein-rich foods.

Key words:EGCG; antioxidant; free radicals; casein; emulsifying activity; emulsifying stability

* 收稿日期:2018-07-13
基金项目:北京市食品添加剂工程中心开放课题(2017); 陕西科技大学自然科学基金预研基金项目(2016QNBj-16)
作者简介:董新玲(1989—), 女, 陕西商洛人, 助理工程师, 研究方向:食品营养与安全

0 引言

食品在加工和储藏过程中的脂肪氧化是导致其品质下降的重要原因,合成抗氧化剂,如丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和叔丁基对苯二酚(TBHQ)等,长期以来被用于食品中以抑制脂肪氧化.然而已有研究表明人工合成抗氧化剂的长期摄入对人体健康具有潜在危害,因而天然抗氧化剂越来越受到消费者的欢迎和食品领域科学家的关注^[1].

茶多酚是目前应用最广泛的天然抗氧化剂之一,其在植物油脂中的抗氧化效果是 BHT 的 1.5 倍左右,是 BHA 的 2~3 倍,是 VE 的 3~4 倍^[2].茶多酚的主要活性成分是儿茶素类化合物,主要包括:表儿茶素(EC)、表没食子儿茶素(EGC)、表儿茶素没食子酸酯(EGC)和表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG),其中 EGCG 含量最高(约占到儿茶素总含量的 50%)^[3],是茶多酚中最有效的抗氧化活性多酚,其抗氧化活性最少是维生素 C 的 100 倍,是维生素 E 的 25 倍^[4].

酪蛋白约占牛奶中总蛋白的 80% 左右,具有较高的营养价值(含有人体必需的 8 种氨基酸)和多种功能性质(乳化性和凝胶性等)而被广泛应用于食品工业中^[5].例如,作为大分子乳化剂,酪蛋白及其钠盐经常被用于乳化香肠的生产中.众所周知,富含酚类的植物提取物,如茶多酚,作为天然抗氧化剂已被广泛应用于肉制品生产加工以抑制脂肪氧化^[1].已有研究表明,植物多酚与蛋白相互作用可以改变蛋白质的功能特性(发泡性、乳化性、凝胶性等)^[6-8].因而,茶多酚的添加是否会影响酪蛋白的乳化能力值得关注.

因此,本课题首先采用六种方法探究 EGCG 的体外抗氧化性能,其次采用经典方法研究 EGCG 添加对酪蛋白乳化活性及乳化稳定性的影响,以期合理使用 EGCG 及酪蛋白提供理论依据和参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

(1)主要材料与试剂:大豆油,益海嘉里食品工业有限公司;EGCG(>98%),上海纯优生物科技有限公司;酪蛋白、菲啰嗦、邻苯二酚紫,上海瑞永生物科技有限公司;吡啶、硫酸亚铁、硫酸铜、DP-PH、水杨酸、过氧化氢、ABTS、过硫酸钾、乙酸盐、三氯化铁、TPTZ、脱氧核糖、EDTA、抗坏血酸、

TBA、TCA 等,天津市科密欧化学试剂有限公司.

(2)主要仪器设备:JM-B20001 型电子天平,余姚市纪铭称重校验设备有限公司;BP211D 电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;微量移液器,德国 Eppendorf 公司;UV-1240 紫外可见分光光度计,日本 SHIMADZU 公司;JBZ-14H 型磁力搅拌器,上海大浦仪器有限公司;FJ200-S 型高速分散均质机,陕西环宇仪器设备有限公司;MIX-25P 型迷你混合仪,杭州米欧仪器有限公司;PHS-25 型数显 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 EGCG 抗氧化活性的测定

(1)总抗氧化能力的测定^[9]—亚铁离子还原能力(FRAP)

标准曲线制作:用移液枪分别准确吸取不同浓度的硫酸亚铁标准溶液(0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mmol/L)各 0.10 mL,加入 0.30 mL 去离子水和 3 mL FRAP 工作液,摇匀后在 37 °C 水浴 4 min,于 593 nm 处测定其吸光度,每个样品平行测定三次,根据所得吸光度的平均值制作标准曲线.

不同浓度 EGCG 总抗氧化能力的测定:实验组用 0.10 mL 不同浓度 EGCG 溶液(50、100、150、200、300、400、500 μg/mL)替代硫酸亚铁标准溶液,空白对照组以 0.10 mL 去离子水替代硫酸亚铁标准溶,其余操作同上.由实验所得的标准曲线查得相同吸光值处对应的 FeSO₄ 浓度,样品/空白组还原能力用对应的 FeSO₄ 浓度(mmol/L)表示.总抗氧化能力通过以下方程式计算:

样品抗氧化能力(mmol/L FeSO₄)=

样品还原能力—空白还原能力 (1)

(2)DPPH 自由基清除能力的测定^[10]用移液枪准确吸取 50 μL 不同浓度待测样品溶液,分别与 3 mL 60 μmol/L 的 DPPH 溶液混合,充分摇匀之后置于暗室避光反应 30 min,反应结束后,于 516 nm 处测定其吸光值 A₁,以不加 EGCG 的试剂做空白测定其吸光度值 A₀,每个样品平行测定三次.

DPPH 自由基清除率按照以下公式计算:

$$\text{清除率}(\%) = (1 - \frac{A_1}{A_0}) \times 100 \quad (2)$$

(3)ABTS 自由基清除能力的测定^[11]

准确吸取 30 μL 不同浓度的 EGCG 溶液,与 2.97 mL ABTS 工作液混合,摇匀,准确反应 10 min 后,于 734 nm 处测定吸光度值 A₁,以去离

子水做空白测定其吸光度值 A_0 , 每个样品平行测定三次. ABTS 自由基清除率计算公式同公式(2).

(4) 羟自由基(OH)清除能力的测定^[10]

于 10 mL 试管中按顺序加入 250 μ L 不同浓度的 EGCG 溶液、100 μ L 28 mmol/L 脱氧核糖溶液(DR)、100 μ L 1 mmol/L 过氧化氢溶液, 250 μ L 100 mmol/L 磷酸盐缓冲液(pH7.4), 100 μ L 100 μ mol/L 三氯化铁溶液, 100 μ L 104 μ mol/L 乙二胺四乙酸溶液(EDTA)和 100 μ L 1 mmol/L 抗坏血酸溶液, 充分混匀后于 50 $^{\circ}$ C 条件下水浴 20 min, 再分别加入 1% 硫代巴比妥酸(TBA)溶液和 2.8% 的三氯乙酸(TCA)溶液各 1 mL, 再次混匀后, 于沸水浴中反应 20 min, 之此后置于冰水浴冷却以终止反应, 此后加入 3.5 mL 正丁醇提取显色团, 3 300 g 离心 10 min 后, 吸取有机相于 532 nm 处测定吸光度值 A_1 . 空白对照组以去离子水代替 EGCG 样品溶液, 吸光度值表示为 A_0 , 样品空白组以去离子水代替过氧化氢, 吸光度值表示为 A_2 . 每个样品平行测定三次.

清除率通过以下公式计算:

$$\text{清除率}(\%) = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100 \quad (3)$$

(5) 金属离子螯合能力测定

Fe^{2+} 螯合能力^[12]: 分别准确吸取 100 μ L 2 mmol/L FeCl_2 溶液、3.7 mL 去离子水于 10 mL 玻璃试管内, 加入 1 mL 待测 EGCG 样品溶液混匀. 准确反应 3 min 后, 加入 200 μ L 5 mmol/L 菲咯啉试剂终止反应, 混匀, 静置 10 min 后, 于 562 nm 处测定吸光度值 A_1 . 空白对照组以去离子水代替 EGCG 样品溶液, 吸光度值表示为 A_0 , 样品空白组以去离子水代替菲咯啉, 吸光度值表示为 A_2 . 每个样品平行测定三次.

Fe^{2+} 螯合能力通过以下公式计算:

$$\text{Fe}^{2+} \text{ 螯合能力}(\%) = (1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}) \times 100 \quad (4)$$

Cu^{2+} 螯合能力^[13]: 在通风橱下, 佩戴一次性橡胶手套, 用移液枪准确移取 1 mL 吡啶(10%)试剂于带螺纹玻璃试管中, 加入 20 μ L 邻苯二酚紫试剂(0.1%), 混匀, 再加入 1 mL CuSO_4 溶液(2 mmol/L)充分混匀. 然后加入 1 mL 不同浓度 EGCG 样品溶液混匀, 于 632 nm 处测定吸光度值 A_1 . 以去离子水对照, 测定其吸光度值 A_0 , 每个样品平行测定三次.

Cu^{2+} 螯合能力通过以下公式计算:

$$\text{Cu}^{2+} \text{ 螯合能力}(\%) = (1 - \frac{A_1}{A_0}) \times 100 \quad (5)$$

1.2.2 EGCG 结合对酪蛋白乳化性能的影响

氧化 EGCG 溶液的配制: 参考 Balange 和 Benjakul 的描述并做适当修改^[14], 用天平准确称取 0.025 g EGCG 溶于 40 mL 去离子水中, 用 6 N NaOH 调节溶液 pH 至 8.0, 放置于磁力搅拌器上搅拌 8 h, 使得溶液颜色变为黑红色, 再用 6 N HCl 将溶液 pH 调回 7.0, 补加去离子水定容至 50 mL, 则完全氧化的 EGCG 中浓度为 500 μ g/mL. 通过计算进行不同程度稀释, 得到不同浓度的氧化 EGCG 溶液.

用移液枪分别吸取不同浓度的未氧化或氧化 EGCG 溶液和 0.2% 酪蛋白溶液各 9 mL 于 50 mL 离心管中, 加入大豆色拉油 2 g, 然后用高速均质机以 10 000 r/min 高速均质 1 min 之后立即用移液枪从底部吸取乳液 10 μ L, 然后与 5 mL 0.1% (m/v) SDS 溶液混合, 以相同浓度的 SDS 溶液做为空白对照, 用紫外可见分光光度计在 500 nm 波长处测其吸光度 A_0 , 10 min 后再次测量吸光度值 A_{10} , 每个样品独立测定三次.

乳化活性(EAI)和乳化稳定性(ESI)采用如下公式^[15]进行计算:

$$\text{EAI}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{2 \times T \times A_0 \times \text{稀释倍数}}{c \times (1 - \varphi) \times 10\,000} \quad (6)$$

$$\text{ESI}(\%) = \frac{A_0}{A_0 - A_{10}} \quad (7)$$

式(6)~(7)中: T 为 2.303; c 为乳化前蛋白质溶液中蛋白质量浓度/(g/mL); φ 为乳液中油的体积分数; A_0 为均质后迅速被稀释的乳液的吸光度; A_{10} 为乳液在静止 10 min 后的吸光度.

2 结果与讨论

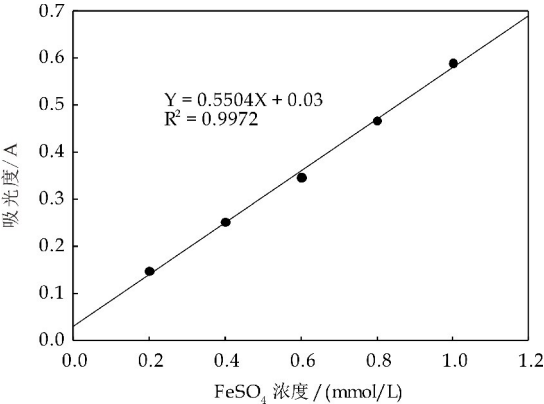
2.1 EGCG 的抗氧化活性

2.1.1 总抗氧化活性

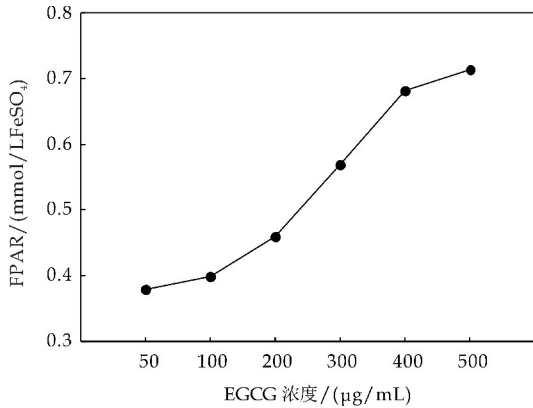
以不同浓度 FeSO_4 为标准溶液, 根据反应后样品溶液在 593 nm 处的吸光度值 A_{593} 绘制标准曲线, 如图 1(a)所示. 以 FeSO_4 浓度 x (mmol/L) 与其反应后相应吸光度值 y (A_{593}) 进行线性回归, 所得方程为: $y = 0.550\,4x + 0.03$, 相关系数 $R^2 = 0.997\,2$, 表明 FeSO_4 浓度在 0~1 mmol/L 范围内与 A_{593} 具有良好的线性关系.

采用相同的实验方法, 依照标准曲线求得不同浓度 EGCG 的总抗氧化能力, 如图 1(b)所示. 从图中可以看出, EGCG 的总抗氧化能力具有浓度依赖性; 总体来说, 随着 EGCG 浓度增大, 其总抗氧化能力进一步增强; 当 EGCG 浓度为 50 μ g/mL 时, 其总抗氧化能力约为 0.38 mmol/L Fe^{2+} , 当

EGCG 浓度增大到 500 $\mu\text{g/mL}$ 时,其总抗氧化能力达到 0.71 mmol/L Fe^{2+} ,约为初始浓度(50 $\mu\text{g/mL}$)总抗氧化能力的两倍. Rice 研究发现 EGCG 抗氧化效果至少是维生素 E 的 25 倍,是维生素 C 的 100 多倍^[16];臧鹏等研究发现 EGCG 在压缩饼干中的抗氧化能力是维生素 E 的 2.8 倍^[17];这可能与实验条件及实验方法的选择等有关.



(a) 亚铁离子还原能力标准曲线



(b) EGCG 总抗氧化能力随浓度变化曲线

图 1 不同浓度 EGCG 总抗氧化能力

2.1.2 自由基清除能力

不同浓度 EGCG 的 DPPH/ABTS/OH 自由基清除能力如图 2 所示. 从图 2 可知,EGCG 对三种自由基的清除效果均具有浓度依赖性,且清除率随浓度变化的趋势一致. 整体来说,当 EGCG 浓度在 50 ~ 200 $\mu\text{g/mL}$ 范围时,其三种自由基清除能力随浓度增大显著增强,且对三种自由基清除能力为 $\text{DPPH} > \text{OH} > \text{ABTS}$;当 EGCG 浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,其自由基清除率已经接近峰值,且对三种自由基清除率为 $\text{ABTS} (92.1\%) > \text{DPPH} (87.1\%) > \text{OH} (82.5\%)$;此后随 EGCG 浓度增大,其自由基清除能力无显著变化. 由此可见,当 EGCG 浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,对三种自由基的清除率几乎达到最佳. 朱松研究发现:在 100 ~ 800 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内,EGCG 对 OH 自由基的清除效果与浓度之间呈正相关;当浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,EGCG 对 DPPH 自由

基的清除率约为 88.3%^[18].

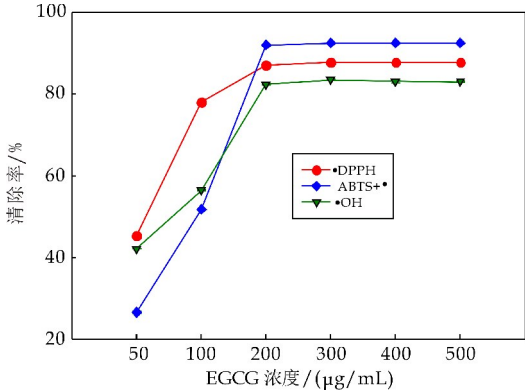


图 2 不同浓度 EGCG 对三种自由基的清除能力

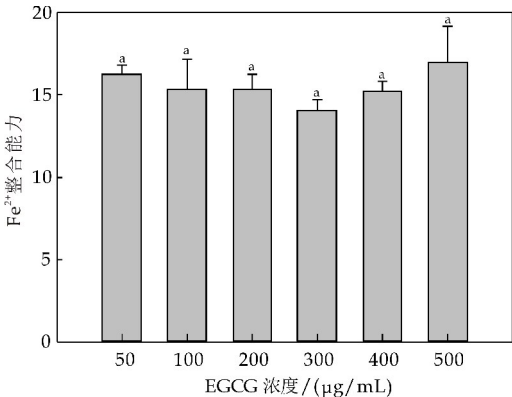
2.1.3 金属离子螯合能力

(1) Fe^{2+} 螯合能力

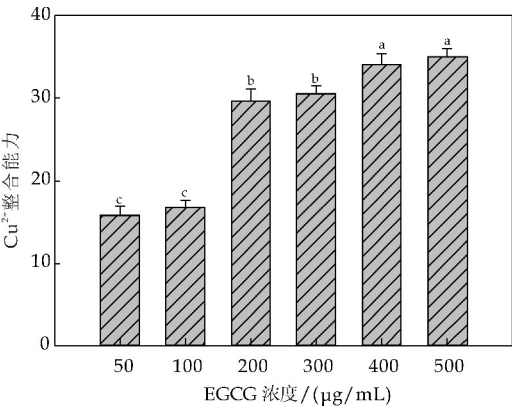
不同浓度 EGCG 对 Fe^{2+} 的螯合能力如图 3 (a) 所示. 在 50 ~ 500 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,EGCG 对 Fe^{2+} 的螯合能力基本保持在 15% 左右,与 EGCG 自身浓度关系不大. 与本实验结果类似,Zhong 等^[19]研究发现,20 $\mu\text{g/mL}$ 的 EGCG 对亚铁离子的螯合能力约为 8%,说明 EGCG 对亚铁离子的螯合能力较弱.

(2) Cu^{2+} 螯合能力

不同浓度 EGCG 对 Cu^{2+} 的螯合能力如图 3 (b) 所示. 整体来说,随着 EGCG 浓度增大,其对二价铜离子的螯合能力增强,当 EGCG 浓度在 50 ~ 100 $\mu\text{g/mL}$ 之间时,其对 Cu^{2+} 的螯合能力约为 16%,当 EGCG 浓度上升到 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,其对二价铜离子的螯合能力达到了 29.6%,此后随 EGCG 浓度上升,其对 Cu^{2+} 螯合能力较缓增强,当 EGCG 浓度上升到在 400 ~ 500 $\mu\text{g/mL}$ 之间时,其对 Cu^{2+} 螯合能力约为 35% 左右. 由此可见,EGCG 的 Cu^{2+} 的螯合能力明显高于其 Fe^{2+} 的螯合能力,且具有较明显的浓度依赖性.



(a) 不同浓度 EGCG 对亚铁离子的螯合能力



(b)不同浓度 EGCG 对铜离子的螯合能力

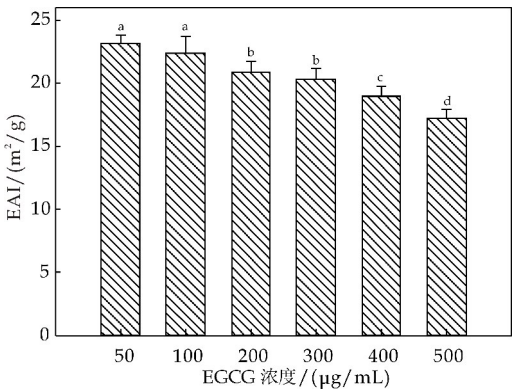
图 3 不同浓度 EGCG 对金属离子的螯合能力

2.2 EGCG 结合对酪蛋白乳化性能的影响

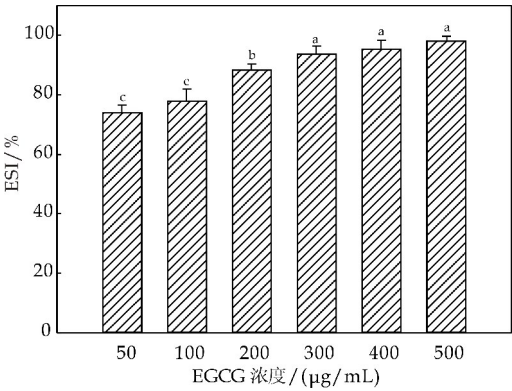
2.2.1 EGCG 对酪蛋白乳化性能的影响

不同浓度 EGCG 添加对酪蛋白乳化活性的影响如图 4(a)所示。随着 EGCG 添加量的增大,酪蛋白的乳化活性呈下降趋势。未添加 EGCG 的酪蛋白(空白样品)乳化活性最好,约为 23%,当 EGCG 添加量为 500 mg/mL 时,酪蛋白的乳化活性下降为 17%。与本实验结果类似,Cao 等人研究发现当 EGCG 的添加量在 0~200 mg/mL 时,肌原纤维蛋白的乳化活性无显著变化,当 EGCG 的浓度进一步增大时,肌原纤维蛋白的乳化活性呈现下降趋势,原因可能是高浓度 EGCG 的添加导致蛋白质表面疏水性降低并引起蛋白聚集,因而在乳化过程中难以伸展并包裹于油滴表面形成蛋白膜界面膜^[7]。因此高浓度 EGCG 添加导致酪蛋白乳化活性降低可能与其引起的蛋白表面疏水性降低及蛋白聚集有关。

不同浓度 EGCG 添加对酪蛋白乳化稳定性的影响如图 4(b)所示。未添加 EGCG 的酪蛋白乳化稳定性最差,约为 78%。随着 EGCG 添加量的增大,酪蛋白的乳化稳定性呈上升趋势。EGCG 添加量在 100~300 μg/mL 时,酪蛋白的乳化稳定性上升趋势较为明显,而后趋于稳定,当 EGCG 浓度上升到 500 μg/mL 时,其乳化稳定性达到了 98%。池海波^[20]研究发现茶多酚添加会导致玉米醇溶蛋白的乳化性和乳化稳定性降低;郭兴凤^[21]等研究认为茶多酚对大豆分离蛋白体系乳化性和乳化稳定性影响不大,但对其起泡性和泡沫稳定性影响较为显著。可见,植物多酚对蛋白功能特性的影响非常复杂,与多酚的浓度及种类、蛋白的种类、实验条件等有关。



(a)不同浓度 EGCG 对酪蛋白乳化活性的影响



(b)不同浓度 EGCG 对酪蛋白乳化稳定性的影响

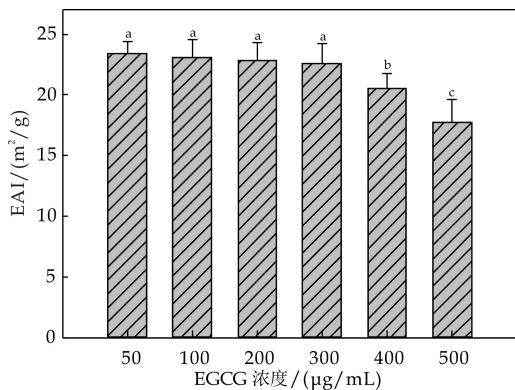
图 4 不同浓度 EGCG 对酪蛋白乳化性能的影响

2.2.2 氧化 EGCG 结合对酪蛋白乳化性能的影响

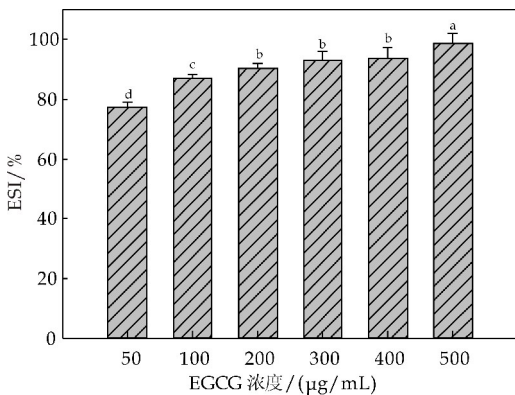
EGCG 作为抗氧化剂自身易于被氧化,实验中发现,配置好的 EGCG 溶液放置一段时间后由于氧化作用导致溶液颜色发生变化。由于氧化后的 EGCG 与蛋白质结合行为会发生变化,因此进一步探究了氧化的 EGCG 添加对酪蛋白乳化性能的影响。

如图 5(a)所示,氧化 EGCG 对酪蛋白乳化活性的影响具有浓度依赖性,当浓度在 0~200 μg/mL 范围时,氧化 EGCG 添加几乎不影响酪蛋白乳化活性,但在 400~500 μg/mL 范围时,会明显降低乳化活性。

氧化 EGCG 对酪蛋白乳化稳定性的影响如图 5(b)所示。随着氧化 EGCG 添加量的增大,酪蛋白的乳化稳定性呈现上升趋势。氧化 EGCG 添加量在 0~100 μg/mL 之间,酪蛋白的乳化稳定性上升趋势比较明显,而后上升趋势较为平缓,当 EGCG 添加量为 500 μg/mL 时,酪蛋白的乳化活性约为 98%。这与未氧化的 EGCG 对酪蛋白乳化稳定性的影响趋势基本一致。



(a)氧化 EGCG 对酪蛋白乳化活性的影响



(b)氧化 EGCG 对酪蛋白乳化稳定性的影响

图 5 氧化 EGCG 对酪蛋白乳化性能的影响

3 结论

采用六种方法测定了 EGCG 的抗氧化活性,实验结果表明,在浓度为 50~500 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,EGCG 的总抗氧化能力随浓度增大而迅速增强;EGCG 的 DPPH、ABTS 及羟自由基清除能力趋势大体一致;在浓度为 50~200 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,三种自由基清除能力均随浓度增大而快速增强,当浓度达到 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,各自由基清除能力基本达到峰值(DPPH 自由基 88%,ABTS 自由基 91%,羟自由基 83%),此后随浓度增大自由基清除能力无明显提升;整体来讲,EGCG 的 Fe^{2+} 螯合能力基本保持在 15%左右,几乎不受 EGCG 浓度的影响; Cu^{2+} 螯合能力随浓度增大而增强,当浓度为 500 $\mu\text{g/mL}$ 时, Cu^{2+} 螯合能力约为 35%,可见 EGCG 对 Cu^{2+} 的螯合能力较 Fe^{2+} 强。因此,EGCG 的抗氧化能力主要源于其高效的自由基清除能力,其次是金属离子螯合能力。因而在富含金属离子的食品体系中,建议 EGCG 与高性能的金属离子螯合剂复配使用。

乳化实验结果表明,未氧化和氧化 EGCG 的

添加均具有降低酪蛋白的乳化活性、提高了乳化稳定性的趋势,且均表现出了一定的浓度依赖性。当 EGCG/氧化 EGCG 浓度在 200~300 $\mu\text{g/mL}$ 时,酪蛋白兼具较好的乳化活性和乳化稳定性。结合 EGCG 抗氧化活性实验结果,推荐在富含酪蛋白的食品体系中 EGCG 的添加量在 200~300 $\mu\text{g/mL}$ 。

参考文献

- [1] Jiang J,Xiong Y L. Natural antioxidants as food and feed additives to promote health benefits and quality of meat products: A review[J]. Meat Science,2016,120:107-117.
- [2] 潘素君. 不同类型茶多酚的抗氧化作用和抑菌效果的研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2001.
- [3] 高智慧. 茶叶生物活性成分分析及其抗氧化作用研究[D]. 西安:陕西师范大学,2011.
- [4] 邹佩美. 在小鼠中 EGCG 可通过抑制凋亡途径来减轻顺铂所致的肾毒性[D]. 济南:山东大学,2015.
- [5] 毕伟伟. 微波对酪蛋白的糖基化反应及产物功能性质的研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2015.
- [6] Wu W, Clifford M, Howell N K. The effect of instant green tea on the foaming and rheological properties of egg albumen proteins[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture,2007,87(10):1 810-1 819.
- [7] Cao Y,Ai N, True A D, et al. Effects of (–)-epigallocatechin-3-gallate incorporation on the physicochemical and oxidative stability of myofibrillar protein-soybean oil emulsions[J]. Food Chemistry,2018,245:439-445.
- [8] Cao Y,Xiong Y L. Chlorogenic acid-mediated gel formation of oxidatively stressed myofibrillar protein[J]. Food Chemistry,2015,180:235-243.
- [9] 刘 芸,仇农学,杨玺玉. 葡萄皮渣提取物总酚含量及体外抗氧化活性、抑菌活性[J]. 食品科学,2011,32(1):5-9.
- [10] 刘 翠. 花生红衣多酚的制备及其抗氧化活性研究[D]. 北京:中国农业科学院,2015.
- [11] Jiang J,Zhang X, True A D, et al. Inhibition of lipid oxidation and rancidity in precooked pork patties by radical-scavenging licorice (Glycyrrhiza glabra) extract [J]. Journal of Food Science,2013,78(11):C1 686-C1 694.
- [12] 冯英委,何志勇,陈 洁,等. 橄榄酚类提取物的抗氧化性能[J]. 食品与发酵工业,2011,37(12):38-42.
- [13] Saiga A I,Tanabe S,Nishimura T. Antioxidant activity of peptides obtained from porcine myofibrillar proteins by protease treatment[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2003,51(12):3 661-3 667.
- [14] Balange A,Benjukul S. Enhancement of gel strength of bigeye snapper (Priacanthus tayenus) surimi using oxidised phenolic compounds[J]. Food Chemistry,2009,113(1):61-70.
- [15] 曹云刚. 植物多酚对肉蛋白氧化稳定性和功能特性的影响机理及应用[D]. 无锡:江南大学,2016.



* 文章编号:2096-398X(2018)05-0063-08

乙烯基类聚合物对克雷伯氏菌和芽孢杆菌 共培养的毒理效应

朱 超, 王慧琴, 孙斯蔚, 张文婷, 丁 泽

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 乙烯基类聚合物是皮革化学品中广泛应用的一种新材料,但其工业排放对水体环境生物,特别是微生物的影响还缺乏研究.以克雷伯氏菌(*Klebsiella* sp.)和芽孢杆菌(*Bacillus* sp.)菌株为受试生物,采用批量培养法考察了 100 mg/L、500 mg/L 和 1 000 mg/L 三个暴露浓度下聚丙烯酸酯涂饰剂(LJL-2)、聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合涂饰剂(LJL-3)、PDM-AA-AM-HEA 鞣剂(LY-5)和溶胶凝胶 PDM-AA-AM-HEA/ZnO 鞣剂(LY-8)四种乙烯基类聚合物对纯培养和混合培养菌株的急性毒性,评价指标包括培养物中的乳酸脱氢酶(LDH)释放率和胞内活性氧(ROS)水平.结果表明,乙烯基类及其纳米复合涂饰剂较之鞣剂聚合物对细菌纯培养和混合培养体系中微生物的生长抑制现象更为明显;两个系列乙烯基聚合物暴露下的纯培养体系和混合培养体系中 LDH 释放率与对照组相比均无显著差异,但各个暴露浓度下细胞内 ROS 水平较之对照均明显提高,且与暴露浓度正相关;整体而言混合培养体系较纯培养体系对两个系列聚合物的生物耐受性更强.

关键词: 乙烯基聚合物;克雷伯氏菌属;芽孢杆菌属;毒理学效应;乳酸脱氢酶释放率
中图分类号: X172 **文献标志码:** A

The toxical effect of vinyl polymers on a defined co-culture of *Klebsiella* sp. and *Bacillus* sp.

ZHU Chao, WANG Hui-qin, SUN Si-wei, ZHANG Wen-ting, DING Ze

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Vinyl polymer is new material widely used in leather chemicals whose potential effect on aquatic organisms due to industrial discharge, especially on microorganisms, is still lacking. Batch culture experiments were conducted to investigate the acute toxicity of four kinds of vinyl polymers as poly acrylate finishing agent(LJL-2)、poly acrylate with nanometer ZnO finishing agent(LJL-3)、PDM-AA-AM-HEA tanning agent(LY-5)、PDM-AA-AM-HEA with nano ZnO tanning agent(LY-8) on the pure cultures and mixed culture of *Klebsiella* sp. and *Bacillus* sp. respectively, with exposure concentrations of 100 mg/L, 500 mg/L and 1 000

* 收稿日期:2018-03-01

基金项目: 国家科技重大专项项目(2017ZX07602-001);陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1081);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-29)

作者简介: 朱 超 (1981—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:污染环境微生物学、环境毒理学

mg/L. The toxic effect and toxic mechanisms of vinyl polymer on microbes were examined by determining the growth as well as the release rate of lactate dehydrogenase (LDH) and the level of intracellular reactive oxygen species (ROS). The results indicated that vinyl and its nano-composite finishing agents caused obvious inhibition of growth on pure and mixed cultures of both *Klebsiella* sp. and *Bacillus* sp. than vinyl polymers used for tanning; no significant difference of LDH release rate were observed in both pure culture and mixed culture exposed by two series of vinyl polymers comparing to control group, but the intracellular ROS level at each exposure concentration was significantly higher than that of the control and positively correlated with the exposure concentration. Overall, the mixed culture system had higher bio-tolerance to the vinyl polymers than pure culture system.

Key words: vinyl polymers; *Klebsiella* sp.; *Bacillus* sp.; toxic effect; lactate dehydrogenase release rate

0 引言

乙烯基类聚合物是由含碳碳双键的单体经自由基聚合反应所得,由于具有良好的水分散性,能与胶原分子发生交联结合形成网状结构,并且其官能团可与胶原反应而使结构更加稳定^[1],故一直以来乙烯基类聚合物倍受皮革化学工作者的青睐^[2]. 然而在其广泛应用的同时,由于未充分利用及处理不当,导致部分乙烯基类聚合物随工业废水进入水体环境中,很可能对水生生态系统的结构和功能造成影响. 污水处理厂的活性污泥生化系统作为这类聚合物进入环境的第一道防线,是强化了的水体功能微生物集群,研究乙烯基类聚合物对其中模式种群的生物学效应及毒理学机制对于评价基于乙烯基类聚合物的各类制革化学品的生态风险和环境友好性具有重要意义.

近年来的研究表明变形菌门^[3,4]和厚壁菌门^[3-5]是活性污泥系统中参与有机物降解的优势种群. 芽孢杆菌属是厚壁菌门中典型的孢子生成菌属^[6],其催化途径受葡萄糖和各种快速代谢底物的催化代谢物所抑制,其休眠态细胞较之营养细胞有更强的环境压力抵抗能力. 克雷伯氏菌属^[7]属于变形菌门,其广泛分布于土壤、植被和水体等环境中,参与各类生物和地球化学反应,是非临床胁迫环境中的主要微生物构成种群. 许多克雷伯氏菌属成员都具备参与环境生物修复的特性. 从多环芳烃-重金属土壤中分离纯化得到的一株雷伯氏菌 JU1,在培养 6 d 后对荧蒽的最高降解率可达 90% 以上^[8].

Ping L 等^[9]从土壤中分离得到雷伯氏菌菌株 PL1,分别与 20 mg/L 吡啶和 10 mg/L 苯并芘共培养 10 d 后,降解率分别达到 63.4% 和 55.8%,

对于受多环芳烃污染的土壤显示了巨大的生物修复潜力. 而较之单一种群,混合微生物种群通过代谢协作往往表现出对于毒性有机物的强耐受性和共代谢降解能力. Poulsen 等^[10]报道了一些难降解污染物的好氧降解过程中包含了多种微生物种群的共代谢作用. Liao 等^[11]用高浓度磺胺培养筛选出具有降解能力的功能微生物群落,培养 4 周后平均磺胺降解率为 78.3%,优于单一种群降解的效果. 从这个角度来说使用混合培养物进行目标化学品的毒性效应评价更符合实际微生物生态系统效能.

因此,本研究选取克雷伯氏菌属和芽孢杆菌属作为模式种群分别从纯培养和混合培养水平考察四种乙烯基类聚合物的生物学效应,以期提供此类化学品的基础微生物生态效应.

1 实验部分

1.1 主要材料

受试菌株来源:分离自市政污水处理厂二沉池活性污泥中的克雷伯氏菌属(*Klebsiella* sp.)和芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.)菌株,二者 NCBI 登录号分别为 KC753506 和 KC753503. 甘油冷冻保存的菌株经牛肉膏蛋白胨液体培养基活化和牛肉膏蛋白胨固体培养基划线分离后,37 °C 恒温振荡(150 r/min)培养至 OD_{600nm} 为 0.305,浓度约为 10⁷ CFU/mL 时保存备用.

以表 1 中四种基于乙烯基类聚合物的皮革化学品作为评价对象,设置三个暴露浓度:100 mg/L、500 mg/L 和 1 000 mg/L,将不添加任何化学品的培养物视为对照.

1.2 实验设置

纯培养设置:在超净工作台中,各取 2.5 mL

克雷伯氏菌属和芽孢杆菌属扩繁菌液(见 1.1)分别加入 250 mL 的锥形瓶中,并分别添加四种乙烯基类聚合物和牛肉膏蛋白胨液体培养基至 100 mL 并达到 3 个浓度水平,每个处理设置三个平行,37 ℃、150 r/min 进行振荡培养。

混合培养设置:混合培养设置同纯培养设置仅接种液不同,为预先 1∶1(体积比)混合的克雷伯氏菌和芽孢杆菌扩繁菌液,混合菌液接种量与纯培养暴露处理相同,总量为 2.5 mL。

接种后 0 h,2 h,4 h,6 h,8 h,10 h,12 h,24 h,36 h,48 h,72 h,108 h 分别测定纯培养处理的和混合培养处理的 pH 值及 OD_{600nm} 值。

1.3 乳酸脱氢酶(LDH)释放实验

LDH 是一类稳定的胞内酶^[12],正常情况下在所有细胞中保持几乎相同的浓度,目前其作为一种生物标志物基于检测受损细胞释放的 LDH 活性,从而实现对体外细胞系统中的细胞毒性/细胞溶解

进行快速简单地定量^[13,14].因此,可通过 LDH 释放实验评估乙烯基类聚合物对供试菌株细胞膜完整性的影响.LDH 活性通过细胞毒性检测试剂盒(南京建成生物工程研究所:A020-1)进行测定,将培养 12 h 的纯培养和混合培养物分别在 12 000 g 下离心 5 min,在离心后的 50 μL 上清液中加入 0.25 mL 基质缓冲液(试剂盒配置)和 0.05 mL 的辅酶 I 应用液(试剂盒配置),混匀后于 37 ℃ 水浴中孵育 15 min 后再加入 0.25 mL 的 2,4-二硝基苯肼,混匀后于 37 ℃ 再次水浴 15 min,再加入 0.4 mol/L NaOH 溶液,混匀后室温放置 3 min 后使用分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司,7200)在 440 nm 的波长下扫描记录吸光度.其中:乳酸脱氢酶释放率(%)=细胞外乳酸脱氢酶含量/(细胞内乳酸脱氢酶含量+细胞外乳酸脱氢酶含量)×100 %^[15].

表 1 实验所用皮革化学品信息

类别	名称	编号	结构式
乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列	聚丙烯酸酯涂饰剂	LJL-2	
	聚丙烯酸酯/纳米 ZnO 复合涂饰剂	LJL-3	
乙烯基类及纳米复合鞣剂系列	PDM-AA-AM-HEA 鞣剂	LY-5	
	溶胶凝胶 PDM-AA-AM-HEA/ZnO 鞣剂	LY-8	

注:DM 为二甲基二烯丙基氯化铵,AM 为丙烯酰胺,AA 为丙烯酸,HEA 为丙烯酸羟乙酯。

1.4 培养物胞内活性氧水平检测

为了阐明乙烯基类聚合物对供试菌株的可能抑制机理,使用 2,7-二氯二氧荧光乙酰乙酸盐标记法^[16](H₂DCF-DA,分子探针,Invitrogen)检测了供试培养物细胞内的活性氧水平,以反映是否存在超氧自由基引起的胞内损伤^[17].具体方法:将短

期暴露(12 h)后培养液经 400 g 离心 5 min 后,使用 0.1 M 的磷酸盐缓冲液(pH7.2)清洗沉淀 3~5 次.使用 0.1 M 的磷酸盐缓冲液(pH7.2)配置终浓度为 50 μM 的 2,7-二氯二氧荧光乙酰乙酸盐溶液,加入清洗后的沉淀并在室温下避光孵育 30 min,之后离心去除上清液,加入含有不同浓度类别乙烯基类聚合物的培养液(pH7.2)重悬沉淀,转

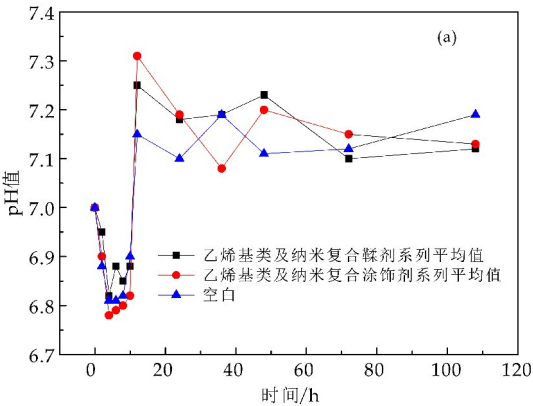
移至 96 孔板放置 5 h 后经酶标仪在 485 nm 激发光和 520 nm 发射光滤镜下记录产生的二氯荧光素强度,计算活性氧水平.

实验数据用 Origin 8. 5 进行制图,用 SPSS 18. 0 软件对数据进行单因素方差分析 (ANOVA),并用 Bonferroni 法在 $P=0. 01$ 的置信水平检验处理组之间的差异显著性.

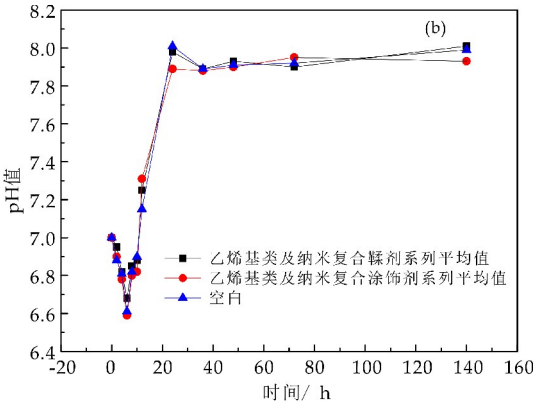
2 结果与讨论

2.1 乙烯基类聚合物暴露对培养生境 pH 的影响

由图 1(a)、(b)可知,在对克雷伯氏菌纯培养和芽孢杆菌纯培养过程中,分别添加了乙烯基类及纳米复合鞣剂和涂饰剂后的培养液 pH 值随时间的变化差异均较小,且稳定在 6. 7~7. 3 的范围内,其属于细菌生长适宜 pH 范围^[18,19],且与空白对照组的 pH 变化同样差异不大. 因此,乙烯基类及纳米复合鞣剂和涂饰剂聚合物的添加并没有对芽孢杆菌和克雷伯氏菌纯培养体系的 pH 产生影响,排除了由于培养过程中 pH 的波动对微生物生长的干扰.



(a) 克雷伯氏菌纯培养



(b) 芽孢杆菌纯培养

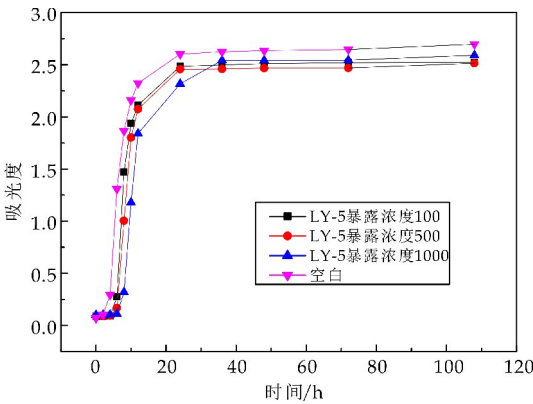
图 1 添加乙烯基类聚合物的克雷伯氏菌和芽孢杆菌纯培养过程中 pH 的变化

2.2 乙烯基类聚合物暴露对克雷伯氏菌和芽孢杆菌纯培养和混合培养生长的影响

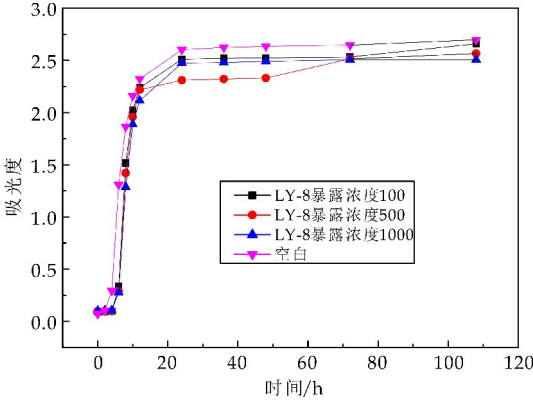
为获得不同乙烯基类聚合物在各暴露浓度下分别对克雷伯氏菌和芽孢杆菌纯培养和混合培养生长的影响,用 OD_{600nm} 值来表示细菌数目变化,即生长量变化.

图 2 为纯培养过程中不同聚合物类型以及不同暴露浓度对克雷伯氏菌生长的影响. 由图 2(a)、(b)可知, LY-5 和 LY-8 聚合物对克雷伯氏菌的生长抑制作用随暴露浓度的增加而增加,导致其初始增长长期时间增长,当暴露浓度达到 1 000 mg/L 时克雷伯氏菌达到对数生长期的时间分别为 10 h 和 8 h(空白对照组为 4 h). 相比之下, LY-5 聚合物对于克雷伯氏菌的抑制作用较 LY-8 聚合物更为明显.

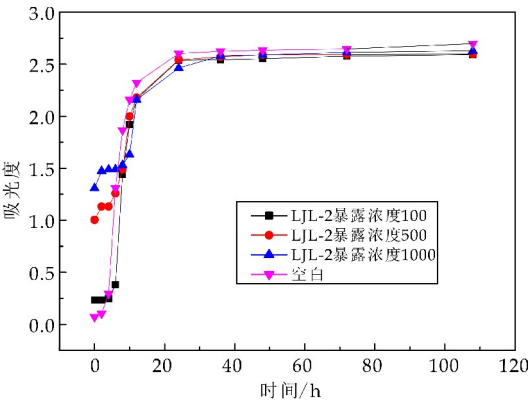
由图 2(c)、(d)可知,当 LJJ-2 聚合物暴露浓度为 500 mg/L 时对克雷伯氏菌的生长有较为明显的抑制作用,而相同暴露浓度下 LJJ-3 聚合物纯培养的克雷伯氏菌还是具有明显的增长趋势. 因此, LJJ-2 聚合物对于克雷伯氏菌的抑制作用较 LJJ-3 聚合物更为明显且与暴露浓度呈正相关. 综合比较乙烯基类及纳米复合涂饰剂和鞣剂系列对于克雷伯氏菌的生长抑制作用发现,前者更为明显.



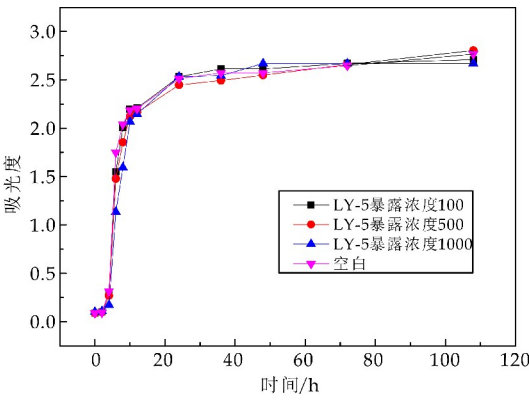
(a) LY-5 暴露下的克雷伯氏菌生长曲线



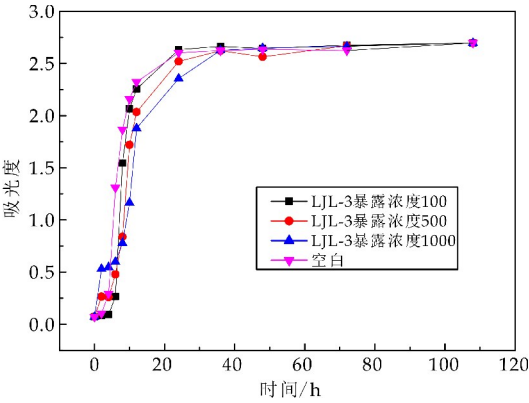
(b) LY-8 暴露下的克雷伯氏菌生长曲线



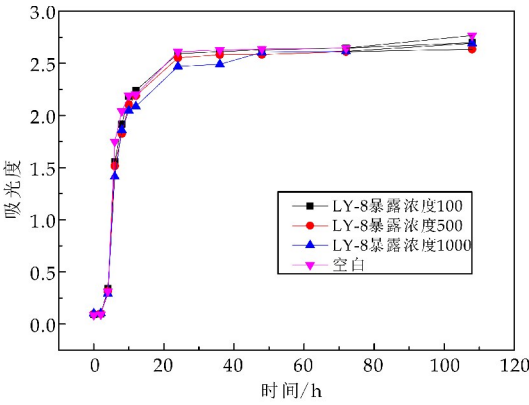
(c) LjL-2 暴露下的克雷伯氏菌生长曲线



(a) LY-5 暴露下的芽孢杆菌生长曲线



(d) LjL-3 暴露下的克雷伯氏菌生长曲线



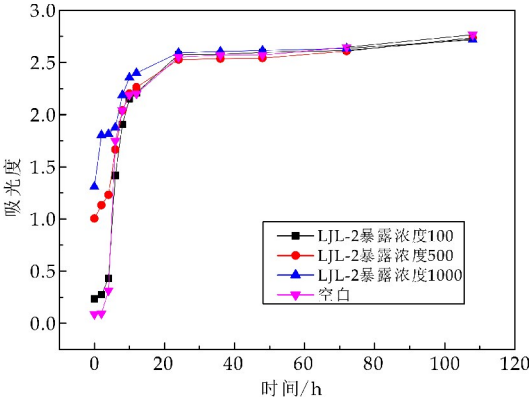
(b) LY-8 暴露下的芽孢杆菌生长曲线

图 2 不同聚合物类型及暴露水平对克雷伯氏菌纯培养生长的影响

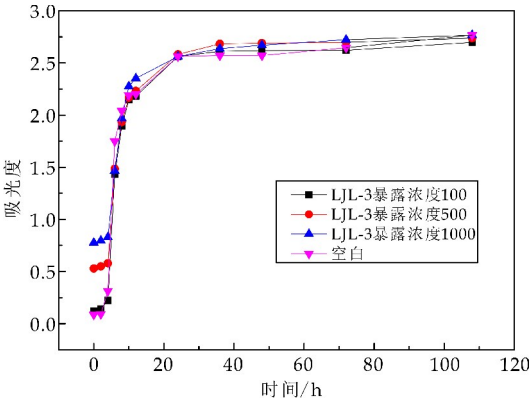
图 3 为纯培养过程中不同聚合物类型以及不同暴露浓度对芽孢杆菌生长的影响. 由图 3(a)、(b)可知,不同暴露浓度下 LY-5 和 LY-8 聚合物对芽孢杆菌的抑制作用相差不大,暴露浓度为 1 000 mg/L 下的培养物均在 6 h 时进入对数生长期. 因此,芽孢杆菌对 LY-5 和 LY-8 聚合物均具有较高的耐受性.

结合图 3(c)、(d)发现,当 LjL-2 和 LjL-3 聚合物暴露浓度高于 100 mg/L 时对芽孢杆菌的生长就出现明显的抑制作用,当暴露浓度为 1 000 mg/L 时芽孢杆菌虽然可以生长,但迟滞期延长,对数生长期缩短,这在 LjL-2 暴露下表现更为明显. 因此,乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列对于芽孢杆菌的生长抑制作用较乙烯基类及纳米复合髹剂系列的更为明显.

图 4 为不同聚合物类型以及不同暴露浓度对克雷伯氏菌和芽孢杆菌混合培养生长的影响. 图 4(a)为在 LY-5 聚合物不同暴露浓度下混合培养物的生长变化趋势,暴露浓度为 1 000 mg/L 时混合培养进入对数生长期的时间为 4 h. 图 4(b)中 LY-8 聚合物各暴露浓度下的混合培养均在 4 h 时进入了对数生长期. 对比该系列聚合物暴露下纯培养



(c) LjL-2 暴露下的芽孢杆菌生长曲线

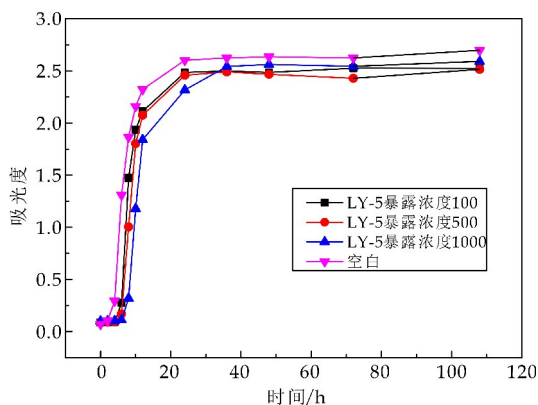


(d) LjL-3 暴露下的芽孢杆菌生长曲线

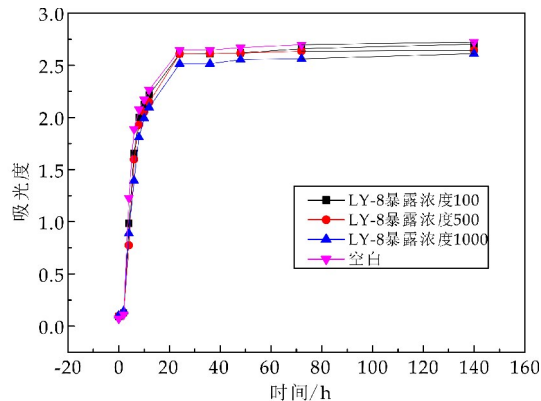
图 3 不同聚合物类型及暴露水平对芽孢杆菌纯培养生长的影响

进入对数生长期的时间发现,其对克雷伯氏菌和芽孢杆菌混合培养的抑制作用不明显,甚至较纯培养影响更小,说明共培养体系增加了微生物对污染物的耐毒害作用。

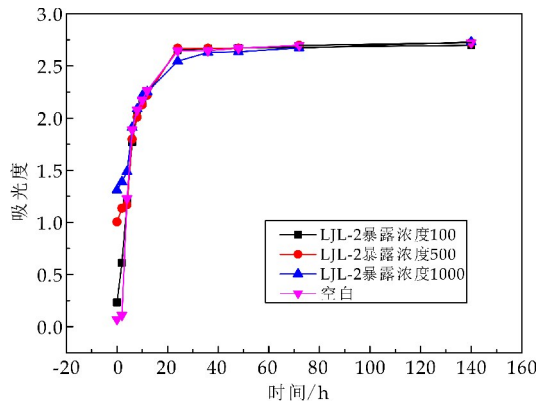
由图 4(c)可知, LJJ-2 聚合物各暴露浓度下混合培养的生长均没有出现明显的进入生长期的时间点。结合对克雷伯氏菌和芽孢杆菌的纯培养研究发现, LJJ-2 聚合物对纯培养和混合培养具有抑制作用。图 4(d)中 LJJ-3 聚合物同样对于混合培养生长具有较强的抑制作用,且不利影响表现为剂量依赖行为。综上所述,混合培养体系可以减轻聚合物对微生物的抑制作用,其中乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列对于混合菌的抑制作用较为明显。



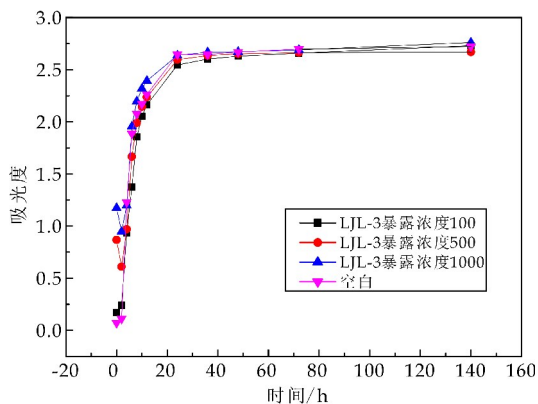
(a) LY-5 暴露下的混合培养物生长曲线



(b) LY-8 暴露下的混合培养物生长曲线



(c) LJJ-2 暴露下的混合培养物生长曲线



(d) LJJ-3 暴露下的混合培养物生长曲线

图 4 不同聚合物类型及暴露水平对混合培养物生长的影响

以上实验结果表明,聚合物类型及不同暴露浓度对不同种群的生长影响有显著差异,乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列聚合物对纯培养和混合培养的抑制均较脘剂系列聚合物更明显,这可能与乙烯基聚合物结构不同有关。乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列聚合物含有大量的酯基,疏水性较强^[20]。乙烯基类及纳米复合脘剂系列聚合物除含有酯基外还有大量的羟基、酰胺基和亲水基团羧基,疏水性较弱,且碳链较长,空间位阻较大^[21]。因此,具有更高亲脂性的乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列聚合物更容易进入微生物细胞,使得细胞内过氧化水平较高。因此,在皮革化学品的开发过程中不仅要考虑其性能还要考虑引入材料或基团的生态效应,开发绿色皮革化学品。

2.3 乙烯基类聚合物暴露对混合培养物 LDH 和 ROS 的影响

LDH 是一种广泛用于毒理学和临床化学检测的生物标志物,用于诊断细胞、组织和器官损伤^[22],其浓度变化反映了受影响组织的代谢活性变化^[23]。因此通过测定乙烯基类聚合物暴露处理和对照培养液中的乳酸脱氢酶浓度,可以用于评价乙烯基类聚合物对微生物细胞膜的损伤情况。

由图 5 可知,不论是纯培养还是混合培养,暴露处理的培养液中的乳酸脱氢酶浓度与对照相比处于同一水平,没有显著差异。说明此类皮革化学品的毒理效应机制不在于细胞膜损伤。

由图 6 可知,暴露于乙烯基类聚合物的培养物细胞内活性氧的水平相比于空白对照组均有所提高,说明活性氧胁迫是供试化学品微生物毒理效应的主因。其中增长较大的为 LY-5(500 mg/L)、LY-5(1 000 mg/L)、LY-8(1 000 mg/L)、LJJ-2(500 mg/L)、LJJ-2(1 000 mg/L)、LJJ-3(500 mg/L)、LJJ-3(1 000 mg/L),且其大小顺序大致为 LJJ-3

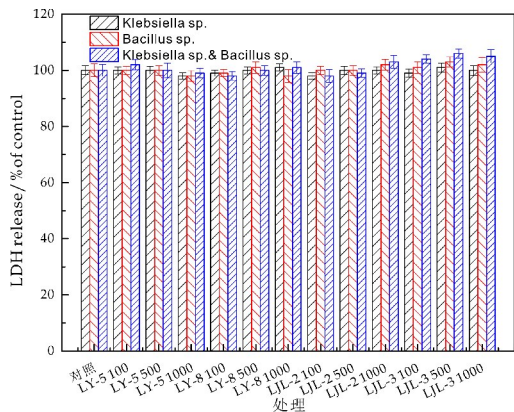


图 5 不同聚合物类型及暴露水平对芽孢杆菌和克雷伯氏菌纯培养和混合培养 LDH 释放率的影响

(1 000 mg/L) > LJL-2 (1 000 mg/L) > LY-5 (1 000 mg/L) > LJL-2 (500 mg/L) > LJL-3 (500 mg/L) > LY-8 (1 000 mg/L) > LY-5 (500 mg/L). 由此可见, 乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列较乙烯基类及纳米复合鞣剂系列的毒性作用更强, 两个系列的乙烯基类聚合物的毒性作用均与浓度呈正相关, 浓度越高, 毒性作用越强.

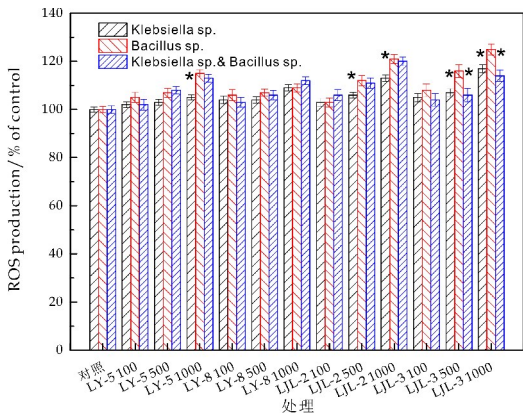


图 6 不同聚合物类型及暴露水平对芽孢杆菌和克雷伯氏菌纯培养和混合培养 ROS 产率的影响

不同种群对聚合物暴露的活性氧水平响应也有显著差异, 如暴露于聚合物 LY-5 (1 000 mg/L)、LJL-2 (500 mg/L, 1 000 mg/L) 和 LJL-3 (500 mg/L, 1 000 mg/L) 的芽孢杆菌纯培养细胞内活性氧水平明显高于克雷伯氏菌纯培养, 说明乙烯基类及纳米复合涂饰剂的聚合物对芽孢杆菌的毒理效应较克雷伯氏菌显著.

由暴露于乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列 LJL-3 (500 mg/L, 1 000 mg/L) 的芽孢杆菌纯培养和混合培养可知, 混合培养下细胞内的 ROS 水平显著低于纯培养体系. 整体上, 混合培养体系耐受性更强. 低水平的 ROS 通常是生理上产生的, 可以

刺激活细胞的一些信号通路^[24,25]. 然而, 细胞内过量的 ROS 会导致许多有害的影响, 包括脂质过氧化、DNA 修饰和蛋白质氧化, 导致细胞损伤^[26]. 混合培养体系在一定程度上可以减轻该类聚合物的毒害作用, 这可能是由于采用混合培养策略能为微生物提供在纯培养时无法获得的物质流交换, 如为其提供生长必须的氨基酸^[27], 使其生长率和降解效率都比纯培养时显著提高^[28], 显示活性污泥系统对此类皮革化学品具备一定的生物耐受度和相容性. 因此, 混合培养体系较之纯培养体系对该类聚合物有更好的耐受性.

3 结论

乙烯基类聚合物的添加并没有对芽孢杆菌和克雷伯氏菌纯培养体系的 pH 产生影响, 但对克雷伯氏菌、芽孢杆菌纯培养和混合培养的抑制作用均呈现剂量-效应关系; 乙烯基类及纳米复合涂饰剂系列聚合物较鞣剂系列对克雷伯氏菌和芽孢杆菌纯培养和混合培养的生长抑制更明显; 混合培养体系较纯培养体系对聚合物具有更好的耐受性, 可以减轻聚合物对其毒理效应; 此类化学品的毒理效应机制不在于细胞膜损伤, 而在于活性氧的胁迫. 本研究表明, 此类制革化学品对于活性污泥系统存在潜在毒理效应, 应控制排放浓度在 100 mg/L 下, 以减轻对于污水处理系统或者土壤微生物生态的影响.

参考文献

[1] 武文玲. 乙烯基类单体接枝共聚改性淀粉/蒙脱土纳米复合材料的研[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.

[2] 石碧. 制革化工材料综述之一——制革鞣剂[J]. 皮革科学与工程, 1995, 5(1): 40-45.

[3] 马思佳, 顾卓江, 丁丽丽, 等. 碳源对活性污泥微生物细胞膜特性和群落结构影响[J]. 微生物学通报, 2017, 44(3): 561-573.

[4] 杨倩, 蒋阳月, 王小军, 等. 不同区域污水处理厂活性污泥中微生物菌落结构分析[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3 329-3 336.

[5] Antwi P, Li J, Opoku B P, et al. Functional bacterial and archaeal diversity revealed by 16S rRNA gene pyrosequencing during potato starch processing wastewater treatment in an UASB[J]. Bioresource Technology, 2017, 235(7): 348-357.

[6] Ralph A. Slepecky, H. Ernest Hephill. The genus bacillus-nonmedical[J]. Prokaryotes, 2006, 4(1): 530-562.

[7] Sylvain B., Francine G., Patrick A. D. Grimont. The genus Klebsiella[J]. Prokaryotes, 2006, 32(1): 159-196.

- [8] 杨晓磊. 复合污染土壤中多环芳烃降解菌的筛选及其降解特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [9] Ping L, Zhang C, Zhang C, et al. Isolation and characterization of pyrene and benzo[a]pyrene-degrading *Klebsiella pneumoniae* PL1 and its potential use in bioremediation[J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2014, 98(8): 3 819-3 828.
- [10] Poulsen P, Moller J J. Determination of a relationship between chitinase activity and microbial diversity in chitin amended compost[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4 355-4 359.
- [11] Liao X, Li B, Zou R, et al. Antibiotic sulfanilamide biodegradation by acclimated microbial populations[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2016, 100(5): 2 439-2 447.
- [12] Jaiswal S K, Siddiqi N J, Sharma B. Studies on the ameliorative effect of curcumin on carbofuran induced perturbations in the activity of lactate dehydrogenase in wistar rats[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2016, 23(2): 161-318.
- [13] Osman A G M, Elreheem A M A, Abuelfadl K Y, et al. Enzymatic and histopathologic biomarkers as indicators of aquatic pollution in fishes[J]. *Natural Science*, 2010, 2(11): 1 302-1 311.
- [14] Hendricks R, Pool E J. Short communication: Rapid in vitro tests to determine the toxicity of raw wastewater and treated sewage effluents[J]. *Water Sa*, 2012, 38(5): 807-812.
- [15] 李金莲, 李娜, 董晓青, 等. 核因子- κ B 在左卡尼汀抑制肝细胞氧化损伤中的作用[J]. *卫生研究*, 2017, 46(4): 533-537.
- [16] Limbach L K., Wick P, Manser P, et al. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(11): 4 158-4 163.
- [17] Gollavelli G, Ling Y C. Multi-functional graphene as an invitro, and invivo, imaging probe[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(8): 2 532-2 545.
- [18] Kourmentza C, Kornaros M. Biotransformation of volatile fatty acids to polyhydroxyalkanoates by employing mixed microbial consortia: The effect of pH and carbon source[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 222(12): 388-398.
- [19] Guo G, Wu D, Hao T, et al. Denitrifying sulfur conversion-associated EBPR: The effect of pH on anaerobic metabolism and performance[J]. *Water Research*, 2017, 123(7): 687-695.
- [20] 罗茜. 乙烯基类聚合物对活性污泥中微生物群落演替的影响研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [21] 马建中, 李运, 高党鸽, 等. P(DMDAAC-AA-AM-HEA)的制备及在皮革鞣制中的应用[J]. *功能材料信息*, 2011, 8(5): 13-16.
- [22] Senthil N S, Kalaivani K, Chung P G, et al. Effect of neem limonoids on lactate dehydrogenase (LDH) of the rice leafhopper, *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenée) (Insecta: Lepidoptera: Pyralidae)[J]. *Chemosphere*, 2005, 24(8): 760-763.
- [23] El-demerdash F. Oxidative stress and hepatotoxicity induced by synthetic pyrethroids-organophosphate insecticides mixture in rat[J]. *Journal of Environmental Science & Health Part C: Environmental Carcinogenesis Reviews*, 2011, 29(2): 145-158.
- [24] Paulsen C E, Carroll K S. Orchestrating redox signaling networks through regulatory cysteine switches[J]. *Acs Chemical Biology*, 2010, 5(1): 47-62.
- [25] Winterbourn C C, Hampton M B. Thiol chemistry and specificity in redox signaling[J]. *Free Radical Biology & Medicine*, 2008, 45(5): 549-561.
- [26] Postić S. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human diseases[J]. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 2007, 39(1): 44-84.
- [27] Sørensen S R, Ronen Z, Aamand J. Growth in coculture stimulates metabolism of the phenylurea herbicide isoproturon by *Sphingomonas* sp. strain SRS2[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2002, 68(7): 3 478-3 485.
- [28] 叶姜瑜. SUFR 系统中微生物多样性及稳定性的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)05-0071-06

丙烯酸长碳链酯对阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化体系的影响

费贵强¹, 马恒毅¹, 李小瑞¹, 景晓琴², 贾贵玉¹,
胡光宇¹, 朱 科³, 王海花¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油长庆油田分公司 第一采油厂, 陕西 延安 716000; 3. 渭南师范学院 化学与材料学院, 陕西 渭南 714099)

摘 要:采用溶液转相乳液聚合方法制备阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂乳液(WPAAR),探讨了丙烯酸十八酯(SA)的用量对阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂乳液性能的影响,并通过 AFM、TGA、流变仪及动态光散射仪等对乳液性能进行表征,结果表明:当 $w(\text{SA})=1.54\%$ 时,涂膜的吸水率为 2%,硬度可达 H,抗冲击性达到 50 cm,热失重 5% 时的分解温度为 219.69 °C,同时随 SA 含量的增加,涂膜表面粗糙度降低,乳液粒径先减小后增大,乳液稳定性提高,乳液具有良好的触变性。

关键词:醇酸树脂; 丙烯酸树脂; 阳离子; 水性乳液

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

Effect of acrylate long chain esters on cationic acrylate polymer/alkyd resin hybrid emulsion system

FEI Gui-qiang¹, MA Heng-yi¹, LI Xiao-rui¹, JING Xiao-qin²,
JIA Gui-yu¹, HU Guang-yu¹, ZHU Ke³, WANG Hai-hua¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The First Oil Production Plant, Changqing Oilfield Branch Company of Petro China, Yan'an 716000, China; 3. College of Chemistry and Material, Weinan Normal University, Weinan 714099, China)

Abstract: The preparation of cationic acrylic resin/alkyd resin emulsion (WPAAR) by solution phase emulsion polymerization was performed. The effects of different amounts of stearyl acrylate(SA) on the properties of WPAAR were studied. The properties of emulsion were characterized by AFM, TGA, rheometer and dynamic light scattering instrument. The results showed that when $w(\text{SA})=1.54\%$, the water absorption was 2%, hardness up to H, and Impact resistance reached 50 cm. The thermal decomposition temperature of 5% weight loss is 219.69 °C. With increasing the SA value, The surface roughness of the film is reduced, The emulsion particle size decreases first and then increases, the emulsion stability is improved, and the emulsion has good thixotropy.

* 收稿日期:2018-02-11

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-154); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS011)

作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士生导师,研究方向:精细高分子化学品

Key words: alkyd resin; acrylate; cationic; water emulsion

0 引言

醇酸树脂是一种重要的树脂,其单体来源丰富、价格低、品种多且方便进行改性,在涂料、油墨等工业领域有着极广泛的应用^[1,2].近年来,溶剂性涂料由于含有挥发性有机物(VOC),被各国进行严格限制,为满足环保和节约能源的要求,水性涂料的研究和应用得到了广泛关注,水性醇酸树脂作为涂料的成膜物质,由于使用的溶剂为水,其挥发出去对环境无危害,越来越受到研究者的重视^[3].作为涂料的成膜物质,水性醇酸树脂不但具有安全、环保、成本低等优点,同时也存在着干燥速度慢、耐候性较差等缺点,而丙烯酸树脂具有耐候性好和保光性好的优点,因此醇酸树脂常常采用丙烯酸树脂进行改性以提高其性能^[4-8].常用丙烯酸改性醇酸树脂方法有预聚物法和共聚法,预聚物法由于实际生产中条件限制,较难确保产物的可靠性;而共聚法存在乙烯基单体自聚和改性后醇酸树脂性能降低等缺点^[9].近年来有关乳液聚合法改性醇酸树脂的报道较多,但该法在聚合过程中加入的乳化剂影响产品性能,所以对其聚合方法改进具有重要意义^[10-12].

基于以上原因,采用溶液转相乳液聚合方法合成阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂乳液,应用此法采用高分子丙烯酸酯聚合物作为乳化剂,在聚合的过程中不引入小分子表面活性剂,因此可改善涂膜的性能,且阳离子丙烯酸酯/醇酸树脂可以降低醇酸树脂的水解,提高乳液的稳定性^[13-16].丙烯酸十八酯(SA)作为一种油溶性单体,由于分子结构的特殊性使其具有特殊的性质,且长的酯基链段会使聚合物性能发生改善,从而扩大其应用范围^[17].

本文采用溶液转相乳液聚合方法合成阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液,并讨论了 SA 用量对杂化乳液粒径、稳定性、流变性和胶膜表面形貌、吸水率、热分解温度以及涂膜性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料:甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DM),AR,广东翁江化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯(BA),CP,济南华升化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸十八酯(SA),AR,上海阿拉丁生化科技

股份有限公司;醇酸树脂(BTS-SZ),工业级,成都杰晟蜀帮新材料科技有限公司;丙二醇甲醚(PM),AR,青岛优索化学科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),AR,上海麦克林生化科技有限公司;冰醋酸(Ac),AR,天津市河东区红岩试剂厂;去离子水,自制.

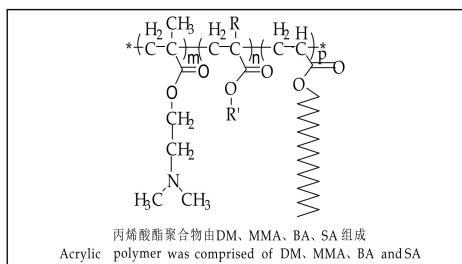
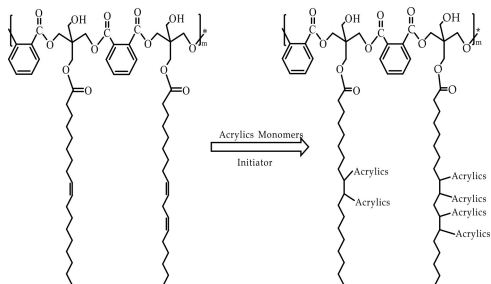
(2)主要仪器:真空干燥箱,BZF-50 型,上海恒勤仪器设备有限公司;动态光散射仪,Zetasizer Nano-ZS 型,英国 Malvern 公司;原子力显微镜(AFM),SPA400-SPI3800N 型,日本精工公司;热失重仪(TGA),TGQ500 型,美国 TA 公司;共轴圆筒旋转式流变仪,AR2000ex 型,美国 TA 公司;百格刀漆膜画格器,BEVS2202 型,重庆市松郎电子仪器有限公司;便携式铅笔划痕试验仪,QHQ-A 型,东莞市华国精密仪器有限公司.

1.2 阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液(WPAAR)的制备

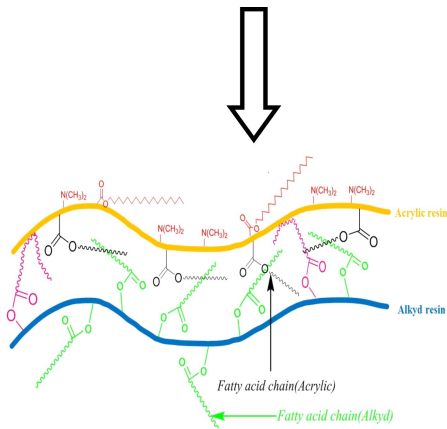
(1)将一定量的 BTS-SZ、AIBN 和 PM 一起加入到干燥的三口烧瓶中,将电热恒温水浴锅升温至 85 ℃并搅拌,直到烧瓶内的 BTS-SZ 完全溶解.

(2)分别取不同用量的 SA,将其加入到溶有 MMA、BA、DM 和 AIBN 的烧杯中,并超声使其混合均匀,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 2 h,滴加完后继续保温 4 h.

(3)随后向烧瓶中加入 Ac 中和反应半小时,之后加入 100 ℃的去离子水快速搅拌分散,分散均匀后,即制得不同用量的 SA 的阳离子水性丙烯酸/醇酸杂化乳液,其合成原理如图 1 所示.



丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化物的合成



丙烯酸树脂接枝醇酸树脂反应示意图

图 1 WPAAR 合成方法

1.3 聚合物胶膜的制备

将杂化乳液均匀地涂在已经洗净并干燥的聚四氟乙烯板上,放置一周使其室温成膜,待干燥后装袋备用.

1.4 聚合物结构表征与性能测试

1.4.1 乳液粒径大小的测定

将乳液的固含稀释至 1%,用超声波超声 30 分钟左右,用动态光散射仪对乳液粒径大小及其粒径分布进行测定.

1.4.2 杂化乳液的稳定性测试

根据 GB/T11175-2002 测试乳液的储存、机械、冻融和稀释稳定性.

1.4.3 原子力显微镜测试

将胶膜剪成 15 mm×15 mm 的试样,用原子力显微镜观察胶膜表面形貌和粗糙度.

1.4.4 聚合物胶膜吸水率的测定

根据 HG/T 3344-2012 测定胶膜的吸水率.

1.4.5 乳液流变性能的测试

在室温下,采用流变仪测定杂化乳液的流变性能.

1.4.6 聚合物热失重分析

在 N₂ 气氛下,采用热失重仪对胶膜进行热失重分析,将升温速率和测试范围分别设定为 10 °C/min 和 25 °C~600 °C.

1.4.7 聚合物涂膜性能测试

根据 GB/ T 33049-2016 测定涂膜的附着力;根据 GB/T6739-2006 测定涂膜的硬度;根据 GB/ T 4893.9-2013 测定涂膜的抗冲击性.

2 结果与讨论

2.1 SA 用量对杂化乳液粒径的影响

图 2 为 SA 用量对杂化乳液粒径的影响.从图

2 可以看出:杂化乳液的粒径随着 SA 用量的不断增加而呈现下降趋势,当 SA 用量为 3.03% 时,粒径达到 142.9 nm,然而继续增加 SA 的用量,杂化乳液的粒径呈现上升趋势.这是因为带有长疏水性链的 SA 在体系中与其它聚合物易形成疏水性缔合物,当少量的 SA 加入并不影响体系的稳定性,SA 与聚合物之间的相容性良好,乳液乳化过程变的相对充分,所以少量的 SA 加入杂化乳液的粒径呈现下降趋势.当 SA 的用量继续增加时,带有长疏水碳链的 SA 使得体系亲水性逐渐变差,乳液乳化过程变的相对困难,表现出乳液的粒径随着 SA 用量的增加而增大.

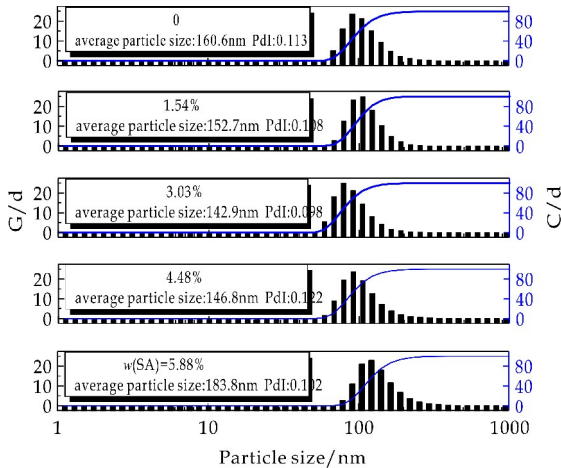


图 2 SA 用量对杂化乳液粒径的影响

2.2 SA 用量对杂化乳液稳定性的影响

表 1 为不同 SA 用量对乳液稳定性的影响.由表 1 可以看出:杂化乳液的储存稳定性随着 SA 用量的不断上升而呈现上升趋势,当 SA 用量为 3.03% 时,乳液储存 15 d 才有絮凝,然而继续增加 SA 的用量,杂化乳液的储存时间呈现下降趋势.这是因为 SA 用量少时,体系中分子间形成的疏水性缔合物较少,且 SA 的分子结构与体系中其它分子结构相似,从而使得两者的相容性增加,所以少量的 SA 使乳液的储存稳定性表现良好.当 SA 的用量进一步增加,带有长疏水碳链的 SA 导致聚合物整体疏水性增加,形成以分子间缔合为主的物理交联网络,从而造成了乳液的储存稳定性降低.随着 SA 用量的不断变化,乳液的机械稳定性无絮凝物出现.这是由于 SA 与分子间形成疏水性缔合物,限制了分子之间的运动,表现出聚合物的机械稳定性良好.稀释稳定性表现无上清液及沉降物出现.这是由于在稀释的过程中,乳液中各组分分布均匀,所以稀释稳定性相对良好.随着 SA 用量的上升,杂化乳液的冻融稳定性呈现下降趋势,从 5

次变为 4 次.这是由于乳液在低温下发生冻结,造成乳液凝聚,表现出乳液冻融稳定性降低.

表 1 SA 用量对杂化乳液储存稳定性的影响

SA 用量 / %	储存稳定性	机械稳定性	冻融稳定性 / 次	稀释稳定性
0	8 d 有絮凝物	无絮凝物	5	无上清液及沉降物
1.54	12 d 有絮凝物	无絮凝物	5	无上清液及沉降物
3.03	15 d 有絮凝物	无絮凝物	5	无上清液及沉降物
4.48	7 d 有絮凝物	无絮凝物	4	无上清液及沉降物
5.88	4 d 有絮凝物	无絮凝物	4	无上清液及沉出现

2.3 SA 用量对聚合物胶膜表面形貌的影响

图 3 为 SA 用量对聚合物胶膜表面形貌的影响,表 2 为 SA 用量对聚合物胶膜的表面粗糙度参数的影响.结合图 3 及表 2 可以看出:随着 SA 用量的上升,胶膜的表面粗糙度呈现下降趋势,当 SA 用量为 5.88% 时,胶膜的粗糙度 Ra 降至 1.24,胶膜表面最平滑.这是因为体系中即含有亲水性基团又含有疏水性基团,亲水端向外,疏水端向内,充当壳的丙烯酸将充当核的醇酸树脂包裹在内,当 SA 用量少时,亲水端和疏水端排列疏松,所以膜表面粗糙度较大.当 SA 用量继续增大时,亲水端和疏水端紧密排列,非常有序,微观表现出膜的粗糙度逐渐降低.另一个可能的原因为:在聚合物成膜过程中,随着涂膜中残留的水分和溶剂的逐渐挥发,乳胶粒的数目增多,达到一定程度时,较小的乳胶粒之间充分融合,形成比较致密的胶膜,表现出胶膜表面平整光滑,所以随着 SA 用量的增加胶膜表面变的平整光滑.

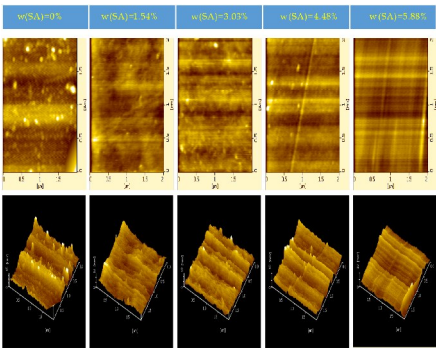


图 3 SA 用量对聚合物胶膜表面形貌的影响

表 2 SA 用量对聚合物胶膜的表面粗糙度参数的影响

SA 用量 / %	0	1.54	3.03	4.48	5.88
Ra	2.67	1.62	1.40	1.27	1.24
RMS	3.35	2.09	1.78	1.59	1.56

2.4 SA 用量对聚合物胶膜吸水率的影响

图 4 为 SA 用量对聚合物吸水率的影响.由图 4 可以看出:随着 SA 用量的上升,涂膜的吸水率减小,当 SA 用量为 1.54% 时,吸水率达到最低,然而继续增加 SA 的用量,杂化乳液的吸水率呈现上升趋势.这是因为 SA 为疏水性丙烯酸长碳链酯,与体系中其它单体形成共聚物后,其疏水亲油的特性导致涂膜的吸水率降低.另一个可能的原因是随着膜内残留的水分和溶剂的挥发,较小的乳胶粒之间充分融合,形成的涂膜比较致密,也造成了涂膜的吸水率下降,但是 SA 用量进一步增加时,体系稳定性降低,从而导致涂膜吸水率增加.

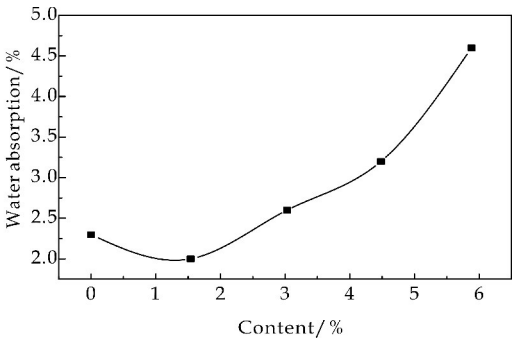


图 4 SA 用量对聚合物胶膜吸水率的影响

2.5 SA 用量对乳液流变行为的影响

图 5 为 SA 用量对乳液流变行为的影响.由图 5 可以看出:随着剪切速率的增大,杂化乳液的黏度逐渐上升,当剪切速率为 0.15 s^{-1} 时,无论 SA 用量为何值,乳液黏度均达到最大,然而继续增大剪切速率,杂化乳液的黏度呈现下降趋势,有触变性.这是因为在较小的剪切速率下,乳液内部的网络交联结构相对稳定,剪切力来不及使其内部的网络结构打开,SA 用量越大,形成的疏水性缔合物越多,乳液黏度最大.当剪切速率逐渐增大时,分子内部的网络结构逐渐被剪切力打开,SA 用量越小,形成的疏水性缔合物越少,在剪切力的作用下越容易被打开,因此当 SA 用量为 1.54% 时,乳液的黏度减小到最低状态.当外界的剪切力撤去时,静止一段时间后,分子内的网络结构又逐渐恢复,乳液的粘度逐渐上升,因此乳液表现出触变性质^[18].

2.6 SA 用量对聚合物热性能的影响

图 6 为不同 SA 用量下聚合物的耐热性能曲线,表 3 为聚合物热分解曲线的相关数据.由图 6 可以看出:聚合物的热分解分为 3 个阶段,第一阶段为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 353.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,这一阶段的热分解主要由

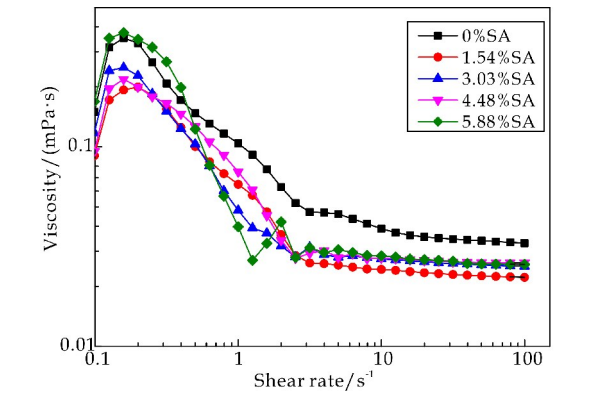


图 5 SA 用量对乳液流变行为的影响

于聚合物分子内残留的水分和溶剂挥发导致. 第二阶段为 353.8℃~460.2℃, 主要归因于聚合物分子内的化学键受热分解所引起的. 直到 460.2℃以后, 聚合物热分解基本达到平衡.

同时, 由表 3 可以看出: 随着 SA 用量的上升, 杂化乳液的热失重温度呈现上升趋势, 当 SA 用量为 5.88% 时, 热失重温度达到最大, 为 229.31℃. 这是因为 SA 能与聚合物发生分子间的相互作用, 表现出热失重温度随着 SA 用量的增加而增加.

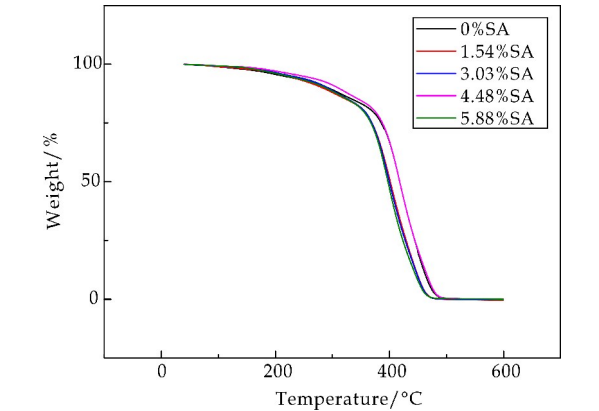


图 6 SA 用量对聚合物热分解曲线的影响

表 3 聚合物热分解曲线相关数据

SA 含量/%	热失重 5% 时的温度(T_d)/℃
0	196.48
1.54	219.69
3.03	221.34
4.48	227.91
5.88	229.31

2.7 SA 用量对涂膜性能的影响

表 4 为 SA 用量对涂膜性能的影响. 由表 4 可以看出: 随着 SA 用量的上升, 涂膜的附着力、硬度和抗冲击性呈现下降趋势, 当 SA 用量为 5.88% 时, 涂膜的附着力、硬度和抗冲击性达到最低, 分别为 3 级、HB 和 40 cm. 这是由于 SA 为疏水性丙烯酸长碳链酯, 随着 SA 用量的增加, 疏水性的 SA 在体系中形成以分子间为主的物理交联结构, 导致

乳液不能充分乳化, 乳液稳定性变差, 且部分 SA 未参与反应, 导致涂膜内部各组分分布不均匀, 同时涂膜与基材的润湿效果差, 进而导致两者之间的作用力相对减小. 从而表现出涂膜的附着力、硬度和抗冲击性呈现减小趋势.

表 4 SA 用量对涂膜性能的影响

SA 用量 /%	附着力(划圈) /级	硬 度	抗冲击性 /cm
0	1	H	50
1.54	1	H	50
3.03	1	HB	50
4.48	2	HB	45
5.88	3	HB	40

3 结 论

采用溶液转相乳液聚合方法合成阳离子丙烯酸树脂/醇酸树脂杂化乳液, 研究表明:

(1) 随着 SA 含量的增加, 杂化乳液的粒径与胶膜的吸水率表现为先减小后增大; 杂化乳液的稳定性、胶膜表面的平整程度、热稳定性和乳液的触变性得到改善; 涂膜的附着力、硬度、抗冲击性反而减小.

(2) 当 SA 含量为 1.54% 时, 乳液的粒径较小, 储存稳定性、触变性、热稳定性提高, 涂膜表面平整, 吸水率最低, 且涂膜性能最佳.

参考文献

[1] 闫福安, 杨明虎, 高 飞, 等. 水溶性自干醇酸树脂的合成研究[J]. 涂料工业, 2004, 34(8): 27-29.

[2] 仓 理. 涂料科技[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 4-6.

[3] 张 诚, 吕翠玉, 顾卓伟, 等. 改性水性醇酸树脂的合成及其应用[J]. 浙江工业大学学报, 2011, 39(5): 473-478.

[4] Dzikowski J, Soucek M D. A new class of acrylated alkyds[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2010, 7(5): 587-602.

[5] 肖 娴. 水性丙烯酸改性醇酸树脂涂料的合成和性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.

[6] 袁晓光, 朱 明, 张新申, 等. 水性醇酸树脂的改性与市场前景[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2008, 25(1): 14-17.

[7] Akgün, Nagihan, Büyükyonga, et al. Synthesis of novel acrylic modified water reducible alkyd resin: Investigation of acrylic copolymer ratio effect on film properties and thermal behaviors[J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 56(8): 947-954.

[8] 孙潇潇, 谢永新, 陈朝阳, 等. 水性醇酸树脂的改性研究最新进展[J]. 涂料工业, 2012, 42(10): 77-80.

[9] Goikoetxea M, Minari R J, Beristain I, et al. A new strategy to improve alkyd/acrylic compatibilization in waterborne hybrid dispersions[J]. Polymer, 2010, 51(23): 5 313-5 317.

- [10] 凌建雄,李 芳,涂伟萍. 改性醇酸树脂的丙烯酸预聚物官能度的测定[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2000,28(11):73-77.
- [11] Elrebii M,Boufi S. Surfactant-free waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Synthesis, properties and long term stability[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014,20(5):3 631-3 638.
- [12] 周达朗. 有机硅改性醇酸树脂的合成研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.
- [13] 周达朗,王 锋,胡剑青,等. 常温自干型有机硅改性水性醇酸树脂的制备[J]. 涂料工业,2015,45(1):59-62.
- [14] Dziczkowski J,Soucek M D. Factors influencing the stability and film properties of acrylic/alkyd water-reducible hybrid systems using a response surface technique[J]. Progress in Organic Coatings,2012,73(4):330-343.
- [15] Edwin Murillo,Betty López. Waterborne hyperbranched alkyd-acrylic resin obtained by miniemulsion polymerization[J]. 2016,26(4):343-351.
- [16] 税小军. 单组份阳离子水性丙烯酸/醇酸树脂木器涂料的制备及性能[D]. 西安:陕西科技大学,2015.
- [17] 张鹏飞. SA 在丙烯酸酯乳液聚合体系中的应用研究[D]. 大连:大连工业大学,2016.
- [18] Johnson A H,Wegner J,M. D. Soucek. Hydrolytic stability of oligoesters: Comparison of steric with anchimeric effects[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(12): 2 773-2 781.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 26 页)

- [4] 田 云,蒋景龙,李 丽,等. 信号分子硫化氢调控植物抗逆性研究进展[J]. 核农学报,2017,31(11):2 279-2 281.
- [5] Shi H,Ye T,Han N,et al. Hydrogen sulfide regulates abiotic stress tolerance and biotic stress resistance in *Arabidopsis*[J]. Journal of Botany,2015,57(7):628.
- [6] Jin Z,Shen J,Qiao Z,et al. Hydrogen sulfide improves drought resistance in *Arabidopsis thaliana*[J]. Biochemical & Biophysical Research Communications, 2011, 414(3):481-486.
- [7] 牟 宇. CuO 纳米颗粒对三种拟南芥毒性效应的比较研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2012.
- [8] 关开朗. 镉诱导拟南芥根生长抑制、根尖细胞氧化胁迫以及细胞自噬的研究[D]. 广州:华南师范大学,2014.
- [9] 陈建勋,王晓峰. 植物生理学实验指导[M]. 广州:华南理工大学出版社,2015.
- [10] 陆健敏,沈芮同,李忠光. 硫化氢和乙烯交互作用对大豆种子萌发的影响[J]. 种子,2018,37(1):88-90.
- [11] Adrees M,Ali S,Rizwan M,et al. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of heavy metal toxicity in plants: A review [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015,119:186-197.
- [12] Lin Y T,Li M Y,Cui W T,et al. Haem oxygenase-1 is involved in hydrogen sulfide-induced cucumber adventitious root formation[J]. Journal of Plant Growth Regulation,2012,31(4):519-528.
- [13] 刘仕翔. 外源褪黑素对水稻镉毒害的缓解作用[D]. 武汉:中国地质大学,2017.
- [14] 王宇涛,陈志勇,曾琬琳,等. 拟南芥对镉胁迫的生理响应[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2014,46(2):99-107.
- [15] 曲丹阳,顾万荣,张立国,等. 壳聚糖对镉胁迫下玉米幼苗根系抗氧化酶活性和内源激素水平的影响[J]. 西北植物学报,2017,37(4):719-727.
- [16] Rahman A,Mostofa M G,Nahar K,et al. Exogenous calcium alleviates cadmium-induced oxidative stress in rice (*Oryza sativa*, L.) seedlings by regulating the antioxidant defense and glyoxalase systems[J]. Brazilian Journal of Botany,2016,39(2):393-407.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 62 页)

- [16] Rice Evans C. Implications of the mechanisms of action of tea polyphenols as antioxidants in vitro for chemoprevention in humans [J]. Proceedings of the Society for experimental Biology and Medicine, 1999, 220(4): 262-266.
- [17] 臧 鹏,屈维丽,于燕波,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯在食品体系中的抗氧化作用研究[J]. 食品工业科技, 2011(11):361-363.
- [18] 朱 松. 表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)酶法乙酰化分子修饰及其产物的抗氧化性能研究[D]. 无锡:江南大学,2014.
- [19] Zhong Y,Ma C M,Shahidi F. Antioxidant and antiviral activities of lipophilic epigallocatechin gallate (EGCG) derivatives[J]. Journal of Functional Foods,2012,4(1): 87-93.
- [20] 池海波. 茶多酚对玉米醇溶蛋白功能性膜的影响及其机理[D]. 无锡:江南大学,2017.
- [21] 郭兴凤,石 晶,薛园园,等. 茶多酚对大豆蛋白乳化性和泡沫特性影响[J]. 粮食与油脂,2010(4):12-14.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0077-05

改性石墨烯/氯丁橡胶复合材料的 制备及性能

辛 华, 杨江鹏, 王静会, 赵 星, 王 伟

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)改性石墨烯(GE)为分散相加入氯丁橡胶(CR)基体中,混炼制备出改性石墨烯/氯丁橡胶(KH-GE/CR)复合材料.采用傅里叶红外光谱仪,X 射线衍射仪和扫描电镜对改性前后石墨烯的结构进行表征,考察了硫化温度、不同含量 KH-GE 对 KH-GE/CR 复合材料力学性能和导电性能影响.结果表明:KH-570 改性后的 GE 层间距增大,改善了在 CR 基体中的分散性;KH-GE/CR 复合材料较佳硫化温度为 180 ℃;KH-GE 含量为 1.5 g 时力学性能和导电性能良好,拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度较未添加 KH-GE 分别提高了 123%、32%和 29%.

关键词:氯丁橡胶; 改性石墨烯; 力学性能; 复合材料

中图分类号:TQ 336 **文献标志码:** A

Preparation and properties of modified graphene/neoprene composites

XIN Hua, YANG Jiang-peng, WANG Jing-hui, ZHAO Xing, WANG Wei

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570) modified graphene (GE) as a dispersed phase was added neoprene (CR) matrix, and kneaded to prepare a modified graphene/Neoprene (KH-GE/CR) composites. The structures of graphene before and after modification were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. At the same time, the effects of curing temperature and KH-GE content on mechanical properties and electrical conductivity of KH-GE/CR composites were investigated. The results showed that the spacing of GE layer increased after KH-570 modification, which improved the dispersibility in CR matrix. The optimum curing temperature of KH-GE/CR composite was 180 ℃. When the KH-GE content was 1.5 phr, the excellent properties and conductivity were obtained. The tensile strength, elongation at break and flexural strength were improved by 123%, 32% and 29% respectively compared with those without KH-GE.

Key words: neoprene; modified graphene; mechanical properties; composite materials

* 收稿日期:2018-03-19

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM6011); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1106); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-27)

作者简介:辛 华(1980—),女,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料的开发与应用

0 引言

氯丁橡胶(CR)具有优异的物理性能、耐老化性能和阻燃性能等^[1],传统填料炭黑和白炭黑补强的 CR 在加工过程中容易出现焦烧^[2],并且橡胶因缺乏结晶能力、分子间作用力小,所以力学性能、电性能需要在增强后才能达到聚合物材料的要求^[3-5].因此寻找新型的高性能填料成为研究热点之一.石墨烯(GE)作为填料可以改善聚合物材料的力学性能、导电性等^[6-10].石墨烯独特的晶体结构,以及橡胶之间的 π - π 键和氢键使两者之间具有强界面相互作用,使石墨烯/橡胶复合材料的物理机械性能明显提高^[11,12].

Kim 等^[13]先制备氧化石墨烯,用异氰酸酯改性氧化石墨烯后还原,然后采用溶液混合法制备了石墨烯/聚氨基甲酸酯混合物,改善了氧化石墨烯在聚合物中的分散性,使其力学性能和热性能有所提高.辛华等^[14]通过 KH-570 改性石墨烯,制得改性石墨烯/天然橡胶复合材料,提高了天然橡胶的力学性能和导电性能.

将改性后的石墨烯作为填料加入氯丁橡胶中的研究较少,因此,本研究采用硅烷偶联剂(KH-570)对石墨烯(GE)进行表面改性后,与氯丁橡胶共混制得改性石墨烯/氯丁橡胶(KH-GE/CR)复合材料,以提高氯丁橡胶的力学性能,同时还赋予其导电、导热等功能,为功能性橡胶材料的开发及其应用奠定研究基础.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要试剂:石墨烯,实验室自制,(Hummers 法^[15],水合肼(质量分数 80%)还原,优化);氯丁橡胶,工业品,江苏镇江南帝化工有限公司;KH-570,化学纯,江苏晨光化工有限公司;无水乙醇(质量分数大于 99%),分析纯,天津市红岩试剂厂;凡士林,工业品,兰州化工研究中心;硬脂酸,分析纯,高密宏浩助剂有限公司;氧化锌,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;防老剂 4010,化学纯,天津市天力化学试剂有限公司;升华硫,化学纯,天津市登峰化学试剂厂;促进剂 NA22,化学纯,山东振兴化工有限公司;氧化镁,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:开放式炼胶机,SK-160 型,上海奇才液压机械有限公司;傅里叶红外光谱仪,VECTOR-22 型,德国 Bruker 公司;X-射线衍射仪,D8 Advance,德国 Bruker 公司;扫描电镜,S-4800 型,日本日立公司;透射电镜,H-600 型,日本日立公司;平板硫化机,XLB-D 型,上海奇才液压机械有限公司;万能试验机,XWW-20B 型,承德金建检测仪器有限公司;体积表面电阻率测试仪,ZST-121 型,北京中航时代仪器设备有限公司.

1.2 改性氧化石墨烯制备

将一定量的 GE 放入于适量无水乙醇中,超声 2.5 h 得到分散较好的 GE 溶液,然后加入一定量硅烷偶联剂 KH-570,保持 55 °C 恒温水浴条件,继续超声 4 h 后得到改性石墨烯液体.将改性石墨烯原液反复真空抽滤洗涤至中性,真空干燥,研磨得到 KH-GE^[16],其反应机理如图 1 所示.

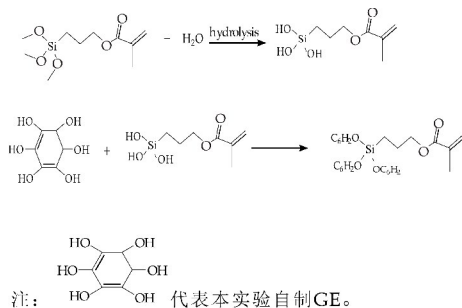


图 1 改性 GE 反应机理图

1.3 改性石墨烯/氯丁橡胶制备

(1)配方:CR 100 g,硬脂酸 2.0 g,凡士林 3.0 g,氧化锌 5.0 g,促进剂 NA22 1.5 g,氧化镁 4.0 g,防老剂 4010 1.0 g,硫磺和改性石墨烯(0/0.5/1.0/1.5/2.0 g).

(2)制备:调节辊距约 1 mm,55 °C 左右,胶片包辊后,依次加入促进剂 NA22、防老剂、硬脂酸、氧化锌、KH-GE、硫磺,直至混炼均匀,将试样胶室温下放置 24 h 后,通过无转子硫化仪确定硫化工艺.然后用平板硫化仪进行平板硫化,制备出复合材料 KH-GE/CR.

1.4 性能测试与表征

(1)红外光谱:将 GE 与 KH-GE 用 KBr 分别压片制样,波长范围为 400~4 000 cm^{-1} .

(2)XRD 测试:将 GE 与 KH-GE 压片,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度 1 °/min,扫描范围从 1.5 °~10 °.

(3)SEM 测试:将 GE 与 KH-GE 在液氮中脆断,断面在 20 kV 的加速电压下进行观察.

(4)TEM 测试:将试样于 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行冷冻切片,观察材料的微观结构.

(5)硫化性能测试:取未硫化的复合材料 3~4 g 加工后进行硫化实验.

(6)力学性能测试:将复合材料制成 $115\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 哑铃状试样,以 100 mm/min 速度进行拉伸强度测试;将复合材料制成长度为 80 mm ,宽度为 10 mm ,厚度为 4 mm 试样,以 2 mm/min 速度进行弯曲强度测试.

(7)电化学性能测试:将复合材料硫化成厚度小于 3 mm 、面积大于圆环电极面积的方形薄片, 250 V 下进行测量.

2 结果与讨论

2.1 改性前后 GE 的红外分析

由图 2 中 a 曲线可知,GE 在 $3\,428\text{ cm}^{-1}$ 为一-OH 的伸缩振动吸收峰, $2\,813\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和 C-H 伸缩振动吸收峰, $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=C 的弯曲振动吸收峰, $1\,353\text{ cm}^{-1}$ 处为 C-H 弯曲振动吸收峰, 771 cm^{-1} 为 C-O-C 的振动吸收峰,与 GE 结构相符合.

由图 2 中 b 曲线可知,KH-570 改性 GE 后,红外谱图发生了明显的变化, $2\,942\text{ cm}^{-1}$ 处为一 CH_2 —吸收峰, $1\,702\text{ cm}^{-1}$ 处为 KH-570 中 C=O 吸收峰, $1\,170\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si-O-C 的伸缩振动吸收峰, $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 Si-O-Si 的伸缩振动峰,这表明水解后的偶联剂 KH-570 与 GE 上的羟基反应,接枝到 GE 片层之间,KH-570 成功改性 GE.

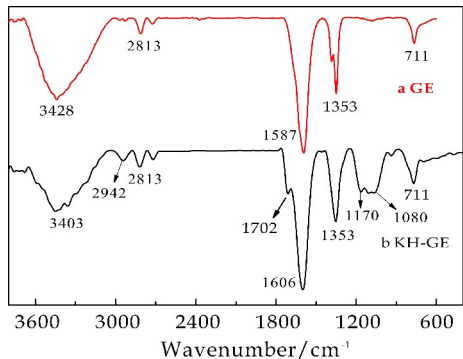


图 2 GE 和 KH-GE 的红外图

2.2 改性前后 GE 的 XRD 分析

如图 3 所示,由于石墨烯表面具有含氧基团,对石墨烯的晶体结构有重要的作用,结晶度较高,晶面间距发生了变化,所以图中 GE 的衍射峰为 $2\theta=26.08^{\circ}$. 经过超声剥离并加入偶联剂 KH-570 后,石墨烯表面含氧基团发生反应,KH-GE 的衍射峰变宽, $2\theta=25.38^{\circ}$,结晶度变小,晶体结构发生变化.这表明 KH-570 插入石墨烯片层之间,使石墨烯层间距增大,对 GE 在橡胶基体上的分散起到重要作用.

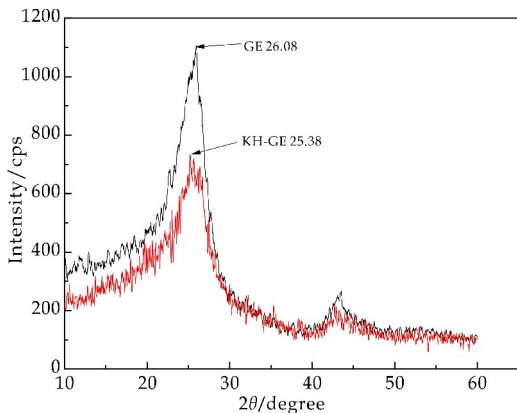


图 3 GE 和 KH-GE 的 XRD 衍射图

2.3 改性前后 GE 的 TEM 和 SEM 对比分析

图 4(a)、(b)分别为 GE、KH-GE 的 TEM 图. 由图 4(a)可知,石墨烯片层比较厚,出现类似筒状团聚,这是因为片层之间存在范德华力,使得石墨层堆叠形成团聚. 经过 KH-570 改性 GE 以后,KH-GE 大部分呈单层的二维片状结构,说明经过超声加入偶联剂 KH-570 后,KH-570 与石墨烯含氧基团反应对石墨烯进行了改性,插层作用后,石墨烯结构遭到一定的破坏,石墨烯片层的厚度减小,片层之间的层间距扩大.

图 4(c)、(d)分别为石墨烯改性前后 SEM 形貌图. 从图 4(c)可以看出,石墨烯片层比较厚,表面较不平坦,这是由于 GE 表面有大量的羟基,片层之间层间距比较小,使石墨烯团聚、堆积,难以作为可分散的填料加入橡胶. 从图 4(d)可知,加入偶联剂 KH-570 改性石墨烯,表面变得更为粗糙且有较大的褶皱出现,这是由于 KH-570 超声水解与石墨烯含氧基团反应,石墨烯表面羟基减少,体积膨胀,插层作用后,石墨烯结构遭到一定的破坏,片层之间的层间距扩大,不易团聚堆叠在一起,表面的粗糙程度也发生了明显的变化,这与 TEM 形貌分

析相符。

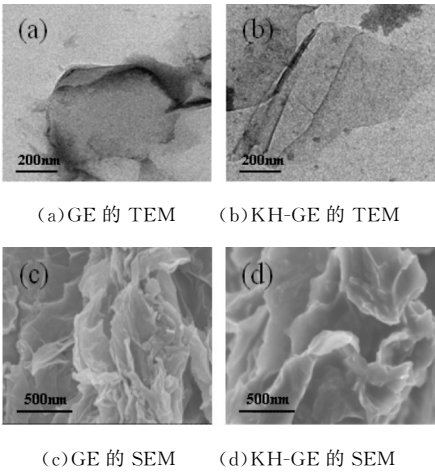


图 4 GE 和 KH-GE 的 TEM 和 SEM 图

2.4 KH-GE/CR 硫化温度的选择

图 5 为不同硫化温度下橡胶的硫化曲线. 由图 5 可知, 165 °C 所对应曲线的正硫化平坦期较短, 170 °C ~ 180 °C 对应的曲线均具有较长的硫化平坦期, 但 170 °C 和 175 °C 的后期橡胶性能较差; 温度为 180 °C 时, 没有过硫和欠硫现象. 在此温度下, 氯丁橡胶分子结合改性石墨烯上的双键, 进行硫化交联, 由线形结构交联成网状结构. 由于交联产生的链与链之间交联点抑制高分子链间的滑动, 橡胶的模量和硬度随交联密度增加而增加, 且该温度下硫化平坦段比较长, 后阶段硫化曲线无明显下降, 橡胶使用和加工性能相对优异, 故本研究体系选择 180 °C 为较佳的硫化温度.

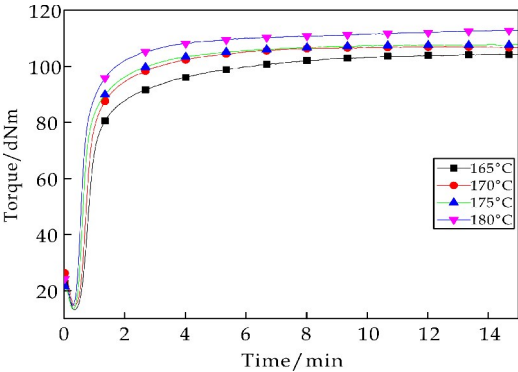


图 5 不同温度下胶料的硫化特性曲线

2.5 KH-GE/CR 力学性能测试

从表 1 可以看出, KH-GE 对复合材料力学性能有增强作用, 随着用量的增加氯丁橡胶的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度呈现出先增大后减小的趋势, 这是由于过多的 KH-GE 在 CR 基体中的分散性和结合性降低. 当 KH-GE 含量为 1.5 g 时,

拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度最大, 分别达到 14.22 MPa、897.46% 和 254.93 MPa. 比未添加 KH-GE 的复合材料提高了 123%、32% 和 29%. 这是因为 KH-570 改性的石墨烯可以使石墨烯具有功能化, 片层间距增大, 使 KH-570 插入 GE 片层之间, 促进 GE 在混炼中被基体分散包辊, KH-GE 分散性增强, 同时石墨烯的比表面积很大, 在其加入量较少时, 不容易发生团聚, 结合性增大. 但当用量超过 1.5 g 时, 石墨烯发生团聚使得其拉伸强度和弯曲强度反而下降.

表 1 KH-GE 含量对复合材料力学性能影响

KH-GE 用量 /g	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa
0	6.37	675.28	197.54
0.5	10.58	726.75	223.45
1.0	12.35	802.61	247.54
1.5	14.22	897.46	254.93
2.0	13.96	843.95	233.54
2.5	13.21	822.23	214.75

2.6 KH-GE/CR 导电性能的测定

从图 6 可知, 随着 KH-GE 添加量的提高, 导电的石墨烯之间由单一独立的粒子变成导电的网络体系, 氯丁橡胶的体积电阻率随之降低, 导电性明显提高. 当填充添加量超过 2 g 后, 改性石墨烯/氯丁橡胶的体积电阻率减小并趋于平稳. 这是由于过多的改性石墨烯在橡胶中发生团聚, 分散性降低, 局部电阻率减小缓慢, 所以电阻率下降趋势较为平缓.

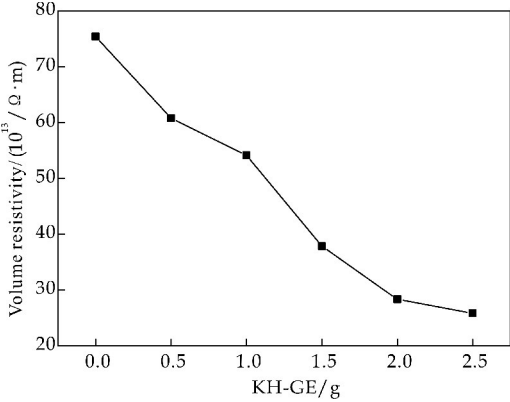


图 6 KH-GE 含量对导电性能的影响

2.7 KH-GE/CR 的 SEM 测试分析

图 7(a)、(b)、(c)、(d) 为不同 KH-GE 含量的硫化胶断面扫描电镜图. 由图 7(a)、(b) 可知, 当 KH-GE 含量为 1 g、1.5 g 时, KH-GE 在 CR 中几乎被包覆完全, 很好地分散在 CR 中, 对其他助剂分散性也有一定的促进作用. 当 KH-GE 含量为 1.5 g 时, KH-GE 与 CR 基体的分散性和相容性最

好,石墨烯层间距扩大,与氯丁橡胶结合性增大,性能增强效果比较明显.由图 7(c)、(d)可知,当石墨烯含量进一步增大时,硫化胶中的石墨烯粒子之间发生团聚,分散不均匀等现象,性能增强效果不明显.这与力学性能和导电性能分析相符.

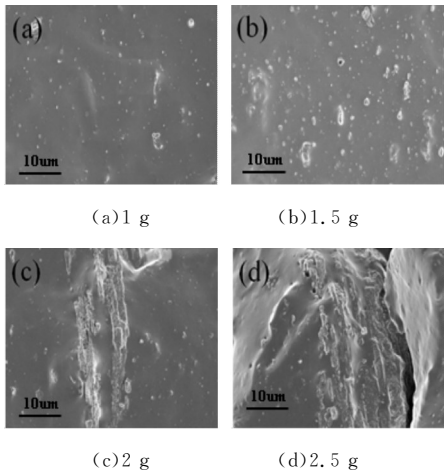


图 7 不同 KH-GE 含量的硫化胶
断面扫描电镜图

3 结论

(1)通过 FT-IR、SEM 和 XRD 表征分析表明,硅烷偶联剂 KH570 成功改性 GE,改性后的 GE 层间距增大,结晶度减弱,有效改善了 GE 易团聚的缺陷,提高了其在天然橡胶中的分散性和界面结合性.

(2)KH-GE/CR 硫化温度为 180 ℃,KH-GE 添加量为 1.5 g,力学性能较佳,拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度比未添加 KH-GE 的材料分别提高了 123%、32%和 29%;体积电阻率随着 GE 含量增加而减小并趋于平稳.

参考文献

[1] 曾凤娟,刘作华,左赵宏,等.氯丁橡胶的改性研究进展[J].化工进展,2013,32(6):1 347-1 351.
[2] 张安强,王炼石,周奕雨.CR 混炼过程中焦烧性能的研究[J].橡胶工业,2003,50(5):261-265.

[3] Wang Xin,Wei Yixing,Zhang Ping,et al. Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as areinforcement in epoxy composites[J]. Composites Science and Technology,2012,72(6):737-743.
[4] Wu Jinrong,Wang Xing,Huang Guangsu,et al. Vulcanization kinetics of graphene /natural rubber nanocomposites [J]. Polymer,2013,54(13):3 314-3 323.
[5] 唐征海,郭宝春,张立群,等.石墨烯/橡胶纳米复合材料[J].高分子学报,2014(7):865-877.
[6] 补 强,何方方,夏和生.石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J].高分子学报,2014(6):715-723.
[7] Wang Xing,Tang Maozhu,Wu Jinrong,et al. Multifunctional properties of graphene /rubber nanocomposites fabricated by amodified latex compounding method[J]. Composites Science and Technology,2014,99(4):67-74.
[8] 李明琴,张佳佳,牛慧军,等.改性石墨对天然橡胶复合材料导热性能的影响[J].橡胶工业,2012,59(4):208-212.
[9] Wu Jinrong,Huang Guangsu,Li Hui,et al. Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content[J]. Polymer,2013,54(7):1 930-1 937.
[10] Wang Hualan,Hao Qingli,Yang Xujie. Graphene oxide-doped polyanilinefor supercapacitor[J]. Electrochemistry Communications,2009,11(6):1 158-1 161.
[11] Moumita Kotal,Shib Shankar Banerjee,Anil K Bhowmick. Functionalized graphene with polymer as unique strategy in tailoring the properties of bromobutyl rubber nanocomposites[J]. Polymer,2016,82:121-132.
[12] Mao Yingyan,Wen Shipeng,Chen Yulong,et al. High performance graphene oxide based rubber composites [J]. Scientific Reports,2013,3(3):250-258.
[13] Kim H,Miura Y,Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. Chemistry of Materials,2010,22(11):3 441-3 450.
[14] 辛 华,赵 星,任庆海,等.改性石墨烯/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].精细化工,2017,34(5):513-518.
[15] 邹正光,俞惠江,龙 飞,等.超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯[J].无机化学学报,2011,27(9):1 753-1 757.
[16] 杨勇辉,孙红娟,彭同江.石墨烯的氧化还原法制备及结构表征[J].无机化学学报,2010,26(11):2 083-2 090.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0082-06

聚醚聚羧酸盐在煤粒表面的吸附与分散作用研究

朱军峰¹, 拓 欢¹, 王 佩¹, 王卓妮², 李俊国¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油天然气股份有限公司 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘 要:通过与直链聚丙烯酸/苯乙烯磺酸盐(PAA-SSS)和壬基酚聚氧乙烯醚(NP-8)比较,研究了梳型聚醚聚羧酸盐(PC-350)对彬长煤的成浆性能与其在煤粒表面的吸附行为之间的关系,分析了不同分散剂对煤表面 Zeta 电位的影响.研究发现,直链型 PAA-SSS 以卧式吸附在煤粒上,吸附量和吸附速率最小,其通过静电斥力作用使浆体具有较好的流动性,但稳定性较差;NP-8 通过单点尾式吸附方式,具有较大吸附量和较快吸附速率,但其降粘性能不好;梳型 PC-350 以梳型方式吸附,其吸附量和吸附速率居中,而其成浆性能(分散降粘和稳定性)最好,其既具有离子型侧基的静电作用保证了分散降粘,又引入了聚醚亲水侧链空间位阻作用增加了浆体稳定.

关键词:水煤浆;分散剂;吸附;分散作用
中图分类号:TQ536.9 **文献标志码:**A

Study on adsorption of polyether polycarboxylate on coal particle surface and its dispersion properties

ZHU Jun-feng¹, TUO Huan¹, WANG Pei¹, WANG Zhuo-ni², LI Jun-guo¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Lanzhou Petro Chemical Research Center of Petro China, Lanzhou 730060, China)

Abstract:By comparison with linear polyacrylic acid/styrene sulfonate (PAA-SSS) and non-ylphenol polyoxyethylene ether (NP-8),the relationship between the comb type polycarboxylate (PC-350) and the adsorption performance of Bin-chang coal on its surface was studied. The effect of different dispersants on the surface Zeta potential was analyzed. The study found that the linear PAA-SSS adsorbed horizontally on the coal particles with the lowest adsorption amount and adsorption rate. The electrostatic repulsive force makes the slurry have good fluidity,but its stability is poor;NP-8 has a single point tail adsorption method,which has a larger adsorption capacity and a faster adsorption rate,but its viscosity reduction performance is not good;The comb type PC-350 is adsorbed by the comb type,its adsorption capacity and adsorption rate are medium,and its slurry performance (dispersion viscosity reduction and stability) is the best. It has the electrostatic effect of the ionic side groups to ensure dispersion and viscosity reduction. The introduction of the steric hindrance of the hydro-

* 收稿日期:2018-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21303098);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(18JS026);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-04)

作者简介:朱军峰(1978—),男,陕西韩城人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料、能源化工

philic side chain of the polyether increases the stability of the slurry.

Key words: coal-water slurry; dispersant; adsorption; dispersion properties

0 引言

中国是一个煤多油少的国家,石油资源相对贫乏,煤炭资源储量较为丰富,在未来的几十年里,煤炭在中国将继续发挥主要能源的作用.水煤浆是一种新型清洁燃料,水煤浆分散剂作为其中一种重要的添加剂对浆体的性能和实际应用起关键性作用^[1].分散剂吸附在煤水界面上,改变煤粒表面的亲水性,增强静电斥力,促使煤粒均匀的分散在水中,防止煤粒聚结,提高水煤浆的流动性^[2].传统的水煤浆分散剂包括萘系、腐殖酸系、木质素系等,相比传统的分散剂,聚羧酸盐分散剂具有环保、高效、分子结构可灵活设计等优点^[3].目前现有各类型分散剂有其特殊的分散降黏作用,实际应用表现出不同性能差异^[4].这与不同结构分散剂在煤表面的吸附形态密切相关.

本文通过分析直链聚丙烯酸/苯乙烯磺酸盐(PAA-SSS)、梳型聚醚聚羧酸盐(PC-350)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP-8)三种分散剂所制水煤浆析水率、Zeta 电位以及分散剂在煤表面等温吸附曲线、吸附动力学,研究分散剂所制水煤浆的成浆稳定性与其在煤表面吸附行为之间的关系,进一步阐明聚羧酸盐分散剂的作用机理,为研制高效分散剂提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:聚丙烯酸/苯乙烯磺酸盐(PAA-SSS)、壬基酚聚氧乙烯醚(NP-8)、聚醚梳型聚羧酸盐 SSS/AA/MPEGAA-350 (PC-350),均为分析纯,上海邦成化工有限公司;煤样,陕西彬长煤.

(2)主要仪器:XM-4 型行星球磨机(配有研磨罐和研磨球);水煤浆粘度计(用 NXS-4C 型,成都仪器厂);Zeta 电位仪(ZEN3690 型,英国 Malvern 公司);紫外-可见分光光度计(Cary100UV-Vis 型,美国安捷伦公司);激光粒度分析仪(BT-9300Z 型,丹东市百特仪器有限公司);水浴恒温摇床(SHZ-C 型,上海浦东物理光学仪器厂).

1.2 煤样及煤质分析

彬长煤属于低灰、低硫、低磷、高发热量不粘煤,煤质分析(基于空气晾干)如表 1 所示.将球磨机磨好的煤样采用多峰级配模拟工业气化用水煤浆的煤粒分布,其分布如图 1 所示,体积平均粒径为 25.34 μm.

表 1 彬长煤质分析结果

工业分析/wt%			元素分析/wt%				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	N	O	S
5.71	10.58	23.59	67.84	3.97	1.04	10.86	0.36

注:M 为含水量;A 为灰分;V 为挥发物;S、C、H、O、N 为化学元素

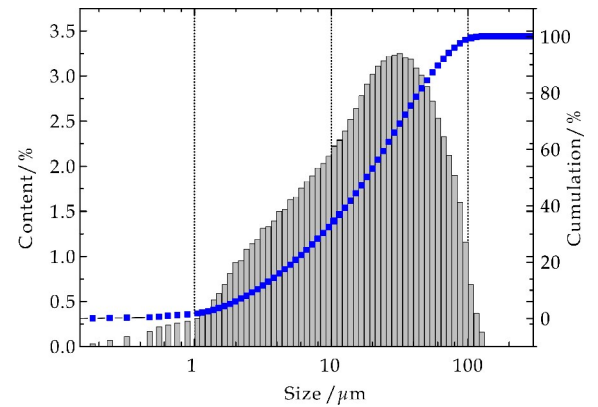


图 1 制浆煤粒径分布

1.3 分散剂

本文所用三种分散剂结构式如表 2 所示,直链聚丙烯酸/苯乙烯磺酸盐(PAA-SSS)是具有羧酸基和苯基磺酸侧基的阴离子型聚羧酸盐(实验室合成);壬基酚聚氧乙烯醚(NP-8)是具有聚合度为 8 的聚醚(上海邦成化工有限公司);PC-350 是侧链聚合度为 8 的聚醚梳型聚羧酸盐 SSS/AA/MPEGAA-350(实验室合成)^[5],同时含有羧酸基和磺酸基.

表 2 三种分散剂的结构式与结构形状

分散剂	化学结构	结构形状
PAA-SSS		
NP-8		
PC-350		

注: 疏水碳链 疏水官能团(苯环) 亲水官能团(聚醚链)
 带电官能团(磺酸基、羧基)

1.4 水煤浆表观粘度的测定

准确称取 4 份 50 g 级配煤样分别置于 4 个 100 mL 烧杯中,分别加入干燥(以扣除内水的煤

粉的质量为基准)质量的 0.1%、0.4%、0.6%、0.8% 的分散剂,然后再加入一定质量的水,用恒速搅拌器搅拌 10 min,制备煤浓度约为 66% 的水煤浆,在 25 ± 3 °C 用水煤浆粘度计测定转速为 $100 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的表观粘度.然后,固定分散剂用量为 0.4%,制备浓度为 65%、66%、67% 的水煤浆,并测定转速 $100 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的表观粘度.

1.5 稳定性测试

将一定量完成粘度测试的水煤浆($<50 \text{ mL}$),搅拌均匀后,倒入 50 mL 的量筒中,记录下初始的体积数为 V_0 ,将装有水煤浆的量筒用保鲜膜密封,静置 7 d 后,记录上层析出水量 V_1 ,计算析水率^[6].相同条件下,析水率越小,稳定性越好.

$$\text{析水率} = \frac{V_1}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.6 分散剂在煤表面等温吸附曲线

制备一系列浓度的分散剂溶液,用纯水做空白样,扫描 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 波长范围内的紫外-可见吸收光谱,并测定 224 nm 处的吸光度,做标准曲线.用残余质量浓度法测量分散剂在煤上的吸附量.准确称取 2.00 g 的煤样于锥形瓶中,加入一定质量浓度的分散剂溶液,密闭,于设定温度下在恒温摇床上振荡 12 h,静置^[7].将少量煤水悬浮液用离心机离心,取一定量分离的上层清液,稀释至紫外-可见分光光度计的量程,测定其质量浓度.同时作空白实验校正煤样溶出物的干扰.由分散剂原溶液与吸附平衡后溶液的质量浓度差,根据公式(2)计算出煤粉对分散剂的吸附量,得吸附等温线^[8].

$$\Gamma = [(C_0 - C_t + C_{\text{blank}}) \times V] / m \quad (2)$$

式(2)中: Γ 为单位质量煤粉吸附分散剂的质量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为原分散剂溶液的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_t 为吸附平衡后溶液的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_{blank} 为空白样紫外测出的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液总体积(mL); m 为煤样质量(g).

1.7 分散剂在煤表面的吸附速率测试

准确称取 2.00 g 的煤样于锥形瓶中,加入一定质量浓度的分散剂溶液,用塞子封闭后于设定温度下在恒温摇床上振荡 5 h,在 10 个不同震荡时刻分别取出少量悬浮液,用高速离心机离心分离出上层清液,稀释上层清液至紫外分光光度计的测量范围,测定其质量浓度^[9].同时作空白实验以校正煤样溶出物的干扰.由分散剂原溶液与吸附平衡后溶液的质量浓度差,根据式(3)、(4)计算出煤粉对分散剂的静态吸附量,得吸附动力学曲线.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

式(3)中: Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_t 为 t

时刻吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, (min^{-1}).

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (4)$$

式(4)中: k_2 为准二级速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$.

1.8 Zeta 电位测定

分别准确配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 分散剂溶液,分别加入到装有 0.2 g 混合煤的具塞锥形瓶中, pH 值调节为 7 ± 0.5 ,放入摇床中于 25 °C 下振荡 5 h,静置 12 h 后,离心取上层清液,测定 Zeta 电位,测定 3 次取平均值.

2 结果与讨论

2.1 分散性能

2.1.1 水煤浆的表观粘度

在煤质量含量为 66% 和分散剂用量为(占干基煤质量)0.1%~0.8% 的条件下,制浆并测定浆体表观粘度(如图 2(a)所示).由图 2(a)可以看出,分散剂的添加量影响着水煤浆的表观粘度,随着分散剂添加量的增加,浆体表观粘度会出现一个临界值,当分散剂浓度为 0.4%,此时的浆体表观粘度最小.当分散剂添加量小于 0.4% 时,吸附量逐渐增加,分散剂在煤表面实现亲水改性,煤颗粒之间在静电斥力和空间位阻的协同作用下,浆体粘度逐渐降低.当分散剂的添加量大于 0.4% 的时候,分散剂在煤上的吸附达到了饱和吸附量,在加入分散剂的时候,因为分散剂是高分子物质,其在水中的时候,链段不能完全舒展,会产生一定的缠绕.这样加入的分散剂就与吸附在煤上的分散剂的链段,产生相互缠绕,使得煤粒之间的摩擦力增大,导致浆体的粘度也随之增加.因此当分散剂添加量大于 0.4% 时,浆体粘度增大.

在同一分散剂添加量(相对于干基煤质量含量的 0.4%)下,制备不同煤含量(65%~70%)水煤浆并测定其粘度(如图 2(b)所示).由图 2(b)可知, NP-8 的表观粘度最大, PAA-SSS 次之,而 PC-350 的表观粘度最小.从分子结构分析可能是,因为 PAA-SSS 是直链型的聚羧酸盐,单位质量中羧基、磺酸基含量较梳型 PC-350 高,但是没有接枝聚醚长侧链,因此,对浆体起分散作用的主要是静电斥力. NP-8 是非离子型分散剂,其通过聚醚链提供空间位阻对浆体起分散降粘作用^[10]. PC-350 是具有聚醚长侧链的阴离子聚羧酸分散剂,因其静电斥力和空间位阻的双重作用,所以对水煤浆有较好的分

散作用^[11].

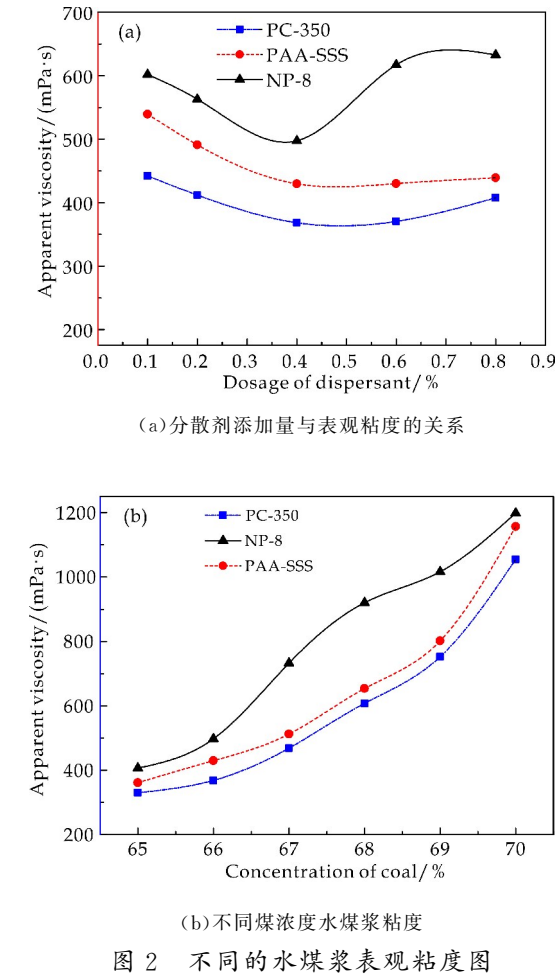


图 2 不同的水煤浆表观粘度图

2.1.2 水煤浆的稳定性

水煤浆稳定性结果如表 3 所示,随着水煤浆浓度增大,析水率逐渐减小。一是因为煤浓度增大,自由水含量降低,析水自然减少,二是因为煤浓度增大,煤粒间比较拥挤,不易沉降。同时,在相同的水煤浆浓度下,NP-8 的静态稳定性最好,PC-350 次之,PAA-SSS 最差。由文献[12]可知,浆体的稳定性主要是由分散剂在煤粒表面形成的空间位阻所控制,因此,分散稳定性差异可能由三种分散剂在煤粒表面的吸附形式不同造成的。

表 3 三种分散剂制水煤浆析水率

分散剂种类	水煤浆浓度/%	析水率/%
PC-350	65	1.89
	66	1.45
	67	1.13
PAA-SSS	65	2.21
	66	2.15
	67	1.98
NP-8	65	1.77
	66	0.76
	67	0

2.2 分散剂在煤表面的吸附行为

2.2.1 吸附等温曲线

分散剂在煤表面的吸附量是分散剂性能判断的重要因素,通常情况下,吸附量对分散性能有着一定的作用^[13]。测定了 25±1℃下三种分散剂在彬长煤表面吸附量随分散剂浓度的变化关系^[14],作出吸附等温线。曲线呈 L 型出现一个吸附平台,预判该吸附符合 Langmuir 单分子层吸附。采用 Langmuir 等温吸附方程对图 3 的吸附等温线进行拟合,由拟合直线回归方程求得吸附平衡常数 b 和饱和吸附量 Γ_{∞} (如表 4 所示)。Langmuir 吸附方程如下^[9]:

$$\Gamma/\Gamma_{\infty} = bc/(1 + bc) \tag{5}$$

式(5)中: Γ 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Γ_{∞} 为饱和吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c 为平衡质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), b 为 Langmuir 平衡常数。

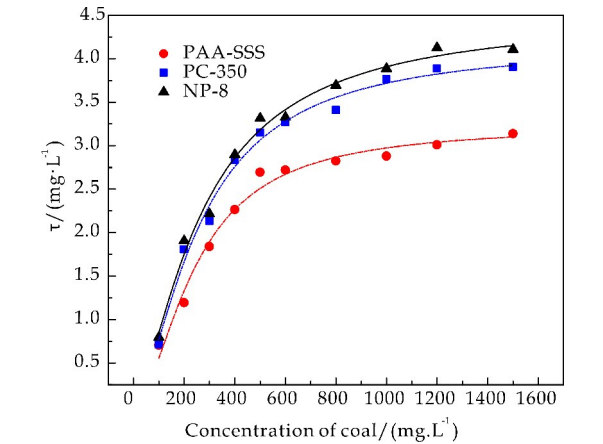


图 3 三种分散剂在煤表面的等温吸附曲线

表 4 三种分散剂在彬长煤表面吸附等温线的 Langmuir 方程拟合参数

分散剂种类	平衡常数 /($b \times 10^3$)	饱和吸附量 /($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	拟合参数 / R^2
PC-350	2.61	5.31	0.988 2
PAA-SSS	3.45	3.69	0.988 0
NP-8	2.59	5.13	0.988 0

由表 4 可以看出,三种分散剂在煤表面的 Langmuir 吸附等温方程拟合相关系数(R^2)均大于 0.98,拟合相关度较高,所以符合该吸附方程。从三种分散剂在煤表面的拟合饱和吸附量 Γ_{∞} 来看,NP-8 的饱和吸附量最大,PC-350 次之,PAA-SSS 最小。这是由于 NP-8 属小分子化合物,而且煤粉是一种孔隙发达的颗粒^[15],小分子分散剂 NP-8 进入煤孔隙内,所以产生较大的吸附量。PC-350 和 PAA-SSS 都具有与煤结构相似的苯环,以 π 电子极化作用吸附在煤粒表面。此外,两者分子

结构中的带电基团羧基和磺酸基在煤粒表面形成静电吸附,而 PC-350 分子结构中还有着聚醚侧链,同时也能以分子间氢键作用力吸附在煤粒表面.因此,相比于 PAA-SSS 的 π 电子极化作用以及静电吸附,PC-350 具有庞大的分子间氢键作用力.

2.2.2 吸附动力学

实验测定了 25 °C 时,分散剂的初始浓度为 600 mg · L⁻¹ 时,三种分散剂在煤粒表面的吸附量随吸附时间的变化关系^[16],吸附速率如图 4 所示.由图 4 可知,在相同的初始浓度下,随着吸附时间的增加,分散剂在煤/水界面的吸附量呈现先增大,后平稳的趋势.

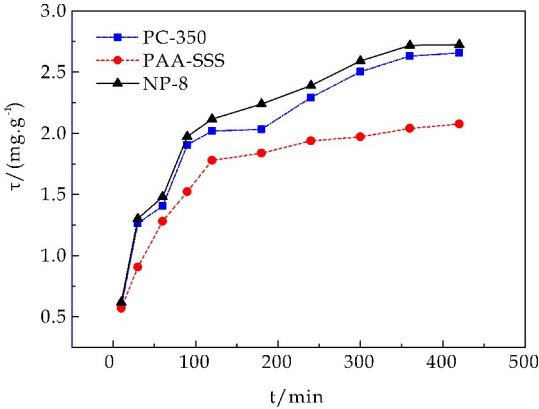


图 4 三种分散剂在煤/水界面的
吸附动力学曲线

对分散剂在煤粒表面的吸附动力学数据分别采用准一级速率方程、准二级速率方程进行拟合,拟合数据结果如表 5 所示.准二级速率方程能够较好描述分散剂在煤粒表面的吸附动力学过程,拟合平衡吸附量与测量值相近,且相关系数大于 0.99,这说明准二级速率方程几乎包含了该吸附的所有过程(毛细孔吸附和表面吸附).

表 5 三种分散剂在煤/水界面吸附的
动力学模型拟合数据

分散剂种类	准一级吸附方程			准二级吸附方程			实际测量值
	k_1 /(min ⁻¹)	Q_e /(mg · g ⁻¹)	R^2	k_2 /(g · (mg · min) ⁻¹)	Q_e /(mg · g ⁻¹)	R^2	Q_e /(mg · g ⁻¹)
PC-350	0.010 3	1.931	0.989	0.006 3	2.990	0.993	2.983
PAA-SSS	0.009 3	1.469	0.998	0.006 6	2.941	0.990	2.936
NP-8	0.013 8	1.985	0.996	0.011 2	2.258	0.998	2.251

由表 5 中三种分散剂的吸附速率常数(k_2)大小可知,NP-8 在吸附过程中的吸附速率大于 PC-350 和 PAA-SSS.这是因为 NP-8 的分子较小,较容易被吸附进入煤多孔隙内,所以吸附速率最大.PAA-SSS 是直链结构聚合物,其分子量比 NP-8 大很多,且分子在溶液中的存在状态较为均一稳定,因此吸附速率比 NP-8 的小.具有长主链和聚醚侧链的 PC-350,其分子量和体积较大,且侧链存在缠绕情况,所以吸附速率最小^[17].在分散剂的添

加量为 0.3 % 时,三种分散剂所制的水煤浆的粘度为:PC-350 的粘度为 390 mPa · s,PAA-SSS 的粘度为 453 mPa · s,NP-8 的粘度为 515 mPa · s.这是因为 PC-350 和 PAA-SSS 相比于 NP-8 的结构式中含有磺酸基,而磺酸基具有很强的亲水性,能与水形成一层水化膜,使煤粒更好地分散在水中,因此有很好的分散降粘作用.

2.3 对煤表面的 Zeta 的影响

Zeta 电位是决定分散剂分散降粘作用的一个重要标准,也是影响体系的稳定性因素.对离子型分散剂,在一定范围内,颗粒表面 Zeta 电位绝对值越大,其分散降粘效果越好,体系越稳定^[18].由图 5 可知,随着加入分散剂浓度的增大,Zeta 电位绝对值逐渐增大,当分散剂浓度达到 0.5 ~ 0.6 g · L⁻¹ 时,Zeta 电位值基本趋于平稳.其中,PAA-SSS 和 PC-350 电位绝对值远大于 NP-8,与煤中的这些含氧官能团通过氢键,以及形成离子对与煤相互作用,吸附在煤上从而增加了煤表面电负性;同时,PC-350 具有聚醚长链能包裹阴离子基团,因此电位绝对值小于 PAA-SSS.

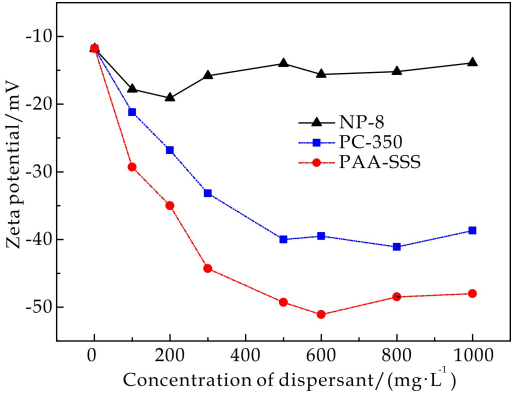


图 5 不同分散剂浓度对 Zeta 电位的影响

三种分散剂中,NP-8 随添加量对煤粒表面的电位影响较弱,这是因为分散剂本身不带电荷,呈电中性,因此该分散剂加入的浆体不能通过静电斥力起分散降粘作用,但是由于其结构自身的空间位阻的作用,所制水煤浆稳定性较好.PC-350、PAA-SSS 两种分散剂都随添加量增加显著增加了煤粒表面的 Zeta 绝对值,这是由于两种分散剂都属于阴离子型分散剂,分子结构中的带电基团(羧基、磺酸基)增大了煤粒表面电荷.而 PAA-SSS 比 PC-350 改变煤粒表面电荷的效果更明显,这是因为 PAA-SSS 在煤表面吸附时没有明显的空间位阻,其煤颗粒表面的电荷密度比 PC-350 大,所以能更好地改变煤粒的表面电位.从应用性能来看(如图 2 和表 3 所示),同一分散剂添加量和制浆浓度下,PAA-SSS 的浆体降粘和稳定性都不及 PC-350,这印证了 PC-350 同时具有侧位带电基团提供静电

斥力和长侧链的空间位阻作用,能更有效的降低粘度,使浆体稳定。

2.4 分散作用机理

由于分散剂常以卧式、尾式和梳状式三种吸附形式作用在煤粒表面^[19],且从综合应用性能、煤粒表面电位、吸附行为分析:PAA-SSS 是直链结构,其中含有疏水基团苯环和带电基团的羧基和磺酸基,煤表面带有羟基和羧基等含氧官能团,这样 PAA-SSS 分散剂中的带负电荷的羧基和磺酸基与这些含氧官能团通过形成氢键,以及离子对与煤相互作用^[20];同时 PAA-SSS 中的苯环与煤中的稠环结构通过 π 键的极化作用而结合,最易以卧式吸附在煤表面(如图 6(a)所示)。NP-8 中的苯环与煤中的稠环结构通过 π 键的极化作用而结合;而其中的亲水的聚醚长链则伸向水中,所以 NP-8 以单点尾式吸附在煤表面,吸附速率最快(如图 6(b)所示)。PC-350 中的羧酸基和磺酸基与煤表面带有羟基和羧基等含氧官能团通过形成氢键、离子对相互作用;同时其中的苯环与煤中的稠环结构通过 π 键的极化作用结合;另外,PC-350 上的聚醚长链则伸向水中,因此其以梳状式吸附在煤表面(如图 6(c)所示)。水煤浆的黏度和煤粒间斥力密切相关^[21],具有强离子化基团和长亲水侧链的 PC-350 以梳状式吸附在煤粒表面,形成了较厚水化膜,从而很大程度地增加了煤粒间斥力,更有利于提高水煤浆的分散和浆体稳定性。

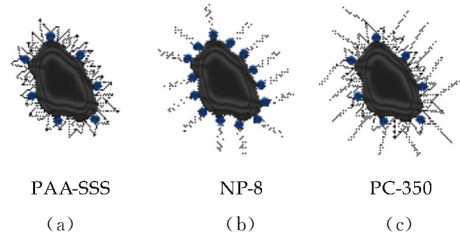


图 6 分散剂在煤表面的吸附形式

3 结论

- (1)PC-350 同时具有侧位带电基团静电斥力和长侧链的空间位阻作用,能更有效的降低粘度,起到良好的分散作用。
- (2)准二级速率方程能更准确描述三种分散剂在煤粒表面的吸附速率;PC-350 带有很强的亲水性,在煤表面形成一层稳定水化膜,使煤粒更好地分散在水中。
- (3)在设计制备高性能聚羧酸盐分散剂时,应根据煤质引入适当量的强离子化基团和聚氧乙烯等亲水长链,这样有利于在煤表面形成具有一定厚度水化膜,提高水煤浆的稳定性。

参考文献

[1] 段清兵. 中国水煤浆技术应用现状与发展前景[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(1): 129-133.

[2] 赵 方, 张光华, 朱军峰, 等. 淀粉水煤浆分散剂的制备及性能研究[J]. 煤炭学报, 2012(S2): 456-461.

[3] 李 艳, 乔卫红, 李宗石. 聚羧酸盐接枝共聚物分散剂的研究进展[J]. 广州化工, 2005, 33(1): 16-18.

[4] 周明松, 邱学青, 王卫星. 水煤浆分散剂研究进展[J]. 煤炭转化, 2004, 27(3): 12-16.

[5] 张光华, 李元博, 朱军峰, 等. 长侧链聚羧酸盐 SSS/AA/MPEGAA 的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(10): 10 104-10 109.

[6] 傅 丛, 李英华, 孙 刚. 水煤浆稳定性测定方法的研究和标准制定[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(4): 20-23.

[7] Zhu Junfeng, Wang Pei, Zhang Wanbin, et al. Polycarboxylate adsorption on coal surfaces and its effect on viscosity of coal-water slurries[J]. Powder Technology, 2017, 315: 98-105.

[8] 郭 艺, 张光华, 李俊国, 等. 不同降解方式对淀粉基水煤浆分散剂性能的影响[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1 502-1 508.

[9] 周明松, 邱学青, 杨东杰. 木质素系和萘系分散剂在煤水界面的吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(5): 987-992.

[10] 杨东杰, 白孟仙, 胡文莉, 等. 木质素磺酸钠在活性炭/水界面的吸附机理[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(5): 748-754.

[11] 冉千平, 缪昌文, 刘加平, 等. 梳形共聚物分散剂侧链长度对水泥浆体分散性能的影响及机理[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1 153-1 159.

[12] 江 楠, 王 智, 王 应, 等. 聚羧酸减水剂空间位阻表征方法探讨[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5): 1 099-1 104.

[13] 黄仁和, 曾 凡. 煤对 CWM 分散剂吸附性能的研究[J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 59-65.

[14] 朱军峰, 李元博, 张光华, 等. 聚羧酸盐侧链长度对水煤浆分散性能的影响及其作用机理[J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4 202-4 210.

[15] 张成联, 涂亚楠. 影响煤成浆性的机理因素分析与研究[J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 124-126.

[16] 李元博. 聚羧酸盐在煤/水界面的吸附与流变性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

[17] 易聪华, 汤潜潜, 黄 欣, 等. 聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附行为[J]. 化工学报, 2012, 63(8): 2 460-2 468.

[18] 米小慧, 李小瑞, 李培枝, 等. IA/AA/AMPS 水煤浆分散剂的制备与表征[J]. 功能材料, 2012, 43(23): 3 261-3 264.

[19] Clayfield E, Lumb E. An entropic repulsion theory for random copolymer dispersant action [J]. Macromolecules, 1968, 1(2): 133-138.

[20] 杨东杰, 郭闻源, 李旭昭, 等. 不同相对分子质量对接枝磺化木质素水煤浆分散剂吸附分散性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(1): 20-25.

[21] 周明松, 邱学青, 王卫星. 水煤浆分散剂的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(8): 846-851.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)05-0088-05

1,2,4-三氮唑构筑锌配位聚合物的 合成、结构及性能研究

刘 冰, 苗卫妮, 何婷婷, 雷 行, 张 甜

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:不同比例 1H-1,2,4-三氮唑(Htr)和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 通过水热反应合成一个 3D 锌配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{tr})(\text{OAc})]$ (**1**)。化合物 **1** 的结构特征是由 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 次级单元连接相邻 $[\text{Zn}(\text{tr})]$ 2D 层而成的 3D 框架结构。分别将 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 次级单元、 $\text{Zn}2$ 、 tr^- 配体虚拟为 4-, 6-, 3-连接节点, 化合物 **1** 的 3D 框架可简化为 (3, 4, 6) 位结点连接的 3, 4, 6T56 拓扑网络, 其点符号为 $\{3.7^2\}_2\{3^2.4.7^3\}\{3^2.4.7^6.8^6\}$ 。化合物 **1** 的热重分析表明该配合物的热分解过程分为二步, 其热分解温度为 211 $^\circ\text{C}$ 。化合物的固态荧光表明在 369 nm 处有一荧光发射峰, 归属为 $\text{OAc}^- \rightarrow \text{Zn}$ 的电荷跃迁。

关键词:1,2,4-三氮唑; 荧光光谱; 晶体结构; 拓扑

中图分类号:O614

文献标志码: A

Synthesis, structure and property of a zinc coordination polymer constructed by 1,2,4-triazole

LIU Bing, MIAO Wei-ni, HE Ting-ting, LEI Hang, ZHANG Tian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A 3D Zn-triazolate framework $[\text{Zn}(\text{tr})(\text{OAc})]$ (**1**) (Htr = 1H-1,2,4-triazole; OAc^- = acetate anion) was obtained from the hydrothermal reactions of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ with Htr ligand at different ratios. Compound **1** features a 3D architecture based on the interweaving of $[\text{Zn}(\text{tr})]$ 2D layers with $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ subunit pillars. $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ subunit, $\text{Zn}2$ and tr^- ligand dummied as 4-, 6- and 3-connected nodes respectively, compound **1** was simplified as a (3, 4, 6)-connected 3, 4, 6T56 topological network with point symbol of $\{3.7^2\}_2\{3^2.4.7^3\}\{3^2.4.7^6.8^6\}$. TGA of **1** indicates a two-step weight loss with the framework decomposing at 211 $^\circ\text{C}$. The solid-state fluorescence of **1** shows an emission at 369 nm, originating from $\text{OAc}^- \rightarrow \text{Zn}$ transfer.

Key words: 1,2,4-triazole; fluorescence; crystal structure; topology

* 收稿日期:2018-05-03

基金项目:教育部留学归国人员科研基金项目(2015); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-02)

作者简介:刘 冰(1975—),男,湖南益阳人,副教授,博士,研究方向:配位化学

0 引言

配位聚合物是无机金属离子与有机配体通过配位键连接形成具有空间有序结构的一类多维配合物,相对传统无机材料,具有结构可调性、通用性及柔韧性等优点^[1].近年来,配位聚合物的研究取得了巨大的进步,已广泛应用于催化^[2]、离子交换^[3]、药物传递^[4]、气体吸附与分离^[5]、化学传感器^[6]、发光器件^[7,8]、物质检测^[9-11]等研究领域.配位聚合物的结构组建及构效关系研究是配位化学的研究热点之一^[12,13].在该领域开展的大量研究初步揭示所存在构效关系,并已运用于配合物的结构设计和控制合成^[14-18].其中的一个设计理念是选择多功能的桥连配体,并依据配位聚合物可能的应用范围,选择与之匹配的无机金属中心,构筑具有特定性能的配位聚合物^[19].含N/O有机配体,因其种类繁多和构型多样,为常用配体.1,2,4-三氮唑是一类富 π 电子的芳香性N-杂环化合物,易于构建一些高对称性的结构^[20-22],其配合物已运用于磁性材料、光驱动分子器件、信息存储及有机蓝光材料等领域^[23-27].1,2,4-三氮唑的主要官能团为三氮唑环,其配位方式主要有三种: $\mu_3-1\kappa N:2\kappa N:4\kappa N$ 、 $\mu_2-1\kappa N:2\kappa N$ 、 $\mu_2-1\kappa N:4\kappa N$.1H-1,2,4-三氮唑构型简单,来源丰富,具有生色基团三氮唑环,作为构筑模块易于和金属中心自组装形成具有新颖结构和优异光电性能的配位聚合物^[28].

本文以1H-1,2,4-三氮唑为配体,与Zn(OAc)₂(OAc⁻=乙酸根离子)不同比例混合,水热合成3D配位聚合物[Zn(tr)(OAc)](1).通过X-射线单晶衍射(SCXRD)确定化合物1的单晶结构,X-射线粉末衍射(PXRD)确定测试样品的物相纯度.通过热重分析(TGA)、荧光光谱分别表征其热稳定性及发光性能.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

(1)主要试剂:实验所用药品未做进一步纯化.Htr购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;Zn(OAc)₂和DMF购自国药集团化学试剂有限公司;全氟聚醚真空油(FOMBLIN Y LVAC 25/6)购自西宝生物有限公司,均为分析纯;红外光谱所用KBr为光谱纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

(2)主要仪器及测试条件:傅立叶红外光谱(Bruker Tensor 27,布鲁克)采用KBr压片法,测

量范围4 000~400 cm⁻¹;热重分析仪(SDT Q600 V8.3 Build 101,美国TA仪器);样品在N₂氛下测试,N₂流速为20 cm³·min⁻¹,升温速率为10 °C·min⁻¹,测量温度为20 °C~800 °C;X-射线粉末衍射仪(Rigaku D/Max-3c,日本理学株式会社),辐射源为Cu K α 射线($\lambda_1=1.540\,598\text{ \AA}$, $\lambda_2=1.544\,426\text{ \AA}$),测试条件为室温下连续模式,工作电压为40 kV,工作电流为30 mA,2 θ 扫描范围为3°~60°,步进为0.02°,扫描速度为4°·min⁻¹;固态荧光光谱(Hitachi F-4600,日本日立株式会社),室温下测试,以氙灯作激发光源,发射和激发狭缝均为2.5 nm,步进为2.0 nm,积分时间为0.1 s.

1.2 [Zn(tr)(OAc)](1)的合成

0.2 mmol,0.013 8 g Htr,0.6 mmol,0.131 7 g Zn(OAc)₂·2H₂O与5 mL水混合,磁力搅拌10 min,置于25 mL聚四氟乙烯水热罐中,140 °C加热4天,以5 °C/30 min的降温速率至室温,获得无色片状晶体,依次用水和乙醇洗涤,50 °C干燥24小时,收集产物14.4 mg,产率为37.4%.化合物1的FT-IR光谱数据(KBr,cm⁻¹):3 436.5(m),3 159.9(m),3 122.0(s),3 008.3(m),2 792.5(w),2 571.3(w),2 451.4(w),2 362.4(m),1 780.0(m),1 514.7(s),1 425.7(s),1 343.7(m),1 286.5(s),1 159.6(s),1 077.6(s),1 027.3(m),995.6(s),932.2(w),900.5(s),675.4(s),615.8(m),514.5(m).

1.3 X-射线单晶衍射

使用全氟聚醚真空油在显微镜下挑选适合X-射线单晶衍射用的晶体.将挑选的晶体置于Bruker X8 Kappa APEX II CCD面探衍射仪上,使用APEX2软件包收集X-射线单晶衍射照片.室温下利用石墨单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.710\,73\text{ \AA}$),以 ω 扫描方式收集一定角度的衍射数据.利用SAINT+程序进行衍射数据的指标化和还原,使用SADABS软件包对衍射数据进行洛仑兹和极化影响的强度校正及经验吸收.化合物1的晶体结构通过使用SHELXTLTM晶体软件包由直接法解出,并基于F²函数对非氢原子经全矩阵最小二乘法进行精修.所有非氢原子的热参数进行各向异性修正.氢原子由理论加氢得到,只计算不修正.化合物1的晶体学数据详见表1所示,主要键长和键角列于表2中.

化合物1的晶体学数据(不包含结构因子)已经上传到剑桥晶体学数据库中,CCDC号为1583756,可通过网址免费获取:www.ccdc.cam.

ac.uk/data_request/cif.

表 1 化合物 1 的晶体学数据

Empirical formula	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂ Zn
Color and Habit	Colorless platelet
Crystal Size /mm ³	0.20×0.14×0.05
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pmn</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	9.272 9(18)
<i>b</i> /Å	8.372 0(17)
<i>c</i> /Å	8.131 7(17)
<i>V</i> /Å ³	631.3(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> _w	192.50
<i>D</i> _{calcd} /(Mgm ⁻³)	2.025
<i>μ</i> /mm ⁻¹	3.823
<i>F</i> (000)	384.0
2 <i>θ</i> /(°)	6.56 to 54.94
Reflections measured	5 897
Independent reflections	1213 [<i>R</i> _{int} =0.033 6, <i>R</i> _{sigma} =0.033 0]
Final <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ indices (obs.)	<i>R</i> ₁ =0.019 4, <i>wR</i> ₂ =0.043 3
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ indices (all)	<i>R</i> ₁ =0.020 1, <i>wR</i> ₂ =0.043 7
<i>S</i>	1.045
(<i>Δ</i> / <i>σ</i>) _{max/min}	0.000,0.000
(<i>Δρ</i>) _{max/min} (eÅ ⁻³)	0.34/−0.36
Flack parameter	0.040(15)
$R_1 = (\sum F_o - F_c / \sum F_o)$, $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w F_o ^2)]^{1/2}$	

表 2 化合物 1 的主要键长(Å)和键角(°)

键长/Å		
Zn1-O1		1.921(3)
Zn1-O4		1.929(3)
Zn1-N12		2.010(2)
Zn2-O2B		2.139(3)
Zn2-O3C		2.192(3)
Zn2-N11C		2.152(2)
Zn2-N14		2.115(2)
键角/(°)		
O1-Zn1-O4		111.91(13)
O1-Zn1-N12		108.80(8)
O4-Zn1-N12		113.89(8)
N12-Zn1-N12A		98.69(13)
O2B-Zn2-O3C		177.91(11)
O2B-Zn2-N11C		92.67(8)
N11C-Zn2-O3C		88.82(8)
N11D-Zn2-N11C		88.16(12)
N14-Zn2-O2B		91.28(8)
N14-Zn2-O3C		87.26(8)
N14-Zn2-N11D		175.81(9)
N14-Zn2-N11C		90.26(8)
N14-Zn2-N14E		91.05(11)

对称码:*A*=−*x*,*y*,*z*;*B*=1/2−*x*,−2−*y*,1/2+*z*;*C*=1/2−*x*,−3−*y*,1/2+*z*;*D*=1/2+*x*,−3−*y*,1/2+*z*;*E*=1−*x*,*y*,*z*

1.4 拓扑分析

根据 Wells, A F 拓扑网络结点的定义^[29]及化合物 1 的结构特征,[Zn(OAc)₂]次级单元、Zn2 和 tr[−]配体分别虚拟为 4-、6-、3-连接结点,通过拓扑结构分析软件包 TOPOS 4.0 中的 ADS 程序计算化合物 1 拓扑结构。

2 结果与讨论

2.1 合成

Zn(OAc)₂ 与 Htr 的比例为 1.0 : 0.2, 0.8 : 0.2 和 0.6 : 0.2 时,在相似的反应条件下反应均得到化合物 1,上述反应所得单晶,其单晶扫描所获晶胞参数(*a*=9.283 9,*b*=8.401 3,*c*=8.145 9, α=β=γ=90°)与化合物 1 的晶胞参数(*a*=9.272 9,*b*=8.372,*c*=8.131 7,α=β=γ=90°)一致.且各产物 PXRD 图谱与化合物 1 的 PXRD 图谱一致,表明在不同比例下,产物均为化合物 1(如图 1 所示)。

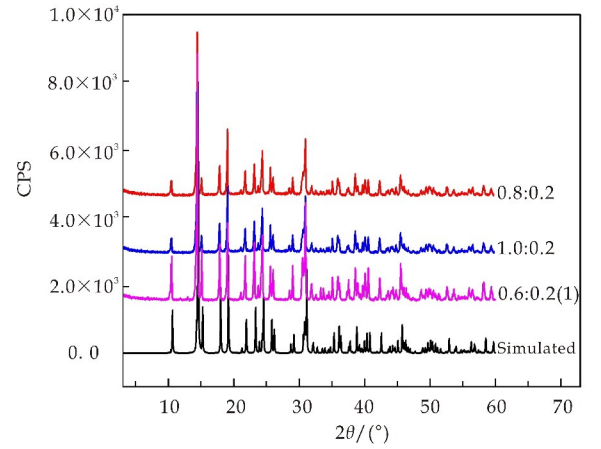


图 1 化合物 1 的不同比例条件下的实验测试 PXRD 图样与单晶数据数据拟合 PXRD 图样比较

2.2 晶体结构

化合物[Zn(tr)(OAc)](1)是一个 3D 框架结构,由[Zn(OAc)₂]次级单元连接相邻[Zn(tr)]2D 层构建而成.其不对称单元包含有 2 个 0.5 占据的 Zn 离子,一个 tr[−]配体及 2 个 0.5 占据的 OAc[−]离子.2 个 0.5 占据的 Zn(II)离子上的 2 个正电荷被 1 个 tr[−]配体和 2 个 0.5 占据的 OAc[−]离子上的 2 个负电荷中和,化合物 1 保持电中性状态.四配位的 Zn1 与 2 个 OAc[−]上的 O1 和 O4,及 2 个 tr[−]配体上 N12 和 N12A(A = −*x*,*y*,*z*)连接形成一个畸变四面体(如图 2 所示).而 Zn2 的配位环境为六配位的八面体:其基面由 4 个 tr[−]配体上 N 原子构成(N11C,N11D,N14,N14E;*C*=1/2−*x*,−3−*y*,1/2+*z*;*D*=1/2+*x*,−3−*y*,1/2+*z*;*E*=1−*x*,*y*,*z*);2 个乙酸根氧原子 O2B(*B*=1/2−*x*,−2−*y*,1/2+*z*)、O3C 占据八面体的两个顶点(如图 2 所示).tr[−]配体和 OAc[−]离子分别采用 μ₃−1κN:2κN:4κN 和 μ₂-bidentate 桥连方式(如图 3 所示).4 个 tr[−]配体通过 1 位和 4 位 N 原子交替连接 4 个 Zn2 离子,形成一个 16 元环.相邻 16 元环通过共边的方式连接形成一个沿 *ac* 平面格子状的[Zn

(tr)]2D 层,其拓扑结构为(4,4)2D 层(如图 4 所示).2 个 OAc⁻ 离子以单齿模式连接 Zn1 形成[Zn(OAc)₂]次级单元.该次级单元中的 OAc⁻ 离子与 Zn2 连接,及 Zn1 通过与[Zn(tr)]二维层中 tr 配体 2 位 N 原子连接,将相邻 2D 层连接形成 3D 框架结构(如图 4 所示).

根据化合物 1 的结构特征,通过 TOPOS 4.0 拓扑结构软件分析包,将[Zn(OAc)₂]次级单元、Zn2 离子和 tr⁻ 配体分别虚拟为 4⁻、6⁻、3⁻位节点.其点符号分别为 {3².4.7³},{3².4.7⁶.8⁶} 和 {3.7²},因此化合物 1 的整体结构可简化为一个(3,4,6)连接的 3,4,6T56 拓扑网络,其点符号为 {3.7²}₂{3².4.7³}{3².4.7⁶.8⁶} (如图 4 所示).

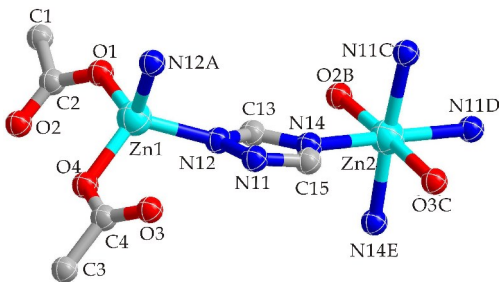


图 2 化合物 1 中 Zn(II) 原子的配位环境图(对称码:A=-x,y,z;B=1/2-x,-2-y,1/2+z;C=1/2-x,-3-y,1/2+z;D=1/2+x,-3-y,1/2+z;E=1-x,y,z)

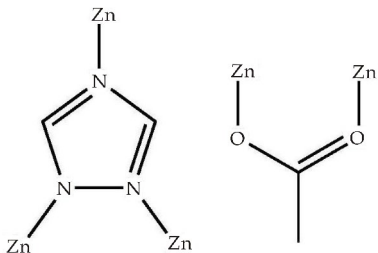


图 3 tr⁻ 配体和 OAc⁻ 离子的配位方式图

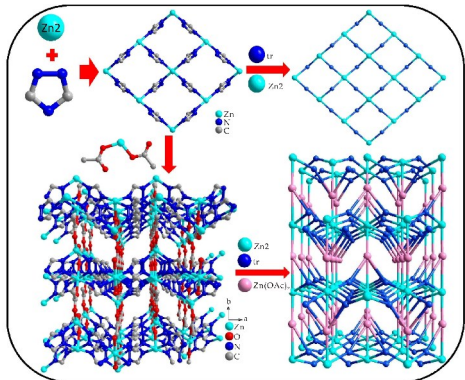


图 4 化合物 1 的结构构建图及拓扑结构图

2.3 性能表征

2.3.1 X-射线粉末衍射

化合物 1 的 PXRD 图样与通过单晶数据拟合的 PXRD 图样一致,表明测试样品为化合物 1 的单一物相,性能测试样品与单晶样品一致,亦表明单晶结构模型解析与化合物 1 实际结构相符(如图 1 所示).

2.3.2 固态荧光光谱

Htr 为富 π 电子 N 杂环,可发生配体内的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁,在有机蓝光材料方面有潜在应用.化合物 1 和 Htr 室温固态荧光光谱如图 5 所示.在 270 nm 紫外光激发下,化合物 1 在 369 nm 处有一宽的发射峰.Htr 配体在 360 nm 紫外光激发下,产生 427 nm 浅蓝色荧光,归属于配体内的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁(ILCT).与 Htr 发射光谱比较,化合物 1 的荧光发生了约 58 nm 的蓝移.已报道的 1,2,4-三氮唑配位聚合物的发射峰常见于 420~460 nm,归属于 ILCT 或配体-金属电荷跃迁^[30-34].与文中化合物 1 完全不同.化合物 1 在 427 nm 处的荧光发生淬灭,表明 1,2,4-三氮唑环上 π^* 激发电子没有回到基态,而是传递给 OAc⁻,发生 OAc⁻ \rightarrow Zn 跃迁.

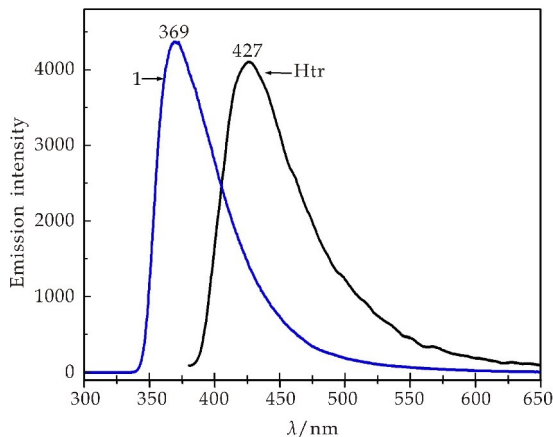


图 5 化合物 1 和 Htr 配体的荧光光谱图

2.3.3 热重分析

化合物 1 的热重分析表明在 211 ℃ 之前,化合物 1 保持稳定,未出现失重现象.其失重分为二步:第一步出现在 211 ℃ ~ 476 ℃,失重较小,约 3.54%;第二步失重发生在 476 ℃ 之后,直到 541 ℃ 失重约 54.61%.211 ℃ ~ 541 ℃ 两步失重共计 58.15%,归属于 tr⁻ 配体和 OAc⁻ 离子部分分解(OAc⁻ 分解为 CH₃CO⁻).实际失重 58.15% 与理论计算值 57.68% 非常接近.乙酸根残余 O 原子作为氧化剂与 Zn(II) 离子反应生成 ZnO,残余物比重为 41.85%,与以 ZnO 为残余物的计算值 42.27% 接近(如图 6 所示).化合物 1 的热稳定性相较其他 1,2,4-三氮唑配合物的热分解温度(300 ℃ 左右),略有降低,与 OAc⁻ 稳定性差有关.

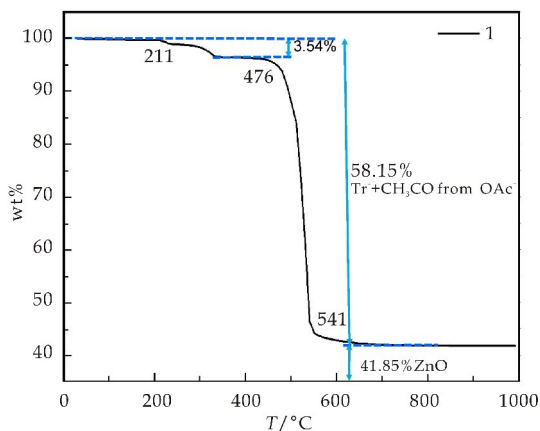


图 6 化合物 1 的热重曲线图

3 结论

本文通过不同比例的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 Htr 配体水热合成 3D 配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{tr})(\text{OAc})]$ (1)。其 3D 框架结构由 $[\text{Zn}(\text{tr})]$ 2D 层与 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 次级单元交织而成。该化合物的拓扑结构分析表明,将 $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 次级单元、 Zn^{2+} 和 tr^- 配体分别虚拟为 4-、6-、3-位节点,化合物 1 简化为 (3,4,6) 连接的 3,4,6T56 拓扑网络,其点符号为 $\{3, 7^2\}_2 \{3^2, 4, 7^3\} \{3^2, 4, 7^6, 8^6\}$ 。PXRD 的测试图样证实:不同反应物比例获得的产物均为化合物 1;PXRD 测试图样与由单晶数据拟合的 PXRD 图样一致,表明样品性能测试的样品与单晶结构测试样品物相同。TG 分析表明化合物 1 的失重分为两步:在 211 °C 之前,化合物 1 保持稳定;第一步发生在 211 °C~476 °C,第二步发生在 476 °C~541 °C。两步总计失重 58.15%,归属于 tr^- 配体和 OAc^- 分解为 CH_3CO^- ,与理论值 57.68% 非常接近。固态荧光光谱表明化合物 1 在 270 nm 光激发下,在 369 nm 产生一较宽的发射峰。与 Htr 固态荧光比较,有约 58 nm 蓝移,表明该发射峰与 1,2,4-三氮唑环的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁无关,可能归属于 $\text{OAc}^- \rightarrow \text{Zn}$ 跃迁。

参考文献

- [1] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2015, 341(6 149): 1 230 444.
- [2] Huang Y B, Liang J, Wang X S, et al. Multifunctional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(1): 126-157.
- [3] Karmakar A, Desai A V, Ghosh S K. Ionic metal-organic frameworks (iMOFs): Design principles and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307: 313-341.
- [4] Gimenez Marques M, Hidalgo T, Serre C, et al. Nanostruc-

- tured metal-organic frameworks and their bio-related applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307: 342-360.
- [5] Cui Y J, Li B, He H J, et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3): 483-493.
- [6] Gong W J, Ren Z G, Li H X, et al. Cadmium(II) coordination polymers of 4-pyr-poly-2-ene and carboxylates: Construction, structure, and photochemical double [2+2] cycloaddition and luminescent sensing of nitroaromatics and mercury(II) ions[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(2): 870-881.
- [7] Li B, Wen H M, Cui Y J, et al. Emerging multifunctional metal-organic framework materials[J]. Advanced Materials, 2016, 28(40): 8 819-8 860.
- [8] Wang Z Y, Wang Z, Lin B J, et al. Warm-white-light-emitting diode based on a dye-loaded metal-organic framework for fast white-light communication[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(40): 35 253-35 259.
- [9] Yang Y, Chen L, Jian F L, et al. A family of doped lanthanide metal-organic frameworks for wide-range temperature sensing and tunable white light emission[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(8): 1 981-1 989.
- [10] Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, et al. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3 242-3 285.
- [11] Shanmugaraju S, Dabadie C, Byrne K, et al. A supramolecular Tröger's base derived coordination zinc polymer for fluorescent sensing of phenolic-nitroaromatic explosives in water[J]. Chemical Science, 2017, 8: 1 535-1 546.
- [12] Desiraju G R. Crystal engineering: From molecule to crystal[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(27): 9 952-9 967.
- [13] Bai Y, Dou Y B, Xie L H, et al. Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2 327-2 367.
- [14] Zhang J J, Wojtas L, Larsen R W, et al. Temperature and concentration control over Interpenetration in a metal-organic material[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(47): 17 040-17 041.
- [15] Qiao Z W, Peng C W, Zhou J, et al. High-throughput computational screening of 137953 metal-organic frameworks for membrane separation of a $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ mixture[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 41(4): 15 904-15 912.
- [16] Jia X R, Kuang G C, Ji Y, et al. Supramolecular self-assembly of dimeric dendrons with different aliphatic spacers[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(3): 456-462.
- [17] Bosch M, Yuan S, Rutledge W, et al. Stepwise synthesis of metal-organic frameworks[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(4): 857-865.

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0093-05

两种水溶性植物提取物及其残渣 /PE 复合材料的性能研究

宋 洁,柯如媛,李婷婷,张 敏,费贵强

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室,陕西 西安 710021)

摘 要:将天然植物黄芩、虎杖提取物以及提取干燥后的残渣纤维分别与聚乙烯(PE)共混,制备了黄芩、虎杖提取物/PE,黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料.研究了各种复合材料的表面形貌、断面形貌、亲疏水性、热性能、力学性能及抗菌性能.结果表明,黄芩和虎杖提取物赋予了 PE 染色功能性,添加比例较小时在 PE 中分散较均匀,而其残渣以纤维状镶嵌在 PE 当中起到连接基材的作用.黄芩、虎杖提取物/PE 复合材料的亲水性高于残渣/PE 复合材料,而热性能、力学性能略低于残渣/PE 复合材料.两种提取物/PE 复合材料失重 5%时的热失重温度均在 300 ℃ 以上,而残渣/PE 复合材料在小比例添加时热性能还高于基材本身.残渣纤维的添加使得 PE 的力学性能在小比例添加时能够作为增强材料使用,扩大了其应用范围.黄芩、虎杖提取物/PE 复合材料具有显著的抑菌作用.

关键词:聚乙烯;植物提取物;复合材料;性能

中图分类号:TQ323.4 **文献标志码:**A

Study on performance of two water soluble plant extracts and their residues/PE composites

SONG Jie, KE Ru-yuan, LI Ting-ting, ZHANG Min, FEI Gui-qiang

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: *Scutellaria baicalensis* Georgi extracts/PE, *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc extracts/PE, *Scutellaria baicalensis* Georgi residues/PE and *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc residues/PE composites were prepared by blending natural plant extracts of *Scutellaria baicalensis* Georgi, *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc extracts and their residue fibers after drying respectively with polyethylene (PE). The surface morphology, cross-sectional morphology, hydrophilicity, thermal properties, mechanical properties and antibacterial properties of various composites were studied. The results showed that *Scutellaria baicalensis* Georgi extracts and *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc extracts could give PE dyeing functionality. When added in PE with a small proportion, they dispersed uniformly, while the residues was embedded in PE to form a matrix to connect the substrate. *Scutellaria baicalensis*

* 收稿日期:2018-06-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51803114);陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-154);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17J5014);西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD004));国家级大学生创新创业训练计划项目(201710708005)

作者简介:宋 洁(1982-),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:环境友好高分子材料

Georgi extracts/PE, *Polygonum cuspidatum Sieb. et Zucc* extracts/PE composites were more hydrophilic than that of the residues/PE composites, while the thermal properties and mechanical properties were slightly lower than that of residues/PE composites. The weight loss temperature of the two kinds of extracts/PE composites were all above 300 °C when the weight loss is 5%, while the residues/PE composites had a higher thermal properties than the substrate itself and the addition of residue fibers made the mechanical properties of PE applications to be expanded when it was added in a small proportion. *Scutellaria baicalensis Georgi* extracts/PE, *Polygonum cuspidatum Sieb. et Zucc* extracts/PE composites had significant antibacterial effect.

Key words: polyethylene; plant extracts; composites; performance

0 引言

随着石油化工行业的不断进步,聚乙烯(PE)的生产得到了迅速发展,产量约占塑料总产量的 $1/4$ ^[1,2]. 聚乙烯(PE),具有优良的耐低温性能和耐酸碱性能,化学稳定性好,与其他的塑料相比,PE的价格低廉,且综合性能良好,能与多种物质进行改性提高其利用价值,成为国内外研发的重点^[3-5].

合成色素是指用化学合成方法所制得的有机色素,主要是从煤焦油中分离出来的、以苯胺染料为原料制成的具有偶氮基,氧杂蒽基等结构的化合物. 合成色素不仅不能为人体提供营养物质,甚至会危害人体健康. 目前,合成色素的安全问题不断的出现,利用天然植物对塑料等进行着色将成为解决这一问题的必然趋势^[6-8]. 天然色素一般来自于天然植物,植物色素不仅可以染色,而且很多天然植物源于我国源远流长的中草药,具有良好的抗菌保健性能^[9-11].

黄芩(*Scutellaria baicalensis Georgi*)为唇形科植物,具有较广的抗菌谱,对痢疾杆菌、白喉杆菌、绿脓杆菌、枯草杆菌、葡萄球菌、链球菌等均有抑制作用,其主要成分为水溶性色素中的黄酮类化合物^[12,13]. 虎杖(*Polygonum cuspidatum Sieb. et Zucc*)为蓼科植物,对发癣菌具有强力抗菌性能,并对枯草杆菌、藤黄八迭菌等有较强的杀菌作用,对金黄色葡萄球菌、肝炎双球菌有抑制作用,其主要成分为水溶性色素中的蒽醌类化合物^[14,15].

本研究就是从黄芩和虎杖中提取兼具染色、抗菌功能性的提取物与PE复合,同时保留提取物残渣作为纤维增强材料与PE复合制备了植物提取物/PE及植物残渣/PE两种复合材料. 对复合材料的表面形貌、断面形貌、亲疏水性、热性能、力学性能、抗菌性能进行了分析测试. 为天然植物源在通用塑料中的全草利用提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料:LDPE,2426H,南京盛鸿泰化工有限公司;黄芩、虎杖,西安市东郊药材市场;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司.

(2)主要仪器:开放式炼塑机,SK-160型,上海齐才液压机械有限公司;扫描电子显微镜,AD/Max-3c型,日本理学株式会社;接触角测量仪,FM40MR2 Easydrop型,德国KRUSS公司;热重(TG)分析仪,Q600型,美国TA公司;万能拉力试验机,XWW-20型,承德市金建检测仪器有限公司.

1.2 试样制备

(1)黄芩、虎杖植物提取物及其残渣纤维的制备

将黄芩和虎杖洗净,干燥后粉碎. 采用超声波辅助提取法,对黄芩以60%乙醇为溶剂,料液质量比1:15,超声温度30 °C,超声时间60 min,旋转蒸发温度40 °C的条件提取;将虎杖以95%乙醇为溶剂,料液质量比1:15,超声温度40 °C,超声时间3 min,旋转蒸发温度35 °C的条件提取. 提取完毕后,滤液浓缩并冷冻干燥,得到粉末状黄芩、虎杖提取物. 将溶剂萃取过的黄芩、虎杖残渣纤维经蒸馏水洗脱后,烘干备用.

(2)复合材料的制备

采用开放式炼塑机,加热辊子到150 °C. 开启滚筒,将PE颗粒逐渐放入两辊之间,完全熔融后,将黄芩、虎杖两种植物提取物及其残渣纤维分别按照1%、5%、9%的比例加入熔融的PE中,调整辊子距离至一定厚度,混炼均匀后,自然冷却后取下备用,分别得到黄芩提取物/PE(HQT/PE)、虎杖提取物/PE(HZT/PE)及黄芩残渣/PE(HQC/PE)、虎杖残渣/PE(HZC/PE)复合材料.

1.3 性能测试

(1)SEM:采用扫描电子显微镜观察复合材料的断面形貌. 喷金厚度10 nm,加速电压15 kV.

(2)亲疏水性:采用接触角测量仪,以蒸馏水在复合材料表面的接触角(θ)表示复合材料的亲疏水性性能。

(3)热性能:采用热重分析仪测定样品热稳定性的变化, N_2 气氛,流速 100 mL/min,升温速度 20 $^{\circ}C$ /min,三氧化二铝坩埚。

(4)力学性能:将复合材料用制样机切成哑铃型样条,采用万能实验机,按照 GB/T 1040-2006《塑料拉伸性能的测定》测试待测样品拉伸性能。样品五组平行测试,结果取平均值。

(5)抗菌性能:采用中华人民共和国轻工行业标准 QB/T 2591-2003《抗菌塑料-抗菌性能试验方法和抗菌效果》对复合材料的抗菌性能进行测试。供试菌种:金色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),大肠杆菌(*Escherichia coli*)。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表面形貌

黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料表面形貌如图 1 所示。

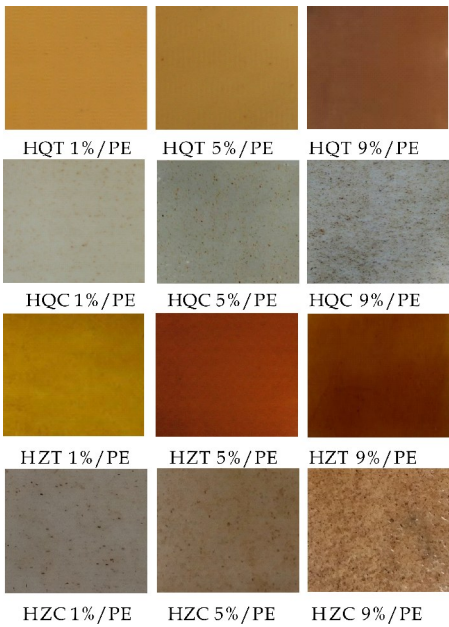


图 1 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的表明形貌

从图 1 可以看出,黄芩、虎杖提取物/PE 复合材料均呈黄褐色,且随着提取物添加量的增加,复合材料的颜色不断加深,说明两种提取物均赋予了 PE 染色功能性。而对于黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料,两种残渣分散在 PE 基体当中,其中黄芩残渣只显示出了填料特性,而虎杖残渣中还伴随有部分染色成分,使得材料在大比例添加时具有一定色彩。

2.2 复合材料的断面形貌

图 2 为黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料断面形貌。

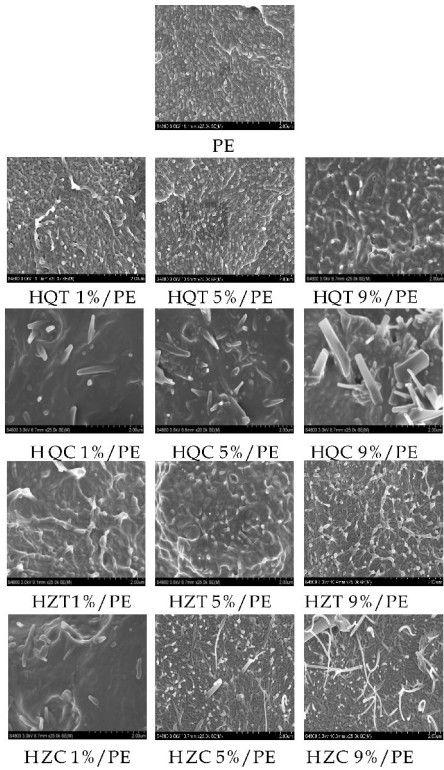


图 2 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的断面形貌

从图 2 可以看出,黄芩和虎杖提取物在 PE 中为颗粒状结构,在添加比例较小时分散较均匀,但当添加比例增大时,提取物颗粒会出现大小不一的团聚,说明了植物提取物中的主要成份为大量"酚核"串联成的亲水性物质,在过量时容易形成团聚。而黄芩和虎杖残渣以纤维状镶嵌在 PE 当中,由于其部分取向起到了基材连接的作用。当黄芩和虎杖残渣纤维添加量较小时,残渣纤维在基材中的分布均匀,但在残渣纤维的添加量持续增大时,其分布也开始出现部分集中,且纤维取向也趋向凌乱。

2.3 复合材料的亲疏水性

黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料亲疏水性如图 3 所示。

从图 3 可以看出,复合材料的接触角均随黄芩、虎杖提取物和残渣纤维添加量的增大而减小。进一步说明黄芩、虎杖提取物中的成分以黄酮和蒽醌类亲水性成分为主,具有能够赋予 PE 染色的功能性。两种复合材料比较,两种提取物/PE 复合材料的亲水性略高于两种残渣/PE 复合材料。说明残渣纤维中含有的纤维素等成分的亲水性要低于提取物的亲水性,使得两种残渣/PE 复合材料的相容性要高于两种提取物/PE 复合材料。

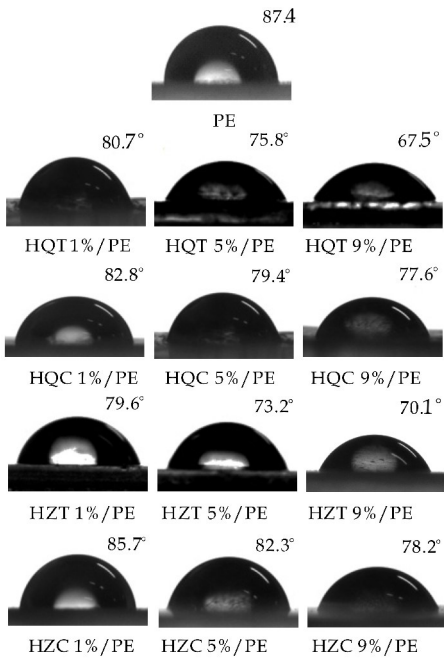
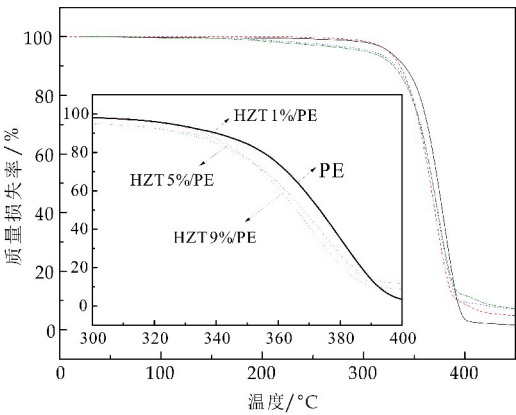


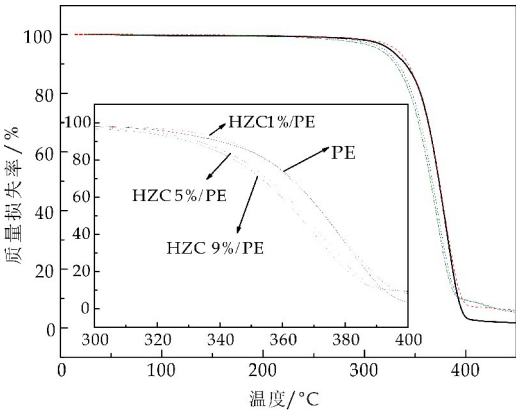
图 3 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的亲疏水性

2.4 复合材料的热稳定性

图 4 分别为黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的 TG 分析曲线. 表 1 为复合材料失重 5% 和失重 50% 所对应的热失重温度 $T_{-5}\%$ 、 $T_{-50}\%$.



(c) 虎杖提取物/PE



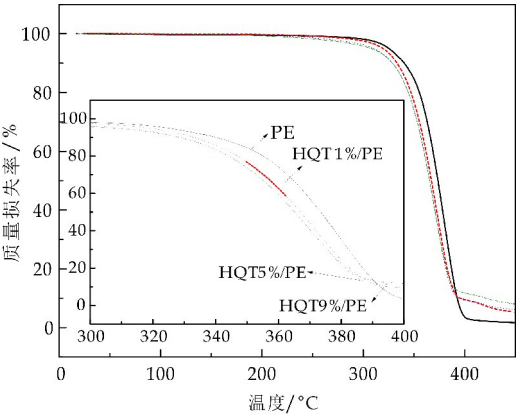
(d) 虎杖残渣/PE

图 4 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的 TG 分析曲线

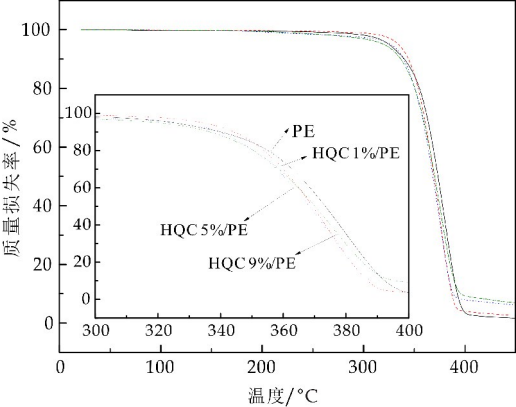
表 1 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的热性能

复合材料	失重 5% ($T_{-5}\%$)	失重 50% ($T_{-50}\%$)
PE	325	373
HQT 1%/PE	319	367
HQT 5%/PE	310	365
HQT 9%/PE	307	365
HQC 1%/PE	334	369
HQC 5%/PE	327	368
HQC 9%/PE	320	370
HZT 1%/PE	324	366
HZT 5%/PE	307	368
HZT 9%/PE	301	368
HZC 1%/PE	331	374
HZC 5%/PE	319	367
HZC 9%/PE	314	365

从图 4 和表 1 可以看出,两种植物提取物与 PE 复合后,由于天然提取物本身与 PE 热性能的差异,使得复合材料的热性能较 PE 有所下降,但在提取物添加量较小时热性能下降程度不大. 两种提取物/PE 复合材料失重 5% 对应的热失重温度均在 300 °C 以上,能够满足成型加工的需要. 而两种植物残渣与 PE 复合后,黄芩残渣/PE 复合材料在残渣添加量为 1%~5% 时,其失重 5% 对应的热



(a) 黄芩提取物/PE



(b) 黄芩残渣/PE

失重温度均高于 PE,特别在黄芩残渣添加量为 1%时较 PE 提高了 9℃.而虎杖残渣/PE 复合材料在虎杖残渣添加量为 1%时,失重 5%对应的热失重温度高于 PE 7℃,同样说明当黄芩和虎杖残渣纤维添加量较小时,残渣纤维在基材中的分布均匀,且部分取向,起到了连接基材的作用,同时使得热性能有所提高.但当添加量持续增高时,残渣纤维过量后,天然植物纤维本身热性能的不足进一步影响了复合材料的热性能,且残渣纤维的取向更加凌乱,使得复合材料的热性能又趋于下降.这与复合材料的断面形貌结论一致.

2.5 复合材料的力学性能

表 2 为黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的力学性能.

表 2 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的力学性能

复合材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PE	6.72	25.35
HQT 1%/PE	6.36	20.68
HQT 5%/PE	5.13	16.42
HQT 9%/PE	4.25	9.37
HQC 1%/PE	7.83	40.18
HQC 5%/PE	6.90	27.43
HQC 9%/PE	5.28	14.08
HZT 1%/PE	6.61	23.21
HZT 5%/PE	5.79	18.40
HZT 9%/PE	4.62	10.94
HZC 1%/PE	7.44	51.35
HZC 5%/PE	6.79	34.22
HZC 9%/PE	5.73	13.68

从表 2 可以看出,两种提取物/PE 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率与 PE 相比均产生了下降,在两种提取物添加量为 1%时,提取物的添加对复合材料的力学性能影响不显著.但当提取物含量持续增加时,由于提取物在 PE 拉伸过程中,由于其颗粒状导致相分离,使得其在复合材料内部产生应力集中,从而影响复合材料的力学性能随着提取物含量的升高依次下降.而两种植物残渣与 PE 复合后,两种残渣/PE 复合材料拉伸强度和断裂伸长率与 PE 相比均在残渣添加比例为 1%~5%时高于 PE,再次说明残渣纤维与 PE 长链在共混过程中进行缠绕,在小比例添加时分散均匀,部分取向,起到了拉伸连接的作用.但随着植物残渣纤维含量持续增加时,复合材料内纤维分布出现不均匀,且部分集中,纤维取向被破坏,拉伸强度和断裂伸长率减小.

2.6 复合材料的抗菌性能

表 3 为黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残

渣/PE 复合材料的抗菌性能.

表 3 黄芩、虎杖提取物/PE 及黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的抗菌性能

复合材料	测试菌种			
	金黄色葡萄球菌		大肠杆菌	
	菌落数 /10 ⁵	抗菌率 /%	菌落数 /10 ⁵	抗菌率 /%
PE	216	0	197	0
HQT 1%/PE	26	87.96	20	89.85
HQT 5%/PE	14	93.52	9	95.43
HQT 9%/PE	5	97.67	1	99.49
HQC 1%/PE	168	22.22	151	23.35
HQC 5%/PE	149	31.02	132	32.99
HQC 9%/PE	137	36.57	120	39.08
HZT 1%/PE	22	89.81	16	91.88
HZT 5%/PE	11	94.90	7	96.44
HZT 9%/PE	2	99.07	0	100
HZC 1%/PE	138	36.11	123	37.56
HZC 5%/PE	126	41.67	109	44.67
HZC 9%/PE	115	46.76	101	48.73

由表 3 可以看出,黄芩、虎杖提取物/PE 复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌均具有显著的抑制作用,而两种残渣/PE 复合材料的抗菌性能由于有效成分的提取,明显低于两种提取物/PE 复合材料.再次说明了两种提取物兼具有染色、抗菌双功能性.各种复合材料对比,其对大肠杆菌的抗菌能力均大于对金黄色葡萄球菌的抗菌能力.

3 结论

- (1)黄芩和虎杖提取物能够赋予 PE 染色功能性,其在 PE 中以颗粒状形式存在,添加比例较小时分散较均匀.两者残渣以纤维状镶嵌在 PE 当中起到基材连接的作用.两种提取物的亲水性高于两种残渣纤维,残渣/PE 复合材料的相容性优于提取物/PE 复合材料.
- (2)黄芩、虎杖残渣/PE 复合材料的热性能均优于对应的提取物/PE 复合材料的热性能,且在小比例添加时高于 PE 本身.但两种提取物/PE 复合材料失重 5%时其热失重温度均在 300℃以上,能够达到成型加工的需要.
- (3)黄芩、虎杖提取物/PE 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率与 PE 相比产生了下降,但在小比例时下降程度不明显.而两种残渣/PE 复合材料在残渣添加比例为 1%~5%时拉伸强度和断裂伸长率均高于 PE,能够作为增强材料使用.
- (4)黄芩、虎杖提取物/PE 复合材料具有显著的抑菌作用,两种植物源全草在 PE 复合材料中均拥有一定实用价值,能够满足不同的应用场合.

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0098-06

BaTiO₃-Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ 弛豫铁电陶瓷 结构、介电与储能性能研究

王 通, 侯宇煊, 王渊浩, 杨海波, 高淑雅

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用固相法制备(1-*x*)BaTiO₃-*x*Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (*x*=3, 5, 7, 10, 15, 20 mol%) (简称 BTBNN)弛豫铁电陶瓷,研究了 BTBNN 陶瓷的结构、介电性能和铁电性能. 研究表明,Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (简称 BNN)可以有效降低 BaTiO₃ 陶瓷的烧结温度. XRD 表明 BTBNN 陶瓷的晶体结构随 BNN 含量的增加从四方相转变为伪立方的钙钛矿结构. 介电温谱结果表明 BTBNN 陶瓷表现出弛豫铁电陶瓷的特征,最大介电常数 ϵ_m 随 BNN 含量增加逐渐减小,而最大介电常数对应的温度 T_m 呈现先减小后增加的趋势. 当 *x*=20 mol% 时,BTBNN 陶瓷获得 250 kV/cm 的击穿电场和 2.03 J/cm³ 的可释放能量密度.

关键词:BaTiO₃; 弛豫铁电陶瓷; 居里温度; 能量存储

中图分类号:TQ174 **文献标志码:**A

Microstructure, dielectric and energy storage properties of BaTiO₃-Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ relaxor ferroelectric ceramics

WANG Tong, HOU Yu-xuan, WANG Yuan-Hao, YANG Hai-bo, GAO Shu-ya

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: (1-*x*)BaTiO₃-*x*Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (*x*=3, 5, 7, 10, 15, 20 mol%) (BTBNN) relaxor ferroelectric ceramics were synthesized by solid state method. The structure, dielectric properties and ferroelectric properties of BTBNN ceramics were systematically investigated. The results showed that the Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (BNN) addition could lower the sintering temperature of BT-based ceramics. X-ray diffraction results revealed that the crystal structure of BT-BNN ceramics changed from tetragonal to pseudo-cubic perovskite structure with the increasing BNN content. Dielectric measurements exhibited a relaxor-like characteristic for the BTBNN ceramics, where ϵ_m decreased with the increasing BNN content, and the T_m decreased first and then increased with increasing BNN content. The dielectric breakdown strength of 250 kV/cm and a releasable energy density of 2.03 J/cm³ were achieved in the sample of *x*=20 mol%.

Key words: BaTiO₃; relaxor ferroelectric ceramics; Curie temperature; energy storage

* 收稿日期:2018-04-21
基金项目:国家自然科学基金项目(51702196); 中国博士后科学基金资助项目(2017M620435); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ5088); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0105); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-07); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710708031)
作者简介:王 通(1985—),男,河北衡水人,讲师,博士,研究方向:功能复合材料、介电铁电材料

0 引言

因为环境污染和能源危机,需要开发太阳能、风能和热能等可替代新能源来代替目前广泛使用的煤、石油和天然气等化石燃料.然而这些可替代能源产生的能量不是时时刻刻都能满足需求,因此必须寻找电能储存的新材料和新工艺,发展储能技术很大程度上依赖于开发储能材料和提高材料的储能密度^[1].介电电容器具有储能密度高、充放电速度快、抗循环老化、适用于高温高压等极端环境和性能稳定的优点,符合新时期能源利用的要求,在电力、电子系统中扮演着越来越重要的角色.在民用方面,太阳能、风能等新能源发电系统及混合动力汽车中储能电容器是不可或缺的组成部分;在军用方面,坦克、电磁炮、定向能武器等负载都需要高达 100 kA 的工作电流,而超高的工作电流只能由高储能密度电容器提供^[2].

弛豫铁电陶瓷材料饱和极化强度值高,剩余极化强度值低,能量存储效率高,充放电速度快,适用于高温高压等极端环境工作,制备工艺简单,成本低,性能稳定,且储能密度高等优良特性,使弛豫铁电陶瓷非常适合应用于电能存储领域^[3,4].早期的铅基弛豫铁电体陶瓷 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃PbTiO₃^[5]和(Pb,La)(Zr,Ti)O₃^[6]等体系已经研究了半个多世纪,虽然也具备显著的弛豫铁电性和良好的室温储能密度,但由于温度稳定性较差,并不适于储能应用.另外由于铅基材料的限制,在众多弛豫铁电体系中,BaTiO₃-Bi 基弛豫铁电陶瓷由于在高电场、高温环境下表现出来优异的介电性能稳定性,和良好的电能存储性能,近年来受到越来越广泛的研究.

国际著名储能电介质研究团队,宾夕法尼亚州立大学 Randall CA 等^[7,8]研究了 BaTiO₃-BiScO₃ (BT-BS)陶瓷,BT-BS 陶瓷表现出明显的弛豫铁电性,和良好的介电常数温度稳定性,超过商业用 X7R 这类目前应用最广泛的 MLCC 电容器.另外 BT-BS 陶瓷比传统商业用电容器在高温储能领域有更大的优势.BT-Bi 基弛豫铁电材料具有良好的储能性能温度稳定性和比 X7R 更优异的介电常数温度稳定性,但由于 Sc₂O₃ 原料成本高,难以用于实际应用,需要寻找和 BT-BS 体系性能类似,成本低的体系来替代.BaTiO₃ 和其他铋基固溶体材料中也表现出明显的弛豫铁电性,如 BaTiO₃-BiFeO₃ (BT-BF)^[9], BaTiO₃-Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ (BT-

BMT)^[10,11], BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ (BT-BZT)^[12,13] 和 BaTiO₃-Bi(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BT-BMN)^[14]等.

宾夕法尼亚州立大学的张树君等^[15]和北京科技大学的陈骏等^[16]报道 PbTiO₃-Bi(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 体系具有显著的弛豫铁电性,但目前未见 BaTiO₃-Bi(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BT-BNN)体系的报道.BT-BNN 体系很有可能具有和上述 BT-BS,BT-BMT,BT-BZT 和 BT-BMN 等 BT-Bi 基体系类似的弛豫铁电性能.在本文中,证实了 BT-BNN 陶瓷具有弛豫铁电性,另外系统的研究了 Bi(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BNN)含量对 BT-BNN 陶瓷的制备、结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 样品制备

以分析纯 BaCO₃,TiO₂,Bi₂O₃,NiO 和 Nb₂O₅ 为原料,采用传统固相法制备 (1-x)BaTiO₃-xBi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (x=3 mol%,5 mol%,7 mol%,10 mol%,15 mol%,20 mol%) (简称 BTBNN)陶瓷,依次编号为 BTBNN1-6.将原料按配比称料球磨 6 h,用加盖的氧化铝坩埚在 900 °C~1 100 °C 煅烧 2 h,防止 Bi 挥发.将预烧粉二次球磨,干燥后加入浓度为 5 wt% 的 PVA 粘结剂进行造粒,采用干压成型法在 150 MPa 的压强下,将陶瓷粉体压成直径 12 mm,厚度为 1~2 mm 的圆片生坯.将 600 °C 排胶 4 h 后的陶瓷坯体,在加盖的氧化铝坩埚中用相同成分的粉料埋烧,防止烧结过程中 Bi 挥发,样品在 1 125 °C~1 400 °C 下烧结 2 h 成瓷.

1.2 结构性能测试

用阿基米德排水法测试 BTBNN 陶瓷样品的密度.陶瓷的相结构采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX-2400, Japan) 进行测试,测试条件为:Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,电流 100 mA,扫描步长 0.02 °,扫描范围 20 °~80 °.采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 250 FEG, USA) 观察陶瓷表面显微结构,陶瓷样品经过研磨抛光和超声清洗,在低于烧结温度 100 °C 的温度下保温 30 分钟进行热腐蚀,再次超声清洗后并喷金 30 秒.采用被银法对样品上下表面烧制银电极,在 850 °C 下保温 20 分钟.采用精密 LCR 电桥 (E4980A, Aglient, USA) 测试样品的介电性能,对弛豫铁电性能进行表征,介电温谱测试温度范围

为-100℃~500℃,升温速率为3℃/min,测试频率为100 Hz、1 kHz、10 kHz、100 kHz、1 MHz.采用铁电测试仪(Premier II,Radiant,USA)测试样品室温下的电滞回线,对储能性能进行表征,测试频率为10 Hz.

2 结果与讨论

2.1 烧结特性

图1是BTBNN陶瓷的密度和烧结温度的关系,BTBNN陶瓷在1 125℃~1 400℃下烧结2 h.从图1可以看出,Bi(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃(简称BNN)的添加有效的降低了BTBNN陶瓷的烧结温度,随着BNN含量的增加,BTBNN陶瓷的烧结温度从1 325℃逐渐降低到1 225℃.同时BTBNN陶瓷的密度随着BNN含量的增加而增加.结果表明BNN对BaTiO₃基陶瓷起到低温助烧的作用.

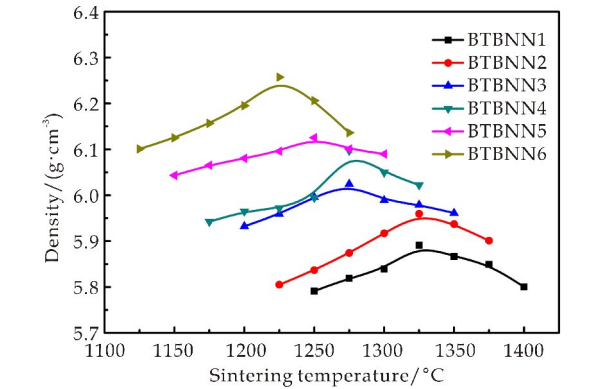


图1 BTBNN陶瓷密度和烧结温度的关系

2.2 相结构

图2(a)是BTBNN陶瓷的XRD图谱,结果表明所有样品的衍射峰均为BaTiO₃的衍射峰(No. 050626),没有明显的第二相.图2(b)是BTBNN陶瓷从44.5°到46°的XRD放大图谱,从图2(b)中可以看出,当 $x \geq 5$ mol%时BTBNN陶瓷45°附近的(002)和(200)双峰合并成(200)单峰,说明BTBNN陶瓷的晶体结构随BNN含量增加从四方相逐渐变化到伪立方相.随着BNN含量的增加,衍射峰逐渐向低角度方向移动,说明晶面间距变大. Bi³⁺ (0.096 nm)比A位的12配位数Ba²⁺ (0.135 nm)半径略小,而Ni²⁺ (0.072 nm)和Nb⁵⁺ (0.070 nm)比B位的6配位数Ti⁴⁺ (0.068 nm)大.晶面间距随着BNN含量的增加而增大,表明B-O八面体在BTBNN钙钛矿结构中占主导地位.

容差因子在0.79到1.1之间能形成稳定的钙钛矿结构^[17].容忍因子 t 的计算公式为:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{1}$$

式(1)中: r_A —A位的阳离子半径; r_B —B位的阳离子半径; r_O —氧离子半径.

Ni²⁺和Nb⁵⁺的等效离子半径为 $r = 2/3r(\text{Ni}^{2+}) + 1/3r(\text{Nb}^{5+}) = 0.071$ nm. Ni²⁺和Nb⁵⁺取代A位和B位的容忍因子分别为0.718和0.920, Ni²⁺和Nb⁵⁺的等效离子半径远小于Ba²⁺. Bi³⁺取代A位和B位的容忍因子分别为0.824和0.802, Bi³⁺的离子半径远大于Ti⁴⁺. 于是, Ni²⁺和Nb⁵⁺很有可能取代B位的Ti⁴⁺, Bi³⁺有可能取代A位的Ba²⁺.

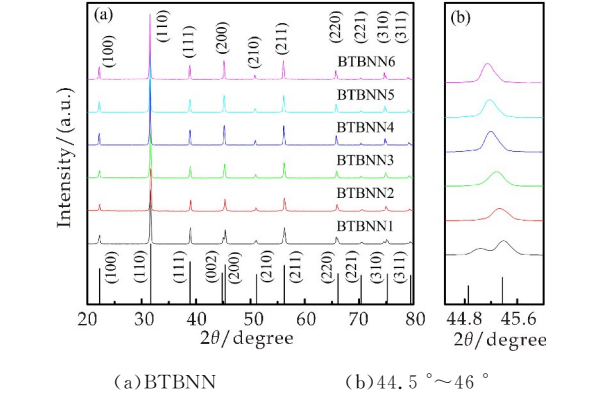
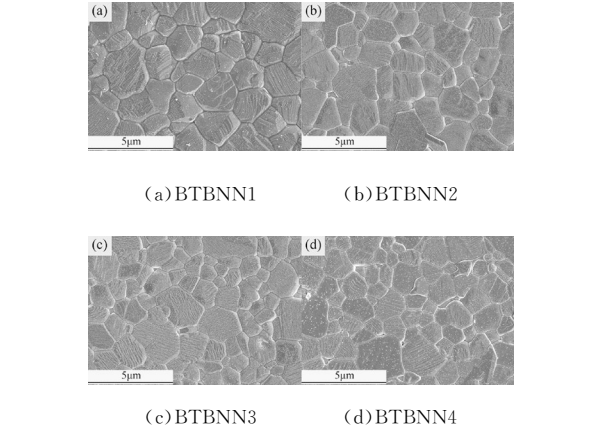
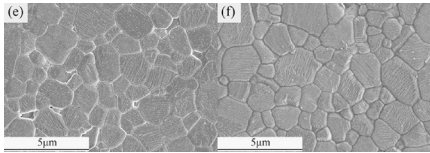


图2 BTBNN陶瓷的XRD图谱

2.3 显微结构

图3是BTBNN陶瓷的抛光热腐蚀SEM照片.从图3可见,所有BTBNN陶瓷均很致密,晶粒尺寸随着BNN含量的增加略有减小,晶粒尺寸减小有助于提高陶瓷的击穿电场.结果表明BNN的添加能抑制BNN陶瓷晶粒生长,同时有助于提高BTBNN陶瓷的致密度.



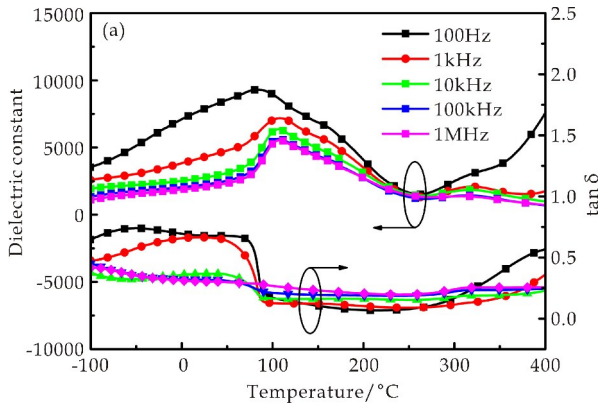


(e)BTBNN5 (f)BTBNN6

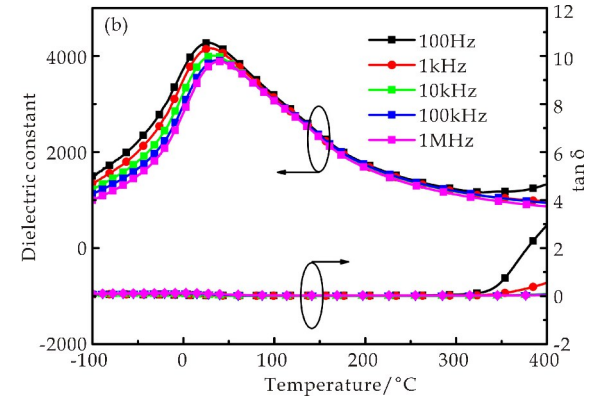
图 3 BTBNN 陶瓷的 SEM 照片

2.4 介电性能

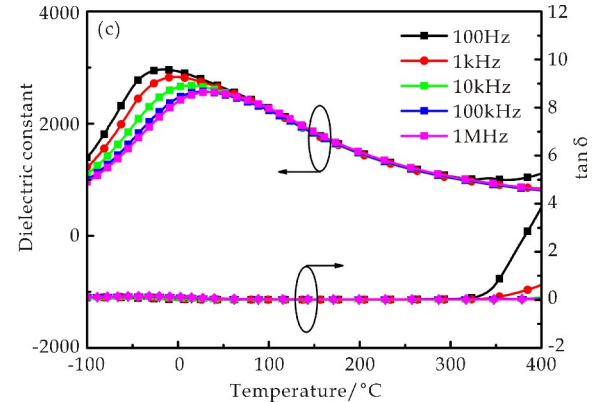
图 4 是 BTBNN 陶瓷的介电常数和介电损耗与温度的关系,测试温度为-100℃~400℃.BT-BNN 陶瓷的介电常数和介电损耗表现出明显的频率弥散,证实了 BTBNN 陶瓷的弛豫铁电性.



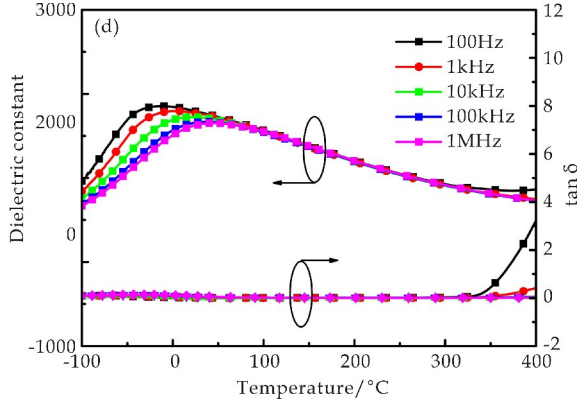
(a)BTBNN1



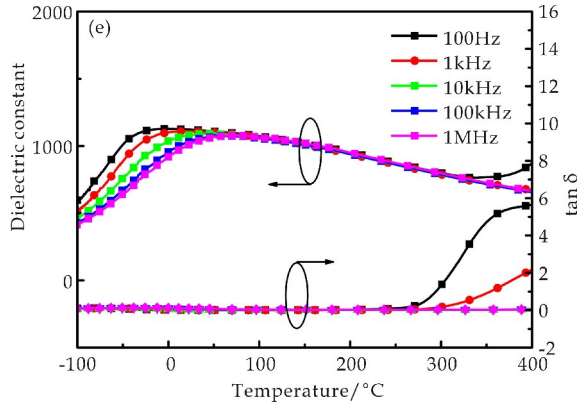
(b)BTBNN2



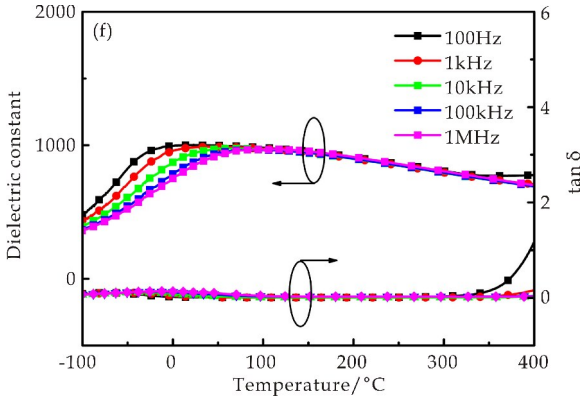
(c)BTBNN3



(d)BTBNN4



(e)BTBNN5



(f)BTBNN6

图 4 BTBNN 陶瓷的介电常数和介电损耗与温度的关系

图 5(a)、(b)是 BTBNN 陶瓷在 1 MHz 下的最大介电常数 ϵ_m , 最大介电常数对应的温度 T_m 和 BNN 含量的关系. 从图中可以看出, ϵ_m 随 BNN 含量增加逐渐降低, 而 T_m 随着 BNN 含量的增加呈现先减小后增加的“U”型曲线趋势. T_m 随着 Bi(Me' Me'')O₃ 含量增加而升高的现象, 在 BT-BS, BT-BMT, BT-BZT 和 BT-BMN 等伪立方相结构的体系中也有报道过^[8,10,13,14]. 为了进一步定量的研究弛豫性, 引入弥散指数 γ 和频率色散程度 ΔT_m 这两个参数. 弛豫铁电体的介电性质不适用典型的居里外斯定律, 遵守修正的居里外斯关系

式, Uchino-Nomura 公式^[18]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \tag{2}$$

式(2)中: ϵ —温度 T 时的介电常数; ϵ_m —最大的介电常数; T_m —最大的介电常数对应的温度; C —居里常数; γ —表示弛豫的程度. γ 是通过拟合 $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ 和 $\ln(T - T_m)$ 的直线斜率获得的, γ 的数值一般在 1 和 2 之间. $\gamma=1$ 时, 代表经典的铁电相转变, 遵守居里外斯定律; $\gamma=2$ 时, 是弛豫相转变.

图 5(c) 是 BTBNN 陶瓷在 1 MHz 下的 γ 因子, 从拟合的结果来看, 各组分的弥散指数均在 1 ~ 2 之间, 所以 BTBNN 陶瓷具有弛豫铁电性, 且 γ 因子随 BNN 含量增加逐渐增大. 另一个表示频率色散程度的参数 ΔT_m , 频率范围为 100 Hz 到 1 MHz, 定义为^[19]:

$$\Delta T_m = T_{m(1\text{ MHz})} - T_{m(100\text{ Hz})} \tag{3}$$

式(3)中: $\Delta T_{m(1\text{ MHz})}$ —1 MHz 下最大介电常数对应的温度; $\Delta T_{m(100\text{ Hz})}$ —100 Hz 下最大介电常数对应的温度.

图 5(d) 是 BTBNN 陶瓷 ΔT_m 和 BNN 含量的关系, 从图中可以看出, ΔT_m 随 BNN 含量增加逐渐增大. 通常弛豫发生在至少两个离子同时占据一个晶格位置, A 位或者 B 位, 产生随机电场阻碍长程极化有序. 随着 BNN 的添加, Bi^{3+} 取代 A 位的 Ba^{2+} , Ni^{2+} 和 Nb^{5+} 取代 B 位的 Ti^{4+} , 增强了 ABO_3 钙钛矿结构的 A 位和 B 位离子的适配, 因此产生了弛豫铁电性. γ 和 ΔT_m 随 BNN 含量增大而增大, 说明 BTBNN 陶瓷的弛豫程度逐渐增强.

2.5 铁电性能

图 6 是不同 BNN 含量的 BTBNN 陶瓷的电滞回线. 当 $x \geq 5\text{ mol\%}$ 时, BTBNN 陶瓷样品不再是正常铁电的电滞回线, 铁电体电滞回线的消失是由于样品处于弛豫铁电体的成分区域. BTBNN 陶瓷的极化强度值随着 BNN 含量的增加显著降低. BTBNN 陶瓷的击穿电场随着 BNN 含量增加而增大, 击穿电场的增大主要是由于晶粒尺寸的减小(如图 3 所示). 储能密度(J)一般用下面的公式计算得到^[20]:

$$J = \int E dP \tag{4}$$

式(4)中: J —储能密度/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$; E —电场强度/ $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$; P —极化强度值/ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. 一般常说的储能密度都是指材料在一定电场强度下的可释放能量密度, 可释放能量密度等于放电曲线和 y 轴包围积分面积.

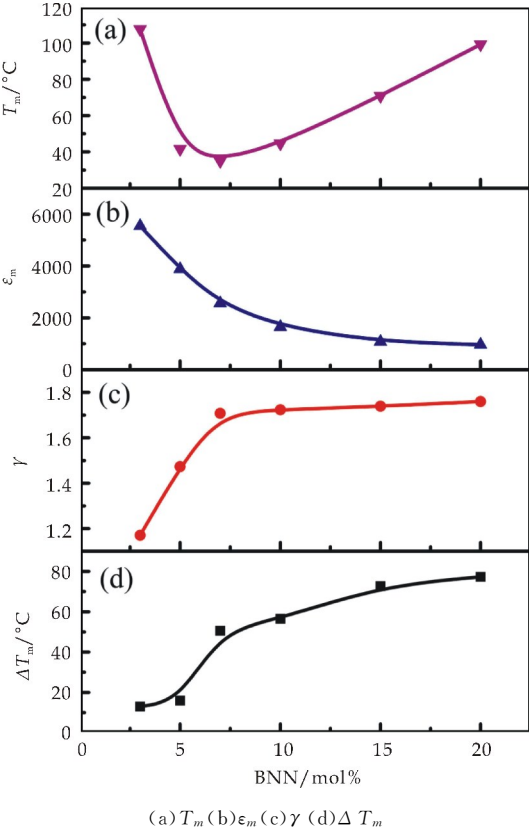


图 5 BTBNN 陶瓷的弛豫铁电参数与 BNN 含量的关系 (1 MHz)

图 6 中的插图是 BTBNN 陶瓷在击穿电场下计算的可释放的能量密度和 BNN 含量的关系, 从图中可见, BTBNN 陶瓷可释放能量密度随 BNN 含量增加逐渐增大, 能量密度的增大主要是由于击穿电场的增强. 当 $x=20\text{ mol\%}$ 时, BTBNN 陶瓷获得 250 kV/cm 的击穿电场和 2.03 J/cm^3 的最大的可释放能量密度.

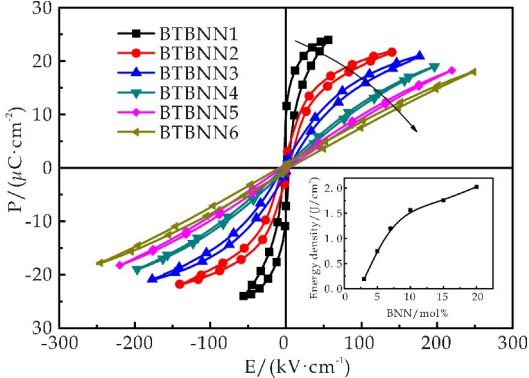


图 6 BTBNN 陶瓷室温 10 Hz 下的电滞回线, 插图为击穿电场下计算的可释放能量密度(箭头方向为 BNN 含量增加方向).

3 结论

本论文以传统固相法制备了 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}$

(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ($x=3\text{ mol}\%$, $5\text{ mol}\%$, $7\text{ mol}\%$, $10\text{ mol}\%$, $15\text{ mol}\%$, $20\text{ mol}\%$) (BTBNN) 弛豫铁电陶瓷。Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃ (BNN) 的添加能有效降低 BaTiO₃ 基陶瓷的烧结温度。XRD 结果表明 BTBNN 陶瓷的晶体结构随 BNN 的添加从四方相转变为伪立方的钙钛矿结构。SEM 结果表明所有 BTBNN 陶瓷均很致密, 晶粒尺寸随着 BNN 含量的增加略有减小。介电测试证实了 BTBNN 陶瓷具有弛豫铁电陶瓷的特征, 最大介电常数 ϵ_m 随 BNN 含量增加逐渐减小, 而最大介电常数对应的温度 T_m 随着 BNN 含量的增加呈现先减小后增加的“U”型曲线趋势。 γ 和 ΔT_m 随 BNN 含量增大而增大, 说明 BTBNN 陶瓷的弛豫程度逐渐增强。BTBNN 陶瓷的 BDS 随着 BNN 含量的增加而提高。当 $x \geq 5\text{ mol}\%$ 时, BTBNN 陶瓷样品表现出弛豫铁电体特征的电滞回线。当 $x=20\text{ mol}\%$ 时, BTBNN 陶瓷获得 250 kV/cm 的击穿电场和 2.03 J/cm^3 的最大的可释放能量密度。

参考文献

[1] Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. Adv Mater, 2010, 22(8): E28-E62.

[2] Wang X F, Lu X H, Liu B, et al. Flexible energy-storage devices; Design consideration and recent progress[J]. Adv Mater, 2014, 26(28): 4 763-4 782.

[3] Wang T, Jin L, Shu L L, et al. Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Nb₂O₅-modified BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics for energy storage[J]. Mater Lett, 2014, 137: 79-81.

[4] Wang Y F, Cui J, Yuan Q B, et al. Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Adv Mater, 2015, 27(42): 6 658-6 663.

[5] Yao Y J, Luo L H, Li W P, et al. An intuitive method to probe phase structure by upconversion photoluminescence of Er³⁺ doped in ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ [J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(8): 082906.

[6] Hu Z Q, Ma B H, Koritala R E, et al. Temperature-dependent energy storage properties of antiferroelectric Pb_{0.96}La_{0.04}Zr_{0.98}Ti_{0.02}O₃ thin films[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(26): 263902.

[7] Ogihara H, Randall C A, Trolier-mckinsty S. High-energy density capacitors utilizing 0.7BaTiO₃-0.3BiScO₃ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(8): 1 719-1 724.

[8] Ogihara H, Randall C A, Trolier-mckinsty S. Weakly coupled relaxor behavior of BaTiO₃-BiScO₃ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 110-118.

[9] Unruan S, Unruan M, Monnor T, et al. Local structure investigation in multiferroic BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics by XAS technique and their relevant properties[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 3 291-3 298.

[10] Choi D H, Baker A, Lanagan M, et al. Structural and dielectric properties in (1-x)BaTiO₃-xBi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramics (0.1 ≤ x ≤ 0.5) and potential for high-voltage multilayer capacitors[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(7): 2 197-2 202.

[11] Hu Q Y, Jin L, Wang T, et al. Dielectric and temperature stable energy storage properties of 0.88BaTiO₃-0.12Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ bulk ceramics[J]. J Alloys Comp, 2015, 640: 416-420.

[12] Nitish K, Aleksey I, Troy A, et al. Multilayer ceramic capacitors based on relaxor BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ for temperature stable and high energy density capacitor applications[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(25): 252901.

[13] Huang C C, David P C. Phase transitions and dielectric properties in Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃-BaTiO₃ perovskite solid solutions[J]. J Appl Phys, 2008, 104(2): 024117.

[14] Wang T, Wei X Y, Hu Q Y, et al. Relaxor ferroelectric BaTiO₃-Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃ ceramics for energy storage application[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(2): 559-566.

[15] Zhang S J, Stringer C, Xia R, et al. Investigation of bismuth-based perovskite system: (1-x)Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O₃-xPbTiO₃ [J]. J Appl Phys, 2005, 98(3): 034103.

[16] Liu H, Chen J, Ren Y, et al. Large photovoltage and controllable photovoltaic effect in PbTiO₃-Bi(Ni_{2/3}+xNb_{1/3}-x)O₃-δ ferroelectrics[J]. Adv Electron Mater, 2015, 1(4): 1400051.

[17] Wang T, Wei X Y, Hu Q Y, et al. Effects of ZnNb₂O₆ addition on BaTiO₃ ceramics for energy storage[J]. Mater Sci Eng B, 2013, 178(16): 1 081-1 086.

[18] Uchino K, Nomura S. Critical exponents of the dielectric constant in diffused-phase-transition crystals[J]. Ferroelectrics, 1982, 44(1): 55-61.

[19] Anwar S, Sagdeo P R, Lalla N P. Ferroelectric relaxor behavior in hafnium doped barium-titanate ceramic[J]. Solid State Commun, 2006, 138(7): 331-336.

[20] Wang T, Jin L, Shu L L, et al. Energy storage properties in Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ ceramics with addition of semi-conductive BaO-B₂O₃-SiO₂-Na₂CO₃-K₂CO₃ glass[J]. J Alloys Compd, 2014, 617: 399-403.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0104-06

LED 用 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 发光性能研究

宁青菊¹, 王 赞², 史永胜², 吴 丹²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用固相法制备了 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉,通过 X 射线衍射仪(XRD)及荧光分光光度计对其进行测试表征.结果表明,所制备的样品为纯净物相, Sm^{3+} 进入到晶格中倾向于占据 Y^{3+} 位点.在近紫外光(404 nm)激发下,主要的发射峰位于 573 nm、610 nm、657 nm 处. Sm^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.04,离子间进行能量传递的主要方式是多极相互作用中的偶极-偶极相互作用.最佳掺杂浓度下,荧光粉相关色温为 2 765.07 K,处于最佳色温区域,弥补了传统黄光荧光粉色温高的不足.

关键词:发光二极管; $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$; 荧光粉; 发光性能
中图分类号:TQ133.3 **文献标志码:**A

Study on luminescence properties of $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ phosphors for LED

NING Qing-ju¹, WANG Zan², SHI Yong-sheng², WU Dan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ phosphors were synthesized by the solid-state method. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Photoluminescence spectrometer. The results revealed that the obtained samples have pure phase, and the Sm^{3+} ions enter the lattice preferentially occupying the Y^{3+} sites. Under the excitation of near-ultraviolet light (404 nm), the main emission peaks were located at 573 nm, 610 nm and 657 nm, respectively. The optimal doping concentration of Sm^{3+} ions is 0.04, and the main mode of energy transfer between Sm^{3+} ions is the dipole-dipole interaction in multipolar interactions. Under the optimum doping concentration, the correlated color temperature of the phosphors is 2 765.07 K, which is in the best color temperature region and makes up for the disadvantage of high color temperature of traditional yellow phosphors.

Key words: LED; $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$; phosphors; luminescence properties

* 收稿日期:2018-04-08
基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015GY173)
作者简介:宁青菊(1963—),女,山西稷山人,教授,研究方向:发光材料

0 引言

白光 LED 具有高效、长寿命、节能环保等优点,被认为是取代传统白炽灯和荧光灯的第四代固态照明光源^[1-3]. 目前实现白光 LED 的主要方式是 InGaN 芯片与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉相结合,但由于缺少红光成分,该方法获得的白光显色指数低,且色温较高,严重影响了白光的质量^[4-6]. 为解决这一问题,人们越来越重视改善 YAG 的性能. 例如将 Ce^{3+} 与 Gd , Lu , Pr 等稀土离子结合,该方法会使荧光发射红移,但发光强度降低^[7]. 还有将 YAG 中 Y^{3+} 用 Tb^{3+} 取代,所得到的 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射峰移向 575 nm,但发光强度相比于之前也明显降低^[8]. 考虑到改善 YAG 性能的进展十分缓慢,因此,探索一种适用于紫外或近紫外激发的黄色荧光粉就成了研究的热点.

在稀土离子掺杂的无机发光材料中, Sm^{3+} 能够在紫外到红外的宽光谱范围内激发,产生 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{j/2}$ ($j=5, 7, 9$) 跃迁,分别对应绿光,橙光和红光发射^[9-11]. 因此, Sm^{3+} 掺杂的荧光粉可以在暖白光 LED 中实现具有低色温和高显色指数的黄色或橙红色荧光粉.

近年来,基于 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 的荧光粉得到了广泛的研究. Gao 等^[12] 首次报道了 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 的合成及它的结构性质; Han 等^[13] 报道了在真空紫外(VNV)波长的激发下, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中 Tb^{3+} 高效的能量传递; Qiao 等^[14] 通过 Eu^{3+} 掺杂 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 荧光粉得到橙红光的发射,证实了 Y^{3+} 在主晶格中占据了反演对称位置. 本文通过高温固相法制备了 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 荧光粉,对其物相结构及发光特性进行了研究,探讨了 Sm^{3+} 的最佳掺杂浓度及浓度猝灭机理. 结果表明 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉有望成为新型的白光 LED 用黄色荧光粉材料.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用传统高温固相法制备 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:x\text{Sm}^{3+}$ ($x=0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) 荧光粉. 实验所用原料为 K_2CO_3 (A. R.), BaCO_3 (A. R.), Y_2O_3 (99.99%), H_3BO_3 (A. R.) 和 Sm_2O_3 (99.99%). 按照化学计量比称取所需原料,其中 H_3BO_3 过量 5% 以弥补加热过程中的蒸发损失. 将称好的原料放入玛瑙研钵中研磨 30 min, 使各原料混合均匀后放入马弗炉中,加热到 500 °C 预煅烧 5 h 后冷却至室温,取出样品,放入玛瑙研钵中研磨 10~20 min. 然后再次放入马弗炉中,加热至

920 °C 煅烧 8 h, 冷却至室温后放入玛瑙研钵中研磨 10~15 min, 即得到 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉.

1.2 样品表征

采用日本 RIGUKO 公司生产的 D/max-2200 PC 型 X 射线衍射仪对样品结构进行表征,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线(1.540 5 Å),工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围 10 °~80 °. 使用日本 Hitachi 公司的荧光分光光度计测量荧光粉的发射激发光谱及衰减寿命,激发源为 150 W 的氙灯.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 显示了 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 及 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:0.04\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱. 所得样品的 XRD 峰与 Gao 等^[12] 报道的 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 单晶的结构一致,表明所制备的样品为单一纯净物相.

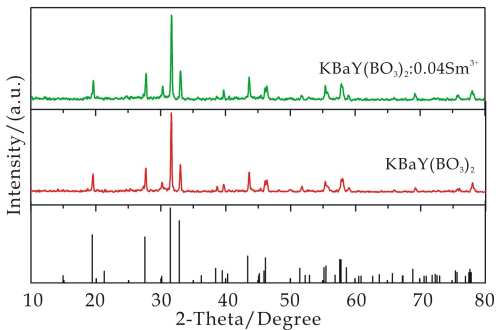


图 1 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 及 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:0.04\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

根据 XRD 图谱,将制备的 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 样品的晶体结构通过 GSAS 软件进行 Rietveld 精修,如图 2 所示. 最终的精修结果表明,所得到的 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 样品属于三方晶系,其空间群为 $R\bar{3}m$ (No. 166). 通过精修所得到的数值判据 R_{WP} 、 R_{P} 、 χ^2 以及晶胞的结构参数列于表 1.

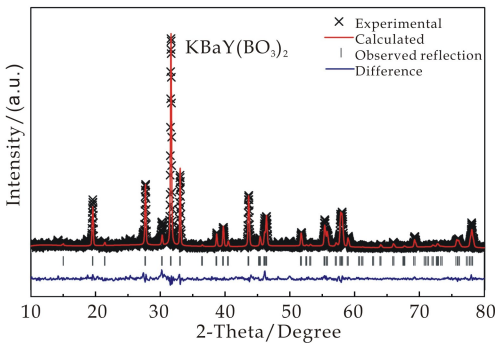


图 2 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 的观测值、计算值和误差值的 XRD 精修图谱

表 1 KBaY(BO₃)₂ 的晶体结构和精修参数

样品	KBaY(BO ₃) ₂
晶胞参数	$a=b=5.4328\text{ \AA}$
	$c=17.7569\text{ \AA}$
	$V=453.876\text{ \AA}^3$
	$R_{\text{WP}}=14.58\%$
精修参数	$R_p=9.06\%$
	$\chi^2=2.207$

根据精修结果,使用 VESTA 软件绘制晶体结构图如图 3(a)所示.从图 3(a)可以看出 Ba 和 K 原子共享相同的位置,并且 BO₃ 三角形和 YO₆ 八面体通过共享 O 原子连接在一起,以产生 [YB₂O₆]_∞ 双层结构.由于 Sm³⁺ 与 Y³⁺ 具有相近的半径以及相同的电荷,所以当 Sm³⁺ 进入到 KBaY(BO₃)₂ 晶格中时,优先取代的是 Y³⁺ 的位置,如图 3(b)所示.

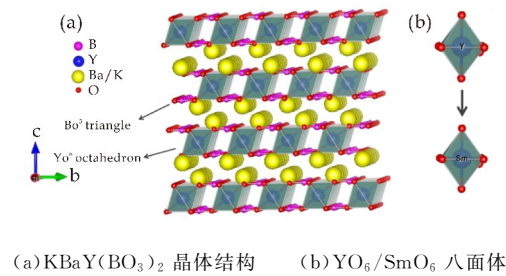


图 3 KBaY(BO₃)₂ 晶体结构图

2.2 光谱分析

图 4 为 KBaY(BO₃)₂:0.04Sm³⁺ 荧光粉的激发光谱和发射光谱.从该图可以看出,以 610 nm 为检测波长,得到的激发光谱覆盖了 330~500 nm 的近紫外光到蓝光的宽带区域,说明该荧光粉可以在近紫外到蓝光区域范围内得到有效激发.激发光谱的激发峰包括 347 nm, 365 nm, 378 nm, 405 nm, 420 nm, 440 nm, 452 nm, 468 nm, 483 nm, 493 nm, 分别对应于 Sm³⁺ 的 ⁶H_{5/2} → ⁴H_{9/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴D_{3/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴D_{1/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴F_{7/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴M_{19/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴G_{9/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴F_{5/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴I_{13/2}, ⁶H_{5/2} → ⁴I_{11/2} 和 ⁶H_{5/2} → ⁴I_{9/2} 的特征跃迁,其中最强的激发峰位于 404 nm 处,这与近紫外 LED 芯片的发射光谱相吻合.在 404 nm 波长的激发下,KBaY(BO₃)₂:0.04Sm³⁺ 荧光粉的发射光谱主要有 573 nm, 610 nm, 657 nm 等发射峰,分别对应于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 的能级跃迁.从图 4 中可以明显地看出, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} 磁偶极跃迁比 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 电偶极跃迁强,说明在该荧光粉中 Sm³⁺ 占据了反演对称位点,即 Y³⁺ 位点.

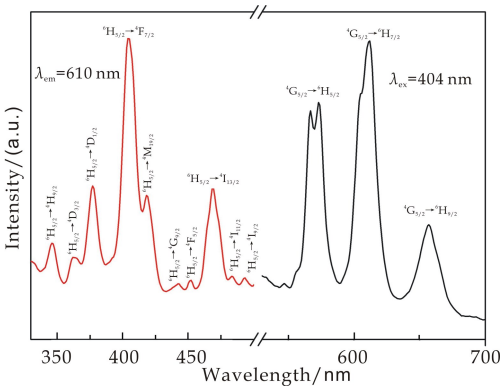
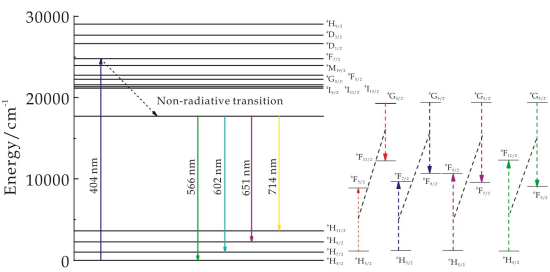


图 4 KBaY(BO₃)₂:0.04Sm³⁺ 荧光粉的激发-发射图谱

为了进一步理解 Sm³⁺ 在 KBaY(BO₃)₂ 中的发光行为,Sm³⁺ 局部能级如图 5 所示.在 404 nm 波长的激发下,Sm³⁺ 吸收光子能量从基态能级跃迁到 ⁴F_{7/2} 能级,然后经过无辐射跃迁到 ⁴G_{5/2} 能级.最后从 ⁴G_{5/2} 能级辐射跃迁到 ⁶H_J (J=5,7,9) 能级以实现荧光发射.由于 ⁴G_{5/2} 能级与下一个 ⁶F_{11/2} 能级之差为 7 407 cm⁻¹,因此 ⁴G_{5/2} 的衰减过程主要是由于辐射跃迁和交叉弛豫过程的能量传递共同引起的^[15,16]. KBaY(BO₃)₂:Sm³⁺ 荧光粉中可能的交叉弛豫通道如下: (⁴G_{5/2} + ⁶H_{5/2}) → (⁶F_{5/2} + ⁶F_{11/2}), (⁴G_{5/2} + ⁶H_{5/2}) → (⁶F_{7/2} + ⁶F_{9/2}), (⁴G_{5/2} + ⁶H_{5/2}) → (⁶F_{9/2} + ⁶F_{7/2}) 和 (⁴G_{5/2} + ⁶H_{5/2}) → (⁶F_{11/2} + ⁶F_{5/2}).



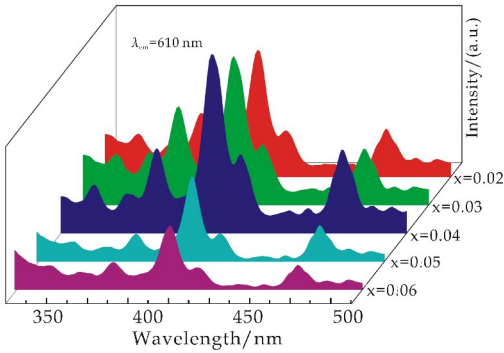


图 6 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的激发图谱

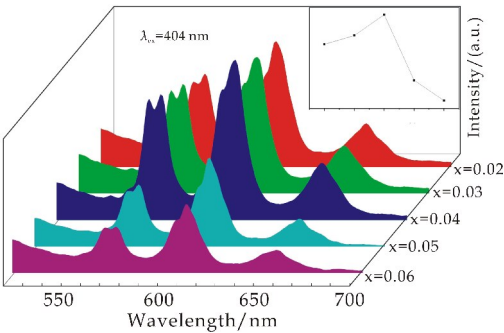


图 7 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的发射图谱

Sm^{3+} 发生能量传递时的临界距离 R_c 可以通过公式(1)计算^[17]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

式(1)中: V 是晶胞体积, x_c 是浓度猝灭时 Sm^{3+} 的浓度, Z 是单位晶胞中 Sm^{3+} 占据的阳离子格点数. 对于 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 晶体来说, $V = 453.876 \text{ \AA}^3$, $x_c = 0.04$, $Z = 2$, 通过计算可以得出 Sm^{3+} 发生能量传递的临界距离 $R_c = 22.13 \text{ \AA}$. 通常,共振非辐射能量传递时的机制是多极相互作用或交换相互作用,当临界距离大于 5 \AA ,能量传递的方式以多极相互作用为主. 显然,在 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ 晶格中 Sm^{3+} 的临界距离大于 5 \AA ,表明能量传递的方式应该是多极相互作用.

根据 Dexter 理论可知,当通过多极相互作用进行能量传递时,发光强度(I)与激活剂离子浓度(x)之间的关系可以用公式(2)表示^[18]:

$$\log(I/x) = C - (\theta/3)\log(x) \quad (2)$$

式(2)中: x 是发生浓度猝灭后激活剂离子的浓度, C 是一个常数, $\theta = 6, 8, 10$ 分别代表偶极-偶极,偶极-四极和四极-四极相互作用. $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 $\log(I/x)$ 和 $\log(x)$ 的关系如图 8 所示. 对得到的数据进行直线拟合,得到斜率 $-\theta/3$ 的值为 -2.2434 , 则 $\theta = 6.7302$ 最接近 6, 结果表明偶极-偶

极相互作用是 Sm^{3+} 之间进行能量传递的主要方式.

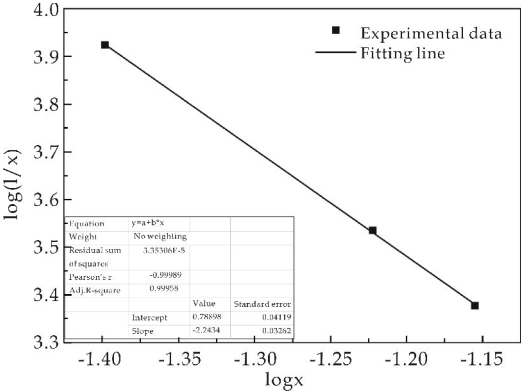


图 8 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 $\log(I/x)$ 和 $\log x$ 的关系图

2.3 色坐标

图 9 是 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉在 404 nm 波长激发下的色坐标图. 从该图可以看出,色坐标处于黄光区域,当掺杂浓度升高时,色坐标向橙光区域偏移,在到达最佳掺杂浓度后,色坐标向黄光区域移动. 相关色温是衡量光源质量的一个重要参数,计算公式如式(3)所示^[19]:

$$\text{CCT} = -449n^3 + 3\,525n^2 - 6\,823.3n + 5\,520.33 \quad (3)$$

式(3)中: $n = (x - x_e)/(y - y_e)$, (x, y) 是荧光粉的色坐标, (x_e, y_e) 是震中坐标, 计算结果如表 2 所示. 一般认为色温在 $2\,500 \text{ K} \sim 4\,500 \text{ K}$ 为白光 LED 最佳色温区域, 所以 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的相关色温属于该区域, 弥补了传统黄光荧光粉色温高的不足, 表明该荧光粉是一种比较有前景的白光 LED 用近紫外激发的黄色荧光粉.

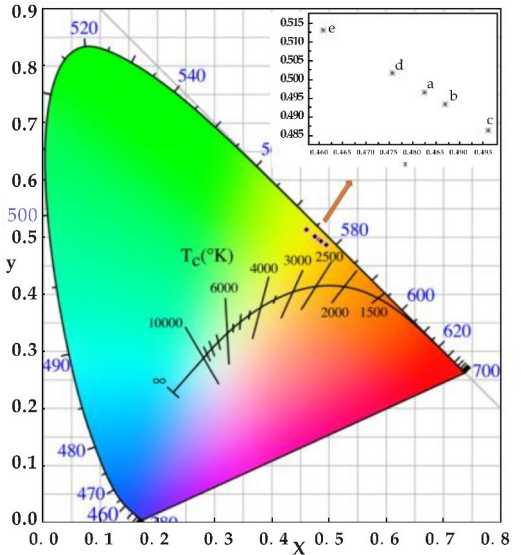


图 9 $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色坐标图

表 2 KBaY(BO₃)₂:Sm³⁺ 荧光粉的色坐标及相关色温

编号	样品	色坐标	CCT/K
a	x=0.02	(0.482 4,0.496 4)	2 982.78
b	x=0.03	(0.486 8,0.493 2)	2 911.97
c	x=0.04	(0.496 0,0.486 2)	2 765.07
d	x=0.05	(0.475 5,0.501 6)	3 095.83
e	x=0.06	(0.460 7,0.513 1)	3 344.56

2.4 荧光衰减寿命

图 10 显示了在室温下 KBaY(BO₃)₂:0.04 Sm³⁺ 荧光粉的荧光衰减曲线. 该曲线可以用单指数函数拟合, 拟合函数可用公式(4)表示^[20]:

$$I = I_0 + A\exp(-t/\tau)$$
 (4)

式(4)中:*I* 为 *t* 时刻荧光粉的发光强度, *I*₀ 为 *t*=0 时荧光粉的初始发光强度, *A* 是一个常数, *τ* 是荧光寿命. 从图 10 可以看出 KBaY(BO₃)₂:0.04 Sm³⁺ 荧光粉的荧光寿命为 2.45 ms.

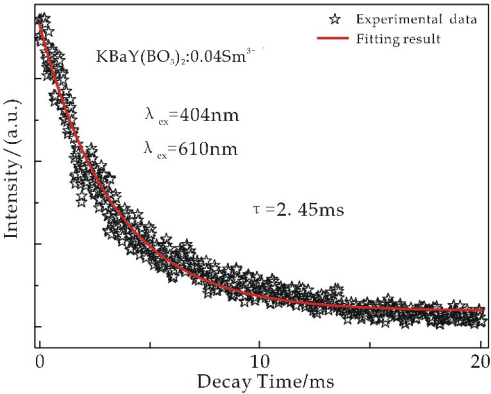


图 10 KBaY(BO₃)₂:0.04Sm³⁺ 荧光粉的荧光寿命图

3 结论

- (1)采用高温固相法制备一系列 Sm³⁺ 掺杂的 KBaY(BO₃)₂ 荧光粉. XRD 及精修结果表明该荧光粉属于三方晶系,空间群为 R-3m (No. 166).
- (2)在 404 nm 近紫外光的激发下,主要的发射峰分别位于 573 nm 绿光区域、610 nm 橙光区域及 657 nm 红光区域. 实验结果表明,Sm³⁺ 的最佳掺杂浓度是 0.04,在这之后发生浓度猝灭. 浓度猝灭的主要原因是 Sm³⁺ 之间通过多极相互作用中的偶极-偶极相互作用进行能量传递.
- (3)KBaY(BO₃)₂:0.04Sm³⁺ 荧光粉在 404 nm 波长激发下的色坐标为 (0.496 0,0.486 2),位于黄光区域,相关色温为 2 765.07 K,处于最佳色温区域,弥补了传统黄光荧光粉色温高的不足.

参考文献

[1] Yuqiao Shen, Kehui Qiu, Junlan Wang, et al. Synthesis of DY³⁺ co-doped Bi₄Si₃O₁₂:Sm³⁺ phosphors with enhanced redemitting properties[J]. Ceramics International, 2017, 43(17):15 946-15 951.

[2] Bing Han, Yazhou Dai, Jie Zhang, et al. NaLaMgWO₆:Pr³⁺:A novel blue-light excitable red-emitting phosphor for white light-emitting diodes[J]. Journal of Luminescence, 2018, 196:275-280.

[3] 孙 雷,张 毅,胡兴凯,等. LED 用 KZn₄(BO₃)₃:Eu³⁺ 荧光粉的合成与发光性能研究[J]. 液晶与显示, 2014, 29(6):893-900.

[4] 郝敏如,李桂芳,贺文文. 白光 LED 用 CaWO₄:Eu³⁺ 红色荧光粉的制备及发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(12): 1 730-1 734.

[5] Qingfeng Guo, Chenglong Zhao, Libing Liao, et al. Luminescence investigations of novel orange-red fluorapatite KLaSr₃(PO₄)₃F:Sm³⁺ phosphors with high thermal stability[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(5):2 221-2 231.

[6] Qiang Ren, Fei Lin, Xiulan Wu, et al. Synthesis and luminescent properties of KGd(MoO₄)₂:Sm³⁺ redphosphor for white light emitting diodes [J]. Materials Research Bulletin, 2017, 90:66-72.

[7] Heesun Yang, Yongseog Kim. Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG:Ce nanocrystalline phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128 (10):1 570-1 576.

[8] Xiao Zheng, Hongde Luo, Jie Liu, et al. Sr₃AlO₄F:Ce³⁺-based yellow phosphors:Structural tuning of optical properties and use in solid-state white lighting[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1:7 598-7 607.

[9] Neharika, V K Singh, J Sharma, et al. Surface and spectral studies of Sm³⁺ doped Li₄Ca(BO₃)₂ phosphors for white light emitting diodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738:97-104.

[10] Bin Ma, Bingxin Liu. Luminescence properties and crystal structure of Sr₃Sc(PO₄)₃:Sm³⁺ as novel orange-red emitting phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2017, 188:54-59.

[11] M Manhas, Vinay Kumar, Vivek K Singh, et al. A novel orange-red emitting Ba₂Ca(BO₃)₂:Sm³⁺ phosphor to fill the amber gap in LEDs:Synthesis, structural and luminescence characterizations[J]. Current Applied Physics, 2017, 17(11):1 369-1 375.

[12] Jianhua Gao, Limei Song, Xiaoyun Hu, et al. A buetschliite-type rare-earth borate, KBaY(BO₃)₂[J]. Solid State Sciences, 2011, 13:115-119.

[13] Lili Han, Yuhua Wang, Yanzhao Wang, et al. Observation of efficient energy transfer from host to rare-earth ions in KBaY(BO₃)₂:Tb³⁺ phosphor for plasma display panel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 485-489.

[14] Xuebin Qiao, Jing Xin, Xinming Nie, et al. The structure-

- dependent luminescence of Eu^{3+} -activated $\text{MBaY}(\text{BO}_3)_2$ ($M = \text{Na}, \text{K}$) nano-particles [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 143:103-111.
- [15] Amit K Vishwakarma, M Jayasimhadri. Pure orange color emitting Sm^{3+} doped BaNb_2O_6 phosphor for solid-state lighting applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 176:112-117.
- [16] Yizhuo Wang, Chengxin Lin, Hui Zheng, et al. Fluorescent and chromatic properties of visible-emitting phosphor $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 559:123-128.
- [17] Jin Young Park, Kyoo Sung Shim, Hyun Kyoung Yang. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(5):5 737-5 742.
- [18] Chun Che Lin, Andries Meijerink, Ru Shi Liu. Critical red components for next-generation white LEDs[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(3):495-503.
- [19] Sumandeep Kaur, M Jayasimhadri, A S Rao. A novel red emitting Eu^{3+} doped calcium aluminosilicate phosphor for applications in w-LEDs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 697:367-373.
- [20] Renping Cao, Zhihui Shi, Guanjun Quan, et al. Preparation and luminescence properties of $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for plant growth[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 188:577-581.
- 【责任编辑:蒋亚儒】
-
- (上接第 92 页)
- [18] Deplano P, Pilia L, Espa D, et al. Square-planar d^8 metal mixed-ligand dithiolene complexes as second order non-linear optical chromophores; Structure/property relationship[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(13-14):1 434-1 447.
- [19] Du M, Li C P, Liu C S, et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257(7-8):1 282-1 305.
- [20] Jia X X, Yao R X, Zhang F Q, et al. A fluorescent anionic MOF with $\text{Zn}_4(\text{trz})_2$ chain for highly selective visual sensing of contaminants; $\text{Cr}(\text{III})$ ion and TNP[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(5):2 690-2 696.
- [21] Shao M, Li M X, Wang Z X, et al. Structural diversity and vibrational spectra of nine $\text{Cu}(\text{I})$ -cyanide metal-organic frameworks with in situ generated N-heterocyclic ligands [J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(12):6 281-6 290.
- [22] Zhang J W, Hu M C, Li S N, et al. Microporous rod metal-organic frameworks with diverse Zn/Cd -triazolate ribbons as secondary building units for CO_2 uptake and selective adsorption of hydrocarbons[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(3):836-844.
- [23] Tang S, Liu M R, Lu P, et al. A molecular glass for deep-blue organic light-emitting diodes comprising a 9,9'-spirobifluorene core and peripheral carbazole groups [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(15):2 869-2 877.
- [24] Chen H Y, Chi Y, Liu C S, et al. Rational color tuning and luminescent properties of functionalized boron-containing 2-pyridyl pyrrolide complexes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(4):567-574.
- [25] Guo Y X, Feng X, Han T Y, et al. Tuning the luminescence of metal-organic frameworks for detection of energetic heterocyclic compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(44):15 485-15 488.
- [26] Chen D M, Tian J Y, Liu C S. Ligand symmetry modulation for designing mixed-ligand metal-organic frameworks; Gas sorption and luminescence sensing properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(17):8 892-8 897.
- [27] Guo C, Jin Q, Wang Y Y, et al. Developing a unique metal-organic framework- $\{[\text{Cd}(\text{abt}_2)_2(\text{NCS})] \cdot (\text{ClO}_4)_n$ ($\text{abt}_2 = 1-(4\text{-aminobenzyl})-1,2,4\text{-triazole}$) as fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of ascorbic acid in biological liquid[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2016, 234:184-191.
- [28] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. *Nature*, 2003, 423(6 941):705-714.
- [29] Wells A F. Three-dimensional nets and polyhedra[M]. New York: Wiley-interscience, 1977.
- [30] Liu B, Chen Y, Zhang X C H, et al. Synthesis, structure and fluorescence of a new 1,2,4-triazole-bridging manganese(II) 2D layered framework[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(9):965-968.
- [31] Zhang X C, Liu B. A cyclic trinuclear 1,2,4-triazole-containing copper(II) complex involving a pyramidal $\text{Cu}_3(\text{OH})$ core: Synthesis, structure and fluorescence[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, 30(10):2 467-2 470.
- [32] Liu B, Guo K, Feng H J, et al. Mixed sulfoisophthalate and 1,2,4-triazole directed d^{10} metal coordination polymers; Synthesis, property and structural diversity [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 254:47-54.
- [33] Liu B, Yang T Y, Feng H J, et al. A 3D chiral metal-organic framework based on left-handed helices containing 3-amino-1 H-1,2,4-triazole ligand[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 230:90-94.
- [34] Liu B, Feng H J, Zhang Z H, et al. A new 3D Cd-triazolate framework obtained from in situ decarboxylation of 5-amino-3-carboxyl-1,2,4-triazole[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1 098:240-245.
- 【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0110-06

Tb³⁺, Eu³⁺ 双掺单基质 K₃La(PO₄)₂ 颜色可调 荧光粉的合成与发光性能

武秀兰, 白文妮, 海 鸥, 任 强, 林 飞, 焦叶辉

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用高温固相法合成了一系列 Tb³⁺, Eu³⁺ 掺杂的 K₃La(PO₄)₂ 荧光粉. 通过 X 射线衍射, 激发发射光谱以及荧光衰减曲线对样品进行了表征. 结果表明, 随着 Tb³⁺ 掺杂浓度的增加, K₃La(PO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉呈现蓝光至绿光. 在 K₃La(PO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉中加入 Eu³⁺ 后, 存在着 Tb³⁺ 对 Eu³⁺ 离子的电偶极-电偶极相互作用的能量转移过程. 当 Eu³⁺ 的掺杂量为 9% 时, 能量转移效率高达 85.89%. 随着 Eu³⁺ 的加入, CIE 坐标显示荧光粉的发射光颜色呈现绿色→黄色→橙色的渐变. 因此 K₃La(PO₄)₂:RE³⁺ (RE=Tb, Eu) 可实现单相荧光粉的多色发射.

关键词: K₃La(PO₄)₂; 高温固相法; 能量转移; 多色发射
中图分类号: O482.31 **文献标志码:** A

Synthesis and luminescent properties of Tb³⁺ and Eu³⁺-doped K₃La(PO₄)₂ color tunable phosphors

WU Xiu-lan, BAI Wen-ni, HAI Ou, REN Qiang, LIN Fei, JIAO Ye-hui

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A series of Tb³⁺, Eu³⁺-doped K₃La(PO₄)₂ phosphors were synthesized by high-temperature solid-state method. The samples were characterized by X-ray diffraction, photoluminescence spectra and fluorescence decay curves. The results show that K₃La(PO₄)₂:Tb³⁺ phosphors exhibit blue to green light with increasing Tb³⁺ doping concentration. After adding Eu³⁺ to the K₃La(PO₄)₂:Tb³⁺ phosphor, there is an energy transfer process of the electric dipole-electric dipole interaction of Eu³⁺ ion by Tb³⁺. When the doping amount of Eu³⁺ is 9%, the energy transfer efficiency is as high as 85.89%. With the addition of Eu³⁺, the CIE coordinates show that the color of the emitted light of the phosphor appears as a greenish-yellow-orange gradient. Therefore, K₃La(PO₄)₂:RE³⁺ (RE=Tb, Eu) can realize multi-color emission of single-phase phosphor.

Key words: K₃La(PO₄)₂; solid-state reaction; energy transfer; multicolor launch

* 收稿日期:2018-04-14
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTDZ03-02-01); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:武秀兰 (1965—), 女, 山西孝义人, 教授, 研究方向:陶瓷及无机功能材料

0 引言

白光 LED 是一种具有节能、寿命长、环保、响应速度快、可回收利用等诸多优点的固态器件. 它满足绿色、节能、环保的双重要求, 被誉为 21 世纪新型绿色照明最具价值的照明光源^[1-3]. 众所周知, 合成白光的最普遍的方法是蓝光发射的 InGa_N 芯片与黄色荧光粉 Y₃Al₅O₅: Ce³⁺ (YAG: Ce³⁺) 结合. 然而, 这种方法仍有许多缺点需要解决, 如再现性差、色偏移、效率低、显色性差和色温高. 为了解决这些问题, 白光 LED 已经改进为由近紫外芯片激发三基色荧光粉 (蓝, 绿和红色荧光粉). 这些芯片提供优异的色彩均匀性, 具有高显色性和良好的白光照明^[4]. 因此, 多色发射稀土荧光粉的研究对于白光 LED 的应用具有重要意义^[5-7].

正磷酸盐中的磷酸根 (PO₄³⁻) 可以有效地吸收紫外线以及真空紫外线和光子能量 (在紫外以及真空紫外区域有宽而强的激发带). PO₄³⁻ 与其中的激活离子 (Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺ 等) 有高效率的能量转换, 适合用作近紫外白光 LED 用荧光粉的基质材料. 以磷酸盐体系为基质的荧光粉具有良好的化学稳定性, 且具有制备工艺简单、合成温度低、量子效率高等优点, 是非常有发展前景的一类荧光粉材料^[8,9]. 本研究以磷酸盐为基体, 通过高温固相法反应合成了单掺和共掺稀土离子 (Tb³⁺, Eu³⁺), 实现颜色可调的一系列单相 K₃La(PO₄)₂ 荧光粉.

1 实验部分

1.1 样品制备

K₃La(PO₄)₂: RE³⁺ (RE = Tb, Eu): RE³⁺ (RE = Tb, Eu) 荧光粉样品采用高温固相法制备而成. K₂CO₃ (A. R.), La₂O₃ (A. R.), (NH₄)₂HPO₄ (A. R.), Tb₄O₇ (99.9%) 和 Eu₂O₃ (99.9%) 作为原料. 在玛瑙研钵中充分研磨 30 分钟以上, 将研磨好的粉末转移到氧化铝坩埚中, 置于马弗炉中在 600 °C 下预烧 5 小时, 然后在 1 050 °C 下烧结 5 小时. 最后, 将样品冷却至室温, 研磨用于之后的测量.

1.2 样品表征

采用 CuKα 辐射 (λ = 0.154 06 nm) 的衍射仪 (D8-Advance, Bruker Corporation, 德国) 测得 X 射线衍射来表征合成的荧光粉的晶体结构. 用 150 W 氙灯作为激发源的荧光分光光度计 (FS5, 爱丁堡) 测量激发和发射光谱以及发光衰减曲线. 所有测量均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

如图 1 为样品 K₃La(PO₄)₂, K₃La(PO₄)₂: 0.3Tb, K₃La(PO₄)₂: 0.1Eu, K₃La(PO₄)₂: 0.3Tb, 0.1Eu 的 XRD 衍射图谱. 通过与标准卡片 K₃La_{0.99}Nd_{0.11}(PO₄)₂ (JCPDS NO. 78-0388) 对比, 可以看到所有衍射峰基本与标准卡片一致, 但是 K₃La(PO₄)₂ 基体的衍射峰整体向小角度方向偏移, 这是因为 La (1.032 Å) 的离子半径大于 Nd (0.983 Å) 的离子半径. 根据布拉格方程 (2d sinθ = nλ), 当晶面间距增大时, 会向小角度方向偏移. 稀土离子掺杂后的荧光粉与基体显示出相似的衍射峰, 表明所合成的样品均为纯的单一相, Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 均可在此合成条件下进入了晶格 K₃La(PO₄)₂ 的格位.

根据标准卡片描述, K₃La(PO₄)₂ 晶体结构属于单斜晶系, 空间群为 P₂₁/m(11), 晶格常数为 a = 9.608, b = 5.652, c = 7.498, V = 409.62 Å³, α = 90, β = 90.81, λ = 90, Z = 2. 根据 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 的离子半径和化学价态, 它们在晶体中最有可能占据 La³⁺ 格位.

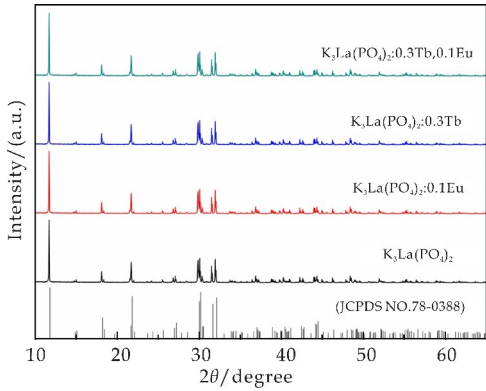


图 1 K₃La(PO₄)₂ 基体和掺杂后的 XRD 图谱

2.2 发光特性

2.2.1 K₃La(PO₄)₂: xTb³⁺, yEu³⁺ 的发光特性

图 2(a) 为 K₃La(PO₄)₂: 0.3Tb³⁺ 的激发和发射光谱. 在 545 nm 处监测的激发光谱范围从 300 到 400 nm. 它们来源于 Tb³⁺ 的 4f₈ → 4f₇d (ΔS = 0) 自旋允许跃迁和 4f-4f 跃迁^[10]. 这表明荧光粉可以被紫外和近紫外光有效地激发. 发射光谱由 490 nm, 545 nm, 586 nm 和 624 nm 组成, 分别对应于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 6, 5, 4 和 3) 跃迁.

图 2(b) 为 K₃La(PO₄)₂: 0.1Eu³⁺ 的激发和发射光谱. 在 591 nm 的监测下, 得到的激发光谱分别在 362 nm, 383 nm, 394 nm, 417 nm, 466 nm 处

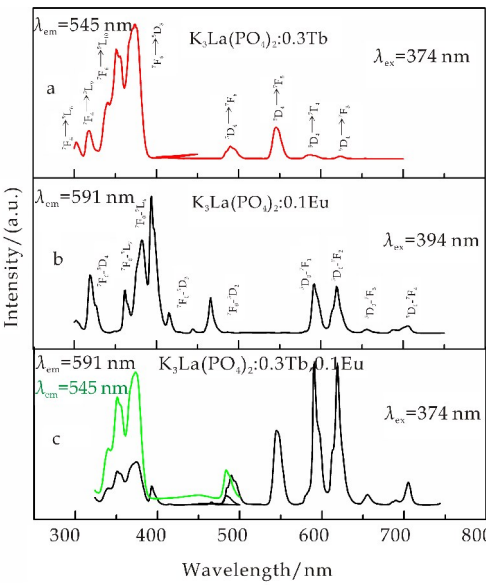
表现出强的激发峰,其对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 的能级跃迁. 在激发峰为 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm) 跃迁时获得 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱. 所有发射光谱主要包括 591 nm, 619 nm, 688 nm 和 703 nm 的 4 个峰, 分别归因于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 特征跃迁. 众所周知, 当 Eu^{3+} 离子位于低对称位置时, 电偶极子跃迁 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁通常在发射光谱中占主导地位. 否则, 磁偶极跃迁 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) 占主导位置. 实验数据表明, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 低于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, 表明 Eu^{3+} 离子在 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉基体中占据对称地位^[11].

为了获得多色发射的 LED 荧光粉, Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 共掺杂 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉研究其发光强度的变化和能量转移现象. 图 2(c) 显示在 545 nm 处监测的 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射光谱. 比较图 2(a) 和 (b), 可以清楚地发现, $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱与 400 nm 和 550 nm 之间的 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱有一些重叠. 因此, 在 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 晶格中可能存在 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递^[12].

图 2(c) 是在 591 nm 处监测到的 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}^{3+}, 0.3\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱, 有两个主峰, 一个峰位于 394 nm, 这是 Eu^{3+} 的特征激发带, 另一个峰位于 374 nm 处, 这是 Tb^{3+} 的特征激发带. 然而, 当监测波长为 545 nm 时, 激发光谱仅出现 Tb^{3+} 的特征激发峰. 可以得出这样的结论: 在 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}^{3+}, 0.3\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中, Tb^{3+} 可以共掺杂作为敏化剂将激发能转移给 Eu^{3+} .

此外, 通过比较图 2(b) 和 (c) 的发射光谱, 与 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 共掺杂的 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉的发光强度明显低于 Tb^{3+} 单掺杂 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉的发光强度. 证明 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, 0.1\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间存在能量转移.

图 3 为 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中不同浓度梯度 Tb^{3+} 的发射光谱. 除发射强度外, 所有光谱都具有相似的形状. 随着 Tb^{3+} 浓度的增加, 发射峰的强度呈现先升后降的趋势. 当 Tb^{3+} 的浓度为 0.3 mol 时, 发射峰的强度达到最大值. 因此, 在后面的研究中 Tb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.3 mol. 图 4 显示了在 374 nm 激发下 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.01 \sim 0.4$) 的 CIE 色度坐标. 从图中可以看到少量掺杂时样品呈现蓝光发射, 随着掺杂浓度的增多样品呈现绿光发射.



(a) $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}$ 荧光粉的激发和发射光谱 (b) $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.1\text{Eu}$ 的激发和发射光谱 (c) $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}, 0.1\text{Eu}$ 的激发和发射光谱

图 2 三种荧光粉的激发和发射光谱

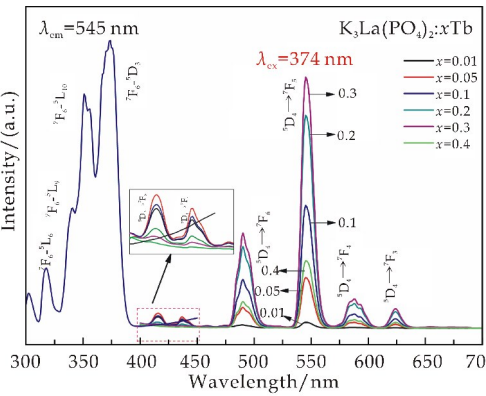
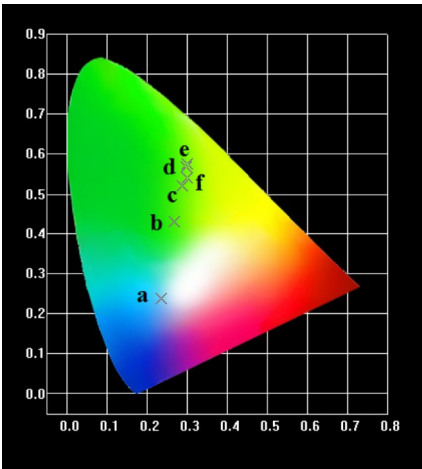


图 3 不同浓度 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:x\text{Tb}$ 荧光粉的发射光谱



a: $x=0.01$; b: $x=0.05$; c: $x=0.1$; d: $x=0.2$; e: $x=0.3$; f: $x=0.4$

图 4 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:x\text{Tb}^{3+}$, ($x=0.01 \sim 0.4$) 在 374 nm 激发下的 CIE 色坐标对比.

为了研究共掺杂 K₃La(PO₄)₂ 荧光粉中 Tb³⁺ 离子向 Eu³⁺ 离子的能量转移现象,本课题组制备了一系列 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ (y = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) 荧光粉. 图 5 给出了在 374 nm 激发下 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉的发射光谱. 所有样品在 545 nm 和 591 nm 处都出现两个主峰,这归因于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F₅ 跃迁和 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁.

从图 5 可以清楚地看到,随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加, Tb³⁺ 的发射强度逐渐降低,而 Eu³⁺ 的发射强度逐渐增强,这是因为 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ 中 Tb³⁺ 吸收的激发能量一部分向 Eu³⁺ 转移. 当 Eu³⁺ 掺杂浓度增加到 0.07 时出现浓度淬灭现象,从而 Eu³⁺ 的发射峰出现先增强后减弱的现象.

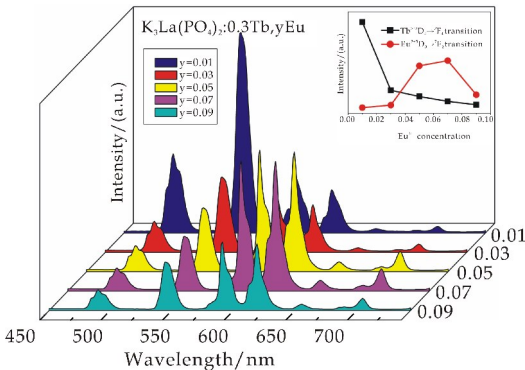


图 5 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb, yEu³⁺ (y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) 的发射光谱

为了进一步确定 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 离子之间的能量传递行为,对 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ (y = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) 荧光粉的荧光寿命进行测量. 图 6 为 374 nm 激发下 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ (y = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) 荧光粉中 Tb³⁺ 的衰变寿命.

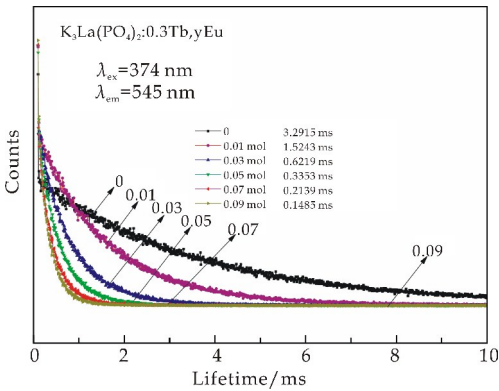


图 6 在 374 nm 激发下 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ (y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) 荧光粉中 Tb³⁺ 的衰变寿命

所有衰减曲线如图 6 所示,可以通过双指数表式很好地拟合^[12]:

$$I=A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

式(1)中: I 为发射强度, t 是时间, A_1 和 A_2 是常数, τ_1 是衰变时间的快分量, τ_2 分别是衰减时间的慢分量. 平均寿命(τ_{av})可由下式确定^[13]:

$$\tau_{av}=(A_1\tau_1^2+A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1+A_2\tau_2) \quad (2)$$

根据式(2),当 Eu³⁺ 的浓度为 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09 时,平均衰减时间 τ_{av} 分别为 3.291 5 ms, 1.524 3 ms, 0.621 9 ms, 0.335 3 ms, 0.213 9 ms, 0.148 5 ms. 显然,随着 Eu³⁺ 离子浓度的增加, Tb³⁺ 离子的寿命逐渐减少,这成为 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉从 Tb³⁺ 到 Eu³⁺ 能量转移的有力证据.

K₃La(PO₄)₂ 中敏化剂 Tb³⁺ 和激活剂 Eu³⁺ 之间的能量传递效率(η_{ET})可由下式计算^[14,15]:

$$\eta_{ET}=1-\frac{I_s}{I_{s0}} \quad (3)$$

式(3)中: η_{ET} 为能量转移效率, I_{s0} 是不存在激活剂(Eu³⁺)时敏化剂 Tb³⁺ 的发射强度, I_s 是激活剂(Eu³⁺)存在时 Tb³⁺ 的发射强度.

如图 7 所示,随着 Eu³⁺ 浓度的增加,能量传递效率逐渐提高. 当 y=0.09 时,能量传递效率达到 85.89%. 说明 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉中 Tb³⁺ 离子到 Eu³⁺ 离子有很高的能量传递效率.

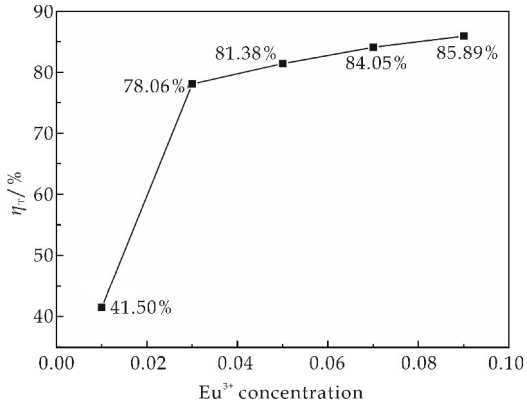


图 7 Eu³⁺ 不同浓度掺杂下 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ (y = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) 荧光粉中 Tb³⁺ 到 Eu³⁺ 的能量转移效率

2.2.2 K₃La(PO₄)₂:0.3Tb³⁺, yEu³⁺ 的能量传递
一般来说,能量传递机制可分为两类. 一种是交换相互作用,另一种是多极相互作用. 为了探究能量转移的机理,可以根据 Blasse 理论计算得到敏化剂(Tb³⁺)和激活剂(Eu³⁺)之间的临界距离 R, 计算公式如下^[16]:

$$R\approx 2[(3V)/(4X_cN)]^{1/3} \quad (4)$$

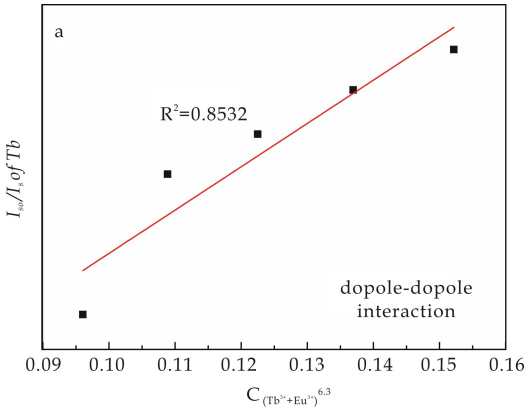
式(4)中: V 为晶胞体积, X_c 是活化剂离子的

临界浓度, N 是离子的数量. 对于 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, \text{yEu}^{3+}$, $N=2$, $X_c=0.37$, $V=409.62 \text{ \AA}^3$. 因此, 根据上面的公式计算可得 R_c 的值为 10.82 \AA . 显然, R_c 比 5 \AA 大得多. 因此, 在 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, \text{yEu}^{3+}$ 荧光粉中 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子之间的能量传递机理是多极相互作用. 在 Dexter 多极相互作用的能量传递公式和 Reisfeld 近似的基础上, 可以进一步用以下公式^[17-19]表征:

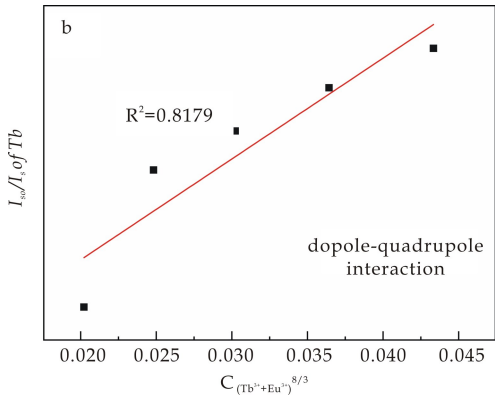
$$\frac{\eta_0}{\eta} \approx \frac{I_{S0}}{I_S} \propto C^{n/3} \tag{5}$$

式(5)中: η_0 和 η 分别是没有激活剂 Eu^{3+} , 和存在激活剂 Eu^{3+} 时敏化剂 Tb^{3+} 的发光量子效率. I_{S0} 和 I_S 是 Eu^{3+} 不存在和 Eu^{3+} 存在时荧光粉的发光强度; C 是 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 浓度之和的浓度. $n=6$, 8 和 10 分别对应于电偶极-电偶极, 电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用机制.

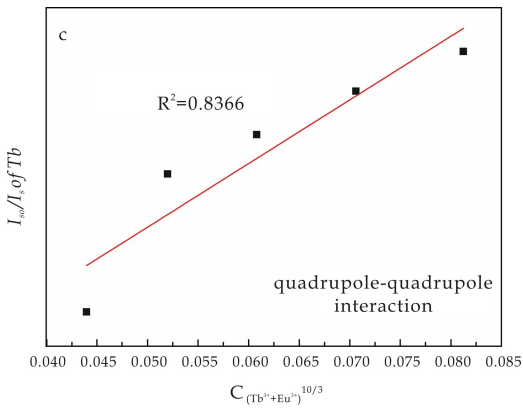
图 8 给出了 $I_{S0}/I_S-C(\text{Tb}^{3+}+\text{Eu}^{3+})^{n/3}$ 曲线. 通过比较 R^2 值的拟合因子, 当 $n=6$ 时, R 值更接近于 1. 因此, 在 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 基体以电偶极-电偶极相互作用的共振能量传递是 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间主要的能量传递方式.



(a) $n=6$ 时, I_{S0}/I_S 与 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的总浓度的关系图



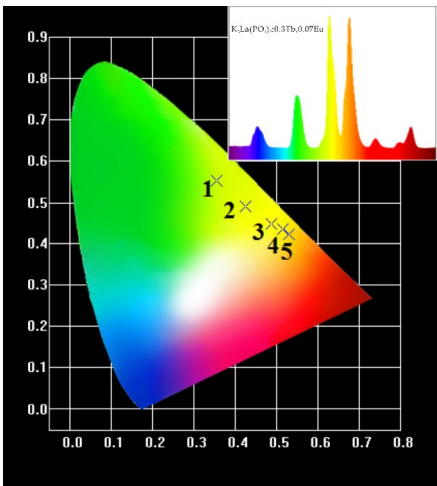
(b) $n=8$ 时, I_{S0}/I_S 与 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的总浓度的关系图



(c) $n=10$ 时, I_{S0}/I_S 与 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的总浓度的关系图

图 8 I_{S0}/I_S 与 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的总浓度的关系图

图 9 给出了 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, \text{yEu}^{3+}$ 一系列 CIE 坐标位置 (插图为 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, 0.09\text{Eu}^{3+}$ 彩色发射). 在 374 nm 激发下, 样品的颜色从黄绿色 $(0.355, 0.352)$ (点 1) 到黄色 $(0.424, 0.490)$ (点 2 到 4) 可调, 然后到橙红 $(0.529, 0.423)$ (点 5). 所以 $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 共掺杂 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉, 通过两种离子间的能量传递, 从而改变了荧光粉的发射光谱可以提供多种颜色的发射, 即绿色, 黄色, 橙红色. 因此, 这表明 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, \text{yEu}^{3+}$ 荧光粉在 n-UV 激发下在 w-LED 领域有潜在应用.



1: $y=0.01$; 2: $y=0.03$; 3: $y=0.05$; 4: $y=0.07$; 5: $y=0.09$

图 9 374 nm 激发下 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:0.3\text{Tb}^{3+}, \text{yEu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色坐标

3 结论

- (1)采用高温固相法在 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 5 h 合成了 $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 单一基质颜色可调荧光粉.
- (2)在紫外光激发下, 样品在 545 nm 和 591

nm 处出现两个主峰,这归因于 Tb³⁺ 的⁵D₄→⁷F₅ 跃迁和 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₁ 跃迁. 改变 Tb³⁺, Eu³⁺ 掺杂浓度比率,可以对样品的发光强度进行调节.

(3)当 Tb³⁺ 单独掺杂时,最佳掺杂浓度为 0.3 mol,色坐标主要位于绿色区域. 而当共掺杂时, Tb³⁺, Eu³⁺ 最佳掺杂浓度分别为 0.3, 0.07, 荧光粉的色度坐标为(0.514, 0.434),其中随着 Eu³⁺ 的加入 CIE 坐标显示荧光粉的发射光谱呈现绿色→黄色→橙色的渐变. 通过改变 Eu³⁺ 掺杂量可以对样品 Tb³⁺, Eu³⁺ 的色坐标进行有效调节,从而制备出 Tb³⁺, Eu³⁺ 双掺杂单基质颜色可调荧光粉,实现多色发射.

参考文献

[1] Yang B, Yang Z, Liu Y, et al. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu³⁺-doped Sr₃Y(PO₄)₃, red phosphors[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(6):4 895-4 900.

[2] Suehiro T, Hirosaki N, Xie R J. Synthesis and photoluminescent properties of (La, Ca)₃Si₆N₁₁:Ce³⁺ fine powder phosphors for solid-state lighting[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(3):811-816.

[3] Fu X, Lü W, Jiao M, et al. Broadband yellowish-green emitting Ba₄Gd₃Na₃(PO₄)₆F₂:Eu²⁺ phosphor: Structure refinement, energy transfer, and thermal stability[J]. *Cheminform*, 2016, 47(34):7-16.

[4] Li J, Deng C, Cui R. Photoluminescence properties of Ca-Bi₂Ta₂O₉:RE³⁺, (RE=Sm, Tb, and Tm) phosphors[J]. *Optics Communications*, 2014, 326(5):6-9.

[5] Liu X, Chen C, Li S, et al. Host-sensitized and tunable luminescence of GdNbO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺=Eu³⁺/Tb³⁺/Tm³⁺) nanocrystalline phosphors with abundant color[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(20):93-99.

[6] Li J, Zhang Z, Li X, et al. Luminescence properties and energy transfer of YGa_{1.5}Al_{1.5}(BO₃)₄:Tb³⁺, Eu³⁺ as a multi-colour emitting phosphor for WLEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(2):355-369

[7] Li K, Shang M, Zhang Y, et al. Photoluminescence properties of single-component white-emitting Ca₉Bi(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ phosphors for UV LEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(27):7 096-7 104.

[8] 李登宇, 王海波, 朱月华, 等. 近紫外白光 LED 用磷酸盐体系荧光粉的研究进展[J]. *中国照明电器*, 2015(6):1-3.

[9] 韩俊义, 段庆文. 白光 LED 用红色荧光粉的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(3):37-42.

[10] Matraszek A, Szczygieł I, Szczygieł B. Hydrothermal synthesis and characterization of Na₃Y(PO₄)₂, phosphate[J]. *Cheminform*, 2015, 45(35):411-417.

[11] Yu R, Wang C, Chen J, et al. Photoluminescence characteristics of Eu³⁺-doped double-perovskite phosphors[J]. *Journal of Solid State Science and Technology*, 2014, 3(3):R33-R37.

[12] Y. Zhai, J. Li, X. Li, et al. Synthesis and luminescent properties of NaLa(MoO₄)₂:Eu³⁺, Tb³⁺ phosphors by microwave-assisted sol-gel method[J]. *Sol-Gel Sci. Technol*, 2015, 74 (25): 544-549.

[13] Zhang M, Liang Y, Xu S, et al. Investigation of luminescence properties and the energy transfer mechanism of tunable emitting Sr₃Y₂(Si₃O₉)₂:Eu²⁺, Tb³⁺ phosphors[J]. *Crystengcomm*, 2015, 18(1):68-76.

[14] Liu Y, Zuo H, Li J, et al. Hydrothermal synthesis and multicolor luminescence properties of Dy³⁺/Eu³⁺, co-doped KLa(MoO₄)₂, phosphors[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6):7 781-7 786.

[15] Zhang X, Zhao Z, Zhang X, et al. Tunable photoluminescence and energy transfer of YBO₃:Tb³⁺, Eu³⁺ for white light emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 43(1):7 202-7 207.

[16] Reddy G V L, Moorthy L R, Chengaiah T, et al. Multi-color emission tunability and energy transfer studies of YAl₃(BO₃)₄:Eu³⁺/Tb³⁺ phosphors[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2):3 399-3 410.

[17] Zhu Z, Fu G, Yang Y, et al. Tunable luminescence and energy transfer properties in Na₃Bi(PO₄)₂:Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, phosphors with high thermal stability[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 184:96-109.

[18] Deng Y, Yi S, Huang J, et al. White light emission and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺, co-doped BaLa₂WO₇, phosphors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 57 (57):85-90.

[19] Zeng C, Hu Y, Xia Z, et al. A novel apatite-based warm white emitting phosphor Ba₃GdK(PO₄)₃F:Tb³⁺, Eu³⁺ with efficient energy transfer for w-LEDs[J]. *Rsc Advances*, 2015, 83(5):68 099-68 108.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)05-0116-07

BiOCl-Ag/AgBr 异质结合成及 可见光催化性能研究

何书熬^{1,2,3}, 李 伟^{1,2,4*}, 马 琼^{1,2,3}, 王 肖^{1,2,4}, 许伟^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 中国轻工业皮革清洁生产重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过一锅溶剂热法成功合成了一系列具有不同 Ag/AgBr 掺入量的 BiOCl-Ag/AgBr 异质结光催化剂,运用 XRD、透射电镜、扫描电镜、XPS 等表征手段对 BAA_x 光催化剂的组成及形貌进行了表征,并研究了不同 Ag/AgBr 掺入量的 BAA_x 复合光催化剂的光催化效率,最后对其光电化学性能进行分析. 研究表明, BAA_{0.04} 光催化剂在对水体系中品红的降解过程表现出了最高活性,且具有良好的使用稳定性及循环可利用性. 表明将 Ag/AgBr 纳米簇引入到 BiOCl 结构中,所形成的异质结结构可以有效提高催化剂的光响应性,并赋予其快速的界面电荷传导能力,降低光生电子-空穴对的重组效率,提高光催化性能.

关键词:氯化铋; 光催化剂; 异质结; 可见光响应; AgBr

中图分类号:X131.2

文献标志码:A

Study on preparation of BiOCl-Ag/AgBr heterojunction and its visible-light photocatalytic performance

HE Shu-ao^{1,2,3}, LI Wei^{1,2,4*}, MA Qiong^{1,2,3}, WANG Xiao^{1,2,4}, XU Wei^{1,2,3}

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Leather Cleaner Production of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this paper, a series of BiOCl-Ag/AgBr heterojunction photocatalysts with different Ag/AgBr contents were successfully synthesized by a simply one-pot solvothermal method, then the composition and morphology of BAA_x photocatalysts were characterized by XRD, TEM, SEM, XPS and so on. The photocatalytic activity of BAA_x composite photocatalysts with different Ag/AgBr contents and their photoelectrochemical property were also studied. The results showed that BAA_{0.04} photocatalyst exhibited the highest photocatalytic activity in the degradation of acid fuchsin under visible light irradiation, and robust stability and good cycle availability were also obtained. It indicates that the introduction of Ag/AgBr

* 收稿日期:2018-06-11

基金项目:国家“十三”五重点研发计划项目(2017YFB0308500); 陕西科技大学自然科学基金项目(2016GBJ-22)

作者简介:何书熬(1995—),男,湖北襄阳人,在读硕士研究生,研究方向:可见光响应性光催化剂合成及性能

通讯作者:李 伟(1987—),男,山西朔州人,副教授,博士,研究方向:可见光响应性光催化剂合成及性能,liweihg@sust.edu.cn

nanoclusters to BiOCl structure effectively improve the light response property and interfacial charge migration for the formation of BiOCl-Ag/AgBr heterojunction, so that the recombination efficiency of photoexcited electron-hole pairs can be inhibited effectively.

Key words: BiOCl; photocatalyst; heterojunction; visible-light response; AgBr

0 引言

随着社会不断进步与发展,工业水平逐步提升,由此所造成的环境与能源问题不容忽视,甚至已经成为制约人类发展的主要问题^[1-3]。鉴于光催化技术高效、绿色、无二次污染等特点,在环境与能源领域备受人们关注^[4-6]。Fujishima 等人于 20 世纪 70 年代首次提出利用 TiO₂ 单晶电极光照下催化水裂解,由此开创了光能转变为化学能的先例,此后光催化技术便引起了越来越多科研人员的重视^[7]。

经过几十年的研究,人们发现 BiOCl 由于其独特的电子层结构赋予其以高效、稳定的光催化活性,在光催化领域拥有广阔的应用前景^[8,9]。但是由于其禁带宽度较宽(约为 2.8 eV),只对紫外光具有良好响应性,而在可见光响应性上却明显不足,那么如何有效提高 BiOCl 半导体的可见光响应性便成了目前研究的重点^[10,11]。Chen 等^[12]通过控制乙醇和乙二醇的体积比合成具有{001}面的微球状 BiOCl,在可见光照射下,表现出对降解甲基橙有效的光催化性能。Xiong 等^[13]通过在甘露醇溶液中采用水热法成功地合成了良好结晶的方形 BiOCl 纳米片,在可见光照射下降解罗丹明 B,表现出优异的可见光催化效率。

众所周知,AgX(X=Cl,Br 和 I)作为一类优越的光敏材料因其在光催化中的潜在应用而受到广泛研究^[14-16]。据报道,已有多种催化剂与 AgX 结合以达到改善光催化性能的目的,如 Ag/AgX(X=Cl,Br 和 I)^[17]、Ag/AgX/BiOX(X=Cl,Br)^[18]、AgBr/Ag₂O^[19]、AgCl/ZnO^[20]等。引入 AgX 助催化剂后,以上复合光催化剂在降解有机污染物时,均表现出明显增强的光催化活性。其主要原因为,小尺寸 AgX 助催化剂在不同半导体光催化剂中进行良好分散,形成了典型的复合异质结结构,提高了光催化剂的光响应性,加快了界面电荷的传导能力,从而有效降低了光生电子-空穴对的再结合频率,最终显著增强光催化剂的可见光催化特性^[21]。

基于文献报导,本文通过简单一锅溶剂热合成技术制备了一系列具有不同 Ag/AgBr 掺入量的 BiOCl-Ag/AgBr 异质结光催化剂,并对可见光催化性能进行研究。结合实验研究结果,还对光催化过程中可能的催化机理进行了探究。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料:硝酸银(AgNO₃)、五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)、溴化钾(KBr)、氯化钠(NaCl)、乙二醇、碘化钾(KI)、苯醌(BQ)、二甲亚砜(DMSO)均由国药集团购置,以上药品均为分析纯,用前未经处理。

(2)主要仪器:激光显微拉曼成像光谱仪,美国 THEM 公司;D8 Advance X-射线衍射仪,德国布鲁克公司;Tecna G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜,美国 FEI 公司;S4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;AXIS SUPRA X 光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;ASAP2460 比表面仪,美国麦克仪器公司;UV-2600 紫外分光光度计,日本岛津公司;FluoroMax 4 荧光分光光度计,英国 Kratos 公司。

1.2 样品的制备

本实验采用溶剂热法制备 BiOCl-Ag/AgBr 复合光催化剂。在 100 mL 烧杯中加入 80 mL 乙二醇,分别称取 0.02 g AgNO₃ 和 0.014 g KBr 加入其中,超声搅拌 10 min 使其完全反应转化为沉淀,再向其中加入 0.3 g NaCl 和 1 g Br(NO₃)₃·5H₂O,并继续超声搅拌,直至全部溶解。将混合溶液转移至 100 mL 高压密封反应釜中,填充度为 80%。密封后置于恒温鼓风烘箱中在 180 ℃ 恒温 10 h,待自然冷却至室温后,取出反应釜。倒去上层清液,用离心机将反应产物离心,用去离子水清洗 4~5 遍,再将产物在冷冻干燥仪干燥 12 h,即得到 BiOCl-Ag/AgBr 催化剂样品。在同样的条件下,通过改变 AgNO₃ 和 KBr 的用量,来制备具有不同 Ag/AgBr 掺入量的 BiOCl-Ag/AgBr 复合光催化剂,同时制备不含 Ag/AgBr 的纯 BiOCl 催化剂做空白对照,用来和 BAA_x 异质结结构的复合光催化剂做对比。本实验中将 BiOCl-Ag/AgBr 复合光催化剂表示为 BAA_x(x=0.2、0.3、0.4 及 0.5 g)。

1.3 光催化性能测试

光催化降解反应于光化学反应器中通过降解 20 mg/L 品红溶液来进行,在室温条件下以 CEL-LAX 氙灯作为可见光源。将 0.05 g 光催化剂加入 50 mL 待降解溶液中,超声分散后,在避光条件下

磁力搅拌 30 min 以达到吸附平衡,在可见光照射下每隔 20 min 提取 3 mL 混合液,自然沉降后取上层清液,用紫外-可见分光光度计测定其吸光度.

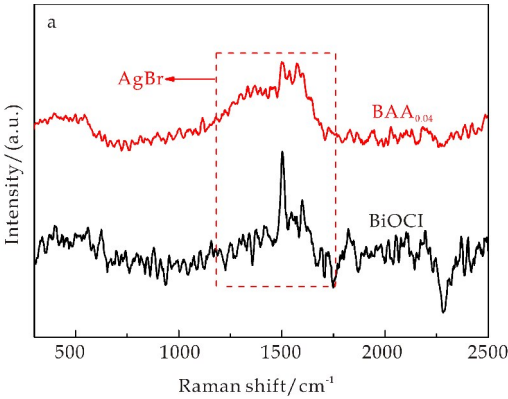
1.4 光电流测试

使用 DyneChem 电化学工作站测试 BAA_x 的光电转化能力.在超声条件下将催化剂分散到水中形成均一溶液.均匀喷涂在 FTO 导电玻璃上作为工作电极,AgCl/Ag 电极作为参比电极,铂电极作对电极,0.2 mol/L 硫酸钠作电解液,氙灯作为光源.

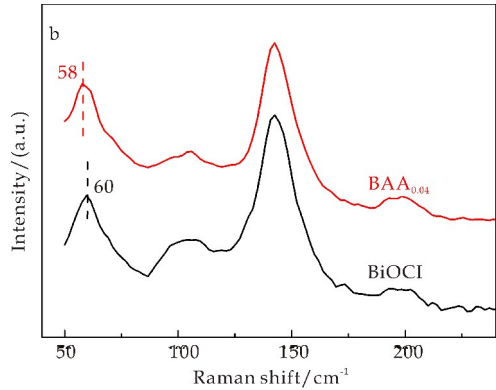
2 结果与讨论

2.1 样品结构与形貌分析

图 1 所示是纯 BiOCl 和 BAA_{0.04} 的拉曼谱图.由图 1(a)可以看出,在 1 200~1 750 cm⁻¹ 范围内属于 AgBr 的衍射峰,和 BiOCl 相比,加入 Ag/Ag-Br 之后的 BAA_{0.04} 峰强明显减弱.由图 1(b)标注的地方可以看到,BiOCl 中加入 Ag/AgBr 之后,发生了一些偏移,是因为 Ag/AgBr 纳米簇与 BiOCl 半导体表面发生了一定的界面相互作用.这表明 Ag/AgBr 纳米簇和 BiOCl 成功复合,而不是简单的机械混合物.



(a) BiOCl 和 BAA_{0.04} 的 250~2 500 cm⁻¹ 拉曼光谱图

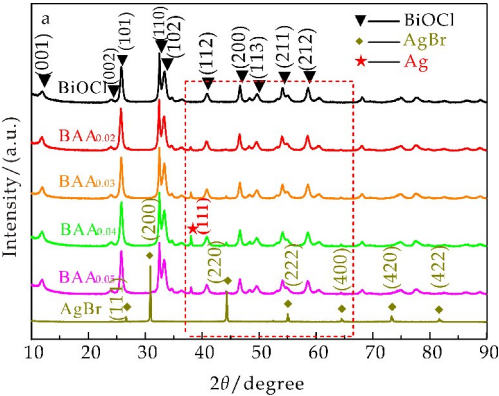


(b) BiOCl 和 BAA_{0.04} 的 50~280 cm⁻¹ 拉曼光谱图

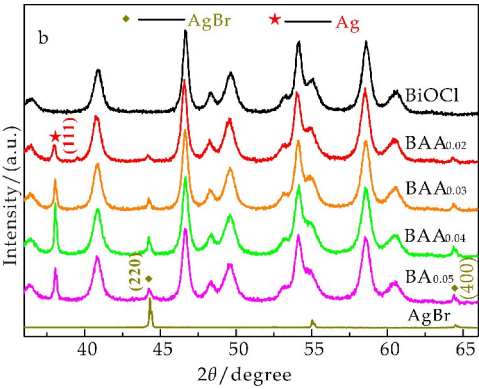
图 1 BiOCl 和 BAA_{0.04} 的拉曼光谱图

图 2 为 BiOCl、AgBr 及 BAA_x 光催化剂的 XRD 图谱.由图 2(a)中 BiOCl 曲线可以看出,一系列的衍射峰均属于四方晶相^[22]的特征峰.并且 AgBr 和 BiOCl 的曲线衍射峰与标准卡片对比,可以看到其出峰的位置基本吻合,没有杂质峰出现(JCPDS 06-0438、JCPDS 06-0249).

在图 2(b)中可以看到,不同 Ag/AgBr 掺入量的复合光催化剂 BAA_x 在 44.3° 和 66.4° 的特征峰分别对应 AgBr 的 (220) 和 (400) 晶面^[23],并且随着 Ag/AgBr 含量的增多,其峰强呈现整体上升的趋势.另外在 BAA_x 光催化剂中观察到在 38.1° 有特征峰存在,对应于 Ag 的 (111) 晶面^[24],说明在样品合成反应过程中有单质 Ag 的生成.



(a) 不同样品的 XRD 图

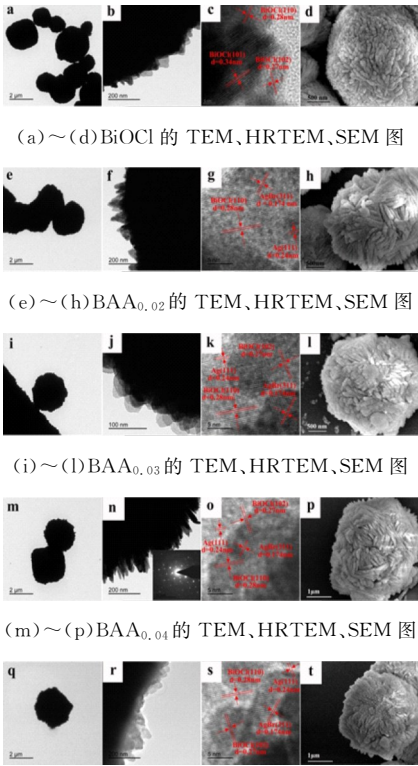


(b) 样品在 37°~67° 的 XRD 放大图

图 2 BiOCl、AgBr 及 BAA_x 光催化剂的 XRD 图谱

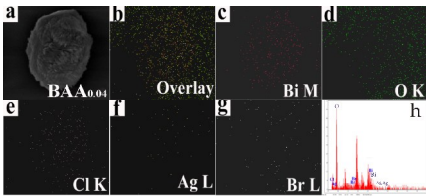
可以通过透射电子显微镜和扫描电子显微镜对所得样品形态及结构进行观察.从图 3(a)、(d)可以看出,BiOCl 属于花状球形结构,从图 3(b)可以看出 BiOCl 是由多层二维纳米片堆积而成球形结构,从图 3(c)可以看到 BiOCl 的不同晶格条纹所对应不同的晶面.从图 3(f)、(j)、(e)、(r)可以清楚看出在 BiOCl 表面存在细小的 AgBr 颗粒,且随着 AgBr 含量的增多,片层上所附着含量也明显增加,这一点在图 3(h)、(i)、(p)、(t)图上也能得以体现,且分布均匀.

另外,从图 3(g)、(k)、(o)、(s) 高分辨图上可以明显的看到出现了三种不同的晶格条纹,其中晶面间距 0.27 nm 和 0.28 nm 分别对应于 BiOCl 的 (102) 和 (110) 晶面 (PDF No. 06-0249), $d = 0.174$ nm 对应的是 AgBr 的 (311) 面, $d = 0.24$ nm 的晶格条纹对应于 Ag 的 (111) 面,说明 Ag/AgBr 和 BiOCl 成功复合且形成了良好的异质结结构。



(a)~(d) BiOCl 的 TEM, HRTEM, SEM 图
(e)~(h) BAA_{0.02} 的 TEM, HRTEM, SEM 图
(i)~(l) BAA_{0.03} 的 TEM, HRTEM, SEM 图
(m)~(p) BAA_{0.04} 的 TEM, HRTEM, SEM 图
(q)~(t) BAA_{0.03} 的 TEM, HRTEM, SEM 图

图 4 为 BAA_{0.04} 的元素映射及能谱图。从图 4 (a)~(g) 可以明显地看到,该样品中存在 Bi、O、Cl、Ag、Br 五种元素,并且 Bi、O、Cl 元素占据大部分,Ag 和 Br 相对较少且分散良好,从图 4(h) 可以直观地看到这一点,进一步说明 Ag/AgBr 在 BiOCl 上分散良好,形成均一稳定的异质结结构。

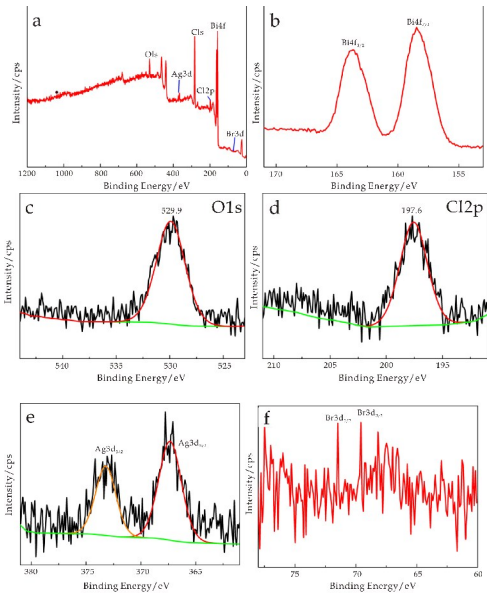


(a)~(g) BAA_{0.04} 光催化剂的元素映射 (h) BAA_{0.04} 光催化剂的 EDS 能谱图

图 4 BAA_{0.04} 光催化剂的元素映射及 EDS 能谱图

由于 XPS 对于材料表面化学状态极其敏感,所以材料元素及化合价通常由 XPS 测定。如图 5

(a) 宽扫谱图可知,材料表面是由 Bi、O、Cl、Ag、Br 及 C 元素组成,其中 C 元素主要来自于测试环境。从图 5(b) 中 Bi 4f 的高分辨图可以看出 163.7 eV 和 158.5 eV 两个特征峰,分别对应于 Bi³⁺ 的 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2}。图 5(c) 和 (d) 分别是 529.9 eV 和 197.6 eV 特征峰,对应元素分别为 O²⁻ 的 O 1s 和 Cl⁻ 的 Cl 2p。图 5(e) 同样拥有 373.3 eV 和 367.4 eV 两个特征峰,分别对应于 Ag⁺ 的 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2}。图 5(f) 的 Br⁻ 的 Br 3d_{5/2} 和 Br 3d_{3/2} 的特征峰分别是 71.5 eV 和 67.5 eV,由于相对于 BiOCl 组分,Br 含量很低,所以其特征峰信号不强。

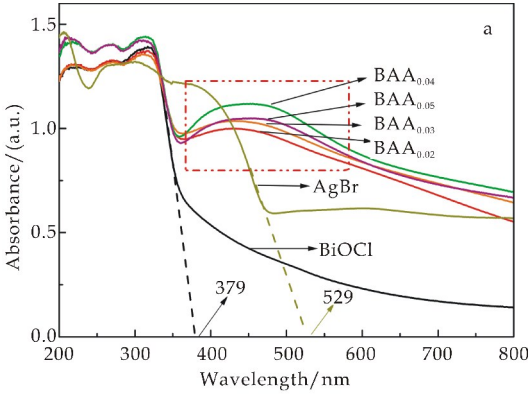


(a) 样品的宽扫 (b) Bi 4f (c) O 1s (d) Cl 2P (e) Ag 3d (f) Br 3d
图 5 BAA_{0.04} 光催化剂的 XPS 谱图

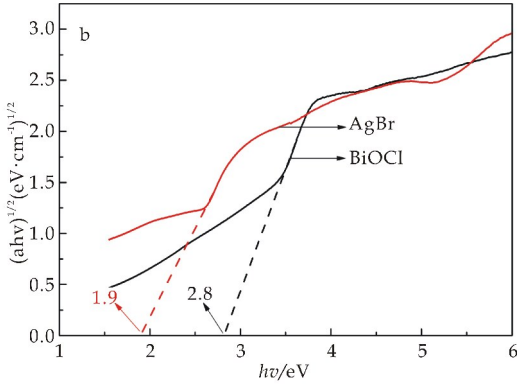
2.2 样品光学分析

图 6 为 BiOCl、BAA_x 和 AgBr 的紫外-可见漫反射光谱。结果表明,BiOCl 对于光的响应性在 379 nm 以下,只属于紫外光区域,AgBr 对于可见光具有明显响应性(529 nm > 420 nm)。将 Ag/Ag-Br 与 BiOCl 复合以后,可以看到该复合型光催化剂的光响应性得到显著提升,且吸收范围拓宽至近红外区域,有利于提高对可见光的利用以至于提高光催化活性。

从图 6(a) 可以看到 BAA_{0.04} 光催化剂的光响应性最好,与 BiOCl 和 AgBr 相比,光响应性呈现数倍提高。其带隙能可以根据方程式 $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 进行估算^[25],方程中的 α 、 $h\nu$ 、 A 和 E_g 分别为吸收系数、光子能量、常数和带隙能, n 由半导体的电子跃迁类型决定(直接跃迁为 4,间接跃迁为 1),BiOCl 和 AgBr 的 n 值均为 1。根据 $(ah\nu)^{n/2}$ 随 $h\nu$ 的变化情况如图 6(b),可以计算出 BiOCl 和 AgBr 的 E_g 分别为 2.8 eV 和 1.9 eV。



(a) BiOCl、BAA_x 和 AgBr 的紫外-可见漫反射光谱



(b) BiOCl 和 AgBr $(ah\nu)^{1/2}$ 随光子能 $(h\nu)$ 的变化曲线

图 6 样品的紫外-可见漫反射光谱及其相应的 $(ah\nu)^{1/2}$ 随光子能 $(h\nu)$ 的变化曲线

图 7 是 310 nm 激发波长下的 BiOCl 和 BAA_x 的光致发光光谱图。从图 7 可以明显看出, Ag/AgBr 和 BiOCl 复合之后, 谱图反射峰强度明显减弱, BAA_x 光催化剂表面相比于 BiOCl, 光生载流子的转移能力有了明显的提高, 说明复合之后催化剂的载流子的复合效率降低, 有利于提高光催化效率。

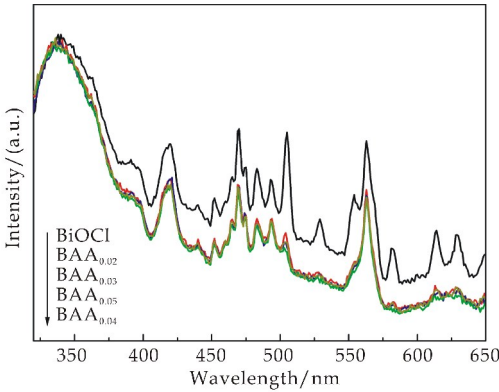


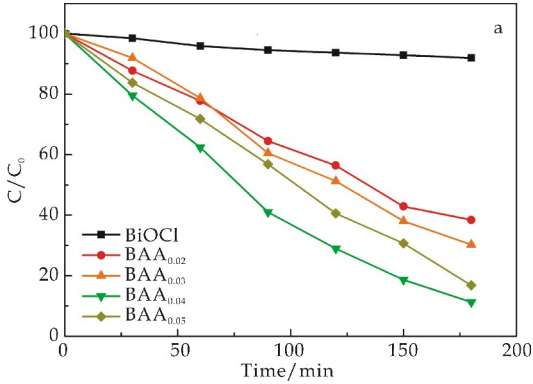
图 7 BiOCl 和 BAA_x 的光致发光光谱图

2.3 样品光催化性能分析

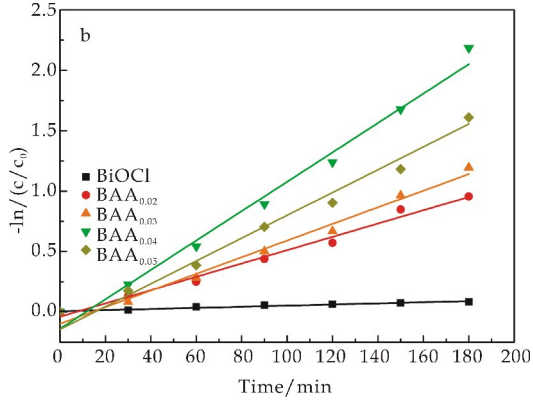
在可见光照射下使用不同光催化剂对水体系中品红进行降解试验, 并做出其对应降解速率图及拟合 Langmuir-Hinshelwood 动力学曲线。如图 8 (a)所示, 纯 BiOCl 在可见光下几乎无活性, 且降

解效果在 180 min 时分别达到 4 %、62 %、71 %、92 %、87 %, BAA_{0.04} 为最优。在图 8(b)中, 催化剂降解速率分别为 0.000 46 min⁻¹、0.005 5 min⁻¹、0.006 8 min⁻¹、0.012 08 min⁻¹、0.008 76 min⁻¹ 可见 BAA_{0.04} 光催化剂性能最好, 且为 BiOCl 的 30 倍。

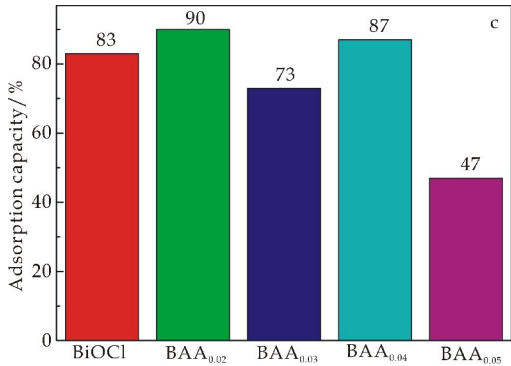
如图 8(c)所示, AgBr 含量为 0.02 g 和 0.04 g 时, 其吸附效果相对较好, 0.05 g 时吸附能力显著降低, 可能是因为 AgBr 颗粒的含量多, 影响催化剂与染料溶液的接触面, 导致吸附能力下降。从图 8(d)可以看到, 光催化剂使用前后的衍射峰基本一致, 表明使用前后光催化剂并没有明显变化, 即 BAA_{0.04} 光催化剂具有较强的再生性和使用稳定性。



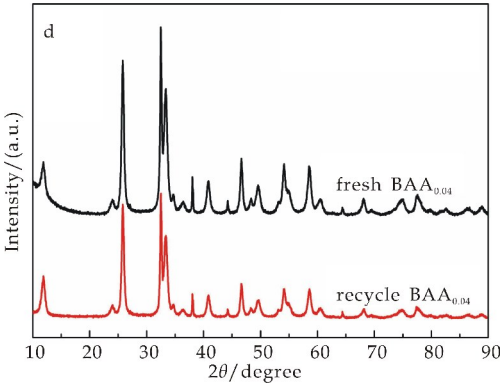
(a) 不同光催化剂对品红的降解速率图



(b) 不同光催化剂对品红降解速率的拟合动力学曲线



(c) 不同光催化剂对品红溶液的吸附能力图



(d)使用前后的 BAA_{0.04} 光催化剂的 XRD 图

图 8 样品的光催化性能图

2.4 样品电化学性能分析

电化学阻抗谱是研究电荷转移阻力与光生电子-空穴对的分离效率. 如图 9 所示, BAA_{0.04} 奈奎斯特圈的半径最小, 说明 BAA_{0.04} 具有比其他四种光催化剂更低的阻抗, 同时其光生电子-空穴对的分离效率也明显高于其他光催化剂.

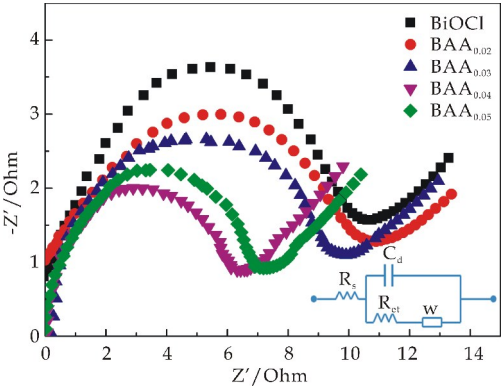


图 9 不同光催化剂的奈奎斯特电化学阻抗谱

2.5 活性自由基分析

为了对 BAA_{0.04} 光催化剂可见光下催化降解品红的可能机理进行探究, 在其降解体系中引入了不同的活性自由基捕获试剂. 如图 10 所示, 向体系中分别加入及少量 AgNO₃、KI、苯醌(BQ)、二甲亚砜(DMSO)作为光激电子(e⁻)、空穴(h⁺)、超氧自由基(·O₂⁻)、羟基自由基(·OH)的捕获剂. 可以看到加入 AgNO₃ 和 DMSO 时, 降解率降低到 31.65 %和 21.52 %, 而 KI 和 BQ 的影响较小. 上述现象表明在可见光下 e⁻ 和 ·OH 在降解中起主要作用.

2.6 光催化机理分析

根据上述实验结果, 就可见光照射下对 BAA_{0.04} 光催化剂催化机理进行分析. 如图 11 所示, BiOCl 的价带(VB)和导带(CB)的氧化还原电势比 AgBr 的更高, 因此, BiOCl 和 Ag/AgBr 形成

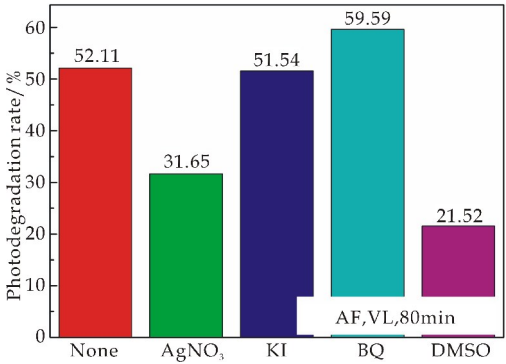


图 10 捕获试剂存在下 BAA_{0.04} 光催化剂在可见光下对品红的降解效率

了一种互相作用的结构, 表现出快速的界面电荷传导能力, 有利于光激载流子的有效分离. 在可见光照射下, AgBr 的带隙相对较窄, VB 中的电子可以被激发到 CB, 光生电子可以从 AgBr 的 CB 转移到 BiOCl 的 CB 上, 在转移过程中, 电子可以与 O₂ 分子反应生成 ·O₂⁻, ·O₂⁻ 再与体系中水进一步反应生成 ·OH. BiOCl 的 VB 中的 h⁺ 可以转移到 AgBr 的 VB, 在在转移过程中, h⁺ 可以与 H₂O 反应生成 ·OH. 最终得到 ·OH 活性自由基可以对 AF 进行氧化, 达到降解目的.

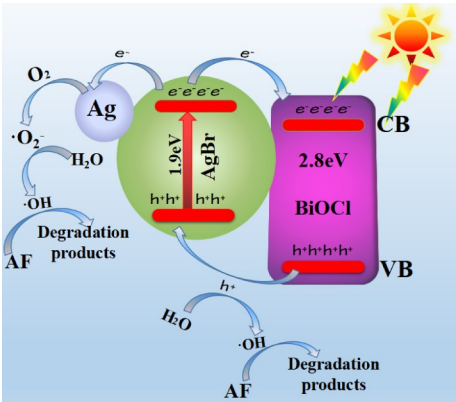


图 11 BAA_{0.04} 在可见光照射下的催化机理图

3 结论

本文通过一锅溶剂热法合成了一系列具有不同 AgBr/Ag 纳米簇含量的 BAA 复合异质结光催化剂, 在可见光下通过 AF 的催化降解对 BAA 复合光催化剂性能进行评估. 研究表明, BAA_{0.04} 光催化剂表现出最高的催化活性. 同时该光催化剂体系还表现出良好的再生性及较强的使用稳定性, 根据实验结果可知 ·OH 在对水体系中 AF 的降解过程中起着重要作用, 据此提出了可能的光催化机理.

参考文献

- [1] Suárez J A, Beatón P A, Escalona R F, et al. Energy, environment and development in Cuba[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2 724-2 731.
- [2] Mirandola A, Lorenzini E. Energy, environment and climate: From the past to the future[J]. *International Journal of Heat & Technology*, 2016, 34(2): 159-164.
- [3] 崔 风, 任希锋. 环境能源危机与中国新型工业化道路[J]. *辽东学院学报(社会科学版)*, 2007, 9(5): 38-43.
- [4] Horiuchi Y, Toyao T, Takeuchi M, et al. Recent advances in visible-light-responsive photocatalysts for hydrogen production and solar energy conversion-from semiconducting TiO_2 to MOF/PCP photocatalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2013, 32(15): 43-53.
- [5] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C 3N_4)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7 159-7 329.
- [6] Fresno F, Portela R, Suárez S, et al. Photocatalytic materials: Recent achievements and near future trends[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 9(2): 2 863-2 884.
- [7] 谢立进, 马峻峰, 赵忠强, 等. 半导体光催化剂的研究现状及展望[J]. *硅酸盐通报*, 2005, 24(6): 80-84.
- [8] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2006, 68(3-4): 125-129.
- [9] Zhang X, Ai Z, Falong Jia A, et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(3): 747-753.
- [10] Zhang K, Liang J, Wang S, et al. BiOCl Sub-microcrystals induced by citric acid and their high photocatalytic activities[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(2): 793-803.
- [11] Pu F, Lu X, Xia Y, et al. Preparation of surface-sulfurized nanoflake-like BiOCl layered semiconductor films with interbedded S $^{2-}$ for enhanced photoelectrochemical performances[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(5): H269-H275.
- [12] Chen H, Yu X, Zhu Y, et al. Controlled synthesis of {001} facets-dominated dye-sensitized BiOCl with high photocatalytic efficiency under visible-light irradiation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18(8): 225-233.
- [13] Xiong J, Cheng G, Li G, et al. Well-crystallized square-like 2D BiOCl nanoplates: Mannitol-assisted hydrothermal synthesis and improved visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Rsc Advances*, 2011, 1(8): 1 542-1 553.
- [14] Yi J, Huang L, Wang H, et al. AgI/ TiO_2 nanobelts monolithic catalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 284(8): 207-215.
- [15] Yu D, Bai J, Liang H, et al. Fabrication of AgI- TiO_2 loaded on carbon nanofibers and its excellent recyclable and renewable performance in visible-light catalysis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2016, 420: 1-10.
- [16] Amornpitoksuk P, Suwanboon S. Photocatalytic degradation of dyes by AgBr/ Ag_3PO_4 , and the ecotoxicities of their degraded products[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(5): 711-719.
- [17] Zhu M, Chen P, Liu M. Graphene oxide enwrapped Ag/AgX (X = Br, Cl) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(6): 4 529-4 536.
- [18] Ye L, Liu J, Gong C, et al. Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX (X = Cl, Br) visible light photocatalysts: Surface plasmon resonance and z-scheme bridge[J]. *Acs Catalysis*, 2012, 8(2): 1 677-1 683.
- [19] Cao Y, Li Q, Xing Y, et al. In situ anion-exchange synthesis and photocatalytic activity of AgBr/ Ag_2O heterostructure[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 341: 190-195.
- [20] Lamba R, Umar A, Mehta S K, et al. Visible-light-driven photocatalytic properties of self assembled cauliflower-like AgCl/ZnO hierarchical nanostructures[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 408: 189-201.
- [21] Xu H, Xu Y, Li H, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic property of AgBr/ BiPO_4 heterojunction photocatalyst[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(12): 3 387-3 394.
- [22] Ma X, Ma Z, Liao T, et al. Preparation of $\text{BiVO}_4/\text{BiOCl}$ heterojunction photocatalyst by in-situ transformation method for norfloxacin photocatalytic degradation[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 702: 68-74.
- [23] Chen G, Zhu M, Wei X. Photocatalytic properties of attached BiOCl (001) nanosheets onto AgBr colloidal spheres toward MO and RhB degradation under an LED irradiation[J]. *Materials Letters*, 2018, 212: 182-185.
- [24] Gao Y, Wang L, Li Z, et al. Microwave-assisted synthesis of flower-like Ag-BiOCl nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2014, 136: 295-297.
- [25] Qi Y L, Zheng Y F, Yin H Y, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of AgBr on {001} facets exposed to BiOCl[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 712: 535-542.

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0123-06

水热共沉积 C/C 复合材料的 Ni 催化石墨化及性能研究

潘利敏¹, 欧阳海波^{1,2}, 刘 雪², 刘一军¹, 黄剑锋^{1,2}, 黄玲艳¹

(1. 蒙娜丽莎集团股份有限公司, 广东 佛山 528211; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用水热共沉积结合热处理技术制备出了含 Ni 颗粒的碳/碳(C/C)复合材料,并研究了热处理温度对 C/C 复合材料微观结构、力学性能及电学性能的影响规律.结果表明,随着热处理温度的升高,复合材料的基体碳由无定型的颗粒状向层状石墨转变,其石墨化度提高,复合材料中 Ni 的引入对基体具有催化石墨化作用.1 400 ℃热处理较 800 ℃热处理 C/C 复合材料的强度降低了 27%,模量提升了 15%,其断裂行为由假塑性断裂向脆性断裂转变.1 400 ℃热处理较 800 ℃热处理 C/C 复合材料的电阻率降低了 67.9%.石墨化度的提高增大了石墨微晶尺寸,降低了石墨层间距,减小了晶界的散射作用,从而提升了载流子浓度,有利于降低 C/C 复合材料的电阻率.

关键词:碳/碳复合材料;催化石墨化;力学性能;电阻率

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

Study on Ni catalytic graphitization and properties of C/C composites prepared by hydrothermal co-deposition

PAN Li-min¹, OUYANG Hai-bo^{1,2}, LIU Xue², LIU Yi-jun¹,
HUANG Jian-feng^{1,2}, HUANG Ling-yan¹

(1. Monalisa Group Co., Ltd., Foshan 528211, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Carbon/carbon (C/C) composites were prepared by hydrothermal co-deposition combined with heat treatment. The effect of heat treatment temperature on microstructure, mechanical and electrical properties of the C/C composites was studied. The matrix carbon of the C/C composites changed from amorphous to lamellar graphite structure with the increase of heat treatment temperature. The graphitization degree of C/C composites increased with increasing of heat treatment temperature, indicating that Ni particles in the matrix exhibited catalytic graphitization behavior. The bending strength of the C/C composites reduced by 27% and the modulus increased by 15%, while the resistivity of the C/C composites reduced by 67.9% with the increase heat treatment temperature from 800 ℃ to 1 400 ℃. The fracture behavior changed from the pseudo-plastic fracture to brittle fracture. It was attributed to

* 收稿日期:2018-05-24
基金项目:国家自然科学基金项目(51402177)
作者简介:潘利敏(1966—),男,江西景德镇人,高级工程师,研究方向:陶瓷基复合材料

the increase of graphite crystallite size and the decrease of the layer spacing resulting from the improvement of graphitization degree of the C/C composites. This microstructure was help to reduce the grain boundary scattering effect and then promote the carrier concentration, which was beneficial to decrease the resistivity of C/C composites.

Key words: carbon/carbon composites; catalytic graphitization; mechanical properties; resistivity

0 引言

随着我国经济的高速发展和国家对铁路行业的大力投入,高铁近几年得到了飞速的发展,成为我国铁路运输行业必不可少的重要组成,更成为我国“一带一路”战略的重要名片之一.受电弓滑板是高铁电力机车的灵魂部件,它将输电网上的电流传输给机车供电系统,维持电力机车正常运行^[1,2].高铁的快速运行中受电弓滑板承受高达 15 万安的工作电流、300 km/h 的高速滑动摩擦和离线电弧的烧损,长期暴露在自然环境下工作,服役条件严酷^[3,4].传统的石墨受电弓滑板材料难以满足高铁快速安全运行的更高要求.碳/碳(C/C)复合材料具有低密度、高比强度、优异的摩擦学性能而备受关注,成为高铁受电弓滑板极具潜力的候选材料之一^[5-8].然而,化学气相沉积制备的 C/C 复合材料石墨化度较低,其导电性和自润滑能力较差.石墨化度是碳材料最重要的结构参数之一,通过调整、控制 C/C 复合材料各组元的石墨化状态、程度,可以赋予 C/C 复合材料各异的性能^[9].石墨化是一种由非晶态向晶态转变的固相反应,这种转变阻力很大,容易形成亚稳态,使石墨化难以进行,C/C 复合材料的石墨化一般需要 1 800 °C 以上的高温才能实现^[10,11].催化石墨化是使碳材料结构发生重整的另一个有效方法,可以使碳材料的石墨化温度大幅度降低.在催化石墨化的过程中,碳能和催化剂形成固溶体,无序碳不断被溶入催化剂中,使有序结构的石墨晶体不断地从液相中析出,实现了碳材料的石墨化转变.Fe、Ni 和 Co 是最常见的具有催化石墨化能力的催化剂^[12-14].其中,Ni 以其优异的耐腐蚀性能成为 C/C 复合材料理想的催化石墨化材料.

基于此,本研究采用水热共沉积技术将 NiO 和生物质基体碳引入到 C/C 复合材料中,通过碳化和催化石墨化制备了 C/C 复合材料,研究了不同催化石墨化温度处理后的 C/C 复合材料的石墨化度、微观结构,探索了催化石墨化温度对复合材料力学和电导率的影响规律.本项目的研究可以为

C/C 复合材料的石墨化结构调控提供新的思路和理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

葡萄糖,CP,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇,CP,天津市富宇精细化工有限公司;六水合硝酸镍,CP,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;尿素,AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;碳纤维立体织物,密度 0.4 g/cm³,江苏天鸟高新技术股份有限公司.

1.2 水热共沉积工艺流程

将 20.0 g 的葡萄糖与 50 mL 的去离子水放入烧杯中搅拌均匀透明的溶液;加入 2.9 g 的硝酸镍和 3.0 g 的尿素配制前驱液;将裁剪好的碳纤维立体织物放入前驱液中浸泡,并在真空干燥箱抽真空 5~10 min;将充分浸泡后的碳纤维立体织物与前驱液放入微波水热反应釜中,水热沉积的工艺条件为温度 200 °C,保温时间 3 h;将水热后的 C/C 复合材料烘干、打磨后重复水热共沉积 5 次,密度达到 1.6 g/cm³;将经过多次沉积后的 C/C 复合材料试样分别在高温管式炉中进行 800 °C、1 000 °C、1 200 °C、1 400 °C 下的热处理.

1.3 测试与表征

(1)采用 X 射线衍射仪(D/Max-2200PC,日本 Rigaku)对样品晶体结构进行物相分析,衍射条件为 Cu α 辐射,步长为 0.02°,扫描速度为 5°/min,扫描范围为 10°~70°.

(2)采用显微共焦激光拉曼光谱仪(inVia,英国 Renishaw)对样品的碳材料结构进行分析,激光波长为 532 nm.

(3)采用扫描电子显微镜(Q45,美国 FEI)对样品的微观形貌进行表征,工作电压为 30 kV.

(4)采用万能力学试验机(INSTRON-3300,美国 INSTRON)对样品的抗弯强度进行测量,试样尺寸为 50 mm×10 mm×2 mm 的长条样品.

(5)采用四探针电阻率测试仪(RTS-8,广州四

探针科技有限公司)对样品的电阻率进行测量.样品的横截面积为 8 mm×4 mm,厚度为 2.5 mm.在每个样品上取十个点求取平均值的方法进行.

2 结果与讨论

2.1 C/C 复合材料的物相结构分析

图 1 是热处理温度为 800 ℃、1 000 ℃、1 200 ℃、1 400 ℃处理 C/C 复合材料的 XRD 图.从图 1 可以看出,在 26°附近的衍射峰为 C(002)晶面的衍射峰,在 45°的衍射峰为 Ni(001)晶面的衍射峰,可以推断 C/C 复合材料主要以碳为主物相,Ni 的含量较低.金属 Ni 的形成是由水热合成的 NiO 在高温下碳热还原反应形成.此外,C(002)晶面的衍射峰随着热处理温度的升高变得尖锐,峰宽变窄,说明随着热处理温度的升高 C/C 复合材料具有石墨化转变的趋势.通过 Sherrer 公式(1)可以计算出石墨微晶的平均晶粒尺寸 $L_{c(002)}$,计算结果见表 1 所示.

$$L_{c(002)} = \frac{\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

(1)

式(1)中: λ 为入射 X 射线波长, B 为衍射峰的积分宽度, θ 为衍射角.

从石墨微晶的平均晶粒尺寸变化趋势可以看出,随着热处理温度的升高,石墨微晶的平均晶粒尺寸增大.进一步说明了 C/C 复合材料的石墨化程度提升.

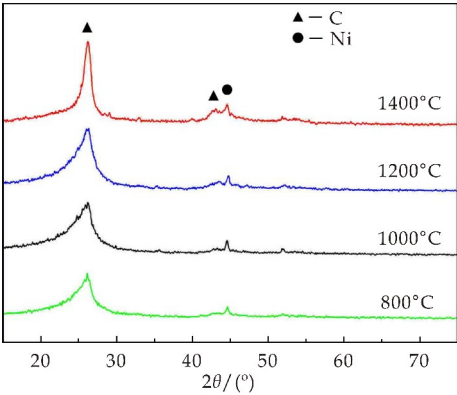


图 1 不同温度热处理后 C/C 复合材料样品的 XRD 图谱

表 1 C/C 复合材料的参数指标

样品编号	密度 /(g/cm ³)	$L_{c(002)}$ /nm	ID/IG
C/C-800	1.62	12	1.28
C/C-1000	1.61	18	1.09
C/C-1200	1.58	25	0.98
C/C-1400	1.57	38	0.81

采用激光共聚焦 Raman 光谱更深入的研究了

C/C 复合材料的结构,其结果如图 2 所示.图 2 中 1 350 cm^{-1} 处的峰为碳材料的 D 峰,表示发生于相同碳原子间的拉曼振动模式;1 580 cm^{-1} 处的峰为碳材料的 G 峰,表示不同层间碳原子之间的振动模式;D 峰和 G 峰的强度比 ID/IG 常被用来衡量碳材料的石墨化情况^[15,16]. ID/IG 值越小,说明碳材料的石墨化度越高;反之,说明碳材料的无序度较高.从图 2 可以看出,随着反应温度的增大 C/C 复合材料的 D 峰与 G 峰之间的高度差由 D 峰高逐渐向 G 峰高转变,意味着 ID/IG 值逐渐变小.为了更准确的说明石墨化度的变化趋势,我们每个样品取了 5 个点进行了 Raman 分析,其 ID/IG 平均值见表 1.随着温度的升高 ID/IG 值从 1.32 逐渐降低到了 0.81,Ni 的催化石墨化效果随热处理温度的升高而提升.

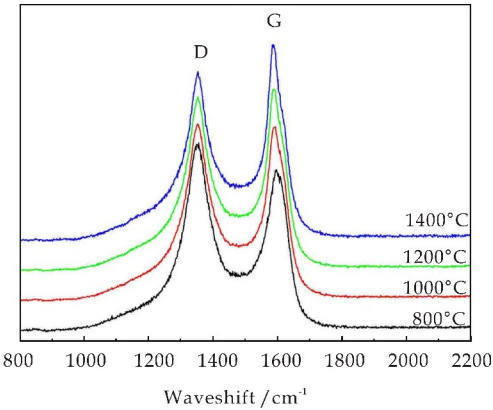


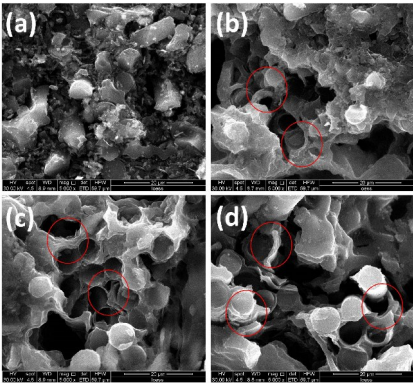
图 2 不同温度热处理后 C/C 复合材料样品的 Raman 图谱

2.2 C/C 复合材料的微观结构分析

图 3 为不同温度热处理的 C/C 复合材料断面微观形貌图.当温度为 800 ℃时(图 3(a)),纤维之间的基体碳以颗粒状结构填充,结构较为松散.随着温度的升高,基体碳的结构由颗粒状向层状结构转变,如图 3 中红圈标出的位置;当热处理温度升高至 1 000 ℃时(图 3(b)),层状结构的数量和占比相对较低,依然存在颗粒状结构,但是颗粒状基体由松散向致密转变;当温度提升到 1 200 ℃时(图 3(c)),颗粒状结构基本消失,同时基体碳也变得致密,层状结构的比例也大幅提升;当温度提升到 1 400 ℃时(图 3(d)),基体碳致密,层状结构碳的厚度增大.

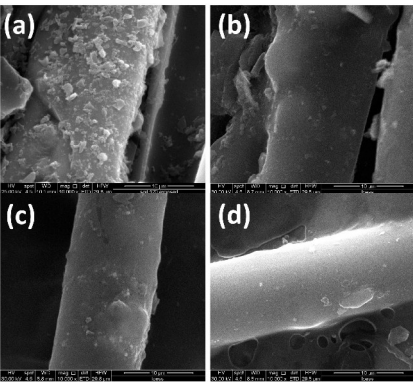
结合前面的 C/C 复合材料的物相结构分析,可以推测颗粒状的基体碳为水热共沉积得到的无定型的碳,在催化石墨化过程中与 Ni 形成过饱和固溶体,不断地析出,形成了层状结构的碳,而且随

着温度的升高,催化效率提升,析出石墨化结构的层状碳的厚度增大.



(a)800 ℃ (b)1 000 ℃ (c)1 200 ℃ (d)1 400 ℃
图 3 不同温度热处理的 C/C 复合
材料断面微观形貌图

为了进一步分析不同温度热处理后的 C/C 复合材料基体碳的微观结构转变,选取了纤维表面碳材料进行观察,如图 4 所示. 当温度为 800 ℃ 时(图 4(a)),纤维表面的基体碳为细小的颗粒,尺寸约为 1~2 μm;随着温度的升高,基体碳颗粒状向层状结构转变. 当热处理温度升高至 1 000 ℃ 时(图 4(b)),依然存在颗粒状结构,但是颗粒的数量显著减少,且由富集在纤维表面的碳颗粒转变为镶嵌在基体碳内. 当温度提升到 1 200 ℃ 时(图 4(c)),颗粒状结构基本消失,纤维表面变得光滑. 当温度提升到 1 400 ℃ 时(图 4(d)),基体碳致密,纤维表面颗粒状基体碳消失,纤维表面光滑. 纤维表面微观结构的分析与 C/C 复合材料的断面结构分析基本是相符的,也进一步证实了 Ni 的催化石墨化使得碳材料的结构由无定型的颗粒状向致密的层状结构转变.



(a)800 ℃ (b)1 000 ℃ (c)1 200 ℃ (d)1 400 ℃
图 4 不同温度热处理的 C/C 复合
材料纤维表面微观形貌图

2.3 C/C 复合材料的力学性能

表 2 为不同温度热处理的 C/C 复合材料的力学性能. 由表 2 可以看出,800 ℃ 热处理得到的 C/C 复合材料具有相对较高的抗弯强度和弯曲应变,而 1 400 ℃ 热处理后的 C/C 复合材料具有较高的弯曲模量. 随着热处理温度的升高,C/C 复合材料的力学性能逐渐降低,弯曲应变逐渐减小,弯曲模量逐渐增大. 分析其原因可能是: Ni 在催化石墨化过程中使得 C/C 复合材料中碳材料的有序性提高,水热沉积的基体碳由非晶碳向石墨化碳转变中碳原子的结构重排,使得基体碳内的空隙缺陷增多使得抗弯强度和弯曲应变减小,但是结构重排后的石墨化碳更有利于提升复合材料的弯曲模量.

表 2 不同温度热处理的 C/C 复合
材料的力学性能

样品编号	弯曲强度 /MPa	应变 /%	弯曲模量 /GPa
C/C-800	153	0.78	19.7
C/C-1000	124	0.62	20.1
C/C-1200	116	0.54	21.5
C/C-1400	108	0.48	22.7

图 5 为不同温度热处理的 C/C 复合材料的弯曲强度-位移曲线. 从图 5 可以看出,800 ℃、1 000 ℃、1 200 ℃ 热处理得到的 C/C 复合材料呈现出典型的假塑性断裂特征,在位移为 0~0.4 mm 的区间内为弹性变形阶段,0.4~1.5 mm 为典型的纤维拔出特征. 1 400 ℃ 热处理得到的 C/C 复合材料弯曲强度-位移曲线为典型的脆性断裂特征.

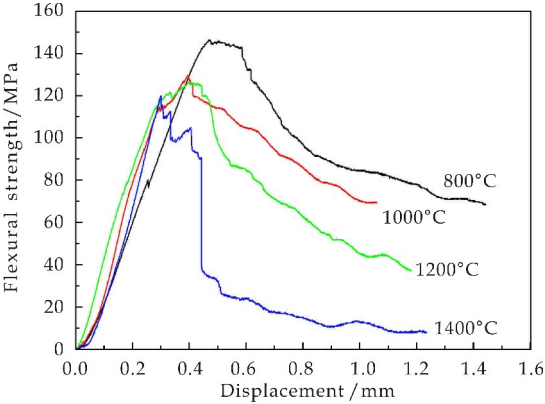
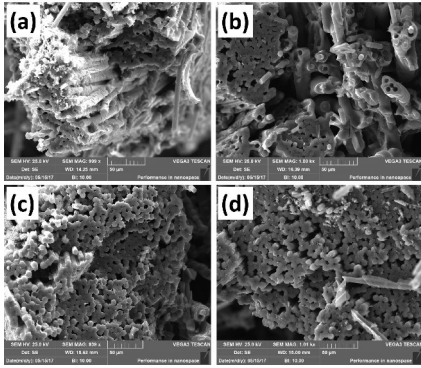


图 5 不同温度热处理的 C/C 复合材料
的弯曲强度-位移曲线

800 ℃ 热处理 C/C 复合材料的断口微观形貌如图 6(a)所示,可以发现明显的纤维拔出现象,纤维表面较为粗糙,可以推测纤维与基体的结合主要是物理结合,结合强度较弱;1 000 ℃ 热处理 C/C 复合材料的断口微观形貌如图 6(b)所示,可以发现纤维拔出现象,但拔出数量相对较少,拔出纤维表面较为光滑;1 200 ℃ 热处理 C/C 复合材料的断口微观形貌如图 6(c)所示,几乎没有发现纤维拔

出现现象,但断口呈现台阶状,说明纤维与基体的结合较强,裂纹的扩展主要以裂纹偏转为主;1 400 ℃热处理 C/C 复合材料的断口微观形貌如图 6(d)所示,没有发现纤维拔出现象,断口整齐,呈现出典型的脆性断裂特征。



(a)800 ℃ (b)1 000 ℃ (c)1 200 ℃ (d)1 400 ℃

图 6 不同温度热处理的 C/C 复合材料断口微观形貌图

2.4 C/C 复合材料的电学性能

图 7 为不同温度热处理 C/C 复合材料样品的电阻率变化趋势图。从图 7 可以发现,随着热处理温度的提升,C/C 复合材料的电阻率逐渐降低,而且电阻率测试结果的波动性减小,稳定性提升。当热处理温度为 800 ℃时,复合材料的电阻率为 $53 \times 10^{-6} \cdot \Omega \cdot \text{m}$,当热处理温度提高到 1 000 ℃、1 200 ℃、1 400 ℃时,电阻率分别降低了 31.9%、56.2%、67.9%。C/C 复合材料的石墨化对电阻率的影响如图 8 所示。从图 8 可以看出,随着 ID/IG 值的升高电阻率也提升,也就是说随着石墨化度的降低复合材料的电阻率也提高了。

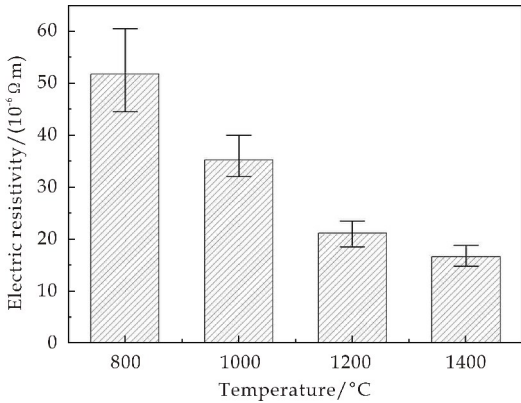


图 7 不同温度热处理的 C/C 复合材料电阻率

碳材料的导电状态可以用能带模型来解释。根据能带模型,从无数微小石墨晶体构成的多晶石墨到无定形碳,其电阻率与温度的关系可用公式(2)表达^[17]:

$$\rho = \frac{\alpha T + \beta + \gamma(T)}{r + e^{-\Delta E/2KT}} \quad (2)$$

式(2)中: ρ ,电阻率; αT ,因晶格振动而产生的紊乱; β ,晶界的紊乱; $\gamma(T)$,接触电阻的部分; r ,一

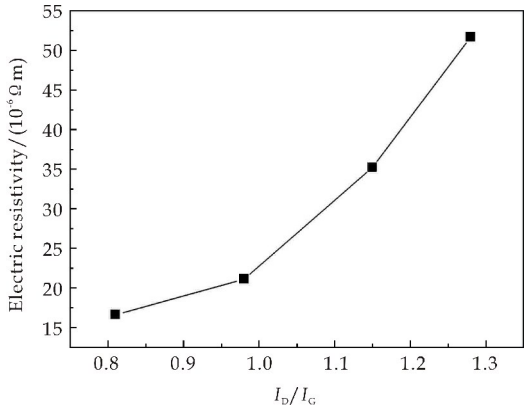


图 8 C/C 复合材料石墨化度与电阻率变化图

定数量的游离空穴; ΔE ,禁带宽度; T ,绝对温度; K ,玻尔兹曼常数。

当温度不变时,碳材料的电阻率主要与晶界的散射作用 β ,载流子浓度 $e^{-\Delta E/2KT}$ 两个变量有关。在石墨化过程中,随着石墨化度的升高,微晶尺寸如 $L_{c(002)}$ 增大(如表 1 所示),晶界的散射作用减弱, β 项减小,有利于降低材料的电阻率。禁带宽度 ΔE 的大小与层间距相关,随 $d_{(002)}$ 的减小而减小。在石墨化过程中无定形炭向石墨结构转变,随着 $d_{(002)}$ 的变小, ΔE 变小, $e^{-\Delta E/2KT}$ 项变大,载流子浓度增大,电阻率降低。

3 结论

采用水热共沉积技术将 Ni 源引入到 C/C 复合材料中,研究了热处理温度对 Ni 催化石墨化 C/C 复合材料对微观结构、力学性能及电学性能的影响规律,得到以下结论:

(1)随着热处理温度的升高,C/C 复合材料的基体碳由无定型的颗粒状向层状石墨转变,石墨化度提高,晶面间距减小。

(2)C/C 复合材料石墨化度的提高导致了复合材料中碳原子的结构发生重排,复合材料的密度略有降低,1 400 ℃热处理较 800 ℃热处理 C/C 复合材料的强度降低了 27%,模量提升了 15%,其断裂行为由假塑性断裂向脆性断裂转变。

(3)C/C 复合材料石墨化度的提高有利于降低其电阻率,1 400 ℃热处理较 800 ℃热处理 C/C 复合材料的电阻率降低了 67.9%,主要是由于石墨化度的提高增大了石墨微晶尺寸,降低了石墨层间距,减小了晶界的散射作用,提升了载流子浓度,有利于降低 C/C 复合材料的电阻率。

参考文献

[1] S Bruni, G Bucca, M Carnevale, et al. Pantograph-catenary interaction; Recent achievements and future research challenges[J]. International Journal of Rail Transportation, 2017, 6: 57-82.
[2] H J Yang, G X Chen, G Q Gao, et al. Experimental re-

- search on the friction and wear properties of a contact strip of a pantograph-catenary system at the sliding speed of 350 km/h with electric current[J]. *Wear*, 2015, 332-333:91-95.
- [3] 靳军明. 受电弓滑板异常磨损分析[J]. 石家庄铁路职业技术学院学报, 2017, 16(4): 57-59.
- [4] 符学龙, 嵇正波. Cu/Ti₃SiC₂ 受电弓滑板的应用研究进展[J]. 电子技术与软件工程, 2015(2): 129-130.
- [5] 久田保喜雄, 彭惠民. 耐磨 C/C 复合材料滑板及烧结合金滑板的开发[J]. 国外机车车辆工艺, 2017(2): 29-32.
- [6] J Yin, H Zhang, C Tan, et al. Effect of heat treatment temperature on sliding wear behaviour of C/C-Cu composites under electric current[J]. *Wear*, 2017, 312:91-95.
- [7] J Yin, H Zhang, X Xiong, et al. Influence of applied load on wear behavior of C/C-Cu composites under electric current[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27:192-196.
- [8] G Kou, L Guo, Z Li, et al. Microstructure and flexural properties of C/C-Cu composites strengthened with in-situ grown carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694:1 054-1 060.
- [9] 肖绍懿, 刘洪波, 陈鸷飞, 等. 催化剂种类对 C/C 复合材料结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1 797-1 803.
- [10] 吴小军, 乔生儒, 程 文, 等. 高温处理过程 C/C 复合材料微结构演变规律[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(3): 405-410.
- [11] 徐惠娟, 熊 翔, 张红波, 等. 不同热处理温度下炭/炭复合材料的制动摩擦性能[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 991-995.
- [12] J Tang, T Wang, X Sun, et al. Effect of transition metal on catalytic graphitization of ordered mesoporous carbon and Pt/metal oxide synergistic electrocatalytic performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 177:105-112.
- [13] 王丽杰, 孙 飞, 刘冬冬, 等. FeCl₃ 对准东煤基多孔碳孔隙结构与石墨化协同调控[J]. 工程热物理学报, 2017, 38(8): 1 777-1 783.
- [14] D Zhai, H Du, B Li, et al. Porous graphitic carbons prepared by combining chemical activation with catalytic graphitization[J]. *Carbon*, 2011, 49:725-729.
- [15] C Y Li, K Z Li, H J Li, et al. Microstructure and thermal conductivity of carbon/carbon composites containing zirconium carbide[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(21): 7 568-7 573.
- [16] C Guizani, K Haddad, L Limousy, et al. New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis[J]. *Carbon*, 2017, 119:519-521.
- [17] 张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 等. C/C 复合材料石墨化度与导电性能的关系[J]. 新型炭材料, 2011, 16(2): 45-48.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 97 页)

参考文献

- [1] Yuan Haoran, Fan Honggang, Shan Rui, et al. Study of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene at various ratios[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 157(1): 517-526.
- [2] Thiago H S Maia, Nelson M L, Cesar A G B, et al. Polyethylene cellulose nanofibrils nanocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 173(10): 50-56.
- [3] Sergei L, Petr B, Elena K, et al. The effect of graphite nanoplates on the thermal degradation and combustion of polyethylene[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128(11): 275-280.
- [4] Regine B, Uwe G, Udo W, et al. Process-induced morphology and mechanical properties of high-density polyethylene[J]. *Polymer*, 2018, 136(1): 179-186.
- [5] Nolene B, Rasike D, Tim H, et al. Identifying mechanically induced chemical changes to vintage grade high density polyethylene pipes during squeeze-off[J]. *Polymer Testing*, 2018, 65(1): 242-248.
- [6] Petra A, Hana K, Jana R K. Health safety issues of synthetic food colorants[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015, 73(3): 914-922.
- [7] Ramendra S P, Charu S. A comprehensive study of eco-friendly natural pigment and its applications[J]. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 2018, 13(3): 22-26.
- [8] Iramaia A N N, Marina G P, Bruno N P, et al. Genipin: A natural blue pigment for food and health purposes[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 67(9): 217-279.
- [9] Boo H O, Hwang S J, Bae C S, et al. Extraction and characterization of some natural plant pigments[J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 40(11): 129-135.
- [10] Pangestuti R, Kim S K. Biological activities and health benefit effects of natural pigments derived from marine algae[J]. *Journal of Functional Foods*, 2011, 3(4): 255-266.
- [11] Palaniselvam K, Mashitah M Y, Narasimha R P, et al. Evaluation of in-vitro antioxidant and antibacterial properties of commelina nudiflora L. extracts prepared by different polar solvents[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2015, 22(3): 293-301.
- [12] 施高翔, 邵 菁, 汪天明, 等. 黄芩及其有效成分抗菌作用新进展[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(19): 3 713-3 718.
- [13] You Jingyan, Gao Shiqian, Jin Haiyan, et al. On-line continuous flow ultrasonic extraction coupled with high performance liquid chromatographic separation for determination of the flavonoids from root of *Scutellaria baicalensis* Georgi [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(12): 1 875-1 881.
- [14] Gregorio P, Jalal U, Matteo S, et al. Studying the effects of natural extracts with metabolomics: A longitudinal study on the supplementation of healthy rats with *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2017, 140(6): 62-70.
- [15] Zhang Dalei, Li Xiunan, Hao Dongxia, et al. Systematic purification of polydatin, resveratrol and anthraglycoside B from *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66(2): 329-339.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0129-05

影响芹菜植物空心胶囊薄膜力学性能的因素研究

盛文盼, 杨立军*, 刘楠, 王志龙

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以廉价的芹菜纤维、淀粉为主要原料,加一定量的甘油、卡拉胶/魔芋粉制备出了芹菜植物空心胶囊浆料,并通过流延法将该浆料成型出薄膜.采用单因素实验分别考察了各因素对薄膜抗拉强度、断裂伸长率的影响,还采用正交试验考察了最佳原料配比.结果表明:当芹菜纤维含量为 3.5%,芹菜纤维的打浆度为 28 °SR,芹菜纤维的滤水率为 35%,淀粉含量为 16%,甘油含量为 8%,卡拉胶/魔芋粉含量为 0.5%时,胶囊薄膜拥有在各自单因素实验中优异的抗拉强度和断裂伸长率.正交试验得出的最佳原料配比为芹菜纤维含量 3.5%、淀粉含量 16%、甘油含量 10%、卡拉胶/魔芋粉 0.5%,在此条件下制备的胶囊薄膜的抗拉强度为 5.36 MPa,断裂伸长率为 44.60%.

关键词:芹菜纤维; 植物空心胶囊; 单因素实验; 正交试验

中图分类号:TS255.1 **文献标志码:**A

Study on factors affecting the mechanical properties of celery hollow capsule film

SHENG Wen-pan, YANG Li-jun*, LIU Nan, WANG Zhi-long

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper used cheap celery fiber, starch, glycerin, carrageenan and konjac flour as raw materials to prepare celery plant hollow capsule film. In the experiment, the slurry was made into thin films by tape casting. The effects of various factors on the tensile strength and the elongation at break of the film were investigated by single factor experiments, and the optimum raw material ratio was investigated by orthogonal test. The results show that: When the celery fiber content is 3.5%, when the beating degree of celery fiber is 28 °SR, the filtration rate of celery fiber is 35%, the content of starch is 16%, glycerol content is 8%, and carrageenan and konjac powder content is 0.5%, the capsule film had excellent tensile strength and rupture elongation in its single factor experiments. The optimum raw material ratio is 3.5% of celery fiber, 16% of starch, 10% of glycerol and 0.5% of carrageenan / konjac powder by orthogonal test. The tensile strength of the capsule film prepared under this condition is 5.36 MPa, and the elongation at break is 44.60%.

Key words: celery fiber; plant hollow capsule; single factor experiment; orthogonal test

* 收稿日期:2018-04-28

基金项目:咸阳市科技计划项目(2017k02-26)

作者简介:盛文盼(1994—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:农产品绿色环保深加工技术

通讯作者:杨立军(1974—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:农产品绿色环保深加工技术,595745260@qq.com

0 引言

现有的空心胶囊多数采用动物明胶为主要原料^[1-5],动物明胶在生产过程中会产生大量异味,并且耗费大量的水资源,其对空气与水资源都产生较严重的污染.同时,由于明胶胶囊易于滋生微生物,易吸潮,环境湿度大而易于发生粘结等问题使得其应用面积受限^[6].更甚之,近年来一些不法企业和人员采用劣质、变质或代用的牲畜皮、骨加工医用明胶,已经严重危害到医药安全,使人们对医药产生信任危机.因此,研发一种安全可靠的新材料胶囊成为形势所趋.

目前已有多种植物胶囊的应用报道.美国辉瑞公司胶囊部^[7](Capsugel)率先开发上市全球第一种非明胶胶囊——Vcaps.其主要原料为来自植物的羟丙基甲基纤维素(HPMC).羟丙基甲基纤维素价格便宜,但以其为主要原料制备空心胶囊的生产过程中胶液水料比较大,除水困难,而且胶液糊丝较长,成型难度大;法国 Capsugel 胶囊公司推出以普鲁兰糖为原料的植物胶囊新产品 NPcaps,这种胶囊不仅具有水溶性好而且无色无味,可在人体消化道内完全生物降解.但是由于普鲁兰多糖价格昂贵,难以在国内推广.

芹菜植物空心胶囊能够有效避免明胶作为胶囊主要原料的弊端,又能显著降低当前市场植物胶囊的成本.芹菜凭借优异的药用价值^[8,9],用其作为原料制备的芹菜植物空心胶囊适合更多人群食用,且有着安全性高,无动物性传染病的隐患,物化性质稳定等优点,拥有广阔的发展前景.

1 实验部分

1.1 实验材料

芹菜湿纤维,陕西科技大学机电工程学院实验室自制;马铃薯淀粉,漯河市恒瑞化工有限公司;甘油,阳江市白云香化有限公司;卡拉胶,琼海市长坡琼青琼脂厂;魔芋粉,亳州宝丰生物科技有限公司;亚克力玻璃板,上海锦淳五金机电有限公司.

1.2 实验设备

Y80M1-4 型瓦利打浆机,西安泰富西玛电机有限公司;电子天平,余姚纪铭称重校验设备有限公司;HH-2 数显恒温水浴锅,朗越仪器制造有限公司;HH-B11-600-BS-II 电热恒温培养箱,上海跃进医疗器械有限公司;AI-7000-NGD 伺服控制高低温拉力试验机,高铁科技股份有限公司;红外线

快速水分测定仪,昆山鹭工精密仪器有限公司;120 目标检测筛,浙江省上虞市大亨桥化验仪器厂.

1.3 实验方法

1.3.1 芹菜植物空心胶囊薄膜的制备

通过瓦利打浆机对去根的新鲜芹菜进行打浆处理,得到不同打浆度的芹菜原浆,对该芹菜原浆滤掉相应的水分,得到芹菜湿纤维.将芹菜湿纤维在水浴锅中预热至 45℃;将马铃薯淀粉倒入常温纯化水中,置于 75℃ 水浴锅中不断搅拌直至淀粉充分糊化得到马铃薯淀粉糊化液;卡拉胶、魔芋粉按 1:1 比例^[10]配置复配液并在 75℃ 的水浴锅中不断搅拌,直至呈半透明胶状;将预热后的芹菜湿纤维、卡拉胶/魔芋粉复配液、甘油倒入马铃薯淀粉糊化液中,提高转速,保温充分搅拌,得到芹菜胶囊浆料;利用流延法对芹菜胶囊浆料在亚克力玻璃板^[11]上成型,在 80℃ 干燥箱中干燥一定时间得到含水量相同的胶囊薄膜.

1.3.2 芹菜植物空心胶囊薄膜的处理与检测

将芹菜植物空心胶囊薄膜剪裁成 15 mm×40 mm 的膜条,在 25℃、湿度为 40% 时,用 AI-7000-NGD 伺服控制高低温拉力试验机在拉伸速率为 4 mm/min 条件下测定膜条抗拉强度和断裂延伸率,取各指标 3 次测量的平均值.

以上 1.3.1 和 1.3.2 所述的具体实验流程如图 1 所示.

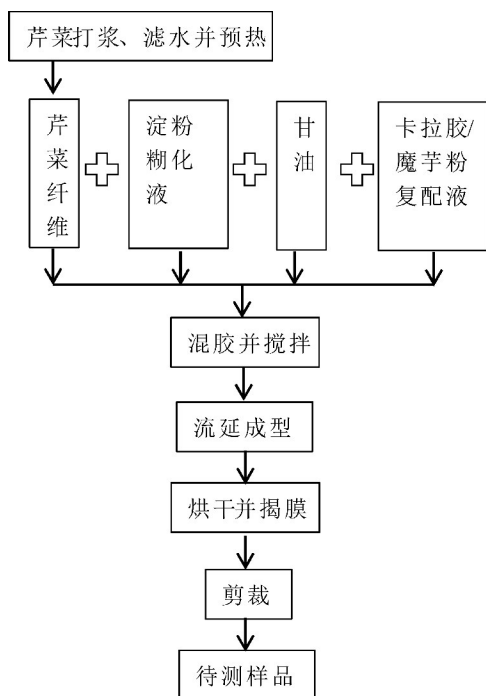


图 1 实验流程

1.3.3 单因素实验设计

分别称取一定量的芹菜纤维、淀粉、甘油、卡拉胶、魔芋粉,按照表 1 设计单因素实验.

表 1 单因素实验设计

水平	芹菜纤维 含量/%	打浆度 (°SR)	滤水率 /%	淀粉含量 /%	甘油 含量 /%	卡拉胶 /魔芋粉 含量/%
水平 1	2.5	15	15	12	0	0
水平 2	3	25	25	14	4	0.5
水平 3	3.5	35	35	16	8	1
水平 4	4	45	45	18	12	1.5
水平 5	4.5	55	55	20	16	2

1.3.4 正交试验设计

控制包括打浆度、滤水率等在内各项工艺不变,以各项原料即芹菜纤维含量、淀粉含量、甘油含量、卡拉胶/魔芋粉含量为变量,选择四因素三水平正交表,利用综合评分法对抗拉强度、断裂伸长率两指标进行加权评分,即取总评分为 5 分,按重要程度使抗拉强度占 3 分,断裂伸长率占 2 分,各项数据乘以对应分值后相加得到总评分.正交试验设计如表 2 所示.

表 2 正交试验设计

水平	因素			
	纤维含量 A /%	淀粉含量 B /%	甘油含量 C /%	卡拉胶/魔芋 粉含量 D/%
1	3	16	8	0
2	3.5	18	10	0.5
3	4	20	12	1

2 结果与讨论

2.1 芹菜纤维含量对胶囊薄膜力学性能的影响

本文所述芹菜纤维含量是指芹菜原浆绝干后的质量,并通过比例关系计算出对应芹菜湿纤维的质量.保持打浆度 25 °SR、滤水率 35%、淀粉含量 14%、甘油含量 8%、卡拉胶/魔芋粉含量 0.5% 恒定及其他工艺相同,分别取芹菜纤维含量为 2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%,按照 1.3.1 的实验方法制备胶囊薄膜.

芹菜纤维含量对胶囊薄膜力学性能的影响如图 2 所示.图 2 表明,随着纤维含量的增加,胶囊薄膜的抗拉强度和断裂伸长率随之增加,当纤维含量为 3.5% 时,胶囊薄膜的抗拉强度和断裂伸长率达到峰值,随后随着纤维含量的增加,抗拉强度和断裂伸长率逐渐下降.这可能是由于随着纤维含量的增加,纤维之间相互绞结^[12]形成“骨架”,马铃薯淀粉充分粘结填充其中,多糖大分子与纤维之间的粘结作用,以及淀粉分子间的相互作用使得抗拉强度和断裂伸长率增大.但随着纤维含量继续增加,纤维可能无法充分舒展,以团聚小块形式存在,导致纤维与纤维之间的绞结作用以及纤维与淀粉之间

粘结作用,淀粉分子间的相互作用无法充分发挥,故而导致抗拉强度和断裂伸长率下降.

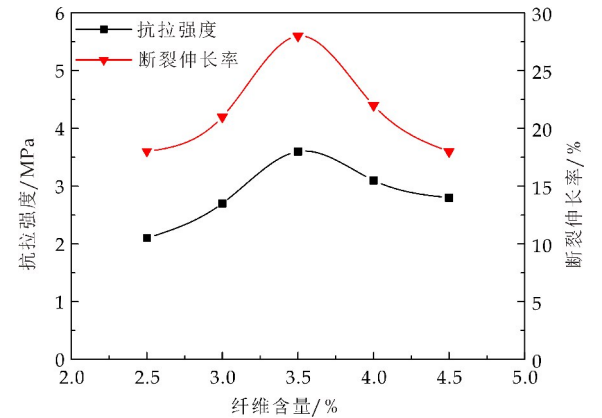


图 2 纤维含量对胶囊薄膜力学性能的影响

2.2 芹菜纤维的打浆度对胶囊薄膜力学性能的影响

保持芹菜纤维含量 3.5%、滤水率 35%、淀粉含量 14%、甘油含量 8%、卡拉胶/魔芋粉含量 0.5% 恒定及其他工艺条件相同,分别取打浆度为 15 °SR、25 °SR、35 °SR、45 °SR、55 °SR 的芹菜原浆,按照 1.3.1 的实验方法制备胶囊薄膜.

打浆度对胶囊薄膜力学性能的影响如图 3 所示.图 3 表明,随着打浆度的提高,抗拉强度和断裂伸长率随之增强,在打浆度为 28 °SR 时达到峰值,随后逐渐下降.这可能是由于当打浆度低时,纤维未被充分打散,纤维以团聚小块形式与淀粉及其他配料混合,导致抗拉强度和断裂伸长率低.随着打浆度的提高,团聚小块被充分分离,纤维表面由于摩擦而使纤维内部的原纤甚至微原纤松散,使纤维的比表面增大,纤维与纤维间的接触面积增大,同时,纤维表面暴露的羟基数量增加,使得相邻羟基间的氢键数量增多,这使得力学性能增大.但随着打浆度的持续增大,长条的纤维被切断成细小部分,导致纤维间的相互作用和纤维与淀粉的结合作用受到影响,这导致抗拉强度和断裂伸长率下降.

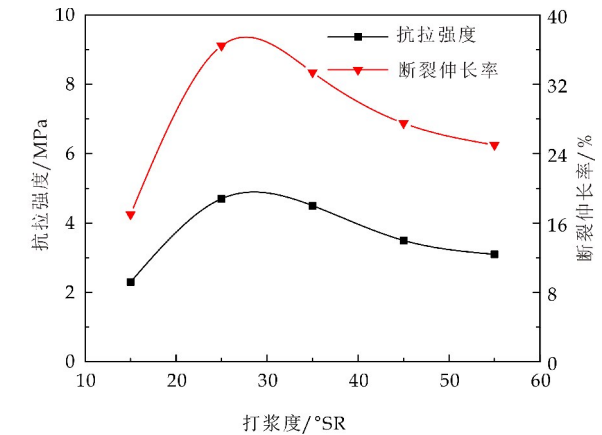


图 3 打浆度对胶囊薄膜力学性能的影响

2.3 芹菜纤维的滤水率对胶囊薄膜力学性能的影响

对芹菜原浆进行滤水,使用 120 目标准检测筛进行滤水处理.保持芹菜纤维含量 3.5%、打浆度 25 °SR、淀粉含量 14%、甘油含量 8%、卡拉胶/魔芋粉含量 0.5% 恒定及其他工艺条件相同,分别取芹菜浆滤水率为 15%、25%、35%、45%、55%,按照 1.3.1 的实验方法制备胶囊薄膜.

滤水率对胶囊薄膜力学性能的影响如图 4 所示.图 4 表明,随着滤水率的增大,胶囊薄膜的断裂伸长率迅速减小,抗拉强度先增大后减小,并在滤水率为 35% 时达到峰值.这可能是由于当滤水率低时,芹菜原浆中有较多的水分,水分与配方中甘油等吸水性增塑剂结合^[13],使得胶囊薄膜的断裂伸长率增大,但水分的存在同样使得纤维间的接触面积及纤维与淀粉之间粘结作用减弱,使得抗拉强度不足.随着滤水率的提高,这种纤维间的相互作用和纤维与淀粉的粘结作用得到增强,进而使得抗拉强度增大.随着滤水率的进一步增大,甘油等增塑剂与水分结合的可能性进一步减小,使得断裂伸长率迅速减小,水分的大量损失使得纤维未得到充分舒展,纤维与淀粉间的粘结作用不充分,从而导致抗拉强度下降.

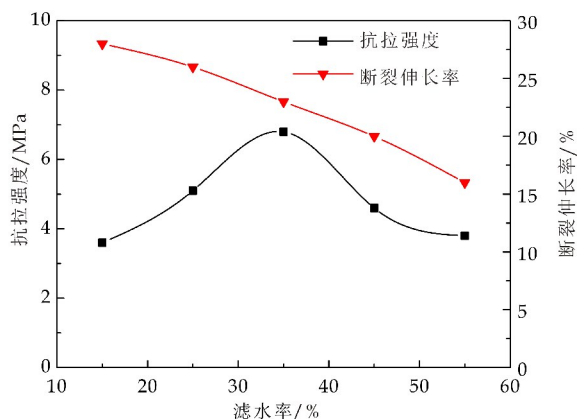


图 4 滤水率对胶囊薄膜力学性能的影响

2.4 淀粉含量对胶囊薄膜力学性能的影响

保持芹菜纤维含量 3.5%、打浆度 25 °SR、滤水率 35%、甘油含量 8%、卡拉胶/魔芋粉含量 0.5% 恒定及其他工艺条件相同,分别取淀粉含量为 12%、14%、16%、18%、20%,按照 1.3.1 的实验方法制备胶囊薄膜.

淀粉对胶囊薄膜力学性能的影响如图 5 所示.图 5 表明,随着淀粉含量的增大,胶囊薄膜力学性能不断提高,这是由于随着淀粉含量的增加,淀粉糊的凝胶性增强,冷稳定性基本不变^[14],这导致胶囊薄膜力学性能得到增强.但淀粉含量不宜过多,这会导致胶囊薄膜黏度过大,厚度较厚,影响后续

实验,综合评判选取淀粉含量为 16%~18% 适宜.

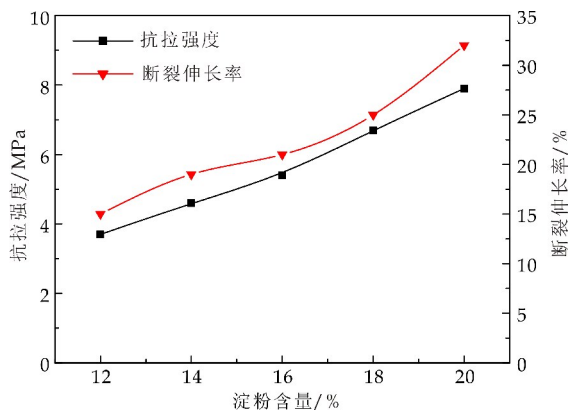


图 5 淀粉含量对胶囊薄膜力学性能的影响

2.5 甘油含量对胶囊薄膜力学性能的影响

保持芹菜纤维含量 3.5%、打浆度 25 °SR、滤水率 35%、淀粉含量 16%、卡拉胶/魔芋粉含量 0.5% 恒定及其他工艺条件相同,分别取甘油含量为 0%、4%、8%、12%、16%,按照 1.3.1 的实验方法制备胶囊薄膜.

甘油含量对胶囊薄膜力学性能的影响如图 6 所示.图 6 表明,随着甘油含量的增大,胶囊薄膜的抗拉强度先增大后逐渐减小,这可能是由于甘油含量较小时,胶囊薄膜难以成型,同时甘油的吸水性即甘油与浆料中的水分结合得不到充分施展.随着甘油含量增大,由于甘油属于多元醇,多元醇小分子吸附到淀粉颗粒表面,并且易与淀粉形成氢键,这使得抗拉强度增大.但甘油含量过大时,甘油扩散到淀粉分子内部,破坏其氢键作用,使得淀粉分子间作用力减小,也使得抗拉强度降低;甘油含量的增大使得胶囊薄膜的断裂伸长率不断增大,在 12% 出现拐点,此后断裂伸长率下降,这可能是由于甘油对卡拉胶/魔芋粉的复配具有拮抗作用^[15],使得断裂伸长率小幅度下降.由于浆料要考虑其整体力学性能,故而甘油含量在 8%~12% 之间较合适.

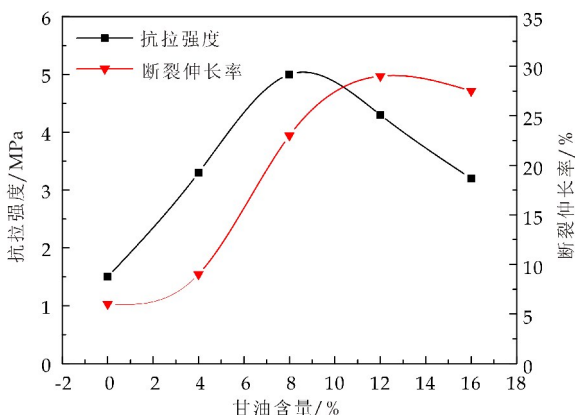


图 6 甘油含量对胶囊薄膜力学性能的影响

2.6 卡拉胶/魔芋粉含量对胶囊薄膜力学性能的影响

由于卡拉胶与魔芋粉需按照 1 : 1 的比例溶于水配置复配液,故而所述卡拉胶/魔芋粉含量是指卡拉胶、魔芋粉按照 1 : 1 比例混合时的总量.保持芹菜纤维含量 3.5%、打浆度 25 °SR、滤水率 35%、淀粉含量 16%、甘油含量 8% 恒定及其他工艺条件相同,分别取卡拉胶/魔芋粉含量为 0%、0.5%、1%、1.5%、2%,按照 1.3.1 的实验方法制备胶囊薄膜.

卡拉胶/魔芋粉含量对胶囊薄膜力学性能的影响如图 7 所示.图 7 表明,随着卡拉胶/魔芋粉含量的增加,胶囊薄膜的抗拉强度和断裂伸长率均得到提高,这是由于在卡拉胶/魔芋粉复配体系中,魔芋粉中的魔芋葡甘聚糖表现为自缠绕^[15,16],与同体系的卡拉胶形成所谓的互穿网状结构,从而使协同作用增大,也使得力学性能增强.但随着卡拉胶/魔芋粉含量继续增加,胶囊薄膜的力学性能反而下降,这主要是由于甘油的存在降低了卡拉胶/魔芋粉的相互协同胶凝作用^[17].

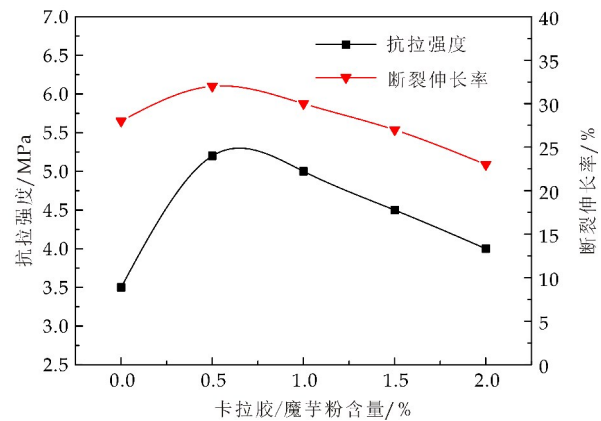


图 7 卡拉胶/魔芋粉含量对胶囊薄膜力学性能的影响

2.7 正交试验结果分析

正交试验结果如表 3 所示.由表 3 可知,A 因素的极差最大,即芹菜纤维对实验结果的影响最大.对实验结果影响的主次顺序为 A>B>C>D,即主次顺序依次为芹菜纤维、淀粉、甘油、卡拉胶/魔芋粉.最佳原料配比为:A₂B₁C₂D₂,即芹菜纤维含量 3.5%、淀粉含量 16%、甘油含量 10%、卡拉胶/魔芋粉 0.5%.由于最佳原料配比不在九组正交试验中,故进行验证实验.

验证实验结果如表 4 所示.由表 4 可知,最佳原料配比下的抗拉强度为 5.36 MPa,断裂伸长率为 44.60%,达到期望预期结果.这与正交试验中最优的第四组相比性能更优,可能的原因是相比正

交第四组试验,验证实验的卡拉胶/魔芋粉含量更低,甘油与其发生拮抗作用更小而导致力学性能增强.

表 3 正交试验结果

编号	水平				抗拉强度 /MPa	断裂伸长率 /%	综合评分
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	3.30	15.90	41.70
2	1	2	2	2	3.71	25.70	62.53
3	1	3	3	3	6.13	4.40	27.19
4	2	1	2	3	4.22	41.48	95.62
5	2	2	3	1	3.81	31.19	73.81
6	2	3	1	2	5.36	21.36	58.80
7	3	1	3	2	3.97	21.17	54.25
8	3	2	1	3	3.25	16.05	41.85
9	3	3	2	1	5.06	7.01	29.20
k1	43.81	63.86	47.45	48.24			
k2	76.01	59.40	62.45	58.53			
k3	41.77	38.40	51.75	54.89			
R	34.24	25.46	15	10.29			

表 4 验证实验结果

因素水平组合	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
A ₂ B ₁ C ₂ D ₂	5.36	44.60

3 结论

通过单因素实验可知,当芹菜纤维含量在 3.5%,打浆度为 28 °SR,滤水率为 35%,淀粉含量为 16%,甘油含量为 8%,卡拉胶/魔芋粉含量为 0.5%时,胶囊薄膜在各自单因素实验中具有较高的力学性能.

通过正交试验可知,芹菜纤维对力学性能的影响最大,最佳原料配比为芹菜纤维含量 3.5%、淀粉含量 16%、甘油含量 10%、卡拉胶/魔芋粉 0.5%,在此最佳原料配比下的抗拉强度为 5.36 MPa,断裂伸长率为 44.60%.这为芹菜作为芹菜植物空心胶囊原料提供数据支撑,也为开发新型廉价植物胶囊提供可能.

参考文献

[1] 郭燕峰. 空心硬胶囊的发展状况[J]. 明胶科学与技术, 2007, 27(3): 123-125.

[2] 吴 佩, 张秀梅, 李 婷, 等. 海藻多糖复合胶成膜性研究[J]. 海洋与湖沼, 2010, 41(1): 148-153.

[3] 张小菊, 姜发堂. 羧甲基魔芋葡甘聚糖的制备及应用于空心胶囊的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 200-203.

[4] 郑 化, 杜予民, 周金平, 等. 纤维素/甲壳素共混膜的结构表征与抗凝血性能[J]. 高分子学报, 2002, 4(4): 525-529.

[5] 潘银奇. 一种植物空心胶囊[P]. 中国专利: 201410364773. 8, 2014-11-05.

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0134-07

旋转闪蒸干燥设备的流体动力学分析

袁越锦¹, 荆雪松¹, 雷 旭¹, 徐英英¹, 袁月定²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 宜春学院 数学与计算机科学学院, 江西 宜春 336000)

摘 要:为探究旋转闪蒸干燥过程的流场特性及热质传递机理,应用计算流体动力学技术建立了此过程的 CFD 模型,模拟得到了干燥过程的速度场、温度场和压力场,分析了不同进风速度、温度、刀组转速对干燥性能的影响,并以碳酸钙为原料进行了试验验证.结果表明,干燥室内速度、温度及压力在近壁面区域均大于中心区域,随着高度增加总体呈衰减趋势,同时存在回流、漩涡等现象;不同进风速度、温度对压降影响明显,不同刀组转速对切向、径向速度有较大影响.

关键词:旋转闪蒸; CFD; 干燥设备; 模拟
中图分类号:TK173 **文献标志码:** A

Hydrodynamics analysis of spin flash drying equipment

YUAN Yue-jin¹, JING Xue-song¹, LEI Xu¹, XU Ying-ying¹, YUAN Yue-ding²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mathematics and Computer Science, Yichun University, Yichun 336000, China)

Abstract: In order to explore the flow field characteristics and heat-mass transfer mechanism of spin flash drying process, the CFD model of this process was established by computational fluid dynamics. The velocity field, temperature field and pressure field of the drying process were simulated. The effects of different inlet velocity, temperature and blade speed on the drying performance were analyzed, and the test was carried out with calcium carbonate as the raw material. The results show that the velocity, temperature and pressure in the drying chamber are all larger than the central area in the near wall area. As the height increases, the overall attenuation trend is present. At the same time, there is a phenomenon of reflux and whirlpool. The influence of different inlet velocity and temperature on pressure drop is obvious, and the speed of different blades has a great influence on tangential and radial velocity.
Key words: spin flash; CFD; drying equipment; simulation

* 收稿日期:2018-03-07
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFD0400900); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2016JM4012); 陕西省教育厅自然科学基金专项科研计划项目(16JK1090)
作者简介:袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,教授,博士生导师,研究方向:干燥技术与设备

0 引言

旋转闪蒸干燥技术是一种将气流干燥与流态化、搅拌分散综合为一体的干燥技术,与常规干燥方式相比具有干燥效率高、速度快、节能的特点,广泛应用于膏状、糊状、滤饼状物料的干燥^[1,2]。旋转闪蒸干燥涉及气固两相传热传质、流态化及搅拌分散等过程,干燥机理复杂^[3]。

为进一步提升干燥效果,降低能耗,相关学者从设备、气固两相流等方面对旋转闪蒸干燥技术进行研究。刘波^[4]对干燥设备内、外筒体间隙中的支撑垫铁厚度及过风间隙进行了改进。李宁等^[5]针对传统结构旋转闪蒸干燥机粉碎室内胆和粉碎刀片所存在的欠缺进行改进优化。田志鸿^[6]对旋转闪蒸干燥过程中计算方法及操作参数对干燥产品水分的影响进行研究。冯殿义等^[7]对啤酒糟旋转闪蒸干燥过程及最佳操作参数进行了实验研究。汪刚等^[8]研究了不同旋转闪蒸干燥温度对豆渣物料水分、蛋白质含量等品质因素的影响,但目前旋转闪蒸干燥过程的流体动力学研究尚不完整,特别是旋转刀组转速等对流场特性的影响尚不清楚。故本文拟通过计算流体动力学方法对旋转闪蒸干燥过程的流场进行模拟分析,研究不同条件下的流场特性及热质传递机理,以期为今后旋转闪蒸干燥工艺及设备结构的设计改进提供一定的理论依据。

1 旋转闪蒸干燥工作原理及相应物理模型

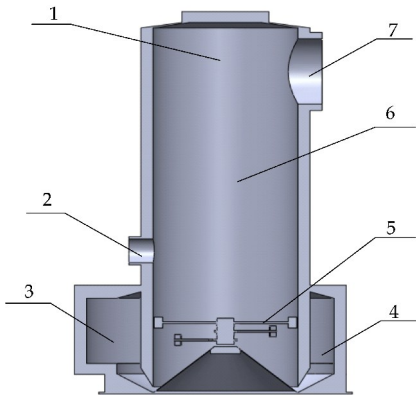
1.1 工作原理

旋转闪蒸干燥属于对流干燥的一种,其工作原理为热风经鼓风机送入塔底部的主机风室,以切向方向进入干燥室形成螺旋风。物料由螺旋加料器从一侧送入干燥塔,经底部粉碎刀组成的搅拌釜破碎后,被螺旋风吹起并呈悬浮态上升,悬浮状的物料与热风充分接触,完成干燥过程。干燥塔上部的分级器对物料颗粒进行筛选,颗粒较小并充分干燥的物料由塔顶排出,再经分离后成为成品。

1.2 物理模型建立与网格划分

以 Solidworks 进行三维建模,设备模型主要由风箱、圆筒、锥体、水夹套等通过法兰、螺栓及焊接方式组合连接而成。所建立的物理模型主要用于模拟闪蒸干燥设备内部流场,故忽略机架、法兰、螺栓等构件及倒角结构,构建简化后的物理模型。最终流体计算域主体为一个圆筒形干燥室,直径 1.2 m,高度 3.5 m,进风口尺寸 0.5 m×0.6 m,出风口直径 0.6 m,进料口直径 0.22 m,出料口直径

0.6 m,环隙高度 0.025 m,分级器半径 0.2 m。旋转闪蒸干燥设备简化模型如图 1 所示。



1. 塔帽 2. 进料口 3. 进风口 4. 主机风室 5. 旋转刀组 6. 圆筒 7. 出风口

图 1 旋转闪蒸干燥设备简化模型

采用 ICEM CFD 对流体计算域模型进行网格生成,网格类型全部采用六面体进行划分。刀组所在动区域变化程度大,对该区域网格进行加密处理并分析网格的无关性,最终确定网格数量为 126 万时可满足计算要求。其网格结构如图 2 所示。

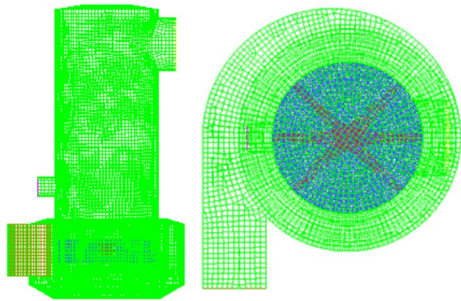


图 2 网格结构主视图及俯视图

2 数学模型及模型求解

2.1 数学模型

旋转闪蒸干燥中,气固两相流存在连续的气相和离散的颗粒相,连续相捕捉到粒子轨迹后得到源项,利用源项建立连续相的微分方程。离散相颗粒简化为球形,采用迭代法对两相进行耦合计算,通过追踪颗粒运动轨迹来观察颗粒的速度、温度、质量等变化过程^[9,10]。其中连续相模型的守恒方程如下。

质量守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = S_m \tag{1}$$

式(1)中: u_i 为连续相中气体的速度(m/s); S_m 为连续相质量的增量(kg/m³)。

动量守恒方程:

$$\rho u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \delta_{ij} \right] + \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + F_i \quad (2)$$

能量守恒方程:

$$\rho u_i \frac{\partial e}{\partial x_i} = -p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \Phi_V + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{i'=1}^n h_{i'} J_{i'} \right) + S_h \quad (3)$$

式(2)~(3)中: μ 为分子粘度($\text{kg/m} \cdot \text{s}^2$); p 为静压(Pa); g_i 为重力加速度(m/s^2); F_i 为动量原项($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^2$); e 为内能(J/kg); Φ_V 为瑞利耗散系数($\text{kg/s}^3 \cdot \text{m}$); k 为导热系数($\text{W/m} \cdot \text{K}$); T 为气体温度(K); h_i 为物料*i*的焓(J/kg); J_i 为物料*i*的扩散通量($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$); S_h 为体积热源($\text{kg/s}^3 \cdot \text{m}$).

旋转闪蒸干燥机内部近壁面区域的雷诺数相对较小,需考虑近壁面的粘性效应,RNG k-ε模型在处理近壁面低雷诺数时充分考虑壁面粘性效应,可以强化壁面函数(EWT),使计算结果更加精确,故湍流模型选用 RNG k-ε 模型^[11,12].

$$\frac{\partial k}{\partial t} + u_i \frac{\partial k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \frac{\mu_{eff}}{\rho} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \frac{G_k}{\rho} - \epsilon \quad (4)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + u_i \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_\epsilon \frac{\mu_{eff}}{\rho} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} G_k - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (5)$$

式(4)~(5)中: k 为湍流动能, ϵ 为湍流动能的耗散率, α_k 、 α_ϵ 为*k*和ε的普朗特数, $C_{1\epsilon}$ 、 $C_{2\epsilon}$ 为湍流模型系数和经验常数, η 为无量纲参数, μ_{eff} 为湍流粘度, G_k 为层流速度梯度产生的湍流动能.

2.2 模型求解

边界条件设置选用基于压力求解器下分离求解器.入口采用速度入口边界条件(Velocity-Inlet),进风速度设为 13 m/s,温度为 493 K;出口采用压力出口边界条件(Pressure-Outlet),出口压力为 0,湍流参数指定为水力直径和湍流强度;筒壁面采用静止无滑移壁面边界,旋转刀组定义为旋转壁面,无滑移,转速为 600 rpm.在离散相模型中,物料颗粒通过 surface 注射方式进入,进料速度为 0.165 kg/s,温度为常温.模拟涉及的 220 ℃时热风及初始含水率 75%的碳酸钙物性参数取值见表 1 所示.

表 1 模拟过程相关物料物性参数表

物料	密度 (kg/m^3)	粘性系数 ($10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}$)	导热系数 ($\text{W/(m} \cdot \text{K)}$)	定压比热 ($\text{KJ/(kg} \cdot \text{K)}$)	分解温度 /K
220℃热风	0.76	2.6	0.039 31	1.034	
含水率 75% 碳酸钙	2 800		2.25	856	1 200

3 模拟结果分析

3.1 速度场分析

如图 3 为不同高度下各方向速度分布曲线.从图 3 可以看出,各方向速度基本以轴平面为中心对称;由于热流体和筒壁之间存在粘滞力作用,壁面处速度均为 0;高度 $H=3\ 100\ \text{mm}$ 时,出风口一侧速度分布与圆筒段有明显差异.

如图 3(a)所示,切向速度的变化反映动能的变化,体现物料运输能力的大小;切向速度沿径向呈对称“双峰式”分布,左右峰值随高度增加明显减小并呈外扩趋势,说明旋流作用逐渐缓解,湍流场得到充分发展.从图 3(b)可以看出,径向速度以轴平面为中心对称,两侧速度相等,方向相反,其大小随高度增大且方向呈交替变化,这与其螺旋上升方式有关^[13].

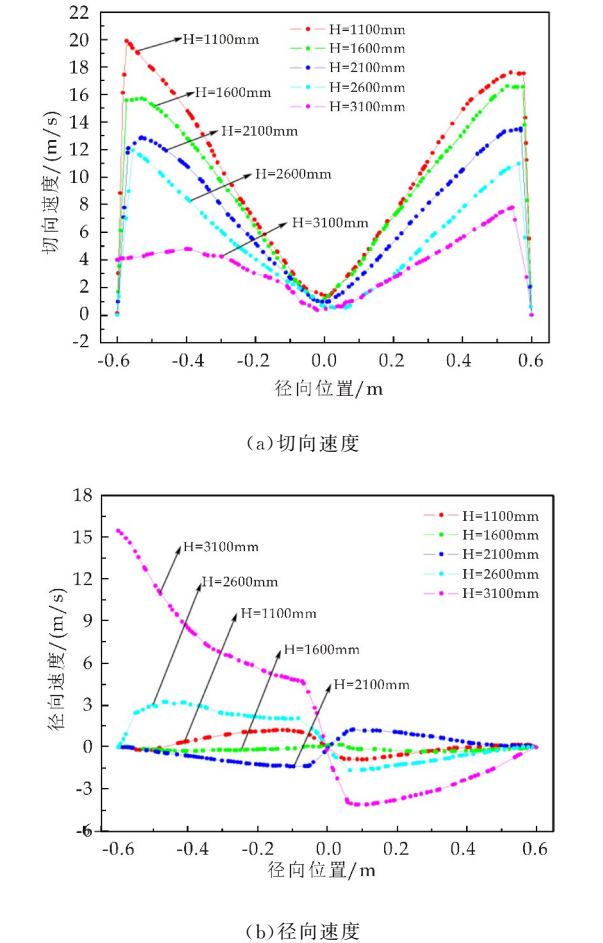


图 3 不同高度下各方向速度分布曲线图

图 4 为环隙区域速度矢量图.由图 4 可以看出,热风以较大速度流经环隙处并形成涡流,使此区域的物料迅速流态化,物料颗粒经旋转刀组被破碎,之后在旋转热风作用下向出口端流动.

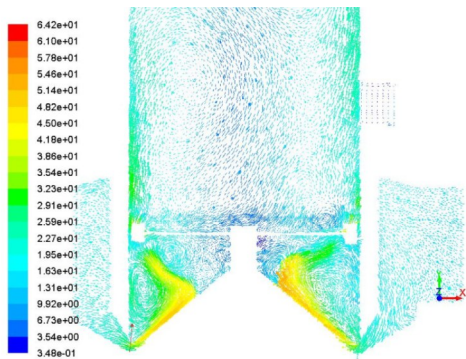


图 4 环隙区域速度矢量图

3.2 温度场分析

选取干燥室进口截面对温度场进行分析,图 5 为进口截面温度分布云图.由图 5 可以看出,热风在进口处温度最大,经热风分布器进入干燥室后温度小幅降低,整个截面温度范围较为集中.

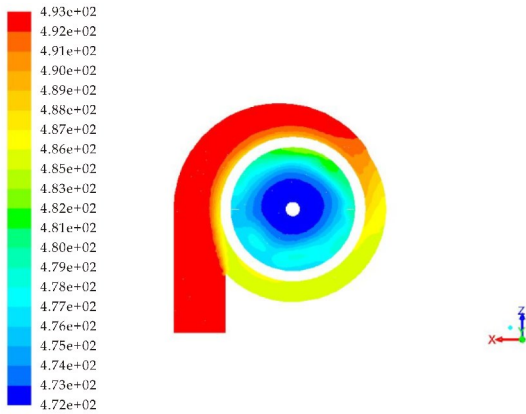


图 5 热风进口截面温度分布云图

对离散相进行分析,图 6 为颗粒温度随时间变化曲线.由图 6 可以看出,颗粒从物料入口到出口停留时间约 2 s,其与热风进行热量传递,在较短时间内离散相与连续相温度达到平衡,颗粒温度变化情况为:减速升温、加速升温至温度平衡^[3].

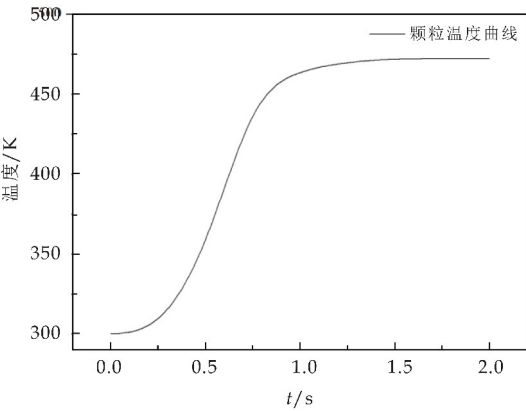
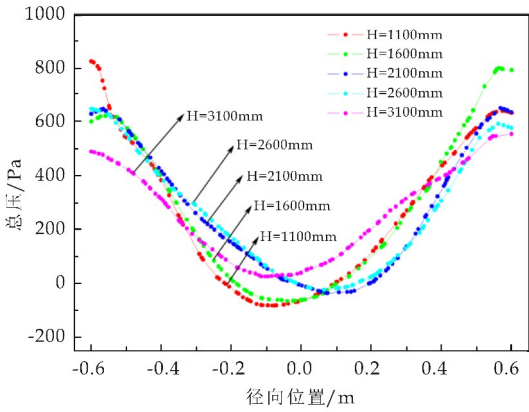


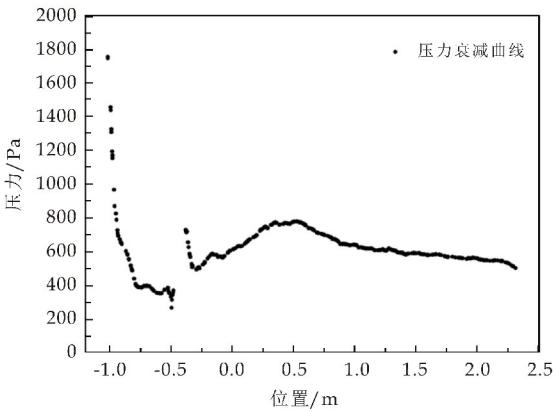
图 6 颗粒温度随时间变化曲线图

3.3 压力场分析

压力的变化可以反映能量的损耗及流场的运动特性.图 7(a)、(b)分别为不同高度下压力分布曲线及压力衰减曲线.如图 7(a)所示,气相压力在径向上呈“V”型对称分布,从中心区域到壁面区域随半径的增加而增大;中心区域呈现一定的负压,使干燥过程中部分上升颗粒向低压区域运动产生回流、旋涡现象;壁面的粘性效应使压力在近壁面有下降趋势^[14].从图 7(b)可以看出,压力在热风经环隙进入干燥室阶段衰减速度及衰减量最大;经过旋转刀组时,速度增大使压力有所回升,之后空间增大及摩擦等造成能量损失使压力总体呈衰减趋势.



(a) 压力分布



(b) 压力衰减

图 7 不同高度下气相压力分布及衰减曲线图

3.4 干燥性能影响因素分析

3.4.1 进风速度影响

图 8 为不同进风速度下切向速度分布曲线.从图 8 可以看出,随着进风速度增大,热风切向速度在环流区及近壁面区域明显增大,在中心区域及壁

面保持不变;干燥时物料主要集中于近壁面区域,进风速度增大使物料速度增大,在干燥室内停留时间变短。

低时,能量损失最小. 因此,在保证干燥要求的前提下进风温度越低越好^[8]。

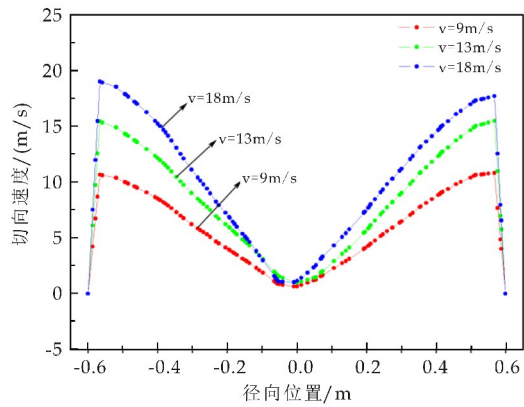


图 8 不同进风速度下切向速度分布曲线图

图 9 为不同进风速度、温度及刀组转速下压降特性曲线. 由图 9 可以看出,速度增大使压力最大值及压差增大,能量损失变大;综合考虑节能减排及物料的运动、干燥效果,此干燥过程的最佳进风速度为 11~15 m/s,而非越大越好。

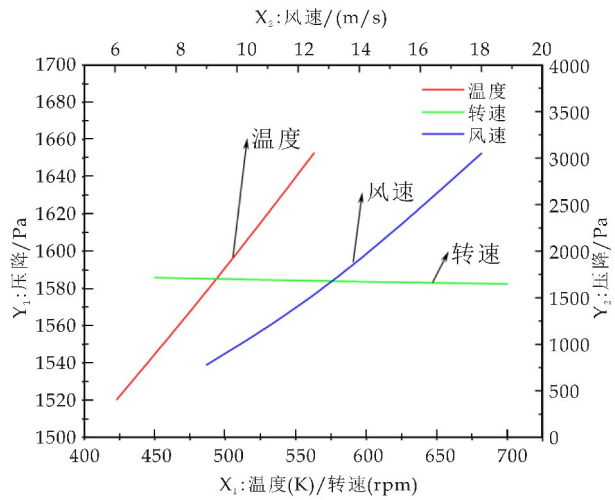
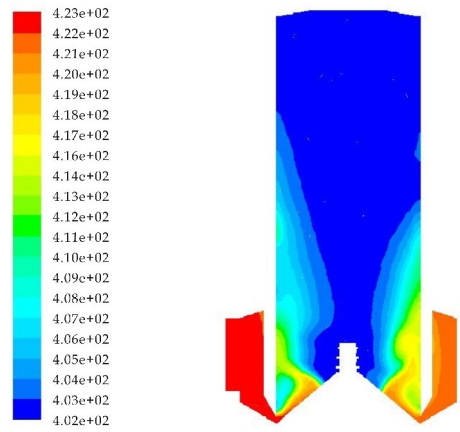


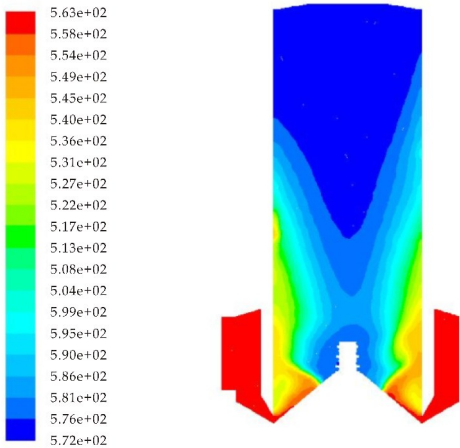
图 9 不同影响因素下压降特性曲线图

3.4.2 进风温度影响

图 10 为不同进风温度下干燥室温度分布云图. 从图 10 可得,干燥室内温度分布整体一致,随着进风温度的升高,干燥室内温度整体升高;温度的最大值出现在进风口,随着热风向上运动,温度逐步降低,这是物料和热风间的热量交换及热风热量散失造成的. 此外,从图 9 还可以看出,随着进风温度升高,进出口压降增大,所以当进风温度为最



(a) $T=423\text{ K}$

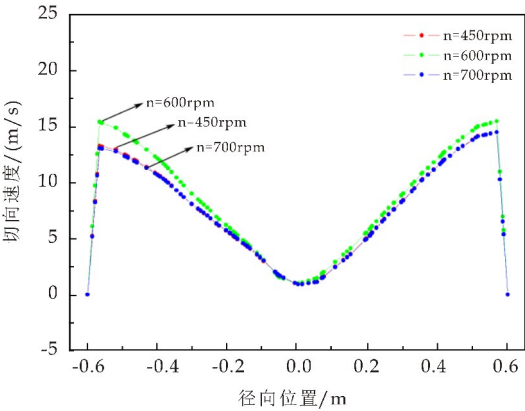


(b) $T=563\text{ K}$

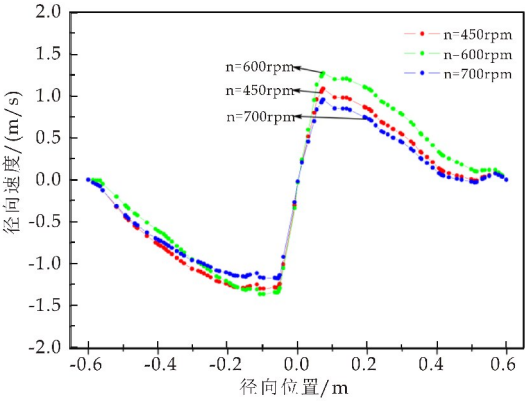
图 10 不同进风温度下,XY 平面温度分布云图

3.4.3 刀组转速影响

旋转刀组是旋转闪蒸干燥设备内的重要组成部分,物料颗粒在干燥室内呈螺旋上升主要是由于刀组在高速旋转过程中以离心力为主,因其模拟较为复杂,大多学者在模拟时对旋转刀组的影响进行忽略. 对不同刀组转速下流场进行模拟分析. 图 11 为不同刀组转速下切向、径向速度分布曲线. 从图 11 可知,不同刀组转速下切向速度在近壁面区有所差别,径向速度在环流区到近壁面区均有所不同,其中转速为 600 rpm 时各方向速度最大. 此外,从图 9 还可知,不同转速下,压降未发生明显变化,说明刀组转速对压降影响不大. 因此,增大旋转刀组转速不会明显提升干燥效果。



(a)切向速度



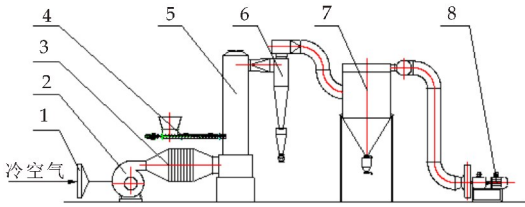
(b)径向速度

图 11 不同刀组转速下切向、径向速度分布曲线图

4 模拟验证性分析

4.1 试验方案

对建立的模型进行试验验证,试验过程以碳酸钙为原料,进料速度及进风温度与模拟条件保持一致,转速为 600 rpm 时设定变量为:进风速度(通过变频器控制送风机转速),进风速度为 13 m/s 时设定变量为刀组转速(通过变频器控制电机主轴转速),以出口速度为验证参考值.图 12 为旋转闪蒸干燥试验装置示意图及实物图,试验工况如表 2 所示.



1. 空气过滤器 2. 送风机 3. 空气加热器 4. 螺旋加料器 5. 旋转闪蒸干燥主机 6. 旋风分离器 7. 布袋除尘器 8. 引风机

(a)装置示意图



(b)装置实物图

图 12 旋转闪蒸干燥试验装置示意图及实物图

表 2 旋转闪蒸干燥试验工况

工况序号	1	2	3	4	5
进风速度/(m/s)	9	11	13	15	18
刀组转速/(rpm)	450	550	600	650	700

4.2 试验结果与分析

图 13 为物料出口速度随进风速度、刀组转速的变化曲线.从图 13 可以看出,随着进风速度的增大,物料出口速度呈增大趋势;刀组转速增大,物料出口速度基本保持不变,模拟结果与试验结果保持一致,模拟结果的速度整体比试验结果大,相对误差 3.3%.这是因为模拟过程中对物理模型进行了部分简化,选用数学模型时引入有限元理论假设,模型求解中物料物性参数等使计算结果存在一定误差;此外试验过程中存在仪器误差、环境误差等试验误差,造成模拟结果略大于试验结果,误差在可接受范围内,故此模拟符合实际情况.

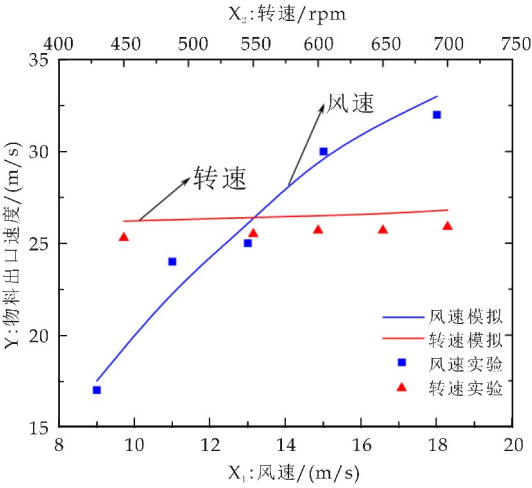


图 13 物料出口速度随进风速度、刀组转速变化曲线图

5 结论

对旋转闪蒸干燥过程的速度、温度、压力流场特性及影响干燥性能的因素进行了模拟,并进行验证性分析,可得出以下结论:

(1)旋转闪蒸干燥过程中,干燥室内速度、温度及压力在近壁面区域均大于中心区域,呈现一定的对称性,整体呈衰减趋势,且存在回流、旋涡等现象.各方向速度以切向速度为主,在壁面处均为 0;热风温度及压力在入口段损失最大,至出口处最小.

(2)分析不同进风速度、进风温度及刀组转速下的干燥性能,发现不同因素对干燥性能均有一定影响.进风速度增大,干燥室内速度、出口温度及压降均增大,物料停留时间减少;进风温度升高,干燥室温度整体升高,压降有所增大,能量损耗变大;刀组转速对切向、径向速度有一定影响,对压降影响不明显.因此,在满足干燥要求前提下,选择较小的进风温度、进风速度和刀组转速,有利于节能减排及提升干燥效果.

参考文献

- [1] 史勇春,柴本银.中国干燥产业现状及发展趋势[J].干燥技术与设备,2007,4(3):122-130.
- [2] 王志坚.旋转闪蒸干燥技术及其应用[J].辽宁化工,1996(2):51-53.

- [3] 刘传平.气固两相流强化传热研究进展[J].化工学报,2014,65(7):2 485-2 494.
- [4] 刘 波.旋转闪蒸干燥机的改造[J].化学工程与装备,2008(9):84-86.
- [5] 李 宁,孙德松,于镇宁.旋转闪蒸干燥机的改进[J].食品与机械,2012,28(4):143-145.
- [6] 田志鸿.旋转闪蒸干燥工艺及其在滤饼干燥中的应用[J].化工装备技术,2013,34(4):1-5.
- [7] 冯殿义,赵 波,常 勇.啤酒糟旋转闪蒸干燥过程建模与优化[J].食品与机械,2005,21(4):41-43.
- [8] 汪 刚,李嘉玲,岳 进,等.旋转闪蒸干燥温度对豆渣品质的影响[J].上海交通大学学报(农业科学版),2016,34(2):90-94.
- [9] Erik W A, Santiago L. Mathematical model of a flash drying process[J]. Journal of Industrial Mathematica, 2014, 2014:1-16.
- [10] 孙 晨,陈凌珊,汤晨旭.气固两相流模型在流场分析中的研究进展[J].上海工程技术大学学报,2011,25(1):49-53.
- [11] 张德胜,施卫东,李通通,等.轴流泵叶轮出口尾迹区非定常压力和速度场特性[J].农业工程学报,2012,28(17):32-37.
- [12] 黄震宇,李 腾,喻志成,等.蔬菜种子风力筛选机分离室气固两相流模拟与试验[J].农业机械学报,2016,47(5):70-76.
- [13] 王 燕,郭宏伟,虞维平,等.旋转闪蒸干燥器内热质传递特性的数值模拟[J].化工装备技术,2006,27(6):1-5.
- [14] Wang Xiaojing, Ye Ming, Qian Shude. Study on predrying by spin flash dryer for granulation[J]. Transactions of Tian Jin University, 2004, 10(1):77-80.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 133 页)

- [6] 李国桐.一种医用硬质空心胶囊羧甲基淀粉制备方法及应用[P].中国专利:201510055984.8,2015-02-04.
- [7] 同丰文.制备淀粉基质空心胶囊的原料组合物及淀粉基质空心胶囊[P].中国专利:201410482883.4,2015-01-28.
- [8] 周建国.芹菜的营养价值及高产栽培技术[J].现代农村科技,2012(17):21.
- [9] 张永芳.芹菜中膳食纤维的提取工艺研究[J].饮料工业,2017,20(2):46-50.
- [10] 魏 玉. κ -卡拉胶的凝胶化作用及其与魔芋胶协同作用特性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2010.
- [11] 张 东,高 昕,许加超,等.褐藻胶植物肠溶硬胶囊的制备技术[J].食品工业科技,2011,32(3):321-323.
- [12] 于佳立.芹菜/菠菜复合纸及其纤维性能的研究[D].长春:吉林大学,2008.
- [13] 安美清.增塑剂甘油对以淀粉为填料的聚乙烯醇泡沫塑

- 料性能的影响研究[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(5):56-57,63.
- [14] 马冰洁,唐洪波,马 玲.马铃薯淀粉糊的黏度性质[J].东北林业大学学报,2006,34(4):73-75.
- [15] 高思玮,谢琴妍,向怡纯,等.影响魔芋粉卡拉胶可食性包装膜机械性能的因素研究[J].包装世界,2017,8(3):42-44.
- [16] 何东保,彭学东,詹东风.卡拉胶与魔芋葡甘聚糖协同相互作用及其凝胶化的研究[J].高分子材料科学与工程,2001,17(2):28-30,38.
- [17] 张莉琼,李新芳,刘晓艳,等.魔芋葡甘聚糖-卡拉胶可食性包装复合膜性能影响研究[J].食品工业科技,2013,34(16):114-116.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0141-05

高频电手术刀表面激光制备仿生 鲨鱼皮微结构的研究

杨立军, 刘楠, 闫程程, 李晨*, 陈威, 张达

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对高频电刀在对组织切割和止血过程中,存在组织粘附导致无法切割和凝血不充分的现象,提出了在电刀表面加工一种优化的鲨鱼皮微结构来改善其性能,并以新鲜猪肝为切割对象,研究了微结构尺寸参数对电刀摩擦性、液体减阻率、粘附性的影响.实验结果表明:仿生鲨鱼皮微结构能有效降低切割组织过程中的摩擦力与粘附量,该结构最大可以减少21.88%的摩擦阻力,5.4%~16.91%的组织粘附量.

关键词:激光微加工; 仿生微结构; 高频电刀; 粘附性; 316 L 不锈钢

中图分类号: TG14 **文献标志码:** A

Study on biomimetic sharkskin microstructure prepared by laser on the surface of high-frequency electrotome

YANG Li-jun, LIU Nan, YAN Cheng-cheng, LI Chen*, CHEN Wei, ZHANG Da

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In the process of cutting and hemostasis of tissue by high-frequency electrotome, there is tissue adhesion caused by the inability to cut and blood clotting is not sufficient, in this work, an optimized sharkskin surface micro-structure was prepared on the surface of high-frequency electrotome to improve its performance. Fresh pork liver was used as a cutting target to study the effects of laser power, shield scale spacing, and shield side length on the friction property, drag reduction, and adhesion of the electrotome. The experimental results showed that the biomimetic shark skin microstructure can effectively reduce the friction and adhesion in the process of cutting the tissue. The structure can reduce frictional resistance by 21.88%, tissue adhesion by 5.4% to 16.91%.

Key words: laser micro-processing; bionic microstructure; high-frequency electrotome; friction property; stainless steel 316 L

* 收稿日期:2018-04-22

基金项目:国家自然科学基金项目(61705124); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JM5012); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-78)

作者简介:杨立军(1974—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:生物医用材料

通讯作者:李晨(1985—),男,河南洛阳人,副教授,博士,研究方向:激光精密制造方向,lichen@sust.edu.cn

0 引言

随着医疗器械的发展,高频电刀因具有缩短手术时间、止血效果好、能对创口杀菌等优点,已逐渐取代传统手术刀,成为临床上主要应用的手术器械。然而,高频电刀产生的组织热效应在对组织切割和止血的同时,还会导致组织在手术电极表面黏附^[1]。组织粘附在电极表面不仅难以去除而且会增大整个电流回路的电阻,导致电极表面的电流密度减少,出现无法切割和凝血不充分的现象^[2,3]。

近年来,如何通过高频电刀表面改性来降低电极表面组织粘附已经得到各界的广泛关注。张德远等^[4]在高频电刀电极表面加工微纳结构,利用微纳结构间隙的表面作用使生物相容液体润滑手术电极表面,隔离软组织与手术电极表面的接触,降低手术电极温度,从而达到抑制电极表面粘附发生的目的。Cheng 等^[5]仿照荷叶的超疏水乳突结构,在电极表面刻蚀出周期性分布的微-纳米颗粒,以降低电极表面的组织粘附。Lin 等^[6]用飞秒脉冲激光在电极表面制备出微纳结构,处理后的表面具有更好的热传导性能,能有效避免温度过高造成的组织损伤,同时可以提高电极表面的抗粘附性。

自然界非光滑生物表面是经过长时间优化与选择形成的,仿生非光滑表面微结构不仅成本低、易实现,还能减少污染,具有重要的应用价值^[7]。Frohnäpfel 等^[8]简化鲨鱼皮表面微沟槽,进行数值模拟,证明了沟槽间湍流耗散率对减阻效果有重要影响。张德远等^[9]用热压印法大面积复制鲨鱼皮外表面,用水筒阻力实验证明仿生鲨鱼皮最大减阻率可达 8.25%。邵静静等^[10]通过介绍鲨鱼皮结构及防污原理,提出鲨鱼皮仿生作为一种全新的防污方法,无毒无污染、物理性能优良,受到越来越多学者的重视。综上所述,鲨鱼皮表面具有极好的减阻效果以及抗黏附性能,将其仿生结构应用于高频电刀的表面能够显著改善其性能,但针对仿生鲨鱼皮微结构参数对实际组织切割的实验效果罕见报道,本文正是在此基础上展开研究的。

1 实验装置与方法

实验所用材料为不锈钢 316 L 单面抛光薄片(规格为 50 mm×50 mm×0.67 mm)和 316 L 不锈钢手术刀,激光加工前先将表面抛光至镜面光泽,然后依次放入丙酮、酒精以及去离子水中各超声清洗 5 min。

采用英国 SPI100 型光纤激光器对样品进行加工,激光波长 1 070 nm,功率范围 10~100 W,脉冲频率 1~100 KHz。整个激光加工系统如图 1 所示,主要包括激光发生器,光路系统以及运动系统。激光发生器产生规定功率和频率的脉冲激光,通过光路系统对激光进行偏转、折射和聚焦。实验采用的激光光束直径为 5 mm,通过反射镜与 30 mm 聚焦镜聚焦产生直径 18 μm 的光斑。使激光垂直聚焦在安装于运动平台的样品表面。激光加工过程中,空气中的样品不动,通过控制运动平台的运动轨迹加工所需要的微纳结构。

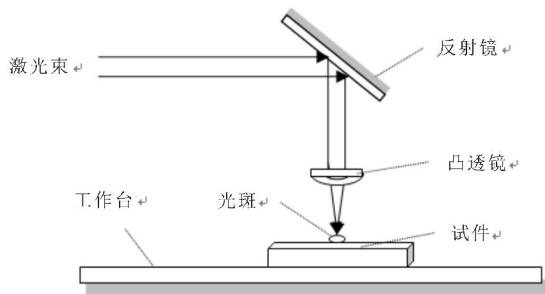


图 1 激光加工系统

鲨鱼皮表面由多个菱形排列的盾鳞状鳞片组成,盾鳞表面主要由鳞脊和鳞柱两部分构成,结构如图 2 所示。

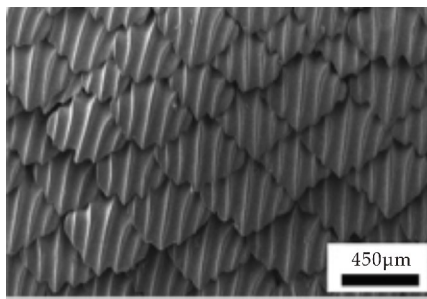


图 2 原始鲨鱼皮结构 SEM 图^[11]

合理处理原始鲨鱼皮表面结构参数,根据激光加工工艺并利用仿生学原理,将单个鲨鱼皮鳞片抽象简化为正方形结构,自主设计仿生鲨鱼皮微结构,其结构示意图如图 3 所示。采用光纤激光器在不锈钢 316 L 表面加工仿生鲨鱼皮微结构,加工结果如图 4 所示。

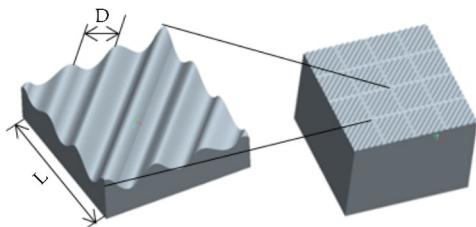


图 3 优化后的鲨鱼皮表面微结构

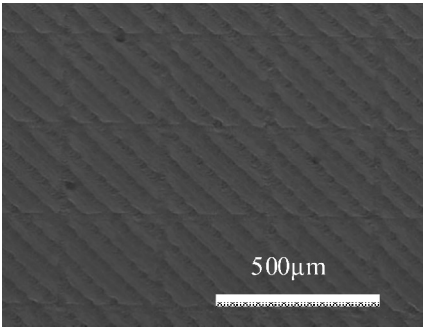


图 4 仿生鲨鱼皮表面 SEM 图

具体仿生微结构尺寸介绍如下:设正方形盾边长为 L (依次取 $600\text{ }\mu\text{m}$ 、 $800\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$),盾鳞间距为 D (依次取 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 和 $450\text{ }\mu\text{m}$),在电刀表面进行实验.实验获得在激光功率 P 为 $15\sim 21\text{ W}$,频率 $1\text{ }000\text{ Hz}$,扫描速度 5 m/min ,占空比 50% 的参数下,制备的微纳米结构清晰规整、表面质量好.因此,依次取 15 W 、 18 W 和 21 W 的激光功率进行表面加工实验,实验参数如表 1 所示.

表 1 激光加工参数表

试样号	P/W	$D/\mu\text{m}$	$L/\mu\text{m}$
1	15	150	600
2	15	300	800
3	15	450	1 000
4	21	150	800
5	21	300	1 000
6	21	450	600
7	18	150	1 000
8	18	300	600
9	18	450	800

高频电刀在对组织进行切割和止血的同时还会造成组织在电刀表面的粘附.高频电刀进行组织切割时,刀头首先和组织发生接触,产生摩擦作用,摩擦力越小,越有利于刀具切割;其次,电刀切入组织,发生组织粘附.因此,实验主要针对微结构的摩擦性、微结构疏水性、液体减阻性以及粘附性进行分析验证.

2 实验分析与讨论

2.1 仿生鲨鱼皮结构摩擦性分析

将猪肝切成 $\phi 45\text{ mm}$ 、厚 2 mm 的圆盘形薄片固定在 $\phi 45\text{ mm}$ 、厚 6 mm 的金属底板上,刀具切割成 5 mm 长的长方形长条固定在 $6\times 7\times 8\text{ mm}$ 的定位销上.设置实验参数:加载力 10 N ,主轴转速 10 r/min ,室温环境进行实验.然后使用 MMW-

1 型立式万能摩擦磨损试验机检测刀具基体材料与猪肝制件的摩擦磨损.每组实验进行 3 次求取平均值作为结果,各组摩擦系数如表 2 所示.

表 2 仿鲨鱼皮表面微结构摩擦系数表

样件号	摩擦系数 f
1	$0.21^{+0.088}_{-0.058}$
2	$0.20^{+0.022}_{-0.066}$
3	$0.22^{+0.050}_{-0.077}$
4	$0.23^{+0.044}_{-0.144}$
5	$0.22^{+0.062}_{-0.066}$
6	$0.22^{+0.042}_{-0.024}$
7	$0.22^{+0.066}_{-0.083}$
8	$0.21^{+0.053}_{-0.050}$
9	$0.21^{+0.039}_{-0.044}$

由摩擦系数表 2 可知,9 号件的微结构参数最有利于减少摩擦,得出本次实验降低高频电刀摩擦性的最优仿生鲨鱼皮微结构加工参数为: $P=18\text{ W}$, $D=300\text{ }\mu\text{m}$, $L=800\text{ }\mu\text{m}$.对以上结果进行正交试验方差分析,结果如表 3 所示,可知对仿生鲨鱼皮微结构摩擦性影响因素的大小依次为:盾鳞间距(D) $>$ 激光功率(P) $>$ 盾鳞边长(L);针对最优盾鳞间距 $D=300\text{ }\mu\text{m}$ 的解释为:微结构的存在使得单位面积下电刀接触面减少,表面摩擦力减少,但当盾鳞间距过小($D=150\text{ }\mu\text{m}$)时,沟槽过密会提升电刀单位面积表面粗糙度导致摩擦力增加.仿生鲨鱼皮结构最大可减少 21.88% 的摩擦阻力.

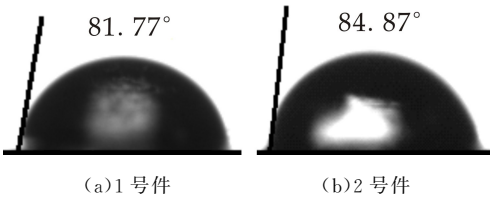
表 3 微结构摩擦系数正交试验结果

	P/W	$D/\mu\text{m}$	$L/\mu\text{m}$
K1	0.638 199	0.664 491	0.640 260
K2	0.667 569	0.631 209	0.637 227
K3	0.635 868	0.647 439	0.664 149
$k1(=K1/3)$	0.212 733	0.221 497	0.213 420
$k2(=K2/3)$	0.222 523	0.210 403	0.212 409
$k3(=K3/3)$	0.211 956	0.215 813	0.221 383
R	0.010 567	0.011 094	0.008 974

2.2 仿生鲨鱼皮表面液体减阻分析

2.2.1 仿生鲨鱼皮表面疏水性

在仿生鲨鱼皮微结构表面多次进行接触角实验,求取平均值,检测微结构表面疏水性,实验结果如图 5 所示.



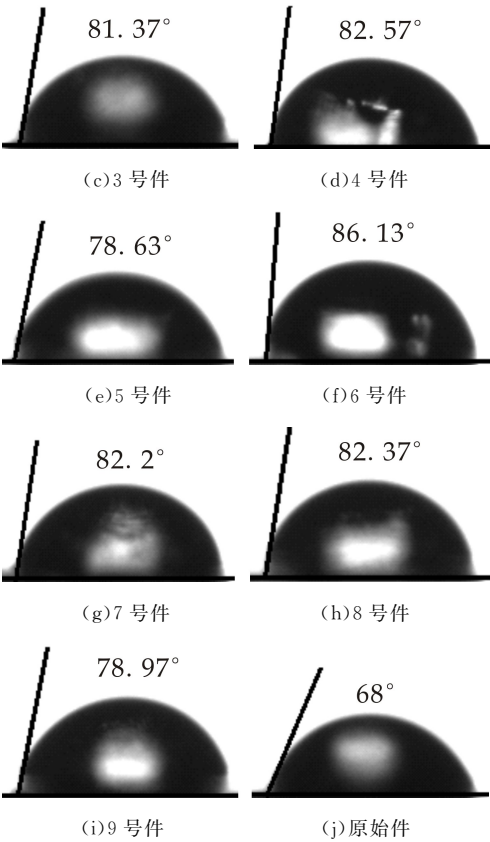


图 5 不同参数样品表面接触角

原始件为光滑基体表面,其接触角为 68°. 对实验结果进行正交试验方差分析结果如表 4 所示,可见 $RL>RP>RD$,即影响仿生结构疏水性因素的大小依次为盾鳞边长(L)>激光功率(P)>盾鳞间距(D). 考虑到液滴与仿生鲨鱼皮表面的接触是一种复合接触,液滴不能填满粗糙表面的凹槽,因此选择 CASSIE 模型 ($\cos\theta^* = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$),进行分析得出表面接触角. 实验结果表明仿生鲨鱼皮表面接触角均大于光滑基体表面接触角,即仿生鲨鱼皮微结构表面能够增加高频电刀表面疏水性,接触角最大可提升 21%. 面纹理的引入,减少固液相接触面积,提升表面.

表 4 微结构疏水性正交试验结果

	P/W	$D/\mu\text{m}$	$L/\mu\text{m}$
K1	248.01	246.54	250.27
K2	247.33	245.87	249.81
K3	243.54	246.47	242.2
$k1(=K1/3)$	82.67	82.18	83.42
$k2(=K2/3)$	82.44	81.96	83.27
$k3(=K3/3)$	81.18	82.16	80.73
R	1.49	0.22	2.69

2.2.2 FLUENT 仿真减阻

通过三维建模软件 Pro/ENGINEER 建立不同盾鳞间距与边长的三维模型,根据光纤激光器在刀具上制备的实际仿生鲨鱼皮微结构和前期实验

测量结果,设置微沟槽宽度 100 μm 深度 3 μm ,共建立 5 个仿真组,其参数设置如表 5 所示.

表 5 猪血域光滑表面与仿生鲨鱼皮组织仿真参数表

编号	$D/\mu\text{m}$	$L/\mu\text{m}$
1	150	800
2	300	800
3	450	800
4	150	600
5	150	1 000

将建立好的仿真模型导入 FLUENT 软件中,设置刀具切割肉的速度为 1 000 mm/min 即 0.016 7 m/s,设置血液流速为 0.1 m/s,根据雷诺数计算公式可得雷诺数范围为 61.13~65.28 远远小于层流与湍流的临界雷诺数,所以刀具在切割猪肝组织细胞时的血液与刀具间的流动黏附状态为层流状态,选择经典的 Laminar 层流模型来计算仿生鲨鱼皮微结构减阻效果.

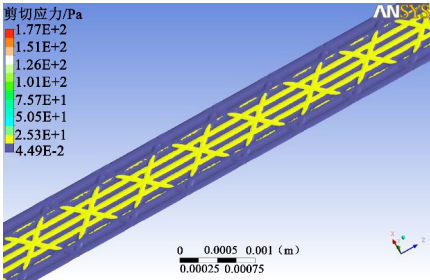
为使仿真结果更能反映高频电刀切割组织的实际情况,选择猪血作为计算材料,设置血液密度 $1.05\times 10^3\text{ kg/m}^3$,血液粘度 $8.24\pm 2.27\text{ mPa}\cdot\text{s}^{[12]}$,温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 时,导热系数 $0.532\text{ W/M}\cdot\text{k}^{[13]}$,比热 $Cp=0.019\text{ J/(g}\cdot\text{K)}+3.362^{[14]}$,计算得 Cp 为 $3.742\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$;刀具在实际切割时是常温环境,设置切割温度为 293.15 K,切割的刀具温度为 523.15 K^[15]. 计算猪血环境下仿生鲨鱼皮微结构对刀具表面的减阻情况,仿真计算结果如表 6 所示.

表 6 猪血域光滑表面与仿生鲨鱼皮组织摩擦系数及减阻率计算结果

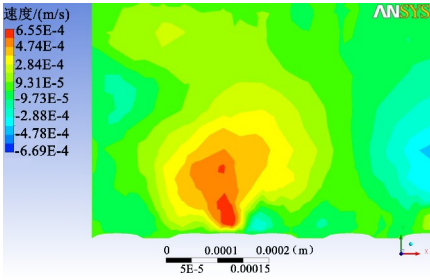
编号	C_f	C_{fg}	$\eta/\%$
1	2.123 115 8	2.081 859 4	1.94
2	2.122 496 4	2.089 262 0	1.57
3	2.111 407 0	2.083 120 3	1.34
4	2.130 460 5	2.084 499 1	2.16
5	2.122 766 7	2.080 542 8	1.99

根据表 6 中的数据可知,仿真中刀具表面仿生结构最大可以减少 2.16% 的阻力,因此光纤激光器加工的仿生鲨鱼皮微结构在刀具切割组织时具有减小摩擦系数的效果. 表面纹理的存在,使得沟槽底面产生小涡流,如图 6 所示,小涡流相互作用限制大涡流的产生,因此大量低速液体聚集在底面,减少阻力系数.

猪血环境下的最优减阻参数为盾鳞间距 150 μm ,鳞片大小 600 μm ,仿生表面减阻率随着盾鳞间距的增加而减小,随着鳞片边长的增加呈现先减小后增大的趋势.



(a)电手术刀微结构表面剪切应力云图



(b)电手术刀微结构表面上流体速度分布云图

图 6 FLUENT 仿真结果图

2.3 仿生鲨鱼皮表面粘附性分析

将新鲜猪肝切成宽 2 cm、高 2 cm 的长条状,用夹具夹持在数控机床的工作台上,将高频电刀安装在卡盘上,设定加工参数:切割深度 12 mm,切割速度 1 000 mm/min. 将电刀加热至 250 ℃ ± 10 ℃,在室温条件下进行实验,猪肝组织黏附情况如图 7 所示,其中图 7(a)为原始件表面粘附情况,图 7(b)为仿生鲨鱼皮结构表面粘附情况.



(a)原始件



(b)实验件

图 7 猪肝组织黏附图

该实验重复三次,测量结果如表 7 所示.

表 7 电刀表面粘附质量均值表

样件号	粘附量 M/mg
1	$2.6^{+0.02}_{-0.02}$
2	$2.33^{+0.05}_{-0.07}$
3	$2.55^{+0.02}_{-0.04}$
4	$2.63^{+0.07}_{-0.05}$
5	$2.53^{+0.12}_{-0.07}$
6	$2.37^{+0.07}_{-0.05}$
7	$2.49^{+0.02}_{-0.04}$
8	$2.37^{+0.17}_{-0.22}$
9	$2.31^{+0.09}_{-0.15}$

由实验结果可知,仿生鲨鱼皮结构表面能有效减少猪肝组织的粘附. 9 号件的参数最有利于减少组织粘附,本次高频电刀抗粘附的最优仿生鲨鱼皮微结构加工参数为: $P=18\text{ W}$, $D=300\text{ }\mu\text{m}$, $L=800\text{ }\mu\text{m}$. 对实验结果进行正交试验方差分析,结果如表 8 所示,可得影响电刀粘附量因素的大小依次为:盾鳞间距(D)>激光功率(P)>盾鳞边长(L). 针对最优盾鳞间距 $D=300\text{ }\mu\text{m}$ 的解释为:单位面积下沟槽间距越小,组织在基体上的粘附量越少,但沟槽间距过密提高电刀表面粗糙度,增大组织在基体上的粘附量. 与影响摩擦系数分析结果一致,说明摩擦力在抗黏附中起主要作用. 实验测得仿生鲨鱼皮结构最大可减少 16.91% 的组织粘附量.

表 8 微结构粘附量正交试验结果

	P/W	$D/\mu\text{m}$	$L/\mu\text{m}$
K1	7.48	7.72	7.34
K2	7.53	7.23	7.27
K3	7.17	7.23	7.57
$k1(=K1/3)$	2.49	2.57	2.45
$K2(=K2/3)$	2.51	2.41	2.42
$K3(=K3/3)$	2.39	2.41	2.52
R	0.12	0.16	0.1

3 结论

仿生鲨鱼皮表面微结构能够有效改善电刀表面与组织切割面的接触情况,有效降低切割组织过程中的摩擦力,减小组织的粘附. 仿生鲨鱼皮结构摩擦性分析实验结果表明:仿生鲨鱼皮结构最大可减少 21.88% 的摩擦阻力. 仿生鲨鱼皮表面疏水性研究结果表明:仿生鲨鱼皮微结构表面能够增加高频电刀表面疏水性,接触角最大可提升 21%. FLUENT 仿真减阻分析结果表明:FLUENT 仿真中刀具表面微结构最大可以减少 2.16% 的阻力. 仿生鲨鱼皮表面粘附性分析结果表明:影响仿生鲨鱼皮微结构摩擦性与粘附量的因素大小依次为:盾

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0146-06

基于储能技术的不平衡负载下光伏 并网控制系统研究

孟彦京, 杜 鹃, 马汇海

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:低压供电网络一般是三相生产用电与单相负载的混合用电,在实际运行中,容易出现三相负载不平衡问题.针对分布式光伏电站用户侧三相负载不平衡现象,将储能变流技术加入光伏并网系统,提出一种基于三相四线制的储能功率变换系统,并对其工作原理以及相应的控制策略进行分析,使其能够实现对不平衡分量补偿的同时,调节负载侧有功功率的平衡.并在 MATLAB 软件上进行仿真分析,结果验证了电路拓扑结构的正确性和控制方案的可行性.

关键词:负载不平衡; 光伏并网系统; 不平衡补偿; 储能变流技术; 蓄电池充放电

中图分类号:TM461 **文献标志码:** A

Research on PV grid-connected control system under unbalanced load condition based on energy storage technology

MENG Yan-jing, DU Juan, MA Hui-hai

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The low voltage power supply network is usually the mixed power of three-phase production and single-phase load. In actual operation, three-phase load imbalance is prone to occur. According to the distributed PV power station user side three-phase load imbalance phenomenon, the energy storage converter technology is added to the PV grid-connected system. A three-phase four wire system based energy storage power conversion system is proposed, and its working principle and corresponding control strategy are analyzed, so that it can achieve compensation for the unbalanced components while adjusting the balance of active power of load side. And the simulation analysis on MATLAB software shows that the correctness of the circuit topology and the feasibility of the control scheme are verified.

Key words: load unbalance; PV grid-connected system; unbalanced compensation; energy storage converter; battery charging and discharging

* 收稿日期:2018-03-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110)

作者简介:孟彦京(1956—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:电力电子与电力传动、电机软启动与新能源技术

0 引言

随着分布式发电技术与储能技术的快速发展,基层供电系统的独立微电网技术也得到了广泛的研究^[1-3].对于基层供电系统来说,0.4 kV 低压电网三相负载不平衡一直是难以解决的问题.在实际运行中,由于大功率单相负载的突然接入、单相用户的不可控增容以及单相负载用电的不同时性,都会引起三相负载的不平衡,从而产生负序、零序分量,导致电压电流的不平衡.同时三相负载不平衡运行降低了线路和配电变压器的供电效率.分布式光伏电站是得到国家政策提倡的重要的新能源使用方式之一,使用量逐年上升.分布式光伏电站为三相四线制配电网供电时,由于光伏发电的特性要求光伏并网逆变器以最大功率输出强制平衡的三相电,当用户侧出现三相负载不平衡时,容易产生负载侧某一相或两相多余电能逆流回电网,造成的经济性差的问题,并且严重威胁了低压电网和用电设备的安全平稳运行^[4].

目前,已有相关研究提出将储能系统用于改善电网的电能质量.文献[5,6]研究表明含储能系统的无功补偿器可以对提高电网暂态稳定性和改善电能质量.文献[7,8]将含储能的无功补偿装置应用于风电场,可以提高风电场的电能质量和稳定性.但上述研究主要集中在大电网或风电场等三相三线制系统,且仅考虑系统的有功和无功补偿,没有考虑谐波问题.而低压配电网大多使用三相四线制系统,其用户负载多具有非线性、不对称的特点.因此针对光伏的发电特性以及负载不平衡所带来的谐波、无功和不平衡电流等问题,结合最常见的三相四线制配电网,本文提出一种基于三相四桥臂结构的储能功率变换系统及其控制策略,该系统能够实现配电网的无功补偿和谐波抑制,并有效解决负载侧三相功率波动问题.

通过对传统 i_p-i_q 谐波电流检测法改进,实现对系统所需的有功、无功和谐波补偿电流的准确检测.将变流器与储能系统分开进行控制,变流器采用基于旋转坐标系的电流解耦控制方式实现对补偿指令电流的跟踪控制.同时采用两阶段式的充电方式,延长电池使用寿命的同时保证充放电的安全准确性.最后,结合低压配电网实际系统,针对系统主电路拓扑及控制系统设计方案,通过仿真验证了

所提出的基于储能技术的四桥臂功率变换系统拓扑结构的正确性和控制方案的可行性.通过整合资源,该系统不仅可以实现对配电网谐波抑制、无功以及不平衡分量补偿,还可以在需要的时候吸收光伏发电多余的有功能量,维持微电网的功率平衡,可以为微电网提供更加灵活多样的电能调节功能.该系统的研究分析,既能改善电网的电能质量,又降低了应用成本,提高了整个系统的利用率,具有重要的理论意义和工程价值.

1 系统结构设计与工作原理

基于三相四桥臂结构的储能变流装置的系统结构如图1所示,该系统由光伏发电单元、并网逆变器、三相四线制配电网、检测运算电路、驱动控制电路、四桥臂变流电路、双向DC-DC电路以及蓄电池构成.要将储能装置接入三相四线制配电网或微电网,因此需要选择一种能直接与三相四线配电网互联的,能适应电网参数变化、并且能调控中性线上电流的变流拓扑结构,这种拓扑类似于三相四线制有源电力滤波器,文献[9]已经对三相四线制的几种拓扑结构做出了分析,即电容器中分式、四桥臂式以及三单相全桥式,并对其各自的特点进行比较.本文在参考对比下选用四桥臂拓扑结构^[10],该结构在传统三相变流器三桥臂的基础上再并联一组桥臂,其具有很强的补偿不平衡负载电流、中线电流能力,同时装置的结构比较简单,经济性较高.DC-DC电路采用由BUCK电路和BOOST电路反并联的双向半桥DC/DC变换器^[11]来实现.

光伏发电单元通过并网逆变器以最大功率输出三相平衡交流电并入电网或直接供负载使用,本文研究的重点不是光伏并网系统,而是在负载不平衡条件下储能变流技术用于平衡系统有功功率以及补偿不平衡分量的协同控制,在吸收系统多余的有功电能的同时,更好地补偿不平衡电流分量,因此本文不对光伏发电以及其并网系统做过多的叙述.

图1中,光伏发电系统经逆变器以最大功率输出三相平衡交流电 i_{pv} ; v_{sj} ($j=a,b,c$) 为并网电源,电网电流为 i_{sj} ($j=a,b,c,n$),负载电流为 i_{Lj} ($j=a,b,c,n$).图中,检测运算电路的作用是检测出负载电流中的不平衡电流分量以及光伏发出多余的有功电能,并根据检测值判断充放电状态.驱动控

制电路的作用是根据检测运算电路得到的相关参数,得出补偿电流与并网电流的指令信号,并产生 8 路 PWM 驱动脉冲信号,实现新能源有效利用的同时治理微电网的无功、谐波和不平衡电流。

三相四线制储能变换系统的主要作用是抑制

谐波、补偿无功及平衡系统的有功功率,这些都是通过给系统提供补偿电流实现的.能够快速准确地补偿系统中的谐波、无功及有功电流,最主要的就是指令电流的计算和储能系统快速准确地充放电。

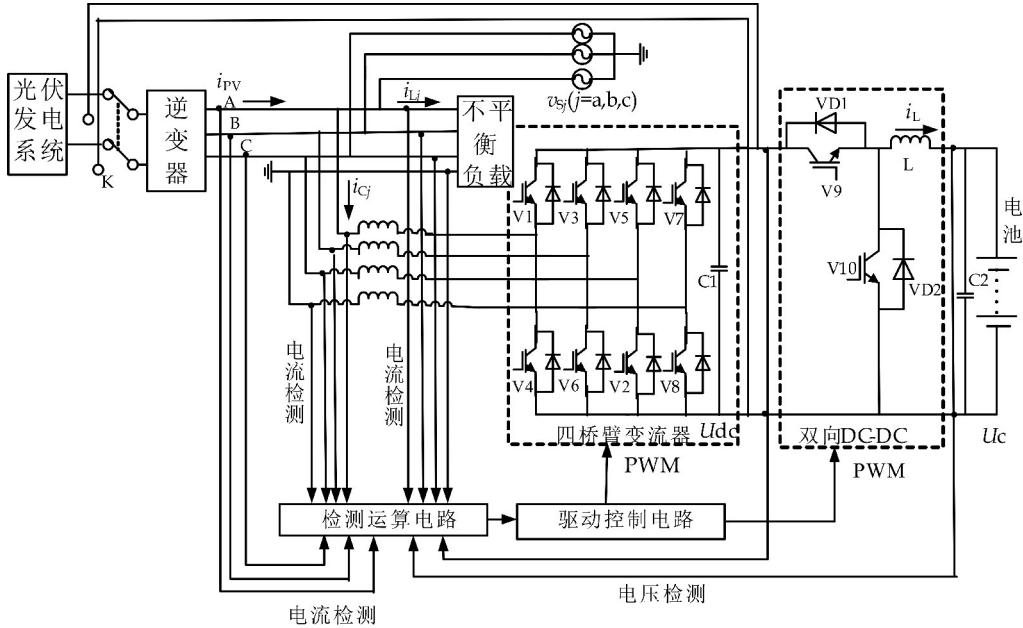


图 1 系统结构电路图

2 系统控制策略研究

2.1 指令电流计算

传统 i_p-i_q 补偿电流检测方法主要用来检测谐波和无功电流^[12],并没有考虑有功电流.因此本文在传统 i_p-i_q 检测法的基础上改进,通过加入有功电流补偿值的检测功能,实现对系统所需的有功、无功和谐波补偿电流的准确检测。

由于不平衡负载的存在,三相负载电流之和不为零,系统中性线存在电流,直接应用基于瞬时无功理论的 i_p-i_q 法会造成零序电流补偿误差,所以要先将零序电流从三相电流中分离出来,再使用 i_p-i_q 补偿电流检测方法计算补偿电流.该方法对应的原理框图如图 2 所示。

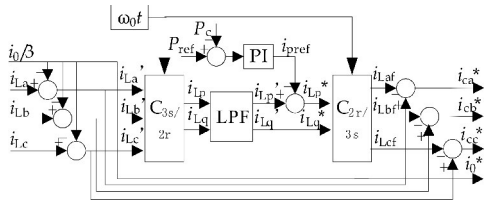


图 2 改进的 i_p-i_q 检测法原理框图

由对称分量法知三相负载电流中零序电流的

相位和大小一致,可求得各相所含零序电流 $i_{La0} = i_{Lb0} = i_{Lc0} = i_0/3$,将各相负载电流 i_{La} 、 i_{Lb} 、 i_{Lc} 减去各相零序电流 i_{La0} 、 i_{Lb0} 、 i_{Lc0} ,即得到分离后的三相负载电流 i_{La}' 、 i_{Lb}' 、 i_{Lc}' ,可用公式(1)描述。

$$\begin{aligned} i_{La}' &= i_{La} - i_{La0} \\ i_{Lb}' &= i_{Lb} - i_{Lb0} \\ i_{Lc}' &= i_{Lc} - i_{Lc0} \end{aligned} \tag{1}$$

不平衡负载可能引起系统电压不平衡,进一步导致锁相不准确,因此通过将矩阵 $C_{2s/2r}$ 和 $C_{2r/2s}$ 中对应的 ω 设为一个定值 ω_0 ,使矩阵成为一个恒定的矩阵 C_0 和 C_0' ,假设电网的频率为 f ,其对应的角频率如式(2)所示。

$$\omega = 2\pi f \tag{2}$$

系统频率为 50 Hz,因此可得 ω_0 为 314 rad/s. 分离零序电流后的负载侧电流 i_{Labc}' 乘以变换矩阵 $C_{3s/2r}$,将三相静止坐标系中的负载电流变换到两相同步旋转坐标系中,如公式(3)所示。

$$\begin{bmatrix} i_{Lp} \\ i_{Lq} \end{bmatrix} = C_{3s/2r} = C_{2s/2r} C_{32} \begin{bmatrix} i_{La}' \\ i_{Lb}' \\ i_{Lc}' \end{bmatrix} \tag{3}$$

$$\text{其中, } C_{32} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$C_0 = C_{2s/2r} = \begin{bmatrix} \cos(\omega_0 t) & \sin(\omega_0 t) \\ -\sin(\omega_0 t) & \cos(\omega_0 t) \end{bmatrix} \quad (5)$$

i_{Lp} 、 i_{Lq} 经低通滤波器得基波直流分量 i_{Lp}' 、 i_{Lq}' , 将直流分量乘以矩阵 $C_{2r/3s}$ 经过反变换可得三相负载电流的基波分量 i_{Laf} 、 i_{Lbf} 、 i_{Lcf} 。

经过反变换求得的是负载基波有功分量, 并没有考虑对系统有功功率的补偿值。假设某时刻分布式光伏电站提供的有功功率为 P_{PV} , 某时刻负载消耗功率为 P_{Load} , 由于光伏发电周期性以及负载的多变性, 使得 P_{PV} 不总是等于 P_{Load} , 因此由储能变换系统来补偿吸收光伏发出的多余功率, 故系统有功功率给定值为 $P_{ref} = P_{PV} - P_{Load}$ 。如图 2 所示 P_c 为变流装置吸收的有功功率, P_{ref} 为参考吸收功率, 为了实现无差调节, 使用 PI 控制模块, 将有功功率补偿值 P_{ref} 转换为有功电流补偿值 i_{pref} 。与 pq 坐标系中的基波有功电流 i_{Lp}' 相减后, 得到系统所需要输送的基波有功电流 i_{Lp}^* , 再经过 Park 反变换后, 与经过分离零序电流后的三相电流相减, 即可得储能变流系统 a 、 b 、 c 三相补偿电流参考值 i_{ca}^* 、 i_{cb}^* 、 i_{cc}^* , 同时可得零线补偿电流 i_0^* , 如公式 (6) 所示。

$$\begin{aligned} i_{ca}^* &= i_{La}' - i_{Laf} \\ i_{cb}^* &= i_{Lb}' - i_{Lbf} \\ i_{cc}^* &= i_{Lc}' - i_{Lcf} \\ i_0^* &= (i_{La} + i_{Lb} + i_{Lc}) \end{aligned} \quad (6)$$

2.2 控制策略设计

在得到指令电流后, 需要对指令电流进行跟踪控制, 常用的控制方法有电流滞环控制、准比例谐振控制、PI 控制等。电流滞环控制器虽具有动态响应快、误差小等优点, 但其开关频率不固定而且不利于数字化实现; 本系统电流给定中含有多个频率信号, 使用多个准比例谐振控制器并联的形式可以对其中影响最大的次数谐波实现无静差控制, 但有动态相应慢、实现复杂等缺点^[13]。本系统要求对不对称电流进行补偿, 因此, 逆变器实际输出的电流将不再是对称的, 采用传统的控制方法难以实现较

好的控制, 导致实际的输出电流存在较大的误差。因此针对三相四桥臂变流装置采用基于旋转坐标系的电流解耦 PI 控制方式, 通过双闭环控制策略, 电压外环稳定直流侧电容电压; 电流内环实现对指令电流的跟踪控制, 并保证电流跟踪的快速性以及较小的误差, 具体的控制策略框图如图 3 所示。

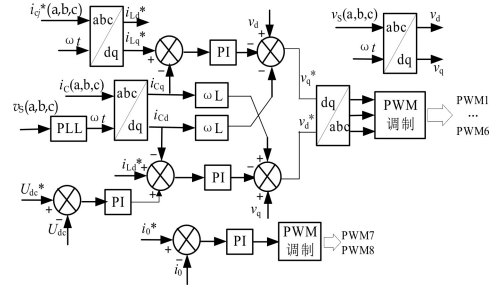


图 3 控制策略框图

由 2.1 节得到的指令电流与采样得到的储能变流器输入侧的实际电流分别经 dq 坐标变换后分别得到直流分量 i_{Ld}^* 、 i_{Lq}^* 及 i_{Cd} 、 i_{Cq} , 将两者作差, 经 PI 调制及 dq 轴解耦后, 经过 dq 坐标反变换以及 PWM 调制得到储能变流器前三桥臂的 PWM 开关信号; 将零线补偿电流 i_0^* 与第四桥臂输出电流 i_0 做差, 经 PI 调节及 PWM 调制, 得到第四桥臂的开关信号。

为确保储能电池组的安全以及延长其使用寿命, 采用先恒流充电至额定电压后再转恒压充电的二阶段充电方式^[14]。多余发电量经过储能变流器整流吸收后, 给蓄电池充电, 根据蓄电池组的电压范围来确定采用恒流或是恒压充电方式, 外环控制电池端电压, 内环控制电池充电电流 i_L , 通过控制相应开关管的占空比, 实现对电池的充放电控制。具体的充放电控制策略设计如图 4 所示。

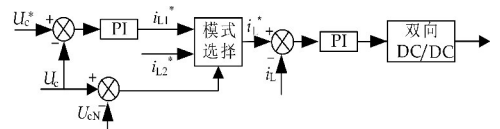


图 4 储能系统充放电控制器

分布式光伏电站在负载不平衡条件下的协同控制需要实现对系统不平衡电流分量动态补偿的同时, 根据光伏发电量以及负载变化情况完成蓄电池的充放电控制。该系统具有白天并网储能充电、夜晚放电, 同时变流器一直工作在有源滤波器状态, 补偿系统的无功、谐波以及不平衡电流分量。具体通过检测对比光伏发电功率与实际负载消耗功

率来实现的,在光伏发电量充足的情况下,即 $P_{PV} > P_{Load}$,需要完成对负载引起的不平衡分量补偿的同时实现储能控制.当检测到光伏发电功率小于一定值时,说明光伏电池板基本不发电了,可以将其切除,并将有功电流补偿值 i_{pref} 设为 0,此时变流器仅工作在有源滤波状态,DC-DC 变换器实现对储能电池的放电控制.

3 控制系统仿真分析与结果

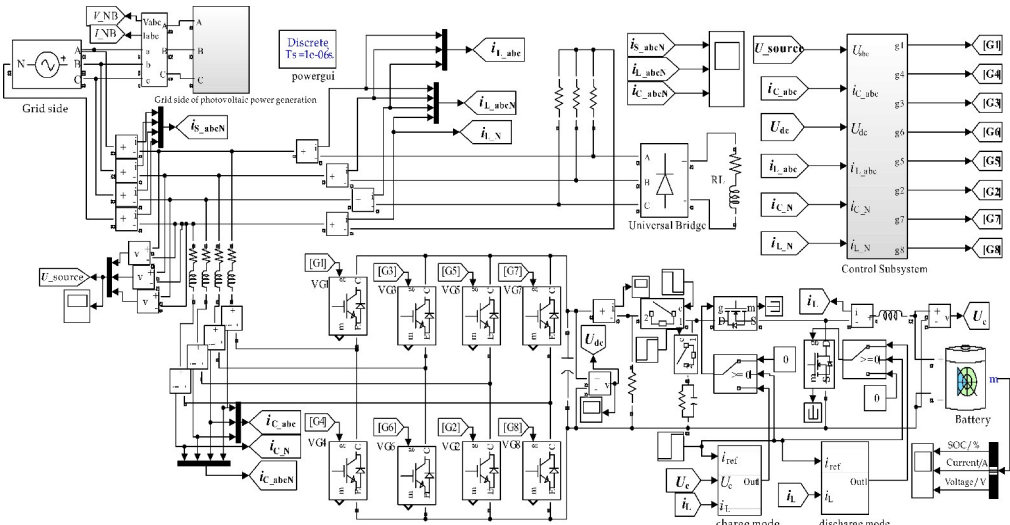


图 5 系统仿真电路原理图

其中,系统参数设置如表 1 所示:

表 1 仿真电路参数

参数名称	数值
系统线电压(RMS)/V	380
系统频率/Hz	50
交流侧电感/mH	2
电阻/ Ω	0.01
中间直流侧电容/ μ F	6 400
中间直流侧电压/V	700
电池侧电感/mH	5
蓄电池额定电压/V	240
蓄电池初始 SOC/%	80
充放电电流/A	18
变流器开关频率/kHz	20
DC-DC 开关频率/ kHz	10

利用不平衡负载模块和非线性负载模块来模拟负载特性,其中不平衡负载模块的三相电阻分别为 $40\ \Omega$ 、 $20\ \Omega$ 、 $50\ \Omega$;非线性负载模块采用带阻感性负载的三相不可控整流电路.为缩短仿真时间,将蓄电池的额定容量设为 8 Ah ,所以在恒流充电模式下,电池电压很快升高,然后进入恒压充电阶段.实际中在光伏不发电时,微处理器就要控制 DC-DC 相应开关管以及接触器开关使电池处于恒流放电状态,因此在中间直流侧通过阶跃信号控制

3.1 仿真系统建立

为验证分布式光伏电站在负载不平衡条件下对不平衡电流的动态补偿与存储的协同控制策略的正确性,基于图 1 在 MATLAB 上搭建系统仿真电路模型如图 5 所示^[15].

继电器开关对负载进行放电操作,模拟电池的放电状态.

3.2 仿真结果分析

仿真结果如图 6 所示.图 6 为系统电流波形,开始运行时,光伏发电能量充足,在为负载供电的同时仍能产生多余电量,变流装置实现对负载侧不平衡的动态补偿以及多余发电量的有功存储;在 2 s 时,光伏电池板不工作,变流装置只实现对负载不平衡电流的补偿.

整个运行过程中,非线性负载使系统电流产生畸变,同时由于不平衡负载的存在导致中性线电流不为零.通过加入储能变流装置使得并网系统三相电流恢复正弦波,中线电流接近于 0,电网的电能质量得到了极大的改善.

图 7 为变流装置对负载侧不平衡进行动态补偿与有功存储时电网 A 相电压电流波形.由图 7 可以看出,电压和电流基本为正弦波,且为同相位,实现了功率因数为 1 的控制,保证了系统始终处于平衡的状态.

为了延长电池的使用寿命,防止蓄电池过充过放,采用二阶段充电方式,由图 8 可以看出,充电策

略实现了先恒流充电至设定电压后再转恒压充电两阶段充电过程的转换;通过设置阶跃信号在 2 s 时控制继电器开关模拟对负载的放电操作,由图也可看出,采用的放电策略实现了恒流放电过程,仿真结果验证了该控制策略的正确性。

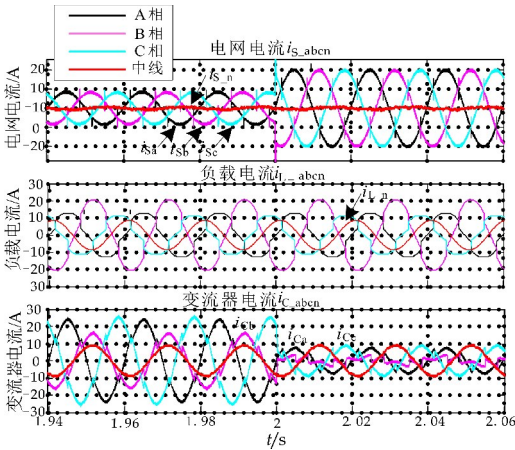


图 6 系统电流波形

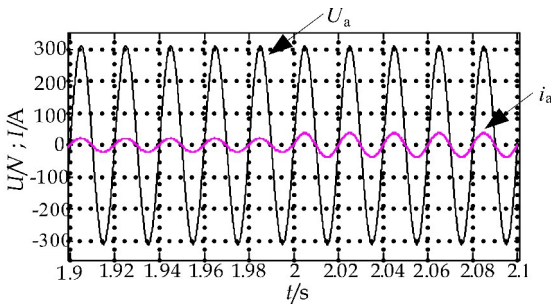


图 7 充电时交流侧电压、电流波形图

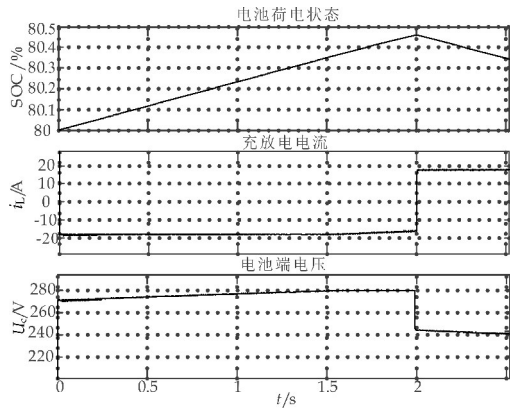


图 8 电池充放电过程中参数变化波形图

4 结论

本文针对用户侧三相不平衡负载条件下的光伏并网系统,将储能变流技术加入分布式光伏电站,针对不平衡负载带来的谐波、无功和不平衡电流等问题,提出了一种基于三相四桥臂结构的储能功率变换系统,通过提出改进的 i_p-i_q 补偿电流检测法,能够快速准确地检测到补偿电流。通过整合

资源,不仅可以实现对负载不平衡分量的补偿,还可以在需要的时候吸收光伏发电多余的有功能量,实现不同工作模式的协同控制;既改善了电网的电能质量,又降低了应用成本,提高了整个系统的利用率。通过与储能系统的协调配合,采用阶段式充电方式为电池提供安全、灵活、可靠的工作状态,有效延长电池组的使用寿命,保障光伏发电系统的安全、稳定、经济运行。并通过在 MATLAB 软件上对系统控制方案进行了仿真分析,结果验证了电路拓扑结构的正确性和控制方案的可行性,达到了预期的效果。

参考文献

[1] 王成山,武震,李鹏.微电网关键技术研究[J].电工技术学报,2014,29(2):1-12.

[2] 沈沉,吴翔宇,王志文,等.微电网实践与发展思考[J].电力系统保护与控制,2014,42(5):1-11.

[3] 罗奕,王刚,汪隆君.微电网可靠性评估指标研究[J].电力系统自动化,2013,37(5):9-14.

[4] 丁小瑞.三相负载不平衡的危害分析[J].大科学,2016(26):102-103.

[5] 薛畅,王建勋,纪延超,等.结合蓄电池储能系统的 STATCOM 的电流解耦控制[J].电力系统保护与控制,2013,41(6):43-48.

[6] 范柱烽,毕大强,任先文,等.光储微电网的低电压穿越控制策略研究[J].电力系统保护与控制,2015,43(2):6-12.

[7] Li N, Liu Y, Wang J, et al. Dynamic allocation method of DC side power based on the soc of battery for statcom/bess[J]. Electric Power Systems Research, 2015, 125: 141-149.

[8] 吴杰,孙伟,颜秉超.应用 STATCOM 提高风电场低电压穿越能力[J].电力系统保护与控制,2011,39(24):47-51.

[9] 陈红兵.储能功率变换系统(PCS)四桥臂功率变换器及其控制策略[D].合肥:合肥工业大学,2013:10-13.

[10] 顾和荣,王德玉,沈虹,等.三相四桥臂逆变器控制技术[J].电力系统保护与控制,2011,39(24):41-46.

[11] 孟彦京,李肖南.复合能源双向 DC/DC 变换器的建模与控制策略研究[J].现代电子技术,2016,39(20):108-110.

[12] 王兆安,刘进军,王跃,等.谐波抑制和无功功率补偿[M].3 版.北京:机械工业出版社,2015.

[13] 孟彦京,周鹏,王素娥,等.带有源滤波功能的光伏并网逆变器仿真研究[J].控制工程,2016,23(S):13-17.

[14] 王瑜,王金玉.分阶段恒流充电对 VRLA 电池寿命的影响[J].蓄电池,2013,50(1):12-14,22.

[15] 洪乃刚.电力电子和电力拖动控制系统的 MATLAB 仿真[M].北京:机械工业出版社,2006.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)05-0152-07

一种多特征提取的脑电情感识别方法

贾小云, 郑 茹, 陈景霞

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对如何有效地缩小不同受试者脑电信号之间的波动和差异,提高分类精度的问题,提出一种多特征提取算法用于脑电情感识别.首先,采用数据空间自适应算法对脑电信号数据进行空间线性变换,使目标空间与源空间之间的差异最小化.再采用共空间模式将数据空间自适应变换后的信号变换到一个最优子空间,使两类之间的方差差异最大,将共空间模式处理后的数据作为数据空间自适应算法的输入数据,反复迭代多次.然后提取功率谱能量特征和小波包能量特征,最后采用 Bagging tree、SVM、线性判别分析和贝叶斯线性判别分析进行情感分类.实验结果表明,所提算法相比于主成分分析算法在分类精度上提高了 0.151 4;相比于只进行 DSA-CSP 迭代和提取小波包能量,在分类精度上提高了 0.103 4;相比于只进行 DSA-CSP 迭代和提取功率谱密度,在分类精度提高了 0.095 8,所提算法有效缩小了不同受试者脑电信号的波动和差异,提高了分类精度.

关键词:脑电波; 数字空间自适应; 共空间模式; 迭代

中图分类号:TP391.4 **文献标志码:**A

An EEG emotion recognition method based on multiple feature extraction

JIA Xiao-yun, ZHENG Ru, CHEN Jing-xia

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Aiming at how to effectively reduce the fluctuations and differences between different subjects' brain electrical signals and improve the classification accuracy, a multi-feature extraction algorithm was proposed for EEG emotion recognition. Firstly, the data space adaptive algorithm was used to perform spatial linear transformation on the EEG signal data so that the difference between the target space and the source space was minimized. Then the common spatial patterns was used to transform the adaptively transformed signal in the data space into an optimal subspace, which maximized the variance between the two classes. And then The CSP processed data was used as the input data of the DSA algorithm in the next iteration, and iteratively repeated multiple times. Then the power spectrum energy features and the wavelet packet energy features were extracted. Finally, the emotion was classified using

* 收稿日期:2018-05-09
基金项目:国家自然科学基金项目(61601271)
作者简介:贾小云(1971—),女,陕西西安人,副教授,研究方向:智能信息处理、图形图像处理及数据采集、软件体系结构与构建技术

Bagging tree, SVM, linear discriminant analysis and Bayesian linear discriminant analysis. Then extract the power spectrum energy characteristics and wavelet packet energy characteristics, and finally use the Bagging tree, SVM, linear discriminant analysis and Bayesian linear discriminant analysis for emotion classification. The experimental results show that the proposed algorithm improves the classification accuracy by 0.151 4 compared with the principal component analysis algorithm. Compared with the DSA-CSP iteration and the extraction of wavelet packet energy, the proposed algorithm improves the classification accuracy by 0.103 4. Compared with the DSA-CSP iteratively iteration and the extraction of power spectral density, the proposed algorithm improves the classification accuracy by 0.095 8. The proposed algorithm can effectively reduce the fluctuation and difference of brain electrical signals in different subjects and improve the classification accuracy.

Key words: electroencephalogram; data space adaptation; common spatial patterns; iteration

0 引言

大脑管控着人们的日常情感变化,是人体中最为复杂的信息处理中心。脑电信号(Electroencephalogram, EEG)是由电极记录下来的脑细胞群的自发性、节律性电活动,其蕴含着丰富的生理、心理及病理信息^[1]。随着脑科学的迅速发展,神经科学和认知科学对情感的深入研究,以及计算机数据处理能力的大幅提高,脑检测技术和脑信号处理为基于情感的脑机制研究提供了科学的依据和新的研究方法。现在,基于脑电的情感分类与识别已经成为情感研究的一个热门课题^[2],对于实现高级人机交互,脑-机接口以及人工智能系统等具有重要意义。

数据空间自适应(Data Space Adaptation, DSA)能够使目标空间与源空间的分布差异最小化。Arvaneh M等^[3]采用监督和非监督版的DSA技术,来缓解EEG数据中的间歇性非平稳性导致脑机接口性能恶化的问题。公共空间模式(Common Spatial Patterns, CSP)可以使信号矩阵的方差最大化。张学军等^[4]针对CSP需要大量输入通道与缺乏频域信息的缺陷,将EMD和CSP算法结合。吴林彦等^[5]提取小波包分析和CSP特征,对比二者的分类精度,得出提取小波包分析的分类精度较高的结论。李昕等^[6]结合小波包熵和自回归模型进行提取EEG特征,分类精度提高了5%~7%。

如何有效地缓解不同人的脑电信号之间的差异对情感分类的影响,是基于EEG的情感分类研究所面临的挑战^[7,8]之一。Lin等^[9]预处理采用独立成分分析(Independent Component Analysis, ICA)等步骤去除脑电伪迹,有效地缓解了EEG的非平稳性。Jao等^[10]采用鲁棒的主成分分析(Robust Principal Component Analysis, RPCA)缓解

了不同受试者之间EEG信号的差异,并稍微改善了情感的分类。Lin、Jao等^[11]采用RPCA分解的稀疏信号捕获了情感反应一致性的EEG振荡,其分类精度提高了6%。

针对如何有效减小不同受试者试验间的脑电信号差异对分类性能的影响,本文采用DSA-CSP迭代算法来处理脑电信号,通过DSA算法将EEG数据从源空间线性算法进行线性变换得到投影矩阵,将多通道EEG数据投影到低维子空间,使信号矩阵的方差最大化,并对EEG数据进行DSA和CSP的多次迭代,提取EEG的频带能量和小波包能量特征进行分类。

1 EEG情感识别方法

1.1 数据源和预处理

DEAP(Database for Emotion Analysis Using Physiological Signals)情绪分析数据集由两部分组成:在线自我评分和参与者评分。在线自我评分,记录了由14~16名受试者根据唤醒度、效价和优势,对120分钟的音视频片段的评分;参与者评分,记录了观看40个音视频片段时32位受试者的评分、EEG和外围生理信号。受试者对音视频的唤醒度、效价、喜好、优势和喜欢的评分等级从1到9。上述40个音视频片段的情感视觉刺激等级也是从1到9,其中有20个代表高价视觉刺激,20个代表低价视觉刺激,每个音视频片段持续1分钟。采用32通道的电极记录EEG,每个电极记录63秒的EEG信号,前3秒是试验的基线信号。这些数据记录在两个不同的地点,第1位到第22位受试者在Twente进行实验记录,而后的第23位到第32位受试者在日内瓦进行实验记录。本文实验采用前

22 位受试者观看前 20 部影片的 EEG 数据.

EEG 数据预处理过程如下:最初使用 128 Hz 对 EEG 数据进行下采样,使用 4.0~45.0 Hz 的带通滤波器去除低频漂移.删除 EOG 文物,把数据分割成 3 秒的试验前基线与 60 秒的试验.利用受试者的自我评分作为标签,分析唤醒度和效价的二分类.如果评分大于等于 4,则唤醒度/效价的标签高,即表示第一类;如果评分小于 4,则唤醒度/效价的标签低,即表示第二类.然后按照时间段的先后顺序把每个受试者的 EEG 数据均分为 5 段.

1.2 特征提取

1.2.1 DSA 算法

源空间是用于训练的数据分布,这些数据带有标签;目标空间是评估数据分布,这些数据没有标签或只有少数带有标签.在源空间中带有标签的 EEG 数据集表示为: $\bar{\mathbf{D}} = \{(\bar{x}_i, \bar{y}_i)\}_{i=1}^N$, 其中, $\bar{x}_i \in \bar{\mathbf{X}} \subset \mathbf{R}^{n \times t}$ 表示在 t 个时间样本上从 n 个通信道记录的第 i 次单次 EEG 数据,并且 $\bar{y}_i \in \bar{\mathbf{Y}} \subset \mathbf{R}$ 是第 i 个单一试验脑电图的类别标签.在目标空间中,如果有一些带有标签的单次试验 EEG 数据 $\mathbf{D}_1 = \{(x_i, y_i)\}_{i=1}^{N_l}$ 或一些没有标签的单次试验 EEG 数据 $\mathbf{D}_u = \{(x_i)\}_{i=1}^{N_u}$, 其中 $x_i \in \mathbf{X} \subset \mathbf{R}^{n \times t}$ 且 $y_i \in \mathbf{Y} \subset \mathbf{R}$.

当目标空间 $P(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ 中的联合分布不同于源空间 $P(\bar{\mathbf{X}}, \bar{\mathbf{Y}})$ 中的联合分布时,发生实验间实验转移的非平稳性.当 \mathbf{Y} 的表示被固定时改变 \mathbf{X} 的表示可以改变目标的联合分布.遵循这个概念,假设 $g: \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{Z}$ 是一个函数,它将目标空间中的单一试验的 EEG,表示为 x ,变换到另一个空间 $z = g(x) \in \mathbf{Z}$.因此,如果可以计算变换函数 g 来得到两个空间 $P(\mathbf{Z}, \mathbf{Y}) = P(\bar{\mathbf{X}}, \bar{\mathbf{Y}})$ 的相同联合分布,则近似 $P(\bar{\mathbf{Y}} | \bar{\mathbf{X}})$ 的最优模型对于近似 $P(\bar{\mathbf{Y}} | \bar{\mathbf{Z}})$ 仍然是最佳的.因此,该线性变换函数定义为:

$$z = \mathbf{V}^T x \quad (1)$$

式(1)中: $\mathbf{V} \subset \mathbf{R}^{n \times n}$ 为转换矩阵, n 是 EEG 通道的数量, T 是转置运算符.通过计算转换矩阵 \mathbf{V} ,最小化目标空间和源空间之间的分布差异.

假设非平稳性只存在于单次 EEG 的前两个时刻(即平均值和协方差),只比较源空间和目标空间之间 EEG 试验的平均分布,来计算一个最小化其前两个时刻差异的变换矩阵.

由于带通 EEG 测量结果具有近似为零的平均值,所以可以将单踪 EEG 的归一化协方差矩阵估计为:

$$\Sigma = \frac{\mathbf{X}\mathbf{X}^T}{tr(\mathbf{X}\mathbf{X}^T)} \quad (2)$$

式(2)中: $\mathbf{x} \subset \mathbf{R}^{n \times t}$ 代表一条单一试验 EEG 信号,该信号是一个由 n 个通道 t 个采样点构成的矩阵, $tr(x)$ 为 x 的对角线元素之和,即 x 的迹.

因此,一组 EEG 信号的平均分布可以通过零均值和通过对多次 EEG 试验中的相关性进行平均而计算出的协方差矩阵来定义.基于最大熵原理,用于建模与零均值和协方差矩阵一致的单径脑电的分布的最适合模型是高斯分布.因此,为衡量两个高斯分布之间的差异,采用 Kullback-Leibler (KL)散度.

令 $N(0, \bar{\Sigma}_j)$ 为属于 j 类的 EEG 信号在源空间中的平均分布,其中 $\bar{\Sigma}_j$ 为源空间中 j 类的平均协方差矩阵.使用来自目标空间 $\mathbf{D}_j = \{(x_i, y_i)\}_{i=1}^{N_l}$ 的可用标记信号,将目标空间中 EEG 信号的平均分布估计为 $N(0, \mathbf{V}^T \Sigma_j \mathbf{V})$, 该信号属于 j 类,且经过了变换.其中 \mathbf{V} 表示转换矩阵, Σ_j 是目标空间中 j 类的平均协方差矩阵.当类概率平衡并且我们使用 KL 准则时,最优 \mathbf{V} 可以作为最小化问题的解来计算:

$$\begin{aligned} L_1(\mathbf{V}) = \min_{\mathbf{V}} \sum_{j=1}^2 \text{KL}[N(0, \mathbf{V}^T \Sigma_j \mathbf{V}) \parallel N(0, \bar{\Sigma}_j)] = \\ \min_{\mathbf{V}} \sum_{j=1}^2 \left[\frac{1}{2} [tr(\bar{\Sigma}_j^{-1} \mathbf{V}^T \Sigma_j \mathbf{V}) - \right. \\ \left. \ln\left(\frac{\det(\mathbf{V}^T \Sigma_j \mathbf{V})}{\det(\bar{\Sigma}_j)}\right) - k] \right] \quad (3) \end{aligned}$$

为了最小化上式,则计算损失函数 $L_1(\mathbf{V})$ 关于 \mathbf{V} 的一阶导数并且将其设置为 0,结果如下:

$$\mathbf{V}_{sup}^* = \sqrt{2} (\bar{\Sigma}_1^{-1} \Sigma_1 + \bar{\Sigma}_2^{-1} \Sigma_2)^{-0.5} \quad (4)$$

式(4)中: \mathbf{V}_{sup}^* 是针对有监督的 EEG 进行 DSA 计算的最佳线性变换.因此,来自目标空间的带通滤波的 EEG 信号使用式 4 进行最优变换.

1.2.2 CSP 算法

共空间模式^[12,13]利用线性变换将多通道脑电信号数据投影到带有映射矩阵的低维空间子空间中,其中映射矩阵每一行由通道权值组成.能够最大化两类信号矩阵的差异.

若 \mathbf{X} 为某个受试者第一类情感状态的数据, \mathbf{Y} 为该受试者第二类情感状态的数据. EEG 数据的归一化空间协方差表示为:

$$\mathbf{R}_x = \frac{\mathbf{X}\mathbf{X}^T}{tr(\mathbf{X}\mathbf{X}^T)} \quad \mathbf{R}_y = \frac{\mathbf{Y}\mathbf{Y}^T}{tr(\mathbf{Y}\mathbf{Y}^T)} \quad (5)$$

式(5)中: \mathbf{X}^T 代表矩阵 \mathbf{X} 的转置, $tr(\mathbf{X})$ 计算矩阵 \mathbf{X} 的对角线元素的和.通过对每组的所有试验

进行平均来计算平均归一化协方差 $\bar{\mathbf{R}}_x$ 和 $\bar{\mathbf{R}}_y$. 分解复合空间协方差为:

$$\mathbf{R} = \bar{\mathbf{R}}_x + \bar{\mathbf{R}}_y = \mathbf{U}_0 \Sigma \mathbf{U}_0^T \quad (6)$$

式(6)中: \mathbf{U}_0 是特征向量矩阵, Σ 是特征值的对角矩阵. 白化转换矩阵如下:

$$\mathbf{P} = \sqrt{\Sigma} \mathbf{U}_0^T \quad (7)$$

转换平均协方差矩阵如下:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_x &= \mathbf{P} \bar{\mathbf{R}}_x \mathbf{P}^T \\ \mathbf{S}_y &= \mathbf{P} \bar{\mathbf{R}}_y \mathbf{P}^T \end{aligned} \quad (8)$$

\mathbf{S}_x 和 \mathbf{S}_y 共享共同的特征向量, 两个矩阵对应的特征值之和总是 1.

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_x &= \mathbf{U} \Sigma_x \mathbf{U}^T \\ \mathbf{S}_y &= \mathbf{U} \Sigma_y \mathbf{U}^T \end{aligned} \quad (9)$$

对于 \mathbf{S}_x 具有最小特征值的特征向量对于 \mathbf{S}_y 具有最大的特征值. 将白化的 EEG 转化为对应于 Σ_x 和 Σ_y 中最大特征值的特征向量, 对于两类信号矩阵的分离差异是最优的. 定义映射矩阵 \mathbf{W} 如下:

$$\mathbf{W} = \mathbf{U}^T \mathbf{P} \quad (10)$$

根据映射矩阵, 原始 EEG 数据可按照如下方式转换:

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_x &= \mathbf{W} \mathbf{X} \\ \mathbf{Z}_y &= \mathbf{W} \mathbf{Y} \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)中: \mathbf{Z}_x 和 \mathbf{Z}_y 可以看作是脑电信号源的组成部分, 包括不同任务的共同和特定的组成部分. 通过下式可以重构脑电 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} :

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{W}^{-1} \mathbf{Z}_x \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{W}^{-1} \mathbf{Z}_y \end{aligned} \quad (12)$$

式(12)中: \mathbf{W}^{-1} 是 \mathbf{W} 的逆阵. \mathbf{W}^{-1} 的列是空间模式, 是 EEG 源分布向量. \mathbf{W}^{-1} 的第一列和最后一列是解释一个任务的最大方差和另一个的最小方差的最重要的空间模式.

1.2.3 DSA-CSP 迭代算法

将经过 DSA 和 CSP 处理过的 EEG 数据作为 DSA 的输入进行处理, 再进行 CSP 处理, 如此迭代若干次. 迭代步骤如图 1 所示. 通过多次 DSA-CSP 算法的迭代, 寻求与脑电相关的隐性情绪状态特征.

1.2.4 功率谱能量特征

对 DSA-CSP 处理过的数据, 把每个受试者观看每个音视频片段的高唤醒度/效价和低唤醒度/效价的数据连接在一起. EEG 数据采样频率为 128 Hz, 使用经典谱估计中的周期图法, 把随机序列 $x(n)$ 的 N 个数据视为一能量有限的序列, 再计算 $x(n)$ 的离散傅立叶变换, 得到 $X(k)$, 然后取其幅值

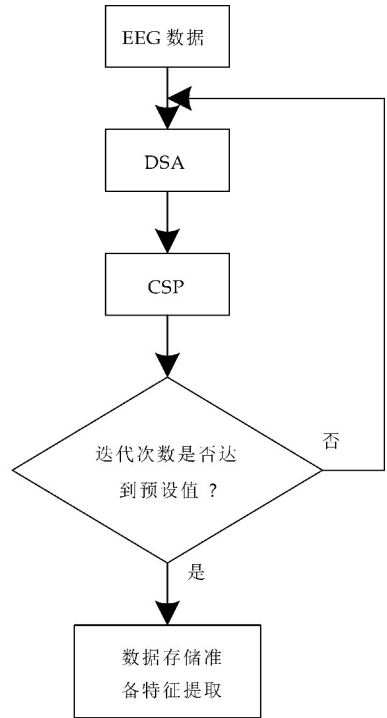


图 1 DSA-CSP 算法迭代

的平方并除 N , 得出序列 $x(n)$ 的功率谱估计. 分别求出 EEG 5 个频带的功率谱密度 (Power Spectral Density, PSD) 特征, 包括 δ (1~3 Hz)、 θ (4~7 Hz)、 α (8~13 Hz)、 β (14~30 Hz) 和 γ (31~43 Hz). 图 2 所示为第 10 个人的 EEG 信号经过 DSA-CSP 迭代计算后 5 个频带的能量图.

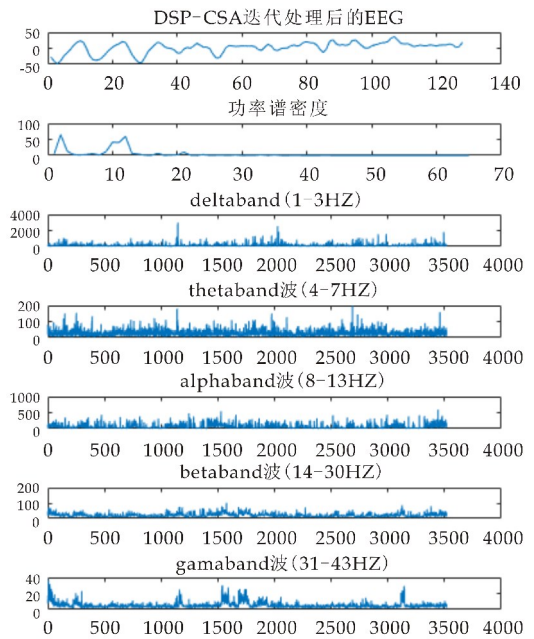


图 2 S10 的 5 个频带的能量图

1.2.5 小波包能量

小波分析是一种被广泛应用的时频分析工具. 小波分析相比于傅里叶变换和短时傅里叶变换, 其

优点是:具有多分辨率分析,能多尺度反映信号的局部细节^[14]. 爱用小波包来分解 EEG 信号 $s(t)$ 到第 i 级时,得到 2^i 个子带. $s(t)$ 定义如下:

$$s(t) = \sum_{j=0}^{2^i-1} f_{ij}(t_i) = f_{i,0}(t_0) + f_{i,1}(t_1) + \cdots + f_{i,2^i-1}(t_{2^i-1}) \quad j=0,1,2,\cdots,2^i-1 \quad (13)$$

式(13)中: $f_{i,j}(t_j)$ 是节点 (i,j) 的重建信号. 若 EEG 信号 $s(t)$ 的最低频率为 0, 最高频率为 ω_m , 则第 i 层的频率宽度为 $\omega_m/2^i$.

根据谱分析中的帕斯瓦尔定理,得到 EEG 信号 $s(t)$ 小波包能量谱,公式如下:

$$E_{i,j}(t_j) = \int_T |f_{i,j}(t_j)|^2 dt = \sum_{K=1}^m |x_{j,k}|^2 \quad (14)$$

式(14)中: $x_{j,k}$ 是重建信号 $f_{i,j}(t_j)$ 的离散采样点振幅, $j=0,1,2,\cdots,2^i-1, k=1,2,\cdots,m, m$ 代表采样点数目. $E_{i,j}(t_j)$ 是 EEG 信号在第 j 个节点分解为第 i 层时的频带能量. 计算 EEG 信号 $s(t)$ 的小波包能量和的公式如下:

$$E = \sum_{j=0}^{2^i-1} E_{i,j}(t_j) \quad (15)$$

将经过 DSA-CSP 迭代处理的 EEG 信号采用小波包分解进行处理,图 3 所示为 4 层小波包分解的小波包树. 图 4 所示为第 10 个人的 EEG 信号经过小波包分解的波形图,重建后的 EEG 波形图如图 5 所示,各个节点小波包能量占比如图 6 所示.

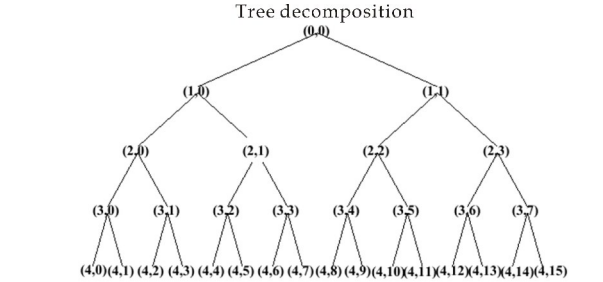


图 3 四层小波包分解的小波包树

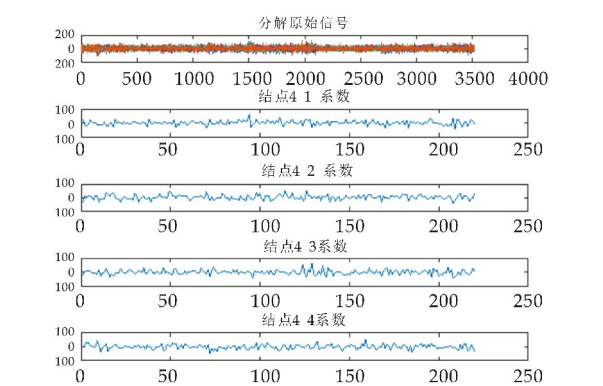


图 4 EEG 信号的第四层小波包分解

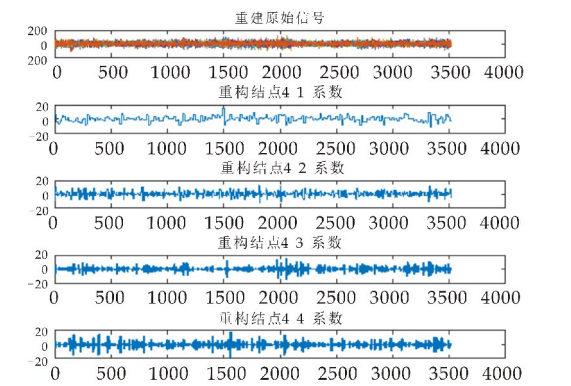


图 5 第四层小波包分解的重建

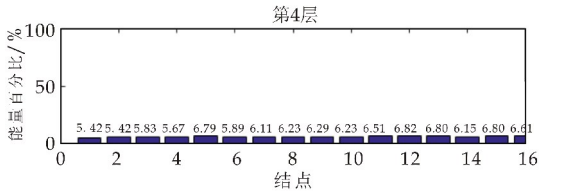


图 6 第四层小波包能量占比

1.3 分类和验证

本文测试了所提算法从二维情感分类任务(高唤醒度/效价和低唤醒度/效价)的脑电数据集中提取特征的适用性.

Bagging Tree(BT)的性能依赖于基分类器的稳定性,通过降低基分类器的方差能够减小泛化误差. 线性判别分析(Linear Discriminative Analysis, LDA)的核心思想是把高维的样本投射到低维上,使同类的样本聚集,不同类的样本远离分散. 贝叶斯线性判别分析(Bayesian Linear Discriminative Analysis, BLDA)计算每个样本的后验概率和判错率,用最大后验概率划分样本的分类使期望损失最小化. 支持向量机(Support Vector Machine, SVM)的最终决策函数由少数的支持向量确定,其计算的复杂性取决于支持向量的数目,而非样本空间的维数,避免了“维数灾难”.

本文使用简单分类算法中性能最好的四种分类算法(BT、LDA、BLDA 和 SVM 等)进行 EEG 数据的二分类. 根据采样频率将 EEG 数据分成五段,采用其中四段的 EEG 数据用于训练分类模型和训练模型,使用余留下的 EEG 数据对训练模型进行测试. 通过该方法,共得到 5 组交叉验证集. 实验结果使用分类精度作为评判标准,分类精度是正确分类的样本数除以分类的总样本数. 分类精度越高说明所用的特征提取方法能够提取出与 EEG 信号情感相关的判别性特征.

2 结果与讨论

选用 Deap 数据集中 22 个受试者的 5 段 EEG 数据进行预处理. 再进行 DSA-CSP 迭代, 首先使用 DSA 算法, 来最小化每个对象之间 EEG 的不一致性和非平稳性, 然后将 DSA 的输出作为 CSP 的输入, 以最大化两个类别之间的差异. 然后将每个 CSP 变换的输出作为下一轮 DSA 变换的输入, 进行多次迭代, 再提取功率谱密度和小波包能量的进行二分类, 经过 1~5 次迭代的最终分类精度如表 1 所示.

表 1 DSA-CSP 迭代算法结合功率谱密度和小波包能量特征的分类精度

	1-Iteration	2-Iteration	3-Iteration	4-Iteration	5-Iteration
BT	0.650 6	0.633 8	0.632 4	0.625 3	0.605 8
SVM	0.650 7	0.621 5	0.624 3	0.623 4	0.623 1
LDA	0.694 4	0.662 8	0.665 6	0.644 0	0.651 0
BLDA	0.703 4	0.681 8	0.660 8	0.638 2	0.617 0

由表 1 可知, 当迭代次数为 1 时, DSA-CSP 算法迭代处理后产生的 EEG 情感分类精度最高, 其中最优分类器精度达到 0.703 4, 高于其他迭代次数的分类结果. 分类精度没有随着迭代次数增加而提高, 可能是在使用 CSP 算法进行类间差异最大化空间映射时, 削减了某些日间差异较小的判别性特征. 因此, 迭代次数增加并非能增加处理后的分类精度.

主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 算法将原始 EEG 数据通过线性变换转化为每个维度上的一组线性无关向量, 提取数据的主要特征. 特征提取时使用 PCA、DSA-CSP 迭代 & 小波包能量、DSA-CSP 迭代 & 功率谱密度、DSA-CSP 迭代 & 功率谱密度 & 小波包能量的分类精度如表 2 所示.

表 2 4 种特征提取算法的分类精度

	PCA	DSA-CSP 迭代 & 小波包能量 1-Iteration	DSA-CSP 迭代 & 功率谱密度 1-Iteration	DSA-CSP 迭代 & 功率谱密度 & 小波包能量 1-Iteration
BT	0.538 4	0.600 0	0.595 8	0.650 6
SVM	0.550 3	0.591 2	0.589 4	0.650 7
LDA	0.551 6	0.598 0	0.607 6	0.694 4
BLDA	0.552 0	0.589 2	0.591 1	0.703 4

实验结果显示, DSA-CSP 迭代算法结合功率谱密度和小波包能量特征的分类精度, 在 1 次迭代得到最佳 BLDA 分类精度为 0.703 4, 这一结果比其他多次迭代后的分类精度更高, 同时也比 PCA 算法的最好分类精度 0.552 0 高 0.151 4; 相比于 DSA-CSP 迭代 & 小波包能量, 在 1 次迭代得到最佳分类精度为 0.600 0 高 0.103 4; 相比于 DSA-

CSP 迭代 & 功率谱密度, 在 1 次迭代得到的最佳分类精度 0.607 6 高 0.095 8. 结果表明通过 DSA-CSP 迭代算法结合功率谱密度和小波包能量特征, 能够得到较好的分类精度, 说明该方法能够提取出与 EEG 信号情感相关的判别性特征. 由于不同受试者之间 EEG 数据的差异性和非平稳性, 故而容易导致每个人的 EEG 信号提取出的情感特征之间较大的差异和波动, 从而致使分类精度的下降. 而本文所用方法能够提取出与 EEG 信号情感相关的判别性特征, 有较好的分类精度, 所提取的 EEG 特征与情感相关性越大分类精度越高, 本文所用方法从某种程度上缩小了不同受试者之间 EEG 数据的差异性和非平稳性.

3 结论

本文提出了一种基于 DSA-CSP 迭代算法的脑电情感识别方法, 运用该方法处理 22 个受试者观看 20 部音视频片段的 EEG 数据, 提取功率谱能量和小波包能量, 然后使用四种经典分类算法进行分类. 结果显示: (1) DSA-CSP 迭代算法结合功率谱密度和小波包能量的特征提取方法, 能提取出与 EEG 信号情感相关的判别性特征, 从而缩小不同受试者之间 EEG 数据的差异; (2) 该方法缓解了 EEG 的间歇性非平稳特性, 并提高了分类的精度. 虽然本文所用方法一定程度上提高了 EEG 信号的分类性能, 但在这方面还有待深入研究. 接下来的工作进一步将 DSA 和 CSP 统一到一个框架中进行优化, 进一步提高 EEG 情感分类性能.

参考文献

[1] 蒋静芳, 曾 颖, 林志敏, 等. 基于脑电信号的情绪评估研究综述[J]. 信息工程大学学报, 2016, 17(6): 686-693.

[2] 陆 苗, 邹俊忠, 张 见, 等. 基于 IMF 能量熵的脑电情感特征提取研究[J]. 生物医学工程研究, 2016, 35(2): 71-74, 80.

[3] Arvaneh M, Guan C, Ang K K, et al. EEG data space adaptation to reduce intersession nonstationarity in brain-computer interface[J]. Neural Computation, 2013, 25(8): 2 146-2 171.

[4] 张学军, 黄婉露, 黄丽亚, 等. 公共空间模式算法结合经验模式分解的 EEG 特征提取[J]. 计算机工程与应用, 2017, 53(13): 9-15.

[5] 吴林彦, 鲁 昊, 高 诺, 等. 基于 CSP 算法与小波包分析方法的运动想象脑电信号特征提取性能的比较[J]. 生物医学工程研究, 2017, 36(3): 224-228.

[6] 李 昕, 孙小棋, 王 欣, 等. 基于自回归小波包熵特征融合算法的情感识别研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2017,

34(6):831-836.

[7] Kashihara K. A brain-computer interface for potential non-verbal facial communication based on EEG signals related to specific emotions[J]. European Journal of Clinical Investigation, 2014, 29(5):395-403

[8] Kostas M, Tsiouris, Sofia Markoula, Spiros Konitsiotis, et al. A robust unsupervised epileptic seizure detection methodology to accelerate large EEG database evaluation[J]. Biomedical Signal Processing and Control, 2018, 40: 275-285.

[9] Lin Y P, Jung T P. Exploring day-to-day variability in EEG-based emotion classification[C]// IEEE International Conference on Systems, San Diego, CA, USA; Man and Cybernetics IEEE, 2014; 2 226-2 229.

[10] Jao P K, Lin Y P, Yang Y H, et al. Using robust principal component analysis to alleviate day-to-day variability in EEG based emotion classification[C]// Engineering in Medicine and Biology Society. Milan, Italy: IEEE, 2015; 570-573.

[11] Lin Y P, Jao P K, Yang Y H. Improving cross-day EEG-based emotion classification using robust principal component analysis[J]. Frontiers in Computational Neuroscience, 2017, 11:1-11.

[12] Minmin Cheng, Zuhong Lu, Haixian Wang. Regularized common spatial patterns with subject-to-subject transfer of EEG signals[J]. Cognitive Neurodynamics, 2017, 11(2):173-181.

[13] Song X, Yoon S C. Improving brain-computer interface classification using adaptive common spatial patterns. [J]. Computers in Biology & Medicine, 2015, 61: 150-160.

[14] 张健钊, 姜 威, 袁晔. 基于样本熵与小波包能量特征提取和 Real AdaBoost 算法的正常期、癫痫间歇与发作期的脑电自动检测[J]. 生物医学工程学杂志, 2016, 33(6):1 031-1 038.

【责任编辑:陈 佳】

~~~~~  
(上接第 145 页)

鳞间距( $D$ ) $>$ 激光功率( $P$ ) $>$ 盾鳞边长( $L$ ). 仿生鲨鱼皮微结构中, 摩擦力是影响组织粘附的主要因素. 仿生鲨鱼皮结构表面最大可减少 16.91% 的组织粘附量.

参考文献

[1] 付和林. 高频电刀凝模式下猪肝组织在手术电极表面的粘附机制研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.

[2] 陈心葵, 罗致诚. 高频电刀的现状与将来[J]. 国际生物医学工程杂志, 1991, 14(5):267-271.

[3] Drabkin R L. Some urgent problems in modern electrosurgery[J]. Iatreia, 1981, 15(3):79-81.

[4] 张德远, 陈华伟, 张鹏飞, 等. 一种载能微创手术刀具表面自润滑防粘的结构[P]. CN:104188719A, 2014-12-10.

[5] Cheng C W, Lin C Y, Tseng W P, et al. Electrosurgical unit with micro/nano structure and the manufacturing method thereof[P]. US:20130138103, 2013-05-30.

[6] Lin C C, Lin H J, Lin Y H, et al. Micro/nanostructured surface modification using femtosecond laser pulses on minimally invasive electrosurgical devices[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2017, 105(4):865-873.

[7] 李天然. 仿生减阻表面的数值研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.

[8] Frohnapfel B, Jovanovi J, Delgoda A. Experimental investigations of turbulent drag reduction by surface-embedded grooves[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2007, 590: 107-116.

[9] 张德远, 李元月, 韩 鑫, 等. 高精度复合减阻鲨鱼皮复制成形研究[J]. 科学通报, 2010, 55(32):3 122-3 127.

[10] 邵静静, 蔺存国, 张金伟, 等. 鲨鱼皮仿生防污研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(10):39-41, 44.

[11] Choi H, Moin P, Kim J. Direct numerical simulation of a turbulent flow over riblets[J]. J Fluid Mech, 1993, 255: 503-504.

[12] 蒋苏平, 刘荫秋, 周宝桐, 等. 猪腹部高速投射物伤后血液粘度的改变[J]. 中华创伤杂志, 1991, 7(S1):81.

[13] 张海峰, 程曙霞, 何立群. 微探针法测量低温下生物材料导热系数研究[J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(1):53-56.

[14] 严 嘉, 厉彦忠, 肖建军. 离体生物组织不同含水量下比热的 DSC 测试[J]. 制冷与空调, 2007, 21(4):5-8.

[15] 车艺蕾. 高频电刀处理家兔牙髓时牙根表面温度变化的实验研究[J]. 黑龙江医学, 2014, 38(10):1 146-1 148.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2018)05-0159-06

# 融合改进布谷鸟搜索算法和 DRNN 的非线性系统辨识

朱笑花, 王宇野

(闽南师范大学 物理与信息工程学院, 福建 漳州 363000)

**摘要:**针对非线性系统的辨识问题,引入了对角回归神经网络模型.为了对辨识模型进行优化,设计了一种新的杂交操作策略,并将该策略引入到布谷鸟搜索中,获得改进的布谷鸟搜索算法(hCS).通过对 12 个典型测试函数的数值寻优实验,结果表明,所提出的算法与基本的布谷鸟算法相比,其解的精度有了明显的提高.将所提出的算法用于 2 个非线性系统神经网络辨识模型的优化,仿真结果表明 hCS 优化的模型拟合精度更高.

**关键词:**布谷鸟搜索算法;杂交操作策略;对角回归神经网络;非线性系统辨识

**中图分类号:**TP183      **文献标志码:**A

## Improved cuckoo search algorithm with DRNN for identification of nonlinear system

ZHU Xiao-hua, WANG Yu-ye

(College of Physics and Information Engineering, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

**Abstract:** To solve the problem of identification of nonlinear system, this paper introduces the diagonal regression neural network based modeling method. In order to optimize the identification model, this paper designs a new hybrid operation strategy, and introduces the strategy into the cuckoo search to obtain the improved cuckoo search algorithm (hCS). Numerical experiments on 12 benchmark functions show that the hCS has a higher quality of solutions in comparison with standard CS. Finally, the hCS is applied in optimization of DRNN model for identification of nonlinear system. The simulation results reveal that the model established by the hCS has smaller modeling error.

**Key words:** cuckoo search algorithm; hybrid operation strategy; diagonal recurrent neural network (DRNN); identification of nonlinear system

0 引言

实际工控对象往往具有明显的非线性特性.为了设计有效的控制系统,需要对非线性系统进行辨识<sup>[1]</sup>.辨识的实质是根据过程的测量信息和评价准则,选择一个模型,使它逼近系统的动态特性.传统

\* 收稿日期:2018-05-16

基金项目:福建省自然科学基金项目(2018J01554);福建省中青年教师教育科研项目(JAT160285)

作者简介:朱笑花(1980—),女,福建漳平人,副教授,硕士,研究方向:智能建模与控制

的辨识方法需要先建立依赖于参数的模型,然后利用最小二乘法或极大似然法进行参数估计.然而,对于非线性系统,传统的辨识方法存在较多的局限性<sup>[2]</sup>.人工神经网络是模拟人脑结构和功能的信息处理系统.它具有自学习、自适应、分布存储、并行处理等特点,可实现输入与输出间的非线性映射关系,广泛应用于信息处理、系统辨识、预测、组合优化等众多领域<sup>[3-6]</sup>.因此,人工神经网络的出现为非线性系统的辨识开辟了新的路径.

神经网络在得到广泛应用的同时,它的缺点也阻碍了其应用,例如神经网络收敛速度慢,存在局部极小值,网络的优化(结构选择和权值确定)是棘手问题.为了解决网络优化问题,神经网络和智能优化算法的结合成为神经网络理论研究和应用的热点<sup>[7,8]</sup>.在各类智能优化算法中,布谷鸟搜索算法(CS;Cuckoo search algorithm)受到了研究者们的关注,已有一些文献利用布谷鸟搜索算法优化神经网络,并取得了较好的效果.

CS 是 2009 年 Yang 等<sup>[9]</sup>在模拟布谷鸟寻窝产卵的繁殖行为后,提出的一种新型仿生优化算法.由于具有结构简单,控制参数少,全局搜索能力强等优点,CS 被广泛用于系统辨识<sup>[10]</sup>、分配问题<sup>[11]</sup>,多目标优化<sup>[12]</sup>和人脸识别<sup>[13]</sup>等问题.然而,CS 存在后期搜索速度慢,精度不高等缺点,因此,许多学者进行了 CS 的改进研究.文献[14]将基于适应值和当前代数的自适应步长策略的 CS 用于人脸识别;文献[15]将两种变异算子和自适应发现概率引入到 CS 中,并通过仿真实验检验其有效性;文献[16]利用混沌理论产生初始种群提高种群的多样性,并引入基于蛙跳算法的局部搜索来避免 CS 过早陷入局部最优;文献[17]提出一种自适应步长和自适应发现概率的 CS,并通过测试函数表明算法的竞争力.神经网络的优化问题是高度非线性的,且存在大量局部解,对算法的性能提出更高的要求,因此,本文拟继续探索 CS 算法的改进策略.

针对非线性系统神经网络辨识模型的优化问题,本文设计了杂交操作策略,并将其引入到布谷鸟搜索中,提出 hCS 算法.通过标准测试函数和神经网络优化的仿真实验,检验所提出 hCS 的性能.

## 1 对角回归型神经网络辨识模型

神经网络分为前馈式和反馈式两种基本类型.反馈式神经网络也称为递归或回归网络.常见的反馈型神经网络有 Elman 神经网络、Hopfield 神经

网络和 Boltzmann 神经网络等.对角回归型神经网络(DRNN;Diagonal Recurrent Neural Network)是一种新型的回归神经网络,该网络能够更好地逼近系统的动态特性.与 BP 网络基本结构不同的是,DRNN 具有存储内部状态的功能,从而使该网络具有更好的适应时变特性的能力<sup>[18]</sup>.它是一种包含输入层、网络回归层和输出层的多层前向网络,其网络结构如图 1 所示.

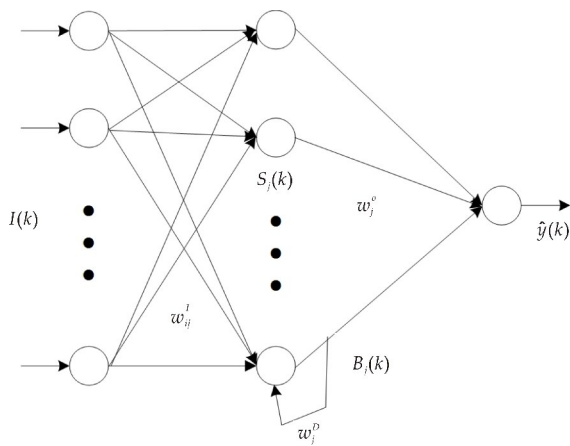


图 1 对角回归型神经网络结构

图 1 中:  $I(k) = [I_1(k), I_2(k), \dots, I_n(k)]$  为网络输入向量;  $S_j(k)$  和  $B_j(k)$  分别为网络回归层第  $j$  个神经元的输入总和和输出;  $\hat{y}(k)$  为 DRNN 的输出.  $w_{ij}^I$ 、 $w_{ij}^D$  和  $w_{jo}^O$  分别为输入层、网络回归层和输出层的权值. DRNN 的算法为:

$$\hat{y}(k) = \sum_j w_{jo}^O B_j(k) \quad (1)$$

$$B_j(k) = f(S_j(k)) \quad (2)$$

$$S_j(k) = w_{ij}^D B_j(k-1) + \sum_i (w_{ij}^I I_i(k)) \quad (3)$$

式(2)中:回归层神经元激活函数  $f(\cdot)$  可取双 S 函数,表达式如式(4)所示:

$$f(x) = \frac{1 - e^{-x}}{1 + e^{-x}} \quad (4)$$

本文将更多的动态特性引入到 DRNN 中,即将历史时刻的输入输出量引入到网络输入层,以使模型能更好地反映工控系统的动态特性.同时,为了提高模型精度,采用本文提出的 hCS 算法来优化模型(hCS-DRNN).

本文考虑具有如式(5)所示的 SISO 非线性系统:

$$y(k) = f(y(k-1), \dots, y(k-n), u(k-1), \dots, u(k-m)) \quad (5)$$

式(5)中:  $y(k)$  为系统输出;  $n$  和  $m$  为滞后常数;  $f(\cdot)$  为非线性函数.

综上所述,采用 DRNN 对非线性动态系统进



行辨识,结构如图 2 所示.

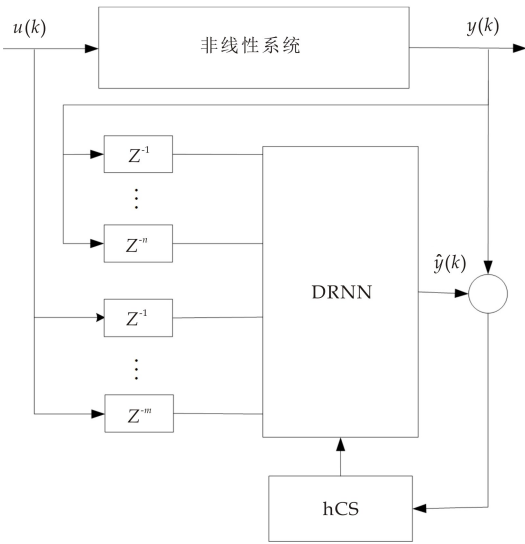


图 2 DRNN 辨识结构

2 hCS

2.1 基本的 CS

布谷鸟采用寻窝产卵的方式繁殖下一代,它们将自己的蛋偷偷产入宿主鸟巢中,让其它鸟类孵化.当宿主鸟发现鸟巢中的外来鸟蛋时,则会将该鸟蛋丢弃,或者选择新地方搭建鸟巢.实际的布谷鸟寻窝产卵过程非常复杂,Yang 等<sup>[9]</sup>提出了 3 个理想化假设:(1)每只布谷鸟以随机方式选择 1 个寄生鸟巢,并产 1 个蛋;(2)产有最好布谷鸟蛋的鸟巢将直接被保留到下一代;(3)宿主鸟巢数量不变,布谷鸟蛋被发现是外来鸟蛋的概率是  $p_a \in [0, 1]$ .

在 CS 中,每个解代表布谷鸟产的一个蛋,解的适应度值代表鸟蛋的质量,产生新解的两个主要方式:列维飞行随机游动和偏好随机游动.

在列维飞行随机游动中,布谷鸟鸟巢的位置更新公式表示为<sup>[9]</sup>:

$$x_{i,j}^{t+1} = x_{i,j}^t + \alpha \oplus Levy(\lambda), \\ i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, D \quad (6)$$

式(6)中: $x_{i,j}^t$ 和 $x_{i,j}^{t+1}$ 分别表示第*i*个解在第*t*和第*t+1*代的第*j*维值;*D*为解的维数;*N*为种群数量; $\alpha$ 为控制步长; $\oplus$ 表示点对点乘法; $Levy(\lambda)$ 为服从列维概率分布的随机搜索路径.

布谷鸟蛋一旦被发现,则以偏好随机游动方式对位置进行更新<sup>[17]</sup>:

$$x_{i,j}^{t+1} = x_{i,j}^t + r(x_{k_1,j}^t - x_{k_2,j}^t), \\ j = 1, 2, \dots, D \quad (7)$$

式(7)中: $k_1, k_2 \in \{1, 2, \dots, N\}$ ,且 $k_1, k_2$ 和*i*互不相等;*r*是(0,1)间服从均匀分布的随机数.

2.2 杂交操作策略

仿生学研究成果表明,自然界中大多生物种群个体间存在着交流现象.例如,蚂蚁之间通过一种称为外激素的物质进行信息传递,蚂蚁在移动过程中可以感知其它蚂蚁留下的外激素,并指导自己的运动方向<sup>[19]</sup>.而在上述的布谷鸟搜索中,布谷鸟之间没有信息传递和交流.

在自然生物进化过程中,两种遗传基础不同的生物进行杂交,杂交所得的子代的各种性状均优于父辈.而且,如果父辈间基因差异大,则有利于增加后代基因多样性.同时,遗传评定方法指出,遗传价值越高的个体种用价值越高.

受这些生物现象的启发,本文设计了一种新的杂交操作策略,并将该策略引入到布谷鸟搜索中以获得适应度更好的个体.

杂交操作策略的具体实施步骤为:

步骤 1:选择一个适应度值较低的个体,标记为  $X^t$ ,同时将最优个体标记为  $X_{best}$ ,如式(8)所示.

$$X_{best} = [x_1 \cdots x_b \cdots x_{b+l} \cdots x_D] \\ X^t = [x_1 \cdots x_c \cdots x_{c+l} \cdots x_D] \quad (8)$$

步骤 2:将个体  $X^t$  中的任意一段 $[x_c \cdots x_{c+l}]$ 用  $X_{best}$  中的任意一个等长段 $[x_b \cdots x_{b+l}]$ 代替,新个体标记为  $X^{new}$ ,如式(9)所示.

$$X^{new} = [x_1 \cdots x_b \cdots x_{b+l} \cdots x_D]; \quad (9)$$

步骤 3:如果个体  $X^{new}$  优于  $X^t$ ,则用  $X^{new}$  替代  $X^t$ ,如式(10)所示:

$$X^{t+1} = \begin{cases} X^{new} & \text{if } f(X^{new}) < f(X^t) \\ X^t & \text{else} \end{cases} \quad (10)$$

综上所述,hCS 流程图如图 3 所示.

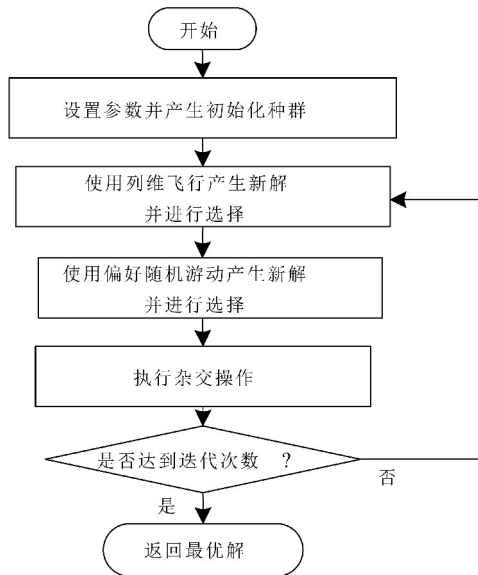


图 3 hCS 流程图

hCS 实现步骤可归纳为:

步骤 1:首先设定  $N, N_0$  (杂交操作个体数量)、 $p_a$  (发现概率)、 $\alpha, \lambda, t_{\max}$  (最大迭代次数), 然后随机产生  $N$  个鸟巢位置, 计算每个鸟巢位置的适应度;

步骤 2:按照式(6)的列维飞行方式产生新的鸟巢位置, 并以贪婪方式选择较优解;

步骤 3:产生服从均匀分布的随机数  $w$ , 如果  $w < p_a$ , 则按式(7)产生对应的鸟巢位置, 并以贪婪的方式选择较好解;

步骤 4:选择  $N_0$  个适应度值较低的个体, 执行杂交操作, 更新该  $N_0$  个个体;

步骤 5:判断是否满足终止条件, 如满足则终止算法, 输出最优解, 否则转步骤 2.

3 算法性能测试

为了观察所提出 hCS 的性能, 将其用于求解 12 个典型测试函数. 函数的维度为  $D=30$ , 各函数的全局最小值均为 0, 测试函数如下:

(1) Sphere

$$f_1 = \sum_{i=1}^d x_i^2 \quad x_i \in [-100, 100]$$

(2) Rotated hyper-ellipsoid

$$f_2 = \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^i x_j^2 \quad x_i \in [-65, 65]$$

(3) Axis parallel hyperellipsoid

$$f_3 = \sum_{i=2}^d i x_i^2 \quad x_i \in [-5.12, 5.12]$$

(4) Sum Squares

$$f_4 = \sum_{i=1}^d i x_i^2 \quad x_i \in [-10, 10]$$

(5) Schwefel's problem 12

$$f_5 = \sum_{i=1}^d \left( \sum_{j=1}^i x_j \right)^2 \quad x_i \in [-100, 100]$$

(6) High conditioned elliptic

$$f_6 = \sum_{i=1}^d (10^6)^{\frac{i-1}{d-1}} x_i^2 \quad x_i \in [-100, 100]$$

(7) Quartic

$$f_7 = \sum_{i=1}^d i x_i^4 + rand() \quad x_i \in [-1.28, 1.28]$$

(8) Schwefel's problem 2.22

$$f_8 = \sum_{i=1}^d |x_i| + \prod_{i=1}^d |x_i| \quad x_i \in [-10, 10]$$

(9) Powell

$$f_9 = \sum_{i=1}^{d/4} [(x_{4i-3} + 10x_{4i-2})^2 + 5(x_{4i-1} - x_{4i})^2 + (x_{4i-2} - 2x_{4i-1})^4 + 10(x_{4i-3} + x_{4i})^4]$$

$$x_i \in [-10, 10]$$

(10) Bent cigar

$$f_{10} = x_1^2 + 10^6 \sum_{i=2}^d x_i^2 \quad x_i \in [-10, 10]$$

(11) Alpine

$$f_{11} = \sum_{i=1}^d |x_i \sin(x_i) + 0.1 x_i| \quad x_i \in [-10, 10]$$

(12) Salomon

$$f_{12} = 1 - \cos\left(2\pi \sum_{i=1}^d x_i\right) + 0.1 \sum_{i=1}^d x_i^2$$
$$x_i \in [-100, 100]$$

本文使用了 CS 算法来求解相同的测试函数, 并将测试结果与 hCS 的测试结果进行比较. 两种算法的参数设置为:  $N=30, N_0=5$  (仅用于 hCS),  $p_a=0.25, \alpha=1, \lambda=1.5, t_{\max}=2\,000$ . 为了得到算法的性能统计结果, 将两种算法在每个测试函数上均独立运行 50 次, 算法的终止条件为达到最大迭代次数, 并将每个算法的平均值和方差列于表 1. 其中, 平均值用来反映解的精度, 方差用来反映解的稳定性. 从表 1 的实验结果可以看出: hCS 的平均值和方差均明显优于 CS, hCS 寻找到的解精度更高. 因此, 杂交操作策略对于提高种群多样性具有显著的作用.

表 1 测试结果比较

| 函数       | 平均值                          | 方差                          |
|----------|------------------------------|-----------------------------|
| $f_1$    | 2.930 1E-8<br>0.002 0        | 3.159 1E-8<br>0.001 4       |
| $f_2$    | 3.275 0E-7<br>0.058 1        | 5.877 3E-7<br>0.032 9       |
| $f_3$    | 1.191 2E-10<br>3.108 7E-5    | 1.368 1E-10<br>1.739 4E-5   |
| $f_4$    | 1.842 1E-9<br>2.261 4E-4     | 2.106 4E-9<br>1.257 7E-4    |
| $f_5$    | 11 769.628 3<br>37 681.232 6 | 3 671.578 74<br>8 981.725 9 |
| $f_6$    | 5.835 8E-7<br>0.966 3        | 7.391 4E-7<br>0.464 3       |
| $f_7$    | 0.011 1<br>0.031 8           | 0.004 3<br>0.008 5          |
| $f_8$    | 7.042 2E-6<br>0.040 3        | 5.209 0E-6<br>0.011 7       |
| $f_9$    | 1.995 7E-6<br>0.007 4        | 1.586 9E-6<br>0.003 5       |
| $f_{10}$ | 1.645 1E-4<br>12.950 3       | 1.357 7E-4<br>8.671 0       |
| $f_{11}$ | 0.236 4<br>7.091 5           | 0.355 8<br>2.617 9          |
| $f_{12}$ | 0.028 1<br>0.266 8           | 0.012 0<br>0.056 3          |

4 结果与分析

本节介绍用所设计的 hCS-DRNN 来建立 2

个非线性对象的辨识模型. 根均方差作为目标(准则)函数,计算公式为:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{S} \sum_{t=1}^S (y(t) - \hat{y}(t))^2} \tag{11}$$

式(11)中: $S$  为数据点数.

4.1 Goodwin 方程

考虑 Goodwin 方程,其非线性时不变时间模型可表示为<sup>[20]</sup>:

$$\begin{aligned} \dot{y}(t) + a \frac{y^2(t) - 1}{y^2(t) + 1} \dot{y}(t) + by(t) + \\ cy^3(t) = u(t) \end{aligned} \tag{12}$$

式(12)中: $a, b$  和  $c$  为时不变参数.

在初始值  $\dot{y}(0)=\dot{y}(0)=0$  和  $u(t)=A\cos(t)$ ,  $a=0.1, b=-0.5, c=0.5, A=37$  条件下,采用 Runge-Kutta 算法,并在固定步长  $\Delta t=1$  下仿真该模型. 采集 614 个等时间间距的输入输出数据,将数据随机等分为两部分分别作为训练和测试样本. 选择向量  $I=[y(t-3), y(t-2), y(t-1), u(t-2), u(t-1)]$  为 DRNN 模型的输入,  $y(t)$  为模型的输出. DRNN 模型的隐层节点数设为 20, 则该 DRNN 为 5-20-1 的网络. 利用 hCS 算法,结合测试样本,以准则函数最小为目标,优化 DRNN 模型. 为了检验 hCS-DRNN 的优越性,在相同的测试样本下,CS 也用于优化 DRNN 模型(CS-DRNN). 算法的参数设置与第三节相同. 测试结果见图 4,其中图 4(a) 为 hCS-DRNN 的训练误差,图 4(b) 为 CS-DRNN 的训练误差,图 4(c) 为 hCS-DRNN 的测试误差,图 4(d) 为 CS-DRNN 的测试误差,图 4(e) 为预测结果. 由图 4(e) 可见,无论是 hCS-DRNN 还是 CS-DRNN 的模型输出,都能与实际输出进行较好吻合. 但是,从图 4(a)-(d) 可以明显看出, hCS-DRNN 相比于 CS-DRNN 具有更小的训练误差和测试误差.

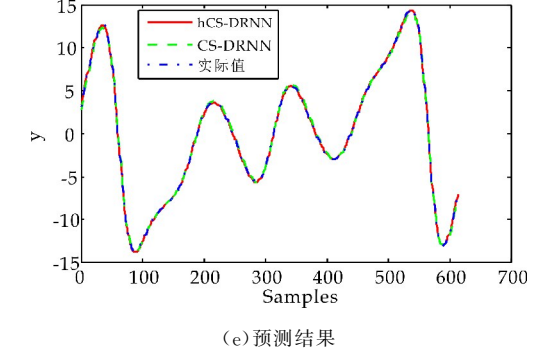
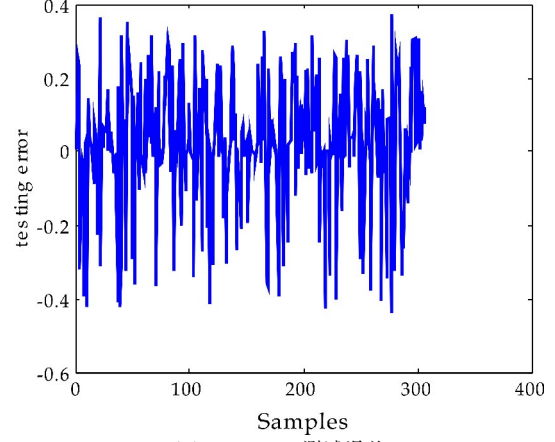
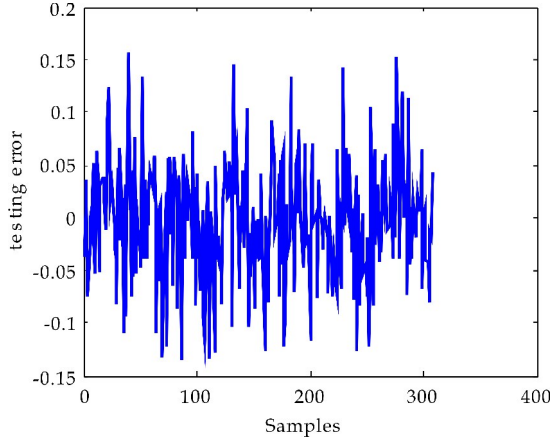
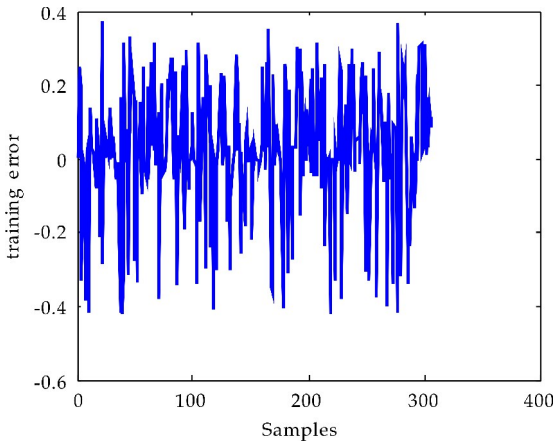
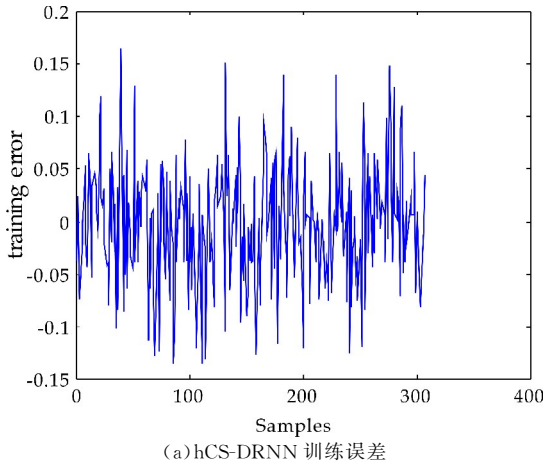


图 4 Goodwin 的 DRNN 辨识结果

为了更加形象的比较两种模型,两种模型的 RMSE 均列于表 2 中.

表 2 RMSE 值

| 模型       | 训练误差    | 测试误差    |
|----------|---------|---------|
| hCS-DRNN | 0.056 0 | 0.057 5 |
| CS-DRNN  | 0.179 1 | 0.178 9 |

4.2 高维混沌系统

Mackey-Glass 高维混沌系统是一个典型的非线性系统,相应的混沌时间序列可由以下的时滞微分方程产生<sup>[20]</sup>:

$$\frac{dx(t)}{dt} = -0.1x(t) + \frac{0.2x(t-\tau)}{1+x^{10}(t-\tau)}$$

(13)

式(13)中:τ为时滞参数.

当τ≥17时,系统出现混沌特性.参数越大,混沌特性越明显.在r=17和x(0)=1.2的条件下,利用 Simulink 仿真环境(参数设置与 4.1 节相同)解微分方程. DRNN 模型输入输出数据如式(14)所示:

$$[x(t-5),x(t-4),x(t-3),x(t-2),x(t-1);$$

$$x(t)]$$

(14)

hCS 算法参数设置与第 3 节相同,仿真结果见图 5 所示.对应的根均方差列于表 3 中.观察图 5 和表 3 可知,在高维混沌系统的辨识建模中,hCS-DRNN 依旧具有更好的模型精度.

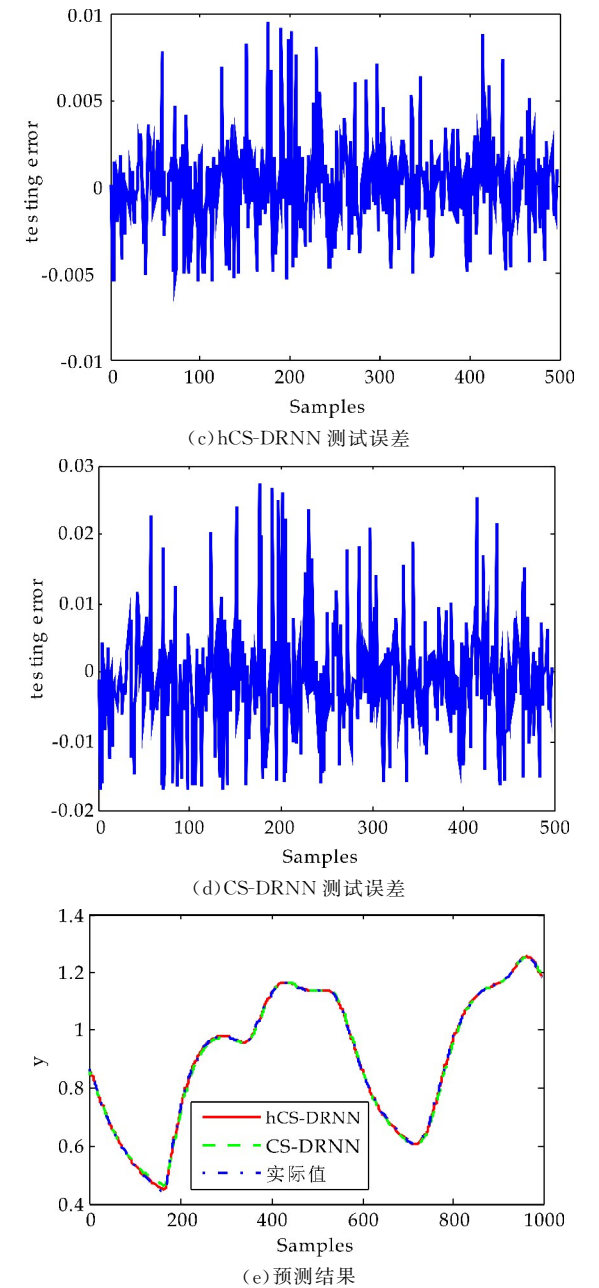
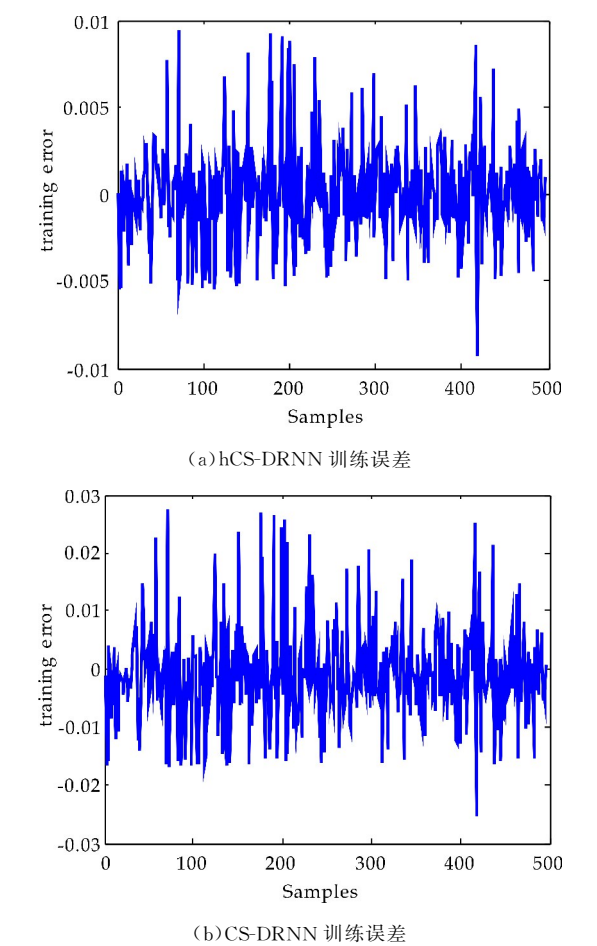


图 5 混沌系统的 DRNN 辨识结果

表 3 RMSE 值

| 模型       | 训练误差    | 测试误差    |
|----------|---------|---------|
| hCS-DRNN | 0.002 6 | 0.003 5 |
| CS-DRNN  | 0.007 9 | 0.008 7 |

5 结论

本文针对非线性系统 DRNN 辨识模型的优化问题,提出了一种改进的布谷鸟搜索算法(hCS).hCS 引入了杂交操作策略,从而提高算法的搜索性能.通过对 12 个典型测试函数的寻优和 DRNN 模型的优化,结果验证了本文方法的有效性,该方法也适用于其他非线性系统的辨识.

(下转第 168 页)



\* 文章编号:2096-398X(2018)05-0165-04

# Minkowski 空间中某奇异 Dirichlet 问题的径向凸解

王炎超, 赵 进

(河海大学 理学院, 江苏 南京, 210098)

**摘 要:** Minkowski 空间下的 Dirichlet 问题近来备受关注, 不动点指数理论常用来解决微分方程边值问题. 应用不动点指数, 研究了一类有关平均曲率算子的奇异 Dirichlet 问题, 证明了其径向凸解的存在性, 并对已有文献中的一些结果进行了推广和改进. 最后, 解决了一类非线性模型.

**关键词:** 径向凸解; 奇异 Dirichlet 问题; 平均曲率算子; 不动点指数

**中图分类号:** O175.8      **文献标志码:** A

## Radial convex solutions for a singular Dirichlet problem in Minkowski space

WANG Yan-chao, ZHAO Jin

(College of Science, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** The Dirichlet problem in Minkowski space has attracted much attention recently and fixed point index theory is often used to solve boundary value problems of differential equations. In this paper, by employing a fixed index theorem, we study the existence of radial convex solutions for a singular Dirichlet problem with the mean curvature operator in Minkowski space. Some results in the literature are generalized and improved. Finally, a class of nonlinear models is solved.

**Key words:** radial convex solutions; singular Dirichlet problem; mean curvature operator; fixed point index theorem

### 0 引言

近年来, Minkowski 空间下有关平均曲率算子的 Dirichlet 问题受到了广泛关注, 可参考文献[1-6]. 例如, 文献[2]研究了如下 Dirichlet 问题径向解的存在性:

$$\begin{cases} \operatorname{div}\left(\frac{\nabla v}{\sqrt{1-|\nabla v|^2}}\right)=-F(|x|, v), & x \in B(R) \\ v=0, & x \in \partial B(R) \end{cases} \quad (1)$$

其中,  $B(R)=\{x \in R^N:|x|<R, F:[0, R] \times[0, \alpha) \rightarrow R$  是连续的且在  $(0, R] \times(0, \alpha)$  上恒正. 运用了拓扑度的方法, 证明了在  $R<\alpha$  且  $F$  关于

$$\phi(v)=-\frac{v}{\sqrt{1-v^2}}$$

在  $v=0$  是超线性的. 运用 Leggett-Williams 不动点定理, 证明了系统(1)至少存在三个径向解. 此外, 文献[7]研究了如下 Dirichlet 问题的凸解:

$$\begin{cases} ((u'(t))^n)'=nt^{n-1} f(-u(t)), 0<t<1, \\ u'(0)=0, u(1)=0, \end{cases} \quad (2)$$

\* 收稿日期:2018-06-07  
基金项目:国家自然科学基金项目(11671118)  
作者简介:王炎超(1994—),男,江苏苏州人,在读硕士研究生,研究方向:常微分方程与动力系统

其中,  $n \geq 1$ . 在一个特殊的锥下, 运用不动点指数证明了系统(2)至少存在一个非平凡凸解. 类似研究 Dirichlet 凸解问题的文章可参考文献[8-10].

受到上述工作启发, 本文将用不动点指数研究如下奇异 Dirichlet 问题非平凡径向凸解的存在性:

$$\begin{cases} \operatorname{div} \left( \frac{\nabla v}{\sqrt{1 - |\nabla v|^2}} \right) = -f(|x|, v), & x \in B(1) \\ v = 0, & x \in \partial B(1) \end{cases} \quad (3)$$

其中,  $f(t, u)$  在  $(t, u) \in [0, 1] \times [0, 1]$  非负连续且在  $u=1$  可能奇异. 由文献[3]知系统(3)可化为如下边值问题

$$\begin{cases} (r^{N-1} \phi(\omega'))' = r^{N-1} f(r, -\omega), & 0 < r < 1, \\ \omega'(0) = 0, \omega(1) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

其中,  $v(x) = \omega(r)$ ,  $r = |x|$  且系统(4)的一个非平凡凸解在  $[0, 1]$  上是负的. 做变量替换  $u(r) = -\omega(r)$ , 则(4)等价于

$$\begin{cases} (r^{N-1} \phi(u'))' = r^{N-1} f(r, u), & 0 < r < 1, \\ u'(0) = 0, u(1) = 0 \end{cases} \quad (5)$$

显然, 系统(5)的正凹解即为系统(4)的非平凡凸解. 因此只需研究系统(5)的正凹解.

与上述工作相比, 本文创新之处如下: 首先, 这是第一次运用不动点指数研究系统(3)的非平凡径向凸解. 其次, 与文献[7]相比, 因选用了更一般的锥, 所以得到的结论也更为一般. 最后, 与文献[3]相比, 由于采用了新方法, 条件得到减弱, 证明过程也相对简单.

为了方便起见, 给出如下记号:

$$f_0 = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{f(s, u(s))}{\phi(u)}, f_1 = \lim_{u \rightarrow 1^-} \frac{f(s, u(s))}{\phi(u)}.$$

## 1 预备知识

为了陈述主要结果, 本章将给出一些预备知识.

**引理 1**<sup>[11-13]</sup> 设  $X$  是一个 Banach 空间,  $K$  是  $X$  中的一个锥. 对于  $r > 0$ , 定义

$$\Omega^r = \{x \in K : \|x\| < r\}.$$

假设

$$T: \bar{\Omega}^r \rightarrow K$$

是一个全连续算子并且满足对任意

$$x \in \partial \Omega^r = \{x \in K : \|x\| = r\},$$

有  $Tx \neq x$ . 则下面结论成立

(i) 若对任意的  $x \in \partial \Omega^r$ , 都有  $\|Tx\| \geq x$ , 则  $i(T, \Omega^r, K) = 0$ .

(ii) 若对任意的  $x \in \partial \Omega^r$ , 都有  $\|Tx\| \leq x$ , 则  $i(T, \Omega^r, K) = 1$ .

为了应用引理 1, 设  $X = C[0, 1]$  且

$$\|u\| = \sup_{r \in [0, 1]} u(r).$$

定义如下锥

$$K = \{u \in X : u(r) \geq 0, \min_{r \in [\sigma, 1-\sigma]} u(r) \geq \sigma \|u\|\}.$$

对于任意的  $\alpha > 0$ , 定义

$$\Omega^a = \{u \in K : \|u\| < a\}.$$

故

$$\partial \Omega^a = \{u \in K : \|u\| = r\}.$$

算子  $T: \Omega^1 \rightarrow X$  定义如下:

$$Tu(r) = \int_r^1 \phi^{-1} \left( \frac{1}{t^{N-1}} \int_0^t s^{N-1} f(s, u(s)) ds \right) dt.$$

**引理 2**<sup>[11]</sup> 对任意的  $u \in X$ , 若  $u \geq 0$  且  $u'$  在  $[0, 1]$  单调递减, 则

$$\min_{r \in [\sigma, 1-\sigma]} u(r) \geq \sigma \|u\|.$$

简单计算后可得如下引理.

**引理 3** 定义  $\phi(v) = \frac{v}{\sqrt{1+v^2}}$ , 则

$$\phi^{-1}(v) = \frac{v}{\sqrt{1+v^2}}$$

并且

$$\phi^{-1}(v_1 v_2) \geq \phi^{-1}(v_1) \phi^{-1}(v_2), \forall v_1, v_2 \in [0, \infty).$$

**引理 4**  $T(\Omega^1) \subset K$  并且  $T: \Omega^1 \rightarrow X$  是紧算子.

**证明:** 对任意的  $u \in \Omega^1$ , 易知  $Tu \in X$  且

$$Tu'(r) = -\phi^{-1} \left( \frac{1}{r^{N-1}} \int_0^r s^{N-1} f(s, u(s)) ds \right) \leq 0.$$

故  $Tu(r)$  在  $[0, 1]$  上单调递减. 又  $Tu(1) = 0$ , 则

$$Tu(r) \geq Tu(1) = 0, r \in [0, 1]. \quad (6)$$

又

$$r^{N-1} \phi(Tu'(r)) = - \int_0^r s^{N-1} f(s, u(s)) ds.$$

在  $[0, 1]$  上单调递减. 由  $\phi$  单调递增和  $N \geq 1$  可知  $Tu'(r)$  在  $[0, 1]$  上单调递减. 运用引理 2 得:

$$\min_{r \in [\sigma, 1-\sigma]} Tu(r) \geq \sigma \|Tu\|. \quad (7)$$

根据不等式(6)和(7), 可以证明  $T(\Omega^1) \subset K$ . 此外, 容易验证对任意的  $a \in (0, 1)$ ,  $T$  在  $\bar{\Omega}^a$  上是紧的.

## 2 主要过程

记

$$L(M) = \left( \sqrt{1 + \left( \frac{M}{N} \right)^2} - \sqrt{1 + \left( \frac{M(1-\sigma)}{N} \right)^2} \right).$$

**引理 5** 若存在  $M > 0$ , 使得对任意的  $u \in \Omega^1$ , 有:

$$f(s, u(s)) \geq M \phi(u(s)), s \in [\sigma, 1-\sigma].$$

则:

$$\|T(u)\| \geq \sigma L(M) \|u\|.$$

**证明:** 由  $\|Tu\| = Tu(0)$ ,  $\phi$  单调递增以及引理 3 知

$$\begin{aligned} \|Tu\| &\geq \int_{\sigma}^{1-\sigma} \phi^{-1} \left( \frac{M}{t^{N-1}} \int_0^t s^{N-1} \phi(u(s)) ds \right) dt \geq \\ &\int_{\sigma}^{1-\sigma} \phi^{-1} \left( \frac{M \varphi(\sigma \|u\|)}{t^{N-1}} \int_0^t s^{N-1} ds \right) dt \geq \\ &\int_{\sigma}^{1-\sigma} \phi^{-1} \left( \frac{t M \varphi(\sigma \|u\|)}{N} \right) dt \geq \end{aligned}$$

$$\sigma \|u\| \int_{\sigma}^{1-\sigma} \phi^{-1}\left(\frac{tM}{N}\right) dt = \sigma \left( \sqrt{1 + \left(\frac{M}{N}\right)^2} - \sqrt{1 + \left(\frac{M(1-\sigma)}{N}\right)^2} \right) \|u\| = \sigma L(M) \|u\|.$$

**引理 6** 若存在  $a, \varepsilon > 0$  满足  $\frac{\varepsilon}{N} \leq 1$ , 使得对任意的  $u \in \partial\Omega^a$ , 有

$$f(s, u(s)) \leq \varepsilon \phi(u(s)),$$

则  $\|T(u)\| \leq \|u\|, u \in \partial\Omega^a$ .

**证明:** 由  $\phi^{-1}$  单调递增知对任意  $u \in \partial\Omega^a$ , 有  $\|Tu\| \leq \int_0^1 \phi^{-1}\left(\frac{\varepsilon}{t^{N-1}} \int_0^t s^{N-1} \phi(u(s)) ds\right) dt \leq \int_0^1 \phi^{-1}\left(\frac{\varepsilon \phi(a)}{t^{N-1}} \int_0^t s^{N-1} ds\right) dt = \int_0^1 \phi^{-1}\left(\frac{\varepsilon \phi(a)}{N}\right) dt \leq \phi^{-1}\left(\frac{\varepsilon \phi(a)}{N}\right) dt \leq a = \|u\|.$

### 3 结论

**定理 1**  $(A_1)$  若  $f_0 = 0, f_1 = \infty$ , 则系统(3)存在一个非平凡凸解.

$(A_2)$  若  $f_0 = \infty, f_1 = 0$ , 则系统(3)存在一个非平凡凸解.

**证明:** 我们先证  $(A_1)$ . 若  $f_0 = 0$ , 则存在  $\varepsilon_1 > 0$  满足  $\frac{\varepsilon_1}{N} \leq 1$  且存在  $\delta(\varepsilon_1) > 0$ , 使得当  $|u| < \delta(\varepsilon_1)$  时, 有:

$$f(s, u(s)) \leq \varepsilon_1 \phi(u(s)),$$

取  $a_1 < \delta(\varepsilon_1)$ , 则当  $u \in \partial\Omega^{a_1}$  时, 有:

$$f(s, u(s)) \leq \varepsilon_1 \phi(u(s)).$$

故由引理 6 得:

$$\|Tu\| \leq \|u\|, u \in \partial\Omega^{a_1}.$$

若  $f_1 = \infty$  则存在  $M > 0$  满足  $\sigma L(M) > 1$  且存在  $\delta(M) > 0$ , 使得当  $u > 1 - \delta(M)$  时, 有:

$$f(s, u(s)) \geq M \phi(u(s)).$$

取  $a_2 = \max\left\{2a_1, \frac{1-\delta(M)}{\sigma}\right\}$ , 则当  $u \in \partial\Omega^{a_2}$  时, 有:

$$\min_{r \in [\sigma, 1-\sigma]} u(s) \geq \sigma \|u\| = \sigma a_2 \geq 1 - \delta(M).$$

故  $f(s, u(s)) \geq M \phi(u(s)), s \in [\sigma, 1 - \sigma]$ .

因此, 由引理 5 得:

$$\|Tu\| \geq \sigma L(M) \|u\| \geq \|u\|, u \in \partial\Omega^{a_2}.$$

应用引理 1 知:

$$i(T, \Omega^{a_1}, K) = 1, i(T, \Omega^{a_2}, K) = 0.$$

故  $i(T, \Omega^{a_2} \setminus \Omega^{a_1}, K) = -1 \neq 0$  由不动点指数理论可知  $T$  有一个不动点  $u \in \Omega^{a_2} \setminus \Omega^{a_1}$ , 则该不动点即为系统(5)的正凹解. 故系统(3)存在一个非平凡凸

解.

以下证明  $(A_2)$ . 若  $f_0 = \infty$ , 则存在  $M > 0$  满足  $\sigma L(M) > 1$  且存在  $\delta(M) > 0$ , 使得当  $|u| < \delta(M)$  时, 有:

$$f(s, u(s)) \geq M \phi(u(s)).$$

取  $a_1 < \delta(M)$ , 则当  $u \in \partial\Omega^{a_1}$  时, 有

$$f(s, u(s)) \geq M \phi(u(s)), s \in [\sigma, 1 - \sigma]$$

故由引理 5 得:

$$\|Tu\| \geq \sigma L(M) \|u\| \geq \|u\|, u \in \partial\Omega^{a_1}.$$

若  $f_1 = 0$ , 则存在  $\varepsilon_1 > 0$  满足  $\frac{\varepsilon_1}{N} \leq 1$  且存在  $\delta(\varepsilon_1) > 0$ , 使得当  $u > 1 - \delta(\varepsilon_1)$  时, 有:

$$f(s, u(s)) \leq \varepsilon_1 \phi(u(s)).$$

取  $a_2 = \max\left\{2a_1, \frac{1-\delta(\varepsilon_1)}{\sigma}\right\}$ , 则当  $u \in \partial\Omega^{a_2}$  时, 有:

$$\min_{r \in [\sigma, 1-\sigma]} u(s) \geq \sigma \|u\| = \sigma a_2 \geq 1 - \delta(M).$$

故

$$f(s, u(s)) \leq \varepsilon_1 \phi(u(s)), s \in [\sigma, 1 - \sigma].$$

因此, 由引理 6 得:

$$\|Tu\| \leq \|u\|, u \in \partial\Omega^{a_2}$$

应用引理 1 知:

$$i(T, \Omega^{a_1}, K) = 0, i(T, \Omega^{a_2}, K) = 1.$$

故  $i(T, \Omega^{a_2} \setminus \Omega^{a_1}, K) = 1 \neq 0$ . 根据不动点指数理论可知  $T$  有一个不动点  $u \in \Omega^{a_2} \setminus \Omega^{a_1}$ , 则该不动点即为系统(5)的正凹解. 故系统(3)存在一个非平凡凸解.

**例 1** 考虑下面问题

$$\begin{cases} \operatorname{div} v \left( \frac{\nabla v}{\sqrt{1 - |\nabla v|^2}} \right) = \frac{h(|x| - v)^p}{(1 + v)^q}, \\ x \in B(1) \\ v = 0, x \in \partial B(1) \end{cases} \quad (8)$$

其中,  $h: [0, 1] \rightarrow [0, \infty)$  且对任意的  $0 < r \leq 1$ , 有  $h(r) > 0$ , 则如下结论成立.

$(B_1)$  若  $p > 1, q > \frac{1}{2}$ , 则系统(8)存在一个非平凡凸解.

$(B_2)$  若  $0 < p < 1, 0 < q < \frac{1}{2}$ , 则系统(8)存在一个非平凡凸解.

**证明:** 根据前文可知  $f(r, u) = \frac{h(r)u^p}{(1-u)^q}$  由计算

可知若  $p > 1, q > \frac{1}{2}$ , 则:

$$f_0 = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{f(s, u(s))}{\phi(u)} = 0,$$

$$f_1 = \lim_{u \rightarrow 1^-} \frac{f(s, u(s))}{\phi(u)} = +\infty.$$

若  $0 < p < 1, 0 < q < \frac{1}{2}$ , 则:

$$f_0 = \lim_{u \rightarrow 0} \frac{f(s, u(s))}{\phi(u)} = +\infty,$$

$$f_1 = \lim_{u \rightarrow 1^-} \frac{f(s, u(s))}{\phi(u)} = 0.$$

应用定理 1 知  $(B_1), (B_2)$  满足.

## 参考文献

- [1] Pei M, Wang L, Lv X. Existence and multiplicity of positive solutions of a one-dimensional mean curvature equation in Minkowski space[J]. Bound. Value. Probl, 2018 (1):43.
- [2] Bereanu C, Jebelean P, Torres P J. Positive radial solutions for Dirichlet problems with mean curvature operators in Minkowski space[J]. J. Funct. Anal, 2013, 264 (1): 270-287.
- [3] Pei M, Wang L. Multiplicity of positive radial solutions of a singular mean curvature equations in Minkowski space [J]. Appl. Math. Lett, 2016, 60: 50-55.
- [4] Dai G. Bifurcation and positive solutions for problem with mean curvature operator in Minkowski space[J]. Calc. Var. Partial Differ. Equ, 2016, 55(4): 72.
- [5] Bartnik R, Simon L. Spacelike hypersurfaces with prescribed boundary values and mean curvature[J]. Comm.

Math. Phys, 1982, 87(1): 131-152.

- [6] Ma R. Positive solutions for Dirichlet problems involving the mean curvature operator in Minkowski space [J]. Monatsh. Math, 2017, 2017(4): 1-11.
- [7] Wang H. Convex solution of boundary value problems[J]. J. Math. Anal. Appl, 2006, 318(1): 246-252.
- [8] Liang Z, Chu J. Radially symmetric convex solutions for Dirichlet problems of Monge-Ampere equations [J]. Math. Method. Appl. Sci, 2016, 39(12): 3 426-3 433.
- [9] Gong X, Zhang P. Convex solutions of the polynomial-like iterative equation with variable coefficients[J]. J. Appl. Anal. Comput, 2016, 6(2): 306-321.
- [10] Hu S, Wang H. Convex solutions of boundary value problems arising from Monge-Ampere equations [J]. Discrete Contin. Dyn. Syst, 2012, 16(3): 705-720.
- [11] Deimling K. Nonlinear functional analysis[M]. Berlin: Springer, 1985.
- [12] Guo D, Lakshmikantham V. Nonlinear problems in abstract cones[M]. Orlando, FL: Academic Press, 1988.
- [13] Krasnoselskii M. Positive solutions of operator equation [M]. Groningen: Noordhoff, 1964.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 164 页)

## 参考文献

- [1] 陈华伟, 钟化兰, 靳 蓓. 基于双向权值调整算法的神经网络非线性系统辨识[J]. 铁道学报, 2007, 29(5): 48-53.
- [2] 黄玉龙, 张勇刚, 李 宁, 等. 一种带有色差测噪声的非线性系统辨识方法[J]. 自动化学报, 2015, 41(11): 1 877-1 892.
- [3] 陈 征, 黎青青, 肖乃松, 等. 基于 GA-BP 神经网络的柴油喷雾贯穿距预测[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(1): 247-252.
- [4] 谷 鑫, 胡 升, 史婷娜, 等. 基于神经网络的永磁同步电机多参数解耦在线辨识[J]. 电工技术学报, 2015, 30(6): 114-121.
- [5] Zhai Y J, Yu D W, Guo H Y, et al. Robust air/fuel ratio control with adaptive DRNN model and AD tuning[J]. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 2010, 23(2): 283-289.
- [6] Kumar R, Srivastava S, Gupta J R P, et al. Diagonal recurrent neural network based identification of nonlinear dynamical systems with Lyapunov stability based adaptive learning rates [J]. Neurocomputing, 2018, 287: 102-117.
- [7] 李 岩, 王东风, 焦嵩鸣, 等. 采用微分进化算法和径向基函数神经网络的热工过程模型辨识[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(8): 110-116.
- [8] 薛晓岑, 向文国, 吕剑虹. 基于差分进化与 RBF 神经网络的热工过程辨识[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2014, 44(4): 769-774.
- [9] Yang X S, Deb S. Cuckoo search via Lévy flights[C]// Nature & Biologically Inspired Computing, Coimbatore, India: IEEE, 2009: 210-214.
- [10] Gotmare A, Patidar R, George N V. Nonlinear system identification using a cuckoo search optimized adaptive hammerstein model[J]. Expert Systems with Applica-

tions, 2015, 42(5): 2 538-2 546.

- [11] Kanagaraj G, Ponnambalam S G, Jawahar N. A hybrid cuckoo search and genetic algorithm for reliability-redundancy allocation problems[J]. Computers & Industrial Engineering, 2013, 66(4): 1 115-1 124.
- [12] Yang X S, Deb S. Multiobjective cuckoo search for design optimization[J]. Computers & Operations Research, 2013, 40(6): 1 616-1 624.
- [13] Tiwari V. Face recognition based on cuckoo search algorithm[J]. Indian Journal of Computer Science & Engineering, 2012, 3(3): 401-405.
- [14] Naik M K, Panda R. A novel adaptive cuckoo search algorithm for intrinsic discriminant analysis based face recognition[J]. Applied Soft Computing, 2016, 38: 661-675.
- [15] Li X, Yin M. Modified cuckoo search algorithm with self adaptive parameter method [J]. Information Sciences, 2015(298): 80-97.
- [16] Liu X, Fu M. Cuckoo search algorithm based on frog leaping local search and chaos theory[J]. Applied Mathematics & Computation, 2015, 266: 1 083-1 092.
- [17] 陈 亮, 卢厚清. 求解连续函数优化的自适应布谷鸟搜索算法[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2015, 16(3): 299-304.
- [18] Ku C C, Lee K Y. Diagonal recurrent neural networks for dynamic systems control[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1997, 6(1): 811-814.
- [19] 史恩秀, 陈敏敏, 李 俊, 等. 基于蚁群算法的机器人全局路径规划方法研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(6): 53-57.
- [20] Billings S A, Wei H L. A new class of wavelet networks for nonlinear system identification [J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 2005, 16(4): 862-874.

【责任编辑:蒋亚儒】