

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0001-06

纤维配比和胶粘剂种类对芳纶涂布纸性能的影响

张美云, 罗延薇, 赵梦雅, 谭蕉君, 宋顺喜, 聂景怡, 杨 斌

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:芳纶纸因其优异的电气特性、热稳定性和机械强度,在绝缘领域中获得了广泛的应用。但芳纶纸的孔隙易成为击穿薄弱点,故限制了芳纶纸性能的提升和应用的扩展。针对这一问题,本实验采用芳纶短切纤维和芳纶沉析纤维制备不同配比的芳纶纸,并选用多种绝缘胶粘剂(丁苯胶乳、聚乙烯醇、聚醚酰亚胺、硅橡胶、酚醛树脂和脲醛树脂)以涂布法制备芳纶涂布纸,实现对芳纶原纸孔隙的调控,并研究纤维比例和胶黏剂对涂布纸微观形貌、电气性能、机械性能和热稳定性的影响。结果表明,胶粘剂涂布能有效提高芳纶纸的绝缘性能和机械强度,其中酚醛树脂涂布芳纶纸击穿强度提升幅度最大,当芳纶短切纤维和沉析纤维的配比为 3:7 时,击穿强度和耐电晕时间可分别达 41 kV/mm 和 434 h,较原纸提升了 3.6 倍和 7.3 倍;另外,当以丁苯胶乳作为胶粘剂,涂布由芳纶短切纤维和沉析纤维的配比为 7:3 制备芳纶纸时,得到的芳纶涂布纸的抗张指数可达 93.7 N·m/g。更为重要的是涂布法是造纸工业中成熟的工业化生产步骤,将提高芳纶涂布纸工业化生产的可能性。

关键词:芳纶纸;涂布;纤维配比;胶粘剂

中图分类号:TS758⁺.7 **文献标志码:**A

Effect of fiber ratio and adhesive types on properties of aramid-coated paper

ZHANG Mei-yun, LUO Yan-wei, ZHAO Meng-ya, TAN Jiao-jun,
SONG Shun-xi, NIE Jing-yi, YANG Bin

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

Abstract: Aramid paper has been widely applied in the field of insulation because of its excellent electrical insulation performance, thermal stability and mechanical properties. However, the porosity of aramid paper is a weakness easy to be broken down, which limits the performance and application expansion of aramid paper. To solve this problem, aramid papers were made from aramid flocs and aramid fibrils with different proportions, and then coated with various insulating adhesives (styrene-butadiene latex, polyvinyl alcohol, polyetherimide, silicone rubber, phenolic resin and urea-formaldehyde resin) to fabricate aramid-coated paper. The effects of fiber ratio and adhesive on the microstructure, electrical insulation properties, mechanical properties and thermal stability of coated paper were studied. The results show

* 收稿日期:2020-08-28
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308300)
作者简介:张美云(1957—),女,山西临猗人,教授,博士生导师,研究方向:高性能纸基功能材料

that coating adhesive can effectively improve the insulation properties and mechanical properties of aramid paper. Coated with phenolic resin, the breakdown strength of aramid-coated paper has the greatest improvement. When the ratio of aramid fibrils and aramid flocs is 3 : 7, the breakdown strength and corona time of aramid-coated paper are up to 41 kV/mm and 434 h, respectively, which are 3.6 times and 7.3 times higher than that of the base paper. When the ratio of aramid fibrils and aramid flocs is 7 : 3 and styrene-butadiene latex is used as adhesive, the tensile strength of aramid-coated paper reach 93.7 N · m/g. More importantly, the coating method is a mature industrial production process in the paper industry, which will improve the possibility of industrial production of aramid-coated paper.

Key words: aramid paper; coating; fiber ratio; adhesive

0 引言

芳纶纸是由芳纶短切纤维和芳纶浆粕按照传统造纸方式抄造成的片状纸基材料^[1],不仅继承了芳纶纤维优异的机械性能、耐高温、化学稳定性和绝缘性能,还具有阻燃和灵活的可设计性^[2,3],在电机绝缘、变压器主绝缘、柔软复合绝缘材料等领域获得了广泛的应用^[4,5].但与传统纸张一样,芳纶纸中存在大量孔隙结构,这些孔隙将成为芳纶纸薄弱点,限制其综合性能的提升.现阶段,电气设备向高压、变频方向不断发展,局部高压放电及产生的电晕会大幅降低芳纶绝缘纸的寿命^[6,7].因此,调控芳纶纸孔隙结构,提高其绝缘性能和耐电晕性具有重要意义.

热压可以一定程度上改善芳纶纸的孔隙问题,在热压的过程中部分芳纶纤维熔融,起到粘结、填充孔隙的作用^[8].但热压法需要大型高温辊压设备,且在短切含量较高的情况下,作用效果不显著^[9].涂布也是调控纸张孔隙常用的方法,而且工艺简单、操作便捷.目前可以用于涂布加工纸的胶粘剂种类很多,主要有热塑性胶粘剂,如:改性纤维素(硝酸纤维素^[10]、乙酸纤维素^[11]等)、聚乙烯醇^[12]、聚丙烯酸酯^[13]、聚醚酰亚胺^[14]等;热固性胶粘剂,如:酚醛树脂^[15]、脲醛树脂、聚酰亚胺^[16]等;合成橡胶型胶粘剂,如丁苯橡胶^[17]、硅橡胶^[18]等.上述胶粘剂在合适条件下均有良好流动性,并可形成致密树脂层,有望实现芳纶纸孔隙结构的调控和绝缘性能的提高.

基于上述分析,本实验拟采用多种绝缘胶粘剂涂布不同配比的芳纶纸,实现对芳纶纸孔隙的调控,制备出具有高绝缘、高强度和良好耐电晕性能的芳纶绝缘纸,并系统研究纤维配比和胶粘剂类型对芳纶纸机械性能和电气性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

对位芳纶短切纤维,长度 6 mm 左右,直径 14~15 μm ,由山东烟台民士达有限公司提供.短切纤维使用前采用 60 $^{\circ}\text{C}$ 十二烷基苯磺酸钠水溶液洗涤,去除表面油渍和化学物,在鼓风干燥箱(105 $^{\circ}\text{C}$)中干燥,备用.对位芳纶沉析纤维,由日本帝人公司提供.聚氧化乙烯(PEO)作为纤维分散剂,购自国药集团化学试剂公司.

聚乙烯醇(PVA,分子量 27.045),天津市大茂化学试剂厂;聚醚酰亚胺(PEI, Sabic Ultratem 1000);丁苯胶乳(SBR 1502,固含量 50 wt. %),深圳市吉田化工有限公司;酚醛树脂(PF-2130,固含量 50 wt. %)、脲醛树脂(固含量 60 wt. %),河南义翔新材料有限公司;道康宁 Sylgard 184 硅橡胶,深圳市广之研科技有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 芳纶纸的制备

本实验采用抄片法制备芳纶纸,具体过程为:将芳纶短切纤维放入疏解机,加入分散剂 PEO(添加量为短切的 0.5%),疏解 20 000 转;再加入对位芳纶沉析,疏解 10 000 转,得到均匀分散的浆料.将浆料倒入纸页成形器中,快速上下搅动匀浆,脱水,压榨.再经干燥器 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 8 min 制备得到芳纶纸.纸张的定量为 80 g/m^2 .图 1(a)为芳纶纸的制备流程.

按照此步骤制备对位芳纶短切纤维与对位芳纶沉析纤维的配比分别为 10 : 0,7 : 3,5 : 5,3 : 7,0 : 10 的纸张,其中 10 : 0 表示单独使用对位芳纶短切纤维抄造的芳纶纸,0 : 10 表示单独用对位芳纶沉析纤维抄造的芳纶纸.

1.2.2 芳纶涂布纸的制备

取适量胶粘剂于纸张一侧,使用涂布棒匀速涂布,使得胶粘剂均匀涂覆在芳纶纸表面,然后在鼓风干燥箱(105 $^{\circ}\text{C}$, 3 min)中烘干,再涂布纸张另外一面,得到双面涂布的芳纶纸,最后在平板硫化机

上进行热压(160 ℃,10 MPa,5 min)得到涂布芳纶纸.图 1(b)为芳纶涂布纸的制备流程.

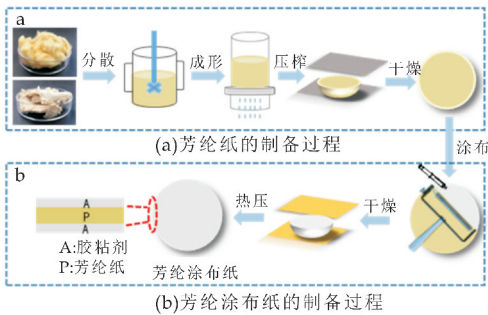


图 1 芳纶纸和芳纶涂布纸的制备过程

涂布所用胶粘剂分别选用丁苯胶乳、聚乙烯醇、聚醚酰亚胺、硅橡胶、酚醛树脂和脲醛树脂.其中,丁苯胶乳、酚醛树脂和脲醛树脂可以直接作为胶粘剂使用;聚乙烯醇溶于水,配置成固含量为 10 wt. % 的胶粘剂待用;聚醚酰亚胺溶于二氯甲烷中,固含量为 10 wt. %;硅橡胶是由聚二甲基硅氧烷和固化剂按重量比 10 : 1 配制而成.

1.3 芳纶涂布纸的表征

1.3.1 击穿强度

采用 ZJC-50KV 电压击穿试验仪(北京中航时代仪器设备有限公司)对击穿强度进行测试,试验在空气中进行,工频下的升压速度为 0.2 kV/s. 一张纸试样检测 5 个点,取平均值进行分析.

1.3.2 电阻

采用 ATI-212(北京中航时代仪器设备有限公司)测试纸张的体积电阻和表面电阻,测试电压为 DC1000V.

1.3.3 耐电晕性

采用 JGM-3E 高频脉冲绝缘测试仪测试纸张的耐电晕性能.测试温度为 180 ℃,脉冲频率选择为 20 kHz,测试场强为 6 kV/mm.

1.3.4 抗张指数

采用 SEO64 抗张强度仪(瑞典 L&W 公司)测定抗张强度;试样尺寸取 1.5 cm×10 cm. 实验结果换算为抗张指数进行分析.测试 3 组平行样取平均值进行分析.

1.3.5 热稳定性

采用 STA449F3 同步热分析仪(德国耐驰)测定样品的热稳定性,测试条件:30 ℃~800 ℃;温升速率:10℃/min,N₂ 吹扫.

1.3.6 微观形貌

使用 TESCAN VEGA-3-SBH, Czech 扫描电镜(SEM)对样品的微观形貌进行表征,测试前对样品进行喷金处理,扫描电压为 3 kV.

2 结果与讨论

2.1 胶粘剂种类和纤维比对芳纶纸电气性能的影响

本论文考察了胶粘剂种类和纤维比对芳纶纸击穿强度的影响,结果如图 2 所示.在影响芳纶纸击穿强度的因素中,纤维比对芳纶纸击穿强度的影响最大,其次是胶粘剂的种类.从图 2 可以看出,当短切:沉析纤维配比为 0 : 10 时,即纯芳纶沉析涂布纸的击穿强度优于其他比例的混抄纸,主要原因是沉析纤维本身成纸结构相对致密,孔隙率低,绝缘强度较高;经涂布后,部分胶粘剂的迁移使其绝缘性能进一步提升.值得注意的是,加入短切纤维后芳纶纸孔隙结构增多,孔隙的毛细管效应使胶粘剂向纸张内部快速迁移,使得涂布过程需要大量胶粘剂,同时大量胶粘剂进入纸张后,纸张整体变脆变硬,丧失了柔性,故其应用领域也受到限制.

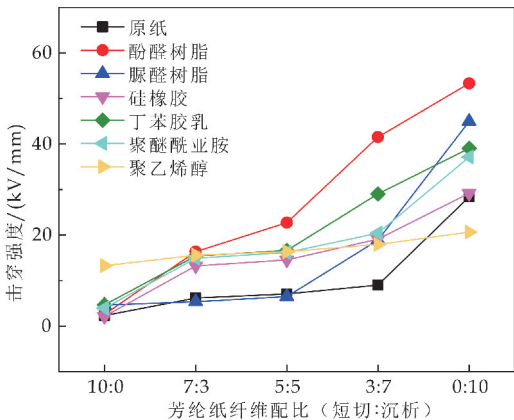


图 2 胶粘剂种类和纤维比对芳纶纸击穿强度的影响

对于胶粘剂而言,酚醛树脂涂布纯芳纶沉析纸得到的击穿强度最优,达到 53 kV/mm. 并且使用酚醛树脂涂布对芳纶纸的击穿强度性能改善效果最好.当涂布沉析纤维占比 70% 的芳纶纸时,其击穿强度达到 41 kV/mm,相对芳纶原纸提高了 3.6 倍.

经硅橡胶、丁苯胶乳和聚乙烯醇等涂布的芳纶纸击穿强度也有一定幅度的提高,但是提升效果没有酚醛树脂涂布那么明显.主要原因是道康宁 Sy-lard 184 硅橡胶对芳纶纸的浸润性较差;高耐热性、高绝缘性的聚醚酰亚胺只能溶在二氯甲烷或高极性的 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺中,其中二氯甲烷挥发较快,涂布纸张起皱、表面凹凸不平,故击穿强度提升小;而高极性的 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺难以挥发、易吸潮,故不适合用于涂布工艺中.聚乙烯醇自身成膜性能好,所以纤维配比

对芳纶涂布纸的击穿强度性能不大,但总体来看,击穿强度不高,是因为本身亲水性能极佳的缘故. 丁苯胶乳在涂布短切纤维占比 70% 的芳纶纸表面形成平整致密的膜,减少了纸张的孔隙,阻挡了带电粒子的通过,提高了芳纶涂布纸的击穿强度.

从表 1 可以看出,不同胶粘剂涂布前后的芳纶纸电阻变化不大,即涂布前后的芳纶沉析纸均保持了很高的表面电阻($>10^{15} \Omega$)和体积电阻($>10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$).

表 1 胶粘剂种类和纤维对比对芳纶纸电阻的影响

短切 : 沉析	胶粘剂种类	RV/($\Omega \cdot \text{cm}$)	RS/ Ω
10 : 0	酚醛树脂	$>(10)^{15}$	$>(10)^{15}$
7 : 3	丁苯胶乳		
5 : 5	聚乙烯醇		
3 : 7	聚醚酰亚胺		
0 : 10	硅橡胶		
	脲醛树脂		

本实验进一步对不同胶粘剂涂布芳纶沉析纸的耐电晕时间进行了测试,结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出,涂布后芳纶沉析纸耐电晕性有不同程度提高. 当胶粘剂为酚醛树脂时,芳纶涂布纸的耐电晕性最佳,耐电晕时长为 434 h,相对原纸提高了 7.3 倍,这主要是因为涂布使用的水性酚醛不仅成膜性能好,在沉析纸表面形成致密的薄膜,而且粘度很小,可以大量向纸张内部迁移,大幅降低了孔隙率,故耐电晕性能得到大幅提高. 值得注意的是,由于大量吸收酚醛树脂,得到芳纶涂布纸较为挺硬,类似纸板性质,损失了柔性,故酚醛树脂更适合作为芳纶蜂窝浸胶树脂. 得益于良好的成膜性和适当粘度,丁苯胶乳和聚乙烯醇涂布芳纶纸具有仅次于酚醛树脂耐电晕性能,但聚乙烯醇的水溶性和亲水特性限制了其在高端绝缘领域的应用. 由于溶剂问题(二氯挥发过快),综合性能优异的聚醚酰亚胺在涂布后难以形成平整、致密结构,耐电晕性能较差.

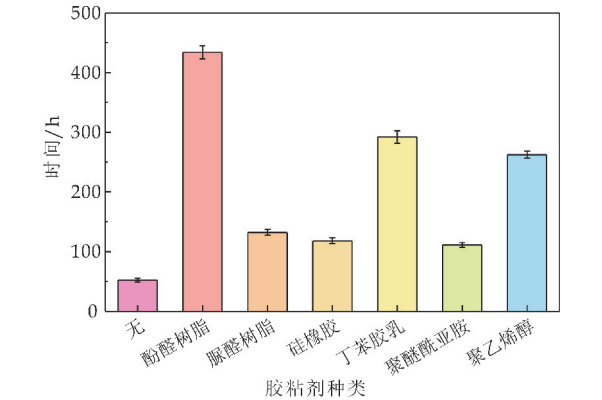


图 3 胶粘剂种类对芳纶沉析纸耐电晕时间的影响

2.2 胶粘剂种类和纤维对比对芳纶纸机械性能的影响

胶粘剂种类和纤维对比对芳纶纸机械性能的影响结果如图 4 所示. 由结果可以看出,纤维对比对芳纶纸抗张指数的影响较大. 当短切 : 沉析配比为 7 : 3 时,芳纶涂布纸抗张指数高于其他配比的涂布芳纶纸. 经过涂布之后的芳纶纸强度性能均有所增加.

当沉析纤维含量较少时,纤维间结合力是影响纸基材料强度的主要因素,随着沉析纤维的增加,纤维本身强度成为主要因素,沉析纤维的强度低于短切纤维,由于体系中纤维平均长度逐渐减小,整体强度下降,进而引起纸张的强度性能出现降低趋势;而纯短切纤维抄造的纸张由于短切纤维表面光滑,没有结合力,所以纸张的强度性能无法得到测试结果. 当短切 : 沉析配比为 7 : 3 时,沉析纤维有效包裹短切纤维,使得纤维之间紧密结合,得到机械性能最好的芳纶原纸.

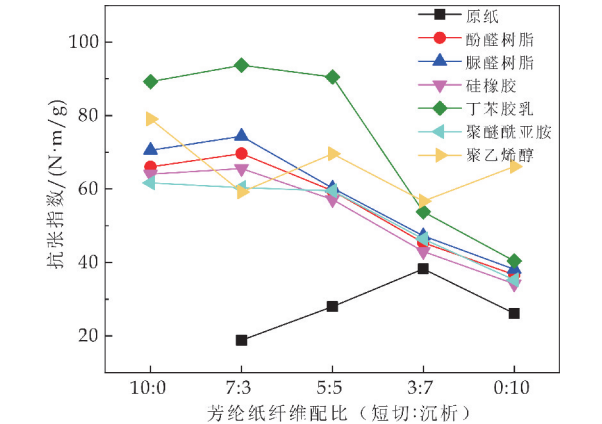


图 4 胶粘剂种类和纤维对比对芳纶纸抗张指数的影响

涂布胶粘剂后纸张的强度性能均有一定的提升,即胶粘剂的加入为纸张内部纤维引入了新“桥梁”,有效增强了芳纶纤维之间的粘结强度. 当胶粘剂为丁苯胶乳,涂布短切 : 沉析配比为 7 : 3 的芳纶纸时,涂布芳纶纸的机械性能可达 $93.7 \text{ N} \cdot \text{m/g}$,较原纸提高 3.9 倍. 这是因为丁苯胶乳具有良好的成膜性和粘结特性,可以起到很好的增强增韧效果. 当胶粘剂为聚乙烯醇时,芳纶涂布纸的强度性能仅次于丁苯胶乳,这是因为聚乙烯醇溶液粘度小,成膜性好,涂布纸定量低,但强度较丁苯胶乳差. 当胶粘剂为酚醛树脂、脲醛树脂、硅橡胶和聚醚酰亚胺时,芳纶涂布纸的强度性能提升效果不明显,这可能是由于水性酚醛树脂的粘度小,易于向纸张内部迁移,涂布纸定量高、脆性大所导致;脲醛树脂和硅橡胶胶粘剂本身粘接一般,对涂布纸力学性能没有很好的提升效果. 聚醚酰亚胺的溶剂是二氯甲烷,

挥发较快,所以胶粘剂只是停留在芳纶纸的表面,且溶剂快速挥发后纸张起皱,导致其机械性能基本没有提升. 综上,胶粘剂为丁苯胶乳时,涂布后的芳纶纸抗张指数提升幅度最大.

2.3 胶粘剂种类对芳纶沉析纸耐热性能的影响

涂布后的芳纶沉析纸的热稳定性测试结果如图 5 和表 2 所示. 可以看出:涂布硅橡胶和聚醚酰亚胺的芳纶沉析纸耐温性能有一定的提升,这主要是因为硅橡胶和聚醚酰亚胺的材料本身耐温性能好,能够对芳纶纸起到一定保护作用. 涂布丁苯胶乳的芳纶沉析纸基本保持芳纶纸的热稳定性,但热分解温度略有下降. 而涂布酚醛树脂、脲醛树脂和聚乙烯醇的芳纶沉析纸耐温性能都有不同程度的降低,原因是酚醛树脂和脲醛树脂的耐温性能热稳定性本身较芳纶纤维差,且涂布后树脂未能完成完全的后固化,其交联结构不完善,耐热性进一步变差. 聚乙烯醇树脂本身耐温性能较差,其涂布后的芳纶纸耐温性也较差.

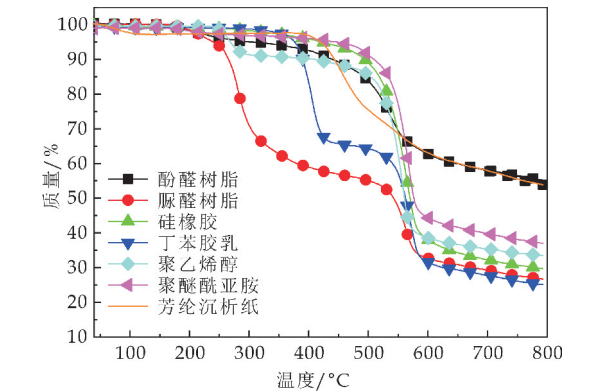


图 5 不同胶粘剂涂布后的芳纶沉析纸的热重图

表 2 不同胶粘剂涂布芳纶沉析纸的热失重数据		
类别	热失重 5% 温度/℃	热失重 10% 温度/℃
酚醛树脂	299.4	439.4
脲醛树脂	239.8	265.4
硅橡胶	422.9	493.8
丁苯胶乳	376.4	390.1
聚乙烯醇	268.6	408.9
聚醚酰亚胺	447.1	509.5
未涂布	419.6	443.1

2.4 芳纶涂布纸的微观形貌分析

在芳纶纸结构中,短切纤维主要作为骨架材料,影响着纸张的力学性能;芳纶沉析主要充当粘结和填充材料,在热压过程中芳纶沉析会有部分熔融,通过粘结短切纤维及自粘结作用形成纸张的整体力学结构,赋予纸张整体机械和绝缘性能^[19,20].

图 6 为不同纤维配比抄造的对位芳纶纸的表面形貌. 由图中可以看出,纯对位短切抄造的芳纶纸即使热压后仍然是蓬松状态,这主要是因为对位芳纶短切纤维是表面光滑的棒状结构,自身没有粘合力. 当纤维配比为 7 : 3 时,暴露在纸张表面的芳纶短切较多,纸张表面不平整;当纤维配比为 5 : 5 时,短切纤维与沉析纤维相互交织缠绕,但纸张表面仍有很多孔隙;当纤维配比为 3 : 7 时,沉析纤维缠绕着短切纤维,形成较为密实的结构,纸张表面相对平整;当纤维配比为 0 : 10 时,沉析纤维相互缠绕、填补,纸张表面密实且平整. 整体而言,随着短切纤维的增多,纸张孔隙也逐渐增多,这些孔隙可能成为击穿薄弱点,使得电气性能下降;沉析纤维越多,纸张越致密,但是由于纤维本身性质,纸张的机械强度越差.

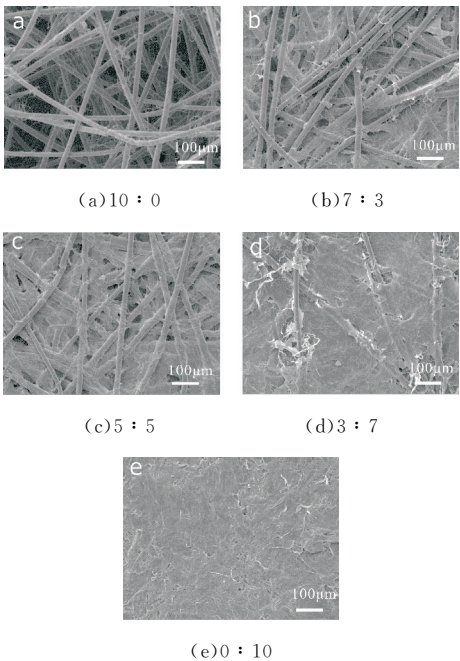


图 6 不同纤维配比抄造的芳纶纸的 SEM 图

综合胶粘剂对芳纶涂布纸抗张指数,击穿强度和热稳定性的影响,发现丁苯胶乳涂布可以有效改善芳纶纸综合性能,并且对芳纶涂布纸的热稳定性影响较小. 所以以丁苯胶乳为例,分析涂布之后芳纶纸的结构和形貌变化,如图 7 所示. 由图 7 可以看出,芳纶纸涂布丁苯胶乳后纸张表面的孔隙结构明显减少,这是因为胶粘剂可衔接纤维,同时也可以填补孔隙. 更为明显的是,芳纶沉析纤维占比大于 70% 时,芳纶涂布纸的表面平整而致密,孔隙结构基本消失,胶粘剂以及完全将芳纶纤维包裹覆盖,这有效的改善芳纶纸的性能,使得纸张具有更好的抗张强度和击穿强度.

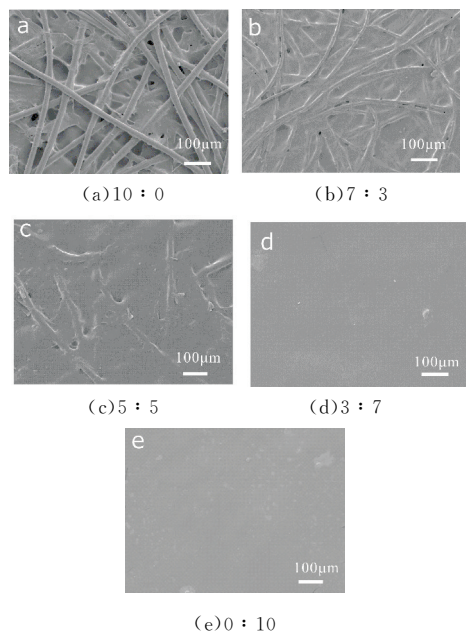


图 7 不同纤维配比抄造的芳纶涂布纸
(涂布胶粘剂为丁苯胶乳)的 SEM 图

3 结论

本论文以不同纤维配比的芳纶纸为原料,采用涂布法制备了绝缘树脂涂布芳纶纸,有效解决了芳纶纸中孔隙对击穿强度和耐电晕性能的不利影响,成功制备了具有高绝缘、高强度和良好耐电晕性的绝缘纸,并系统研究了纤维配比和胶粘剂种类对芳纶涂布纸微观形貌、电气性能、机械性能的影响,得到以下结论:

(1)纤维比对芳纶纸的击穿强度影响最大,纯芳纶沉析纤维制备芳纶纸击穿强度最高.胶粘剂涂布均能提高芳纶纸的击穿强度,其中酚醛树脂涂布芳纶纸击穿强度提升幅度最大,但该树脂的渗透性大,影响纸张柔性.丁苯胶乳涂布芳纶纸能够获得仅次于酚醛树脂的击穿强度和耐电晕性能.

(2)纤维比对芳纶纸的力学性能也有显著影响,短切与沉析纤维配比为 7:3 时,涂布芳纶纸的强度性能较其他纤维配比的更好.6 种胶粘剂中,丁苯胶乳对涂布纸抗张指数提升幅度最高.当涂布短切与沉析纤维配比为 7:3 的芳纶纸时,涂布芳纶纸的抗张指数可达 $93.7 \text{ N} \cdot \text{m/g}$,较原纸提高了 3.9 倍.

(3)胶粘剂涂布可以有效调控芳纶纸的表面孔隙结构.当丁苯胶乳涂布沉析纤维占比大于 70% 的芳纶纸时,涂布芳纶纸纸张表面平整,孔隙结构已经基本消失.

(4)与其他胶粘剂相比,丁苯胶乳涂布可以有效改善芳纶纸综合性能,并且对芳纶涂布纸的热稳定性影响较小.

参考文献

- [1] 何方,张美云,张素凤.热压光对纸基芳纶纤维结构的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2008,26(1):34-37.
- [2] Liu T,Zheng Y,Jie H. Surface modification of aramid fibers with new chemical method for improving interfacial bonding strength with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,118(5):2 541-2 552.
- [3] Young R,Lu D,Day R,et al. Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres[J]. Journal of Materials Science,1992,27(20):5 431-5 440.
- [4] 张美云,杨斌,陆赵情,等.对位芳纶纸性能研究[J].中国造纸,2012,31(8):23-27.
- [5] Xi M,Li Y,Shang S,et al. Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing[J]. Surface & Coatings Technology,2008,202(24):6 029-6 033.
- [6] 王腊梅.芳纶纤维/云母混合制备芳纶云母纸及其纸张性能研究[D].西安:陕西科技大学,2017.
- [7] 李颖,王鹏,郑昌江.重复短脉冲下相对湿度对变频电机绝缘局部放电及耐电晕寿命影响研究[J].绝缘材料,2020,53(4):33-38.
- [8] 陆赵情,郝杨,丁威,等.湿热压对芳纶纸基材料微观结构及性能的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(6):1-6,19.
- [9] Wang W,Qin C,Li W,et al. Improving moisture barrier properties of paper sheets by cellulose stearoyl ester-based coatings[J]. Carbohydrate Polymers,2020,235:115 924.
- [10] Lu Y,Shi W,Qin J,et al. Fabrication and characterization of paper-based microfluidics prepared in nitrocellulose membrane by wax printing[J]. Analytical Chemistry,2010,82(1):329-351.
- [11] Tsai H A,Chen H C,Chou W L,et al. Pervaporation of water/alcohol mixtures through chitosan/cellulose acetate composite hollow-fiber membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,94(4):1 562-1 568.
- [12] 王炎锋,吕振华,姜鹏,等.聚酰胺复合膜表面高渗透性抗污染涂层的构建[J].膜科学与技术,2020,40(1):31-36,52.
- [13] Zhong B,Chen D,Zhou Z. Curing behavior of self-crosslinkable polyacrylate coating: TBA and in situ FT-IR studies[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,69(8):1 599-1 606.
- [14] 黄飞,黄峰,蒋涛明,等.石墨烯纳米碎片(Gnps)复合涂层的制备及其耐腐蚀性[J].腐蚀与防护,2017,38(3):168-171,203.
- [15] Nair C P R. Advances in addition-cure phenolic resins[J]. Progress in Polymer Science,2004,29(5):401-498.
- [16] Zhou S,Li W,Zhao W,et al. Tribological behaviors of polyimide composite coatings containing carbon nanotubes and fluorinated graphene with hybrid phase or blend phase[J]. Progress in Organic Coatings,2020,147:105 800.
- [17] 钱立海,罗远芳,贾志欣,等. SBR-SiO₂ 超疏水涂层的制备与性能[J]. 功能材料,2013,44(5):722-726.
- [18] 黄琨,王德辉,邓旭.基于硅橡胶的一种可喷涂透明超双疏涂层的制备方法[J].橡胶科技,2019,17(7):376-382.
- [19] 张小伟.高性能复合云母纸的制造技术及增强机理的研究[D].武汉:武汉理工大学,2011.
- [20] 江明,张美云,陆赵情,等.对位芳纶沉析纤维及其纸张材料性能的研究[J].中国造纸,2014,33(3):22-26.

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0007-05

硅在竹材硫酸盐法制浆中的变化及溶解历程

殷学风, 林 涛, 徐永建

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:蒸煮过程中避免硅的溶解可以减轻竹材硫酸盐法制浆中的“硅干扰”问题,深入研究硅在蒸煮过程中的变化及溶解历程将为探究避免硅溶解提供理论基础.本研究通过分析蒸煮过程中黑液硅含量、竹片植硅体形貌和硅化学成分等变化,发现硅的溶解历程可以划分为:附于竹秆表面小微粒植硅体的快速溶解、大粒径植硅体致密表层慢速溶解和已破坏致密表皮层植硅体的快速溶解三个阶段.致密外表层显著降低了植硅体在制浆过程中的溶解速率,提示在制浆过程中可以为植硅体提供抗碱保护层以减缓或者避免硅的溶解,为后期的抑制硅溶解研究指明了方向.

关键词:竹材;植硅体;硫酸盐法制浆;溶解历程

中图分类号:TS71⁺3 **文献标志码:**A

Changing and dissolving process of silicon during bamboo kraft pulping

YIN Xue-feng, LIN Tao, XU Yong-jian

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Avoiding dissolution of silicon in the process of cooking can reduce the "Silicon Interference" in bamboo kraft pulping. By analyzing the changes of silicon content in black liquor, morphology and chemical composition of silicon in bamboo during cooking, it was found that the dissolution process of silicon could be divided into three stages: Fast dissolution of small phytoliths particles on the surface of bamboo stalks, slow dissolution of dense surface layer of large-size phytoliths and fast dissolution of phytoliths with damaged dense surface. The dense outer layer significantly reduced the dissolution rate of phytoliths in the pulping process, suggesting that the alkali resistant protective layer can be provided for phytoliths in the pulping process to slow down or avoid the dissolution of silicon, which points out the direction for future research.

Key words: bamboo; phytoliths; kraft cooking; dissolution process

* 收稿日期:2020-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21978161); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2018BJ-26)

作者简介:殷学风(1974—),女,湖北钟祥人,讲师,研究方向:清洁制浆技术、植物资源高值化利用

0 引言

中国木材资源短缺,而竹材生长速度快、资源丰富,纤维质量优良,是我国造纸工业十三五规划鼓励发展的纸浆品种.但竹子是典型的硅富集植物,吸收的硅经过输导组织在细胞间或细胞内沉淀形成植硅体,在传统的碱法制浆中与碱反应生成 Na_2SiO_3 溶解于黑液,使黑液黏度升高,引起“硅干扰”这一困扰制浆造纸行业多年的难题.

现有的原料备料除硅^[1]、蒸煮同步除硅^[2,3]、黑液除硅^[4,5]和绿液除硅^[6,7]等措施都具有一定的除硅效果,但仍不尽人意.植硅体主要存在于竹皮、竹髓和部分竹纤维内^[8-10],其灼烧产物以硅、氧二元素为主(见图 1 和表 1)^[8],采用削去竹皮和竹髓的备料除硅法可以减少进入黑液系统的硅总量,减轻后续黑液除硅或者绿液除硅的负担,但竹材结构致密,竹皮和竹髓难以与竹纤维精确分离,因此备料除硅存在工艺复杂、纤维损失大,除硅不彻底的不足.

蒸煮同步除硅法采用除硅剂与溶解硅生成不溶复合物吸附在纤维上,减少硅进入黑液系统. Xu Yongjian 等^[2,11]研究发现其除硅率可以达到 74%,然而吸附在纤维上的硅不溶复合物在浆料受到搅拌或泵送等机械作用时有脱落的风险;黑液除硅和绿液除硅采用降低溶液 pH 值促使溶解硅以水合硅酸的形式析出,或者采用留硅剂与溶解硅生成不溶复合物沉淀分离^[6,7,12-16],但因水合硅酸或硅不溶复合物粒径小,存在沉淀和分离困难的不足.

抑止硅在蒸煮过程中的溶出是本研究团队在研究植硅体在竹材中的分布、形态和结构后,旨在减轻黑液硅含量的新思路,希望通过物理或者化学方法避免或者降低硅在蒸煮过程中的溶解,减轻后续黑液“硅干扰”.深入研究硅在竹材蒸煮过程中的溶解历程,剖析影响硅溶解的原因,将为抑制硅溶解提供理论依据和解决思路,本研究的目的就是探究硅在竹材硫酸盐法制浆过程中的变化和溶解历程.

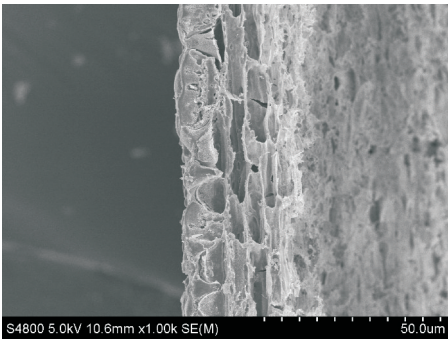


图 1 竹皮灼烧后植硅体 SEM 图^[8]

表 1 竹皮灼烧后植硅体 SEM-EDX 元素分析^[8]

元素	质量比/%	原子比/%
C	2.65	4.76
O	38.42	51.76
Mg	0.15	0.13
Si	50.39	38.67
S	0.51	0.34
Cl	0.00	0.00
K	7.10	3.92
Ca	0.78	0.42

1 实验部分

1.1 实验原料及工艺

本研究采用两年生慈竹片,用 ZQS-1 型电热回转蒸煮锅,分预浸渍和蒸煮两段完成.预浸渍用碱量为 10%(NaOH 计),液比为 1:4,在 100℃下处理 60 min;蒸煮用碱量为 24%(NaOH 计),硫化度为 24%(NaOH 计),液比为 1:4.5,升温至 142℃保温 90 min,随后继续升温至 160℃保温 60 min 结束,其中升温速率为 2℃/min 左右.为了便于研究历程,在预浸渍 30 min、预浸渍 60 min、142℃保温 30 min、142℃保温 90 min 以及 160℃保温 60 min 五个时间点分别进行制样.到达预定时间点后,将黑液和浆料过滤分离.黑液消解后用于测试溶解硅的浓度,浆料采用过滤法洗净,干燥后用于形貌观察和成分分析.

1.2 检测分析

原料及浆料的灰分灼烧按照 GB/T742-2008 标准进行.部分灰分样品留作日本 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜(SEM)形貌观察和日本 Rigaku D/max2200PC 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析.黑液残碱含量按照《制浆造纸分析与检测》中的方法进行^[17].硅含量的测定方法如下:

取 1 mL 蒸煮液样品于入洁净的 15 mL 聚四氟乙烯管,加入 6 mL 70%浓硝酸和 2 mL 30% H_2O_2 于 180℃消解完全,冷却后再加入 2 mL 氢氟酸于 65℃消解 20 min.反应结束后,加入 30 mL 5%硼酸溶液定容 100 mL,采用电感耦合等离子体发光谱仪(ICP)检测硅的浓度.同时,做空白试验加以矫正.测试过程中,当浓度过高时,可以进行适当稀释后再测,黑液硅含量根据稀释倍数加以矫正.黑液硅含量计算公式按式(1)进行:

$$C_{\text{Si}} = (C_1 - C_0) \times 100 \times n \tag{1}$$

式(1)中: C_{Si} —黑液硅含量,ppm; C_1 —消解液硅浓度,ppm; C_0 —空白样硅浓度,ppm; n —消解液稀释倍数.

2 结果与讨论

2.1 蒸煮液中硅含量的变化

由图 2 黑液中硅浓度变化曲线可知,在竹片蒸煮过程中,碱液中硅的浓度是一个逐步增加的过程。在 100 °C 条件下,预浸渍 0~30 min 期间,线段斜率最大,硅的平均溶解速度为 22.6 ppm/min,此期间溶出的植硅体占总溶出量的 18% 左右。随后在延长预浸渍时间至 60 min 这一时间段,硅浓度的线段斜率变小,即硅的溶解速率下降。当蒸煮延长至 142 °C 下保温 30 min 这一时间段,硅浓度的线段斜率进一步变小,可见此阶段是溶解速率最低的阶段。此两阶段硅的平均溶出速率为 6.7 ppm/min,占总溶出量的 16% 左右。随后随着蒸煮温度的提高和时间的延长,各线段的斜率又逐步提高,即硅的溶解速率提高。此期间硅的平均溶出速率为 17.7 ppm/min,占总溶出量的 66% 左右。

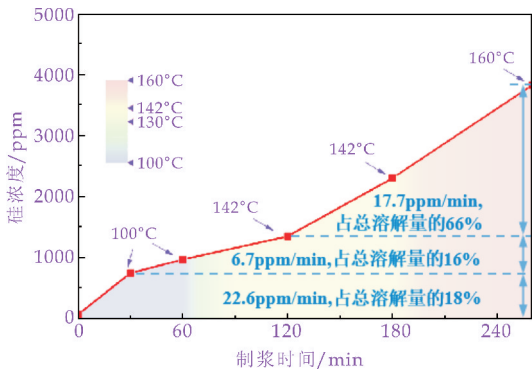


图 2 蒸煮过程中慈竹蒸煮液硅浓度的变化

在整个蒸煮过程中,溶解一直持续发生,溶解速率由快变慢,再变快。这一结果与唐凌云^[18]研究的竹材硫酸盐法蒸煮过程中的硅转移规律并不一致。唐凌云^[18]的研究结果显示竹材中的硅在预浸渍段溶出率为 48.0%,蒸煮段硅的溶出率为 22.4%,预浸渍段溶出率高于蒸煮段。蒸煮液 pH 值对黑液中硅的成分和溶解度影响很大,当溶液 pH 值 > 14 时,硅以 SiO_3^{2-} 形式存在;当 $10.9 < \text{pH} < 13.5$ 时,硅以 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 形式存在;当 $\text{pH} < 10.9$ 时,硅以 5~10 个 SiO_2 单元的大离子形式存在;当 pH 值更低时,会有 SiO_2 胶体析出^[19]。唐凌云^[18]分析认为,蒸煮末期,因为大量碱在竹材蒸煮过程中已经消耗,因此蒸煮终点时 pH 值较低,造成原本已溶出的硅重新吸附到纤维上。从这一分析过程来看,唐凌云的结果与本研究结果并不矛盾,他并不否定蒸煮阶段硅的实际溶出速率高于测量值。

本研究与唐凌云研究竹材蒸煮工艺基本一致,然而测量结果却差异很大,实验过程必定存在差异。在本研究中,蒸煮黑液残碱测得结果为 7.2 g/L, $\text{pH} > 11$,因此 pH 值足够高,不会出现硅大量析出现象。然而,影响硅析出的因素除了 pH 值外,还有温度和时间。从蒸煮结束至分离浆料与黑液时的温度、经历的时间直接影响硅在竹浆上的吸附量。温度越低、时间越长,吸附量就越多。蒸煮结束时蒸煮锅内温度 160 °C,需要放汽降压,使其降温。本研究将蒸煮锅放汽卸盖后,取出内置不锈钢金属压力罐,用冷水浸泡冷却几分钟后迅速开盖分离纸浆与黑液,因此冷却时间较短,分离纸浆和黑液的温度较高,硅重新吸附在浆料上的量就少,从而导致与唐凌云的研究结果不一致。

2.2 蒸煮过程中植硅体的形貌变化

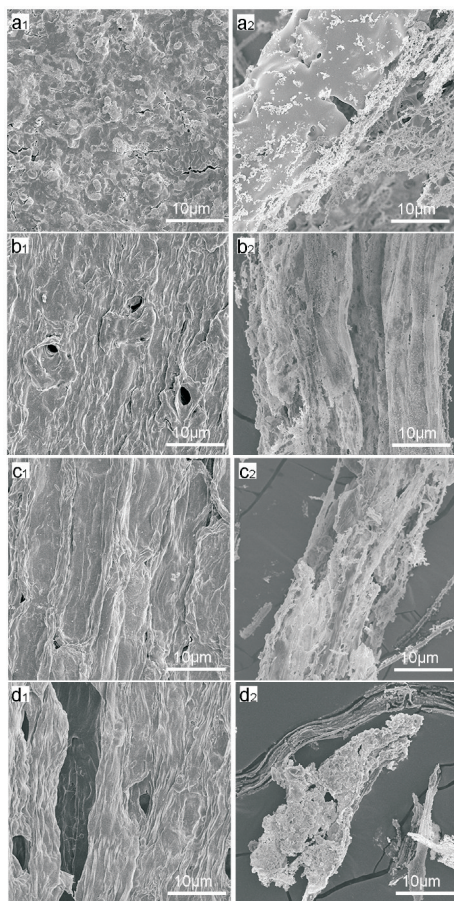
Xuefeng Yin 等^[8]研究发现竹材秆茎中的硅主要集中在表皮层和竹髓处的植硅体以及部分纤维细胞内。采用 SEM 对蒸煮过程中的竹皮表面和竹皮灼烧后灰分的形貌变化进行观察。SEM 图片显示慈竹原料表皮覆盖大量的微粒(图 3(a1)),其灰分 SEM 图显示这些微粒为分散的小颗粒植硅体的形貌(图 3(a2))。刘景洋等^[20]在研究稻草制浆时发现小颗粒的硅先溶解,溶解速度远大于大颗粒。竹皮表面的这些植硅体颗粒细小,比表面积大,附于竹皮表面,容易接触并快速溶于碱液,这应该是在预浸渍初期,黑液中硅含量上升较快的原因。

SEM 图片(图 3(b1))显示当在 100 °C 下预浸渍 60 min 后,竹皮表面的这些微粒已经消失不见,该现象与上述分析结果一致。另外,竹皮灰分结构还显示微粒之下是致密的含硅细胞层(图 3(a2)),在 100 °C 下预浸渍 60 min 后,灰分结构显示此时竹皮处硅致密层最外表面已经开始被破坏(图 3(b2)),说明外层已经被碱溶解一部分;但硅层厚度和内部结构变化不大,说明内层的硅受到保护,此时并没有明显溶解。结合图 2 中此阶段硅的溶出速率较低可知,在预浸渍保温结束(100 °C 下,60 min)时间段附近,碱液以侵蚀含植硅体致密外层为主。硅的溶解量不大,属于慢速溶硅阶段。

在蒸煮阶段补加氢氧化钠和硫化钠,升温至 142 °C 并保温 90 min 后,竹皮表面已经有部分含植硅体脱落(图 3(c1)),植硅体的灰分框架也变得支零破碎(图 3(c2))。刘景洋等在研究稻草蒸煮的过程中提出,硅晶胞作为一个整体与碱作用,先与纤维分离而非完全溶解^[20]。因此,此时含硅细胞的脱落可能主要是细胞间木素在蒸煮过程的溶出、细

胞间粘结强度降低导致的,并不表明脱落的含硅细胞中的硅全部溶于碱液中. 不过毫无疑问的是,此时植硅体的致密外层已经彻底地被破坏,硅与碱液接触的比表面积增加,加之温度和碱浓的增加,硅溶解速率显著增加. 结合图 2 硅在碱液中的浓度在此阶段明显上升的结果,说明此阶段有大量的硅溶解.

当蒸煮后期,即温度升到 160 ℃ 并保温 60 min 期间,竹皮表面的含硅细胞进一步脱落,表面暴露更多的细胞间空隙(图 3(d1)). 结合图 2 知,160 ℃ 保温期间,仍有大量的硅持续溶解. 蒸煮结束时植硅体残骸的量虽然更少,但并没有完全溶解(见图 3(d2)). 此阶段仍然处于快速溶解阶段.



(a1)竹皮原料表面 (a2)竹皮原料灰分 (b1)100 ℃下预浸渍 60 min 后竹片表皮 (b2)100 ℃下预浸渍 60 min 后竹皮灰分 (c1) 142 ℃下蒸煮 90 min 后竹片表皮 (c2)142 ℃下蒸煮 90 min 后竹皮灰分 (d1)160 ℃下蒸煮 60 min 后竹片表皮 (d2)160 ℃下蒸煮 60 min 后竹皮灰分

图 3 竹片表皮及其灰分伴随蒸煮过程的变化

2.3 慈竹硫酸盐法蒸煮过程中硅的溶解历程

由蒸煮溶液中硅含量的逐步增加、竹皮表面植硅体和含硅细胞的逐步剥落、竹皮灰分的逐步碎片化等变化分析可知,在硫酸盐法蒸煮过程中,竹片

中的硅是一个逐步溶解的过程,主要历程可以归纳如下三个阶段:

(1)快速溶解阶段:发生在预浸渍初期,碱液主要溶解可接触的松散的小颗粒植硅体,此时溶解速度较快,但由于其表面的松散硅数量有限,因此溶解的量并不大,占总溶出量的 18% 左右.

(2)低速溶解阶段:发生在预浸渍后期至 142 ℃ 保温初期,碱液主要溶解破坏多层植硅体的致密外皮层. 此处硅致密,比表面积小,碱液难以渗透,因此溶解速度慢,溶解量占总溶出量的 16% 左右.

(3)大量溶解阶段:发生在 142 ℃ 保温后期至蒸煮结束,此时致密硅表皮层已经溶解破坏,碱液与硅的接触面增大,加之温度升高,以及部分木素和半纤维素的溶出为碱液接触硅开辟了新的通道,硅溶解的速度明显提升,溶解量也最大,占总溶出量的 66% 左右.

在第二阶段硅的致密外层结构延缓了碱液的侵蚀,对植硅体起到一定的保护作用,该溶解历程提示蒸煮过程中如果能给植硅体附上抗碱保护膜,势必能进一步减缓甚至避免硅的溶解.

2.4 蒸煮过程中抑制硅溶出行为初探

采用 XRD 对竹片蒸煮过程中的灰分进行物相分析,发现不同阶段的灰分在 20 °~30 °区间均不同程度地出现具有无定形二氧化硅结构特征的馒头峰背景(参见图 4 中商品 SiO₂ 图谱),说明各个阶段均有二氧化硅存在,这与扫描电镜观察的结果一致. 根据 XRD 衍射波峰的特征发现,竹片原料灰分中的晶体主要为 KCl 和 K₂SO₄. 这些易溶成分在竹片预浸渍 60 min 的灰分 XRD 图谱中已经消失不见,说明此时竹片已经充分浸透,两者均已经溶于蒸煮碱液中.

与此同时,灰分中出现 CaCO₃ 和 CaSiO₃ 两种新的物相衍射峰. Ca²⁺ 应该来自于原料和生产用水,而蒸煮碱液中 NaOH 暴露在空气中会生成 Na₂CO₃,因而蒸煮过程中会有 CaCO₃ 沉淀产生. 同时,溶解的硅也与 Ca²⁺ 生成不溶 CaSiO₃,这些不溶物吸附在纤维或者其它细胞表面而留在浆料中. 由图 4 还可以看出,随着蒸煮的进行,浆料灰分中 CaSiO₃ 的衍射峰越来越强,说明硅溶解的越多,生成 CaSiO₃ 的量越来越大.

植硅体需要抗碱保护膜以减少硅的溶解,而本研究中溶出的硅与系统中的 Ca²⁺ 生成了抗碱的 CaSiO₃,如果 CaSiO₃ 能紧密吸附在植硅体的表面,势必对植硅体能起到一定的保护作用,这将为后期研究抑制硅溶解提供了方向.

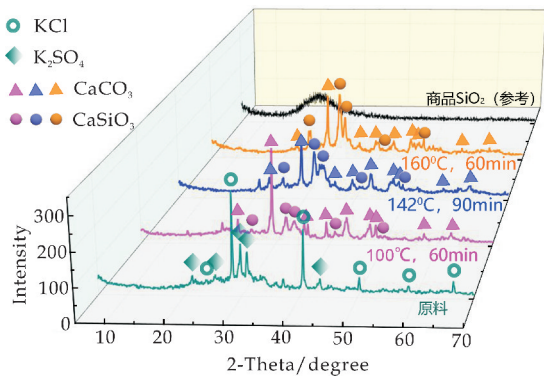


图 4 慈竹杆茎/竹浆无机物成分在蒸煮过程中的变化

3 结论

(1)竹片中少部分的植硅体微粒散布在竹皮表面,大部分植硅体位于竹皮和竹髓,彼此紧密相连、外层结构致密。植硅体中的硅在硫酸盐法制浆过程中逐步溶于碱液,部分未溶或与体系中的钙盐形成CaSiO₃ 吸附在浆料中。

(2)溶硅过程分为三个不同的阶段:①快速硅溶解阶段:发生在预浸渍初期,碱液主要侵蚀竹片表面松散的小粒径植硅体,溶解速度较快,溶解的量不大,占总溶出量的 18%;②慢速硅溶解阶段:发生在预浸渍后期至 142 ℃保温初期,碱液主要侵蚀植硅体的致密外表层,阻力较大,溶解速度慢,溶解量少,占总溶出量的 16%;③大量硅溶解阶段:发生在 142 ℃保温后期至蒸煮结束,此时致密的植硅体表皮层已经被溶解破坏,部分木素和半纤维素的溶出也为碱液接触硅开辟了新的通道,加之温度较高,硅溶解的速度明显提升,溶解量也最大,占总溶出量的 66%。

(3)植硅体的溶解历程显示致密外表层显著降低了植硅体在制浆过程中的溶解速率,提示在蒸煮过程中可以为植硅体提供抗碱保护层以减缓或者避免硅的溶解,为后期抑制硅溶解研究指明了方向。

参考文献

[1] Troy M. Runge, Scott Paul. Desilication of bamboo for pulp production[J]. Tappi Journal, 2015, 14(11): 743-749.
[2] Xu Yongjian, Zhang Weipeng, Yue Xiaopeng, et al. Silica removal using aluminium sulphate and sodium aluminate

during the bamboo cooking process[J]. BioResources, 2015,10(4):7 704-7 714.
[3] 徐永建,潘 刚,党 佩. 氧化钙、氧化镁协同氧化铝留硅蒸煮工艺研究[J]. 中华纸业,2010,31(6):22-25.
[4] Ulmgren P. Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure-state of the art[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1997, 12(1):32-41.
[5] 邱玉桂,陈春霞,蔡联生,等. 麦草浆黑液除硅工艺研究[J]. 中国造纸学报,2006,21(1):56-61.
[6] Xia Xinxing, Wang Fang, Sun Shan, et al. Removal of silicon from green liquor with low-temperature preacidicizing[J]. TAPPI Journal, 2017, 16(1):17-21.
[7] Tao Lin, Xue Li, Yongjian Xu, et al. Efficient desilication by adsorption with aluminum salt-modified bentonite from green liquor[J]. BioResources, 2014, 9(3):4 690-4 702.
[8] Xuefeng Yin, Yongjian Xu, Tao Lin, et al. Further understanding of the silicon morphological fundamentals of bamboo culm[J]. BioResources, 2016, 11(4):10 329-10 338.
[9] 何 蕊,邱 坚,罗 蓓,等. 2 种丛生竹生长季竹秆表皮解剖特性研究[J]. 西南林业大学学报, 2017, 37(1):170-175.
[10] 何 蕊,邱 坚,罗 蓓,等. 慈竹植硅体形态及其发育变化研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(4):68-74, 84.
[11] 徐永建,胡忠宇,张鼎军,等. 竹浆硫酸盐法蒸煮预浸段硅溶出及抑制规律研究[J]. 中国造纸, 2014, 33(5):15-19.
[12] Yongjian Xu, Hao Sun, Xue Li, et al. Method of black liquor combustion to remove silicon from wheat straw pulping[J]. BioResources, 2015, 10(2):1 988-1 997.
[13] Padmanabham N. A., Nair R. K., Bansal M. C., et al. Operating experience of black liquor desilication at AP-PM-unit; Coastal[J]. IPPTA, 2008, 20(1):107.
[14] 徐永建,章伟鹏,孙 浩,等. 硫酸盐竹浆黑液流变特性及燃烧法除硅的研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(4):29-32.
[15] Kram M., Ali B.. Desilication of green liquor by modified plant trial strategies[J]. IPPTA, 2006, 18(1):39-43.
[16] Tao Lin, Xue Li, Xuefeng Yin, et al. Study on silicon removal from green liquor with pre-causticization and improved method in the alkali recovery process of bamboo pulping[J]. IPPTA, 2014, 26(1):83-87.
[17] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:北京轻工业出版社, 2015.
[18] 唐凌云. 竹浆深度脱木素蒸煮同步留硅工艺及机理的研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2012.
[19] 陆 琦. 稻草烧碱法蒸煮过程硅溶出规律的研究[D]. 南京:南京林业大学, 2005.
[20] 刘景洋,汪 萍. 稻草制浆过程中硅的形态变化[J]. 北京轻工业学院学报, 1999, 17(1):24-29.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0012-08

还原氧化石墨烯/芳纶纳米纤维复合膜的制备及其热传导性能研究

金嶰凡¹, 陆赵情^{1*}, 俄松峰¹, 宁逗逗¹, 骆志荣², 王 瑾²

(1. 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 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 浙江夏王纸业有限公司, 浙江 衢州 324022)

摘 要:近年来,芳纶纳米纤维(ANF)因其优异的机械性能和耐候性能而备受学者们的关注,然而,较低的热导率极大的限制了其应用领域.基于此,本文采用还原氧化石墨烯(RGO)作为添加剂来提高 ANF 薄膜的热传导性能,系统表征了 RGO/ANF 复合膜的组成、结构、润湿性和热导率.结果表明:RGO/ANF 复合物的热导率随着 RGO 含量的增加而增加,40%的 RGO 添加量可使 ANF 薄膜的热导率提升 540.1%,高的热导率源于 RGO 优良的热传导性能;复合膜的疏水性也随着 RGO 含量的增加而增加.

关键词:芳纶纳米纤维; 还原氧化石墨烯; 复合膜; 热导率; 润湿性
中图分类号:TS756 **文献标志码:**A

Study on the preparation and thermal conductivity of reduced graphene oxide/aramid nanofiber composite films

JIN Zhan-fan¹, LU Zhao-qing^{1*}, E Song-feng¹, NING Dou-dou¹,
LUO Zhi-rong², WANG Jin²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Kingdecor (Zhejiang) Co., Ltd., Quzhou 324022, China)

Abstract: Recently, aramid nanofibers (ANF) have attracted much attention due to the excellent mechanical, insulating and high temperature resistance properties. However, the poor thermal conduction behaviors severely limit the application fields of ANF, especially under some harsh conditions. In this work, reduced graphene oxide (RGO) was used as an additive to improve the thermal conduction ability of ANF films, and the composition, structure, wettability, and thermal conductivity of the RGO/ANF composite films were systematically characterized. The results show that the thermal conductivity of RGO/ANF composite increases with the increased RGO content, and the 40% RGO content can enhance the thermal

* 收稿日期:2020-10-06
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308300, 2017YFB0308302); 浙江省重点研发计划项目(2019C04008); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201333)
作者简介:金嶰凡(1995—),男,浙江金华人,在读硕士研究生,研究方向:高性能纸基功能材料
通讯作者:陆赵情(1979—),男,浙江金华人,教授,博士,研究方向:高性能纸基功能材料,luzhaoqing302@163.com

conductivity of ANF by 540.1%. The high thermal conductivity of the as-prepared composites is due to the high thermal conduction ability of RGO. Besides, the contact angle of the composite film also increases with the increased RGO content.

Key words: aramid nanofiber; reduced graphene oxide; composite film; thermal conductivity; wettability

0 引言

芳纶纳米纤维(ANF)作为近年来开发的一种新型纳米高分子材料,因其轻质、高强、高透光率、耐化学腐蚀以及优异的热稳定性等被广泛应用于智能可穿戴^[1]、柔性超级电容器^[2-4]等领域。然而,随着设备的小型化以及器件密度和功率的不断提高,ANF较低的热导率($0.04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)无法满足高温工作的需求,限制了其在电子电气领域的进一步应用^[5,6]。因此,设计和开发新型的、热导率高、热稳定性优异的 ANF 复合材料对于提升芳纶纳米纤维散热性能,拓展其应用领域具有深远意义。

高分子导热材料的制备方式通常有两种,一种是合成具有本征导热结构的高分子材料(如聚乙烯、聚苯胺、聚吡咯等)^[7-9],这类高分子材料一般通过电子传递热量。但是,此种方法工艺繁琐、价格昂贵、加工困难、对技术要求较高,无法实现大规模生产。第二种是制备填充型导热复合材料^[10,11],即将导热性能优良的导热填料通过溶液共混或者熔融共混的方式添加进高分子基体,通过导热填料间的相互作用,在材料内部形成导热网链,使得热流随着导热网链扩散从而实现热量的传输。这种方法工艺简单、价格低廉且易于加工成型,是目前提高材料导热性能方法中最广泛的一种。其主要导热填料分为金属材料 and 无机非金属材料,金属导热填料(银、铜)导热性能良好,但当添加量增加到一定程度时,会造成材料机械性能的损伤,且金属材料耐化学腐蚀性能不佳,会使材料的使用寿命降低,限制了金属填料在导热领域的使用^[12,13]。

无机非金属导热填料主要包括陶瓷和碳系材料^[14-16],陶瓷材料(如氮化硼、氮化铝、氧化铝、碳化硅等)具有较为优异的导热性能,但由于其价格过高,且大量填充后会导致体系的粘度急剧上升,严重限制了其应用领域。碳系材料优异的导热性能及较低的制备成本,使得其在导热领域得到了广泛应用。在碳材料中,石墨烯以其极高的热导率(约 $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)引起了学者们广泛的关注。它是一种由蜂窝状碳构成的单片层状结构碳材料,

具有比表面积大、热稳定性和化学稳定性良好、易于进行化学修饰等优点,在导热领域得到了广泛的研究^[17,18]。例如,Gu 等^[19]在聚苯硫醚中加入 29.3% 的功能化石墨烯,热导率提高了 19 倍,达到 $4.414 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。但是石墨烯表面活性基团少,难以在溶剂中均匀分散,且直接制备石墨烯存在产率低、成本高等问题。因此,学者们通常采用 Hummers 法制备的氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的前驱体,GO 中的含氧官能团使其在极性溶液中具有稳定的分散性,且制备简单、成本较低,是制备石墨烯类复合材料的理想途径。然而 GO 中含氧官能团的引入,会增加材料内部的声子散射,降低材料的导热性能。因此,需要将形成的 GO 复合材料通过还原方法在一定程度上去除含氧官能团制备还原氧化石墨烯(RGO),为声子提供低阻的传输通道,提高热导率^[20]。

本文采用 DMSO/KOH 体系裂解芳纶宏观纤维制备了 ANF^[21],然后与改进的 Hummers 法^[22]制备的 GO 复合获得了 GO/ANF 复合薄膜,进一步通过热还原制备了还原氧化石墨烯/芳纶纳米纤维(RGO/ANF)复合薄膜,并分别研究了 GO 和 RGO 添加量对于复合材料导热性能的影响,分析了导热机制。本研究采用导热性能优异的 RGO 在 ANF 纸基材料内部形成导热通路,极大的提升了 ANF 的导热性能,且研究对于后期学者们研究改善芳纶材料的导热性能具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

对位芳纶纤维(Kevlar),河北硅谷有限公司;天然石墨鳞片,分析纯,阿拉丁;氢氧化钾(KOH)、硝酸钠(NaNO_3),分析纯,天津致远化学试剂有限公司;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,天津致远化学试剂有限公司;乙醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂;浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)、双氧水(H_2O_2 , 30%)、盐酸(HCl, 37.05%);实验所用水均为去离子水。

1.2 实验仪器与表征

S260 标准纤维解离器;JY-99-IIDN 超声波细

胞粉碎机;TD11-H 纸页压榨机。

微观形貌: VEGA 3 SBH 扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 TESCAN 公司; FEI Tecna G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; 原子力显微镜 (AFM), 美国 Agilent 公司。

润湿性能: DAT1100 接触角测试仪, 瑞典 FIBRO 公司, 测试条件为: 室温下高纯水, 液滴体积 $4\ \mu\text{L}$ 。

导热性能: Hot Disk tps2200 导热分析仪, 瑞典 Hot Disk 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 ANF 的制备

烧杯中加入 500 mL DMSO、1.0 g Kevlar 纤维和 1.5 g KOH, 室温下搅拌 7 天至溶液呈暗红色, 得到 ANF 悬浮液 ($2\ \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。适量的 ANF 悬浮液中加入等体积的去离子水真空抽滤, 用水、乙醇反复清洗, 干燥后得到 ANF 薄膜。

1.3.2 GO 的制备

在干燥的锥形瓶中加入 230 mL 浓 H_2SO_4 (浓度为 98%), 低温冷却至 $0\ ^\circ\text{C} \sim 4\ ^\circ\text{C}$, 强力搅拌下加入 10 g 天然鳞片石墨和 5 g NaNO_3 的固体混合物, 待完全溶解后分 6 次加入 30 g KMnO_4 , $10\ ^\circ\text{C} \sim 15\ ^\circ\text{C}$ 搅拌反应 2.5 h。然后将锥形瓶置于 $35\ ^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中, 继续搅拌反应 30 min。反应结束后, 连续加入一定量的去离子水, 控制温度在 $80\ ^\circ\text{C} \sim 100\ ^\circ\text{C}$ 之间继续搅拌 30 min, 用去离子水稀释反应液, 再加入 5% H_2O_2 搅拌, 至溶液呈金黄色。用 5% 的 HCl 和去离子水充分洗涤棕黄色沉淀物至 $\text{pH}=7$ 。将棕黄色的沉淀物在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 48 h, 得到氧化石墨粉末。将得到的氧化石墨粉末分散于 1 L 去离子水中, 超声 1 h 使其完全分散, 得到均匀分散的棕黄色 GO 溶液。

1.3.3 GO/ANF 薄膜的制备

GO/ANF 复合膜的总质量约为 50 mg, 按照 GO 与 ANF 的质量比 0 : 100%、10% : 90%、20% : 80%、30% : 70%、40% : 60% 分别准备 GO 和 ANF 的分散液; 在室温条件下, 将两种分散液混合, 高速搅拌 2 h, 制备出均匀的 GO/ANF 混合悬浮液。然后, 将上述悬浊液真空抽滤后干燥, 分别得到 ANF、10% GO/ANF、20% GO/ANF、30% GO/ANF 和 40% GO/ANF 复合薄膜。

1.3.4 RGO/ANF 薄膜的制备

分别将上述得到的 GO/ANF 复合薄膜置于管式炉中, 通入氩气, 在 $400\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 自然冷却后得到 10% RGO/ANF、20% RGO/ANF、30%

RGO/ANF 和 40% RGO/ANF 复合薄膜。

2 结果与讨论

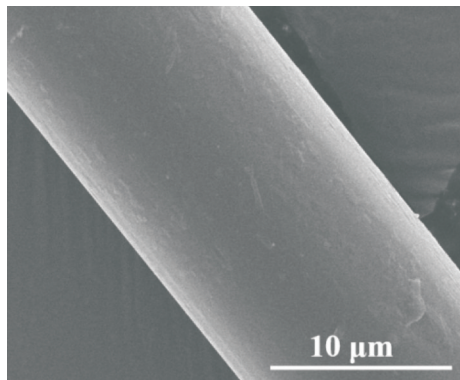
2.1 Kevlar 和 ANF 的微观形貌和化学结构

Kevlar 较强的分子间相互作用 (氢键, $\pi-\pi$ 堆叠和范德华力) 和高度对称的分子结构使其具有优异的机械性能。Lv 等^[21]首次采用 DMSO/KOH 裂解芳纶纤维获得了 ANF。如图 1 所示, Kevlar 在 KOH 作用下会发生去质子化作用, 致使酰胺键中的 N 带有负电荷。大量 N 负离子的电荷排斥作用使得宏观芳纶纤维逐渐被裂解成纳米纤维, 且能够稳定分散于 DMSO 中。

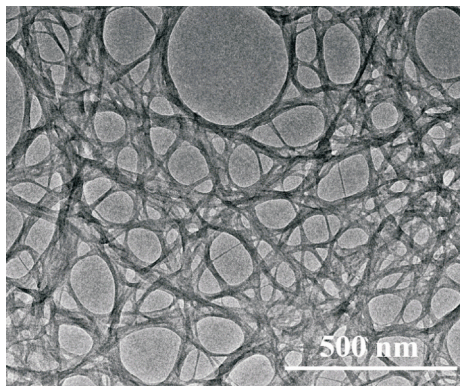


图 1 芳纶纳米纤维 (ANF) 的制备过程示意图

图 2 为 Kevlar 和 ANF 的形貌表征。从图 2(a) 可以看出, Kevlar 单根纤维的直径约为 $15\ \mu\text{m}$ 左右, 表面均一光滑。裂解之后形成的 ANF 则呈现网状结构, 其直径在 $20 \sim 30\ \text{nm}$ 之间 (图 2(b))。



(a) Kevlar 纤维的 SEM 形貌



(b) ANF 的 TEM 形貌

图 2 Kevlar 和 ANF 的微观形貌图

图 3 为 Kevlar 和 ANF 的 XRD 衍射图谱。

Kevlar 在 20.8° 、 23.0° 、 28.3° 和 39.0° 处的衍射峰分别对应于 (110)、(200)、(004) 和 (006) 晶面,这主要是由 Kevlar 分子链有序的排列和氢键的形成的 高结晶度所致. 裂解之后,ANF 仅出现 (110) 衍射峰,且强度较弱,峰形较宽,表明其结晶度明显下降,呈现出纳米材料的普遍特征. 说明原来的 Kevlar 晶体结构被解离,分子链之间的氢键被破坏,材料的结晶结构遭到破坏,使得材料结晶度下降^[23].

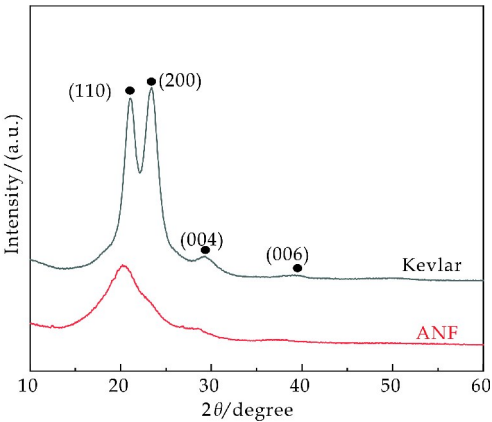


图 3 Kevlar 和 ANF 的 XRD 图

图 4 为 Kevlar 和 ANF 的红外光谱表征. Kevlar 与 ANF 均在 3315 cm^{-1} 和 1643 cm^{-1} 出现特征吸收峰,分别归因于 N—H 键和 C=C 键的伸缩振动. 1541 cm^{-1} 附近的峰对应于 N—H 键的弯曲振动和 C—N 键的伸缩振动耦合而成的峰^[24]. 由图 4 可知,ANF 与 Kevlar 具有相似的红外振动峰,但 ANF 在 3315 cm^{-1} 处 N—H 键峰强度较 Kevlar 发生一定的下降,这可是由于 ANF 制备过程中部分酰胺键发生水解所造成. 通过使用 TEM、XRD、FTIR 对 Kevlar 和 ANF. 上述 TEM、XRD、FTIR 表征表明了 ANF 的成功制备.

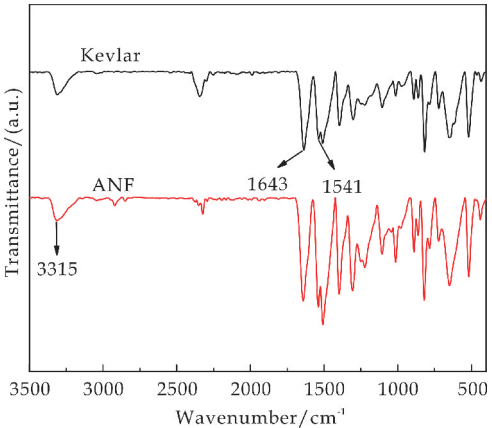


图 4 Kevlar 和 ANF 的红外光谱图

2.2 GO 和 RGO 的微观形貌和化学结构

本研究采用改进的 Hummers 法制备 GO,其

制备过程如图 5 所示(图中[O]表示活性氧,起到提供氧原子以及氧化剂作用). 氧化反应首先发生在石墨的边缘和缺陷处生成羟基,紧接着边缘羟基会进一步氧化生产羰基. 同时,基面上的 C—H 被氧化生成 C—OH,而相邻的羟基在强酸环境中会脱水缩合产生环氧基,进一步增大石墨片层的层间距. 之后将氧化后的石墨分散在水中,通过超声产生瞬间高压使得 GO 层与层发生剥离,形成 GO 片层.

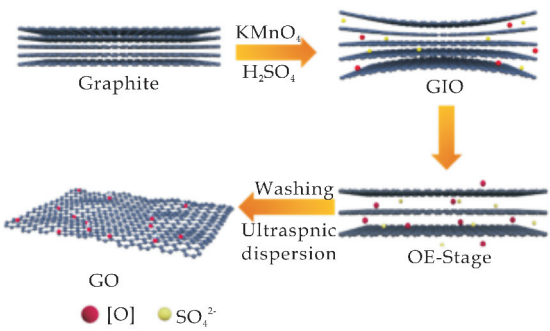


图 5 氧化石墨烯的制备过程示意图

图 6 为天然鳞片石墨、GO 和 RGO 的 XRD 图谱. 石墨在 26.1° 有尖锐的衍射峰,为石墨的 (002) 晶面特征峰. 从 GO 的 XRD 图可以看出,其 26.1° 处的石墨特征峰消失,而在 10.5° 出现了新的衍射峰,对应于 (001) 晶面,这表明石墨的结构已经被破坏,片层间距由于含氧官能团的引入而变大. 当 GO 经过 400°C 的高温退火还原成 RGO 时,在 26.1° 重新出现特征峰,但衍射峰强度较弱,这是由于石墨烯的片层尺寸减小、层间距增大和缺陷增多所致.

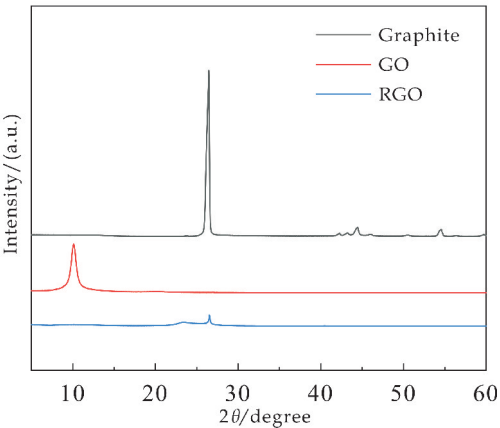
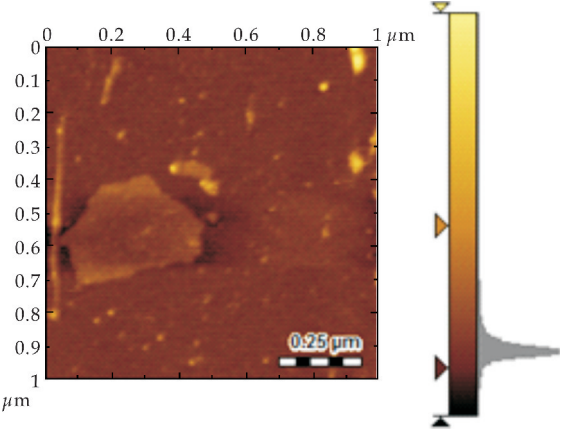


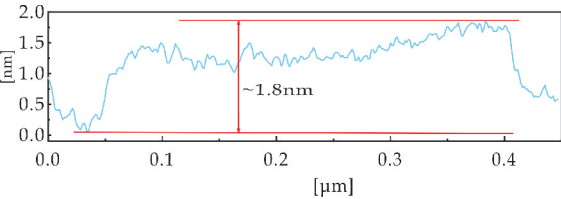
图 6 石墨、GO 和 RGO 的 XRD 图

图 7 为 GO 的 AFM 形貌. 由图 7(a)、(b)可以看出,经剥离的 GO 片层,厚度在 $1.5\sim1.8\text{ nm}$ 之间,与之前报道的 GO 厚度相近. 图 8 为 GO 的 TEM 图像,由图看出所制备的 GO 具有较大的尺

寸以及柔性.



(a)GO 的 AFM 图



(b)GO 片层高度剖面图

图 7 GO 的 AFM 形貌图

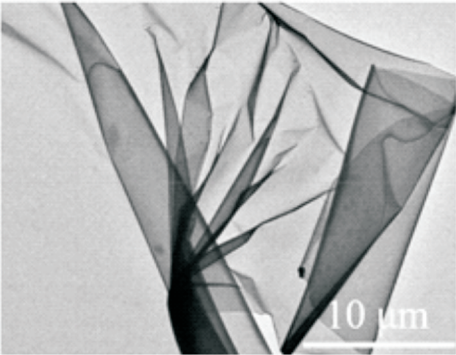


图 8 GO 的 TEM 形貌

2.3 GO/ANF 和 RGO/ANF 复合薄膜的光学照片

本文将 GO 与 ANF 混合后通过真空抽滤形成 GO/ANF 复合膜. 在 400 ℃ 的高温下对该复合薄膜进行热还原得到 RGO/ANF 复合薄膜. 图 9 分别为 ANF 以及 GO 和 RGO 含量为 40% 的复合膜的光学照片. 三组样品均具有优异的柔韧性.



图 9 ANF、40% GO/ANF 和 40% RGO/ANF 薄膜的光学照片

2.4 复合材料的 Raman 分析

对于石墨烯而言,在导热过程中,晶格振动(声子)起到了主要作用,对于完整的结晶型石墨烯,声子的平均自由程 l 越大,热导率也越大. 但由于制备过程中引入了含氧基团,使得石墨烯晶格发生缺陷,致使声子平均自由程减小,进而热导率也降低. 因此需要对 RGO 进行 Raman 表征,进一步分析其缺陷程度及无序性的变化.

图 10 为 GO、RGO、ANF、GO/ANF、RGO/ANF 的 Raman 分析. 由图可知,GO 的 Raman 光谱在 $1\,335\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处具有振动峰,分别对应石墨烯的 D 峰和 G 峰. 其中 D 峰是石墨烯的无序振动峰,它是由于晶格振动离开布里渊区中心引起的,用于表征石墨烯样品中的结构缺陷或边缘. G 峰是石墨烯的主要特征峰,是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的,该峰能有效反映石墨烯的层数,但极易受应力影响. D 峰与 G 峰的峰面积之比代表了石墨烯的无序性,比值越大则表明石墨烯无序性越高^[25]. 图中 GO 的 D 峰面积大于 G 峰面积, $I_D/I_G = 1.73$. 经过 400 ℃ 的高温还原后, RGO 的 D 峰面积和 G 峰峰面积之比下降, $I_D/I_G = 1.44$,表明在还原过程中,去除了一定的含氧官能团,缺陷得到了一定的修复,无序性下降.

GO/ANF 复合薄膜的 Raman 显示, ANF 和 GO 复合后, ANF 的 Raman 光谱与 GO 的 Raman 光谱出现了一定的重叠,但属于 ANF 与 GO 的特征峰并没有较大的改变. 从 RGO/ANF 复合薄膜的 Raman 光谱也可以看出,经过高温热还原后复合材料在 $1\,335\text{ cm}^{-1}$ 处峰强与 GO/ANF 复合薄膜相比发生一定减少,这可能是因为高温处理在一定程度上修复了 GO 的缺陷.

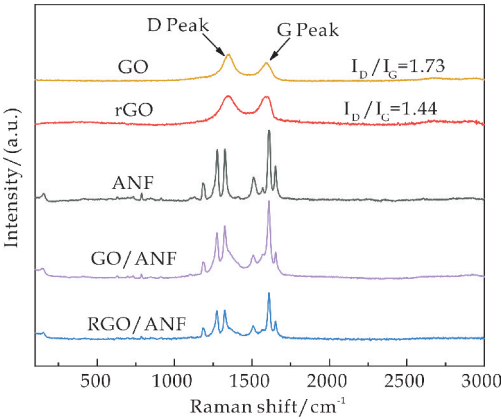


图 10 复合材料的 Raman 光谱

2.5 GO/ANF 和 RGO/ANF 复合膜的润湿性分析

图 11 是不同 GO 和 RGO 含量的复合薄膜的接触角变化. 由图可以看出:GO/ANF 复合薄膜的接触角均小于 90°,这是由于 ANF 中的酰胺键和 GO 中的含氧官能团(—COOH,—OH 等)都具有一定的亲水性,且 GO 中亲水基团多于 ANF,因而复合膜的接触角随着 GO 含量的增大而减小^[26,27].

当采用高温还原氧化石墨烯后,RGO/ANF 复合膜的接触角随着 RGO 含量的增大而增大. 在 RGO 含量为 40%时,接触角增加到 100.6°,产生这种现象的原因在于,还原过程中 GO 中的 sp³ 键结脱氧还原成 sp² 键结,由较为亲水的基团(羧基、羟基等)逐渐恢复蜂窝碳结构,亲水性下降,因此 RGO/ANF 呈现一定的疏水性.

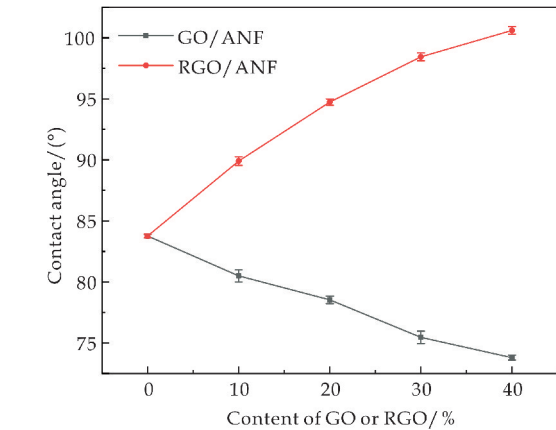


图 11 复合薄膜的接触角变化

2.6 复合膜的热导性能分析

图 12 是复合膜热导率随 GO/RGO 含量的变化图. 由图可知,纯的 ANF 薄膜的热导率为 0.033 2 W·m⁻¹·K⁻¹. 随着 GO 与 RGO 添加量的增加,复合薄膜的热导系数逐步增加. 当 GO/RGO 添加量为 30%时,复合薄膜热导率提升幅度最大,说明 GO/RGO 在薄膜内部形成导热网链. 同时,RGO/ANF 的导热性能要远远高于 GO/ANF,根据固体导热方程^[28]:

$$\lambda = \frac{1}{3} CVl \tag{1}$$

式(1)中:λ 为材料导热系数;C 为材料比热容;V 为声子传播速度;l 为声子平均自由程.

由于比热容 C 和声子传播速度 V 恒定,因此热导率和和声子平均自由程(l)成正比. 即随着声子散射概率的减小,声子的平均自由程会增大,从而使得导热系数也增大. 说明与 GO 相比,RGO 与 ANF 的界面热阻更低. 产生这种现象的原因是,

RGO 中脱除了大量的含氧官能团,降低了声子散射概率,使得声子传播更加便捷,热流在导热网链中更易传播^[29,30].

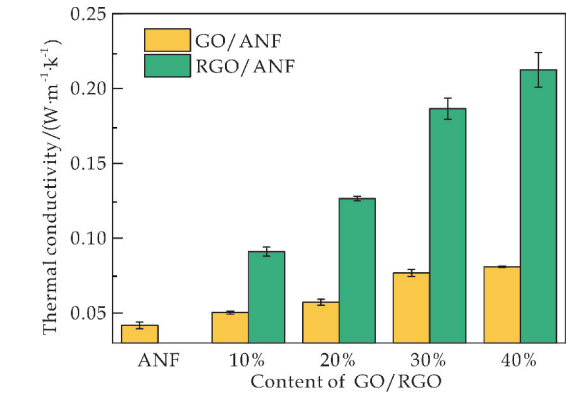


图 12 不同 GO 或 RGO 含量下复合材料的热导率

当 GO 和 RGO 的质量分数达到 40%时,GO/ANF 与 RGO/ANF 复合薄膜的导热系数分别为 0.080 9 W·m⁻¹·K⁻¹和 0.212 5 W·m⁻¹·K⁻¹. 40% RGO/ANF 比 ANF 薄膜增加幅度约为 540.1%,比 40% GO/ANF 复合材料增加了约 162.7%,说明 RGO 的引入,极大的改善了 ANF 薄膜的导热性能.

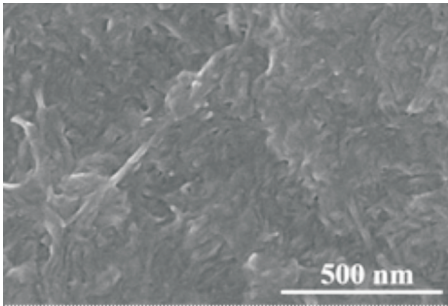
2.7 GO/ANF 和 RGO/ANF 复合薄膜的微观形貌分析

由于空气的导热系数为 0.023 W·m⁻¹·K⁻¹,小于芳纶纤维的热导率,同时会增大声子在材料内部的散射概率,因此在提升薄膜导热性能的同时应尽量减少材料之间的空隙^[31]. 为了进一步揭示复合薄膜还原前后微观结构对于热导率变化的影响,本文对三组样品进行了 SEM 表征. 由图 13(a)、(b)可以看到,纯的 ANF 薄膜结构致密,纤维之间交织缠绕,几乎没有任何空隙. 此外,从图 13(b)可以看出,ANF 薄膜的截面具有明显的层状结构,层与层之间结合紧密.

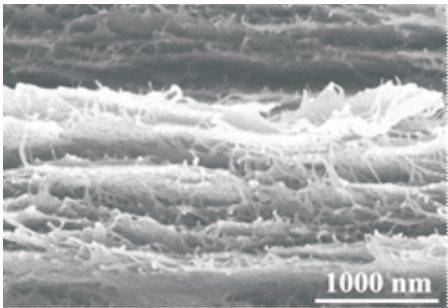
随着 GO 的加入(图 13(c)、(d)),纤维之间的孔隙增多. 当 GO 的添加量为 40%时,可以发现复合材料表面的孔隙明显增多,说明 GO/ANF 中两种材料之间交织松散,热流在复合薄膜中传播时增加了界面散射,使得 GO/ANF 的导热性能提升幅度不高.

从图 13(e)、(f)可以看出,经过热还原后,纤维间的孔隙变小,层间距减小,结构变得致密,这是由于还原 GO 过程中含氧官能团的脱除所致. RGO/ANF 的致密结构更有利于导热通路的形成,使得热流在薄

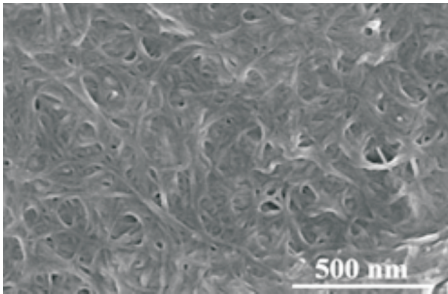
膜内部实现更好的传输.



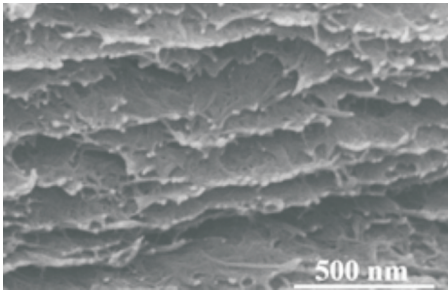
(a) ANF 薄膜平面的 SEM 图



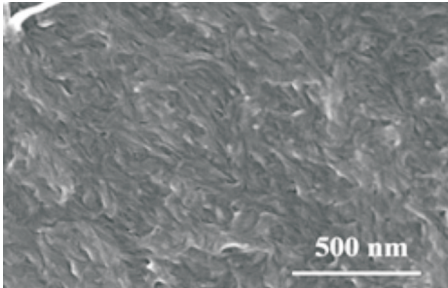
(b) ANF 薄膜截面的 SEM 图



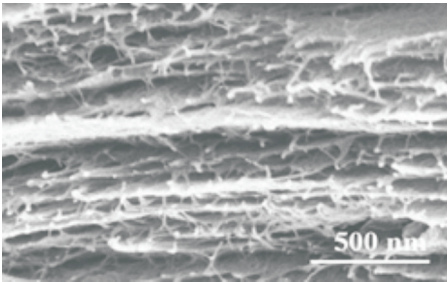
(c) 40% GO/ANF 薄膜平面的 SEM 图



(d) 40% GO/ANF 复合膜截面的 SEM 图



(e) 40% RGO/ANF 复合膜平面的 SEM 图



(f) 40% RGO/ANF 截面的 SEM 图

图 13 ANF、GO/ANF、RGO/ANF 复合薄膜 SEM 图

3 结论

本文研究成功地制备出了 ANF、GO 与 GO/ANF 复合薄膜,并通过高温热还原制备了 RGO/ANF 复合膜,其导热性能随着 RGO 含量的增加而增大.当 RGO 含量为 40%时,其热导率为 $0.2125 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比纯的 ANF 薄膜提升了 540.1%,且复合膜表现出优异的疏水性与柔韧性,极大的拓展了芳纶纤维在柔性电子领域与热界面领域的应用.

参考文献

[1] Ma Z.,Kang S.,Ma J.,et al. High-performance and rapid-response electrical heaters based on ultraflexible,heat-resistant, and mechanically strong aramid nanofiber/Ag nanowire nanocomposite papers[J]. ACS Nano,2019,13(7):7 578-7 590.

[2] Cui S.,Jiang F.,Song N.,et al. Flexible films for smart thermal management:Influence of structure construction of a two-dimensional graphene network on active heat dissipation response behavior[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019,11(33):30 352-30 359.

[3] Feng C. P.,Chen L. B.,Tian G. L.,et al. Multifunctional thermal management materials with excellent heat dissipation and generation capability for future electronics[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2019,11(20):18 739-18 745.

[4] Zhou H.,Deng H.,Zhang L.,et al. Significant enhancement of thermal conductivity in polymer composite via constructing macroscopic segregated filler networks[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2017,34(9):29 071-29 081.

[5] Lin M.,Li Y.,Xu K.,et al. Thermally conductive nanostructured,aramid dielectric composite films with boron nitride nanosheets[J]. Composites Science and Technology,2019,175:85-91.

[6] Hu J.,Huang Y.,Yao Y.,et al. Polymer composite with improved thermal conductivity by constructing a hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of BN[J]. ACS. Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9 (15): 13 544-13 553.

- [7] 周文英,张亚婷.本征型导热高分子材料[J].合成树脂及塑料,2010,27(2):69-73.
- [8] 王杨勇,张柏宇,王景平.本征型导电高分子电磁干扰屏蔽材料研究进展[J].兵器材料科学与工程,2004,27(3):54-60.
- [9] 马传国,容敏智,章明秋.导热高分子复合材料的研究与应用[J].材料工程,2002(7):40-45.
- [10] 刘 汉,吴宏武.填充型导热高分子复合材料研究进展[J].塑料工业,2011,39(4):10-13.
- [11] 肖善雄,张 艺,孙世彧,等.导热高分子复合材料的研究进展[J].广东化工,2010,37(2):5-8.
- [12] 何新波,任树彬,曲选辉,等.电子封装用高导热金属基复合材料的研究[J].真空电子技术,2010(4):1-4.
- [13] 梁皖伦,方金凤,曹 军.金属材料高温导热系数的测试分析[J].理化检验:物理分册,2001,37(12):521-523.
- [14] 廖 俊,姜宏伟.聚丙烯/氧化锌导热复合材料的制备与性能研究[J].塑料科技,2014,42(8):83-87.
- [15] 李 冰,刘 琴.氧化铝在导热绝缘高分子复合材料中的应用[J].塑料助剂,2008(3):14-16.
- [16] 徐随春,赵春宝.环氧树脂/改性氮化硼导热复合材料的制备与性能研究[J].绝缘材料,2017,50(5):16-20.
- [17] Mortazavi B., Benzerara O., Meyer H., et al. Combined molecular dynamics-finite element multiscale modeling of thermal conduction in graphene epoxy nanocomposites[J]. Carbon, 2013, 60: 356-365.
- [18] Mehta R., Chugh S., Chen Z.. Enhanced electrical and thermal conduction in graphene-encapsulated copper nanowires[J]. Nano Lett, 2015, 15(3): 2 024-2 030.
- [19] Gu J., Xie C., Li H., et al. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites[J]. Polymer Composites, 2014, 35(6): 1 087-1 092.
- [20] Ma L., Wang Y., Wang Y., et al. Graphene induced carbonization of polyimide films to prepared flexible carbon films with improving-thermal conductivity[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3 332-3 338.
- [21] Lv L., Han X., Zong L., et al. Biomimetic hybridization of kevlar into silk fibroin: Nanofibrous strategy for improved mechanic properties of flexible composites and filtration membranes[J]. ACS Nano, 2017, 11(8): 8 178-8 184.
- [22] Chen J., Yao B., Li C., et al. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. Carbon, 2013, 64: 225-229.
- [23] Tengbo Ma, Yongsheng Zhao, Kunpeng Ruan, et al. Highly thermal conductivities, excellent mechanical robustness and flexibility, and outstanding thermal stabilities of aramid nanofiber composite papers with nacre-mimetic layered structures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(1): 1 677-1 686.
- [24] 司联蒙,陆赵情,赵永生,等.基于真空辅助层层自组装的透明柔性纳米芳纶薄膜的制备[J].复合材料学报,2019, 36(8): 1 847-1 853.
- [25] Lu Z., Si L., Dang W., et al. Transparent and mechanically robust poly (para-phenylene terephthamide) PPTA nanopaper toward electrical insulation based on nanoscale fibrillated aramid-fibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 115: 321-330.
- [26] François, Perreault, Andreia, et al. Antimicrobial properties of graphene oxide nanosheets: Why size matters[J]. ACS Nano, 2015, 11(8): 8 235-8 254.
- [27] Kozbial A., Li Z., Conaway C., et al. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements [J]. Langmuir, 2014, 30(28): 8 598-8 606.
- [28] Luo F., Wu K., Guo H., et al. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide for enhancing flame retardancy and thermal conductivity of mesogenic epoxy composites[J]. Polymer International, 2017, 66(1): 98-107.
- [29] Rajkumar T., Vijayakumar C. T.. Synthesis and characterization of N-[4-(chlorocarbonyl) phenyl] maleimide functionalized graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2017, 25(7): 442-448.
- [30] Zhang Y. F., Zhao Y. H., Bai S. L., et al. Numerical simulation of thermal conductivity of graphene filled polymer composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 106: 324-331.
- [31] Zhang L. M. Effect of interfacial treatment on the thermal properties of thermal conductive plastics [J]. Express Polymer Letters, 2007, 1(9): 608-615.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0020-06

纸基浸入式催化剂的制备及其在亚甲基蓝类芬顿降解中的应用

杨金帆, 敖志锋, 张素凤

(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 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:构建高效异相类 Fenton 催化体系是污水处理的关键. 本文采用碱-氧化法在壳聚糖(CH)交联的纤维素滤纸(FP)上原位生成纳米二氧化锰(MnO_2), 制备出一种纸基浸入式催化剂($MnO_2/CH-FP$). 采用 SEM、XRD、FT-IR 和 TGA 等技术对其进行表征. 对其在亚甲基蓝(MB)异相类 Fenton 降解反应中的催化性能进行研究. 考察了 pH 值、催化剂用量、MB 初始浓度和 H_2O_2 用量等因素对 MB 降解效率的影响. 结果表明, 在最佳条件下, 60 min 内可 100% 降解 MB (10 mg/L). 此外, $MnO_2/CH-FP$ 可以很容易地从反应体系分离, 经过简单清洗即可重复使用 4 个循环, 而不会显著降低催化活性.

关键词:异相类 Fenton; 二氧化锰; 亚甲基蓝
中图分类号:TS758⁺.7 **文献标志码:** A

Preparation of paper-based dip catalyst and their application in Fenton-like degradation of methylene blue

YANG Jin-fan, AO Zhi-feng, ZHANG Su-feng

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

Abstract: The construction of efficient heterogeneous Fenton-like catalytic system is the key to sewage treatment. In this study, a paper-based immersion catalyst ($MnO_2/CH-FP$) was prepared by alkali-oxidation on cellulose filter paper (FP) cross-linked with chitosan (CH). SEM, XRD, FT-IR and TGA were used to characterize its properties. Its catalytic performance in methylene blue (MB) heterogeneous Fenton-like degradation reaction was studied. The effects of pH value, catalyst dosage, initial MB concentration and amount of H_2O_2 on the degradation efficiency of MB were investigated. The results showed that under the optimal conditions, MB (10 mg/L) could be degraded 100% within 60 min. In addition, $MnO_2/CH-FP$ can be easily separated from the reaction system and can be reused for four cycles after a

* 收稿日期:2020-08-23
基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS016); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2015BJ-27); 生物质化学与材料国际联合研究中心科研项目(2018GHJD-19)
作者简介:杨金帆(1988—),女,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:生物质催化转化

simple cleaning without significantly reducing the catalytic activity.

Key words: heterogeneous Fenton-like; MnO_2 ; methylene blue

0 引言

染料广泛应用于合成、制浆、印刷、食品、纺织和化妆品等行业^[1]。然而,大量的工业染料废水排放到环境中,造成了水和土壤的严重污染。亚甲基蓝(MB)是印染纺织品中最常用的染料之一,已被证实可引起各种人类疾病,如恶心、头晕、呕吐、眼灼伤、发绀、黄疸、组织坏死和出汗过多等^[2]。因此,MB 的去除对于水净化至关重要。

从污水中去除染料有许多方法,如吸附法^[1]、化学沉淀法^[3]、离子交换法^[4]、混凝和絮凝法^[5]和氧化降解法等^[6]。其中,氧化降解法因其简便高效等优点而被认为是一种很有前途的染料污水处理方法。Fenton 法是经典的氧化降解技术,即过氧化氢(H_2O_2)和亚铁离子(Fe^{2+})的混合物将许多有机化合物,如羧酸、醇和酯氧化成无害的化学物质。然而,传统 Fenton 反应的应用受到适用 pH 范围(2~4)狭窄、反应后催化剂不易从废水中分离回收、产生大量铁泥^[7]等缺点的限制。为了解决上述问题,学者们致力于发展异相类 Fenton 体系,研发了大量异相类 Fenton 催化剂,如层状双金属氧化物^[8]、氧化石墨烯- Fe_3O_4 纳米复合材料^[9]、金属有机骨架材料^[10]等。然而,由于对有毒物质不敏感、成本高、设计和操作复杂等原因,这些技术难以实际应用。因此,开发一种高效、经济、环保、简便的异相类 Fenton 催化剂对降解废水染料具有重要意义。

由于 Fenton 反应中存在着电子转移过程,因此具有多氧化态的催化剂具有良好的 Fenton 性能。由于锰元素氧化态的多样性,锰氧化物在许多领域有着广泛的应用。纳米二氧化锰(MnO_2)由于其易得、低价、无毒、稳定、多态以及新颖的理化性质,被认为是新型催化氧化体系中最优秀的金属氧化物之一^[11-13]。然而,纳米 MnO_2 的直接使用存在粒子团聚、在污水中浸出和固液分离困难等缺陷^[14]。为了提高纳米 MnO_2 类 Fenton 降解 MB 的适用性,需要一种切实可行的方法将纳米 MnO_2 固定在支撑材料上形成复合催化剂。

在众多的支撑材料中,纤维素滤纸(FP)由于来源广泛、价格低廉、生物可降解性和生物相容性以及聚合物链上存在丰富的 $-\text{OH}$ 官能团等优点而成为最优秀的支撑材料之一^[15]。近年来,越来越

多的研究人员将注意力集中在对 FP 进行物理或化学改性以固定纳米颗粒,应用于众多领域。例如,在 Ahmad I 等^[16]的报道中,利用硼氢化钠的还原性将壳聚糖(CH)修饰的 FP 复合材料上的 Ag^+ 还原为纳米 AgO ,催化硝基苯酚转化为氨基苯酚;以 FP 为模板,采用溶胶-凝胶法制备了具有良好电化学性能的 $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 三维微管复合材料^[17]。以上报道充分说明了 FP 经物理或化学改性后是一种优良的载体。

本研究采用简单、温和的方法合成了负载纳米 MnO_2 的 CH 交联 FP 复合催化剂($\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$)。首先,通过 CH 对 FP 进行物理改性,得到 CH-FP,增加其表面官能团($-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$),增强对 Mn^{2+} 的亲合力。随后,将 CH-FP 吸附的 Mn^{2+} 通过原位碱-氧化法氧化为纳米 MnO_2 ,得到 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$,制备过程如图 1 所示。对制备的 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 进行 SEM、XRD、FTIR 和 TGA 等科学表征。然后将 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 作为一种高效稳定的催化剂用于异相类 Fenton 反应催化 MB 降解,同时对一系列实验参数进行了详细考察。研究了 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 对异相类 Fenton 降解 MB 的催化活性。

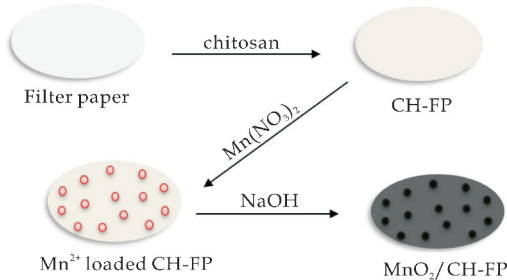


图 1 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的制备流程示意图

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 实验试剂

纤维素滤纸(FP),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;壳聚糖(CH),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;冰乙酸,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.1.2 实验仪器

集热式恒温磁力搅拌器,DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;恒温振荡器,KQ5200E,昆山市超声仪器有限公司;扫描电镜(SEM),捷克TESCAN;X-射线衍射仪(XRD),D8 Advance,德国 Bruker 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),VERTEX 70,德国布鲁克公司;热重分析仪(TGA),NETZSCHSTA449C,德国 Netzsch 公司。

1.2 实验方法

制备 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 包括以下两个步骤:

(1)CH 与 FP 的交联:将一定量的 CH 溶解在 1% v/v 的醋酸水溶液中,室温搅拌 3 h,直到 CH 完全溶解,得到浓度为 1% w/v 的 CH 溶液。然后,将一张直径为 12.5 cm 的 FP 浸泡在装有 200 mL CH 溶液(1% w/v)的烧杯中,将烧杯置于 30 °C 的恒温振荡器内振荡 12 h,以使 CH 与 FP 充分交联。交联结束后,将 FP 从 CH 溶液中取出并用去离子水洗净表面多余的 CH,然后将 FP 置于 60 °C 烘箱内干燥 12 h,得到 CH-FP 复合材料。

(2)在 CH-FP 复合材料上原位生成纳米 MnO_2 :将制备的 CH-FP 复合材料浸泡在 1.0 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中。随后将反应体系在室温下振荡 4 h,以使 Mn^{2+} 充分吸附在 CH-FP 复合材料表面。然后将负载 Mn^{2+} 的 CH-FP 复合材料置于预先制备的 3.0 M NaOH 溶液中,室温振荡 12 h。在此过程中, Mn^{2+} 先与 OH⁻ 结合生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 白色沉淀,随后逐渐被溶液中的氧气氧化为 MnO_2 黑色沉淀。振荡完成后,从 NaOH 溶液中取出负载 MnO_2 的 CH-FP 复合材料,用去离子水和无水乙醇反复洗涤,以除去残留试剂。在 60 °C 干燥 12 h 后得到 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 复合催化剂。

1.3 MB 的降解测试

所有的降解实验均在置于 30 °C。恒温振荡器中的烧杯中进行。其他实验条件根据具体实验要求设置。反应结束后,将 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 从溶液中抽出,用紫外可见光谱法测定 MB 溶液中 664 nm 处的峰强度。为了减少实验误差,所有的降解实验都循环进行了 3 次并取平均值。通过 MB 脱色实验,对降解条件进行优化并考察了 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的循环使用性能。MB 的降解效率由式(1)确定:

$$\text{降解效率}(100\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: C_0 代表 MB 溶液的初始浓度, C_t 代表 MB 溶液降解 t min 时的浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 SEM 观察及 EDS 分析

图 2(a)~(c)分别为 FP、CH-FP 和 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 不同放大倍数的 SEM 图像。从图 2(a)和图 2(b)可以看出,与纯 FP 相比,CH-FP 中的纤维素纤维与壳聚糖交联,由于 FP 和 CH 之间存在氢键,使得 CH-FP 的交织结构更加紧密^[18]。与纯的 FP 和 CH-FP 相比, $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的纤维上可以观察到一些纳米颗粒,猜测这些颗粒可能是纳米 MnO_2 。后续 XRD 和 FT-IR 分析证实了纳米 MnO_2 在 CH-FP 上原位制备。

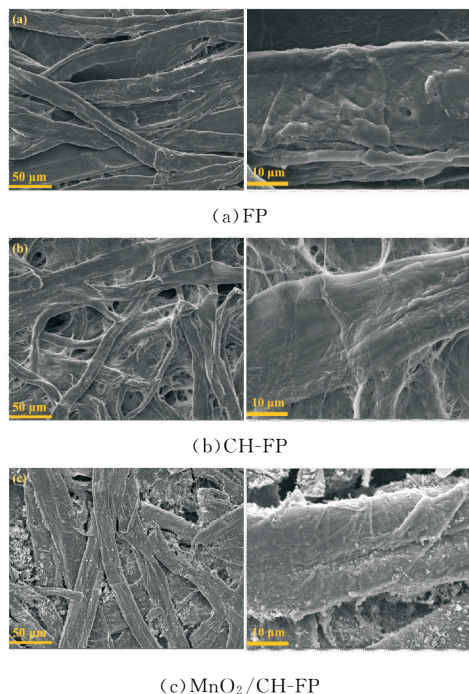


图 2 FP、CH-FP 和 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的 SEM 图(放大倍数:1k 倍和 5k 倍)

2.1.2 XRD 分析

FP、CH-FP 和 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的 XRD 谱图如图 3(a)~(c)所示。观察图 3(a)和图 3(b)可知,纯的 FP 和 CH-FP 观察到四个衍射峰,分别在 2θ 为 14.7°、16.5°、22.7°和 34.2°处,这对应纤维素 I 的(-110)、(110)、(200)和(004)面特征衍射峰^[19]。这一结果表明,CH 和 FP 的结合不会破坏纤维素的结晶结构,CH 只是在 FP 表面被非晶化吸附。此外,观察 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的 XRD 衍射图,除了纤维素的主要衍射峰外, $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 还在 2θ 分别为 37.2°和 65.3°出现对应 MnO_2 的(211)和(002)的主晶面衍射峰(JCPDS No. 44-0141)。这一结果表明,纳米 MnO_2 在 CH-FP 上原位合成。

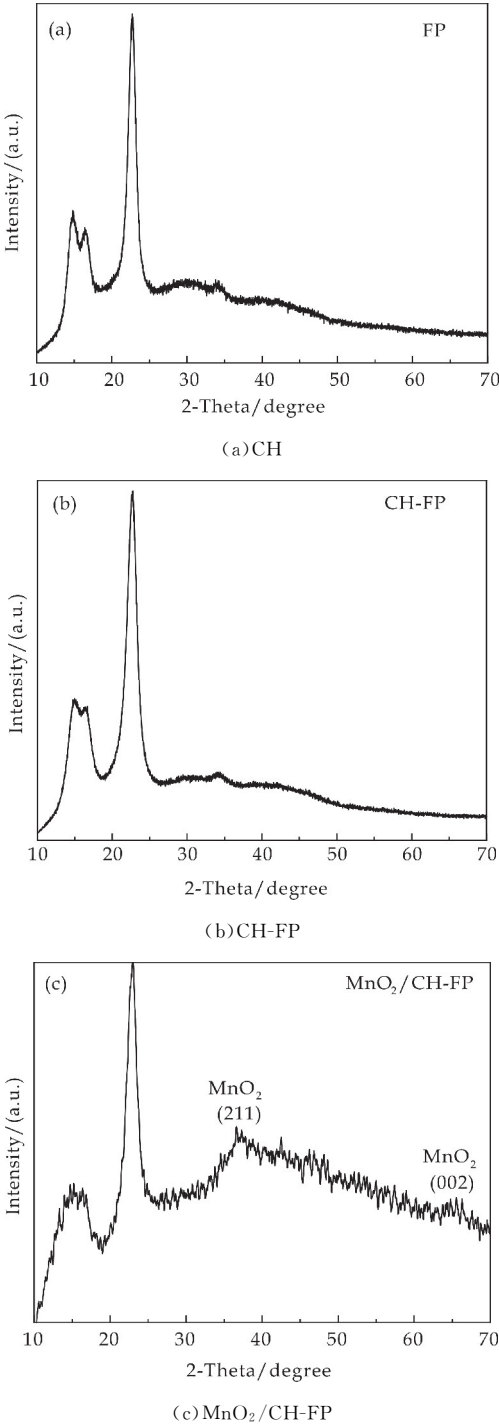


图 3 CH、CH-FP 和 MnO₂/CH-FP 的 XRD 衍射图

2.1.3 FT-IR 分析

FT-IR 是检测聚合物共混物分子间相互作用、分析其相容性的有效表征技术. 图 4 显示了 FP、CH-FP 和 MnO₂/CH-FP 在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内的 FT-IR 光谱. FP 具有典型的纤维素红外光谱. FT-IR 光谱中 3 334 cm⁻¹ 处的特征峰为 -OH 伸缩振动特征峰, 2 894 cm⁻¹ 处的吸收峰为对称和非对称 C-H 伸缩振动特征峰. 而在 1 425 cm⁻¹ 和 1 025 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于糖环的 C-H 弯曲

和 C-O-C 伸缩振动. 1 624 cm⁻¹ 的峰值被认为是水分子的存在^[20]. 与 FP 相比, CH-FP 在 -OH 伸缩区域的吸收峰移至较低的频率. 这是由于 FP 的 -OH 基团与 CH-FP 的 -OH/-NH₂ (3 200~3 600 cm⁻¹) 基团的分子相互作用, 保证了 CH-FP 良好的相容性. 此外, MnO₂/CH-FP 与 FP 和 CH-FP 的 FT-IR 光谱相比, 一个新的峰值出现 509 cm⁻¹, 这属于 MnO₂ 中 Mn-O 的伸缩振动^[21]. 这进一步证明了纳米 MnO₂ 在 CH-FP 纤维上的原位合成.

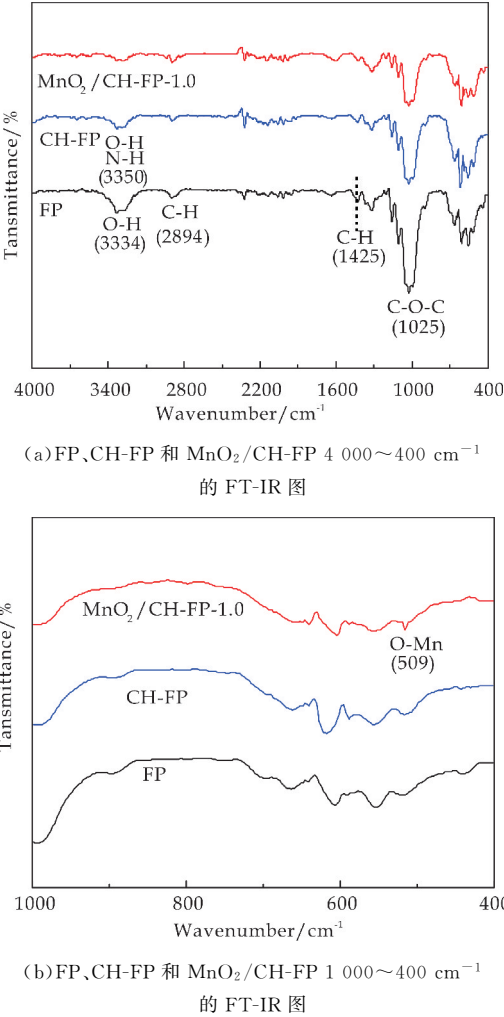


图 4 FP、CH-FP 和 MnO₂/CH-FP 的 FT-IR 图

2.1.4 热稳定性分析

FP、CH、CH-FP 和 MnO₂/CH-FP 的 TGA 曲线如图 5 所示. 实验在常温至 600 ℃ 的氮气流条件下进行. 在 210 ℃ 至 390 ℃ 温度范围内, FP、CH 和 CH-FP 的三次显著失重应归因于主要有机组分的解聚及气体析出^[16]. 在 600 ℃ 时, FP、CH 和 CH-FP 的残余质量分别为 10.2%、40.9% 和 18.4%. 由此可计算得到 CH-FP 中 CH 的质量占比为 26.7%. 另外, 可以明显观察到 MnO₂/CH-FP 的热稳定性远低于 CH-FP, 这可能与纳米 MnO₂ 的催化性质有关. 通常情况下, 纳米颗粒的催化性能降低了活化能, 有利

于解聚反应的进行^[22]. 另外, 不难看出 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的热解过程分为两个阶段. 在 $250\text{ }^\circ\text{C}\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 也是由于主要有机组分的解聚和气体析出导致的失重. 而在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的失重是由于 MnO_2 转化为 Mn_2O_3 所致^[23]. 由于在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 质量比为 56.6% 的 Mn_2O_3 仍然存在, 可以推导出 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 中 MnO_2 的重量百分比为 62.3%.

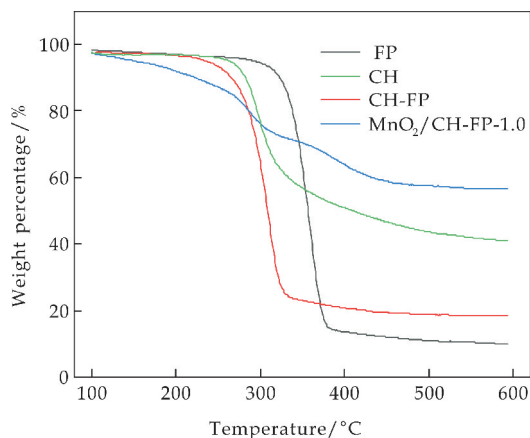


图 5 FP、CH、CH-FP 和 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的 TGA 曲线

2.2 MB 降解测试条件优化

传统 Fenton 反应最大的局限性是适用 $\text{pH}(<3)$ 范围狭窄. 图 6 考察了 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 在不同 pH 条件下对 MB 的降解效率. 可以观察到, 反应 60 min 后, 在 3~11 的 pH 范围内 MB 降解率均达到 80% 以上. 这表明, 以 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 为催化剂的异相类 Fenton 反应适用于广泛的 $\text{pH}(3\sim 11)$ 条件, 这大大弥补了传统 Fenton 反应的 pH 局限性.

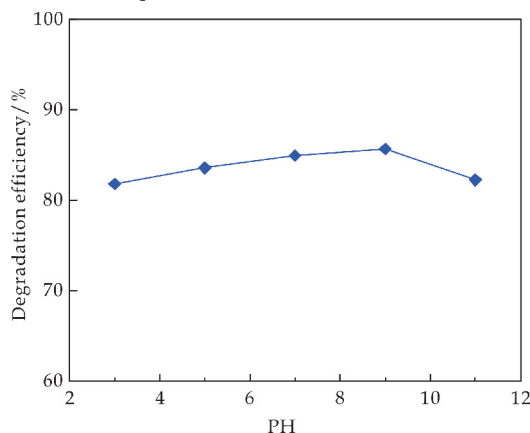


图 6 pH 对催化活性的影响 (反应条件: $[\text{MB}]=50\text{ mg/L}$, 50 mL , $[\text{H}_2\text{O}_2(30\text{wt}\%)] = 50\text{ mL/L}$, $[\text{catalyst}]=1\text{ }400\text{ mg/L}$, $\text{pH}=3\sim 11$ 、温度 $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 $t=60\text{ min}$)

催化剂的用量也是影响反应进程的一个重要因素. 从图 7 可以看出, $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 用量分别为 200、600、1 000 和 1 400 mg/L 时, 相应的 MB 降解率为 20.8%、56.45%、72.6% 和 85.6%. 即随着 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 用量的增加, MB 的降解效率逐

渐提高. 而当 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 用量进一步提高到 1 800 mg/L 时, MB 的降解率没有明显提升. 因此, 最佳的 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 用量为 1 400 mg/L .

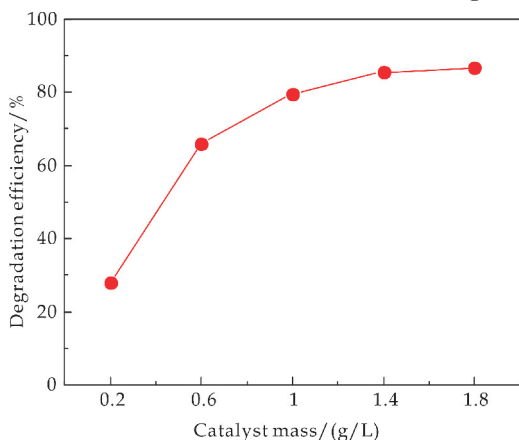


图 7 催化剂用量对催化活性的影响 (反应条件: $[\text{MB}]=50\text{ mg/L}$, 50 mL , $[\text{H}_2\text{O}_2(30\text{wt}\%)] = 50\text{ mL/L}$, $[\text{catalyst}]=200\sim 1\text{ }800\text{ mg/L}$, $\text{pH}=9$ 、温度 $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 $t=60\text{ min}$)

还考察了 MB 初始浓度对 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 催化性能的影响. 本实验选择 MB 浓度范围为 10~50 mg/L . 图 8 比较了不同 MB 溶液初始浓度下的降解能力, 在 60 min 内可降解 80% 以上的 MB, 这表明 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 具有极高的催化活性. MB 的降解率随着 MB 浓度的升高而降低, 当 MB 浓度为 10 mg/L 时, 达到 100% 的降解率. 这可能是由于随着 MB 浓度的升高, 吸附在 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 表面上的 MB 越多, 阻碍了 H_2O_2 与 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 表面的充分接触, 从而导致催化活性降低^[24].

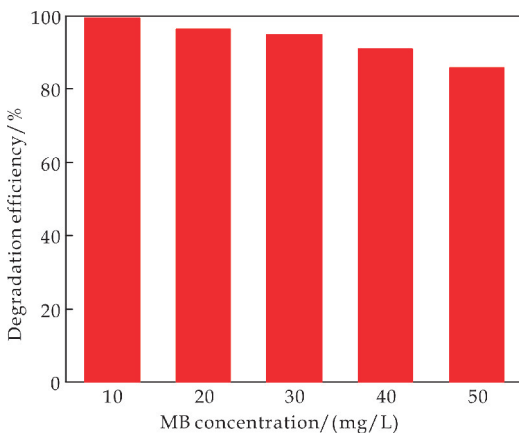


图 8 MB 初始浓度对催化活性的影响 (反应条件: $[\text{MB}]=10\sim 50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 50 mL , $[\text{H}_2\text{O}_2(30\text{wt}\%)] = 50\text{ mL/L}$, $[\text{catalyst}]=1\text{ }400\text{ mg/L}$, $\text{pH}=9$ 、温度 $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 $t=60\text{ min}$)

H_2O_2 浓度的影响也很明显. 从图 9 可以看出, 随着 H_2O_2 浓度从 20 mL/L 增加到 50 mL/L , MB 的降解效率从 59.6% 提高到 85.6%. 然而, 进一步增加 H_2O_2 浓度会显著降低性能. 这表明存在一个临界 H_2O_2 浓度, 当 H_2O_2 浓度大于临界浓度

时,由于 H_2O_2 的清除作用,过量的 H_2O_2 会与生成的自由基反应,从而导致催化活性降低^[25].

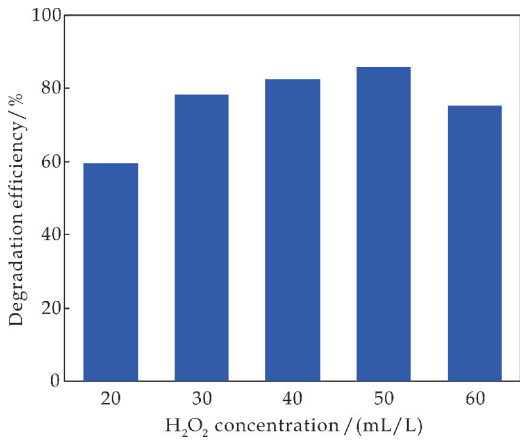


图 9 H_2O_2 浓度对催化活性的影响(反应条件: $[\text{MB}]=10\sim 50\text{ mg/L}$, 50 mL , $[\text{H}_2\text{O}_2(30\text{wt}\%)] = 20\sim 60\text{ mL/L}$, $[\text{catalyst}]=1\ 400\text{ mg/L}$, $\text{pH}=9$ 、温度 $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 $t=60\text{ min}$)

2.3 催化剂的循环使用性能

在传统的 Fenton 反应中,催化剂的分离和再利用是一大难题.因此,从可循环使用的角度出发,制备易分离的催化剂是十分必要的.考察 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的循环使用性,在 MB 降解反应中进行了 4 次循环.每次反应结束后, $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 在反应结束时很容易从溶液中抽出. $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的循环使用性如图 9 所示.由图可以看出,经过 4 次回用的 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 催化 MB 降解时,仍可达到 75.6% 的降解率,这表明制备的 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 对于异相类 Fenton 反应,特别是对于 MB 染料的降解来说是一种催化性能优异且可循环使用的催化剂.

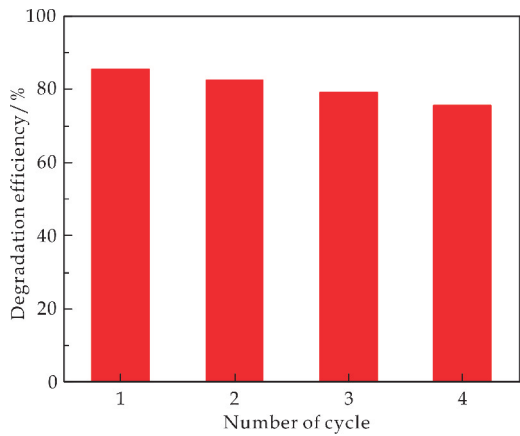


图 10 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 的循环使用性能测试(反应条件: $[\text{MB}]=50\text{ mg/L}$, 50 mL , $[\text{H}_2\text{O}_2(30\text{wt}\%)] = 50\text{ mL/L}$, $[\text{catalyst}]=1\ 400\text{ mg/L}$, $\text{pH}=9$ 、温度 $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 $t=60\text{ min}$)

3 结论

通过在交联 CH 的 FP 上原位生成纳米 MnO_2 ,制备了一种高效、稳定、经济、环保的纸基

负载型催化剂 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$. $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 在 MB 异相类 Fenton 降解反应中具有良好的催化活性,在 60 min 内,对浓度为 $10\sim 50\text{ mg/L}$ 的 MB 溶液降解率可达 85.6% 以上,最高可达 100%.制备的 $\text{MnO}_2/\text{CH-FP}$ 易分离且可循环多次使用.经过 4 次循环使用后,对浓度为 50 mg/L 的 MB 溶液,仍可达到 75.6% 的降解率.

参考文献

[1] Yanhui Li, Qiuju Du, Tonghao Wang, et al. Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95 (1): 501-507.

[2] Duman O, Tunc S, Polat T G, et al. Synthesis of magnetic oxidized multiwalled carbon nanotube-kappa-carrageenan- Fe_3O_4 nanocomposite adsorbent and its application in cationic methylene blue dye adsorption [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147(5): 79-88.

[3] Maoxu Zhu, Le Li, Haihua Wang, et al. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud[J]. Journal Hazardous Materials, 2007, 149(3): 735-741.

[4] Bayramoglu G, Altintas B, Arica Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2-3): 339-346.

[5] Mohammed G, Zewail T, El Tawail Y. Investigation of color removal from methylene blue containing solutions by electrocoagulation/flotation in a batch-agitated electrochemical reactor[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014, 33(2): 369-377.

[6] Li Zhuang, Shungui Zhou, Yong Yuan, et al. A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1-2): 160-163.

[7] Jianlong Wang, Lejin Xu. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012, 42(3): 251-325.

[8] Xi Wu, Bingbing Luo, Feifei Chen, et al. Heterogeneous fenton degradation of azo dye 4BS over Co-Mn-Fe ternary hydrotalcites[J]. Chemical Papers, 2018, 72(10): 2 433-2 441.

[9] Zubir A, Yacou C, Motuzas J, et al. Structural and functional investigation of graphene oxide- Fe_3O_4 nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction[J]. Scientific Reports, 2014, 4(6): 45-94.

[10] Dezhi Chen, Shasha Chen, Jie Yi, et al. Heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-MOF derived magnetic carbon nanocomposites for degradation of 4-nitrophenol [J]. RSC Advances, 2017, 77(7): 24-29.

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0026-06

超声耦合臭氧氧化浸出尾矿中金的研究

曹 赓, 郭军康, 任 倩, 陈贻望

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:含金尾矿作为大宗矿产开发固体废弃物,对尾矿库周边生态环境造成严重影响.采用超声与臭氧联合作用对尾矿中金的浸出进行了研究,比较了单超声作用、单臭氧作用、超声耦合臭氧氧化作用浸金的效果.结果表明:超声和臭氧联合作用对尾矿中金的浸出效果要优于单臭氧浸出以及单超声浸出,在浸出时间为 3 h,温度为 80 ℃,超声强度为 0.4 W/cm²,液固比为 100/5 mL·g⁻¹的条件下,尾矿中金的浸出率最高可达到 44.98%.对尾矿残渣进行比表面积测试及 XRD 分析,进一步发现超声联合臭氧作用于尾矿,造成矿物颗粒裂解,有利于打开脉石矿物对金的包裹,将为黄金开采行业尾矿资源化提供新的思路.

关键词:尾矿; 超声; 臭氧; 浸金
中图分类号:X705 **文献标志码:**A

Study on gold leaching from tailings by ultrasonic-coupled ozonation

CAO Geng, GUO Jun-kang, REN Qian, CHEN Yi-wang

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

Abstract:As a solid waste in bulk mineral exploitation, gold-bearing tailings have caused serious impact on the surrounding ecological environment of tailings pond. The effect of leaching of gold from tailings was studied by comparing the ultrasonic-coupled ozonation, single ultrasonication and single ozonation. The results showed that the effect of leaching of gold from tailings by ultrasonic-coupled ozonation was more efficient than single ozone leaching or single ultrasonic leaching. With the conditions of leaching time of 3 h, temperature of 80 ℃, ultrasonic intensity of 0.4 W/cm² and liquid-solid ratio of 100/5 mL·g⁻¹, the gold leaching rate of tailings reach up to 44.98%. The specific surface area test and XRD analysis of tailings residue show that the acting on tailings by ultrasonic-coupled ozonation can cause mineral particles to unwrap the gangue minerals in the gold. This research may provide new ideas for the reclamation of tailings in the gold mining industry.

Key words:tailings; ultrasound; ozone; gold leaching

* 收稿日期:2020-09-03
基金项目:国家自然科学基金项目(41977274); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2018ZDXM-SF-022)
作者简介:曹 赓(1996—),男,山西晋城人,在读硕士研究生,研究方向:尾矿资源化

0 引言

黄金作为一种稀有贵金属,黄金在国家经济社会发展和安全战略领域具有极其重要作用。随着我国黄金资源开采规模的逐渐增大,高品位、容易开采的金矿资源储备量日益降低。在金矿总体品位下降,开采难度越来越大的同时,造成了金尾矿的大量排放^[1-3]。

金矿尾矿作为一种利用价值巨大的二次资源,对其中金等贵金属进行综合回收利用不仅可为即将面临枯竭的矿山资源问题提供新的解决途径,还可以推动矿区生态环境改善,促进国民经济和社会的可持续发展^[4]。

臭氧作为一种强氧化剂,具有清洁、无残留和高效的特点^[5-7]。近些年臭氧开始逐渐被用来对矿物中有价值金属进行浸出^[8-11]。Mubarok M Z 等^[12]指出臭氧作为氧化剂在常压硫酸介质中直接浸出硫化锌精矿,通过溶解反应得到易漂浮、分离的单质硫。臭氧是氧气的同素异形体,但是性质差异较大,臭氧的氧化能力极强,氧化还原电位为 2.07 V,仅次于 F₂,利用臭氧对金浸出,可以消除矿物对金的包裹,还可以强化金的浸出,提高浸出效率^[13]。

利用超声法作用于矿浆溶液,可对液体局部温度骤然升高,液体微粒之间发生相互作用并加速化学反应,产生空化效应^[14-16]。王仕兴等^[17]利用超声波强化氰化浸金,有效的破坏了矿物钝化所形成的覆盖层。崔维^[18]发现在超声波强化活化作用下浸金,难处理金矿浸出的反应界面会不断进行更新,通过减少反应阻力,促进了液固反应进行,可有效地提高反应速率。

然而,将超声和臭氧联合用于尾矿中金浸出鲜有报道,且相关机制尚不明确。本研究通过将二者耦合作用于尾矿中金浸出,研究不同处理对尾矿中金浸出影响,探究超声耦合臭氧浸金机制。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

1.1.1 主要材料

实验所用尾矿取自于陕西省凤县某金尾矿库。经度:106.52,纬度:33.92。对尾矿进行物相分析,结果如表 1 所示,碲金相为主要的矿物金相,属于难浸出金相。

表 1 金尾矿的物相分析 (10⁻⁶)

硅酸盐相金	硫化相金	自然金	碲相金	氧化相金	Au
<0.1	0.10	0.11	0.46	<0.1	0.91

1.1.2 主要试剂

硝酸,分析纯,成都市科隆化学制品有限公司;臭氧催化剂,标准品,潍坊新鸿源环保科技有限公司。

1.1.3 主要仪器

ZWY-2102C 型恒温震荡摇床,广州番禺旭东阪田电子有限公司;FH-CYJ1510A-W 型臭氧发生器,上海枫花光电科技有限公司;DigiBlock ED54 型电热消解炉,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;BWS-20 型恒温水槽与水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;ZEE nit700P 型原子吸收光谱仪,德国耶拿分析仪器股份公司;ASAP 2460 型 BET 比表面积分析仪,美国麦克默瑞提克公司;D/max2200PC 型 X 射线衍射仪,日本理学公司。

1.2 实验方法

1.2.1 尾矿样的预处理与分析

对采集到的尾矿样品进行风干,将其中肉眼可见的残留杂质剔除,再将尾矿样品进行研磨,过 200 目筛网,放置干燥处备用。

1.2.2 尾矿浸金实验

(1)在单臭氧作用浸出尾矿中金的研究中,向反应釜中添加 5 g 尾矿,按梯度加入 0.5%的硝酸溶液,臭氧通量为 5 g/h,探究时间、温度、液固比对浸金的影响,设置浸出时间为 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h,温度为 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃,液固比为 40/5 mL · g⁻¹、60/5 mL · g⁻¹、80/5 mL · g⁻¹、100/5 mL · g⁻¹、120/5 mL · g⁻¹。每个样品重复三次,同时设置加酸空白对照。

(2)在单超声作用浸出尾矿中金的研究中,向反应釜中添加 5 g 尾矿,按梯度加入 0.5%的硝酸溶液,臭氧通量为 5 g/h,探究时间、温度、液固比对浸金的影响,设置浸出时间为 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h,温度为 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃,液固比为 40/5 mL · g⁻¹、60/5 mL · g⁻¹、80/5 mL · g⁻¹、100/5 mL · g⁻¹、120/5 mL · g⁻¹,超声强度为 0.16 W/cm²、0.2 W/cm²、0.24 W/cm²、0.28 W/cm²、0.32 W/cm²、0.36 W/cm²、0.4 W/cm²。每个样品重复三次,同时设置加酸空白对照。

(3)在超声耦合臭氧氧化浸出尾矿中金的研究中,向反应釜中添加 5 g 尾矿,按梯度加入 0.5%的硝酸溶液,臭氧通量为 5 g/h,探究时间、温度、液固比对浸金的影响,设置浸出时间为 1 h、2 h、3 h、

4 h、5 h、6 h,温度为 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃,液固比为 40/5 mL · g⁻¹、60/5 mL · g⁻¹、80/5 mL · g⁻¹、100/5 mL · g⁻¹、120/5 mL · g⁻¹,超声强度为 0.16 W/cm²、0.2 W/cm²、0.24 W/cm²、0.28 W/cm²、0.32 W/cm²、0.36 W/cm²、0.4 W/cm². 每个样品重复三次,同时设置加酸空白对照.

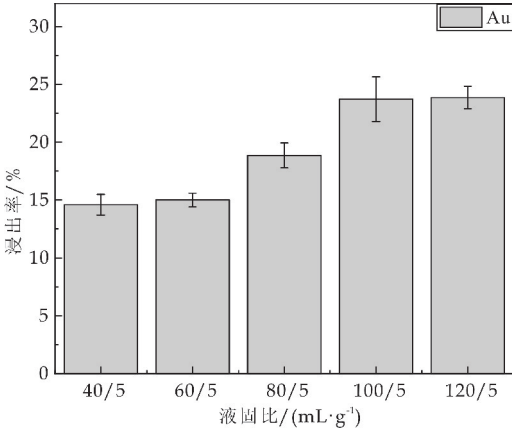
1.2.3 实验步骤

浸出实验在 250 mL 的三口瓶中进行,单臭氧实验温度通过恒温水浴锅进行调节,单超声以及超声耦合臭氧实验通过超声装置进行调节,反应前将三口瓶置于超声装置内部,反应时采用冷凝回流的方式防止溶液的挥发损失,影响实验结果.将0.5%的硝酸溶液和 5.0 g 矿物放入三口瓶中混合均匀,调节水浴装置或超声装置到预定温度,通入流量为 5 g/h 的臭氧气体开始反应.反应结束后进行抽滤,使用原子吸收光谱仪对滤液中的金进行测定.对浸出渣进行 BET 分析以及 XRD 分析,以明确反应过程机理.

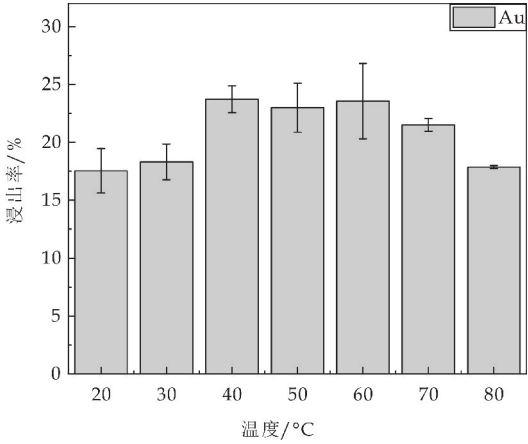
2 结果与讨论

2.1 单臭氧氧化浸金结果与分析

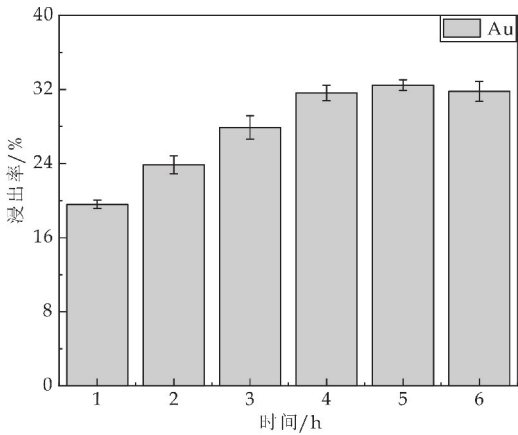
不同因素下单臭氧氧化浸金结果如图 1 所示.由图 1(a)可知,尾矿的添加量保持不变的情况下,随着液固比的增加金的浸出率也在不断增加.由 14.59%增加到 23.85%;由图 1(b)可知,单臭氧浸金在 20 ℃~40 ℃范围内,金的浸出率随着温度的升高而增加,温度大于 40 ℃后,金的浸出率几乎保持不变.温度大于 60 ℃后,金的浸出率则逐渐降低;由图 1(c)可知,随着时间的增加,尾矿中金的浸出率在不断增加,在第 5 小时金的浸出率达到 32.45%.随着反应时间继续增加,金的浸出率几乎保持不变.



(a)不同液固比对臭氧氧化浸金的影响



(b)不同温度对臭氧氧化浸金的影响

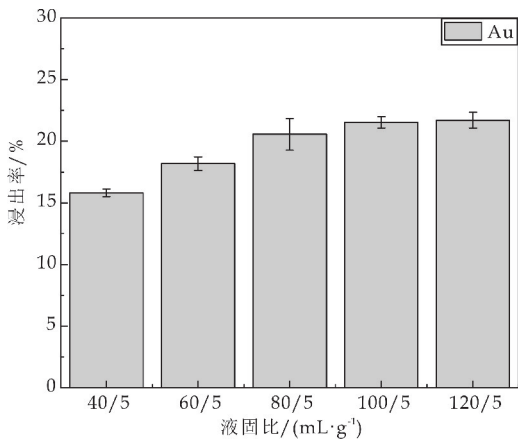


(c)不同时间对臭氧氧化浸金的影响

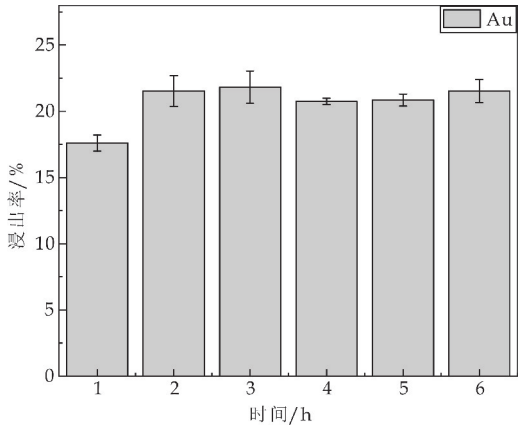
图 1 不同因素对臭氧氧化浸金的影响

2.2 单超声作用浸金结果与分析

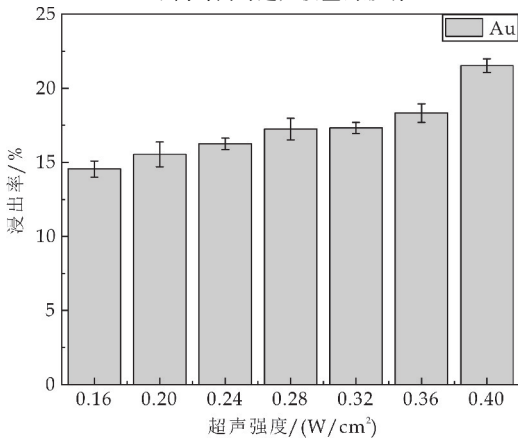
图 2 所示为不同因素对超声作用浸出过程中金的浸出率的影响.由图 2(a)可知,在单超声作用下随着液固比的增加,金的浸出率逐渐增加,在液固比为 100/5 mL · g⁻¹时金的浸出率为 21.52%,随着液固比增大,金的浸出率几乎保持不变;不同浸出时间对浸金的影响如图 2(b)所示,在浸出前 3 个小时内,金的浸出率随着时间的延长而增加,在第 3 小时金的浸出率为 21.81%,随着时间的增加,金的浸出率趋于稳定;由图 2(c)可知,随着超声强度的增加,金的浸出率逐渐增加,超声强度为 0.4 W/cm²条件下,金的浸出率为 21.53%;温度对浸金的影响如图 2(d)所示,金的浸出率随温度的升高增加,在 80 ℃时,金的浸出率为 22.37%.



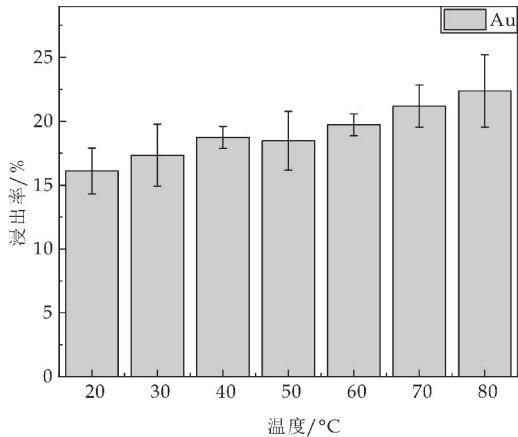
(a)不同液固比对超声浸金的影响



(b)不同时间对超声浸金的影响



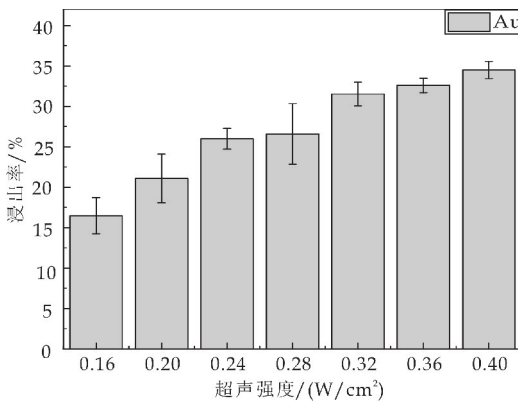
(c)不同超声强度对超声浸金的影响



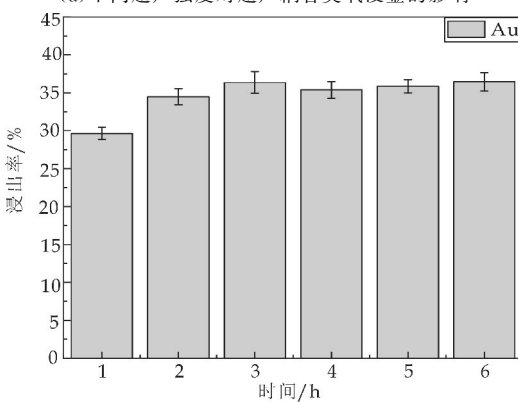
(d)不同温度对超声浸金的影响

2.3 超声耦合臭氧氧化浸金结果与分析

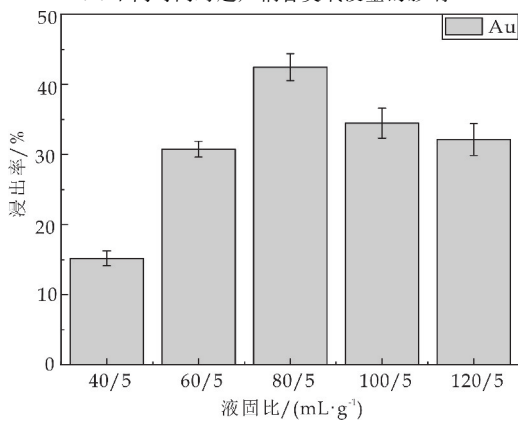
不同因素对超声耦合臭氧浸金的影响结果如图 3 所示. 由图 3(a)可知,随着超声强度的增加,金的浸出率从 16.47%增加至 34.48%,超声强度越大,越有助于加快界面反应;由图 3(b)可知,随着时间的增加金的浸出率逐渐增加,在浸出时间为 3 小时条件下,金的浸出率为 36.35%,在 3 小时后随着反应时间的增加,金的浸出率没有太大的变化,影响趋势与单超声浸金趋势一致;由图 3(c)可知,液固比由 40/5 mL·g⁻¹增加至 80/5 mL·g⁻¹时,金的浸出率增加了 27.25%,随着液固比继续增加,金的浸出率逐渐降低;由图 3(d)可知,随着温度的增加,金的浸出率随之增加,在 80 °C 时金的浸出率可达到 44.98%,相比 20 °C 时金的浸出率增加了 10.5%.



(a)不同超声强度对超声耦合臭氧浸金的影响

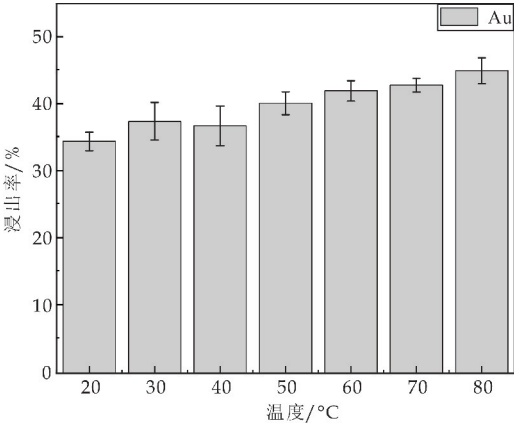


(b)不同时间对超声耦合臭氧浸金的影响



(c)不同液固比对超声耦合臭氧浸金的影响

图 2 不同因素对超声浸金的影响



(d)不同温度对超声耦合臭氧浸金的影响

图 3 不同因素对超声耦合臭氧浸金的影响

2.4 比表面积分析

根据 BET 分析结果绘制氮气吸脱附等温线图,如图 4 所示.由图 4 可知,反应前后金矿尾矿氮气吸脱附等温线符合第 3 类等温线类型,吸附剂与吸附质之间的作用力相对较弱.由表 2 可知,反应后尾矿比表面积相比较反应前扩大 6.4 倍,孔容扩大 6.06 倍.分析结果表明:在超声作用下强烈微射流冲击固体表面,加速裂纹的破裂及颗粒的细化,形成新的反应界面,与 Doche M 的研究结果一致^[19].

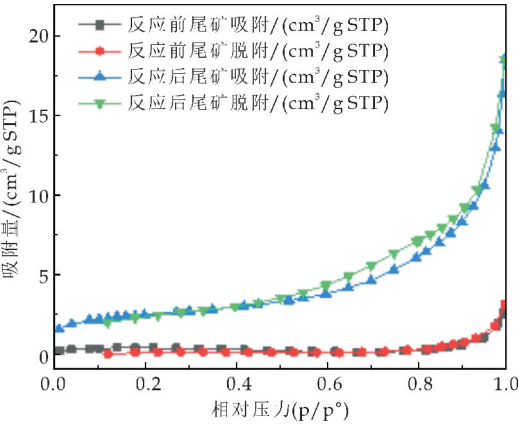


图 4 尾矿氮气吸脱附等温线

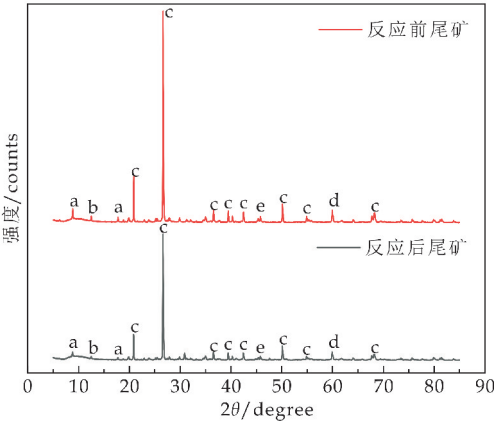
表 2 氮气吸脱附实验结果

样品	反应后尾矿	反应前尾矿
比表面积/(m ² /g)	8.603 1	1.346 6
微孔面积/(m ² /g)	2.418 4	0.965 9
外表面面积/(m ² /g)	6.184 8	0.380 8
总孔隙体积/(cm ³ /g)	0.027 846	0.004 594
微孔体积/(cm ³ /g)	0.001 210	0.000 509
外部体积/(cm ³ /g)	0.026 632	0.004 085

2.5 XRD 分析

对反应前后的尾矿进行 XRD 检测,结果如图 5 所示.其主要物相为石英、云母、绿泥石、赤铁矿和钾长石.在反应前后尾矿渣的主要物相未发生改变,但特征衍射峰强度减弱,这说明其中石英晶面

的衍射峰及赤铁矿晶面的衍射峰随时间延长强度明显下降.这是由于浸金过程中在超声波作用下臭氧对矿物的持续氧化降低了矿物结晶度,破坏了晶体结构,造成部分矿石组分溶解^[20,21].



a:云母;b:绿泥石;c:石英;d:赤铁矿;e:钾长石

图 5 金尾矿 X 射线衍射图谱

3 结论

- (1)超声耦合臭氧氧化对尾矿的浸出效果要优于单臭氧浸出以及单超声浸出,在浸出时间 3 h、液固比 100/5 mL · g⁻¹、超声强度 0.4 W/cm²、温度 80 °C 条件下浸出效果达到最佳,金的浸出率可达到 44.98%.
- (2)反应后尾矿比表面积以及孔容相比较反应前有显著增加,分别为 6.4 倍和 6.06 倍.
- (3)XRD 结果表明浸金过程中会造成晶体结构破裂,有助于尾矿中金的浸出.

参考文献

[1] 王 晴.某金尾矿二次回收试验研究[D].徐州:中国矿业大学,2017.

[2] Ilankoon I M S K, Yuan T, Yousef G, et al. The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities [J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 206-222.

[3] Dobrosz Gómez, Izabela, Ramos García, et al. Kinetic study on HCN volatilization in gold leaching tailing ponds[J]. Minerals Engineering, 2017, 110: 185-194.

[4] Rachman R M, Bahri A S, Trihadiningmm Y. Stabilization and solidification of tailings from a traditional gold mine using portland cement[J]. Environmental Engineering Research, 2018, 23(2): 189-194.

[5] 凌 威,王晶日,于洪森,等.催化臭氧氧化去除模拟海产养殖废水中氟苯尼考[J].环境工程, 2019, 37(10): 139-144, 182.

[6] Anning C, Wang J, Chen P, et al. Determination and detoxification of cyanide in gold mine tailings: A review[J]. Waste Management & Research, 2019, 37(11): 1 117-1 126.

[7] 李欣欣,解立平,王 蒙,等.回流固定床臭氧催化氧化煤化工反渗透浓水[J].化工进展, 2020, 39(2): 760-766.

- [8] 李青翠. 可循环氧化剂氧化高硫高砷难选冶金精矿[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [9] 郭学益, 辛云涛, 王浩, 等. 含铋复杂硫化矿臭氧协同氧化浸出机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2 583-2 589.
- [10] Torres R, Lapidus G T. Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 185-194.
- [11] Qinghua Tian, Hengli Wang, Yuntao Xin, et al. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 126-131.
- [12] Mubarak M Z, Sukanto K, Ichlas Z T, et al. Direct sulfuric acid leaching of zinc sulfide concentrate using ozone as oxidant under atmospheric pressure[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2018, 35(3): 133-140.
- [13] 李玉敏. 臭氧在金、银等金属浸出方面的应用[J]. 湿法冶金, 2009, 28(2): 67-71.
- [14] Zhang G, Wang S, Zhang L, et al. Ultrasound-intensified leaching of gold from a refractory ore[J]. Isij International, 2016, 56(4): 714-718.
- [15] Morkun V, Morkun N, Pikilnyak A. The study of volume ultrasonic waves propagation in the gas-containing iron ore pulp[J]. Ultrasonics, 2015, 56: 340-343.
- [16] Zhang Y, Jia Y, Qin Y, et al. Ultrasound-assisted leaching of potassium from phosphorus-potassium associated ore[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 237-242.
- [17] 王仕兴, 彭金辉, 张立波, 等. 超声波强化氰化法浸金的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 19-22.
- [18] 崔维. 超声波强化浸出铜和金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [19] Marie Laure Doche, Audrey Mandroyan, Mahmoud Mourad Mahmoud, et al. An ultrasonic-assisted process for copper recovery in a des solvent; Leaching and re-deposition[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2017, 121: 90-96.
- [20] 孙德四, 王化军, 张强. 环状芽孢杆菌对铝土矿浸出分解行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1 119-1 128.
- [21] Munive G T, Encinas M A, Campoy M M S, et al. Leaching gold and silver with an alternative system: Glycine and thiosulfate from mineral tailings[J]. JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2020, 7(22): 918-924.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 25 页)

- [11] Li Zhang, Ruxangul J, Qin Zhao, et al. Preparation of PEDOT/GO, PEDOT/MnO₂ and PEDOT/GO/MnO₂ nanocomposites and their application in catalytic degradation of methylene blue[J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1): 148-197.
- [12] Yandan Chen, Qiaomei Wu, Biao Huang, et al. Ultrasound-assisted one-pot synthesis of dispersible nano-MnO₂ in the presence of nanocellulose[J]. Advanced Materials Research, 2013, 634-638(8): 2 318-2 323.
- [13] Bosi Yin, Siwen Zhang, Yang Jiao, et al. Facile synthesis of ultralong MnO₂ nanowires as high performance supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic activities[J]. Crystengcomm, 2014, 16(43): 9 999-10 005.
- [14] Maliyekkal M, Lisha P, Pradeep T. A novel cellulose-manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3): 986-995.
- [15] Kamal T, Ul Islam M, Khan S B, et al. Adsorption and photocatalyst assisted dye removal and bactericidal performance of ZnO/chitosan coating layer[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 81(5): 584-590.
- [16] Ahmad I, Kamal T, Khan S B, et al. An efficient and easily retrievable dip catalyst based on silver nanoparticles/chitosan-coated cellulose filter paper[J]. Cellulose, 2016, 23(6): 3 577-3 588.
- [17] Xue Li, Yue Ji, Jiansheng Huang, et al. Microtubular SnO₂/V₂O₅ composites derived from cellulose substance as cathode materials of lithium-ion batteries[J]. Chemistry Select, 2017, 26(2): 7 987-7 995.
- [18] Zhiming Liu, Peng Wu. Preparation of chitosan/cellulose aerogel beads and its formaldehyde gas adsorption performance[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(1): 27-34.
- [19] Kamal T, Khan S B, Asiri A M. Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibers; Evaluation of azo dyes catalytic reduction[J]. Cellulose, 2016, 23(3): 1 911-1 923.
- [20] Fujisawa S, Okita Y, Fukuzumi H, et al. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 579-583.
- [21] Chenlu Jiao, Jin Tao, Jiaqing Xiong, et al. In situ synthesis of MnO₂-loaded biocomposite based on microcrystalline cellulose for Pb²⁺ removal from wastewater[J]. Cellulose, 2017, 24(6): 2 591-2 604.
- [22] Khan S B, Ali F, Kamal T, et al. CuO embedded chitosan spheres as antibacterial adsorbent for dyes[J]. Biological Macromolecules, 2016, 88(3): 113-119.
- [23] Jiangying Qu, Lin Shi, Chunxiang He, et al. Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue[J]. Carbon, 2014, 66(5): 485-492.
- [24] Long Hou, Qianqian Wang, Xingdu Fan, et al. Effect of Co addition on catalytic activity of FePCCu amorphous alloy for methylene blue degradation[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(16): 6 126-6 135.
- [25] Fathima N N, Aravindhan R, Rao J R, et al. Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach[J]. Chemosphere, 2008, 70(6): 1 146-1 151.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0032-07

不同物种龙葵对镉胁迫的生理响应研究

花 莉, 马 倩, 常江峰, 杨春燕

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:龙葵(*Solanum nigrum*)是一种镉的超富集植物,不同物种间龙葵生理生化性质差异较大,其耐镉能力差异尚不明确.选择我国 3 个地域的不同物种的龙葵(吉林德惠市、陕西安宁强县、广东九龙山,编号分别为 JL,HZ,GD)作为研究目标,采用盆栽试验,探究 Cd 胁迫对 3 种龙葵生长及生理指标的影响,从而研究 3 种龙葵的耐性特征.结果表明,在 Cd 处理下,除 GD 的根和叶的生物量呈逐渐下降的趋势外,其余两种龙葵的根、茎、叶和 GD 茎的生物量均呈先升高后降低的趋势.随着 Cd 胁迫浓度的增加,3 种龙葵叶绿素含量、MDA 含量、SOD 活性、CAT 活性以及根的 POD 活性均呈现先上升后下降趋势,且 HZ 的抗氧化酶活性大于其他两种龙葵.综合生物量指标、叶绿素含量、MDA 含量和抗氧化酶活性来看,HZ 的耐 Cd 胁迫能力较强.

关键词:龙葵; 镉胁迫; 生理响应
中图分类号:X53 **文献标志码:** A

Studies on the physiological response of different species of *Solanum nigrum* to cadmium stress

HUA Li, MA Qian, CHANG Jiang-feng, YANG Chun-yan

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

Abstract: *Solanum nigrum* is a newly discovered cadmium-enriched plant. The physiological and biochemical properties of *Solanum nigrum* are different among different species, and its ability in the restoration of cadmium pollution needs further study. Three species of *Solanum nigrum* (Dehui City, Jilin, Ningqiang County, Shaanxi, Kowloon Mountain, Guangdong, numbered JL, HZ, GD) were selected as the research objectives. Pot experiments was carried out to explore the effects of Cd stress on the growth and physiological indexes of three species of *Solanum nigrum* so as to study the difference of tolerance characteristics. The results showed that under Cd treatment, except for the gradual decline in the biomass of roots and leaves of GD, the biomass of the roots, shoots, leaves of the other two *Solanum nigrum* and GD shoots showed a trend of first increasing and then decreasing. With the increase of Cd stress concentration, the chlorophyll content, MDA content, SOD activity, CAT activity and POD activity

* 收稿日期:2020-10-17
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(SF2018-YF-YBSF-0369); 陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0133)
作者简介:花 莉(1979—),女,贵州兴义人,教授,博士,研究方向:土壤污染修复及固体废物资源化

showed a trend of increasing first and then decreasing, and the antioxidant enzyme activity of HZ was greater than that of the other two type. Based on the comprehensive biomass index, chlorophyll content, MDA content and antioxidant enzyme activity, HZ is more resistant to Cd stress than the other two.

Key words: *Solanum nigrum*; cadmium stress; physiological response

0 引言

土壤作为环境介质之一,是人类不可或缺的重要资源.然而随着经济的快速发展,频繁的人类活动引发了严重的土壤环境污染问题.而重金属污染由于其毒性大,难降解性和隐蔽性等特点,使得现阶段我国土壤重金属污染较为严重.镉是环境中毒性最强的重金属之一,具有很强的从土壤向植物迁移的能力,且极易被植物吸收积累^[1].当土壤中的镉含量超过一定值时则会引起植物的毒害作用,可表现为植株的生长缓慢、矮小和褪绿等,其细胞的膜透性、光合代谢、呼吸代谢、酶代谢和遗传效应等也会发生一些改变,从而导致生物量的下降^[2,3].镉一旦通过食物链进入人体亦会造成严重而不可逆伤害,修复治理镉污染的土壤刻不容缓.与传统的物理、化学和工程等修复手段相比,植物修复方法简单易操作,能耗较低,且成本低廉,有利于保持土壤生态环境系统.因此,选择植物修复镉污染土壤具有一定研究意义.

龙葵(*Solanum nigrum*)作为一种镉的超富集植物^[4],具有耐 Cd 毒害和富集 Cd 的能力,因其繁殖能力强、生长迅速、生物量大等优势^[5],成为潜在的镉污染修复优势植物^[6].有研究表明,对于 Cd 敏感的植物来说,短时间 Cd 污染或 Cd 处理明显干扰其正常生长发育,表现为生长受抑、叶绿素含量降低等^[7-9].郭智等^[10]发现在 Cd 的胁迫下龙葵叶片的光合作用会受到抑制,但其光合生理响应以及主要的光合限速因子还有待研究.本研究通过考察 Cd 对不同物种龙葵的生长及生理响应的影响,旨在为龙葵的耐镉机理研究提供一定的理论依据.

1 实验部分

1.1 供试材料

供试龙葵种子分别选自吉林长春德惠市、汉中市宁强县、广东九龙山,编号分别为 JL, HZ, GD. JL 是红果龙葵(*Solanum alatum* Moench), HZ 是黄果龙葵(*Solanum diphyllum*), GD 是少花龙葵(*Solallum nigrum* L. ver *Pauciflorum* Liou).

1.2 实验设计

挑选饱满圆润、大小均一的种子用去离子水浸泡后均匀播种于穴盘,置于人工培养间,每隔两天浇一次水.培养条件为:昼夜温度 26 ℃/20 ℃,昼夜时间 16 h /8 h,相对湿度 60% 左右.待大部分幼苗长出 3 片真叶后转至蓝色周转箱,用 1/2 Hoagland 培养液培养四周,根据幼苗长势,3~5 天更换一次培养液.幼苗生长 4 周后株高约 18~20 cm.挑选长势良好且一致的龙葵转移至黑色水培罐中进行 Cd 胁迫处理.其中 Cd 以 CdCl₂ · 2.5 H₂O 形式加入 1/2 Hoagland 培养液中,设置 Cd²⁺ 浓度梯度分别为 0 (CK)、5、10、15、20、25、50、100 mg · L⁻¹,每个处理设置 3 个平行.

1.3 测定方法

各项生理指标:将龙葵的根、茎和叶用清水冲洗,再用去离子水洗净,于 105 ℃ 下杀青 30 min,然后在 80 ℃ 下烘至恒重,测定干重.叶绿素采用丙酮乙醇混合液提取法测定^[4],丙二醛(MDA)含量用硫代巴比妥(TBA)酸法测定^[10],超氧化物歧化酶(SOD)活性用氮蓝四唑(NBT)光化还原法测定^[11],过氧化物酶(POD)活性用愈创木酚法测定^[11],过氧化氢酶(CAT)活性用过氧化氢法测定^[12].

2 结果与讨论

2.1 Cd 胁迫对龙葵生物量的影响

由表 1 可知,在 Cd 处理 7 d 后,除 GD 的根和叶的生物量呈逐渐下降的趋势外,其余两种龙葵的根、茎、叶和 GD 的茎的生物量均呈先升高后降低的趋势.当 Cd 处理浓度为 5 mg · L⁻¹ 时, JL 的根、茎、叶的生物量都分别达到最大值 0.103 5 g, 0.193 8 g, 0.439 6 g, 分别是对照的 1.01 倍、1.19 倍和 1.35 倍.当 Cd 处理浓度 ≥ 10 mg · L⁻¹ 时, JL 的根生物量低于对照 7.02%~71.47%, 当 Cd 处理浓度 ≥ 20 mg · L⁻¹ 时, JL 的茎生物量低于对照 11.52%~42.83%, 叶的生物量显著低于对照 17.04%~48.46%. 当 Cd 处理浓度为 5 mg · L⁻¹ 时, HZ 的根、茎、叶的生物量都分别达到最大值

0.112 5 g、0.174 9 g 和 0.438 2 g,分别是对照的 1.74倍、1.07 倍和 1.33 倍. 当 Cd 处理浓度 $\geq 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HZ 的根生物量显著低于对照 14.57%~61.55% ($P<0.05$),当 Cd 处理浓度 $\geq 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HZ 的茎生物量显著低于对照 19.94%~74.54% ($P<0.05$),叶的生物量显著低于对照 1.6%~41.93% ($P<0.05$). GD 只有茎的

生物量呈现先增高后降低的趋势,根和叶的生物量随着 Cd 处理浓度的增加而减少. 当 Cd 处理浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, GD 茎的生物量最大,是对照的 1.16 倍. 当 Cd 处理浓度 $\geq 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, GD 的根生物量显著低于对照 18.09%~51.33% ($P<0.05$),当 Cd 处理浓度 $\geq 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,茎生物量显著低于对照 26.58%~34.98% ($P<0.05$).

表 1 不同浓度 Cd 胁迫 7d 后龙葵的根、茎、叶的生物量

植物品种	Cd 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	根生物量/(g DW)	茎生物量/(g DW)	叶生物量/(g DW)
JL	0	0.102 5 \pm 0.005 6a	0.163 2 \pm 0.007 4ab	0.324 6 \pm 0.033 2ad
	5	0.103 5 \pm 0.006 3a	0.193 8 \pm 0.006 8a	0.439 6 \pm 0.026 1a
	10	0.095 3 \pm 0.000 2ab	0.173 3 \pm 0.003 9ab	0.334 2 \pm 0.043 0ad
	15	0.076 6 \pm 0.003 5b	0.163 5 \pm 0.071 6ab	0.336 9 \pm 0.000 2ac
	20	0.066 2 \pm 0.002 5b	0.144 4 \pm 0.011 3ab	0.269 3 \pm 0.018 2ac
	25	0.038 1 \pm 0.009 4c	0.114 9 \pm 0.009 2b	0.198 4 \pm 0.021 9bcd
	50	0.029 1 \pm 0.000 4c	0.096 6 \pm 0.001 1b	0.190 5 \pm 0.005 1bc
	100	0.035 9 \pm 0.003 8c	0.093 3 \pm 0.000 3b	0.167 3 \pm 0.023 6b
HZ	0	0.064 5 \pm 0.000 6a	0.163 0 \pm 0.010 5a	0.330 3 \pm 0.007 6a
	5	0.112 5 \pm 0.006 2b	0.174 9 \pm 0.001 2a	0.438 2 \pm 0.024 6b
	10	0.058 2 \pm 0.002 1ac	0.117 0 \pm 0.022 8bc	0.325 0 \pm 0.029 9ac
	15	0.072 0 \pm 0.008 8a	0.130 5 \pm 0.004 3b	0.271 7 \pm 0.010 3c
	20	0.055 1 \pm 0.002 5c	0.120 2 \pm 0.008 1bc	0.231 8 \pm 0.006 4d
	25	0.030 0 \pm 0.001 7d	0.108 8 \pm 0.000 3c	0.222 8 \pm 0.000 4de
	50	0.026 5 \pm 0.001 4d	0.081 4 \pm 0.008 1d	0.218 6 \pm 0.025 8de
	100	0.024 8 \pm 0.001 1d	0.041 5 \pm 0.002 9e	0.191 8 \pm 0.008 0e
GD	0	0.071 3 \pm 0.014 1a	0.095 2 \pm 0.000 8a	0.462 3 \pm 0.025 7a
	5	0.069 3 \pm 0.001 5a	0.110 5 \pm 0.008 0b	0.431 1 \pm 0.012 6ab
	10	0.069 4 \pm 0.001 2a	0.094 7 \pm 0.007 4ab	0.366 9 \pm 0.045 3b
	15	0.058 4 \pm 0.001 0b	0.086 8 \pm 0.010 8a	0.280 0 \pm 0.002 8c
	20	0.050 4 \pm 0.002 3b	0.069 9 \pm 0.008 9c	0.287 0 \pm 0.008 5c
	25	0.041 6 \pm 0.001 5c	0.064 8 \pm 0.001 0c	0.230 2 \pm 0.033 4d
	50	0.037 7 \pm 0.001 0cd	0.062 8 \pm 0.001 8c	0.179 6 \pm 0.048 1d
	100	0.034 7 \pm 0.000 6d	0.061 9 \pm 0.000 6c	0.199 3 \pm 0.011 1d

注:采用最小显著极差法(小写字母代表显著水平,处理之间有相同字母者差异不显著)

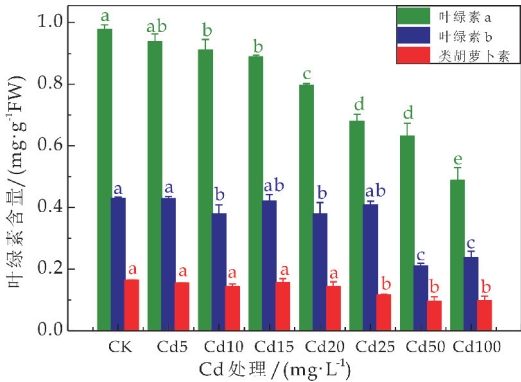
植物对重金属的耐性可以根据植物地上部以及根系生物量的变化作为指标^[13],土壤 Cd 含量过高会对植物产生一定的毒害作用,表现为植物体叶绿素结构破坏,植物叶、茎黄化甚至脱落,根系的生长由于水分以及营养物质的减少遭受一定阻碍,导致植物的生物量降低^[14]. 植物在受到恶劣环境的影响时,生长的变化是可以最先观察到的指标响应,尤其是在受到污染的土壤上生长的植物,其根部需要直接从土壤里汲取营养,会快速地表现出毒害特征^[15]. 而低浓度会刺激植物生长,高浓度会抑制植物的生长,即“低促高抑”现象^[16]. 王涛等^[17]通过水培试验研究镉对龙葵幼苗生长的影响,结果表明,低浓度 Cd 处理($<25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)对龙葵幼苗干质量的影响不明显,甚至对某些参数有一定

的促进作用,高浓度 Cd 处理($>50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)对龙葵幼苗的生理指标有抑制作用. 本研究中,低浓度 Cd 处理对 GD 的根和叶同样造成了抑制作用,而对另外两种龙葵还有一定的促增长作用.

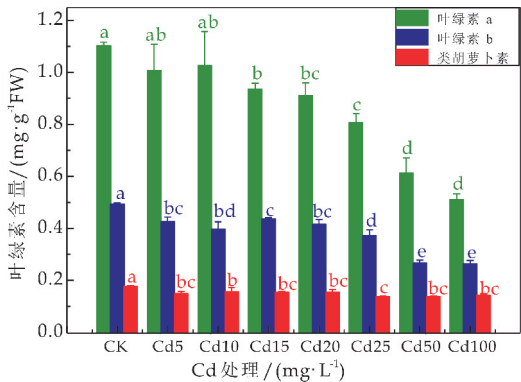
2.2 Cd 胁迫对龙葵叶绿素含量的影响

在 Cd 胁迫下,3 种龙葵的叶片的叶绿素含量随 Cd 处理浓度的增加均有所降低(如图 1 所示),与 CK 相比,JL、HZ、GD 的叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素均显著降低($P<0.05$). JL、HZ、GD(按此顺序,下同)的叶绿素 a 分别降低 4.12%~50%,6.4%~59%,9%~41%,叶绿素 b 分别降低 0.47%~51.16%,10.2%~46.94%,4.65%~39.53%,类胡萝卜素分别降低 6.06%~41.82%,16.67%~22.22%,17.65%~41.18%;在 Cd 胁

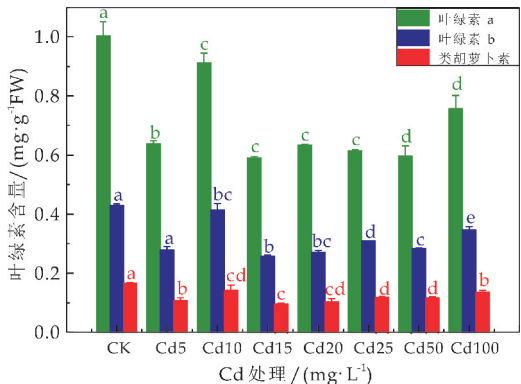
迫下,HZ 的叶绿素 a 含量最大降低了 59%,JL 的叶绿素 b 含量最大降低了 46.94%,JL 和 GD 的类胡萝卜素含量下降幅度相近,而 HZ 的类胡萝卜素含量下降幅度较小.



(a) JL 叶绿素含量



(b) HZ 叶绿素含量



(c) GD 叶绿素含量

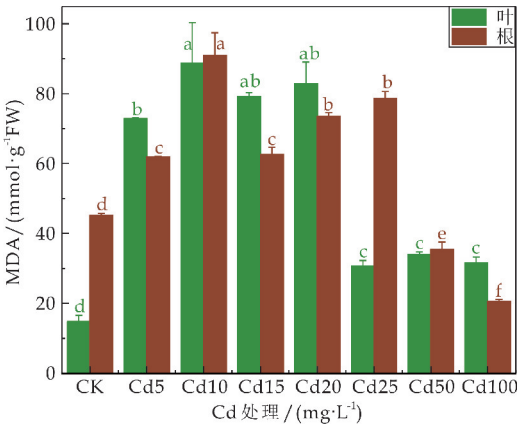
图 1 不同 Cd 浓度处理下龙葵叶片中叶绿素含量(同列不同小写字母表示各处理间在 0.05 水平差异显著(下同))

3 种龙葵的叶片的叶绿素含量随 Cd 处理浓度的增加而降低,而 HZ 的叶片的叶绿素含量受到的抑制作用最小.大量的研究结果表明逆境胁迫会降低植物叶片的叶绿素含量,而较高的叶绿素含量是维持植物正常光合作用的基础,另外,还有一些研

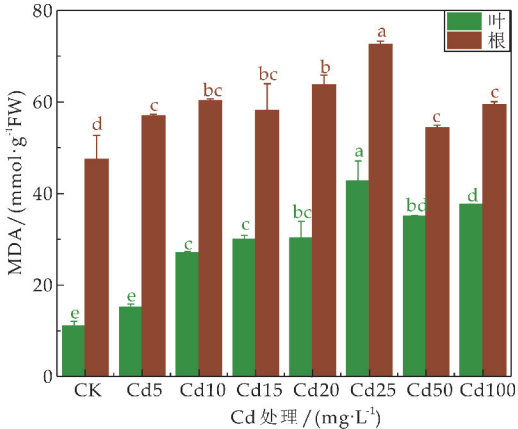
究发现,Cd 胁迫还会直接影响叶绿体数量并使其减少或破坏叶绿体的结构^[18].孙瑞莲^[19]研究龙葵和茄子对 Cd 胁迫的耐性特征,在低 Cd 水平下(T1 和 T2),龙葵的叶绿素含量与对照相比无显著差异($P>0.05$),但随着 Cd 浓度的升高,叶绿素含量显著降低($P<0.05$),而 Cd 处理显著影响茄子的叶绿素含量.王涛等^[17]也研究发现 $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd 处理下,龙葵幼苗叶片中的色素含量较对照显著降低,随着 Cd 处理浓度的增加,叶片色素遭到更大的破坏,具有一定的浓度效应.

2.3 Cd 胁迫对龙葵丙二醛(MDA)含量的影响

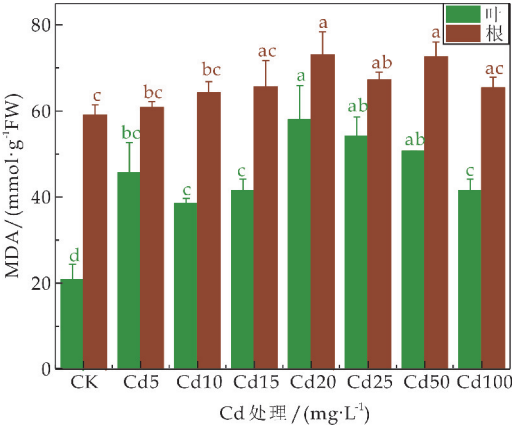
在 Cd 胁迫下,3 种龙葵的根和叶的 MDA 含量都随着 Cd 浓度均不同程度呈先增加后下降趋势(如图 2 所示).JL 的根和叶的 MDA 含量均在 Cd 处理浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值,随后根的 MDA 含量一直下降,在 Cd 处理浓度 $\geq 50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,MDA 含量显著低于 CK($P<0.05$),叶的含量虽一直下降,却始终高于 CK;HZ、GD 的根和叶的 MDA 含量分别在 Cd 处理浓度为 $25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值,随后根和叶的 MDA 含量都开始下降,但仍显著高于 CK($P<0.05$).



(a) JL 丙二醛(MDA)含量



(b) HZ 丙二醛(MDA)含量



(c)GD 丙二醛(MDA)含量

图 2 不同 Cd 浓度处理下龙葵叶片及根系中 MDA 含量

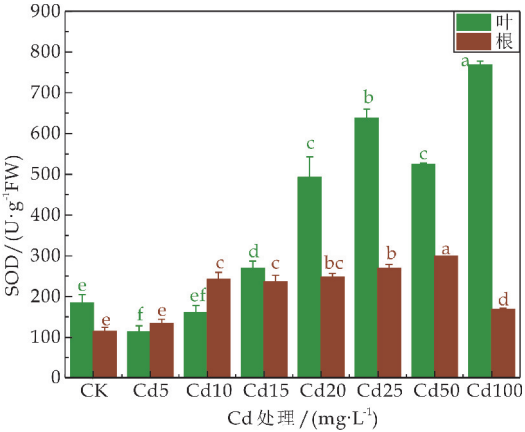
衰老或逆境环境下的植物会产生过量自由基,这些自由基会引发植物体内膜脂过氧化作用,其毒性产物丙二醛(MDA)是植物在环境胁迫下膜脂过氧化而产生的一种具有细胞毒性的物质,其含量常作为反映逆境条件下植物受伤害程度的指标之一^[20],MDA 的积累说明植物细胞膜脂过氧化加重,植物细胞中 MDA 含量越多,植物受损伤越严重^[21]. 本研究中 Cd 胁迫下,3 种龙葵的根和叶的 MDA 含量都随着 Cd 浓度先增加后降低,但高浓度处理时的龙葵的 MDA 含量都依旧高于对照(JL 的根部 MDA 含量在高浓度处理时低于对照). 而唐秀梅等^[22]利用采自金华北山的龙葵种子在水培试验下研究龙葵的耐性,发现在处理 34 d 时,Cd 处理 100 mg·L⁻¹时 MDA 含量比对照增加了 289.5%. 曾秀存等^[23]研究 Cd 胁迫对红果龙葵生理特性的影响,发现在 25 μmol·L⁻¹和 50 μmol·L⁻¹处理 6 d 时,丙二醛含量是对照的 117.00%和 154.50%. 本研究中丙二醛含量在高浓度 Cd 处理时含量反而下降,可能是因为在中浓度 Cd 胁迫时龙葵的承受力已达到阈值,当 Cd 处理浓度继续升高时,植物的保护酶系统严重受损,且同时严重影响了龙葵对 Cd 胁迫的敏感性,出现反应迟缓. 重金属胁迫下植物体内都会产生 ROS^[24]. ROS 积累得不到及时清除就会引发膜脂过氧化作用,从而造成 MDA 的大量生成,这也是本研究中龙葵体内 MDA 含量随着 Cd 处理浓度的增加而增加的原因.

2.4 Cd 胁迫对龙葵超氧化物歧化酶(SOD)的影响

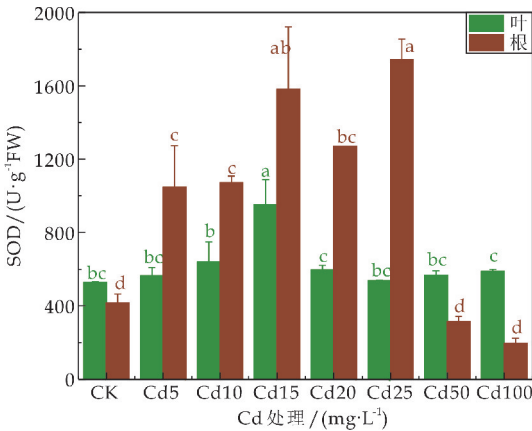
本研究中,3 种龙葵根和叶的 SOD 活性变化趋势有所差异(如图 3 所示),大部分 Cd 处理浓度下,HZ 的根和叶的 SOD 活性远大于 JL 和 GD. 在

各 Cd 胁迫下,JL 的根的 SOD 活性先增加后降低,在 Cd 处理浓度为 50 mg·L⁻¹时达到最大值,JL 的叶的 SOD 活性随着 Cd 处理浓度的增加而增加,当 Cd 处理浓度≥15 mg·L⁻¹时,叶的 SOD 活性显著高于 CK($P<0.05$);HZ、GD 的根和叶的 SOD 活性都随 Cd 处理浓度的增加而先增加后降低,在 Cd 处理浓度为 25 mg·L⁻¹时根的 SOD 活性均达到最大值,随后活性显著下降($P<0.05$),Cd 处理浓度为 15 mg·L⁻¹时 HZ 叶的 SOD 活性达到最大值,Cd 处理浓度为 20 mg·L⁻¹时,GD 叶的 SOD 活性达到最大值,Cd 处理浓度≥10 mg·L⁻¹时,GD 根的 SOD 活性显著高于 CK($P<0.05$).

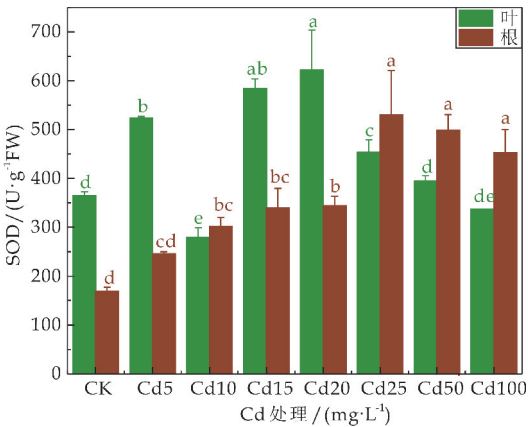
植物细胞中的活性氧在正常情况下其产生和清除达到平衡,逆境条件下则更利于活性氧的产生,其增加的活性氧会诱导 SOD、POD、CAT 等保护酶活性的升高,也会直接破坏生物大分子,使酶活性丧失^[25]. 本研究中在各 Cd 胁迫下,HZ 和 GD 的根和叶的 SOD 活性都随 Cd 处理浓度的增加而先增加后降低,JL 的根的 SOD 活性先增加后降低,但始终高于对照值,JL 的叶的 SOD 活性随着 Cd 处理浓度的增加而增加.



(a)JL 超氧化物歧化酶(SOD)活性



(b)HZ 超氧化物歧化酶(SOD)活性



(c)GD 超氧化物歧化酶(SOD)活性

图 3 不同 Cd 浓度处理下龙葵叶片及根系中 SOD 活性

2.5 Cd 胁迫对龙葵过氧化物酶(POD)的影响

JL 的叶中的 POD 活性随着 Cd 处理浓度的增加先增加后降低,当 Cd 处理浓度为 25 mg · L⁻¹ 时,POD 活性达到最大值,是对照值的 17 倍(如图 4 所示),当 Cd 处理浓度 ≥ 15 mg · L⁻¹ 时,叶中的 POD 活性显著高于对照 6~17 倍($P < 0.05$); HZ 的叶中的 POD 活性随着 Cd 处理浓度的增加而增加,当 Cd 处理浓度 ≥ 5 mg · L⁻¹ 时, HZ 的叶中的 POD 活性显著高于对照 5.4~16 倍($P < 0.05$); GD 的叶中的 POD 活性随着 Cd 处理浓度的增加而增加,当 Cd 处理浓度 ≥ 20 mg · L⁻¹ 时, GD 的叶中的 POD 活性显著高于对照 6.7~38 倍($P < 0.05$).

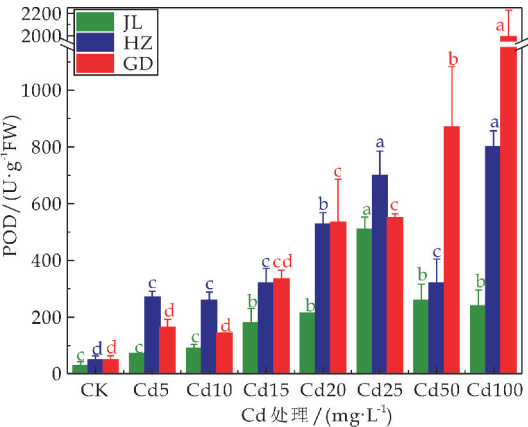


图 4 不同 Cd 浓度处理下龙葵叶片中 POD 活性

3 种龙葵的根中的 POD 活性都随着 Cd 处理浓度的增加先增加后降低,但活性大小有明显的差异,其中 HZ 的 POD 活性远大于其他两种龙葵(如图 5 所示). 当 Cd 处理浓度为 25 mg · L⁻¹ 时, JL 的根中的 POD 活性最大,是对照值的 4 倍,当 Cd 处理浓度在 10~50 mg · L⁻¹ 时,根中的 POD 活性显著高于对照 1.4~4 倍($P < 0.05$);当 Cd 处理浓

度为 15 mg · L⁻¹ 时, HZ 的根中的 POD 活性最大,是对照值的 2.42 倍,当 Cd 处理浓度在 5~25 mg · L⁻¹ 时,根中的 POD 活性显著高于对照 1.83~2.42 倍($P < 0.05$);当 Cd 处理浓度为 20 mg · L⁻¹ 时, GD 的根中的 POD 活性最大,是对照值的 3.09 倍,当 Cd 处理浓度在 10~50 mg · L⁻¹ 时,根中的 POD 活性显著高于对照 1.42~3.09 倍($P < 0.05$).

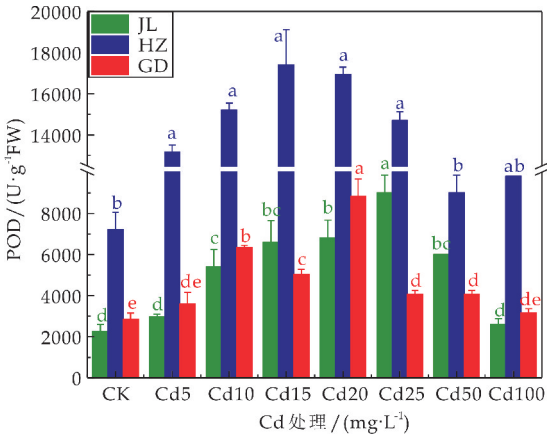
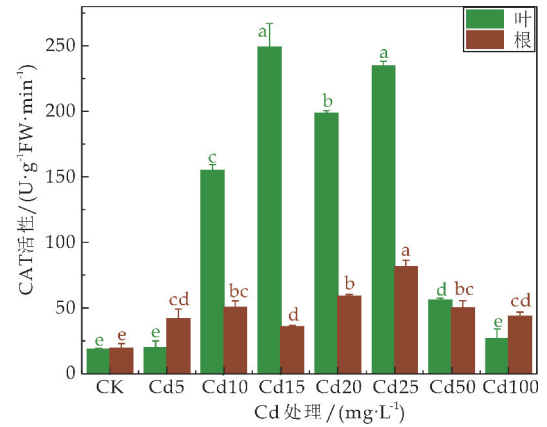


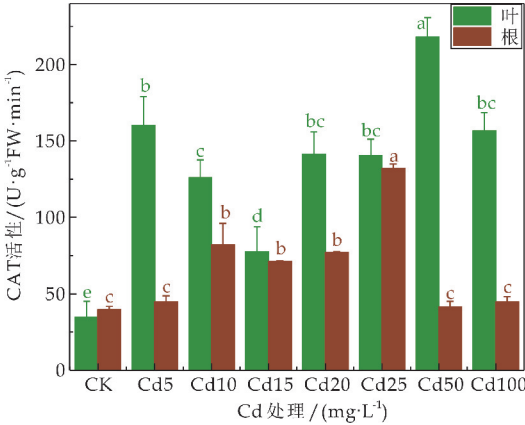
图 5 不同 Cd 浓度处理下龙葵根系中 POD 活性

2.6 Cd 胁迫对龙葵过氧化氢酶(CAT)的影响

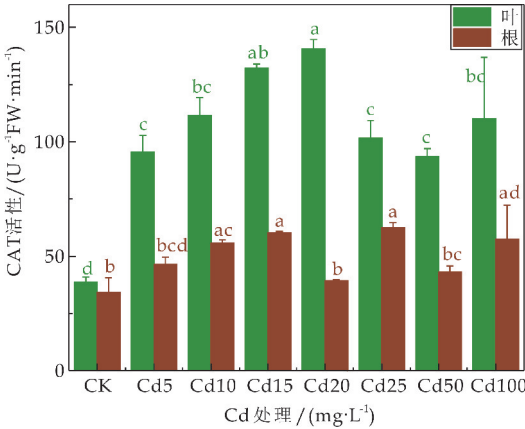
3 种龙葵根和叶的 CAT 活性基本呈现先增加后降低的趋势(如图 6 所示), 3 种龙葵的根中的 CAT 活性在 Cd 处理浓度为 25 mg · L⁻¹ 时均呈现最大值,当 Cd 处理浓度为 15 mg · L⁻¹ 时, JL 叶中的 CAT 活性达到最大值,是对照值的 13.45 倍,当 Cd 处理浓度在 10~50 mg · L⁻¹ 时,叶中的 CAT 活性显著高于对照 3.03~13.45 倍($P < 0.05$);当 Cd 处理浓度为 50 mg · L⁻¹ 时, HZ 的叶中的 CAT 活性最大,是对照值的 6.32 倍,当 Cd 处理浓度 ≥ 5 mg · L⁻¹ 时, HZ 的叶中的 CAT 活性显著高于对照 2.25~6.32 倍($P < 0.05$);当 Cd 处理浓度为 20 mg · L⁻¹ 时, GD 的叶中的 CAT 活性最大,是对照值的 3.64 倍.



(a)JL 过氧化氢酶(CAT)活性



(b) HZ 过氧化氢酶(CAT)活性



(c) GD 过氧化氢酶(CAT)活性

图 6 不同 Cd 浓度处理下龙葵叶片及根系中 CAT 活性

超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)作为抗氧化保护系统中的关键酶,在抑制植物体内 ROS 的产生及清除 ROS 发挥着关键的作用^[26,27]. SOD 通过歧化反应将多余的活性氧自由基转化为 H₂O₂, POD 和 CAT 都可以分解 H₂O₂, 不同的是 POD 除了分解 H₂O₂ 的作用,还会参与植物体内其他的生长代谢作用,而 CAT 则是生物抗氧化过程的终端,这三种抗氧化酶的互相配合则可以更好地清除植物体内产生的 ROS,从而减轻对植物细胞的伤害. 而三种酶在高浓度 Cd 处理时的活性反而下降,则也可能是植物在高污染状况下超负荷运转或者整体代谢系统达到临界点进而紊乱,也可能是过量的重金属抑制了这些酶的生物合成^[28]. 唐秀梅等^[22]研究龙葵抗氧化酶活性和抗坏血酸含量的变化表明 3 个酶的活性呈现随着 Cd 浓度升高而变化的规律,三者都表现出先升高后降低再升高的趋势. 张玉秀等^[29]通过研究镉对镉超积累植物龙葵的抗氧化酶活性及基因表达的影响发现 Cd 可增强或稳定多种抗氧化酶基因的转录水平或转录后水平的调节从而提高酶活性. 可见,植物的抗氧化保护系统是一个多

方调控的比较复杂的系统,在不同的植物中表现出不同的抗氧化规律,即使同一类型植物也随着植物生理的不同状态而表现出不同的抗氧化能力.

3 结论

(1)实验结果表明,Cd 胁迫(>50 mg · L⁻¹)能显著抑制三个品种龙葵的生长,Cd 对龙葵 HZ 生长的抑制作用较其他两个品种要低,从生物量指标来看,HZ 较耐镉.

(2)随着 Cd 胁迫浓度的增加,3 种龙葵叶绿素含量、MDA 含量、SOD 活性、CAT 活性以及根的 POD 活性均呈现先上升后下降趋势,且 HZ 的抗氧化酶活性大于其他两种龙葵. 综合生物量指标、叶绿素含量、MDA 含量和抗氧化酶活性指标整体来看,HZ 有较强的 Cd 耐性.

参考文献

[1] Zhou Y H, Xue M, Yang Z Y, et al. High cadmium pollution risk on vegetable amaranth and a selection for pollution safe cultivars to lower the risk[J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering, 2013, 7(2): 219-230.

[2] 秦 丽, 祖艳群, 李 元. Cd 对超累积植物续断菊生长生理的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(增刊): 48-52.

[3] 方晓航, 曾晓雯, 于方明, 等. 镉胁迫对白菜生理特征及元素吸收的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(1): 25-29.

[4] 魏树和, 周启星, 王 新. 超积累植物龙葵及其对镉的富集特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 167-171.

[5] 曾 星, 李伟亚, 陈 章, 等. 龙葵修复镉污染土壤的研究进展[J]. 草业科学, 2019, 36(5): 1 308-1 316.

[6] 唐星林, 金洪平, 周 晨, 等. 镉胁迫对龙葵叶绿素荧光和光合生化特性的影响[J]. 中南林业科技大学学报, 2019, 39(9): 102-108.

[7] Hern Ndez L E, Sobrino Plata J, Montero Palme Romb, et al. Contribution of glutathione to the control of cellular redox homeostasis under toxic metal and metalloid stress [J]. Journal of Experimental Botany, 2015, 66(10): 2 901-2 911.

[8] 杨文嘉, 王庆亚, 孙建云. 外源硅对甘蓝镉毒害的缓解机制研究[J]. 西北植物学报, 2018, 38 (6): 1 088-1 098.

[9] 辛建攀, 李文明, 祁 茜, 等. 镉对梭鱼草叶片保护酶活性、光合及荧光特性的影响[J]. 草业学报, 2018, 27 (10): 23-34.

[10] 郭 智, 王 涛, 奥岩松. 镉对龙葵幼苗生长和生理指标的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 755-760.

[11] 刘鹏程, 王 辉, 程佳强, 等. NO 对小麦叶片干旱诱导膜脂过氧化的调节效应[J]. 西北植物学报, 2004, 24(1): 141-145.

[12] 吕淑霞. 基础生物化学实验指导[M]. 1 版. 北京: 中国农业出版社, 2003.

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0039-06

不同粒径对黑米粉理化性质的影响

易建华¹, 张志婕¹, 朱振宝¹, 董新玲²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省产品质量监督检验研究院, 陕西 西安 710048)

摘要:将平均粒径为 32 μm 的黑米超微粉体与粒径范围分别为 75~120 μm 、120~150 μm 、150~180 μm 、180~250 μm 普通粉碎处理的四组粉体进行比较,研究了不同粒径对黑米粉的理化性质影响.结果表明,随着粉体粒径的减小,粉体的酶解速率和最终酶解时间逐渐降低,快消化淀粉的含量提高;粉体滑角、冲调特性及粉体溶解性则随着粉体粒径的减小逐渐升高;糊化温度测定和 RVA 特性测定结果表明,与普通粉体相比,超微粉碎处理后的黑米粉体更容易糊化;通过测定粉体溶液 pH 的变化发现超微粉碎处理提高了粉体阳离子交换率;另外,DP-PH 自由基清除率研究显示,超微粉碎可以提高黑米粉抗氧化特性.超微粉碎处理可以改善黑米粉的理化特性,为黑米资源的利用提供新的理论支撑.

关键词:黑米; 粒度范围; 超微粉碎; 理化特性
中图分类号:TS213.3 **文献标志码:**A

Impact of different grain sizes on physicochemical properties of black rice powder

YI Jian-hua¹, ZHANG Zhi-jie¹, ZHU Zhen-bao¹, DONG Xin-ling²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Testing Institute of Product Quality Supervision, Xi'an 710048, China)

Abstract: The effects of different comminuted grain size on the physical and chemical properties of black rice powder were studied. The physicochemical properties of four different comminuted grain size black rice powder with their particle sizes of 75~120 μm 、120~150 μm 、150~180 μm 、180~250 μm respectively, produced by ordinary grinding treatment and superfine comminution with the particle size of 32 μm were compared. The results showed that the enzymatic hydrolysis rate and the final enzymatic hydrolysis time decreased with the decrease of the grain size of the powder, while the content of fast-digestible starch the powder slip angle, the preparation characteristics, and powder solubility increased with the decrease of the grain size of the rice powder. Meanwhile, the gelatinization temperature measurement and the comparison of RVA characteristics showed that the ultrafine pulverization treatment made the powder easier to gelatinize. The cation exchange capacity and DPPH free radical scavenging experiments of black rice powder showed that the superfine grinding improved the cation exchange rate and antioxidant activity of the black rice powder. The ultrafine grinding treatment improved the physical and chemical properties of black rice powder, which will provide new theoretical support for the development and utilization of black rice resources.

* 收稿日期:2020-08-16
基金项目:国家自然科学基金项目(31671888); 陕西省科技厅农业科技攻关计划项目(2019NY-122)
作者简介:易建华(1971—),女,河南信阳人,教授,博士,研究方向:油脂与蛋白质化学

Key words: black rice; particle size ranges; superfine grinding; physicochemical property

0 引言

黑米又叫“紫米”、“乌米”和“血米”,因其显著的药用功效,被我国中医称为“药米”,黑米中蛋白质、维生素、酚物质和微量元素含量较丰富,矿物质配比适合人体需求,同时含有人体必需的所有氨基酸,具有抗氧化、降血压、抗炎症、清除自由基等价值^[1]. 中医将黑米作为滋阴补肾,清肝利肠的食疗材料. 但由于黑米表皮含有大量的果胶和纤维素,质地坚硬,导致黑米难以消化吸收,食品品质差,很大程度上限制了黑米资源的开发利用^[2]. 为解决问题,需要对黑米特殊加工,改善其理化特性,提高其利用率.

超微粉碎是通过机械力将粗粉碎物料微细化处理,从而实现细胞壁结构的破裂,改变粉体的化学物质成分和结构,从而赋予粉体特殊的体积效应和表面积效应,使其成为明显区别于常规物质颗粒状态的一种新形态^[3]. 已有研究表明,超微粉碎可以降低粉体的粒度,增大粉体的比表面积,从而改善粉体的溶解性和消化特性^[4]. 提高食品原料的利用率^[5]. 超微粉碎在封闭系统内进行,可减小环境中的微生物和灰尘对产品的污染^[6],使产品更加绿色环保^[7].

Rosa 等^[8]研究麸皮超微粉时发现,超微粉碎能提高粉体的抗氧化性. Niu 等^[9]研究表明超微粉碎能降低粉体的粒度,提高全麦面粉的性能. Se-hun Choi 等^[10]研究了黑米在不同研磨条件下的抗氧化能力,其结果表明随着粉碎强度的增加,其抗氧化性有所变化. 基于已有研究,超微粉碎处理可以改变粉体理化特性和原料利用率.

本实验主要考察黑米粉粒径对黑米的加工性能和产品品质的影响. 本实验利用标准筛,将普通粉碎处理的黑米粉筛分出四个不同粒径范围,与黑米超微粉进行对比,研究了五个粒径范围内的黑米粉的滑角、酶解时间、冲调特性及粉体溶解度、淀粉酶解速率等特性. 同时,研究了粉体抗氧化活性与粒径大小的关系,为黑米产品的开发和利用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

黑米,市售,储存于 4℃ 冰箱中备用;α-淀粉酶,北京奥博星生物技术有限责任公司;无水乙醇、石油醚,分析纯.

1.1.2 主要仪器

高速多功能粉碎机,武义海纳电器有限公司;流化床对撞式气流磨,上虞市和力粉体有限公司;快速黏度分析仪,瑞典波通仪器有限公司;示差扫描量热分析仪,美国 TA 公司;激光粒度分析仪,英国 Mastersizer 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 黑米粉的制备

普通粉碎黑米粉的制备:采用多功能粉碎机对黑米粉进行粉碎处理,经过 60、80、100、120、200 标准筛筛分,得到不同的粒径范围的黑米粉体.

超微粉碎黑米粉的制备:利用流化床对撞式气流磨对 200 目标标准筛筛出的黑米粉进行超微粉碎处理,粉碎频率为 40 Hz,得到平均粒径 32 μm 的超微粉体.

1.2.2 不同粒度范围黑米粉酶解性能测定

(1) 淀粉酶完全水解时间的测定

准确称取不同粒径的黑米粉 1.00 g 置于分液漏斗中,取适量石油醚洗涤 2 次,无水乙醇洗涤 4 次,除去其中脂溶性物质. 将滤纸上的粉体收集到编号的烧杯中,加入 50 ml 双蒸水,制成的悬浊液在沸水浴中糊化 2 h,取出后使样品完全冷却,然后加入 0.050 g 的淀粉酶,在水浴磁力搅拌器中 55℃ 恒温反应,期间不断搅拌,记录起始时间. 每隔 2 min 滴加碘液作为显色液,直至样品遇碘不变蓝为止. 记录完全酶解的时间.

(2) 淀粉酶酶解速率的测定^[11]

准确称取样品 3.00 g,加 50 mL 超纯水,在 98℃ 的恒温水浴锅中反应 25 min,使淀粉完全糊化. 完全冷却后加入 0.05 g 淀粉酶,置于磁力搅拌器上边搅拌边 55℃ 保温,反应 10 min. 反应结束后,煮沸使酶失活. 将样品糊化液置于已知质量的滤纸上过滤后,再依次用无水乙醇和石油醚洗涤若干次,将滤纸在 105℃ 的恒温烘箱中干燥至恒重. 称量滤纸质量后,计算残渣质量.

1.2.3 不同粒度范围黑米粉溶解性能的测定^[12]

用超纯水配置 2% 的黑米粉悬浊液 50 mL,95℃ 恒温水浴中保温 30 min,期间不断搅拌. 然后,以 3 000 rpm 离心 25 min,收集上清液,先蒸干大部分溶剂后,置于 105℃ 烘箱中干燥至恒重. 样品的溶解度可以由公式(1)计算求得:

$$\text{溶解度 } S = \frac{A}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:S—溶解度(%);A—干燥后物质的质量(g);W—样品质量(g).

1.2.4 不同粒度范围黑米粉滑角的测定^[13]

准确称取不同粒径的黑米粉 3.00 g,放置于

10 cm×10 cm 的玻璃板上,将平板倾斜至约 90° 的黑米粉开始移动为止,测定玻璃板与起始面的夹角,即为各样品的滑角。

1.2.5 不同粒度范围黑米粉糊化温度的测定^[14]

取不同粒径的黑米粉制成 25 mL 8% 的悬浊液,置于烧杯中,一边搅拌,一边小火加热,用温度计实时显示淀粉糊的温度,记录淀粉糊开始出现黏胶状的温度,即为开始糊化温度,和淀粉糊均一稳定,不再分层时的温度,即为糊化结束温度。少量异常颗粒不计,测定 3 次,取平均。

1.2.6 不同粒度范围黑米粉 RVA 特性的测定

参照 GB/T 24853-2010 测定样品的水分含量,然后根据 GB/T 24853-2010 的要求,添加适量的水制成悬浊液,依据 NY/T 1753-2009 中的方法测定样品溶液的糊化特性。

1.2.7 不同粒度范围黑米粉持水力和持油力的测定

(1) 持水力的测定

准确称取样品 1.00 g 置于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,25 °C 恒温水浴磁力搅拌 30 min,收集溶液 2 000 rpm,离心 30 min,用滤纸擦干离心管壁的水后,称量离心管中样品质量。样品的持水力 Q 可以由公式(2)计算得到:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: m_2 —离心后样品的质量(g); m_1 —样品粉末的质量(g)。

(2) 持油力的测定

准确称取样品 1.00 g 置于烧杯中,加入食用油 20 g,室温静置 1 h 后,3 000 rpm 离心 20 min,除去油层后,用滤纸擦干离心管表面的油,称量样品质量,持油力 L 可由公式(3)计算得到:

$$L = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: w_2 —离心后样品的质量(g); w_1 —样品粉末的质量(g)。

1.2.8 不同粒度范围黑米粉阳离子交换力的测定

准确称取 0.500 g 样品,加 100 mL NaCl 溶液(5%)磁力搅拌 5 min,测定溶液 pH,记录数据。然后逐次加入 NaOH 溶液(0.01 mol/L)0.1 mL,磁力搅拌 5 min,测定溶液 pH,直至 NaOH 的添加量达到 0.1 mL,得到 NaOH 添加量与溶液 pH 变化的关系图。

1.2.9 不同粒度范围黑米粉抗性淀粉含量的测定

(1) 淀粉的提取

取适量黑米粉体,按 1:5 的加水量加入蒸馏水,于室温下浸泡 2 h 后,调节样品溶液至中性后,加入 1.8% 的中性蛋白酶,45 °C 反应 8 h,3 000

rpm 离心 15 min,刮起上层黑色物质后,溶解再次离心。反复多次直至得到白色的淀粉为止。收集粉体于 45 °C 烘箱中干燥,得到淀粉粗提物,备用。

(2) 含糖量的测定

取 200 mg 淀粉样品,加入 0.2 mol/L 的醋酸钠缓冲液(pH 5.2)15 mL,摇匀后沸水糊化 30 min,期间每隔 5 min 在涡旋仪上震荡 5 min,反应结束后,冷却至室温,向样品中加入 5 mL 混合酶液(1 mL 15 u/mL 的糖化酶和 4 mL 的猪胰酶 290 u/mL)立即放入 37 °C 水浴锅中搅拌,开始计时,同时取 0.5 mL 样品溶液沸水浴 6 min 灭酶活后,用 DNS 法测含糖量。分别在 20 min、120 min 时取出 50 μ L 样品溶液,沸水浴 6 min 灭酶活后,用 DNS 法测含糖量。将最后样品溶液反应 240 min 后,灭活测含糖量。快消化淀粉含量 RDS 可由公式(4)计算得到、慢消化淀粉含量 SDS 可由公式(5)计算得到、抗性淀粉含量 RS 可由公式(6)计算得到:

$$RDS = \frac{(G_{20} - G_0) \times 0.9}{G_{240}} \times 100\% \quad (4)$$

$$SDS = \frac{(G_{120} - G_{20}) \times 0.9}{G_{240}} \times 100\% \quad (5)$$

$$RS = \frac{(G_{240} - G_{120}) \times 0.9}{G_{240}} \times 100\% \quad (6)$$

式(4)~(6)中: G_0 —未酶解样品溶液的葡萄糖含量(mg/g); G_{20} —样品溶液酶解 20 min 时的葡萄糖含量(mg/g); G_{120} —样品溶液酶解 120 min 时的葡萄糖含量(mg/g); G_{240} —样品溶液酶解 240 min 时的葡萄糖含量(mg/g)。

1.2.10 不同粒度范围黑米粉抗氧化活性的测定

(1) DPPH 自由基清除率

取 5 g 样品加入 45 mL(80%)乙醇溶液,50 °C 超声处理 15 min 后,于 50 °C 水浴锅中提取 1 h,取出后以 2 000 rpm 离心 15 min,取上清液 0.3 mL,加入 4.7 mL 的 DPPH 溶液(0.1 mmol/L)混匀,避光反应 30 min,于 517 nm 处测吸光度。样品的 DPPH 自由基清除率 M 可以公式(7)计算得到:

$$M = \left(1 - \frac{A_2 - A_1}{A_0}\right) \times 100\% \quad (7)$$

式(7)中: A_2 —样品与 DPPH 混合溶液吸光度; A_1 —样品与 4.7 mL 乙醇混合溶液的吸光度值; A_0 —0.3 mL 乙醇溶液与 DPPH 溶液混合后的吸光度。

(2) 总还原力

取 1.5 mL 上清液,与 1.5 mL PBS(pH 6.6)和 3 mL(1 mg/mL)铁氰化钾溶液混匀,于 50 °C 水浴保温 20 min,快速冷却后加入 4 mL TCA 溶液(10%)终止反应。取上述溶液 3 mL,加入 2 mL 蒸馏水与 0.54 mL(0.1%)的 $FeCl_3$ 混匀,静置 10 min,于 700 nm 测吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 不同粉碎粒度范围黑米粉酶解性能比较

酶解速率和最终酶解时间可以表征了粉体的消化吸收性能. 酶解性能越好的粉体, 越易被消化吸收. 如图 1 所示, 黑米粉的酶解性能与粉体的粒径大小有关, 粉体的完全酶解时间和酶解速率都随着粒径的减小而减小. 本实验结果与徐群英等^[11]研究结果相反, 这可能是由于黑米颗粒中坚硬的胚及胚乳被包裹, 粉碎困难. 小粒径粉体淀粉含量较少, 导致最终酶解时间随着粉体粒径的减小而降低. 在测定酶解速率时, 淀粉酶与底物的结合作用受到果皮粉末的抑制. 由于, 小粒径粉体的果皮含量较多, 抑制作用较明显, 因此酶解速率随着粉体粒径的减小而降低.

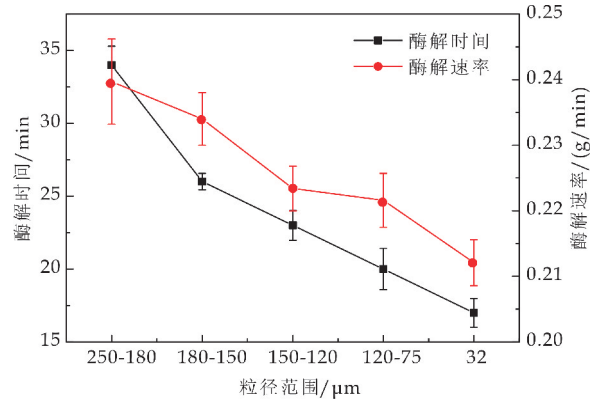


图 1 不同粒度范围黑米粉酶解时间和酶解速率

2.2 不同粒度范围黑米粉的冲调性和溶解性比较

冲调性能通常用来衡量粉体在水中溶解是否迅速, 分散是否均匀, 实验研究了不同粉体在室温下的冲调性能, 其结果如表 1 所示.

表 1 不同粒度范围的黑米粉冲调性能比较

粉体粒径范围/ μm	特性
250~180	粉体颗粒大, 搅拌时迅速分散, 搅拌状态下有分层, 静置呈悬浊状, 沉淀迅速
180~150	粉体颗粒较大, 搅拌时颗粒分散较快, 搅拌状态下能看到分层, 沉淀较快
150~120	粉体搅拌时有少量结块, 分散较慢, 粉体完全分散后, 溶液略微有分层, 静置后, 短时间沉淀
120~75	搅拌初有少许结块, 分散较慢, 溶液分层不明显, 静置后, 沉淀较慢
32	搅拌初粉体有结块, 搅拌时溶解较慢, 溶液分层不明显, 溶液颜色较均匀, 静置后, 沉淀较慢

由表 1 可知, 粉体粒径越小, 粉体在水中的分散性能越高, 分散的溶液越稳定. 上述结果表明, 经过超微粉碎处理的粉体更适合用于生产速溶食品. 溶解性与粉体在水中的溶解能力正相关, 是衡

量粉体冲调性能的重要指标. 由图 2 可以看出, 随着黑米粉粒径的减小, 粉体的溶解力逐渐增加. 其中, 超微粉的溶解性为 19.1%, 较粒径范围为 180~250 μm 的粉体的溶解性提高了 41%. 这可能是因为随着粒径的减少, 粉体与水的接触面积逐渐增加, 溶液的孔隙百分率随着粒径的减小也逐渐增加, 更有利于水溶性成分的溶解, 从而导致溶解率增大. 综上所述, 超微粉碎处理可以提高粉体的冲调性能.

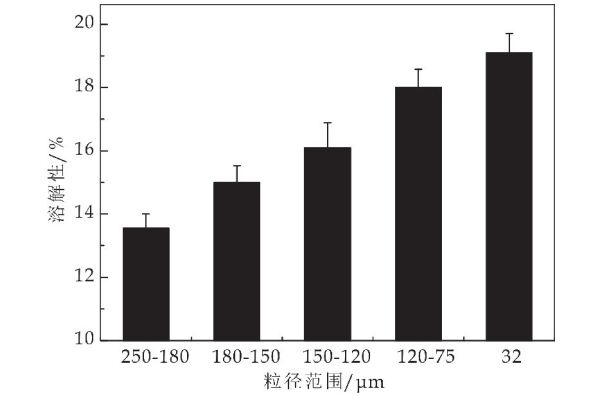


图 2 不同粒度范围黑米粉的溶解度

2.3 不同粒度范围黑米粉滑角比较

粉体的滑角大小, 反映了粉体的流动性, 粉体的滑角越大, 其流动性越差. 图 3 表明, 粉体的滑角随着粉体粒径的减小而增大. 超微粉碎处理后粉体的滑角显著增大. 这可能是由于小粒径粉体比表面积较大, 颗粒之间具有更好的吸附力和凝聚性, 粉体的表面聚合能力更大, 因而吸附性能增强所导致.

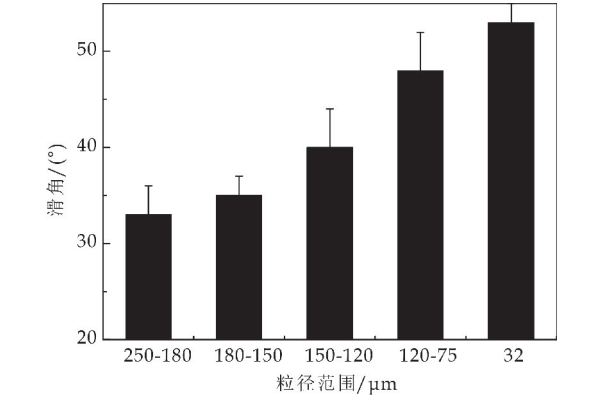


图 3 不同粒度范围黑米粉的滑角

2.4 不同粒径范围黑米粉的糊化温度

粉体的开始糊化温度和结束糊化温度表明物料糊化的难易程度, 糊化温度越低, 物料糊化越容易. 糊化的难易程度可以影响原料的加工特性.

不同粒度范围黑米粉糊化温度见表 2 所示. 由表 2 可知, 随着黑米粉的粒径减小, 粉体的糊化开始温度和糊化结束温度都降低. 淀粉糊化是指生淀粉的水溶液被加热时, 水分子进入淀粉微晶束, 导致胶

束状态全部崩解,淀粉分子被分散为单分子,同时,分散的淀粉分子被水所包围而形成均一稳定、有粘性的糊状溶液的过程. 本实验中,粉状颗粒减小,为水分子的进入和缔合提供了更大的空隙,更有利于淀粉的糊化^[15]. 综上所述,超微粉碎处理,能降低粉体的糊化温度,提高粉体的热加工性能.

表 2 不同粉碎粒度小米粉的糊化温度

粉体粒径范围 / μm	糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$	
	开始	结束
250~180	66.5 \pm 0.3 ^a	95.15 \pm 0.15 ^A
180~150	65.3 \pm 0.1 ^b	94.35 \pm 0.25 ^B
150~120	64 \pm 0.05 ^c	91.1 \pm 0.2 ^C
120~75	63.2 \pm 0.1 ^d	90.95 \pm 0.15 ^C
32	62.0 \pm 0.1 ^e	86.65 \pm 0.15 ^D

2.5 不同粒径范围黑米粉的糊化特性

黏度是反映粉体中淀粉品质的重要指标,测定淀粉黏度随温度的变化规律,可以更好地评估样品在面制品中的应用特性. 用 RVA-TM 型快速粘度分析仪测定各粒度范围内的黑米粉的糊化曲线,从表 3 可以看出,黑米粉的峰值黏度、最低黏度、崩解值、最终黏度、回生值都随粉体粒度的变小而下降;比较 5 不同粒度范围黑米粉的峰值时间发现,超微粉碎的峰值时间最长;糊化温度最低. 其中,超

表 3 不同粒度范围黑米粉 RVA 测定结果

粒径范围/ μm	峰值黏度/cP	最低黏度/cP	崩解值/cP	最终黏度/cP	回生值/cP	峰值时间/min	糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$
250~180	1 346 \pm 22 ^a	946 \pm 26 ^A	400 \pm 30 ^a	1 749 \pm 48 ^a	803 \pm 42 ^a	5.87 \pm 0.1 ^a	91
180~150	1 217 \pm 17 ^b	831 \pm 30 ^B	386 \pm 30 ^b	1 549 \pm 28 ^b	718 \pm 55 ^a	5.93 \pm 0.1 ^a	91
150~120	1 173 \pm 30 ^b	793 \pm 33 ^C	380 \pm 39 ^b	1 485 \pm 42 ^b	692 \pm 58 ^a	5.93 \pm 0.05 ^a	90.95
120~75	875 \pm 41 ^c	566 \pm 66 ^C	309 \pm 31 ^c	1 132 \pm 31 ^c	566 \pm 63 ^b	5.93 \pm 0.1 ^a	91
32	626 \pm 27 ^d	617 \pm 28 ^D	9 \pm 1 ^c	811 \pm 22 ^d	194 \pm 22 ^c	6.87 \pm 0.2 ^b	80.6

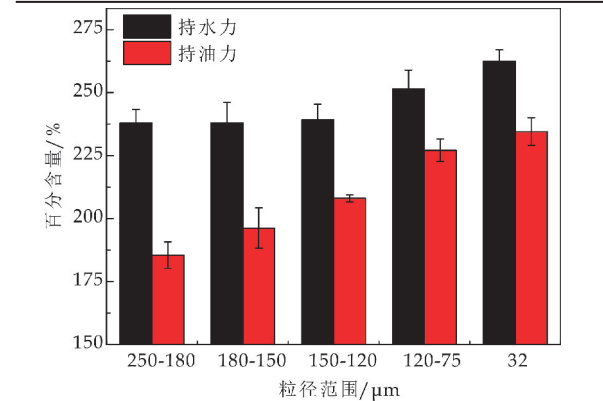


图 4 不同粒度范围黑米粉的持水力和持油力

2.7 不同粒度范围黑米粉阳离子交换率的测定

阳离子交换力能显示粉体对消化道酸性环境的缓冲作用的程度. 由于粉体的膳食纤维结构中具有一些羧基和羟基之类的侧链团,这些基团可与阳离子进行可逆交换^[19],其交换程度越强,对胃酸性体系的缓冲作用越强. 同时,粉体的阳离子交换率能反应粉体在消化道中与 Na^+ 、 K^+ 等阳离子交换的难易程度,阳离子交换能力越大,越有利于粉体

微粉的崩解值较其他样品明显较小,崩解值反映淀粉糊的热稳定性,崩解值越大,淀粉的热稳定性越差^[16]. 回生值的大小反映了粉体的抗老化程度. 超微粉碎处理后粉体的回生值为 194 cP,较粒径范围为 75~120 μm 的粉体显著降低. 超微粉碎处理能显著提高粉体的抗老化性,从而显著提高粉体加工性能.

2.6 不同粒度范围黑米粉持水力和持油力的测定

持水性、持油性是衡量黑米中膳食纤维的吸附性能的理化指标. 粉体的持水力较大时,冲调粉对水的吸附性也越好. 持油力高的粉体能够吸附油脂,进而减少人体对于胆固醇的吸收. 所以粉体的持水力、持油力越大,生理活性也就越好. 目前研究表明^[17],青稞麸皮超微粉的持水力和持油力显著提高.

由图 4 可知,持水力和持油力随着粉体粒径的减小逐渐增大. 其中,前三组持水力较接近,从第四组开始,粉体的持水力较前组增加. 这可能是因为随着粉体粒径的减小,粉体的孔隙率增加,比表面积增大,导致粉体的膳食纤维裸露程度增大,从而导致粉体的持水力和持油力增大^[18].

降低血液中的 Na^+/K^+ 比值,从而起到降低血压的作用.

由图 5 可知,粉体粒径越小,加入相同体积 NaOH 溶液时,溶液的 pH 值变化越小,阳离子交换能力越强. 这可能是因为粉体的粒径减小导致粉体的比表面积增大,进而侧链基团裸露程度增大,使得粉体与溶液的接触面积增大,粉体的阳离子交换能力增强^[20].

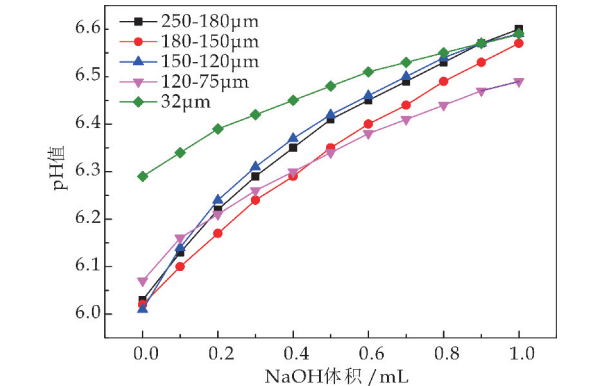


图 5 不同粒度范围黑米粉的阳离子交换力

2.8 不同粒度范围黑米粉抗性淀粉含量的测定

快消化淀粉为小肠中 20 min 内可以被消化吸收的淀粉,慢性淀粉是小肠中 20~120 min 内被消化吸收的淀粉,抗性淀粉为不会被小肠消化吸收的淀粉。

由图 6 可知,随着粉体粒径的减小,粉体的快消化淀粉含量逐渐增加,抗性淀粉的含量逐渐减小。这可能是因为,随着粉体粒径的减小,粉体的比表面积增大,粉体与淀粉酶和糖苷酶接触的机会变大,导致粉体的消化速率增大,使得粉体的快消化淀粉含量增大,消化吸收更容易。

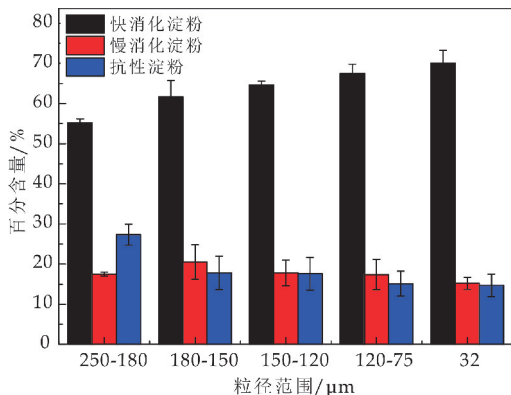


图 6 不同粒度范围黑米粉的淀粉含量

2.9 不同粒度范围黑米粉抗氧化活性的测定

DPPH 接受自由基清除剂提供的氢(H)原子,自身被还原为 DPPH₂,颜色由紫色变为黄色。反应体系的颜色越浅,粉体对 DPPH 的清除力越大。在抗氧化剂存在时,溶液中的三价铁被还原为二价铁,形成普鲁士蓝复合物。生成络合物的量越大,体系的吸光度最大,粉体的还原力越强。

图 7 表明,随着粉体粒径的减小,粉体的 DPPH 自由基清除率和总还原力逐渐增大,其中,超微粉的自由基清除率和总还原力较前一组增大的程度较大。这可能是随着粉体粒径的减小,黑米的黄酮和多酚等具有抗氧化活性的物质得以更好的释放,导致粉体的自由基清除率和抗氧化活性都增大。实验结果表明,超微粉碎技术能显著提高粉体中活性物质的释放率,改善粉体的性能。

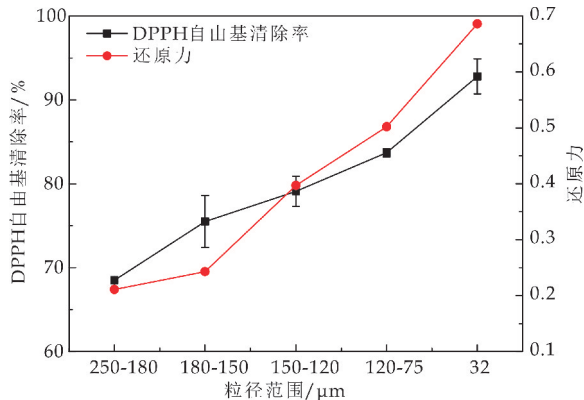


图 7 不同粒度范围黑米粉的抗氧化活性

3 结论

研究发现,黑米粉粉体的理化性质与粒径的大小密切相关。黑米粉的酶解速率和完全酶解时间,以及流动性随粉体粒度的减小而降低。超微粉碎黑米粉冲调性能好、溶解度增大,糊化特性得到改善。超微粉碎技术改善了黑米的加工和食用性能,对黑米资源开发和利用具有重要意义。

参考文献

- [1] 翟玮玮,侯会绒,孙兆远.四种谷物中多酚含量的测定及抗氧化特性研究[J].食品工业科技,2012,33(24):150-153.
- [2] 李建林,朱永义.黑米蒸煮品质改良方法的研究[J].粮食与饲料工业,2003(5):5-7.
- [3] 陶敏.滁菊超微粉酸奶的开发与特性分析[D].芜湖:安徽工程大学,2019.
- [4] 杨璐.超微粉碎对燕麦粉品质影响及体外模拟消化研究[D].沈阳:沈阳农业大学,2019.
- [5] 陈杰,谭琳,张清,等.超微粉碎技术在豆腐加工中的研究进展[J].食品工业科技,2018,39(20):324-329.
- [6] Li Jiajie, Hitch, Michael. Ultra-fine grinding and mechanical activation of mine waste rock using a planetary mill for mineral carbonation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 158: 18-26.
- [7] Bilge Oksuzoglu, Metin Ucurum. An experimental study on the ultra-fine grinding of gypsum ore in a dry ball mill[J]. Powder Technology, 2016, 291: 186-192.
- [8] Rosa N. N, Barron C, Gaiani C, et al. Ultra-fine grinding increases the antioxidant capacity of wheat bran[J]. Journal of Cereal Science, 2013, 57(1): 84-90.
- [9] Niu M, Hou G G, Wang L, et al. Effects of superfine grinding on the quality characteristics of whole-wheat flour and its raw noodle product[J]. Journal of Cereal Science, 2014, 60(2): 382-388.
- [10] Sehun Choi, Han Seok Seo, Kwang Rag Lee, et al. Effect of cultivars and milling degrees on free and bound phenolic profiles and antioxidant activity of black rice[J]. Applied Biological Chemistry, 2018, 61(1): 49-60.
- [11] 徐群英,吕庆云,常锦玉,等.不同粉碎粒度小米粉理化性质研究[J].粮食与油脂,2018,31(9):43-46.
- [12] 潘思铁,王可兴,刘强.不同粒度超微粉碎米粉理化特性研究[J].中国粮油学报,2003,18(5):1-4.
- [13] 韩仲琦,李冷,刘后.粉体技术辞典[M].武汉:武汉工业大学出版社,1999.
- [14] 陈全斌,汤桂梅,义祥辉.罗汉果块根淀粉的提取及其性质研究[J].食品科学,2002,23(4):37-41.
- [15] 樊黎生.甘薯淀粉基本特性的研究[J].粮食与饲料工业,2001(2):49-51.
- [16] 夏书磊.谷物糊化特性的测定方法与相关性研究[D].郑州:河南工业大学,2017.
- [17] 赵萌萌,党斌,张文刚,等.超微粉碎对青稞麸皮粉微观结构及功能特性的影响[J].农业工程学报,2020,36(8):278-286.
- [18] 杨美莲,王平平,王艳莉.超微粉碎对甜荞麦全粉理化特性的影响[J].食品科技,2018,43(10):234-238.
- [19] 孙颖.小麦麸皮膳食纤维的脱色及超微粉碎加工[D].无锡:江南大学,2008.
- [20] 王小平.小麦麸皮特征性质及应用研究[D].成都:西华大学,2017.

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0045-07

物理处理技术对鲜湿面褐变改良研究进展

黄峻榕, 杨怡飞, 岳 苗, 邝吉卫, 蒲华寅

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:颜色是影响面条质量和消费者购买意愿的重要因素,是衡量面条品质的一个重要指标,但是鲜湿面褐变问题已成为影响鲜湿面品质、制约其市场化的重要原因.因此,抑制鲜湿面褐变,一直以来是面制品品质改良方面的研究热点之一.物理处理技术具有绿色安全、抑制效果明显等优势,受到了广泛的关注.因此从该角度出发,主要阐述了包括微波、辐照、臭氧在内的物理处理技术对鲜湿面褐变的抑制和相关机理,以及其他物理技术,如超声、低温等离子体技术对鲜湿面褐变的抑制相关机理.并对微波、辐照、臭氧这三种物理技术在食品工业中应用的优缺点以及应用范围进行了对比分析.最后对如何更有效地抑制鲜湿面褐变的发展方向进行了展望,为鲜湿面褐变改良提供了理论参考依据.

关键词:鲜湿面;褐变;物理处理

中图分类号:TS213.2 **文献标志码:**A

Research progress of physical treatment technology on browning improvement of fresh wet noodles

HUANG Jun-rong, YANG Yi-fei, YUE Miao, KUANG Ji-wei, PU Hua-yin

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

Abstract:Color is an important factor that affects the quality of noodles and consumers' purchase intention, and is an important index to measure the quality of noodles. However, browning of fresh and wet noodles has become an important factor affecting the quality of fresh and wet noodles and restricting its marketization. Therefore, the inhibition of browning of fresh and wet noodles has always been one of the research hotspots in the quality improvement of flour products. Physical treatment technology has been widely concerned because of its advantages of green safety and obvious inhibition effect. Therefore, from this point of view, this review describes the inhibition mechanism of physical treatment technology, including microwave, irradiation and ozone, and other physical technologies, such as ultrasound and low temperature plasma, on the inhibition mechanism of fresh wet noodles browning. The advantages, disadvantages and application scope of microwave, radiation and ozone in food industry were compared. At last, the development direction of how to effectively inhibit the browning of fresh and wet noodles in the future is prospected, which provides theoretical reference for the improvement of the browning of fresh and wet noodles.

Key words:fresh wet noodles; browning; physical processing

* 收稿日期:2020-10-22

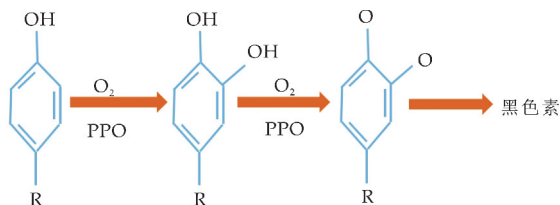
基金项目:国家自然科学基金项目(31772012)

作者简介:黄峻榕(1971—),女,福建福州人,教授,博士生导师,研究方向:食品大分子资源的开发与利用

0 引言

几千年来,面条一直是许多东方国家饮食中的重要组成部分^[1]。鲜湿面、干挂面、冻熟面以及方便面是当下市场上最为热销的面条品种。其中鲜湿面因具有筋道、爽滑、富有弹性和面香味浓郁等的优点,最被人们所青睐^[2]。但由于其水分含量较高,极易受到酶等其他因素的影响,使其在贮藏过程中发生褐变,影响产品色泽,降低消费者的购买欲,从而导致其商品价值大大降低,是制约鲜湿面市场推广和快速发展的主要原因^[3,4]。因此,如何抑制鲜湿面在储存过程的褐变,对于提高鲜湿面的品质具有重要意义。

国内外研究表明,影响面制品颜色或者其在加工储藏过程中发生色泽变化主要有四种因素^[5]:(1)小麦粉的内在属性,包括蛋白质含量、麦麸颜色、灰分含量、破损淀粉含量、降落数、多酚氧化酶含量及其活性、类胡萝卜素等色素类物质含量以及多酚类等活性物质含量、面粉颜色^[6];(2)加工工艺的影响,包括面粉料流(指生产小麦粉时不同粉路流出的面粉)的选择、出粉率、面条的加工方法;(3)非酶促褐变(包含美拉德反应(又称作羰氨反应)、焦糖化褐变反应、抗坏血酸褐变反应以及多元酚氧化缩合)形成的有色物质^[7];(4)酶促褐变,是指在有氧气存在的条件下,面粉中的二酚及三酚类化合物被多酚氧化酶催化,也可催化单酚,使其转换成邻苯二酚,这些酚类再被进一步催化得到醌类物质,醌类物质再经过复杂的氧化聚合形成黑色或褐色的色素类物质的反应过程^[8](催化反应机理如图 1 所示)。其中,酶促褐变是导致鲜湿面生产加工及储存过程中发生色泽劣变的最重要的原因,而多酚氧化酶则是导致鲜湿面发生酶促褐变反应最重要的因素之一,其占面团颜色变化原因的 50%~70%^[9]。



在多酚氧化酶催化作用下,面粉中的单酚转化为邻苯二酚,其再经催化氧化转化为邻苯醌,具有高反应活性的邻苯醌迅速聚合生成黑色素类聚合产物,从而导致鲜湿面的褐变^[10];ppo:多酚氧化酶。

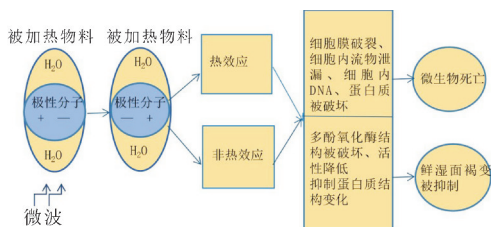
图 1 多酚氧化酶催化鲜湿面酶促褐变反应机理图

目前,主要通过基因改良育种出多酚氧化酶含量低、活性低的小麦品种,以及在小麦粉加工过程

中降低出粉率、热处理降低酶活、添加品质改良剂等方法使得鲜湿面的褐变被抑制^[11]。其中,在面粉或者面条加工过程中添加改良剂被广泛应用,但这可能会降低产品的安全性,并且在大多数情况下,只有通过多种抑制剂联合作用才能保证有效且持久的抑制作用^[12],这不仅增大了生产成本,也与消费者日益健康的饮食习惯和需求相背离。相比而言,物理处理技术绿色安全,也可以保留鲜湿面中固有的营养成分、风味和色泽,比其它方法具有明显的优势。近年来,对物理处理技术改善小麦粉及面条品质特性方面的相关机理探究已逐渐成为热点,并且众多研究结果表明,这些技术在改善鲜湿面褐变问题方面也可发挥强有力的功效。主要包括微波、辐照、臭氧等。

1 微波处理

微波是频率范围为 300 MHz~300 GHz 的电磁波。工业用微波频率为 915 MHz 或 2.45 GHz^[13]。当物料至于微波中,微波不仅会使得被加热物料中的水分子迅速振动,产生热效应,还会以高速的分子振荡的形式激发出极性分子不停地改变取向而产生非热效应^[14](其作用机理如图 2 所示)。众多文献研究结果均表明该技术具有穿透力强、热效率高等的优点^[15]。



被加热的物料在微波的作用下,其中的水分子发生高速振动产生热效应,微波也可激发极性分子不停地改变取向产生非热效应,导致微生物细胞膜破裂,细胞内物流泄露、细胞内的 DNA、蛋白质被破坏,致使微生物死亡;微波产生的热效应和非热效应也会破坏多酚氧化酶的结构,导致其活性降低,同时也可以抑制蛋白质结构的变化,改变面条表面的反射率,从而导致面条亮度值的改变,来抑制鲜湿面的褐变。

图 2 微波处理技术作用机理

提升面粉的加工特性、对鲜湿面进行除菌保鲜、干燥方便面等是微波处理技术在面条制品加工中的主要应用^[16]。众多研究表明,微波处理能够显著改善或者抑制鲜湿面的褐变问题,其主要通过两种作用方式来实现:处理原料粉和处理鲜湿面^[17]。近年来微波抑制鲜湿面褐变的相关研究结果(如表 1 所示),可以看出,微波处理可在一定程度上改善鲜湿面在储存过程中褐变的发生,其作用效果与所使用微波的功率、时间有关。

表 1 微波处理技术抑制鲜湿面褐变的相关研究结果

样品	微波功率/w	微波时间/s	鲜湿面褐变情况		文献
			对照组	处理组	
全麦粉	700	120	鲜湿面片, 25 ℃ 恒温储存 24 h 后, ΔL (亮度变化值)为 19.10	鲜湿面片, 25 ℃ 恒温储存 24 h 后, ΔL 为 8.72	[18]
小麦粉	140~420	60	随着微波处理功率的增加,面带的 L* 值(亮度值)增加,而 a*(红绿)值和 b*(黄蓝)值缓慢下降;储存 24 h 期间,对照组较处理组制得的面带 L* 值下降趋势变缓;a* 值增加趋势也相对减缓		[19]
全麦粉	700	90	全麦鲜湿面片,在储存 24 h 后, ΔL 值为 18.71	全麦鲜湿面片,在储存 24 h 后, ΔL 值为 10.84	[20]
鲜湿面	用微波-对流联合处理(280 W 20 S-90 ℃ 15 min)		未经微波处理的鲜湿面,36 ℃ 下储存 60 h 后其 ΔL 为 13.56	经微波处理的鲜湿面,在 36 ℃ 下储存 60 h 后其 ΔL 仅为 2.19	[21]

注: ΔL 值(褐变程度),为鲜湿面初始的 L* 值与其储存一段时间之后的 L* 值之间的差值,此值越大,表明鲜湿面在储存过程中褐变程度越深,此值越小,表明鲜湿面在储存过程中褐变程度越浅。

经微波处理,面粉中多酚氧化酶的结构被破坏,从而极大地降低了其活性,使酚类化合物的氧化被抑制,以此来达到减弱或者抑制鲜湿褐变的目的^[22];另一方面,微波处理也抑制了蛋白质的氧化,在一定程度上抑制了蛋白质分子结构的变化。研究表明,蛋白质分子结构的变化,可能会改变面条表面的反射率,从而导致面条 L* 值(亮度值)的变化^[23]。

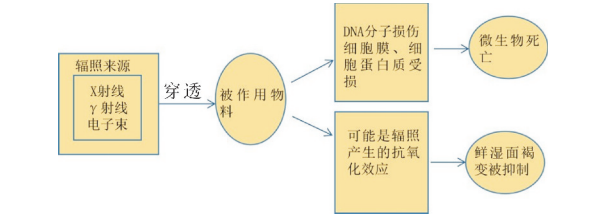
微波处理面粉或者鲜湿面均可以抑制鲜湿面的褐变,作用效果与微波处理的时间和功率、以及所作用对象的基本性质有关。卢帮贵^[24]用功率为 500 W 的微波处理水分含量为 14.02% 的面粉时发现,当面粉被作用时间超出 60 s 时,会引起其中的水分子的高速运动而迅速放热,致使面粉因局部受热过度而被烤糊,从而严重影响面粉的使用价值。Zhu 等^[25]经研究后推测,水分含量为 13.5% 的面粉经 800 W 的微波处理 50 s 可能是微波处理面粉的最优参数,这样面粉中的多酚氧化酶等酶类不会因为处理时间过短活性升高,也不会因为处理时间过长影响面粉品质。

经微波处理后,鲜湿面的保质期虽被大大延长,但其糊化度也会升高,使其品质受到影响^[26]。而且,由于微波还可吸收电磁波辐射能产生热效应,而这些热效应也不易散失,积存在小麦粉内造成体系温度升高,有可能会破坏其中的维生素等营养成分,易使小麦粉含水量略微下降,不利于保持生鲜面的最佳食用及营养品质^[27]。

2 辐照技术

食品辐照技术,全球公认的成熟食品加工技术^[28]。数十年的研究证明了其安全性,并得到了国内外专家的认可^[29]。其实,早在 1999 年,WHO(世界卫生组织)等国际化组织就曾指出当使用低于

10 kGy 的剂量辐照食品时,并不会导致任何毒性危害、营养或微生物安全问题^[30]。该技术在食品工业中通常有三种辐照剂量,分为低、中和高剂量。低剂量的辐射强度在 0.4~2.5 kGy 范围内,用于减少食品中发现的微生物数量并延缓其成熟,中剂量的辐射范围从 1~10 kGy,用于杀死细菌孢子(沙门氏菌和李斯特菌除外),高剂量(也称完全杀菌),辐照范围介于 30~50 kGy 之间,可杀死食品中的全部微生物病原体^[31],该剂量用于延长食品的有效期。辐照技术是利用 X 射线、 γ 射线、电子束穿透被作用物质,通过产生一定的效应来处理被作用物质,以达到预期目标的方法^[32](其作用机理如图 3 所示)。其中, γ 射线因其具备较强的穿透力,最为被普遍应用^[33]。辐照作为具有安全性高、无污染等优势的物理技术^[34],已经应用于食品加工、化工、材料等诸多领域。在我国,该技术在食品行业已有了广泛应用,2005 年我国辐照食品占世界辐照食品总产量的 36%^[35]。并且我国已颁布了八种不同的辐照食品卫生标准,包括熟肉制品、花粉、干果、调味料、新鲜果蔬、新鲜肉制品、冷冻包装肉以及谷物,并设定了不同的剂量限制,微生物学和化学指标^[36]。



X 射线、 γ 射线、电子束穿透被作用物料,通过使其中病原微生物的 DNA 分子损伤、细胞膜和细胞蛋白质受损,造成病原微生物死亡;辐照产生抗氧化效应,使鲜湿面的褐变被抑制。

图 3 辐照处理技术作用机理

相关研究表明,辐照技术可在一定程度上改善鲜湿面色泽品质劣变的问题。史依沫^[37]用 1~4

kGy 剂量的电子束和 γ 射线分别辐照鲜湿面后发现,鲜湿面的 L^* 值(亮度值)均随着辐照剂量的增大而增大,且经电子束辐照后的鲜湿面的亮度值高于经 γ 射线辐照的,黄度值明显低于经 γ 射线辐照的鲜湿面,说明电子束辐照较 γ 射线更有利于鲜湿面保持其明亮的色泽.张春红等^[38]等的研究也得到了相似的结论,其研究发现,当鲜湿面被辐照源强为 1.5×10^5 Ci,剂量率约为 20 Gy/min、剂量为 1~5 kGy 的 γ 射线辐照时,其亮度可被显著提高.与未经辐照处理的鲜湿面相比,经 5 kGy 的 γ 射线辐照的鲜湿面亮度值提高了 16.86%;经 2~4 kGy 的 γ 射线辐照,鲜湿面的黄度值虽增加,但仍在感官接受范围内.辐照处理鲜湿面不仅可以抑制鲜湿面的褐变,而且还能降低鲜湿面中的菌落总数.但选择合适的辐射剂量至关重要,因为高剂量的辐照可能会引起面条品质的下降^[37].

对于辐照处理技术抑制鲜湿面褐变的机理,目前尚不明确.有相关方面的研究学者推测这或许是电子束或 γ 射线辐照产生的抗氧化效应引起的^[38].而经 γ 射线辐照后鲜湿面变黄可能是碳、氮、氧等原子的价态发生改变及鲜湿面本身存在的导致褐变的酶等因素共同作用导致的结果,关于该方面的机理还需要进行更加深入的研究^[39].

迄今为止,食品辐照技术已被五十多个国家作为六十多种食品的卫生和植物检疫加工方法.由于辐照过程不涉及食品温度的升高,所以与其他加工方法(例如加热)相比,辐照处理并不会减弱食品的风味和香气.并且辐照技术在延长鲜湿面保质期方面较传统的热处理技术更优.更有研究表明,当辐照剂量合适时,电子束辐照能够有效改善生湿面条的蒸煮特性和质构特性,保持生鲜面的良好品质.

3 臭氧处理

臭氧具有强氧化性,半衰期为 17~23 min,在常温下可被分解成 O_2 ^[40].自 1997 年以来其就被美国环境保护局(USEPA)普遍认为是安全的,并得到了美国食品和药物管理局(FDA)的批准,可作为食品添加剂来使用^[41].其通常以气态或溶解于水中的形式应用于食品工业,以确保食品的安全性、新鲜度和储存稳定性(作用机理如图 4 所示).其已被应用于面粉、鲜湿面条中,用于抑制微生物、延长货架期^[42].并且近年来,国内外大量研究了臭氧在粮食加工和产品配方方面的应用,这些新的结果不仅极大地扩展了我们对臭氧与食品成分相互

作用的理解,并使得该技术在食品工业中的应用被进一步夯实^[43].

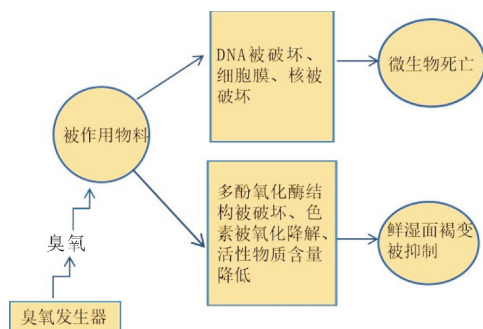


图 4 臭氧处理技术作用机理

相关研究证明,臭氧能有效改善谷物加工贮藏中面粉的品质,并且能够在一定程度上抑制鲜湿面褐变的发生.闵照永等^[44]用臭氧均匀处理面粉 0~30 min 后,发现所制得面条的总色度值随着处理时间的延长基本呈增加趋势,未经处理的面粉制得的面条 L^* 值(亮度值)为 80.40,而经臭氧处理 30 min 的面粉制得的面条 L^* 值为 85.33.分别将未经臭氧处理和处理的的面粉所制得的鲜湿面存放 72 h 后发现,处理组制得的面条的 L^* 值为 78,远高于未经臭氧处理所制得的面条 L^* 值 72.Li 等^[45]研究发现,未经臭氧处理的小麦粉制得的鲜湿面片的亮度值为 79.45,而小麦粉经臭氧处理 30 min、60 min 后,制得的鲜湿面片的亮值分别为 84.09 和 84.38.而且在储藏过程中,未经臭氧处理的小麦粉制得的鲜湿面片 L^* 值迅速下降,48 h 后为 59.06,但经但经臭氧处理 30 min、60 min 后,储存 48 h 后,鲜湿面片的 L^* 值分别为 69.12 和 71.42.说明臭氧处理面粉,不仅能够提高鲜湿面的亮度值,而且能够减小其在储存过程中的褐变程度.

经臭氧处理,鲜湿面的褐变问题能被抑制^[46].一方面是因为多酚氧化酶被强氧化剂臭氧氧化后变性失活使得鲜湿面的酶促褐变反应速率极大地降低,从而改善了鲜湿面色泽;另一方面可能是由于面粉中类胡萝卜素等色素类物质经臭氧氧化后降解,含量减少,使得面粉亮度增大,从而赋予鲜湿面以绝大多数消费者所喜爱的洁白光亮的外观^[47].另有相关文献^[48]表明,经用臭氧水真空和面制得的半干荞麦面条,随着水中臭氧浓度的增

加,荞麦面条中的总黄酮和多酚含量显著降低,这可能是由于臭氧的强氧化性,导致酚类、总黄酮等生物活性化合物的流失,而酚类物质作为酶促褐变反应发生的三个必需条件之一,通过消减底物浓度的途径来达到抑制酶促褐变反应的目的。

近年来,臭氧技术的应用已得到了深入开发,并且随着臭氧技术的不断发展,其也越来越受到食品工业的重视与青睐。与化学药剂相比,其具有无残留、安全、环保等优势,必将在食品安全应用方面得到长足的高速发展。臭氧不仅能够抑制鲜湿面的褐变,而且还可以显著减少鲜湿面中的菌落总数,

延长其货架期,提高商业价值。当然,在实际应用中臭氧技术也有自己的劣势。目前的研究仍处于初级阶段,工业级的臭氧处理方法、行业应用标准等问题还有待解决^[49]。

表 2 是相关文献报道的微波、辐照、臭氧这三种物理技术抑制鲜湿面褐变的机理、该技术在食品工业应用中的优缺点以及主要应用范围,这三种物理技术各有其优缺点。相比于其他两种技术,无论是从成本上还是从食品工业应用的广度上来看,微波技术均具有较大的优越性。

表 2 微波、辐照、臭氧三种物理处理技术方法的比较

物理处理技术	抑制鲜湿面褐变的相关机理	在食品工业应用中的优点	在食品工业应用中的缺点	在食品工业中的应用
微波	多酚氧化酶的结构被大大破坏,导致其催化活力被消减抑制蛋白质结构变化	加热速率快、效率高 ^[50]	被微波作用的食物物料受热不均 ^[51]	食物物料加热升温、灭菌灭酶等方面 ^[52] 、适用于果蔬、肉制品、粮食制品等 ^[53] 。
辐照	产生抗氧化效应	被辐照作用的食物其营养成分流失少、无污染、残留少、节省能源	并非适合于处理各种食品,且成本较高 ^[54] ,(不适用于除家禽、肉制品、果蔬、香料、粮食作物外的食品 ^[55])	肉制品、降低食品中的兽药残留、水果保鲜等方面 ^[56]
臭氧	经臭氧处理多酚氧化酶的活性显著降低,色素类物质被氧化降解,酚类等生物活性物损失	无残留、使用安全、且环保	成本较高,产率较低,不稳定,短时间内就会降解 ^[57]	新鲜农产品、乳制品、液态食品(如苹果汁)和粮食制品 ^[58-60]

4 其他物理处理技术

目前,国内外报道的关于物理处理技术抑制面条褐变的文献已有许多。除了微波、辐射、臭氧之外,其他物理技术如超声、低温等离子体技术也可以提高鲜湿面的亮度,抑制鲜湿面的褐变。

Niu 等^[61]的研究表明,超声-抗坏血酸联合处理全麦粉,可使得制得鲜湿面得褐变程度降低 48%。其探究后发现多酚氧化酶活性被抑制是鲜湿面褐变程度减少的直接原因;其次,作用底物量游离多酚含量减少也促进了鲜湿面褐变的减小。陈玥^[62]发现,用低温等离子体处理后鲜湿面 L* (亮度值)为 79.04,而未经处理的鲜湿面 L* 值为 78.72,因此低温等离子体技术可在一定程度上提高鲜湿面的亮度,但在储存过程中,经低温等离子体处理的鲜湿面的亮度值却低于未处理的鲜湿面的亮度值。这可能是鲜湿面固有的酶促褐变和非酶褐变以及大气压介质阻挡放电等离子体处理共同作用产生的结果。

5 总结与展望

微波、辐射、臭氧等物理处理技术不仅可以非常有效地提高鲜湿面的亮度值,抑制其在储存过程

中褐变的发生,而且能够使得鲜湿面的货架期被大大延长,保留其最佳风味。这三种物理技术从投入成本和已有研究报道对鲜湿面褐变抑制的效果来看,可行性最高的是微波,臭氧次之,最后是辐射技术。除了这三种物理技术,超声处理,低温等离子体技术均可以有效抑制鲜湿面褐变,但低温等离子体技术对鲜湿面褐变的抑制机制尚不清楚,需进一步深入研究。

在抑制鲜湿面褐变方面未来还有以下三点需要进一步研究:

(1)单一的物理技术在使用时可能会存在一定的缺陷和不足,所以需要多种物理方法复合处理,从而使得鲜湿面的褐变得到更有效的抑制。

(2)筛选合适的包装技术对于抑制鲜湿面褐变也至关重要。

(3)除了从抑制酶促褐变反应的发生来抑制鲜湿面的色泽劣变,从控制非酶褐变反应出发也是一个切入点。但截止目前,从这方面的机理来探究如何抑制或者改善鲜湿面的褐变,国内外相关研究还较少。在未来,随着各种高新技术的快速发展和应用水平的完善,同时从这两个方面出发来改善或者抑制鲜湿面的褐变,对于增长其货架期,促进鲜湿面市场化具有极其广阔的研究以及应用前景。

参考文献

- [1] Huiping Fan, Feng Fu, Yuehua Chen, et al. Effect of NaCl on rheological properties of dough and noodle quality[J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 93: 102-103.
- [2] 姜东辉. 生鲜湿面微生物控制及品质保持研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [3] 孙子钦, 王 燕, 吴卫国, 等. 生湿面保鲜技术研究现状[J]. *食品与机械*, 2019, 35(2): 226-230.
- [4] 梁婷婷, 唐 艳, 丁 捷, 等. 鲜切面条天然褐变抑制剂研究现状[J]. *新农业*, 2017(9): 21-23.
- [5] 王 波, 孟资宽, 康建平, 等. 鲜湿面保鲜技术及护色技术的研究进展[J]. *食品与发酵科技*, 2017, 53(6): 85-89, 110.
- [6] Siah S, Quail K J. Factors affecting Asian wheat noodle color and time-dependent discoloration: A review[J]. *Cereal Chemistry*, 2018, 95: 189-205.
- [7] 席 慧. 鲜湿面护色技术及品质特性的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2017.
- [8] 胡瑞波, 田纪春. 鲜切面条色泽影响因素的研究[J]. *中国粮油学报*, 2004, 19(6): 18-22.
- [9] Demeke T, Morris C F, Campbell K G, et al. Wheat polyphenol oxidase[J]. *Crop Science*, 2001, 41(6): 1 750.
- [10] Fuerst E P, Anderson J V, Morris C F. Delineating the role of poly-phenol oxidase in the darkening of alkaline wheat noodles [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54: 2 378-2 384.
- [11] 史海慧, 谭秀环, 刘静雪. 鲜湿面褐变机制及品质改良研究进展[J]. *粮食加工*, 2018, 43(5): 24-26.
- [12] Brütsch L, Rugiero S, Serrano S S. Targeted inhibition of enzymatic browning in wheat pastry dough[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(46): 12 353-12 360.
- [13] Chandrasekaran S, Ramanathan S, Basak T. Microwave food processing: A review[J]. *Food Research International*, 2013, 52(1): 243-261.
- [14] 王 楠, 侯旭杰. 新型加热技术在食品加工中的应用及其研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(4): 209-215.
- [15] Sharma P, Gujral H S. Effect of sand roasting and microwave cooking on antioxidant activity of barley[J]. *Food Research International*, 2011, 44(1): 235-240.
- [16] 袁添璿, 陆启玉. 物理场对小麦面粉及面条品质的影响[J]. *粮食与油脂*, 2019, 32(7): 19-21.
- [17] 李冉冉, 李洪军, 李少博, 等. 生湿面的保鲜技术及应用研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(4): 250-256.
- [18] 赵 梅, 韩传武, 宋俊男, 等. 微波处理对全麦粉理化性质及全麦鲜湿面品质的影响[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(1): 18-23.
- [19] 余晓宇, 陈 洁, 周 智. 微波处理面粉对面带色泽及面条品质的影响[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(4): 35-41.
- [20] Man Li, Qingjie Sun, Kexue Zhu. Delineating the quality and component changes of whole-wheat flour and storage stability of fresh noodles induced by microwave treatment[J]. *Lwt Food Science & Technology*, 2017, 84: 378-384.
- [21] 王远辉, 陈 洁, 卞 科, 等. 微波-对流热处理灭菌对生鲜湿面保鲜作用研究[J]. *食品工业*, 2016, 37(7): 117-121.
- [22] 张 森, 张楚楚, 彭 晶, 等. 微波处理对全麦粉及全麦生鲜面中 PPO 和微生物的抑制研究[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(3): 7-10, 15.
- [23] Asenstorfer R E, Appelbee M J, Mares D J. Impact of protein on darkening in yellow alkaline noodles[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(7): 4 500-4 507.
- [24] 卢帮贵. 鲜湿面条褐变控制技术研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2012.
- [25] Kexue Zhu, Xin Dai, Xiaona Guo, et al. Retarding effects of organic acids, hydrocolloids and microwave treatment on the discoloration of green tea fresh noodles[J]. *Lwt Food Science & Technology*, 2014, 55(1): 176-182.
- [26] 曹 蒙, 高海燕, 梦梦迪, 等. 鲜湿面条保鲜贮藏技术研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(13): 329-334.
- [27] 代 昕. 绿茶生鲜面的品质调控与保鲜研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [28] Feliciano, Chitho P. High-dose irradiated food: Current progress, applications, and prospects[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2017, 144: 34-36.
- [29] Dieter A E Ehlermann. The early history of food irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 129: 10-12.
- [30] Diehl J F. Food irradiation-past, present and future[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63: 211-215.
- [31] Handayani M, Permawati H. Gamma irradiation technology to preservation of foodstuffs as an effort to maintain quality and acquaint the significant role of nuclear on food production to Indonesia society: A Review[J]. *Energy Procedia*, 2017, 127: 302-309.
- [32] 王辰龙, 吴 翔, 徐宏青. 辐照技术在食品中的应用及研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(8): 23-25.
- [33] 王雨洁. 辐照对食品营养成分的影响[J]. *食品安全导刊*, 2019, (27): 123.
- [34] 耿建暖. 食品辐照技术及其食品中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(15): 109-112.
- [35] 陈彦长, 谭力文. 技术性贸易措施新课题: 辐照食品检测与中国对策[J]. *中国科技论坛*, 2010(11): 129-135.
- [36] Shiqiong Chen, Kexin Jiang, Baosen Cao, et al. Distribu-

- tion of irradiated foods in China[J]. Food Control, 2012, 28(2):237-239.
- [37] 史依沫. 辐照综合保鲜技术对生湿面条货架期及品质的影响[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2018.
- [38] 张春红, 史依沫, 王 丽, 等. γ 射线辐照对生湿面条杀菌效果及品质的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(24):27-32.
- [39] Rajeev R D, Jaiswal A K. Wholesomeness and safety aspects of irradiated foods [J]. Food Chemistry, 2019 (285):363-368.
- [40] 高小燕, 钱建亚. 臭氧对小麦面粉增白的效果及品质的影响[J]. 美食研究, 2015, 32(2):61-64.
- [41] Yipeng Bai, Huiming Zhou. Impact of aqueous ozone mixing on microbiological, quality and physicochemical characteristics of semi-dried buckwheat noodles [J]. Food Chemistry, 2021, 336:127-139.
- [42] Jingwei Hu, Xiaopeng Li, Yuchun Jing, et al. Effect of gaseous ozone treatment on the microbial, physicochemical properties of buckwheat flour and shelf-life extension of fresh noodles[J]. Journal of Cereal Science, 2020, 95: 103-105.
- [43] Zhu Fan. Effect of ozone treatment on the quality of grain products[J]. Food Chemistry, 2018, 264:358-366.
- [44] 闵照永, 于心雨, 王跃强, 等. 乳酸及臭氧对鲜湿面保鲜的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2019(2):22-28.
- [45] Man Li, Kexue Zhu, Biwen Wang, et al. Evaluation the quality characteristics of wheat flour and shelf-life of fresh noodles as affected by ozone treatment[J]. Food Chemistry, 2012, 135(4):2163-2169.
- [46] 李 曼. 生鲜面制品的品质劣变机制及调控研究[D]. 无锡:江南大学, 2014.
- [47] 徐威威, 郑学玲. 臭氧处理对小麦粉色泽影响分析[J]. 粮食与饲料工业, 2008(5):7-9.
- [48] Yiping Bai, Xiaonao Guo, Kexue Zhu, et al. Shelf-life extension of semi-dried buckwheat noodles by the combination of aqueous ozone treatment and modified atmosphere packaging[J]. Food Chemistry, 2017 (237): 553-560.
- [49] 李雪杰, 张 剑, 孟智慧, 等. 臭氧处理对全麦粉储藏特性和品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(9):141-145.
- [50] 张柔佳, 王易芬, 栾东磊. 微波加工过程中食品温度分布规律及其均匀性研究[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(4): 270-278.
- [51] Krystian M Z, Marta M T, Sylwia S S. Effect of continuous flow microwave and conventional heating on the bioactive compounds, colour, enzymes activity, microbial and sensory quality of strawberry purée[J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(9):1864-1876.
- [52] 余 恺, 胡卓炎, 黄智洵, 等. 微波杀菌研究进展及其在食品工业中的应用现状[J]. 食品工业科技, 2005, 26(7): 185-189.
- [53] Qiushan Guo, Dawei Sun, Junhu Cheng, et al. Microwave processing techniques and their recent applications in the food industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 67:236-247.
- [54] 胡碧君. 电子束辐照对小麦理化性质及加工品质的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2011.
- [55] Rick Parker. 食品科学导论[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2007.
- [56] 李 斌, 杨 秦, 肖 洪, 等. 辐照对食品品质的影响及辐照食品的研究进展[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(4):4-6.
- [57] 高 鑫, 梅 俊, 李 博. 臭氧在食品工业中的应用研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2017(2):35-39.
- [58] Tiwari B K, Brennan C S, Curran T, et al. Application of ozone in grain processing[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 51(3):248-255.
- [59] Varga L, Szigeti J. Use of ozone in the dairy industry: A review[J]. International Journal of Dairy Technology, 2016, 69(2):157-168.
- [60] Tzortzakos N, Chrysargyris A. Post harvest ozone application for the preservation of fruits and vegetables[J]. Food Reviews International, 2017, 33:270-315.
- [61] Meng Niu, Gary G Hou, Xiaodan Li, et al. Inhibitory effects of ultrasound combined with ascorbic acid or glutathione on enzymatic darkening of whole-wheat raw noodles[J]. LWT- Food Science and Technology, 2014, 59(2):901-907.
- [62] 陈 玥. 低温等离子体对生鲜湿面表面杀菌研究及装置开发[D]. 天津:天津科技大学, 2017.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0052-06

非酿酒酵母发酵海红果酒的特性研究

杨 辉,王婷婷,赵 敏,苏 文,董腾达,黄莎莎

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:为了开发低度果酒新工艺,本文将非酿酒酵母东方伊萨酵母和柠檬形克勒克酵母分别应用于海红果酒的发酵,研究了它们对 SO₂、酒精、葡萄糖的耐受性,以及两种酵母发酵海红果酒的发酵特性.结果表明:东方伊萨酵母在各方面的耐受性优于柠檬形克勒克酵母;东方伊萨酵母发酵结束时酒精度为 2.72%vol,柠檬形克勒克酵母发酵结束时酒精度为 2.44%vol.两种果酒均可用于低度果酒的酿造.

关键词:东方伊萨酵母;柠檬形克勒克酵母;发酵特性;海红果酒

中图分类号:TS262.7 **文献标志码:**A

Study on the fermentation characteristics of Haihong fruit wine by non-cerevisiae

YANG Hui, WANG Ting-ting, ZHAO Min, SU Wen, DONG Teng-da, HUANG Sha-sha
(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this paper,the non-*Saccharomyces* of *Issatchenkia orientalis* and *Klockera apiculata* were applied to ferment Haihong fruit wine,and a new process for low-alcohol fruit wine has been developed. The fermentation characteristics of two types of non-*Saccharomyces* to Haihong fruit wine,as well as the tolerances to SO₂,alcohol and glucose were studied. The alcohol content of *Issatchenkia orientalis* was 2.72%vol at the end of fermentation,and the final alcohol content of *Klockera apiculata* was 2.44%vol. The results showed that the tolerability of *Issatchenkia orientalis* was superior to that of *Klockera apiculata* in all aspects. Both fruit wines can be used for the production of low alcohol wines.

Key words: *Issatchenkia orientalis*; *Klockera apiculata*; fermentation characteristics; Haihong fruit wine

0 引言

海红果为府谷县地理标志保护性水果,颜色呈鲜红色有轻微的涩味.主要分布在陕西、山西、内蒙

古三省相邻地带,研究表明海红果具有一定的营养价值,其中包含丰富的矿物质、有机钙、多酚类、黄酮类物质等营养物质,经常食用具有抗衰老、预防心脑血管老化、抑制脂肪堆积、减肥和防高血脂症等功

* 收稿日期:2020-08-30
基金项目:陕西省科技厅技术创新引导专项基金项目(2017CG-003)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程、生物工程

效^[1,2]. 海红果含糖 18%左右,酸含量约 11 g/L,是酿果酒的极好原料.

随着人们饮酒安全和健康意识的不断提高,即“高度酒向低度酒转变,蒸馏酒向酿造酒转变,粮食酒向水果酒转变”的饮酒三个转变更加深入人心^[3]. 低度果酒不仅避免了酒精含量的过多摄入带来的危害,还满足了消费者对健康和营养的需求,因此,低度果酒深受消费者的喜爱.

市售海红果酒多由酿酒酵母发酵,虽然酿酒酵母具有耐高温,耐酒精的优点;但是果酒口感寡淡,香味不足,且采用酿酒酵母酿造低度酒,想要达到理想的低酒精度时,终止困难,从而影响了海红果酒的多样性^[4]. 研究发现部分非酿酒酵母在发酵果酒时,可以降低果酒中的酒精含量,改善果酒的口感,丰富酒中的风味物质^[5-8]. 非酿酒酵母主要包括柠檬形克勒克酵母、有孢汉生酵母和东方伊萨酵母等. 其中,柠檬形克勒克酵母能形成更多的酯类物质,如带有香蕉味的乙酸异戊酯和带有玫瑰花香的乙酸苯乙酯^[9-11];柠檬形克勒克酵母和有孢汉生酵母易产生果胶酶,糖苷酶,蛋白酶等,产生的果胶酶可使果酒变澄清, β -葡萄糖苷酶可以提升酒中的香气^[12-14];东方伊萨酵母和有孢汉逊酵母能产生更多的高级醇等物质^[15,16]. 因此将非酿酒酵母应用于海红果酒的酿造中,可以酿造出低酒精度、高品质、风格独特的果酒.

本实验选用两种不同类型的非酿酒酵母:柠檬形克勒克酵母和东方伊萨酵母,分别发酵海红果酒. 在两种非酿酒酵母耐受性的研究基础上,对两种非酿酒酵母发酵海红果酒的发酵特性进行研究,为非酿酒酵母应用于海红果酒奠定基础.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 菌种

东方伊萨酵母 1344(*Issatchenkia orientalis*)、柠檬形克勒克酵母 31232(*klockera apiculata*):中国工业微生物菌种保藏中心,提供方式为冻干粉.

1.1.2 试剂

蛋白胨、琼脂粉、酵母浸粉、葡萄糖,北京奥博星生物技术有限公司;硫酸铜、酒石酸钾钠、氢氧化钠、次甲基蓝(纯度 $\geq 98\%$)、酚酞、无水乙醇,天津市天力化学试剂有限公司;亚硫酸,天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 仪器与设备

pHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学器股份有限

公司;PL-203 电子天平,梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司;SP-756P 紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;WMK-08 恒温培养箱,DSX-280B 蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械厂.

1.3 试验方法

1.3.1 菌种的活化

将两种保藏的酵母冻干粉取少量加入含有 2%葡萄糖的无菌水中,37 °C 恒温水浴复水 25 min;取 2%的菌悬液接种至 YPD 培养基上 28 °C 培养 24 h,稀释涂布于 YPDA 固体培养基上,28 °C 培养 48 h,在 YPDA 固体培养基上选择菌落特征明显的菌株接种于 YPD 液体培养基中,于 150 r/min、28 °C 条件下培养 24 h 制成种子液.

1.3.2 发酵培养基的制备

将海红果浓缩汁稀释 3.5 倍得到的与海红果鲜榨汁糖度相近的果汁,其可溶性固形物为 20 °Brix,总酸为 15.4 g/L,还原糖为 159.46 g/L,pH 3.47.

1.3.3 两种非酿酒酵母对酒精的耐受性考察

将 1.3.1 节中活化好的两种非酿酒酵母种子液分别以 2%的接种量接种于酒精体积分数 0、2%、4%、6%、8%、10%的 YPD 液体培养基中,28 °C 条件下培养 34 h 左右,用蒸馏水调零,测定不同酒精体积分数下的非酿酒酵母的 OD_{630} 值,并重复三次测定,依据不同酒精度下的 OD_{630} 值考察非酿酒酵母的酒精耐受性.

1.3.4 两种非酿酒酵母对 SO₂ 的耐受性考察

将 1.3.1 节中活化好的两种非酿酒酵母种子液分别以 2%的接种量接种于 SO₂ 质量浓度分别为 0、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L 的 YPD 液体培养基中,28 °C 条件下培养 34 h 左右,用蒸馏水调零,测定不同 SO₂ 质量浓度下的 OD_{630} 值. 重复三次检测,依据不同 SO₂ 浓度下的 OD_{630} 值考察非酿酒酵母的二氧化硫耐受性.

1.3.5 两种非酿酒酵母对糖的耐受性考察

将 1.3.1 节中活化好的两种非酿酒酵母种子液分别以 2%的接种量接种于葡萄糖质量浓度分别为 0、50 g/L、100 g/L、150 g/L、200 g/L、250 g/L 的 YPD 液体培养基中,28 °C 条件下培养 34 h 左右,用蒸馏水调零. 测定不同葡萄糖质量浓度下的非酿酒酵母的 OD_{630} 值,重复三次测量,依据不同糖度下的 OD_{630} 值考察非酿酒酵母的糖的耐受性.

1.3.6 发酵性能参数测定

将两种非酿酒酵母分别接种于海红果汁中, 23 ℃培养 8 天, 每隔 24 h 测发酵过程中还原糖, 酒精度, 总酸, 酵母数量并分析其变化情况。

1.3.7 分析方法

(1) 理化指标的测定^[17]

还原糖测定采用斐林试剂法; 总酸测定采用酸碱中和滴定法; 酒精度的测定采用密度瓶法; pH 值采用 pH 计法。

(2) 酵母发酵性能

采用 CO₂ 失重法^[18]。每隔 24 h 称重一次, 计算净质量, 直至发酵结束。

(3) 酵母计数

采用血球计数板计数。

2 结果与讨论

2.1 两种非酿酒酵母对酒精的耐受性

酒精度是低度果酒最重要的控制指标, 酵母的酒精耐受性越高, 得到的果酒酒精度越高。发酵液的 OD 值与酵母浓度或数量成正比。因此, OD₆₃₀ 可用于表征酵母对酒精耐受性, 亦可表示非酿酒酵母对二氧化硫和糖的耐受性。

图 1 是两种非酿酒酵母在不同酒精度下的菌体生长曲线, 结果表明当酒精度 ≥ 4% vol 时, 柠檬形克勒克酵母的生长受到严重抑制, 而东方伊萨酵母的生长影响偏小; 当酒精度 ≥ 8% vol 时, 东方伊萨酵母的生长受到严重抑制, 而柠檬形克勒克酵母几乎停止生长, 逐渐走向衰亡期。

因此, 东方伊萨酵母对酒精的耐受性为 8% vol, 而柠檬形克勒克酵母对酒精的耐受性为 4% vol。基于上述分析, 东方伊萨酵母适于酒精度为 8% vol 的果酒的酿造, 而柠檬形克勒克酵母则适用于更低精度果酒的酿造。

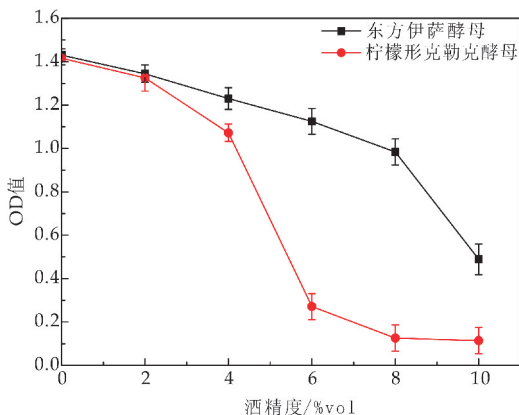


图 1 酒精度对非酿酒酵母生长的影响

2.2 两种非酿酒酵母对 SO₂ 的耐受性

果酒在发酵过程中, 为防止杂菌污染发酵液中会加入 SO₂, 虽然起到抗氧化和护色的作用, 但是也会抑制酵母的生长, 对发酵产生不良影响。图 2 为不同二氧化硫浓度下的非酿酒酵母菌体生长曲线, 发酵液 OD₆₃₀ 值越高表明相应 SO₂ 浓度下, 非酿酒酵母生长受到的拟制作用越小, 结果表明当 SO₂ 质量浓度 < 100 mg/L 时, 两种酵母的生长受到抑制较小, 当 SO₂ 质量浓度 ≥ 100 mg/L 时, 柠檬形克勒克酵母的生长受到严重抑制, 酵母生长量大幅度下降, 东方伊萨酵母的生长也受到一定的抑制, 酵母生长量在逐渐减少。因此, 两种非酿酒酵母发酵果酒时添加的 SO₂ 质量浓度应小于 100 mg/L。

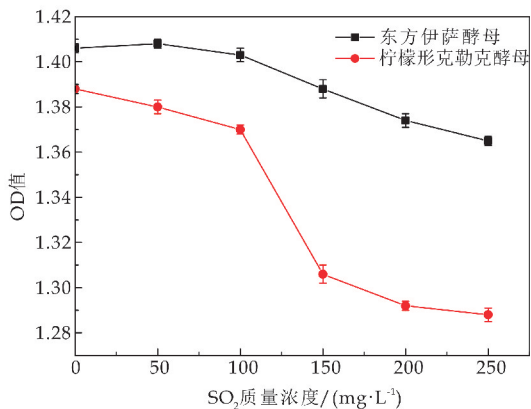


图 2 SO₂ 对非酿酒酵母生长的影响

2.3 两种非酿酒酵母对糖的耐受性

一般来说, 水果中的糖含量为 15 °Brix 左右, 采用留糖发酵生产低度酒, 发酵结束后酒中糖含量在 50 °Brix ~ 100 °Brix, 其口感好, 广受消费者的青睐, 如果酵母对糖的耐受性好, 可以在较大范围调整发酵果汁中糖含量, 可生产出不同糖度的低度果酒, 满足各种不同糖度要求的消费者, 同时提高了销售的灵活性, 因此, 对两种非酿酒酵母的糖耐受性进行了考察。

市场调查发现, 3% vol ~ 8% vol 的果酒广受欢迎, 因而果汁中糖度最高控制在 25 °Brix, 在此条件下可以发酵得到酒精度为 8% vol, 糖度为 124 g/L 的甜型酒, 糖度再高, 其爽口性差。因此, 考察两种非酿酒酵母糖耐受量最高值为 250 g/L。

图 3 给出了不同初始糖度下两种非酿酒酵母的菌体生长曲线。从图中可得知, 在葡萄糖浓度为 250 g/L 范围内两种非酿酒酵母都有较好的耐受性, 说明两种非酿酒酵母均可用于糖度广泛的果酒酿造。

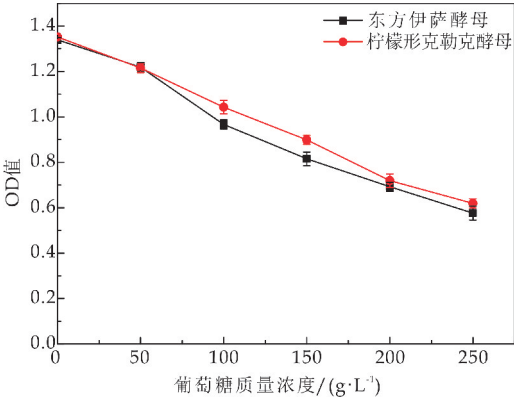


图 3 葡萄糖对非酿酒酵母生长的影响

2.4 发酵性能参数的测定

2.4.1 非酿酒酵母发酵性能的测定

酵母在发酵过程中会产生大量二氧化碳,通过测定酵母发酵过程中二氧化碳的释放量来评价酵母的发酵性能.图 4 给出了发酵过程中二氧化碳释放量与时间的对应关系,反映了酵母菌发酵强度的变化.在发酵过程中,两种非酿酒酵母产生气泡较少,东方伊萨酵母与柠檬形克勒克酵母相比,东方伊萨酵母的发酵速率高于柠檬形克勒克酵母.柠檬形克勒克酵母在第 4 天后逐渐达到稳定状态,可能是因为发酵后期逐渐进入衰亡期;而东方伊萨酵母一直处于上升状态,表明发酵强度大,发酵能力强.

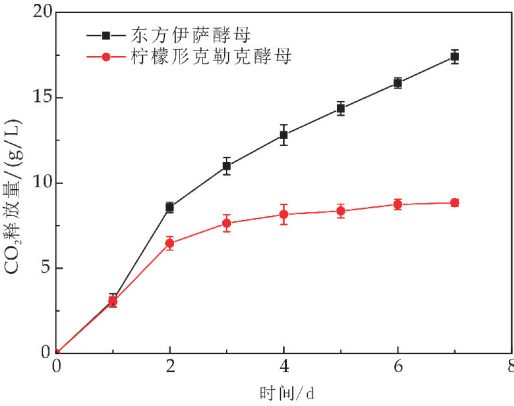


图 4 非酿酒酵母发酵性能

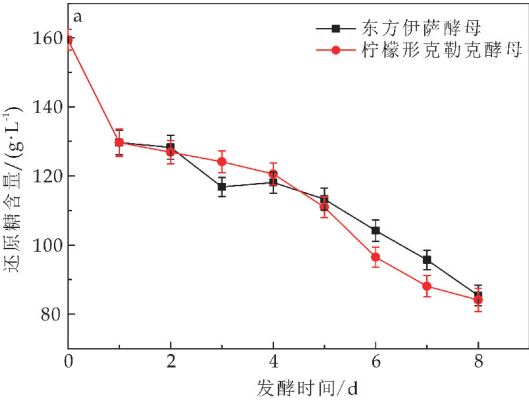
2.4.2 发酵过程中还原糖含量和酒精度的变化

果酒的酒精发酵原理是果汁中含有的糖经过酵母产生的一系列酶的作用,经过复杂的化学变化,产生乙醇和二氧化碳.果汁中的葡萄糖和果糖直接被利用,而多糖经过分解酶和转化酶的作用生成单糖参与酒精发酵.

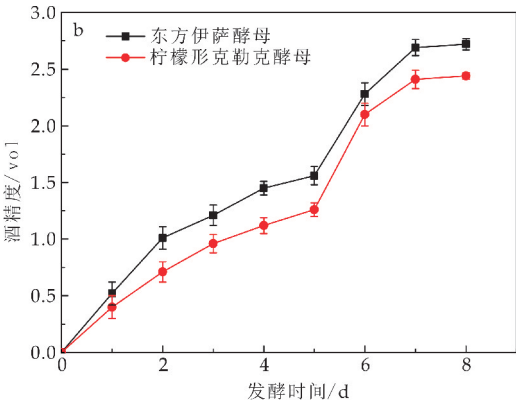
由图 5(a)可以看出,两种酵母发酵海红果酒的还原糖含量随着发酵时间的延长而逐渐降低.东方伊萨酵母发酵的海红果酒从第 2 天开始还原糖含量大幅度降低,在发酵结束后还原糖含量达到 85.4 g/L.柠檬形克勒克酵母发酵的海红果酒从第 4 天开始还原糖含量逐渐下降,发酵结束后达到

84.1 g/L.

由图 5(b)可知,东方伊萨酵母发酵的海红果酒酒精度高于柠檬形克勒克酵母发酵的海红果酒.从第 5 天开始两种酵母发酵的海红果酒酒精度开始大幅度提升,到第 7 天趋于平稳状态.对比海红果酒中的还原糖含量和酒精度变化趋势,第 7 天海红果酒中还原糖含量还在降低但酒精度已达到稳定,由此推断海红果酒在发酵时产生酒精的同时可能产生一些其他物质.发酵结束后两种非酿酒酵母果酒的糖度均在 85 g/L 左右,而酒精度分别为 2.72%vol 和 2.44%vol,因此两种非酿酒酵母均可作为低度果酒的发酵剂.



(a) 还原糖含量的变化



(b) 酒精度的变化

图 5 发酵过程中还原糖含量与酒精度的变化

2.4.3 发酵过程中总酸含量和 pH 的变化

酸是果酒的骨架,缺酸的果酒酒体不丰满,立体感差,而酸度过高则对口感产生不良影响,pH 是果酒质量重要的控制指标之一,一般来讲 pH3~3.5 的酒不仅可有效防止杂菌污染,同时具有很好的稳定性^[19,20].

图 6 分别给出了发酵过程中总滴定酸和 pH 的变化.由图 6(a)可知,非酿酒酵母发酵的海红果酒前期酸度降低,说明非酿酒酵母分解酸的能力大于产酸的能力;在第 2 天和第 4 天开始柠檬形克勒克酵母和东方伊萨酵母发酵的海红果酒总酸分别升高,则是因为该酵母在发酵时产生的二氧化碳较

少,部分二氧化碳溶于发酵液中,产生乙酸等有机酸;在第 3 天和第 6 天后发酵液总酸分别开始下降,说明随着发酵速率逐渐加快,酒精度上升导致酸度降低;在第 6 天和第 7 天后发酵曲线呈现上下波动,是因为非酿酒酵母在发酵过程中产生有机酸的同时也在分解果酒中的有机酸。

由图 6(b)可知,非酿酒酵母发酵的海红果酒发酵前期发酵液中葡萄糖被分解形成丙酮酸,丙酮酸转化成乙酰辅酶 A,进而形成柠檬酸,异柠檬酸等有机酸^[21] 导致 pH 降低;第 3 天后发酵速率加快,酒精度升高,使酒中的有机酸降低,pH 升高;第 5 天后发酵趋于稳定导致 pH 逐渐趋于稳定。

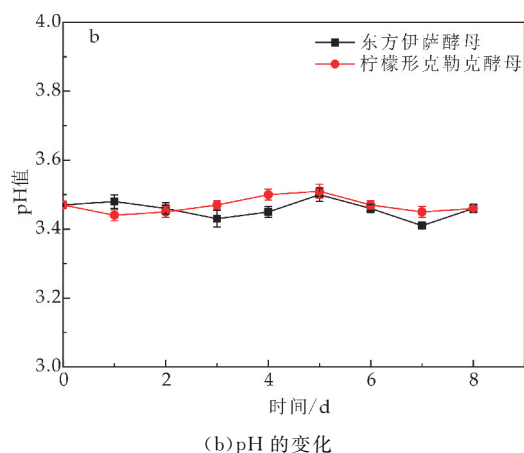
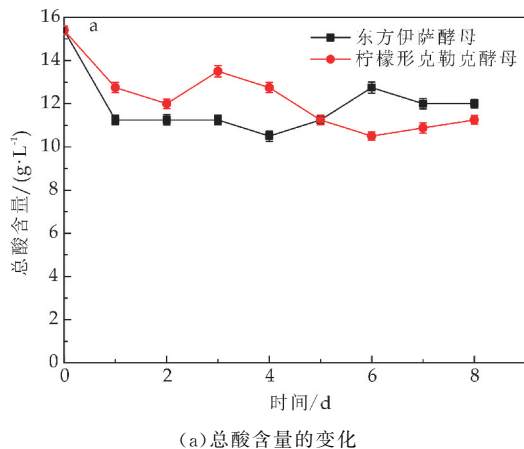


图 6 发酵过程中总酸含量与 pH 的变化

2.4.4 发酵过程中酵母数量的变化

为了进一步验证两种非酿酒酵母对酒精度的耐受性,对海红果低度酒发酵曲线进行了测定,其结果如图 7 所示。

由图 7 可知,海红果酒的酵母数量随着发酵时间的延长而增多。柠檬形克勒克酵母发酵的海红果酒在第 7 天酵母数量达到最大值,酒精度为 2.4% vol,而东方伊萨酵母发酵的海红果酒在第 6 天酵母数量达到最大值,酒精度为 2.28% vol. 说明随着海红果酒酒精度的增长,两种酵母均受到了抑制,从而使酵母数量呈现下降趋势。但是由于东方伊萨酵母酒

精耐受性高于柠檬形克勒克酵母,导致最终东方伊萨酵母发酵的海红果酒产生的酒精度高于柠檬形克勒克酵母。

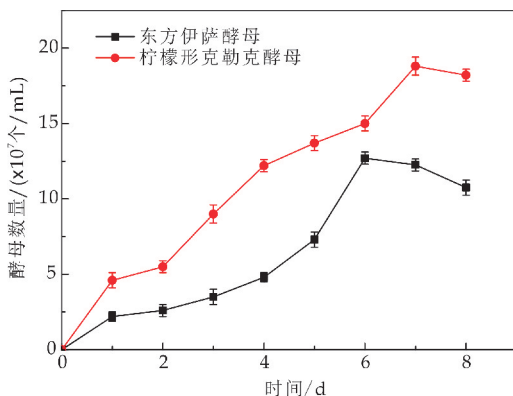


图 7 发酵过程中酵母数量的变化

3 结论

通过对两种非酿酒酵母耐受性及发酵特性的研究,得到以下结论:

东方伊萨酵母在不同酒精度和二氧化硫浓度下的耐受性高于柠檬形克勒克酵母;东方伊萨酵母发酵性能优于柠檬形克勒克酵母;两种非酿酒酵母均适于低度果酒的酿造,东方伊萨酵母发酵酒精度为 2.72% vol,柠檬形克勒克酵母发酵酒精度为 2.44% vol,基于对糖有很好的耐受性,二者均可酿造系列糖度的低度果酒。

综上,两种非酿酒酵母发酵海红果酒时均可酿造出低酒精度的果酒,经感官评价其中柠檬形克勒克酵母发酵的海红果酒比东方伊萨酵母发酵的海红果酒的果香味更浓郁。后期研究可分析检测酒中的香味物质,以此来分析非酿酒酵母提高海红果酒果香味的原因。

参考文献

- [1] 蒲鹏飞,杨 辉,彭任芳,等. 两种酵母发酵海红果酒的相互作用研究[J]. 中国酿造,2017,36(9):69-73.
- [2] 蒲鹏飞. 非酿酒酵母与酿酒酵母的相互作用及其对海红果酒品质的影响[D]. 西安:陕西科技大学,2018.
- [3] 李 希. 低醇桑椹酒发酵工艺及其香气成分研究[D]. 镇江:江苏大学,2017.
- [4] 谭玉岩,郝 宁. 酿酒酵母与非酿酒酵母混合发酵对果酒品质的影响[J]. 食品工业科技,2020,41(8):353-359.
- [5] 王凤梅,马利兵. 非酿酒酵母在发酵过程中的代谢产物对葡萄酒质量的影响[J]. 中国酿造,2016,35(12):12-17.
- [6] 李 旋,亓桂梅,王超萍. 非酿酒酵母在葡萄酒生产中的作用及研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒,2019(1):52-56.
- [7] Ildikó Magyar, Tamás Tóth. Comparative evaluation of some oenological properties in wine strains of *Candida stellata*, *Candida zemplinina*, *Saccharomyces uvarum* and *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Food Microbiology, 2011,

28(1):94-100.

[8] Gonzalez,Ramon,Quirós,et al. Yeast respiration of sugars by non-Saccharomyces yeast species: A promising and barely explored approach to lowering alcohol content of wines[J]. Trends in Food ence & Technology, 2013, 29 (1):55-61.

[9] Canonico Laura,Solomon Mark,Comitini Francesca,et al. Volatile profile of reduced alcohol wines fermented with selected non-Saccharomyces yeasts under different aeration conditions[J]. Pubmed, 2019, 84:103 247-103 255.

[10] 韩姗姗,刘树文,张振文. 发酵过程中添加柠檬形克勒克酵母对葡萄酒的影响研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29 (11):98-102.

[11] 郑淑丹,陈 钢,阙发秀,等. 柠檬形克勒克酵母和酿酒酵母混合发酵对脐橙全果酒风味物质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(12):101-108.

[12] 崔 艳,刘金福. 非酿酒酵母在葡萄酒酿造中应用的研究现状[J]. 中国酿造, 2010, 29(11):13-16.

[13] Margarita García, Braulio Esteve Zarzoso, Juan Mariano Cabellos, et al. Sequential non-saccharomyces and saccharomyces cerevisiae fermentations to reduce the alcohol content in wine[J]. Fermentation, 2020, 6(2):60.

[14] 荆 雄. 柿子酒酿造条件优化及其非酿酒酵母的应用[D]. 西安:陕西科技大学, 2019.

[15] 张文文,翁佩芳,吴祖芳. 东方伊萨酵母和酿酒酵母混合发酵杨梅酒的发酵效率及风味特征分析[J]. 食品科学, 2019, 40(18):144-151.

[16] 原苗苗,赵新节,姜凯凯,等. 3 株非酿酒酵母在模拟葡萄汁中的生长特性与发酵香气[J]. 食品工业科技, 2018, 39 (9):111-118,123.

[17] GB/T 15038-2006. 葡萄酒,果酒通用分析方法[S].

[18] 刘灿珍,董书甲,姜凯凯,等. 5 株非酿酒酵母的耐受性及发酵特性研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(10):42-46.

[19] 杨春哲,冉艳红,黄雪松. 果酒稳定性综述[J]. 中国酿造, 2000, 19(3):9-13.

[20] 沈 颖,刘晓艳,白卫东,等. 果酒中有机酸及其对果酒作用的研究[J]. 中国酿造, 2012, 31(2):29-32.

[21] 王 博. 不同酵母对蓝莓酒中有机酸的影响[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2018.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 38 页)

[13] 李志贤,冯 涛,陈 章,等. 镉胁迫对龙葵镉的吸收积累及生理响应的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(5):328-333.

[14] 胡容平,李欣欣,林立金,等. 混种龙葵对番茄和茄子生理生化特性及镉含量的影响[J]. 中国农学通报, 2019, 35 (26):57-63.

[15] Baker A J M, Brooks R R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution[J]. Ecology and Phytochemistry Biorecovery, 1989(1):81-126.

[16] 葛依立,陈心胜,黄道友,等. 湿地植物水蓼 (*Polygonum hydropiper* L.) 对镉的富集特征及生理响应[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(2):190-200.

[17] 王 涛,郭 智,奥岩松. 镉对龙葵幼苗生长的影响及镉富集特性研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2009, 27(3):200-205.

[18] 胡国涛,杨 兴,陈小米,等. 速生树种竹柳对重金属胁迫的生理响应[J]. 环境科学学报, 2016, 36(10):3 870-3 875.

[19] 孙瑞莲. 镉超积累植物的生态特征及污染耐性机理分析[D]. 沈阳:中国科学院研究生院(沈阳应用生态研究所), 2006.

[20] Liu S L, Yang R J, Ma M D, et al. Effects of exogenous NO on the growth, mineral nutrient content, antioxidant system, and ATP ase activities of *trifolium repens* L. plants under cadmium stress[J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2015, 37(1):1 721-1 723.

[21] Zhang X, Gao B, Xia H. Effect of cadmium on growth, photosynthesis mineral nutrition and metal accumulation of bana grass and vetivergrass[J]. Ecotox Environ Safety, 2014, 106(5):102-108.

[22] 唐秀梅,龚春风,刘 鹏,等. 镉胁迫下龙葵叶中三种抗氧化酶的活性和抗坏血酸含量的变化[J]. 植物生理学报, 2008, 44(6):1 135-1 136.

[23] 曾秀存,许耀熙,王晓琴,等. 镉胁迫对红果龙葵幼苗生理生化的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2008(2):114-116.

[24] Elisa P, Yasutomo H, Nicolas D, et al. Antioxidative responses of three oak species under ozone and water stress conditions[J]. Science of the Total Environment, 2019, 647:390-399.

[25] 刘柿良,杨容子,马明东,等. 土壤镉胁迫对龙葵 (*Solanum nigrum* L.) 幼苗生长及生理特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34 (2):240-247.

[26] Najeeb U, Jilani G, Ali S, et al. Insights into cadmium induced physiological and ultra-structural disorders in *Juncus effusus* L. and its remediation through exogenous citric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 565-574.

[27] He J, Qin J, Long L, et al. Net cadmium flux and accumulation reveal tissue-specific oxidative stress and detoxification in *Populus × canescens* [J]. Physiologia Plantarum, 2011, 143(1):50-63.

[28] Lamhamdi M, Galiou O E, Bakrim A, et al. Effect of lead stress on mineral content and growth of wheat (*Triticum aestivum*) and spinach (*Spinacia oleracea*) seedlings[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2013, 20(1):29-36.

[29] 张玉秀,金 玲,冯珊珊,等. 镉对镉超累积植物龙葵抗氧化酶活性及基因表达的影响[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, 30(1):11-17.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0058-05

一步分光光度法检测肉制品中亚硝酸盐的含量

王盼雪, 孙 妍, 单锦瑞, 周甜甜

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用引入 π -共轭结构的策略,以 2-硫代巴比妥酸为反应物,通过亚硝酸盐-硫醇反应,提高亚硝基的吸光度,建立一种灵敏的亚硝酸盐分光光度检测方法. 研究表明,在 0.1~10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内,反应液的吸光值与亚硝酸钠的浓度具有良好的线性关系,相关系数大于 0.99. 该方法的检出限为 0.02 $\mu\text{g/mL}$,定量限为 0.06 $\mu\text{g/mL}$. 利用该方法对两种市售猪肉火腿中的亚硝酸钠进行了检测,结果显示方法的回收率在 85.0%~94.0%之间,相对标准偏差在 1.8%~3.0%之间,两种产品中亚硝酸盐的含量分别为 5.4 $\mu\text{g/mL}$ 和 4.0 $\mu\text{g/mL}$,符合国家限量标准的要求(低于 30 mg/kg).

关键词:亚硝酸盐; 检测; 分光光度法

中图分类号:TS201.6 **文献标志码:** A

Detection of nitrite in meat products using one-step spectrophotometry

WANG Pan-xue, SUN Yan, SHAN Jin-rui, ZHOU Tian-tian

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

Abstract: In this study a sensitive spectrophotometric method for the determination of nitrite was developed by introducing a π -conjugation structure. 2-thiobarbituric acid was reacted with nitrite through the nitrite-thiol reaction, resulting in significantly enhanced absorbance. The results showed that the absorbance of the reaction mixture and the concentration of sodium nitrate had a good linear relationship in the range of 0.1~10.0 $\mu\text{g/mL}$ with a correlation coefficient of above 0.99. The limit of detection was 0.02 $\mu\text{g/mL}$, and the limit of quantitation was 0.06 $\mu\text{g/mL}$. This method was applied to the detection of sodium nitrite in two different pork hams purchased from the local market. The results showed that the recovery of this method was between 85.0%~94.0%, and the relative standard deviation was between 1.8%~3.0%. The content of nitrite in the two products were 5.4 $\mu\text{g/mL}$ and 4.0 $\mu\text{g/mL}$ respectively, which were below the national limit standard of 30 mg/kg.

Key words: nitrite; detection; spectrophotometry

* 收稿日期:2020-09-06

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2019JQ-429); 陕西科技大学高水平博士科研启动基金项目(2017BJ-51)

作者简介:王盼雪(1988—),女,河北邯郸人,副教授,博士,研究方向:食品安全检测

0 引言

亚硝酸盐是肉制品加工中一种常用的发色剂,同时也具有一定的抑菌作用^[1].亚硝酸盐可以分解产生亚硝基,与肌红蛋白反应,形成鲜红色的亚硝基肌红蛋白,使肉制品呈现良好的色泽.同时,亚硝酸盐可以抑制肉毒梭状芽孢杆菌及多种腐败菌的生长,产生一定的防腐效应^[2].然而,人体摄入过量的亚硝酸盐会对健康产生危害^[3].亚硝酸盐是一种强氧化剂,可以与血液中的血红蛋白结合,使氧合血红蛋白变为高铁血红蛋白,从而失去运输氧气的功能,引起组织缺氧.而且,亚硝酸盐容易与胺结合,生成具有致癌性亚硝胺.

目前,一些国家已经禁止在肉制品中添加亚硝酸盐,大部分国家制定了亚硝酸盐使用量的限量标准.我国国家标准(GB 2760-2014)规定,肉制品中亚硝酸盐的使用量不得超过 0.15 g/kg,西式火腿类制品中最终的残留量不超过 70 mg/kg,肉类罐头中不超过 50 mg/kg,其他肉制品中不得超过 30 mg/kg.然而,亚硝酸盐廉价易得,效果显著,不法商贩在利益的驱使下,违反国家标准法规,在肉制品加工过程中不规范使用亚硝酸盐,给消费者的身体健康造成了威胁.因此,建立一种灵敏的亚硝酸盐检测方法对保障食品安全和民众身体健康具有重要的意义.

目前开发的亚硝酸盐的检测方法包括分光光度法^[4,5]、离子色谱法^[6,7]、高效液相色谱法^[8]、化学发光法^[9,10]、毛细管电泳法^[11]、催化荧光分析法^[12]、电化学方法^[13]等.其中,盐酸萘乙二胺法经济、方便,是亚硝酸盐检测中最常用的分析方法^[14,15].该方法的原理是,在弱酸性条件下,亚硝酸根与对氨基苯磺酸进行重氮化反应,生成的重氮盐再与盐酸萘乙二胺偶合,生成紫红色的化合物,利用该化合物在 538 nm 处的吸光值分析亚硝酸盐的含量.该方法不需要使用大型的仪器设备,检测成本低.然而,该方法分多步进行,操作相对繁琐,且灵敏度低,无法满足实际检测的需求^[16,17].

在酸性条件下,亚硝酸盐可以与硫醇化合物反应,生成 S-亚硝基硫醇,S-亚硝基硫醇的水溶液在 330~350 nm 处有吸收峰^[18,19].然而,烷基亚硝基硫醇的摩尔吸光系数小,吸光值低,检测灵敏度低.Zhang 等人发现,含有共轭结构的化合物的摩尔吸光系数大,吸光值高^[20].因此,本研究选用含有 π -共轭结构的 2-硫代巴比妥酸(TBA)为反应物,在酸性条件下与亚硝酸盐反应,生成吸光值高的 S-亚硝基硫醇化合物(图 1).利用分光光度法测定生成的 S-亚硝基硫醇化合物的吸光值,实现亚硝酸

盐的灵敏检测.并利用该方法检测市售猪肉火腿中亚硝酸钠的含量.研究结果可以为亚硝酸盐的检测提供一种更为灵敏、便捷、环保的分光光度检测方法,具有良好的应用前景.

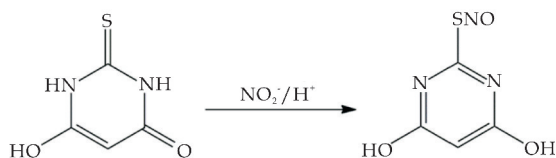


图 1 酸性条件下,2-硫代巴比妥酸与亚硝酸盐反应的化学反应方程式

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

亚硝酸钠(99%)、TBA、三水合亚铁氰化钾,上海阿拉丁生化科技有限公司;硝酸钠、磷酸钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠,天津市大茂化学试剂厂;无水硫酸钠、无水碳酸钾、无水乙酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司;柠檬酸钠、碳酸氢钠、七水合硫酸锌,天津市天力化学试剂有限公司.以上试剂均为分析纯.

1.1.2 主要仪器

FC 全波长酶标仪,赛默飞世尔科技有限公司;XW-80A 旋涡混合器,上海驰唐电子有限公司;KH5200 数控超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司.

1.2 反应条件优化

(1)最适检测波长的确定:10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液与等体积的 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 溶液充分混合,测定反应液在 300~500 nm 间的吸收光谱,确定最适检测波长.

(2)TBA 浓度的影响:10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液与等体积的不同浓度的 TBA 溶液(50、80、100、160、200、300、400、500、1 000 $\mu\text{g/mL}$)充分混合,在最适检测波长下测定 TBA 溶液和反应液吸光度,确定最佳的 TBA 浓度.

(3)最适反应 pH 的选择:10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 水溶液与等体积的 pH 2.6、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、7.6 的 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 溶液反应,在最适检测波长下测定反应液吸光值,确定反应的最适 pH.

(4)最优反应时间的确定:10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液与等体积的 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 溶液室温反应不同时间 0、5 min、10 min、20 min、40 min、80 min、100 min,在最适检测波长下测定反应液吸光值,确定最佳反应时间.

1.3 共存离子干扰

测定反应体系中分别存在浓度为 1 000 倍亚硝酸根浓度的硝酸钠、无水硫酸钠、无水碳酸钠、无水乙酸钠、碳酸氢钠、柠檬酸钠、磷酸钠、磷酸二氢钠时,10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液与等体积的 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 溶液室温反应 20 min 后,测定在最适检测波长处的吸光值. 相同试验条件下,10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液与等体积的 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 的反应液作为阳性对照组. 同时单独测定 100 $\mu\text{g/mL}$ 干扰离子与 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 溶液在相同试验条件下的反应液的吸光值,验证反应的特异性.

1.4 标准曲线

浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.4 $\mu\text{g/mL}$ 、0.8 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、1.6 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、4.0 $\mu\text{g/mL}$ 、8.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 的水溶液与等体积的 200 $\mu\text{g/mL}$ 的 TBA 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液(pH 4.0)溶液充分混合,室温反应 20 min. 测定反应液在最适检测波长下的吸光值,绘制标准曲线. 按照公式(1)和(2)计算该方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ).

$$\text{LOD}=3\text{SD}/k \quad (1)$$

$$\text{LOQ}=10\text{SD}/k \quad (2)$$

式(1)、(2)中:SD 为空白组的标准偏差,k 为标准曲线的斜率.

1.5 实际样品检测

从超市购买两种不同品牌的火腿,分别称取 3×3 份 1.0 g 样品切碎,加入 0.20 μg 、30 μg 亚硝酸钠,和 9 mL 蒸馏水,超声提取 30 min. 加入 1 mL 106 g/L 的亚铁氰化钾,涡旋 30 s,加入 1 mL 53.5 g/L 的硫酸锌,涡旋 30 s. 室温下反应 15 min,滤纸过滤. 取 200 μL 滤液加入等体积 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 室温反应 20 min. 取 200 μL 反应液加入 96 孔板中,测定最适检测波长处的吸光值. 利用建立的标准曲线计算亚硝酸钠的含量. 每份样品平行检测三次. 加标的样品的回收率按照公式(3)计算.

$$\begin{aligned} \text{加标回收率}(\%) &= \frac{\text{加标样品测定值}-\text{样品测定值}}{\text{加标量}} \\ &\times 100\% \end{aligned} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 方法优化

2.1.1 最适检测波长

在 300~500 nm 波长下分别采集 10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液和 200 $\mu\text{g/mL}$ TBA 溶液以及两者等比混合的反应液的吸收光谱(图 2). 从图 2 可以看出,

在测定的波长范围内 NaNO_2 溶液的吸光值接近零, NO_2^- 与 TBA 反应生成的亚硝基硫醇在 338 nm 处的吸光值最大. 同时,在该波长下 TBA 溶液的吸光值几乎为零. 因此,可以选择 338 nm 作为最适检测波长.

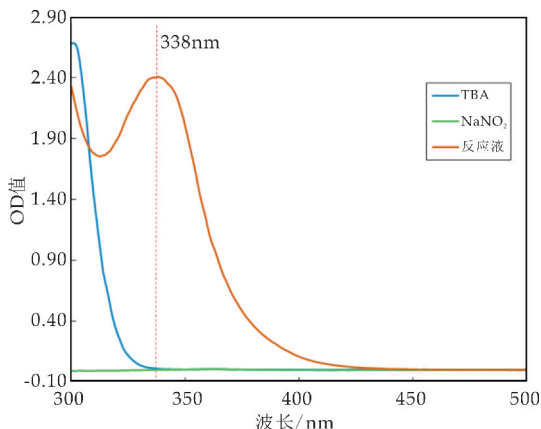


图 2 亚硝酸钠、TBA 及两者的反应液在 300~500 nm 波长下吸收光谱

2.1.2 TBA 浓度的影响

图 3 给出了 10.0 $\mu\text{g/mL}$ NaNO_2 溶液与等体积的不同浓度的 TBA 溶液 (50 $\mu\text{g/mL}$ 、80 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、160 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$ 、300 $\mu\text{g/mL}$ 、400 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$) 反应后的反应液在 338 nm 的吸光值的测定结果. 从图 3 可以看出,当 TBA 的浓度低于 200 $\mu\text{g/mL}$ 时,反应液的吸光值随 TBA 浓度的增加而显著升高 ($P < 0.01$). 当 TBA 的浓度继续增加到 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 时,TBA 溶液的背景吸收显著升高 ($P < 0.01$),反应液的吸光值与 TBA 溶液的背景吸光值同步升高,然而扣除 TBA 溶液的背景吸收后,反应液的吸光值无显著差异 ($P > 0.05$). 该结果表明,200 $\mu\text{g/mL}$ 的 TBA 既可以保证样品中的亚硝酸根反应完全,同时背景的吸收值接近零,不会对检测产生干扰. 因此,测定亚硝酸根的最适 TBA 浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$.

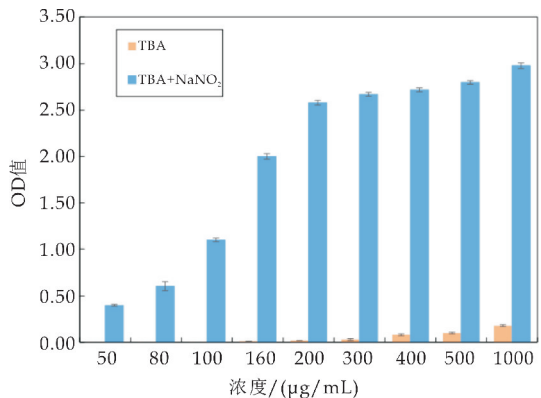


图 3 不同浓度的 TBA 及其与亚硝酸钠反应液的吸光值

2.1.3 最适反应 pH

利用 0.1 mol/L 的柠檬酸和 0.2 mol/L 的磷酸氢二钠配置 pH 为 2.6、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、7.6 的缓冲溶液. 利用以上缓冲液分别配置 200 μg/mL TBA 溶液. 取等体积的 10.0 μg/mL NaNO₂ 水溶液和 TBA 溶液充分混合均匀, 测定混合液在 338 nm 下的吸光度值(图 4). 从图 4 可以看出, 当 pH 从 2.6 升高到 4.0 时, 反应液吸光度值呈增加趋势, 当 pH 继续升高到 6.0 时, 反应液的吸光值随 pH 的升高而下降, pH 值在 6.0~7.6 之间时, 反应液的吸光值几乎为零. 因此, 该方法的最适检测 pH 为 4.0.

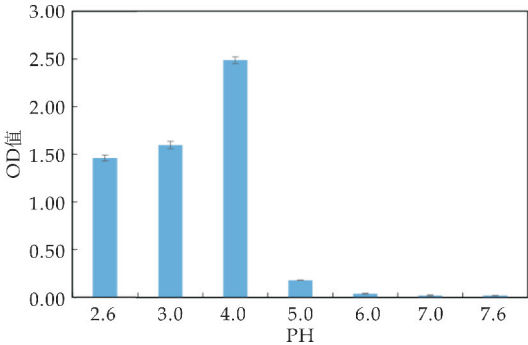


图 4 pH 对亚硝酸钠和 TBA 反应的影响

2.1.4 最优反应时间

为确定最优反应时间, 试验中 10.0 μg/mL NaNO₂ 溶液和等体积的 200 μg/mL TBA 溶液分别在室温条件下反应了 0、5 min、10 min、20 min、40 min、80 min、100 min. 反应结束后, 测定了反应液在 338 nm 处的吸光值(图 5). 由图 5 可知, 反应时间在 0~20 min 时, 反应液的吸光值迅速增长, 反应时间在 20~100 min 时, 反应液的吸光值趋于平稳. 因此, 可以选择 20 min 做为最优反应时间.

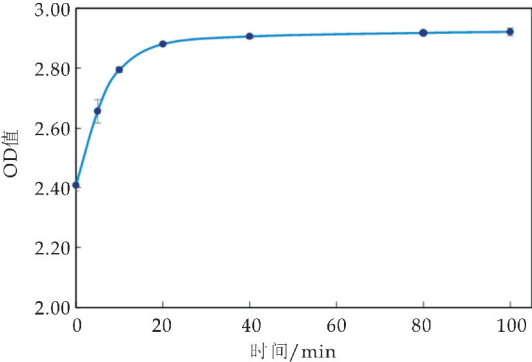


图 5 反应不同时间的亚硝酸钠和 TBA 的反应液在 338 nm 处的吸光值

2.2 常见阴离子的影响

在 pH4.0 的条件下, 测定反应体系中分别存在浓度为 1 000 倍亚硝酸根浓度的硝酸根、硫酸根、碳酸根、碳酸氢根、氯离子、磷酸根、磷酸二氢

根、柠檬酸根、醋酸根时, 10.0 μg/mL NaNO₂ 溶液与等体积的 200 μg/mL TBA 溶液室温反应 20 min 后的吸光值(图 6). 图 6 中误差线为测定值的 3%. 从图 6 可以看出, 在检测误差不超过 3% 的条件下, 测定的阴离子对亚硝酸根检测几乎无干扰. 表明该方法对亚硝酸盐检测的特异性好. 而且, 单独测定其他离子与 TBA 的反应液的吸光值发现, 反应液吸光值很低(图 7), 说明该反应对亚硝酸根具有较高的专一性.

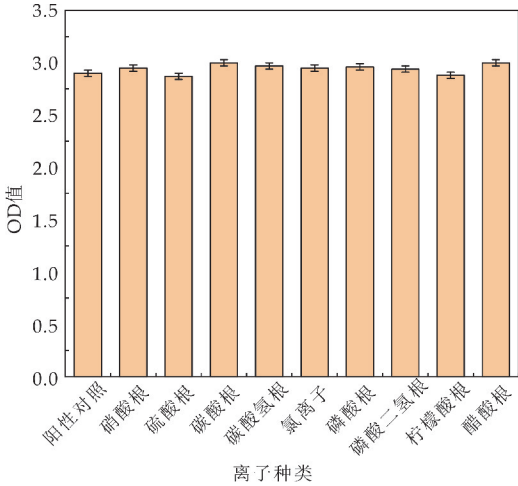


图 6 常见阴离子对亚硝酸根和 TBA 反应的影响

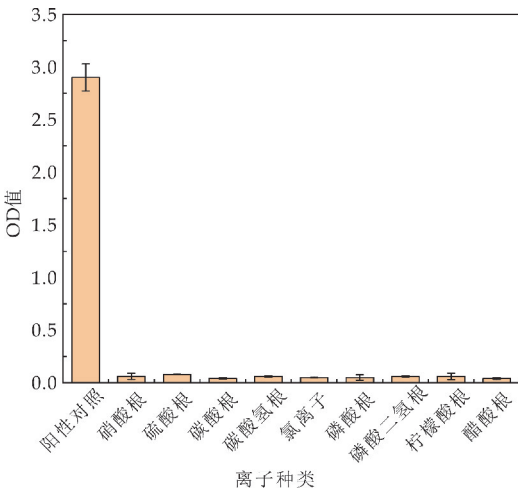


图 7 亚硝酸根和 TBA 反应的特异性验证

2.3 标准曲线

测定浓度为 0.1~10.0 μg/mL NaNO₂ 标准溶液与 200 μg/mL TBA 溶液反应后的反应液在 338 nm 处的吸光值. 以 NaNO₂ 的浓度为横坐标, 反应液吸光度值为纵坐标, 可拟合得到线性方程 $y=0.2947x+0.0832$, $R^2=0.9982$ (图 8). 该结果表明本研究建立的亚硝酸盐检测方法的线性范围比常用的盐酸萘乙二胺方法宽^[4], 使用更方便. 按照公式(1)和(2)分别计算该方法的 LOD 为 0.02 μg/mL, LOQ 为 0.06 μg/mL.

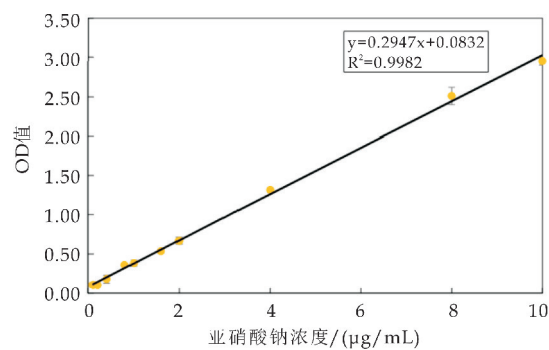


图 8 亚硝酸钠检测的标准曲线

2.4 实际样品检测

本试验检测的肉制品为市售的两种不同品牌的火腿样品。测定结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,该方法的检测结果与国标方法的检测结果具有较高的一致性。利用该方法检测的样品 1 中亚硝酸钠的含量为 5.4 $\mu\text{g/mL}$,样品 2 中亚硝酸钠含量为 4.0 $\mu\text{g/mL}$ 。两种样品中亚硝酸根含量均小于 30 mg/kg ,符合国家标准中对火腿类制品亚硝酸根含量的规定。加标回收试验结果显示该方法的回收率为 85.0%~94.0%,RSD 为 1.8%~3.0%,表明该方法的准确性和精密度良好,可以作为一种亚硝酸盐检测的新方法。

表 1 两种市售猪肉火腿中亚硝酸钠的检测结果 ($n=3$)

样品	加标量 /($\mu\text{g/mL}$)	国标方法测 定量 /($\mu\text{g/mL}$)	本方法测 定量 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%	RSD /%
1	0	5.3	5.4	—	2.2
	20	—	24.0	93.0	2.6
	30	—	30.9	85.0	1.4
2	0	4.1	4.0	—	2.5
	20	—	22.8	94.0	3.0
	30	—	31.5	91.3	1.8

3 结论

本研究以 TBA 为反应物,通过亚硝酸根-硫醇反应,向亚硝酸根中引入共轭结构,提高亚硝基的紫外吸收值,从而建立了一种灵敏的亚硝酸盐的分光光度检测方法。利用该方法检测亚硝酸盐的最适波长为 338 nm,最适 pH 4.0,反应时间为 20 min,线性范围为 0.1~10.0 $\mu\text{g/mL}$,相关系数大于 0.99,检出限和定量限分别为 0.02 $\mu\text{g/mL}$,和 0.06 $\mu\text{g/mL}$ 。利用该方法检测肉制品中亚硝酸盐的加标回收率为 85.0%~94.0%,RSD 为 1.8%~3.0%。该方法回收率高,准确性好,灵敏度高,操作简便,可以作为肉制品及其他食品中亚硝酸盐检测的一种新方法。

参考文献

业,2015(10):54-57.

[2] Majou D,Christieans S. Mechanisms of the bactericidal effects of nitrate and nitrite in cured meats[J]. Meat Sci, 2018,145:273-284.

[3] 马鹏飞,马林,孙君社,等.减少食品中亚硝酸盐危害的研究进展[J].食品科学,2005,26(S1):170-172.

[4] 陈剑杰.分光光度法测定火腿中亚硝酸盐的含量[J].畜牧与饲料科学,2010,31(1):64,69.

[5] 卞玲娟,何浩.改进分光光度法测定食品中的亚硝酸盐含量[J].食品安全质量检测学报,2017,8(4):1490-1493.

[6] 王硕,刘广福,孙蕊,等.离子色谱法测定肉制品中的硝酸盐和亚硝酸盐[J].食品科技,2014,39(2):302-305.

[7] McMullen S E,Casanova J A,Gross L K,et al. Ion chromatographic determination of nitrate and nitrite in vegetable and fruit baby foods[J]. J. Aoac. Int.,2005,88(6):1793-1796.

[8] 鲁奇林,王娜,冯叙桥,等.大白菜贮藏过程中硝酸盐和亚硝酸盐含量变化分析[J].食品科学,2014,35(18):151-155.

[9] 李健,黎晨晨,刘宁,等.化学发光法测定风干肠中的亚硝酸盐[J].食品科学,2009,30(20):365-368.

[10] Walter Fiddler,Robert C Doerr,Robert A Gates,et al. Comparison of chemiluminescent and AOAC methods for determining nitrite in commercial cured meat products [J]. J. Assoc. Off. Anal. Chem.,1984,67(3):525-528.

[11] 李秀明,马偏珍. HPCE 法同时检测果蔬及肉制品中硝酸盐和亚硝酸盐含量[J].食品科学,2018,39(12):301-307.

[12] Yingnan Liu,Hanyue Xue,Jinghan Liu,et al. Carbon quantum dot-based fluorometric nitrite assay by exploiting the oxidation of iron(II) to iron(III) [J]. Microchim. Acta,2018,185(2):1291-1297.

[13] 郭昌山,展海军.电化学分析法测定食品中亚硝酸根的研究进展[J].食品研究与开发,2007,28(3):160-163.

[14] 刘辉,田亚红,劳旺梅,等.盐酸萘乙二胺比色法测定腌制食品中亚硝酸盐的含量[J].中国酿造,2010(6):157-160.

[15] 王惠琴,鲁迪,林太凤,等.盐酸萘乙二胺分光光度法测定肉制品中的亚硝酸盐[J].食品研究与开发,2009,30(5):119-121.

[16] 杜红霞,贺稚非,李洪军.食品中亚硝酸盐检测技术研究进展[J].肉类研究,2006(1):41-45.

[17] 赵静,王娜,冯叙桥,等.蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐检测方法的研究进展[J].食品科学,2014,35(8):42-49.

[18] Taiming Liu,Meijuan Zhang,Miichael H Terry,et al. Nitrite potentiates the vasodilatory signaling of S-nitrosothiols[J]. Nitric Oxide-Biol Ch,2018(75):60-69.

[19] Gerson F. Duarte Junior, Abdulghani Ismail, Sophie Griveau,et al. Integrated microfluidic device for the separation,decomposition and detection of low molecular weight S-nitrosothiols[J]. Analyst,2018,144(1):180-185.

[20] Lijuan Zhang,Xiaoxia Wu,Zhiqin Yuan,et al. π -Conjugated thiolate amplified spectrophotometry nitrite assay with improved sensitivity and accuracy[J]. Chem. Commun.,2018,54(86):12178-12181.

【责任编辑:蒋亚儒】

[1] 张毅峰.亚硝酸盐在肉制品中的应用及趋势[J].肉类工

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0063-07

模拟高渗条件对茯茶中“金花菌” 生长特性的影响

杨 苗¹, 张羽欣¹, 汪梦雯¹, 李康杰¹, 胡 歆², 夏 飞¹, 秦俊哲^{1*}

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 国家林业和草原局 茯茶工程技术研究中心, 陕西 咸阳 712000)

摘 要:茯砖茶发源于泾阳,古法制作具有“非泾阳之水而不能制”之说. 泾阳地下水中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度高于其他内陆河流域. 为探究“金花菌”对水中较高离子浓度的适应,及其在茯砖茶生产中稳定生长的机制. 从泾阳茯砖茶中分离出若干“金花菌”,并选取其中 2 株代表性菌株进行鉴定;进而探讨不同浓度阳离子和高糖模拟高渗环境对“金花菌”生长特性的影响. 结果表明:茯砖茶中分离出两株“金花菌”F-2 和 J-2 分别与 *Aspergillus intermedius* 和肋状散囊菌 (*Aspergillus costiforme*) 具有高度相似性. 2 株“金花菌”能够在 22.5% 的 NaCl 和 10.5% 的 CaCl_2 和 MgCl_2 培养基上生长,且 MgCl_2 的添加对“金花菌”的生长具有明显促进作用.“金花菌”能够耐受 70% 蔗糖浓度,在高糖、高盐模拟的高渗条件下,“金花菌”气生菌丝生长旺盛,产生灰绿色分生孢子头,进行无性生殖.“金花菌”极可能通过选择生殖方式对抗高渗胁迫,其有性生殖产生的子囊果结构更能抵抗不利环境. 对于揭示茯砖茶中“金花菌”生长机理具有重要作用,为进一步促进“发花”效果及提高茯砖茶品质奠定了坚实基础.

关键词:“金花菌”; 高渗条件; 显微结构; 生长特性

中图分类号:Q939. 97 **文献标志码:** A

Effect of simulated hypertonic conditions on the growth characteristics of "Jinhua fungus" in fubrick tea

YANG Miao¹, ZHANG Yu-xin¹, WANG Meng-wen¹, LI Kang-jie¹,
HU Xin², XIA Fei¹, QIN Jun-zhe^{1*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, 710021, China; 2. Fu brick Tea Engineering Technology Research Center, State Forestry and Grassland Bureau, Xianyang 712000, China)

Abstract: Fubrick tea originated from Jingyang, Shaanxi. There is an old saying "It can't be produced without the water of Jingyang". The investigation found that the concentrations of Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in Jingyang groundwater are higher than other inland river basins. In order to reveal the adaptation mechanism of "Jinhua fungus" to higher ion concentration and which can stably exist in the production of Fubrick tea. In this study, several strains of "Jin-

* 收稿日期:2020-09-09
基金项目:国家自然科学基金项目(31801513); 陕西省科技厅自然科学基金面上项目(2018JM3003); 陕西省创新人才推进计划项目(2018TD-019); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202010708076)
作者简介:杨 苗(1994—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:食品微生物
通讯作者:秦俊哲(1958—),男,陕西泾阳人,教授级高级工程师,研究方向:茯砖茶加工工艺开发,qinjz@sust.edu.cn

hua fungus" isolated from Jingyang Fubrick tea and two representative strains were selected for identification. The effects of different concentrations of cation on the growth of "Jinhua fungus", as well as growth characteristics of "Jinhua Fungus" in simulate hyperosmotic environment were further explored. The results showed that strain F-2 and strain J-2 isolated from Fubrick tea were highly similar to *Aspergillus intermedius* and *Aspergillus costiforme*, 2 strains of "Jinhua fungus" could grow on the medium supplemented with 22.5% NaCl and 10.5% CaCl_2 and MgCl_2 . The addition of MgCl_2 can obviously promote the growth of "Jinhua fungus", and "Jinhua fungus" could tolerate 70% sucrose, under high-sugar or high-salt high-osmotic conditions, the aureus mycelium grows vigorously and produces gray-green conidia for asexual reproduction. "Jinhua fungus" could resist stress by choosing reproductive methods, and its ascomycete structure was more conducive to resisting external adversity. This study has an important role in revealing the growth mechanism of "Jinhua fungus" in Fubrick tea, and lays a solid foundation for further promoting the "fungi growing" effect and improving the quality of Fubrick tea.

Key words: Jinhua fungus; hyperosmotic pressure; microstructure; growth characteristics

0 引言

茯砖茶发源于泾阳,属于六大茶类中的黑茶^[1],其主要区别于其他黑茶的特征就是茶砖内部长有“金花”,“金花”是由散囊菌属产生的闭囊壳^[2].茯砖茶能够消食解腻,深受大众喜爱.古时流传有“非泾阳之水不能制茯茶”之说.茯砖茶生产的关键在于其“发花”工艺,“金花菌”对于茯砖茶品质形成起着至关重要的作用^[3-6].“金花菌”能够降低原料茶的苦涩味,增加其醇和感^[7,8],并且能够产生水溶性色素以及多种香气成分^[9-12],以形成茯砖茶独有的风味,并促进其品质的形成.目前研究表明,温度、湿度是控制“发花”的最主要因素;但是关于水质如何影响“金花菌”的生长,进而影响茯砖茶的品质,还尚未有结论.调研证实,泾阳地区地下水以微咸水为主,泾河流域地下水中阳离子浓度最高的为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,平均浓度高于黄河及长江等内陆河流域及全球河流^[13,14],且生产企业多以地下水加工茯砖茶.水中的这些离子对“金花菌”生长有何影响,其机制还尚不明确.

为探究“金花菌”对于高渗培养条件的生长适应,本研究从茯砖茶中分离“金花菌”,并采用形态学结合分子生物学技术进行鉴定.选择典型的 2 株“金花菌”对其在蔗糖和 NaCl 模拟高渗条件的下的生长特性进行研究.本研究对于揭示“金花菌”适应较高盐度的生长机制,为进一步明确茯砖茶品质形成的作用机理,提高茯砖茶品质奠定坚实基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料及菌种

茯砖茶,购自泾阳茯茶镇.

1.1.2 主要试剂和培养基

蔗糖、葡萄糖、氯化钠、氯化镁、氯化钙,以上试剂均为分析纯,购于天津市红岩化学试剂厂;琼脂粉、蛋白胨为生化试剂,产自北京奥博星生物技术有限公司;真菌基因组提取试剂盒(天根生化科技有限公司).

PDA 培养基:马铃薯 200 g 煮沸过滤去渣,葡萄糖 2 g,琼脂 20 g,蒸馏水 1 000 mL,自然 pH.

CZG 培养基:蔗糖 20 g,氯化钠 23 g,磷酸氢二钾 1 g,硝酸氨 3 g,硫酸镁 0.5 g,琼脂 20 g.

1.1.3 主要仪器

立式压力蒸汽灭菌器(LS-C50L,江阴滨江医疗设备厂);台式扫描电镜(Phenomenon Pro,复纳科学仪器有限公司);凝胶成像仪(FR-1000,上海复日科技有限公司);PCR 仪(T100, Bio-Rad);离心机(TDL-80-2B,上海安亭科学仪器厂);霉菌培养箱(MJX-150-II,北京科伟永兴仪器有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 “金花菌”的鉴定

(1) 平板形态观察

将分离出的“金花菌”单点接种于不同培养基平板,在 28 ℃ 下培养 4 d,对其平板单菌落形态进行观察.

(2) 电镜下“金花菌”形态观察

制样方法:样品台上粘贴导电胶,挑取“金花菌”至导电胶上,室温下放置 24 h,使其干燥后进

行观察。

(3)转录组间隔区(Internal Transcribed Spacer,ITS)序列分析

无菌条件下刮取单菌落菌丝,加入灭菌后的石英砂进行研磨,使用天根试剂盒提取 DNA. 随后使用通用引物 ITS1 (5'-CTTGGTCATTAGAG-GAAGTAA-3')和 ITS4(5'-TCCTCCGCTTATT-GATATGC-3')进行 ITS 序列扩增^[15]. 反应体系包括上游引物 1 μ L,下游引物 1 μ L,2 \times Taq 预混合 Mix 12.5 μ L,DNA 模板 5 μ L 以及 5.5 μ L 超纯水. 扩增条件为:95 $^{\circ}$ C 预变性 5 min,随后在 94 $^{\circ}$ C 变性 30 s,52 $^{\circ}$ C 退火 30 s,72 $^{\circ}$ C 延伸 45 s 之后,进行 32 个循环的扩增. 循环结束后,72 $^{\circ}$ C 延伸 7 min^[16],PCR 产物经 1.0%琼脂糖凝胶电泳确认片段大小后,交由生工生物工程股份有限公司进行测序分析. 测序结果提交 NCBI 数据库进行比对,并采用 MEGA 5.0 软件绘制系统发育树,选用 Neighbor-Joining 绘图算法,重复迭代 1 000 次^[17].

1.2.2 “金花菌”高渗条件下特性研究

(1)蔗糖含量对“金花菌”生长的影响

以 CZG 培养基为基础,分别添加 20%、70% 蔗糖,观察蔗糖产生的高渗条件对“金花菌”生长的影响。

(2)盐离子对“金花菌”生长的影响

以 40% 蔗糖蛋白胨培养基作为基础,添加 0.5%~22.5% 的 NaCl,将分离出的“金花菌”接种于各盐浓度平板上,同时将从茯砖茶分离出的杂菌黑曲霉及青霉接于各盐浓度平板,观察其生长情况;以 40% 蔗糖蛋白胨培养基作为基础,对比添加 CaCl₂ 和 MgCl₂ 对“金花菌”生长的影响。

(3)高渗条件对“金花菌”的生殖方式的影响

挑取纯化后的“金花菌”菌株,将其单点接于不同培养基平板上,通过插片培养,2 d 后开始在显微镜下观察其形态并拍照。

1.3 统计分析

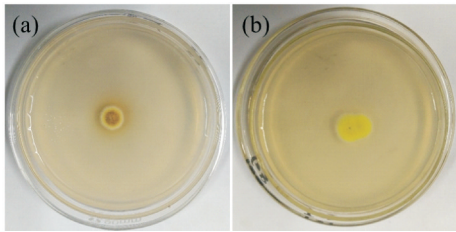
每个试验重复 3 次,方差分析采用 LSD 法进行计算,结果以 Means \pm SD 表示。

2 结果与讨论

2.1 “金花菌”平板菌落形态

从茯砖茶中共分离出 21 株金花菌,选取 2 株平板形态差异较大的“金花菌”F-2 和 J-2 单点接种于 PDA 培养基上,28 $^{\circ}$ C 培养 4 d. 如图 1(a)所示,

菌株 F-2 菌落中心呈深褐色,中心有褐色液滴产生,并且色素渗透至培养基中,菌株外圈菌丝呈白色;菌株 J-2 菌落呈鹅黄色,菌落外圈白色菌丝生长,该菌株不产生色素(如图 1(b)所示)。

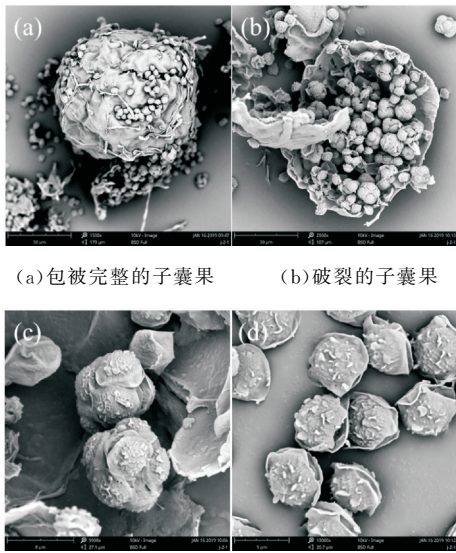


(a)菌株 F-2 (b)菌株 J-2

图 1 “金花菌”在 PDA 平板培养 4d 形态

2.2 “金花菌”的显微形态特征

“金花菌”既能够进行有性生殖也可进行无性生殖. 在“金花菌”有性生殖过程产生子囊果(如图 2(a)所示),子囊果中包含着子囊(如图 2(b)所示),子囊中内含 8 个子囊孢子(如图 2(c)所示). 子囊果外层有着一层外壳包被,在释放孢子时,外壳破裂,释放出其中的子囊,子囊在子囊果中有相应的“座位”,排列紧凑,且不形成挤压,子囊在发育初始阶段外面包被有一层薄膜,待发育成熟后,逐渐撑破外层薄膜,孢子被释放出来,孢子的外层呈坚硬状。



(a)包被完整的子囊果 (b)破裂的子囊果

(c)子囊 (d)子囊孢子

图 2 “金花菌”有性生殖的显微形态

“金花菌”无性生殖产生分生孢子,分生孢子头上分生孢子呈串状排列,分生孢子为中空椭圆形,粗糙具小刺. 分生孢子直接裸露在外,外层无包被(如图 3 所示)。

菌株 F-2 与 J-2 的子囊孢子均呈现凸镜状,凸面具有小疣或褶皱,并且具有赤道(如图 4(b)、(d)所示). 但 F-2 与 J-2 的子囊孢子形态不完全相同,

F-2 的子囊孢子脊较短,不规则,且赤道部分较宽,根据《中国真菌志》及曲霉分类学^[18],认为 F-2 与 *Aspergillus intermedius* 孢子形态极为相似,F-2 可能为 *A. intermedius*. J-2 的赤道沟较深,且凸面上形成网结的肋状凸起,这与肋状散囊菌(*A. costiforme*)的形态特征相似,且其在 PDA、40%蔗糖蛋白胨、40%蔗糖麦芽汁、20%蔗糖 CZG 及 70%蔗糖 CZG 等多种培养基上培养均未见到有色素产生,结合其培养特征^[19],认为 J-2 与肋状散囊菌(*A. costiforme*)具有高度一致性.

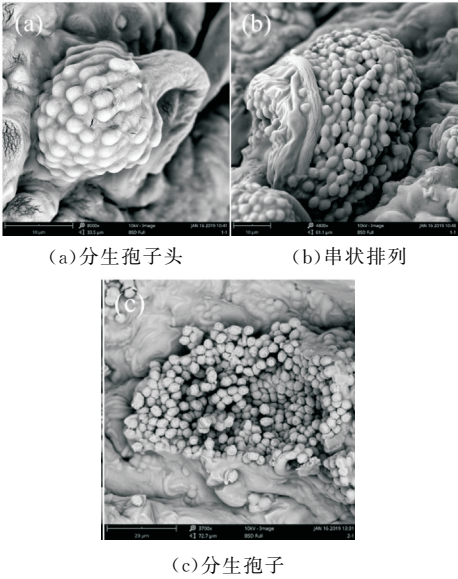


图 3 “金花菌”无性生殖的显微形态

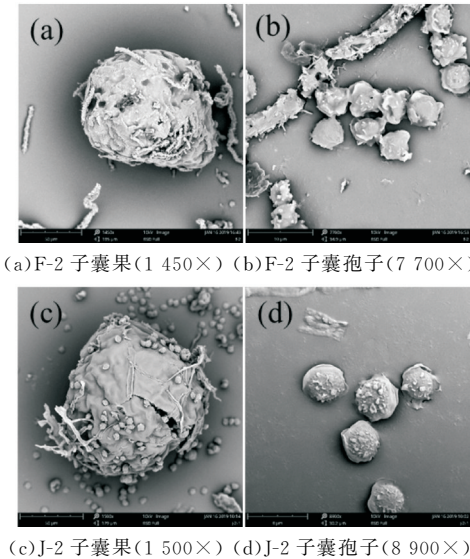


图 4 “金花菌”子囊果和子囊孢子的显微形态

2.3 ITS 序列分析

“金花菌”F-2 和 J-2 与 *Aspergillus* 的多个菌株具非常高的相似度.通过构建系统发育树(如图 5 所示),发现 F-2、J-2 与 *Penicillium*(青霉属),*Talaromyces*(篮状菌属)等分别属于两个簇,与 *Eurotium*

medium, *A. intermedius*, *A. costiformis* 等 9 个菌株属于同一分支中,具有非常高的同源性.

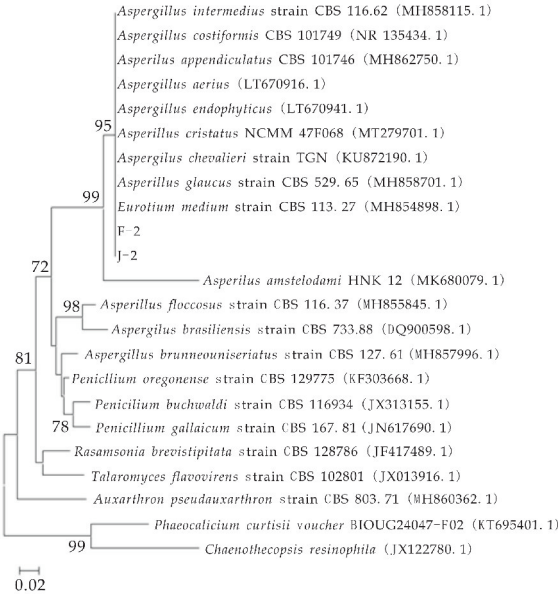


图 5 F-2 及 J-2 的系统发育分析

“金花菌”是以冠突散囊菌为主的散囊菌属真菌,散囊菌属真菌具有高度同源性^[20,21],根据其系统发育分析,菌株 F-2 和 J-2 与 *A. intermedius* 等 9 株菌高度同源性.由于 ITS 的分辨率达不到种水平以下的分类^[21],经过 ITS 序列比对只能将两株“金花菌”鉴定到属.系统发育树中 *E. medium* 与 *A. intermedius* 属于同一分支,这是由于以前对于该属的命名分为有性型和无性型命名,国际青霉菌和曲霉菌委员会(ICPA)为了避免命名混淆,将所有的 *Eurotium* 分类群转移到 *Aspergillus*^[18],这种做法也被广为接受,很多作者倾向于使用 *Aspergillus*^[22].

结合菌株 F-2 和 J-2 的形态特征,F-2 极有可能为 *A. intermedius*,J-2 与肋状散囊菌(*A. costiforme*)的形态特征吻合,具有极高相似度.

2.4 蔗糖模拟高渗条件对“金花菌”生长的影响

两株“金花菌”在 20%蔗糖 CZG 培养基上,气生菌丝生长受限,产生较多子囊果,菌丝包裹子囊果在培养基表面形成米褐色小斑状.随着培养时间延长,菌落中间的斑点逐渐变大,颜色加深,未见有液体渗出.在此培养基上只进行有性生殖,未见有分生孢子出现.F-2 在培养初期菌落颜色呈现浅黄色,当培养至 6 d 时,产生近橄榄褐色色素,渗透到基质中(如图 6(a)、(b)所示);J-2 始终未产生色素,反面为黄色.

采用 70%蔗糖 CZG 培养基模拟高渗条件,研究“金花菌”的生长适应特性.两株“金花菌”在 70%蔗糖 CZG 培养基上较 20%蔗糖 CZG 培养基

上约晚 24 h 萌发. 生长初期, 无色气生菌丝生长, 产生灰绿色分生孢子头, 随后, 产生黄色闭囊壳, 菌落呈现黄色, 菌落边缘仍有灰绿色分生孢子头. 在 70% 蔗糖 CZG 平板上存在有性生殖和无性生殖两种生殖方式. 菌株 F-2 在 20% 蔗糖 CZG 平板上产生色素, 在 70% 蔗糖 CZG 平板上不产生色素; 菌株 J-2 在 70% 蔗糖 CZG 也较 20% 蔗糖 CZG 平板上颜色更浅(如图 6(c)、(d)所示).

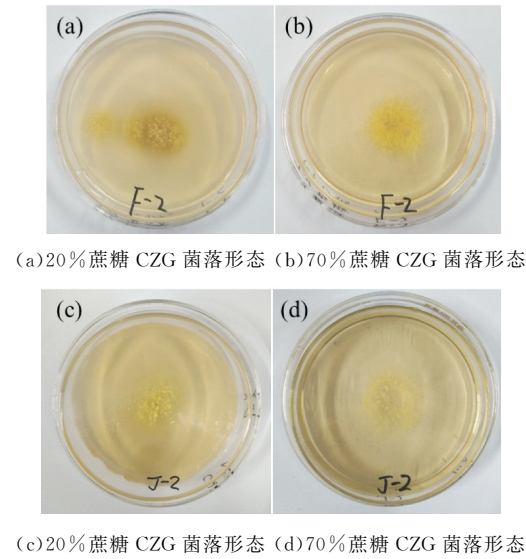


图 6 “金花菌”在不同蔗糖含量 CZG 培养基平板培养 7 d 菌落形态

“金花菌”在添加高浓度蔗糖的 CZG 平板上依然能够生长, 而且长势旺盛, 表明其能够耐受高糖的环境. 有研究者从蔗糖厂的环境及生产的蔗糖成品中均分离出谢瓦散囊菌(*A. chevalieri*), 该种真菌能够耐受高糖条件, 成为蔗糖生产过程中的一种主要污染菌^[23], 因此“金花菌”在添加 70% 蔗糖的培养基中仍然能够生长很好. “金花菌”在大多数情况下进行有性生殖, 但在高糖诱导下产生无性型, 主要是由于有性生殖是对营养限制及环境刺激作出的反应, 而在营养丰富的时候会进行无性生殖^[24].

2.5 盐离子对“金花菌”生长的影响

“金花菌”在 40% 蔗糖蛋白胨培养基上培养 4 天菌落直径约为 3.8 cm. 在添加了 0.5%~22.5% 的 NaCl 的 40% 蔗糖蛋白胨培养基上, “金花菌”均能够生长. “金花菌”在 NaCl 浓度较低的情况下形成较多黄色闭囊壳, 菌落中心呈黄色, 外部边缘为白色绒毛状菌丝, 但是随着 NaCl 浓度的增大, 在萌发后先产生大量茂盛的白色菌丝体, 其菌落呈灰绿色, 随着菌的不断生长, 开始逐渐形成黄色闭囊壳. 在添加 0.5%~15.5% 的 NaCl 培养基中培养 4 天, 菌落直径如表 1 所示.

两株“金花菌”均在添加 4.5% NaCl 的培养基上菌落直径最大, 生长最好, J-2 的菌落直径为 4.53 cm, 而 F-2 的菌落直径达到 4.82 cm. 随着培养基中 NaCl 含量的升高, “金花菌”生长受到抑制, 其菌落直径也随之减小. 虽然高浓度 NaCl 抑制“金花菌”萌发, 但 2 株“金花菌”在高糖高盐培养基上仍能很好生长(如图 7 所示). 与“金花菌”对比, 黑曲霉在添加 0.5%~15.5% NaCl 的平板上可以生长, 但当 NaCl 添加量达到 11.5% 时, 其生长受到抑制, 萌发时间延长. 青霉在含 NaCl 平板中生长受限, 当 NaCl 含量达到 8.5% 时, 菌株未萌发.

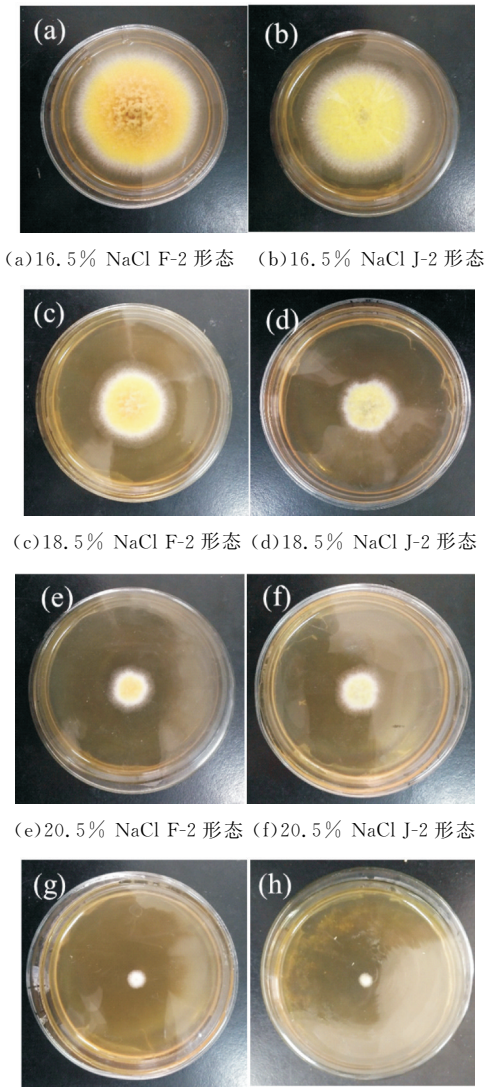


图 7 “金花菌”在含有不同浓度 NaCl 的 40% 蔗糖蛋白胨培养基培养 20 d 的生长形态

“金花菌”能够耐受一定浓度的 CaCl_2 和 MgCl_2 , Mg^{2+} 一定程度上可促进“金花菌”生长, 并且其他研究证实, 镁离子能够促进真菌菌体生长^[25]. 通过对泾阳地表水和地下水中化学成分的分析, Na^+ 和 Mg^{2+} 为主控阳离子. 适量 NaCl 会促

进“金花菌”生长,随着 NaCl 含量的增加,会推迟“金花菌”萌发时间.

表 1 不同 NaCl 浓度 40%蔗糖蛋白胨培养基上 F-2 和 J-2 菌落直径

盐浓度/%	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5
F-2 菌落直径/cm	3.87±0.03 ^c	3.87±0.03 ^c	3.42±0.14 ^e	2.98±0.10 ^g	4.82±0.07 ^a	4.16±0.11 ^b	4.16±0.03 ^b	3.60±0.03 ^d
J-2 菌落直径/cm	3.28±0.03 ^{ef}	3.53±0.03 ^d	3.27±0.07 ^{ef}	2.64±0.03 ⁱ	4.53±0.03 ^a	4.35±0.03 ^b	3.95±0.03 ^c	3.35±0.03 ^e
黑曲霉菌落直径/cm	9.00±0.00 ^a	9.00±0.00 ^a	6.76±0.25 ^b	4.50±0.07 ^c	3.41±0.03 ^e	4.28±0.03 ^d	2.70±0.08 ^f	2.26±0.03 ^g
青霉菌落直径/cm	1.32±0.07 ^a	1.31±0.06 ^a	0.50±0.03 ^d	0.57±0.02 ^d	0.95±0.10 ^b	0.68±0.05 ^c	0.27±0.05 ^e	0.22±0.00 ^e
盐浓度/%	8.5	9.5	10.5	11.5	12.5	13.5	14.5	15.5
F-2 菌落直径/cm	3.46±0.07 ^e	3.14±0.07 ^f	3.63±0.03 ^d	2.75±0.03 ^h	2.49±0.03 ⁱ	2.10±0.03 ^j	1.71±0.07 ^l	1.84±0.07 ^k
J-2 菌落直径/cm	3.20±0.03 ^{fe}	2.83±0.08 ^h	3.33±0.04 ^e	3.14±0.07 ^g	2.49±0.03 ^j	2.23±0.03 ^k	1.18±0.03 ^l	0.47±0.03 ^m
黑曲霉菌落直径/cm	1.74±0.03 ^h	1.41±0.08 ⁱ	1.39±0.02 ⁱ	1.38±0.10 ⁱ	1.09±0.03 ^j	0.74±0.03 ^k	0.52±0.04 ^l	0.43±0.03 ^l
青霉菌落直径/cm	/	/	/	/	/	/	/	/

注:表中方差分析采用 LSD 法进行计算,不同字母表示该数据在 $P<0.05$ 水平上差异具有显著性;/表示未生长

将茯砖茶中分离出的黑曲霉、青霉同“金花菌”同时接于不同浓度 NaCl 含量的平板上,发现当 NaCl 含量达到 8.5%时,青霉不能生长,而当 NaCl 浓度达到 15.5%时,黑曲霉生长已经受到极大抑制,当 NaCl 含量增至 22.5%时,“金花菌”仍然能够生长.一方面高浓度的 NaCl 能够抑制其他杂菌生长,另一方面“金花菌”能够耐受高浓度 NaCl,因此水中高浓度 NaCl 有利于茯砖茶“发花”而不会受到杂菌污染.

2.6 高渗条件对“金花菌”的生殖方式的影响

“金花菌”在高渗培养基上,气生菌丝生长茂盛,随后形成球型顶囊(如图 8(a)所示),在顶囊上长出单层小梗(如图 8(b)所示),逐渐发育,在分生孢子梗上产生分生孢子(如图 8(c)、(d)所示).“金花菌”在 70%蔗糖 CZG 培养基上及在高盐浓度的 40%蔗糖蛋白胨培养基培养的过程中,开始先进行无性生殖,随着培养时间的延长,逐渐进行有性生殖.

“金花菌”在处于胁迫环境时可以通过选择生殖方式以适应环境.“金花菌”常规培养条件下均进行有性生殖.在高盐高糖诱导下,“金花菌”改变生殖方式,进行无性生殖,产生分生孢子,无性生殖是一种较低级的生殖方式.通过观察发现随着 NaCl 含量的升高,“金花菌”产生灰绿色分生孢子头进行无性生殖.有研究发现在平板中添加 3 M 的 NaCl 会使“金花菌”只进行无性生殖^[24],在本研究中,当 NaCl 添加量为 18.5%时,仍然存在有性和无性两种生殖方式,可能是由于选用的培养基不同,营养状态不一致导致.在极端环境时,首先菌丝生长进行营养增殖,选择较为简单的无性繁殖方式产生分生孢子,随后再进行有性生殖,产生子囊孢子.“金花菌”主要进行有性生殖,使其能够耐受逆境.在胁迫环境下,“金花菌”子囊果、子囊对子囊孢子形成重重保护,使其能够耐受较高的渗透压,在条件适宜时又会重新萌发.“金花菌”的子囊孢子结构较分生孢子更稳定,分生孢子在外力作用下发生变形,甚至破裂,而子囊孢子几乎无变化.“金花菌”不仅存在结构优势能够适应逆境,同时存在一些抗逆基因,能够有利于其对抗胁迫,在一些研究中发现谢瓦散囊菌(*A. chevalier*)中分离出 GDH 基因能够有利于水稻耐干旱胁迫^[26].

“金花菌”在茯砖茶的生产过程中是优势菌,具有极强降解能力,但在其他行业中,如制糖工业,烟业中,“金花菌”却是一种污染菌,通过本研究对“金花菌”对各种离子的耐受以及耐高渗特性的揭示,更有利于“金花菌”在茯砖茶生产中的应用及在其他行业中的控制,为工业中有效利用和控制“金花菌”奠定基础.

3 结论

茯砖茶中分离出两株“金花菌”F-2 和 J-2 分别

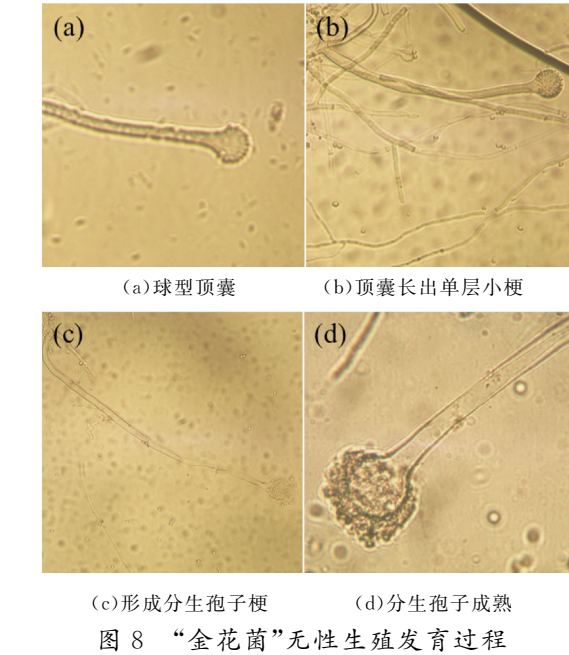


图 8 “金花菌”无性生殖发育过程

与 *Aspergillus intermedius* 和肋状散囊菌 (*Aspergillus costiforme*) 具有高度相似性。2 株“金花菌”能够在 22.5% 的 NaCl 和 10.5% 的 CaCl₂ 和 MgCl₂ 培养基上能够生长,且 MgCl₂ 的添加对“金花菌”的生长具有明显促进作用。“金花菌”能够耐受 70% 蔗糖浓度,在高糖、高盐模拟的高渗条件下,“金花菌”气生菌丝生长旺盛,产生灰绿色分生孢子头,进行无性生殖。“金花菌”极可能通过选择生殖方式对抗高渗胁迫,其有性生殖产生的子囊果结构更能抵抗不利环境。

参考文献

[1] 王增盛,施兆鹏,刘仲华,等.论茯砖茶品质风味形成机理[J].茶叶科学,1991,11(S1):49-55.

[2] 齐祖同,孙曾美.茯砖茶中优势菌种的鉴定[J].菌物学报,1990,9(3):176-179.

[3] 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.

[4] 胡治远,刘素纯,赵运林,等.茯砖茶生产过程中微生物动态变化及优势菌鉴定[J].食品科学,2012,33(19):244-248.

[5] 刘石泉,胡治远,赵运林.用 DGGE 法初步解析茯砖茶渥堆发酵过程中真菌群落的结构[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2014,40(5):494-500.

[6] 赵仁亮,胥伟,吴丹,等.基于 Illumina MiSeq 技术分析不同地域加工的茯砖茶中微生物群落多样性[J].生态学杂志,2017,36(7):1865-1876.

[7] 黄群,陈林杰,李彦坡,等.冠突散囊菌黑茶发酵液对消化酶活性影响的研究[J].微生物学通报,2007,34(5):917-920.

[8] 宛晓春.茶叶生物化学[M].3 版.北京:中国农业出版社,2008:91-95.

[9] 刘作易,秦京.“金花”菌与茯砖茶品质[J].山地农业生物学报,1991,13(1):79-82.

[10] 赵仁亮,吴丹,姜依何,等.不同产地黑毛茶加工的茯砖茶香气成分和品质分析[J].湖南农业大学学报(自科版),2017,43(5):551-555.

[11] 王华夫,李名君,刘仲华,等.茯砖茶在发花过程中的香气变化[J].茶叶科学,1991,11(S1):81-86.

[12] 沈程文,邓岳朝,周跃斌,等.湖南茯砖茶品质特征及其香

气组分研究[J].茶叶科学,2017,37(1):38-48.

[13] 寇永朝.泾河水化学特征及其影响因素分析[D].杨凌:西北农林科技大学,2018.

[14] 谢炳辉.大型灌区地下水水质分析[D].西安:长安大学,2013.

[15] 陈剑山,郑服从.ITS 序列分析在真菌分类鉴定中的应用[J].安徽农业科学,2007,35(13):3785-3786.

[16] Hong-Xia Y, Chun-Yan W, Ming T. Fungal and bacterial communities in the rhizosphere of *Pinus tabulaeformis* related to the restoration of plantations and natural secondary forests in the Loess Plateau, northwest China[J]. The Scientific World Journal, 2013, 34(12):1-12.

[17] Tamura K, Dudley J, Nei M, et al. MEGA4: molecular evolutionary genetics analysis (MEGA) software version 4.0[J]. Molecular Biology and Evolution, 2007, 24(8):1596-1599.

[18] Chen A J, Hubka V, Frisvad J C, et al. Polyphasic taxonomy of *Aspergillus* section *Aspergillus* (formerly *Eurotium*), and its occurrence in indoor environments and food [J]. Studies in Mycology, 2017, 88(C):37-135.

[19] 孔华忠,齐祖同.散囊菌属的两个新种 [J].真菌学报,1995,14(1):10-16,81.

[20] Hubka V, Miroslav Kolařík, Kubatova A, et al. Taxonomic revision of *Eurotium* and transfer of species to *Aspergillus*[J]. Mycologia, 2013, 105(4):912-937.

[21] Peterson S W. *Aspergillus* and *Penicillium* identification using DNA sequences: Barcode or MLST? [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 95(2):339-344.

[22] Asgari B, Zsre R, Zamanizadeh H R, et al. *Aspergillus osmophilus* sp. nov., and a new teleomorph for *A. proliferans* [J]. Mycoscience, 2014, 55(1):53-62.

[23] 李扬.甘蔗糖成品霉菌污染的微生物学分析[D].南宁:广西大学,2013.

[24] Yongyi Ge, Yuchen Wang, YongXiang Liu, et al. Comparative genomic and transcriptomic analyses of the Fuzhuan brick tea-fermentation fungus *Aspergillus cristatus*[J]. Bmc Genomics, 2016, 17(1):428-441.

[25] 韦啟球,刘凡,张世倡,等.多种金属离子对一株双齿相手蟹肠道共生真菌生长代谢影响的研究[J].广东微量元素科学,2012,19(3):16-21.

[26] 吴湘霞.异源表达谢氏散囊菌谷氨酸脱氢酶基因 EcGDH 对水稻抗旱性的影响[D].长沙:湖南大学,2018.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0070-05

玫瑰花颗粒对抑郁小鼠行为学及血清 5-HT 的影响

梁明坤¹, 韦宇婷², 梁杏秋¹, 覃 辉¹, 钟 静^{2*}

(1. 广西中医药大学附属瑞康医院 神经内科, 广西 南宁 530011; 2. 广西中医药大学 基础医学院, 广西 南宁 530001)

摘 要:观察玫瑰花颗粒抗抑郁行为的作用,并初步探讨其治疗抑郁症可能的作用机制.选用健康、雄性成年 ICR 小鼠 60 只,采用 21 d 孤养结合慢性不可预见性温和刺激方法造模;分别在给药 7 d、14 d、28 d 通过体重变化、悬尾实验(TST)、强迫游泳实验(FST)和旷场实验(OFT)观察小鼠抑郁行为,采用 Elisa 法检测血清 5-羟色胺(5-HT)的变化.结果发现,用药前后各组小鼠体重均无明显变化;玫瑰花颗粒高、中剂量组能明显缩短小鼠强迫游泳不动时间;玫瑰花颗粒高剂量组能显著减少小鼠悬尾不动时间;玫瑰花颗粒各剂量组均能明显增加小鼠旷场实验的总运动距离;给药 7 d,玫瑰花颗粒各剂量组均能明显增加小鼠进入中心方格的次数;且玫瑰花各剂量组均能显著升高小鼠血清 5-HT 含量.玫瑰花颗粒可以改善抑郁模型小鼠的行为,且能显著提高小鼠血清中 5-HT 的含量,提示玫瑰花颗粒可能是通过影响 5-HT 水平改善抑郁.

关键词:抑郁症;玫瑰花颗粒;抑郁行为;5-HT

中图分类号:R285 **文献标志码:**A

Effects of Rose Granules on behavior and serum 5-HT in depressed mice

LIANG Ming-kun¹, WEI Yu-ting², LIANG Xing-qiu¹, QIN Hui¹, ZHONG Jing^{2*}

(1. Department of Neurology, Ruikang Hospital Affiliated to Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530011, China; 2. College of Basic Medical, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

Abstract: To observe the antidepressant effect of Rose Granules, and preliminarily explore the possible mechanism of its treatment of depression. In this study, 60 healthy, male adult ICR mice were selected. The 21 days orphan rearing combined with chronic unpredictable mild stimulation was used to create the model; The depressive behavior of mice was observed by weight change, tail suspension test (TST), forced swimming test (FST) and open field test (OFT) on 7 d, 14 d and 28 d, respectively, and the serum serotonin (5-hydroxytryptamine, 5-HT) change. The results showed that there was no significant change in the body weight of mice in each group before and after the medication; the high and medium doses of the rose flower granule group can significantly shorten the time of forced swimming immobility; the

* 收稿日期:2020-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(81960807); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFBA198196); 广西高校引进海外高层次人才“百人计划”项目(桂教人[2016]59 号); 广西中医药大学自然科学研究项目(2016QN026)

作者简介:梁明坤(1983—),男,广西桂平人,主治医师,博士,研究方向:中西医结合防治神经系统疾病

通讯作者:钟 静(1983—),女,广西陆川人,副教授,博士,研究方向:神经系统疾病,zhongjing1212@163.com

high dose of rose flower granule group can significantly reduce the tail suspension of mice Time; each dosage group of rose flower granules can significantly increase the total movement distance of mice in the open field experiment; 7 days of administration, each dosage group of rose flower granules can significantly increase the number of times mice enter the center grid; and each dose of rose flower Both groups can significantly increase the serum 5-HT content of mice. Rose Granules can improve the behavior of depression model mice, and can significantly increase the 5-HT content in the serum of mice, suggesting that Rose Granules may improve depression by affecting the 5-HT level.

Key words:depression; Rose Granules; depressive behavior; 5-HT

0 引言

抑郁症(Depression)又称抑郁障碍,主要临床特征是显著而持久的心境低落,属于心境障碍的主要类型.近年来,抑郁症患病率呈上升趋势,不仅威胁患者的健康,使生活质量下降,而且给家庭和社会造成极大负担,已成为严重的社会和医疗问题^[1].一旦患病将是一个痛苦的过程,每次发作持续至少 2 周以上、长者甚或数年,并且易反复发作,甚至有自杀倾向^[2].

然而,到目前为止,抑郁症的具体病因尚不完全清楚,多因素参与了发病的过程,包括生物、心理与社会环境等方面因素,其中生物学因素涉及了遗传、神经生化、神经内分泌等方面^[3],这就使得抑郁症的研究受到了限制,加上还没有特异性的检查项目,使得很多早期抑郁症患者得不到合理的治疗,西医西药的治疗虽然有一定的疗效,但是副作用大^[4],病情容易反复,有些甚至需要终身服药.因此,很有必要寻找一种更为安全有效的抑郁症治疗方法.

玫瑰花为蔷薇科植物玫瑰的干燥花蕾,其性微温,味甘、微苦,归肝、脾、胃经,具有舒肝解郁、和血调经、开窍化淤、疏肝醒脾等功效^[5].玫瑰花是一种具有较高药用价值和经济价值的药用植物,药用历史悠久,历代草本均有玫瑰花在药用方面的记载^[6].随着医疗模式的转变和人们保健意识的增强,玫瑰花被制成颗粒剂,在心脑血管疾病治疗、肿瘤预防、抗衰老和美容保健方面都有应用^[7,8].

目前,研究玫瑰花对抑郁症的治疗作用及其机理还是很少.研究发现玫瑰花粉具有较理想的抗抑郁活性^[9].玫瑰花颗粒比玫瑰花粉较安全稳定、便携,更适合推广.但玫瑰花颗粒的抗抑郁作用及其可能的作用机制尚不够明确.本研究采用慢性不可预知性温和应激(CUMS)建立小鼠抑郁模型,通过小鼠体重测试、强迫游泳实验、悬尾实验、旷场实验来评价玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠的抗抑郁

作用,同时通过 ELISA 试剂盒检测小鼠血清中 5-HT 的含量表达,初步探讨玫瑰花颗粒抗抑郁的作用机理.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 动物

SPF 级成年雄性 ICR 小鼠,体重 20~22 g,由湖南斯莱克景达实验动物有限公司提供,许可证号 SCXK(湘)2016-0002.饲养温度为(24±1)℃,光照 12 h 黑白循环,自由摄食、饮水.实验前,于饲养环境中适应 1 周.

1.1.2 药物与试剂

玫瑰花颗粒(广西中医药大学附属瑞康医院制剂中心生产,批准文号:国药准字 Z41021897);盐酸氟西汀胶囊(苏州中化药品工业有限公司,国药准字:H20064844);小鼠 5 羟色胺(5-HT)酶联免疫分析试剂盒(货号:JL12087,上海将来实业股份有限公司).

1.1.3 主要仪器

ANY-maze 动物行为分析系统(美国 Stoeltz 公司);连续波长检测仪(INFINITE M200PRO);自制全透明强迫游泳圆筒及悬尾实验、旷场实验检测箱.

1.2 实验方法

1.2.1 造模、分组及给药

将 60 只 ICR 小鼠随机分为正常对照组,抑郁模型组,盐酸氟西汀组(1.58 mg/kg),玫瑰花颗粒低(3.67 g/kg)、中(7.34 g/kg)、高(14.68 g/kg)剂量组,每组 10 只.除正常组对照组,各组小鼠适应性饲养 1 周后,进行 21 d 造模,采用孤养结合慢性不可预见性温和刺激方法造模,根据随机数字表不可预见性每天给予 1 种应激,每种刺激平均出现 3 次且不连续出现.具体方法包括:夹尾 5 min、禁食 24 h、禁水 24 h、游泳 6 min(25℃)、悬尾 6 min、污笼 24 h、

无垫料。造模 3 周后,进行行为学测试,小鼠强迫游泳及悬尾实验不动时间明显增加,可以初步判别小鼠造模成功。造模成功后,小鼠按 10 mL/kg 进行灌胃给药,每天 1 次,连续 28 d,正常对照组及抑郁模型组给予等容积生理盐水灌胃。

1.2.2 体重检测

实验开始后,分别记录给药第 1 d、7 d、14 d、28 d 小鼠体重,以观察各组实验小鼠体重的变化。

1.2.3 强迫游泳实验(FST)^[10]

动物具体分组及给药方式、剂量、时间同 1.2.1,于末次给药 1 h 后,将小鼠放于直径 25 cm,高 40 cm 的透明圆柱形玻璃缸中,缸内水深 15 cm,水温($24 \pm 1^\circ\text{C}$),老鼠停止在水中挣扎,或表现出漂浮状态,只有轻微的身体运动才能使它们的头漂浮在水面上,表现出绝望状态,从小鼠入水后计时 6 min,适应 2 min,记录后 4 min 内累计不动时间(s)。

1.2.4 悬尾实验(TST)^[11]

动物具体分组及给药方式、剂量、时间同 1.2.1,于末次给药 1 h 后,用不粘胶将小鼠尾部 1.5 cm 处悬挂于悬尾箱内,使其呈倒悬状态,头部距离地面 30 cm,小鼠为了能够克服不正常体位而挣扎活动,但在活动的一段时间内出现间断性不动,表现出失望心理状态,记录小鼠停止挣扎不动或无任何活动的时间。用摄像设备记录 6 min,适应 2 min,记录后 4 min 累计不动时间(s)。

1.2.5 旷场实验(OFT)^[12]

动物具体分组及给药方式、剂量、时间同 1.2.1,于末次给药 1 h 后,将小鼠放入敞箱,敞箱装置为长宽各 60 cm,高 25 cm,底面划一个 30 cm \times 30 cm 等边方格的木箱,使其与外框组成“回”字形方格,内面用黑漆涂满。将小鼠从边缘放入装置内,用摄像设备观察小鼠 7 min,适应 2 min,记录后 5 min 内总运动距离及穿越至中心方格次数(四爪均进入的方格方可计数),在观察下一只小鼠之前,用 75% 的酒精和 1% 的次氯酸钠彻底清洁敞箱。

1.2.6 单胺类神经递质 5-HT 的测定

最末次行为实验结束后,立即麻醉,心脏采血 0.5~1.0 mL,室温下静置 90 min,4 $^\circ\text{C}$ 3 000 r/min 离心 15 min 后,取上清液,-20 $^\circ\text{C}$ 保存待测。严格按照 ELISA 试剂盒操作说明书步骤测定实验小鼠血清 5-HT 的含量。

1.2.7 统计学分析

所有实验数据采用统计学处理,应用 SPSS19.0 统计软件进行分析,数据以均数 \pm 标准差($\bar{x} \pm s$)表示,两组间比较时采用独立样本 *t* 检验;多组间比

较采用单因素方差分析,若数据符合方差齐性的,采用 *LSD* 检验;若数据不符合方差齐性,则采用 Dunnett's T3 检验, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠体重的影响

在给药第 1 d、7 d、14 d、28 d,给药前后各组小鼠体重均无显著性差异。其结果如图 1 所示。

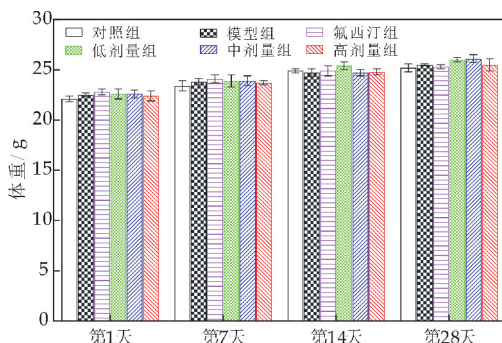
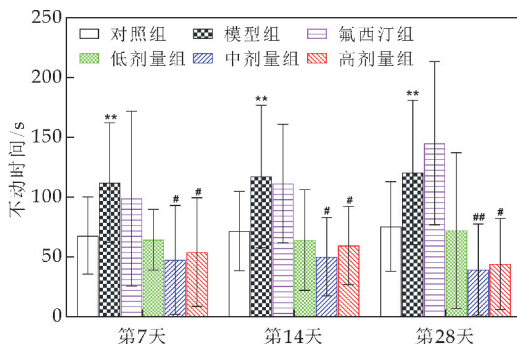


图 1 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠体重的影响($\bar{x} \pm s, n=10$)

2.2 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠强迫游泳(FST)的影响

给药第 7 d、14 d 和 28 d,与对照组相比,模型组小鼠强迫游泳不动时间明显增加($P < 0.05$);与模型组相比,玫瑰花颗粒高、中剂量组小鼠强迫游泳不动时间均显著减少($P < 0.05, P < 0.01$),而盐酸氟西汀组小鼠不动时间均无明显变化。其结果如图 2 所示。



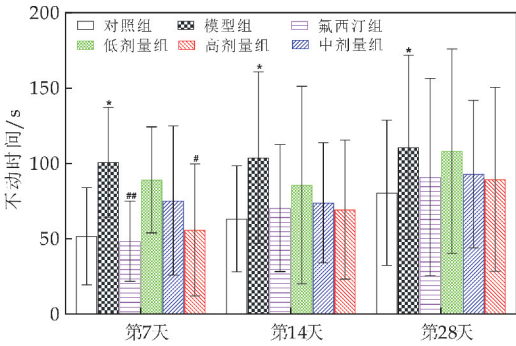
与对照组对比: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$;与模型组比较: # $P < 0.05$, ## $P < 0.01$

图 2 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠强迫游泳不动时间的影响($\bar{x} \pm s, n=10$)

2.3 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠悬尾实验不动时间的影响

给药第 7 d、14 d 和 28 d,与对照组相比较,模型组小鼠悬尾不动时间显著增加($P < 0.05$);与模型组相比,给药第 7 d,盐酸氟西汀组和玫瑰花颗粒

高剂量组小鼠的悬尾不动时间均显著减少 ($P < 0.01, P < 0.05$), 但给药第 14 d 及 28 d, 盐酸氟西汀组和玫瑰花颗粒各给药组小鼠的悬尾不动时间均无明显改善 ($P > 0.05$). 其结果如图 3 所示.

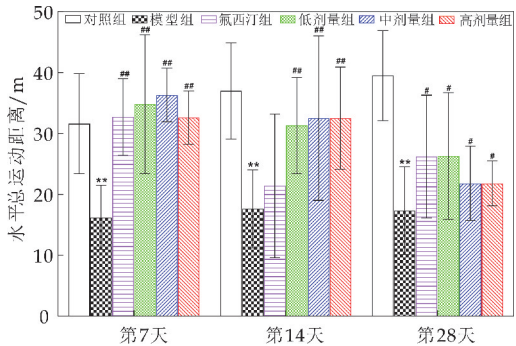


与对照组对比: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$; 与模型组比较: # $P < 0.05$, ## $P < 0.01$

图 3 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠悬尾实验不动时间的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

2.4 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠旷场实验的影响

在旷场实验, 给药第 7 d、14 d 和 28 d, 与对照组相比, 模型组小鼠水平总运动距离明显减少 ($P < 0.01$); 与模型组相比, 盐酸氟西汀组和玫瑰花颗粒低、中、高剂量组均能明显增加 CUMS 模型小鼠的水平总运动距离 ($P < 0.05, P < 0.01$); 而盐酸氟西汀组在给药第 14 d 后小鼠的旷场实验水平总运动距离无明显变化 ($P > 0.05$). 在给药第 7 d 后, 盐酸氟西汀组及玫瑰花颗粒各剂量组均能明显增加旷场实验中小鼠进入中心方格的次数 ($P < 0.05, P < 0.01$), 而在给药第 14 d 和 28 d 后, 盐酸氟西汀组及玫瑰花颗粒各剂量组均无效 ($P > 0.05$). 其结果如图 4、5 所示.



与对照组对比: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$; 与模型组比较: # $P < 0.05$, ## $P < 0.01$

图 4 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠旷场实验水平总运动距离的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

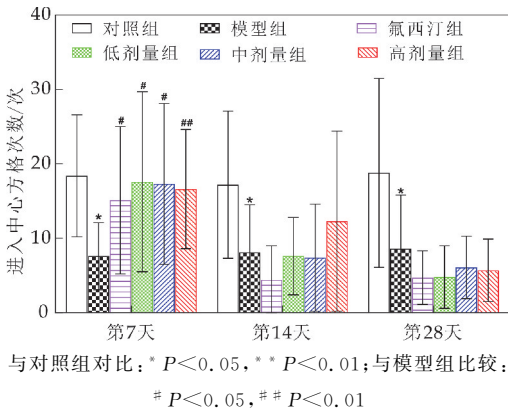


图 5 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠进入旷场中心方格次数的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

2.5 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠血清 5-HT 的影响

与对照组相比, 模型组血清 5-HT 含量明显低于对照组 ($P < 0.01$); 给药 28 d 后, 与模型组相比, 玫瑰花颗粒高、中剂量组血清 5-HT 含量明显增高 ($P < 0.01, P < 0.05$). 其结果如图 6 所示.

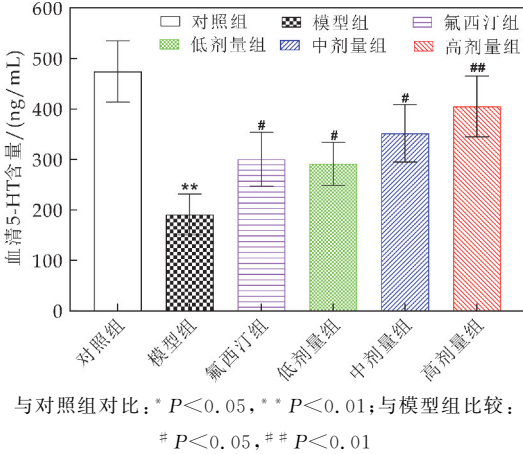


图 6 玫瑰花颗粒对 CUMS 模型小鼠血清 5-HT 的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

随着发病率逐年上升, 学者们对抑郁症的研究也越来越关注. 为研究抑郁发病及机制, 研究者经过不断探索, 对抑郁症不同的动物模型进行实验研究, 而良好、有效的动物模型更能真实反映研究的客观性与科学性, 有利于抑郁症的临床治疗^[13]. 由于慢性不可预见性温和应激抑郁模型的造模方法与临床上抑郁症患者发病主要原因接近, 能较好地模拟抑郁状态^[14]. 因此, 在这项研究中, 采用传统的建模方法长期不可预知温和刺激经典模型建立小鼠抑郁模型. 其理论研究依据与人类对于抑郁症中慢性、低水平的应激源导致我国抑郁症的发生并加速中国抑郁症进行发展的机理更接近, 小鼠利用单独饲养模式模拟人类失去社会和家庭支持的孤独状态^[15-18].

实验研究结果分析显示,玫瑰花颗粒给药第 1 d、7 d、14 d、28 d,给药前后各组小鼠体重均无显著性差异,说明玫瑰花颗粒对小鼠体重无影响,其原因可能是玫瑰花颗粒是玫瑰花的提取物制成的颗粒剂,与特殊工艺制备得到的玫瑰花粉末发挥药效的部位不一致.与对照组相比,抑郁模型组小鼠在旷场实验中水平总运动距离显著缩短,且进入中心方格次数显著减少.水平总运动距离缩短说明了动物进行的活动度降低,进入中心方格次数减少反映了模型组小鼠对新鲜生活环境的好奇程度降低,强迫游泳和悬尾不动时间的延长反映了动物的行为绝望状态的增加^[19].可见,该动物模型表现为抑郁,活动减少,兴趣丧失和抑郁症的临床表现相似,这种抑郁状态可以维持数月,是较理想的抑郁动物模型^[20].

3 结论

研究表明,与模型组相比,不同剂量玫瑰花颗粒均能显著增加小鼠的自发活动及运动距离,可见玫瑰花颗粒具有较好的抗抑郁作用.本研究中的强迫游泳不动时间的实验数据提示玫瑰花颗粒不但具有明显的抗抑郁作用,且随着剂量的升高,抗抑郁的效果更好.单胺递质不足是抑郁症发病的原因之一^[21,22],Elisa 实验结果显示玫瑰花颗粒能显著增加小鼠血清 5-HT 含量.因此,加强对单胺递质的研究,有助于中医药对抑郁症的预防与治疗.

综上所述,玫瑰花颗粒能明显改善小鼠抑郁行为,且能显著增加血清 5-HT 含量,但具体的作用机制有待进一步研究.

参考文献

[1] 王 学,叶晓琳,刘小波,等.逍遥散抗抑郁作用的研究现状[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(16):212-220.
[2] 曹 斌,李冬梅,韦桂宁,等.鸡血藤水提物抗抑郁作用研究[J].中药材,2017,40(9):2172-2176.
[3] 李 红,毛叶萌.抑郁症发病机制的免疫学研究进展[J].中国免疫学杂志,2016,32(5):760-763.
[4] 张磊阳,蒋 健,贺 敏,等.抗抑郁中药的药理研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(24):224-234.
[5] 金 鑫,高 擎,翟晓翔,等.白茶、玫瑰花及玳玳花提取物对体外培养黑素细胞功能的影响[J].天津中医药,2019,36(5):499-503.

[6] 李丽梅,娄 洁,刘贵有,等.玫瑰花中的异黄酮类化合物及其活性研究[J].中草药,2015,46(10):1420-1422.
[7] 徐春生,李 明,李光明.中药玫瑰花的药理研究进展[J].中国医药指南,2012,10(15):82-84.
[8] 许从莲,王 丹.浅谈玫瑰花的的作用及保管[J].内蒙古中医药,2013,32(15):101.
[9] 李小英,齐美凤,宋 达,等.玫瑰花微粉抗抑郁活性及初步安全性研究[J].云南中医中药杂志,2013,34(3):46-48,89.
[10] 陈 奇.中药药效研究思路与方法[M].北京:人民卫生出版社,2010:246.
[11] 周丽萍,李国春,章宸一瑜,等.基于均匀设计法评价柴胡-黄芩的配伍比例及抗抑郁机制[J].中国实验方剂学杂志,2019,25(13):28-34.
[12] 张鹏横,阮璐薇,卓泽伟,等.情绪异常大鼠模型的旷场行为实验在中医药领域的研究进展[J].中国比较医学杂志,2018,28(9):100-103.
[13] 王文聪,赵雅蔚,何 侃.抑郁动物模型研究进展[J].中国比较医学杂志,2019,29(7):125-130.
[14] 成 翔,张 蕾,姚莉红,等.慢性应激抑郁状态对大鼠海马神经元再生的影响[J].神经解剖学杂志,2013,29(4):431-434.
[15] 李晓秋,许 晶.抑郁动物模型的研究进展[J].中华精神科杂志,2002,35(3):184-186.
[16] 彭贵军,胡随瑜,王 哲,等.白松片对慢性应激抑郁模型大鼠行为学改变的影响[J].山东中医药大学学报,2004,28(3):231-233.
[17] Janne G T,Robert M,Eldbjorg F,et al. Effects of chronic mild stress on sexual behavior, locomotor activity and consumption of sucrose and saccharine solutions[J]. Physiol Behav,2005,84(4):571-577.
[18] Stathis B,Katerina A,Spyros D,et al. Behavioural and neurochemical effects induced by chronic mild stress applied to two different rat strains[J]. Behav Brain Res,2005,161(1):45-49.
[19] Cryan J F,Valentino R J,Lucki I. Assessing substrates underlying the behavioral effects of antidepressants using the modified rat forced swimming test[J]. Neurosci-Biobehav Rev,2005,29(4-5):547-567.
[20] 黄艳妮,何小华,郑晓霞,等.慢性不可预计温和刺激抑郁模型的研究进展[J].医学综述,2020,26(1):54-58.
[21] Gupta Deepali,Devadoss Thangaraj,Bhatt Shvetank,et al. Anti-depressant-like activity of a novel serotonin type-3 (5-HT3) receptor antagonist in rodent models of depression[J]. Indian Journal of Experimental Biology,2011,49(8):619-626.
[22] 于 方,杨艳杰,杨秀贤,等.抑郁症与微量元素锌、铁关系[J].中国公共卫生,2011,27(2):144-145.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0075-07

银离子络合法提取纯化大西洋鲑鱼中二十二碳六烯酸(DHA)用于特定定位点碳同位素分析(PSIA-C)

马 艺¹, 朱震宇^{1,2*}, 马 然^{1,2}, 王 颖¹, 赵 雨¹, 周友平^{1,2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 天然产物稳定同位素组学实验室, 陕西 西安 710021; 2. 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:尽管 DHA(全顺式 4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸)在许多人类生物过程中被证明具有重要作用,但关于这种全顺式长链多不饱和脂肪酸(LC-PUFA)的来源和代谢仍然存在一定争议. 作为利用核磁共振(NMR)测定分子内特定定位点碳同位素分析(PSIA-C)进而解决人体 DHA 来源问题的第一步,本文报道了从大西洋鲑鱼(人类膳食 DHA 的主要来源之一)提取大量(>200 mg)高纯度(>95%)DHA 的银离子络合法. 采用有机溶剂提取鱼肉中的脂肪酸,用 BF₃·CH₃OH 进行甲基酯化,将甲基酯化脂肪酸混合物(脂肪酸甲酯,FAMES)经硝酸银硅胶柱层析,按极性依次洗脱分离混合脂肪酸,获得高纯度的 DHA. 基于 GC/MS 和 GC 分析表明,采用银化硅胶柱层析法,AgNO₃ 和硅胶的重量比为 1:9,二氯甲烷和乙酸乙酯体积比 3:1 洗脱,DHA 纯度达到 95%.

关键词:二十二碳六烯酸; 制备规模纯化; 银化硅胶柱层析; 大西洋鲑鱼
中图分类号:O652.7 **文献标志码:**A

An optimized Ag⁺ complexation method for docosa-hexaenoic acid (DHA) isolation from Atlantic salmon for position-specific carbon isotope analysis (PSIA-C)

MA Yi¹, ZHU Zhen-yu^{1,2*}, MA Ran^{1,2}, WANG Ying¹,
ZHAO Yu¹, ZHOU You-ping^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Isotopomics in Chemical Biology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Despite its proven important roles in many human biological processes, controversies still exist around the source and metabolism of DHA (all cis-4,7,10,13,16,19-docosa-hexaenoic acid), an all cis long chain polyunsaturated fatty acid (LC-PUFA). As the first step toward resolving the DHA source issue in the human body using NMR-based position-specific carbon isotope analysis (PSIA-C), we report the preparation of high purity DHA (>95%) from Atlantic salmon in large quantity (>200 mg), one of the major sources of human dietary DHA, using an optimized silver ion complexation (argentation column chromatography) method. The fatty acids were first FOLCH extracted (Vchloroform/Vmethanol=2/1),

* 收稿日期:2020-09-15
基金项目:国家自然科学基金项目(41773032); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-232)
作者简介:马 艺(1997—), 女, 陕西延安人, 在读硕士研究生, 研究方向: 稳定同位素组学
通讯作者:朱震宇(1984—), 男, 湖北襄阳人, 副教授, 博士, 研究方向: 同位素生物化学, zhuzhenyu@sust.edu.cn

and methylated with $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$. The methylated fatty acid mixture (fatty acid methyl esters, FAMES) was then subjected to AgNO_3 -silica gel column chromatography. GC and GC/MS-based analyses of the fractions containing DHA showed that a weight ratio between AgNO_3 and silica gel of 10/90 and a volume ratio of 3/1 for the eluent mix dichloromethane/ethyl acetate is needed for the preparation of DHA with purity greater than 95%.

Key words: docosahexaenoic acid; preparative scale purification; argentation silica gel column chromatography; Atlantic salmon

0 引言

生物源二十二碳六烯酸(DHA, all *cis*-4, 7, 10, 13, 16, 19-docosahexaenoic acid), 俗称“脑黄金”, 是一种 ω -3 系列多不饱和长链脂肪酸(long chain polyunsaturated fatty acid, LC-PUFA)^[1], 简记为 22:6(ω -3)(图 1). DHA 作为人体重要的生命活性物质, 能有效促进人体(特别是新生儿脑部和神经系统)生长发育, 具有防治糖尿病、心脑血管疾病和抗癌、抗炎、降血脂等重要的生理功能和保健作用^[2-7]. DHA 被认为是一种必须从食物中获得的人体必需脂肪酸(EFA, essential fatty acids)^[8], 这是基于人体内缺乏 $\Delta 6$ Fad (图 2) 和 $\Delta 15(\omega$ -3) 去饱和酶, 不能将 C_{18} 饱和脂肪酸转化为亚油酸(LOA, linoleic acid, 18:2(ω -6)、 α -亚麻酸(ALA, α -linolenic acid, 18:3(ω -3)等合成 DHA 的前体脂肪酸.

然而, 目前并不清楚, 在人体从食物中获得足够 LOA 和 ALA 的前提下, 通过体内链延长和去饱和是否能够合成有意义量的 DHA^[9]. 换言之, 目前并不清楚人体正常发育所需要的 DHA, 有多少直接来自饮食, 有多少来自于体内 LOA 和 ALA 的转化.

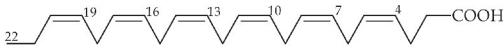
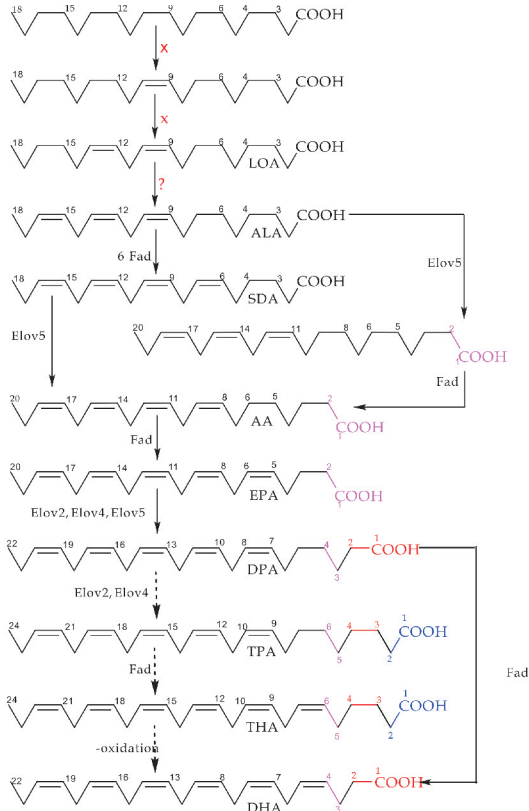


图 1 DHA 结构式(全顺式-4, 7, 10, 13, 16, 19-二十二碳六烯酸)

目前的研究表明, 作为人体主要 DHA 来源的鱼类(及藻类及油类作物), 其 DHA 合成由 C_{18} PUFA 开始, 依循经典的“Sprecher 途径”^[10], 或新近发现的“ $\Delta 4$ 途径”^[11](图 2), 经过多种去饱和酶(fatty acid desaturase, Fad)和碳链延长酶(elongase, Elovl)作用转化合成.

如果人体内 DHA 完全来自食物, 其碳同位素组成(通常用 $\delta^{13}\text{C}$ 表示 $\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = {}^{13}\text{R}_{\text{sample}} / {}^{13}\text{R}_{\text{standard}} - 1$, ${}^{13}\text{R}_{\text{sample}}$ 和 ${}^{13}\text{R}_{\text{standard}}$ 分别是样品和标准的 ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$)由来源生物如藻类或者鱼类等决定. 如果部分是由食物中 C_{18} PUFA 先体基础上通过链延长和去饱和转化形成, 那么额外添加的 4 个 C 同位素组成应

该和 C_{18} PUFA 先体的同位素组成不同(图 2). 因此迫切需要能够从亚分子(或者原子)水平上测定 DHA 分子内不同位置碳的同位素组成, 比较人体内和其食物中 DHA 的碳同位素组成, 实现定量确定这两种途径的贡献.



Fad: 脂肪酸去饱和酶; Elovl: 脂肪酸链延长酶; LOA: linoleic acid (18: 2n - 6); ALA: α -linolenic acid (18: 3n-3); SDA: stearidonic acid (18: 4n-3); EPA: eicosapentaenoic acid (20: 5n-3); DPA: docosapentaenoic acid (22: 5n-3); TPA: tetracosapentaenoic acid (24: 5n-3); THA: tetracosahexaenoic acid (24: 6n-3); DHA: docosahexaenoic acid (22: 6n-3). $\Delta 4$ 途径^[11]; 粗实线箭头: Sprecher 途径^[10]; 虚线箭头. 为了以示区分, 来自 C_{18} 先体和链延长合成 DHA 过程中添加的碳用不同颜色标注

图 2 目前清楚的鱼类等脊椎动物 DHA 合成路线^[12]

为达到上述目的, 必须从人体和其食物中提取和纯化 DHA 以及与其合成代谢相关的 PUFA, 这是因为无论是化学降解后利用 IRMS(isotope ratio mass spectrometry) 或者核磁共振波谱仪

(NMR)进行分子内同位素组成分析(position-specific isotope analysis, PSIA),都必须有足够量的纯样品。

目前,已报道的脂肪酸分离纯化方法有:银离子络合法(silver ion complexation)、溶剂低温结晶法(low temperature solvent crystallization)、尿素包合法(urea clathration)、超临界流体萃取(super-critical fluid extraction)、分子蒸馏法(molecular distillation)、酶分析法(enzymatic assay)等,其中银离子络合法具有高效、经济、少污染,所需设备简单等优点^[13]。银离子络合法是基于银离子与 C=C 键之间的相互作用, C=C 键中的不饱和电子与 Ag⁺ 形成一个 σ 配位键,同时, Ag⁺ 反过来给出一对 d 电子到 C=C 键上形成 π 键,即 Ag 的 s 轨道与 C=C 键的 π 成键轨道结合,形成一个 σ 配位键。银的 d 轨道与碳-碳双键的 π 反键轨道结合,形成一个 π 键^[14]。该方法已被成功用于分离含不同数量双键的混合物如多苯环芳烃(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)和 PUFA^[13]。

考虑到大西洋鲑鱼(Atlantic salmon)是人体 DHA 的重要来源之一,本文详细报道大西洋鲑鱼混合脂肪酸提取、甲酯化及银离子络合法纯化获得 DHA 的技术优化细节,为后续利用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)测定 DHA 分子内特定位点碳同位素组成做准备。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 化学试剂

硝酸银、三氯甲烷,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯,天津大茂化学试剂厂;乙醇、甲醇、正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯,均为色谱纯,Adamas-beta; 200-300 目柱层析用硅胶,青岛海洋化工有限公司;14% 三氟化硼-甲醇, Sigma-Aldrich; 二十二碳六烯酸,上海 TCI 化成工业发展有限公司;二十二碳六烯酸甲酯, Sigma-Aldrich。

1.1.2 仪器设备

冷冻干燥机, Alpha 2-4 LD plus, CHRIST; 超声仪, 昆山市超声仪器有限公司; 真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 层析柱, 欣维尔玻璃仪器有限公司; 旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; 循环冷却器, 郑州长城科工贸有限公司; 磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; 全自动研磨仪, 上海净信实业发展有限公司; 超纯水制造系统, 西安优普仪器设备有限公司; 气相色谱, Agilent technologies 7890B; Trace 1300/ISQ 气质联用仪, ThermoFisher Scientific。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将大西洋鲑鱼肉(原产地智利, 购买于京东生鲜)冷冻干燥 24 h 至恒重, 使用全自动研磨仪将样品磨成粉状。

研磨基本参数: 研磨预设频率, 60 Hz; 研磨运行时间, 30 s。

1.2.2 混合脂肪酸提取方法

参考 Folch 法^[15], 并作了相应改进提取脂肪酸。称取 300 mg 的大西洋鲑鱼粉末于 50 mL 具塞离心管中, 加入 15 mL 氯仿-甲醇(2:1, v/v) 溶液(含 0.01% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚), 室温超声 30 min 后过滤, 滤液中加入饱和氯化钠溶液, 进行萃取, 收集下层有机相(脂质溶液), 加入无水硫酸钠干燥 30 min 后, 旋蒸除去溶剂, 得到混合脂肪酸。

1.2.3 混合脂肪酸甲酯化方法

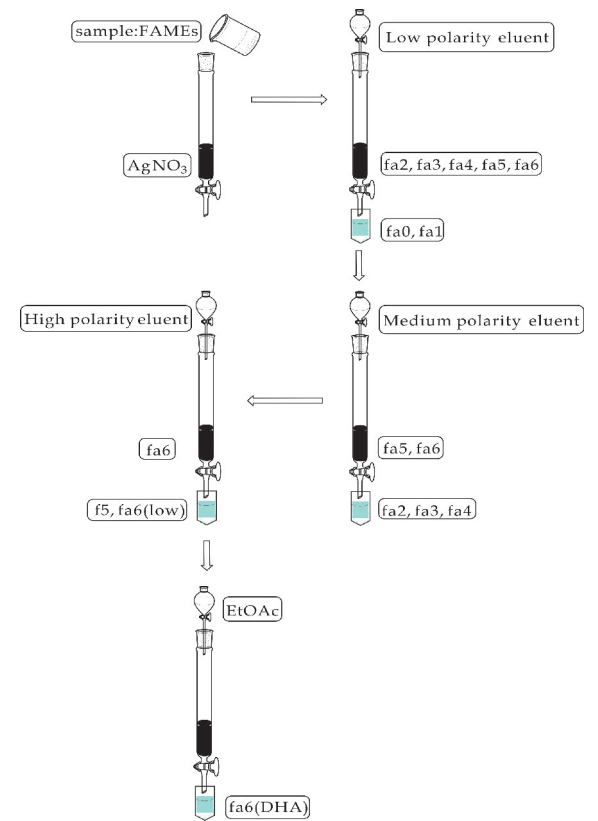
称取 100 mg 混合脂肪酸于 10 mL 圆底烧瓶中, 加入 14% BF₃-CH₃OH 溶液 2 mL, 反应液在 75 °C 条件下回流搅拌 30 min, 待烧瓶冷却至室温后加入 10 mL 去离子水, 转移至分液漏斗中, 用正己烷萃取三次, 合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥, 过滤、旋蒸浓缩得到油状混合脂肪酸甲酯。

1.2.4 10%硝酸银-硅胶的制备

称取 36 g 硅胶(200~300 目), 4 g 硝酸银于 250 mL 铝箔纸包裹的圆底烧瓶中, 加入去离子水 36 mL 和 95% 的乙醇 54 mL, 常温下搅拌 3 h 后, 在 88 °C 的条件下旋蒸除去溶剂(1.5 h)。随后将银化硅胶在 120 °C 的真空干燥箱内活化 16 h, 备用。

1.2.5 DHA 甲酯的分离

使用 1.2.4 制备的硝酸银硅胶对混合脂肪酸甲酯中的 DHA 甲酯进行分离。采用干法装柱, 将混合脂肪酸甲酯样品用正己烷稀释后上样, 按参考文献^[16]调整洗脱剂比例, 按洗脱剂极性由小到大依次洗脱。首先, 采用相对较弱极性洗脱剂(low polarity eluent)将饱和脂肪酸(fa0)及单不饱和脂肪酸(fa1)洗脱掉; 然后采用相对中等极性洗脱剂(medium polarity eluent)将含有 2~4 个双键的脂肪酸(fa2-fa4)洗脱下来; 接下来采用较强极性的洗脱剂(high polarity eluent)将含有五个双键的脂肪酸(fa5)及少量六个双键的脂肪酸(fa6, 即 DHA)洗脱下来; 最后采用乙酸乙酯(EtOAc)将银化硅胶中 DHA 洗出并收集洗脱液。对流出液均使用 GC/MS 检测定性。为了获得大量 DHA 进行 NMR 测定单个位点碳同位素值, 实验通过增加分离的样品量, 同比例增加硝酸银硅胶柱的用量, 在少量样品实验的基础上, 反复实验, 对洗脱剂极性进行调整, 保证 DHA 甲酯得到有效的分离。洗脱流程如图 3 所示。



AgNO₃ 表示银化硅胶;fa0 (saturated FAMEs);fa1 (monounsaturated FAMEs);fa2 (diunsaturated FAMEs);fa3 (triunsaturated FAMEs);fa4 (tetraunsaturated FAMEs);fa5 (pentaunsaturated FAMEs);fa6 (DHA)

图 3 银化硅胶柱层析流程图

2 结果与讨论

2.1 混合脂肪酸甲酯 GC/MS 分析

2.1.1 脂肪酸甲酯的 GC/MS 分析条件

采用 Trace 1300/ISQ 气质联用仪 (ThermoFisher Scientific)对混合脂肪酸甲酯进行分析.

(1)气相色谱条件

DB-HeavyWAX(30 m × 0.250 mm × 0.25 μm)毛细管柱;柱温:130 ℃;进样口温度:270 ℃;程序升温:初始温度 130 ℃保持 2 min,以 10 ℃每分钟的速率升温至 270 ℃保持 2 min;进样量:1 μL;载气:He;载气流量:1.5 mL/min;不分流进样;溶剂延迟:5 min.

(2)质谱条件

EI 离子源;离子源温度:250 ℃;传输线温度:250 ℃;电子能量:70 eV;发射电流:50 μA;电子倍增电压:1818.8 V;质量范围:50~650 amu.

2.1.2 脂肪酸甲酯总离子色谱图

混合脂肪酸甲酯 GC/MS 色谱见图 4 所示.分析谱图可以获得大西洋鲑鱼体内所含的脂肪酸种类及其相对含量,具体见表 1 所示.

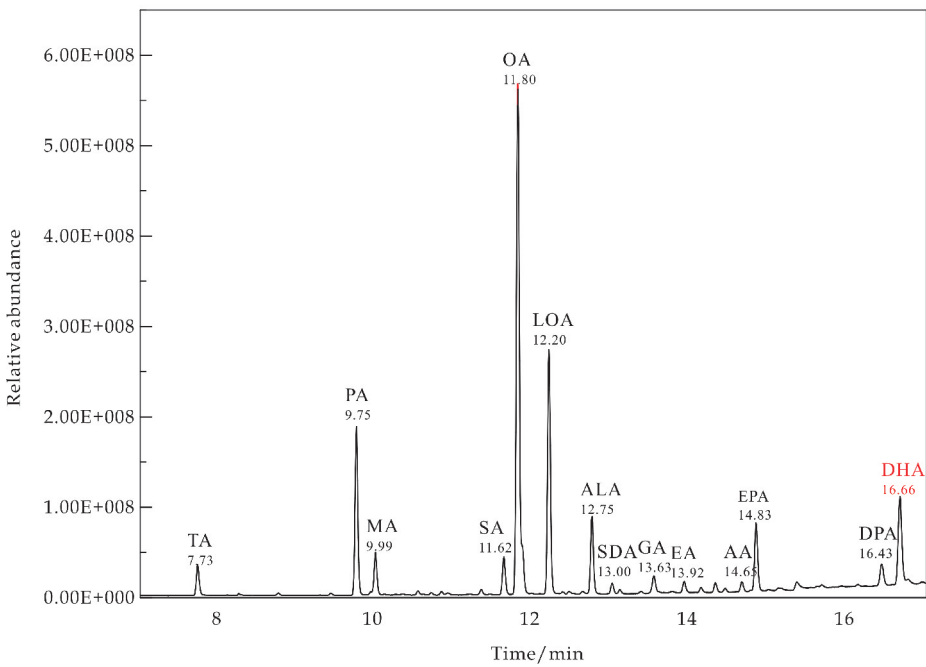


图 4 混合脂肪酸甲酯(FAME)部分总离子流色谱图(total ion chromatogram,TIC)

表 1 大西洋鲑鱼中脂肪酸的 GC/MS 结果

保留时间 RT/min	脂肪酸 Fatty acids	名称缩写 Abbreviation	分子式 /Formula	相对面积* (RS)/%
7.73	n-十四酸	TA	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.47
9.75	n-十六酸	PA	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	12.56
9.99	十六碳-9 烯酸	MA	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	2.98
11.62	n-十八酸	SA	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2.76
11.80	十八碳-9-烯酸	OA	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	38.19
12.20	十八碳-9,12-二烯酸	LOA	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18.03
12.75	十八碳-9,12,15-三烯酸	ALA	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	5.60
13.00	十八碳-6,9,12,15-四烯酸	SDA	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	0.91
13.53	二十碳-9 烯酸	GA	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1.30
13.92	二十碳-10,13-二烯酸	EA	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	1.00
14.65	二十碳-8,11,14,17-四烯酸	AA	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	0.83
14.83	二十碳-5,8,11,14,17-五烯酸	EPA	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	5.08
16.43	二十二碳-7,10,13,16,19-五烯酸	DPA	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	1.53
16.66	二十二碳-4,7,10,13,16,19-六烯酸	DHA	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	6.74

注：考虑到脂肪酸结构非常相似，本研究假定单个脂肪酸的 GC 响应值相似(同表 2,3)。

2.2 DHA 定量分析

采用气相色谱(Agilent technologies 7890B)对混合脂肪酸中的 DHA 进行定量。

2.2.1 色谱条件

DB-HeavyWAX(30 m × 0.250 mm × 0.25 μm)毛细管柱；柱温：130 ℃；进样口温度：270 ℃；程序升温：初始温度 130 ℃保持 2 min，以 10 ℃每分钟的速率升温至 270 ℃保持 2 min；进样量：1 μL；载气：N₂；载气流量：1.5 mL/min；不分流进样。

2.2.2 标准曲线的绘制

配制 DHA 甲酯标准品 20 mg/mL，分别移取 50, 100,150,200,250 微升标准储备液，定容至 1 mL，然后进行气相色谱分析。以标准液浓度(Concentration)为横坐标，对应的色谱峰面积(Area)为纵坐标绘制标准曲线，得到 DHA 甲酯的标准曲线为 $Area = 70.60 \times Concentration - 5.28$ ， $R^2 = 0.996$ ， $p < 0.05$ ， $n = 5$ 。当浓度在 1~5 mg/mL 时，DHA 甲酯的浓度与气相色谱峰面积有稳定良好的线性关系，如图 5 所示。

(1)样品的测定

酯化过程中 DHA 的转化率为 96%，按照 1.2.3 步骤处理后的样品溶液，进样 GC 分析后，将测得的峰面积代入回归方程，计算出样品中 DHA 的含量为 1.3 mg/g。

(2)精密度实验

取实际样品，进行 GC 测定，同一份样品连续进样 8 次，进行精密度实验，DHA 甲酯的相对标

准偏差为 3.12%。

(3)回收率实验

在空白基质中加入一定量的脂肪酸标准品，按 1.2.2 和 1.2.3 做完整个流程，空白加标回收率为 82.43%。

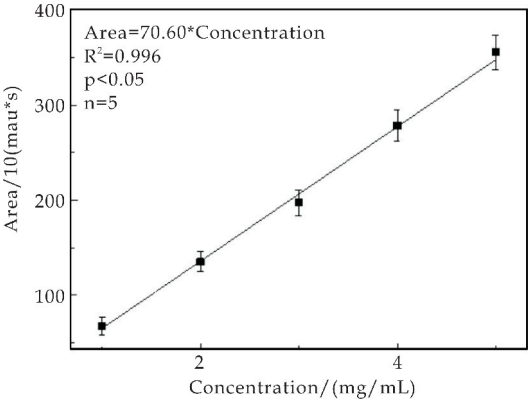


图 5 DHA 甲酯标准回归线

2.3 不同因素对分离效果的影响

2.3.1 硝酸银浓度对 DHA 分离效果的影响

使用 1.2.4 同样的方法分别制备硝酸银浓度为 5%，10%，15%，20%的银化硅胶。

装柱：采用干法装柱，称取 1.5 g 银化硅胶装柱，用银化硅胶三倍体积的正己烷将柱子压实，0.05 g 脂肪酸甲酯用 1 mL 正己烷稀释后，用移液枪沿内壁缓慢滴加。

洗脱：银化硅胶柱层析分别用正己烷：乙酸乙酯=4：1；二氯甲烷：乙酸乙酯=3：1；二氯甲烷：乙酸乙酯=1：1 为洗脱液。每 5 mL 收集一次，进

行 GC/MS 检测.

薄层色谱法确定硅胶柱层析洗脱剂比例为正己烷:乙酸乙酯=50:1.

硝酸银浓度和洗脱液体积及 DHA 纯度关系见图 6、图 7 所示.

从图 6 可以看出,随着硝酸银浓度的增加,银离子对 DHA 的吸附能力越强,在层析柱上的保留时间越长,需要使用更多的洗脱剂将 DHA 洗脱下来.从图 7 的曲线可以看出,未使用硝酸银活化的普通硅胶不能有效的分离 DHA 而对比不同硝酸银浓度时得出结果,当硝酸银浓度为 10% 时,可以有效地对 DHA 进行分离,并且成本相对较低.

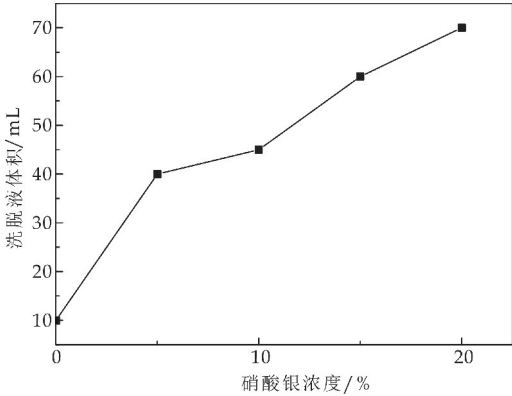


图 6 不同浓度 AgNO₃ 洗脱时液体体积

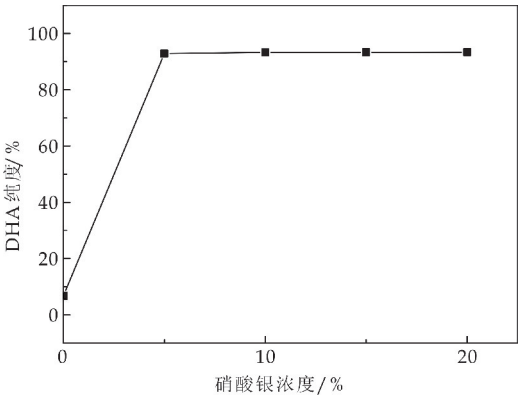


图 7 不同浓度 AgNO₃ 洗脱时 DHA 纯度

2.3.2 洗脱剂比例对 DHA 分离效果的影响

(1) 少量样品分离结果分析

称取活化的银化硅胶 1 g,混合脂肪酸甲酯 30 mg. 用硅胶三倍体积的二氯甲烷将柱子压实后上样. 硝酸银见光易分解,柱外需要用铝箔纸包裹. 分别用正己烷(HEX):二氯甲烷(DCM)=4:1;二氯甲烷(DCM):乙酸乙酯(EtOAc)=49:1;正己烷(HEX):乙酸乙酯(EtOAc)=4:1. 按极性从小到大依次洗脱,将每个组分洗脱液进行收集,N₂ 吹干后溶解在二氯甲烷中,利用 GC/MS 分析其中的脂肪酸甲酯成分,分析结果见表 2 所示.

表 2 小量混合脂肪酸甲酯洗脱物(百分)组成与洗脱液组成关系

洗脱液组成	洗脱物中各脂肪酸组分的相对含量*									
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:5	C22:5	C22:6
HEX: DCM=4:1	15.79	68.09	3.71	16.12						
DCM: EtOAc=49:1					29.65	40.70	25.94			
HEX: EtOAc=4:1								23.38	4.52	72.71

实验结果显示不同比例洗脱剂可以分离不同饱和度的脂肪酸.本实验的目的是提取大量(>200 mg)高纯度(>95%)的 DHA,进行 NMR 单个位点 C 同位素值测试.因此,需要成比例的增加样品及银化硅胶的质量.

(2) 大量样品分离结果分析

称取活化的银化硅胶 40 g,混合脂肪酸甲酯

1.3 g 用硅胶三倍体积的二氯甲烷将柱子压实后上样.柱外用铝箔纸包裹.分别用正己烷:乙酸乙酯=4:1;二氯甲烷:乙酸乙酯=3:1;二氯甲烷:乙酸乙酯=2:1;二氯甲烷:乙酸乙酯=1:1 四个不同梯度.按极性从小到大依次洗脱,将每个组分洗脱液进行收集,用 GC/MS 分析其中的脂肪酸甲酯成分,分析结果见表 3 所示.

表 3 大量混合脂肪酸甲酯洗脱物(百分)组成与洗脱液组成关系

洗脱液组成	洗脱液各脂肪酸组分的相对含量*									
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:5	C22:5	C22:6
HEX: EtOAc=4:1	4.64	18.63	7.77	2.09	31.47	24.45	10.96			
DCM: EtOAc=3:1								32.94	28.61	38.45
DCM: EtOAc=2:1								4.37		95.63
DCM: EtOAc=1:1										100

实验结果表明,如果只是根据少量样品分离结果进行比例放大,并不能达到有效分离获得大量高纯度 DHA.因此,根据上样量来调整洗脱液成分组成及洗脱液比例、洗脱速度、洗脱压力、洗脱时间

等,找到适合的条件进行分离.

根据银离子络合原理,双键越多与银离子络合时键合力越强.鱼肉样品中,本实验提取的目标物 DHA(二十二碳六烯酸)在混合脂肪酸中双键数目

最多,相对极性最强. 在使用银化硅胶柱层析方法分离时,基于强极性分子间更强的分子间作用力,使用更大极性的溶剂进行洗脱进而达到提取纯化 DHA 的目的. 实验的洗脱结果(表 2、表 3)很显然符合这种理论预测.

3 结论

为了获得足够量、高纯度的 DHA 用于基于 NMR 的分子内 C 同位素分析,本实验优化了目前广泛使用的银离子络合柱色谱方法. 通过 Folch 法提取的大西洋鲑鱼中混合脂肪酸被甲酯化后,在硝酸银-硅胶柱上通过调整洗脱液组成、洗脱速度、洗脱压力、洗脱时间等,获得高纯度 DHA. 具体认识如下:

- (1)当硝酸银浓度为 10%时,DHA 分离效果最佳.
- (2)选择二氯甲烷:乙酸乙酯=3:1 作为洗脱剂时,混合脂肪酸甲酯中的饱和脂肪酸和双键数目为 1~5 的不饱和脂肪酸可有效去除. 接下来,使用纯乙酸乙酯对柱子进行洗脱,通过 GC/MS 检测,合并 DHA 纯度在 95%以上的流出液.
- (3)根据 GC/MS 对混合脂肪甲酯的分析结果表明,不饱和脂肪酸占全部有脂肪酸含量为 81.94%. 本实验所重点关注的 DHA 在所有脂肪酸中相对百分含量为 6.74%. 根据酯化实验过程中得到 DHA 的转化率为 96%,及标准回归线计算得出,本研究采用的大西洋鲑鱼中 DHA 含量为 1.3 mg/g.

参考文献

[1] 李 鹤,胡文忠,姜爱丽,等. 不同来源 DHA 提取技术及其在食品工业中的应用进展[J]. 食品工业科技,2017,38(7):390-394.

[2] Siddiqui R A,Harvey K A,Xu Z D,et al. Docosahexaenoic acid:A natural powerful adjuvant that improves efficacy for anticancer treatment with no adverse effects[J]. Bio-Factors,2011,37(6):399-412.

[3] 孙翔宇,高贵田,段爱莉,等. 多不饱和脂肪酸的研究进展

[J]. 食品工业科技,2012,33(7):418-423.

[4] 夏亚穆,王 伟,王 琦. 海洋多不饱和脂肪酸生物活性的研究进展[J]. 化学与生物工程,2008,25(12):17-20.

[5] 薛 山. N-3PUFA 的抗癌功效及其生物学作用机制[J]. 中国食品添加剂,2016(7):200-206.

[6] Leshno M,Goldbourt U,Pinchuk I,et al. The cardiovascular benefits of indiscriminate supplementation of omega-3 fatty acids:Mmeta-analysis and decision-making approach [J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2018,69(5):549-556.

[7] Dyerberg J,Bang H O,Stoffersen E,et al. Eicosapentaenoic acid and prevention of thrombosis and athero-sclerosis [J]. The Lancet,1978,312(8 081):117-119.

[8] 孙晓艳,林艳丽,熊福银,等. 二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸的生物合成途径研究进展[J]. 生物技术通讯,2012,23(5):755-758.

[9] Wichien Y,Ward O P. ω -3 fatty acids: Alternative sources of production[J]. Process Biochemistry,1989,8(24):117-125.

[10] Sprecher H,Chen Q,Yin F Q. Regulation of the biosynthesis of 22:5n-6 and 22:6n-3: A complex intracellular process[J]. Lipids,1999,34(1):S153-S156.

[11] Li Y Y,Monroig O,Zhang L,et al. Vertebrate fatty acyl desaturase with Δ 4 activity. Proceedings of the national academy of sciences[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences,2010,107(39):16 840-16 845.

[12] Tocher D R. Omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids and aquaculture in perspective[J]. Aquaculture, 2015,449:94-107.

[13] 欧阳长庚,卢文彪. 利用硝酸银处理的硅胶色谱方法分离和提纯中药有效成分的思考[J]. 广州中医药大学学报, 2004,21(4):319-322.

[14] 邱 榕,陈庶来,陈 钧. 银离子络合法分离鱼油中 EPA 和 DHA[J]. 江苏理工大学学报,1998,19(4):23-27.

[15] Folch J M, Lee S S G, Sloane Stanley G H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues[J]. The Journal of Biological Chemistry,1957,226(1):497-509.

[16] Chikaraishi Y,Suzuki Y,Naraoka H. Hydrogen isotopic fractionations during desaturation and elongation associated with polyunsaturated fatty acid biosynthesis in marine macroalgae [J]. Phytochemistry,2004,65(15):2 293-2 300.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0082-09

联结基团对酯基型双子表面活性剂 驱油性能的影响

费贵强, 吴瑶佳, 王海花*, 刘璇, 解颖

(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:以丁二酸、辛二酸、N,N-二甲基乙醇胺、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇和溴代十四烷为原料,合成了具有不同联结基团的酯基型阳离子双子(Gemini)表面活性剂(GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14(m=2,6)).通过核磁共振氢谱(¹H NMR)和红外光谱(FTIR)对其结构进行表征,并利用表面张力仪、荧光光谱仪、光学接触角测量仪和界面张力仪对乳液相行为进行探究.结果表明,联结基团中乙氧基的引入会使 Gemini 表面活性剂的表面张力从 33.50 mN/m 增加到 37.11 mN/m;同时,随着联结基团疏水链长度的增加,Gemini 表面活性剂临界胶束浓度(CMC)逐渐增加,GS14-EG_m-14 的 CMC 最低为 2.05×10⁻⁴ mol/L.乳液相行为研究表明,表面张力较低的 GS14-EG_m-14 乳化体系可以最大限度把油滴增溶到表面活性剂形成的胶束中,形成均一稳定的乳化体系,油-水分离时间最高可达 210 min. GS14-EG₆-14 仅用 24 min 即可将油/水界面张力降低至 1.55×10⁻² mN/m,其最终驱油效率为 54.3%.

关键词:联结基团;酯基;双子表面活性剂;乳液相行为;驱油性能

中图分类号:TQ423 **文献标志码:**A

Influences of linking groups on oil displacement performance of ester-based Gemini surfactants

FEI Gui-qiang, WU Yao-jia, WANG Hai-hua*, LIU Xuan, XIE Ying

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

Abstract:Ester-based cationic Gemini surfactants with different linking groups (GS14-EG_m-14 and GS14-EEG_m-14(m=2,6) respectively) were prepared by succinic acid, suberic acid, N,N- dimethylethanolamine, 2-[2-(dimethylamino) ethoxy] ethanol and bromotetradecane as raw materials. The structures were characterized by ¹H NMR and FTIR, and the phase behaviors of emulsions were investigated with surface tensiometer, fluorescence spectrometer, optical contact angle measuring device and interface tensiometer. The results showed that the existence of ethoxy group in the linking group increased the surface tension of Gemini surfac-

* 收稿日期:2020-09-22
基金项目:国家自然科学基金项目(21978164,21808249,21806097);陕西省科技厅重点研发计划项目(2020GY-243);陕西省创新能力支撑计划-科技创新团队项目(2018TD-015);国家高端外籍专家项目(GDW20186100428);陕西省教育厅产业化项目(19JC010)
作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士,研究方向:高分子涂层的研发及应用
通讯作者:王海花(1982—),女,江苏盐城人,教授,博士,研究方向:环保型高性能和功能二维材料/高分子复合材料,whh@sust.edu.cn

tant from 33.50 mN/m to 37.11 mN/m; At the same time, as the length of the hydrophobic chain of the linking group increased, the critical micelle concentration (CMC) of the Gemini surfactant gradually increased, and the CMC of GS14-EG_m-14 was at least 2.05×10^{-4} mol/L. Emulsion phase behavior studies showed that the GS14-EG_m-14 emulsification system with lower surface tension could maximize the solubilization of oil droplets into the micelles formed by the surfactant, forming a uniform and stable emulsification system, with the highest oil-water separation time 210 minutes. GS14-EG₆-14 could decrease the interfacial tension of oil/water to 1.55×10^{-2} mN/m within 24 minutes, and the final oil displacement efficiency of GS14-EG₆-14 was 54.3%.

Key words: linking group; ester-based; Gemini surfactants; emulsion phase behavior; oil displacement performance

0 引言

与传统的单链表面活性剂相比,双子(Gemini)表面活性剂等同于把两个简单的普通表面活性剂用一个联结基团连接起来,故又被称作"孪连表面活性剂". Gemini 表面活性剂具有比普通表面活性剂更低的临界胶束浓度、更高的表(界)面活性和更好的润湿性能等特点,使得它在提高原油采收率方面具有非常广阔应用前景^[1-3]. 传统的 Gemini 双季铵盐表面活性剂化学性能相对稳定,但生物及化学降解性能较差,排放到环境中会污染水体或土壤^[4,5]. 在表面活性剂分子中引入酯基,能够提高表面活性剂的生物降解性同时保持良好的乳化性能. 酯基型 Gemini 双季铵盐表面活性剂同时具有 Gemini 季铵盐常见的高表面活性和酯基季铵盐的可分解性两种优点,是一种性能优异且对环境友好的环保型表面活性剂^[6-8].

目前,已有许多学者对酯基型 Gemini 季铵盐表面活性剂的性能进行了研究^[9-11]. Xu 等^[12]合成了一系列具有二酯基和柔性联结基团的阳离子 Gemini 表面活性剂,含有酯基的 Gemini 表面活性剂的 CMC 值远低于疏水基团中具有相同烷基链的传统单链表面活性剂. Tehrani-Bagha 等^[13]合成了一种联结基团含有酯键的阳离子 Gemini 表面活性剂,并对其溶液性质及生物降解性进行了研究,结果表明酯键存在于联结基团中比存在于尾部更易发生生物降解. Manorama 等^[14]合成了一系列新型绿色环氧二酯官能化阳离子 Gemini 表面活性剂,研究了官能团的性质和位置胶束化过程的影响,联结基团中氧-二酯键的存在能增强 Gemini 表面活性剂的亲水性,有利于胶束在低浓度下形成. 潘晨晨等^[10]合成了一系列联结基团含酯基和酰胺基的新型季铵盐 Gemini 表面活性剂,在联结

基团中同时引入酯基和酰胺基后 Gemini 表面活性剂具有较好的生物降解性,降解率为 26%. 然而,目前文献中所报道的含二酸酯的阳离子季铵盐型 Gemini 表面活性剂的合成条件苛刻,溶剂用量大,原料成本高. 而且将酯基型 Gemini 季铵盐表面活性剂的乳液相行为与驱油性能相关联的研究仍较为稀缺.

基于此,本文以丁二酸、辛二酸、N,N-二甲基乙醇胺、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇和溴代十四烷为主要原料,对甲苯磺酸为催化剂,在无溶剂条件下,通过两步反应制备了具有不同联结基团的酯基型阳离子 Gemini 表面活性剂,评价了其乳液相行为以及驱油效果,对提高三次采油技术具有一定的作用.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

1.1.1 主要试剂

丁二酸、辛二酸,99%,天津市福晨化学试剂厂;N,N-二甲基乙醇胺,99%,上海麦克林生化科技有限公司;2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇,96%,上海麦克林生化科技有限公司;溴代十四烷,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;对甲苯磺酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;仲烷基磺酸钠(SAS-60),工业级,广州广良化工科技有限公司;失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚(Tween 80),工业级,广州市金圣吉化工有限公司. 人造岩心($\Phi 25 \times 60$ mm);去离子水.

1.1.2 主要仪器

Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪、Avanve 型超导核磁共振光谱仪,德国 Bruker 公司;DCAT21 型全自动表面张力仪,德国 Data Physis

公司; RF-5301PC 荧光光谱仪, 日本岛津公司; DSA100 型光学接触角测量仪, 德国 Kruss 公司; TX-500C 全量程旋转滴表/界面张力仪, 北京盛维基业科技有限公司。

1.2 GS14-EG_m-14 的合成

GS14-EG_m-14 的合成路线如图 1 所示。具体如下:

在装有搅拌棒和冷凝管的三口烧瓶中加入 10 g 二酸和 30 g N,N-二甲基乙醇胺, 催化剂为对甲苯磺酸(1.2 g), 110 °C 油浴下加热搅拌 12 h, 并不断蒸除副产物水, 反应完成后减压蒸馏除去过量的 N,N-二甲基乙醇胺, 冰水(含乙酸)洗涤, 甲苯萃取, 饱和 NaCl 水溶液洗涤有机相, 无水 MgSO₄ 干燥, 蒸除甲苯, 得中间产物(棕色油状液体)^[15-16], 产率为 85.2%。

在无溶剂条件下将 7.25 g 溴代十四烷和 8.36 g 中间产物加入三口烧瓶中, 60 °C 下恒温搅拌反应 48 h, 得到淡黄色膏状粗产物。在丙酮/氯仿中重结晶 3 次, 真空干燥 24 h, 得白色固体粉末^[17]。重复上述步骤, 即得酯基型 Gemini 双季铵盐表面活性剂, 标记为 GS14-EG_m-14(m=2,6), 产率分别为 77.5% 和 76.2%。

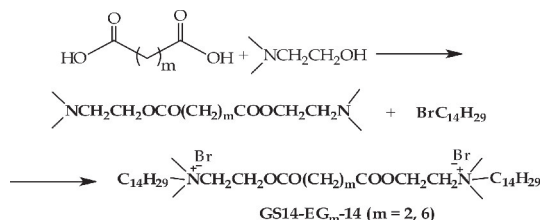


图 1 GS14-EG_m-14 的合成

1.3 GS14-EEG_m-14 的合成

GS14-EEG_m-14 的合成路线如图 2 所示。具体如下:

在装有搅拌棒和冷凝管的三口烧瓶中加入 10 g 二酸和 30 g 2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇, 催化剂为对甲苯磺酸(1.1 g), 100 °C 油浴下加热搅拌 12 h, 并不断蒸除副产物水, 反应完成后减压蒸馏除去过量的 2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇, 冰水(含乙酸)洗涤, 甲苯萃取, 饱和 NaCl 水溶液洗涤有机相, 无水 MgSO₄ 干燥, 蒸除甲苯, 得中间产物(深棕色油状液体)^[15,16], 产率为 85.9%。

在无溶剂条件下将 8.75 g 溴代十四烷和 9.67 g 中间产物加入三口烧瓶中, 60 °C 下恒温搅拌反应 48 h, 得淡黄色膏状粗产物。在乙酸乙酯中重结晶 3 次, 真空干燥 24 h, 得白色膏状产物^[17]。重复

上述步骤, 即得酯基型 Gemini 双季铵盐表面活性剂, 标记为 GS14-EEG_m-14(m=2,6), 产率分别为 76.8% 和 77.1%。

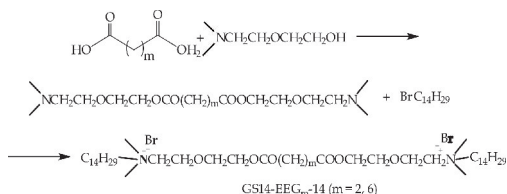


图 2 GS14-EEG_m-14 的合成

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 红外光谱(FTIR)表征

采用 KBr 压片制样法, 扫描范围 500~4 000 cm⁻¹, 于室温下进行测定。

1.4.2 核磁共振氢谱(¹H NMR)表征

以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂, TMS 为内标, 测定产物的核磁共振氢谱图。

1.4.3 表面张力测定

在 25 °C 下, 测定以水为溶剂浓度范围为 1×10⁻⁶~1×10⁻² mol/L 的酯基型 Gemini 表面活性剂溶液的表面张力。测定方法为吊环法, 临界胶束浓度(CMC)和最低表面张力(γ_{CMC})的测定方法为: 以 γ 对产物浓度(c)的对数作图, 拐点处对应数值为 CMC 和 γ_{CMC}^[18-20]。

1.4.4 荧光光谱分析

以芘作为荧光探针来研究系列酯基型 Gemini 表面活性剂在水溶液中的聚集行为, 其中, 荧光发射光谱扫描波长范围 350~480 nm, 激发波长 335 nm, 激发隙缝为 5 nm, 发射隙缝为 2.5 nm。以芘的饱和水溶液配成浓度范围为 1×10⁻⁶~1×10⁻¹ mol/L 的溶液, 超声 2 h, 测定芘的稳态荧光发射光谱。

1.4.5 泡沫性能测定

配制 100 mL GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的水溶液(浓度为 0.01 mol/L), 用 100 mL 量筒取出 20 mL, 上下充分振荡 50 次, 待泡沫稳定后, 记下泡沫高度, 5 min 后, 再次记录泡沫高度。重复 3 次, 取平均值。

1.4.6 乳化性能测定

将表面活性剂的水溶液与模拟油(m(原油): m(煤油)=6:4)按体积比为 1:1 装入 10 mL 试管中, 用力振荡 50 次, 记录分离出 1 mL 水所需要的时间。

1.4.7 润湿性能测定

在 25 °C 下测定以水为溶剂配成浓度为 1×

$10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L 的酯基型 Gemini 表面活性剂溶液的动态接触角.

1.4.8 界面张力测定

在 50 ℃下,配置浓度为 3 g/L 的 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的矿化水溶液,进行降低油/水界面张力能力的测试.矿化水的矿化度为 50 000 mg/L.

1.4.9 驱油性能测定

将复配体系质量比 $m(\text{SAS-60}) : m(\text{GS14-EG}_m\text{-14 or GS14-EEG}_m\text{-14}) : m(\text{Tween 80}) = 10 : 1 : 4$ 和 $m(\text{SAS-60}) : m(\text{CTAB}) : m(\text{Tween 80}) = 10 : 1 : 4$ 进行人造岩心的驱油实验.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 3 为 Gemini 表面活性剂 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的红外光谱图.从图 3 可以看出,二酸的特征吸收峰($1\ 865$ 和 $1\ 783\text{ cm}^{-1}$)和羟基($3\ 374$ 和 $1\ 038\text{ cm}^{-1}$)的特征吸收峰消失,说明单体发生了反应. $1\ 161\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—O 键伸缩振动吸收峰, $1\ 738\text{ cm}^{-1}$ 处出现酯基伸缩振动峰; $1\ 461\text{ cm}^{-1}$ 是—CH₃ 和—CH₂—不对称弯曲振动吸收峰; $2\ 851\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ 分别为脂肪族—C—H—的对称和不对称伸缩振动吸收峰,并且在 $1\ 171\text{ cm}^{-1}$ 处出现了季铵基团中 C—N 的特征吸收峰,说明中间产物与溴代十四烷成功反应.该结果表明,酯基型阳离子 Gemini 表面活性剂(GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14($m=2,6$))已被成功合成.

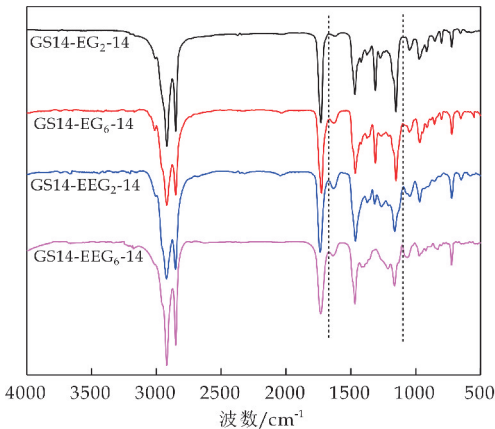


图 3 Gemini 表面活性剂 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的红外光谱图

图 4 和图 5 分别为 Gemini 表面活性剂 GS14-EG₂-14 和 GS14-EEG₂-14 的核磁共振氢谱图.

由图 4 可以看出,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ :7.26(CDCl₃ 残留质子峰);0.88(a,三重峰,6H, $2 \times -(CH_2)_{11}-CH_3$);1.27~1.39(b,

多重峰,44H, $2 \times -(CH_2)_{11}-CH_3$);1.78(c,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-$);2.79(d,单重峰,4H, $-OC-CH_2-CH_2-CO-$);3.47(e,单重峰,12H, $2 \times (CH_3)_2N^+-CH_2-CH_2-O-$);3.67(f,多重峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-$);4.18(g,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-O-$);4.73(h,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-O-$).

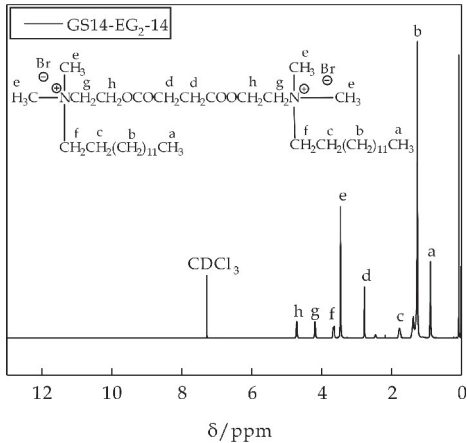


图 4 Gemini 表面活性剂 GS14-EG₂-14 的核磁共振氢谱图

由图 5 可以看出,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ :7.26(CDCl₃ 残留质子峰);0.89(a,三重峰,6H, $2 \times -(CH_2)_{11}-CH_3$);1.27~1.39(b,多重峰,44H, $2 \times -(CH_2)_{11}-CH_3$);1.78(c,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-$);2.79(d,单重峰,4H, $-OC-CH_2-CH_2-CO-$);3.47(e,单重峰,12H, $2 \times (CH_3)_2N^+-CH_2-CH_2-O-$);3.67(f,多重峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-$);3.95(g,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-O-$);4.18(h,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-O-$);4.45(i,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$);4.73(j,单重宽峰,4H, $2 \times N^+-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$).

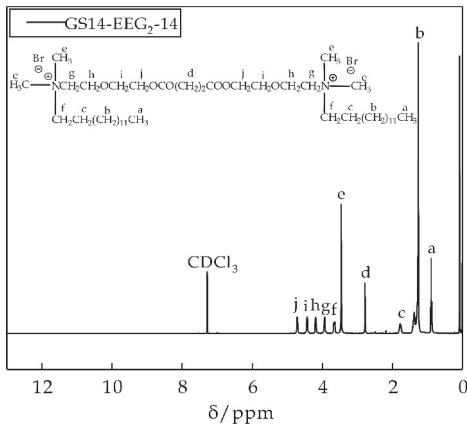


图 5 Gemini 表面活性剂 GS14-EEG₂-14 的核磁共振氢谱图

综上所述,图 4 和图 5 中醇羟基中氢($\delta 1\sim 4$)和羧基中氢($\delta 10\sim 13$)的特征峰没有出现,出现了与酯基相连的亚甲基氢($\delta 4.73$)的特征峰,说明以丁二酸、辛二酸、N,N-二甲基乙醇胺和 2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇成功反应生成含双酯基的中间产物.另外, ^1H NMR 谱图中出现了与季氮正离子相连接的十四烷中亚甲基氢($\delta 3.67$)的特征峰,说明溴代十四烷成功键入目标产物中.同时,图中氢的个数与所合成产物分子中氢的个数相吻合.结果进一步表明,已成功合成了四种具有不同联结基团的酯基型 Gemini 表面活性剂.

2.2 表面活性分析

表面活性剂的表面张力随着浓度的增大而降低,在降低到一定值后,溶液的表面张力随浓度的增加变化不大,可把这个浓度叫做表面活性剂的临界胶束浓度,即 CMC 值,表面张力不变的原因是当表面活性剂的浓度在 CMC 以下时,溶液中大多是单独存在的表面活性剂分子,当溶液浓度增加时,溶液表面的吸附量也会增加,表面容纳分子的空间下降,因此表面张力不变^[21].

图 6 为 Gemini 表面活性剂 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 在 25 ℃时的表面张力随其浓度的变化曲线. GS14-EG_m-14 的表面活性高于 GS14-EEG_m-14,这是因为乙氧基的柔顺性虽然有利于头基之间的自由旋转,容易在气/液界面排列紧密,但乙氧基同时也是亲水性基团,容易与水分子形成氢键,使得表面活性剂分子在水中容易被水合化,向表面迁移的能力大大减弱,导致表面张力和 CMC 都较大.另一方面在联结基团中乙氧基的引入会增加联结基团的长度,同时也会增加表面活性剂分子的空间位阻和缠绕程度,因而在溶液的气液界面形成的单个极限分子面积较大,致使吸附层的密度降低,表面活性也有所降低.因此,GS14-EEG_m-14 溶液表面张力要大于 GS14-EG_m-14.

另外,GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的 CMC 随着联结基团长度的增加都逐渐增大.这是因为联结基团中的乙氧基是柔性基团,随着 Gemini 表面活性剂联结基团长度的增加,联结基团缠绕所带来的热力学不稳定性也随之增加;另一方面是由于表面活性剂分子形成胶束的亲和力降低,表面活性剂分子以胶束形式聚集或迁移到界面避免与极性介质接触的能力降低,从而增加了表面活性剂溶液的自由能.表面活性剂的 CMC 和 γ_{CMC} 如表 1 所示.

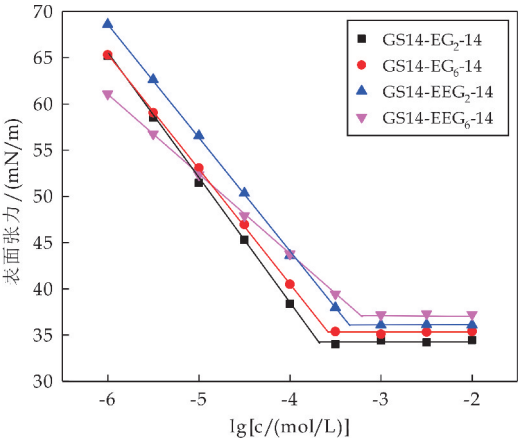


图 6 不同联结基团对表面张力的影响

表 1 25 ℃时 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的表面活性参数

表面活性剂	CMC ^① /(mol/L)	CMC ^② /(mol/L)	γ_{CMC} /(mN/m)
GS14-EG ₂ -14	2.10×10^{-4}	2.05×10^{-4}	33.50
GS14-EG ₆ -14	2.64×10^{-4}	2.81×10^{-4}	35.34
GS14-EEG ₂ -14	4.48×10^{-4}	3.88×10^{-4}	36.13
GS14-EEG ₆ -14	6.09×10^{-4}	5.53×10^{-4}	37.11

①:由表面张力测定的 CMC;②:由荧光发射光谱测定的 CMC.

2.3 Gemini 表面活性剂的聚集行为研究

图 7 为芘在不同浓度 GS14-EEG₂-14 溶液中的稳态荧光发射光谱图.芘分子在 335 nm 处激发后所产生的稳态发射光谱有 5 重峰,其峰分别位于 373 nm、379 nm、384 nm、390 nm、410 nm 附近.第一荧光发射峰 I₁ (373 nm) 与第三荧光发射峰 I₃ (384 nm) 对溶液的极性极为敏感,I₁/I₃ 值常用来作为检测溶液极性大小的标准,因此可以使用 I₁/I₃ 值的突变来确定表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC)^[22].

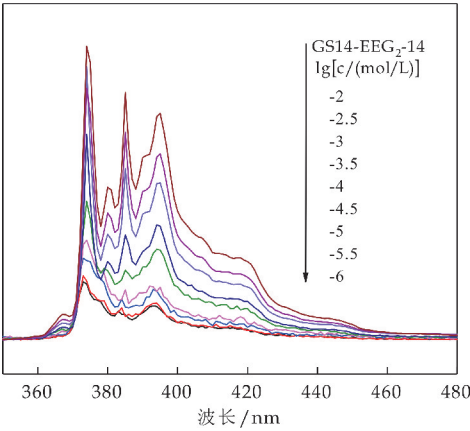


图 7 在不同浓度 GS14-EEG₂-14 溶液中芘的稳态荧光发射光谱

由图 7 可以看出,随着表面活性剂 GS14-EEG₂-14 浓度增加,芘在溶液中的荧光强度不断

增加,这是因为表面活性剂在较低浓度下是以分子形式溶解在水中,不存在疏水微区,而芘在水中的溶解度仅为 10^{-7} mol/L,荧光强度较低.当表面活性剂浓度增加时,由于疏水作用和氢键作用力使表面活性剂形成疏水微区,此时芘分子可以增溶到胶束的疏水内核当中,使芘分子在整个体系中的溶解度增加.因此,溶液的荧光效应增强.

图 8 是 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 系列表面活性剂溶液的 I_1/I_3 值与溶液浓度的关系.由图 8 可知,当 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 浓度较低时, I_1/I_3 值约为 2.0,与纯水中 I_1/I_3 值相同,说明此时 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 在溶液中并未形成胶束,芘分子被水包围,周围极性较大, I_1/I_3 值较大;当 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 浓度增大时, I_1/I_3 值随着减小,说明此时 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 分子在水中逐渐形成胶束,但由于 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 分子浓度较低,使得形成的胶束数目较少,增溶芘分子的能力有限, I_1/I_3 值降低得比较缓慢;当 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 浓度进一步增大时,胶束数目增多,大部分芘分子从水中增溶到胶束内核当中, I_1/I_3 值急剧减小;当 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 浓度增加到一定值时, I_1/I_3 值趋于平稳,说明此时芘分子已经全部增溶到胶束内核当中.因此,可以用芘增溶到胶束后 I_1/I_3 值开始变化的转折点来确定 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的临界胶束浓度(CMC).GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 系列的临界胶束浓度如表 1 所示,与表面张力测定的 CMC 值相近.

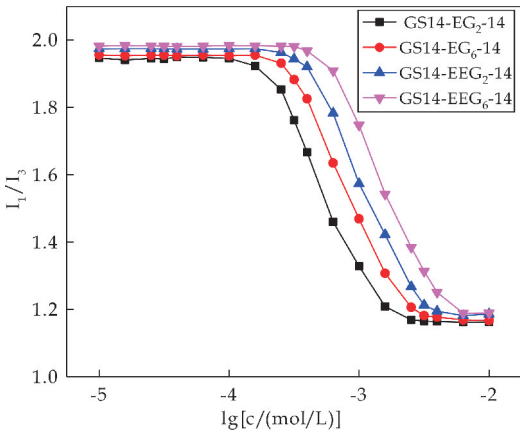


图 8 I_1/I_3 与 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 浓度的关系

2.4 泡沫性能分析

泡沫是一种由液体薄膜将气体隔离开的分散体系,为热力学不稳定体系.泡沫性能一般包括起泡和稳泡性能两方面.起泡性能是指在一定条件下

产生泡沫的量多少,即泡沫产生的高度;稳泡性能是指所形成的泡沫的稳定性,即泡沫保持的时间长短^[23].本文通过体积法测定了酯基型 Gemini 表面活性剂的泡沫性能.

图 9 是 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的泡沫高度和泡沫稳定性.从图 9 中可以看出,随着联结基团中乙氧基个数增加,发泡性提高,但稳泡性降低.GS14-EG_m-4 的泡沫稳定性优于 GS14-EEG_m-14,主要是由于 GS14-EEG_m-14 分子联结基团中既有亲水的乙氧基,又有疏水的烷基链,使其在气液表面呈波浪式排列,减弱了吸附膜的致密性,从而使泡沫更容易破裂;同时增加联结基团中乙氧基个数,表面活性剂分子的亲水性增加,胶束与反离子化的缔合降低,泡沫变得更加不稳定.因此,GS14-EG_m-14 的稳泡性能更好.

随着联结基团中疏水链长度的增加,GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的稳泡性能增加.这是因为表面活性剂分子的亲油性随着联结基团中疏水链长度的增加而增加,在气-液表面单分子层内排列更加紧密,表面吸附膜的致密性增加,液膜的强度增大.因此,稳泡性能增加.

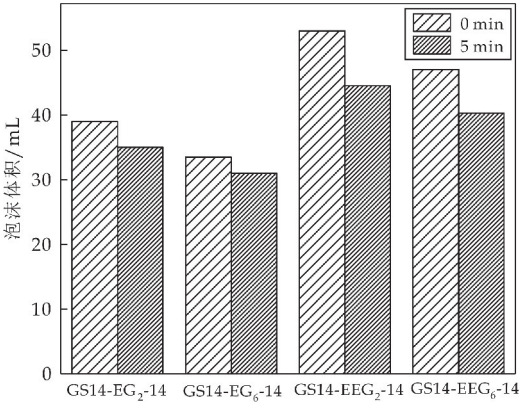


图 9 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的泡沫高度和稳定性

2.5 乳化性能分析

当加入乳化剂(即表面活性剂)时,油水界面上的表面活性剂会定向的排列形成的一种薄膜来阻止油滴的聚合,同时降低了界面张力,使油在水面上铺展,有利于乳液的稳定^[24].

图 10 是 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 存在下油水分离所需时间,水被分离出的时间越长,乳化能力越好.在 CTAB 油/水系统中,分离出 1 mL 水所需要时间为 18 min,而 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的油/水系统中,分离出 1 mL 水所需时间均大于 CTAB,说明 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 对模拟油具有一定的乳化性.这是

因为 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 中,两个季铵盐正离子头基受制于共价键力,静电排斥倾向被极大地减弱,烷基链间疏水作用力得到了加强^[25].

GS14-EG_m-14 的乳化性能优于 GS14-EEG_m-14. 因为 GS14-EG_m-14 的联结基疏水能力较强,在油/水系统中,更多的 GS14-EG_m-14 分子会迁移到油水界面膜上,吸附更多电荷,增大粒子间电荷斥力,阻止油滴聚并;油水界面膜上 GS14-EG_m-14 分子数量增多,界面水合层变厚,油滴间距变大,沉降速度降低;另外,GS14-EG_m-14 的 CMC 值较小,表面活性剂形成胶束的能力增强,对油滴地增溶能力也随之增强,使油滴与表面活性剂溶液形成油水互溶的混相微乳液,有利于提高乳化体系的稳定性,从而有可能以更大幅度提高驱油效率.

由图 10 可知,在 GS14-EG_m-14 油/水系统中,分离出 1 mL 水所需要的时间分别为 180 min 和 210 min,说明 GS14-EG_m-14 在油滴表面形成了一层薄膜,可以达到几乎完全乳化的效果.

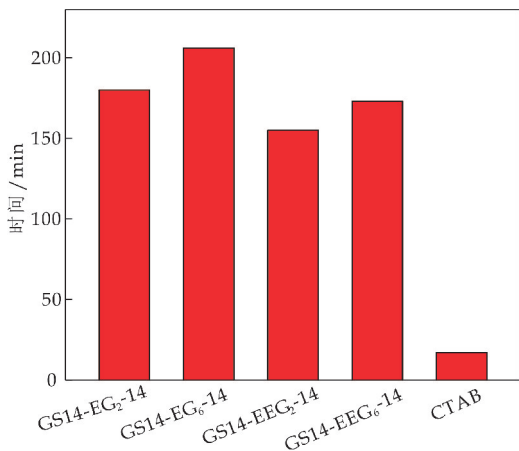


图 10 CTAB 与 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的乳化性

2.6 润湿性分析

接触角是表征溶液润湿性的直接参数,接触角越小,溶液越容易润湿表面,对表面的亲和能力也越强.图 11 是在 25 °C 时,GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 溶液(浓度为 10⁻² mol/L)接触角随时间的变化曲线. GS14-EG₂-14、GS14-EG₆-14、GS14-EEG₂-14 和 GS14-EEG₆-14 水溶液在聚四氟乙烯板(PTFE)表面的接触角分别为 69.3 °、88.5 °、65.3 °和 68.3 °($\theta < 90^\circ$),其中 GS14-EG₂-14、GS14-EEG₂-14 和 GS14-EEG₆-14 的接触角比传统单链表面活性剂的接触角($\theta_{\text{CTAB}} = 84.06^\circ$ 、 $\theta_{\text{SDBS}} = 86.76^\circ$ 、 $\theta_{\text{TX-100}} = 81.08^\circ$)更小^[26],说明其溶液对 PTFE 表面具有良好的润湿性能.这可能是因为表面活性剂溶液中,GS14-EG_m-14 和 GS14-

EEG_m-14 分子中含有两个亲水头基和两个疏水基团,两个亲水头基伸入水相,而两个疏水基吸附在 PTFE 表面,与传统的表面活性剂相比,具有较强的定向吸附能力.因此,GS14-EG₂-14、GS14-EEG₂-14 和 GS14-EEG₆-14 的接触角更小,润湿能力更强.

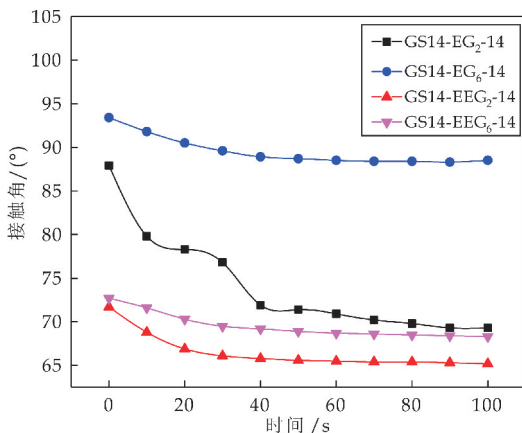


图 11 在 PTFE 表面 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的接触角 θ 随时间的变化

表面活性剂润湿能力还与联结基团的性质密切相关,由于 GS14-EG₆-14 分子中联基团的碳链较长,表面活性剂分子的亲油性增加,对表面的润湿效果不利,在 PTFE 表面的接触角也会随之会增加.但 GS14-EEG₂-14 和 GS14-EEG₆-14 分子的联结基团中存在可以与水形成氢键的酯基和乙氧基,增加了表面活性剂的亲水性.因此,GS14-EEG₂-14 的接触角($\theta = 65.3^\circ$)最小,对固体表面的润湿效果也相对较好.

2.7 界面张力分析

在化学驱油过程中,油水两相间的界面张力是评价驱油配方的一种重要性质.当不可混溶的两种液体接触时,如果两相中的一相或两相含有表面活性物质,由于表面活性物质的吸附与扩散等的影响,将产生动态界面张力,即两相间的界面张力会随着时间不断变化直至达到一个平衡值.在达到平衡的过程中,体系将通过一个界面张力的最低点,此最低点即为动态界面张力的最低值^[27].

图 12 显示 GS14-EG_m-14、GS14-EEG_m-14 和 CTAB 的油/水界面张力与时间的关系.在 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 体系中,油/水的界面张力随着时间的延长先逐渐减小,然后趋于稳定;而在 CTAB 体系中,油/水的界面张力随着时间的延长反而增大,最终界面张力高于 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14.这是由于 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 疏水链的碳氢键间容易产生强相互作用,疏水结合力增加,使 GS14-EG_m-14 和

GS14-EEG_m-14 分子在油/水界面上排列更加紧密,表现出更高的界面活性.

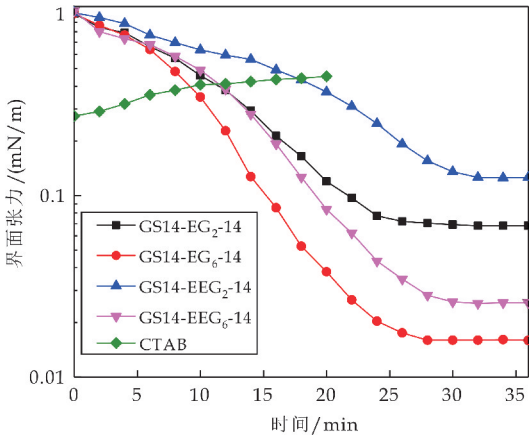


图 12 GS14-EG_m-14、GS14-EEG_m-14 和 CTAB 的油/水界面张力与时间的关系

另外,随着联结基团中疏水碳链长度增加,GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 体系中油/水最低界面张力都呈现减小的趋势,且 GS14-EG_m-14 比 GS14-EEG_m-14 体系中油/水界面张力更小.其中,GS14-EG₆-14 仅用 24 min 可以将油/水界面张力降低至 1.55×10^{-2} mN/m,约为 CTAB 的 40 倍.吸附于油/水界面的 GS14-EG₆-14 可以有效降低油/水界面张力,增加多孔介质的毛细管数,减少油滴的粘附力,从而使滞留油容易从岩石表面脱落下来,驱替水驱后油藏中的残余油,提高驱油效率^[28].因此,GS14-EG₆-14 具有较好的界面活性,在驱油方面具有广阔的应用前景.

2.8 驱油性能分析

图 13 为采收率随表面活性剂溶液注入体积的变化曲线.由图 13 可知,在水驱阶段采收率相差不大,均达 35%左右;水驱到极限后,注入质量分数为 0.3%的驱油剂水溶液,进入到表面活性剂驱阶段.随着驱油剂注入体积的增加,采收率继续增加,这是因为驱油剂中表面活性剂分子在油/水界面吸附,降低了油/水的界面张力,减小了油滴的粘附力;同时,表面活性剂对岩石表面的润湿作用也减小了油滴的粘附力.GS14-EG_m-14、GS14-EEG_m-14 (m=2,6)复配体系在表面活性剂驱阶段的采收率分别增加了 11.4%、12.6%、10.4%和 12.2%,而 CTAB 复配体系仅增加了 1.8%,说明 Gemini 表面活性剂体系的驱油效率明显高于普通表面活性剂.在后续水驱阶段,采收率增加幅度先逐渐减小,然后趋于水平,GS14-EG_m-14、GS14-EEG_m-14 (m=2,6)和 CTAB 复配体系最终采收率分别为 50.6%、54.3%、49.4%、52.6%和 39.7%.上述结果表明,Gemini 表面活性剂体系提高采收率能力

比普通表面活性剂更强,驱油效率更佳.

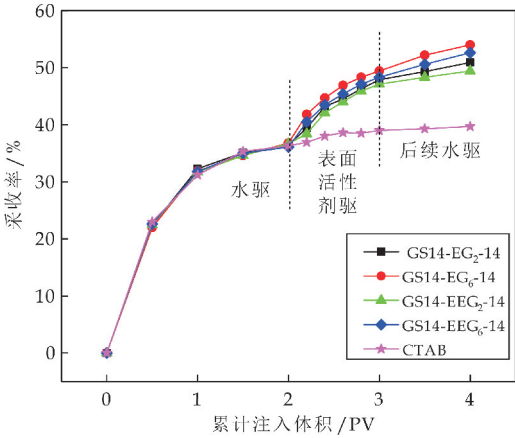


图 13 采收率随驱油体系类型的变化曲线

3 结论

本文以丁二酸、辛二酸、N,N-二甲基乙醇胺、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇和溴代十四烷(C₁₄H₂₉Br)为主要原料,在无溶剂条件下,成功合成了四种具有不同联结基团的酯基型阳离子 Gemini 表面活性剂(即 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 (m=2,6)),并通过 FTIR 和 ¹H NMR 证实了其结构.

随后对 GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 (m=2,6)的表面性能进行了研究,结果表明:随着联结基团中乙氧基个数的增加,CMC 逐渐增加,表面张力 γ_{CMC} 也逐渐增大,GS14-EG_m-14 的表面活性优于 GS14-EEG_m-14;GS14-EEG_m-14 的润湿性强于 GS14-EG_m-14,GS14-EEG2-14 水溶液(浓度为 10^{-2} mol/L)在 PTFE 上的接触角为 65.3°,可将疏水性 PTFE 表面转变为亲水性.

乳化结果表明,GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 的乳化性能明显高于 CTAB,且 GS14-EG_m-14 可以最大限度把油滴增溶到表面活性剂形成的胶束中,形成均一稳定的乳化体系;GS14-EG₆-14 具有较高的界面活性,可以将油/水界面张力降低至 1.55×10^{-2} mN/m. GS14-EG_m-14 和 GS14-EEG_m-14 体系最终驱油效率明显高于 CTAB,GS14-EG₆-14 的最终采收率可高达 54.3%.因此,酯基型双季铵盐 Gemini 表面活性剂可以作为一种新型环保高效的驱油剂,在油田化学品方面具有广阔的应用前景.

参考文献

[1] EI Said W A, Moharram A S, Hussein E M, et al. Design, synthesis, anticorrosion efficiency, and applications of novel Gemini surfactants for preparation of small-sized hol-

- low spheres mesoporous silica nanoparticles[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2018, 32(4): 358-365.
- [2] Brunsvelde L, Schill J, Van Dun S, et al. Synthesis and self-assembly of bay-substituted perylene diimide Gemini-type surfactants as off-on fluorescent probes for lipid bilayers[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(30): 7 734-7 741.
- [3] 王 军, 杨许召, 陈玉菲, 等. 糖基双子阳离子表面活性剂杀菌性能[J]. *日用化学工业*, 2019, 49(2): 83-86.
- [4] Jingmao Zhao, Hanbing Duan, Ruijing Jiang, et al. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H_2S and CO_2 saturated brine solution[J]. *Corrosion Science*, 2015, 91: 108-119.
- [5] Zhang J, Song W W, Shi D L, et al. A dissymmetric bis-quaternary ammonium salt Gemini surfactant as effective inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4): 284-291.
- [6] Zhifei Wang, Yunling Li, Yongbo Song, et al. Synthesis and properties of a quaternary ammonium salt Gemini surfactant with diethyl ether as the spacer group[J]. *Ten-side Surfactants Detergents*, 2020, 57(1): 82-89.
- [7] Weifeng Lv, Zhaohui Zhou, Qun Zhang, et al. Wetting of polymer surfaces by aqueous solutions of branched cationic Gemini surfactants[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(33): 6 725-6 731.
- [8] Yinglu Gu, Shuang Chen, Huife Liu, et al. Effect of mono-valent anions on cationic Gemini micro-emulsion[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(12): 2 636-2 640.
- [9] 孙灵辉, 吴赞校, 姚同玉, 等. 新型季铵盐 Gemini 表面活性剂润湿性能测定与润湿模型建立[J]. *油田化学*, 2018, 35(4): 709-714.
- [10] 潘晨晨, 冯雪松, 陈五洋, 等. 新型含酯基和酰胺基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及性质[J]. *武汉大学学报*, 2018, 64(1): 53-62.
- [11] Jun Zhang, Yan Zhang, Jiawei Li, et al. Effect of organic salt on the self-assembly of ammonium Gemini surfactant: An experiment and simulation study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 548: 198-205.
- [12] Dongqing Xu, Xiaoyue Ni, Congyu Zhang, et al. Synthesis and properties of biodegradable cationic Gemini surfactants with diester and flexible spacers[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 240: 542-548.
- [13] Tehrani Bagha A R, Holmberg K, Van Ginkel C G, et al. Cationic Gemini surfactants with cleavable spacer: Chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015, 449: 72-79.
- [14] Manorama Panda, Nazish Fatma, Mohammad Kamil, et al. Synthesis, characterization and solution properties of novel cationic ester-based Gemini surfactants[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 2018, 232: 1-14.
- [15] 杨伟锋, 夏 娇, 李玉喜, 等. Gemini 表面活性剂作为金属缓蚀剂的研究进展[J]. *安徽大学学报*, 2009, 33(6): 68-71.
- [16] 李玉喜, 杨伟锋, 徐冬青, 等. 一种 Gemini 阳离子表面活性剂的合成及其在 SiO_2 界面的吸附规律[J]. *安徽大学学报*, 2010, 34(3): 104-108.
- [17] 洪 玉, 沈一丁, 杨晓武, 等. N, N' -双(十六烷基二甲基)-1,2-二溴化乙二铵盐的界面活性及流变行为[J]. *石油学报: 石油加工*, 2014, 30(3): 542-547.
- [18] Yee Seng Lim, Nur Bazlina Baharudin, Yee Wei Ung, et al. Methyl ester sulfonate: A high-performance surfactant capable of reducing builders dosage in detergents[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2019, 22(3): 549-558.
- [19] 周海韵, 喻高明. 磺酸盐阴离子表面活性剂粘度研究[J]. *当代化工*, 2018, 47(10): 87-90.
- [20] Honghong Chang, Yuan Wang, Yong Cui, et al. Equilibrium and dynamic surface tension properties of Gemini quaternary ammonium salt surfactants with hydroxyl[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 500: 230-238.
- [21] 李小瑞, 解 颖, 王海波, 等. 酯基型双子表面活性剂的合成及驱油性能[J]. *精细化工*, 2017, 34(12): 1 370-1 378.
- [22] Weiping Sui, Guilan Song, Guohua Chen, et al. Aggregate formation and surface activity property of an amphiphilic derivative of chitosan[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 256(1): 29-33.
- [23] 王莉娟, 张高勇, 董金凤, 等. 泡沫性能的测试和评价方法进展[J]. *日用化学工业*, 2005, 35(3): 171-173.
- [24] 李 娟, 杨明生, 田 超, 等. 松香基可分解型表面活性剂的合成及性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(6): 964-969.
- [25] Biswal N R, Paria S. Wetting of PTFE and glass surfaces by aqueous solutions of cationic and anionic double-chain surfactants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(30): 10 172-10 178.
- [26] 王大威, 张 健, 吕 鑫, 等. 双子表面活性剂对海上 S 油田稠油降粘性能评价[J]. *油气地质与采收率*, 2015, 22(4): 109-113.
- [27] 金礼俊, 唐善法, 崔琰奇, 等. N, N' -双棕榈酰基对苯二胺二乙基磺酸钠的合成及性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(3): 437-441, 448.
- [28] 潘 一, 马 欣, 杨双春, 等. 阳离子型双子表面活性剂在石油行业的应用进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(2): 470-476.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0091-05

NaSal/KCl 诱导阳离子表面活性剂 形成胶束的微观机理研究

李培枝, 王江涛, 杨晓武, 李志刚

(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:为了研究丙撑基双(十八烷基二甲基氯化铵)(简写 18-3-18)、氯化钾和水杨酸钠复配形成胶束体系的机理,并且找到其构成的粘弹性表面活性剂(VES)压裂液体系的最佳配比,本文采用扫描电子显微镜(SEM)来观察不同组分与粘弹性表面活性剂混合所具有的微观结构,采用粘度计测量其粘度以找到最佳配比,并且加入聚氧乙烯以期进一步提高其粘弹性.结果表明:当 18-3-18 的浓度固定为 2 wt%、调节氯化钾含量为 7 wt%、水杨酸钠含量为 0.6 wt%时,形成的 VES 压裂液粘弹性最佳,并且在加入 0.1 wt%的聚氧乙烯之后,其体系粘度均有大幅度增加,且在高剪切速率下效果更好.

关键词:VES 压裂液; 扫描电子显微镜; 粘弹性; 聚氧乙烯

中图分类号:TE65 **文献标志码:**A

Study on the micro-mechanism of NaSal/KCl induce cationic surfactants to form micelles

LI Pei-zhi, WANG Jiang-tao, YANG Xiao-wu, LI Zhi-gang

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

Abstract: In order to study the mechanism of the formation of micelle system by the combination of propylene bis (octadecyl dimethyl ammonium chloride) (abbreviated as 18-3-18), potassium chloride and sodium salicylate, and to find the viscosity The best ratio of elastic surfactant (VES) fracturing fluid system. In this paper, scanning electron microscope (SEM) is used to observe the microstructure of different components mixed with viscoelastic surfactant, and the viscosity is measured with a viscometer. Find the best ratio, and add polyoxyethylene to hope to further improve its viscoelasticity. The results show that when the concentration of 18-3-18 is fixed at 2 wt%, the potassium chloride content is adjusted to 7 wt%, the sodium salicylate content is at 0.6 wt%, the formed VES fracturing fluid has the best viscoelasticity, and after adding 0.1 wt% polyoxyethylene, the viscosity of the system has increased significantly, and the effect is better at high shear rate.

* 收稿日期:2020-08-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51603117); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20190604); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(18JS013)

作者简介:李培枝(1982—), 女, 陕西西安人, 讲师, 博士, 研究方向:油田化学品

Key words: VES fracturing fluid; SEM; viscoelasticity; polyoxyethylene

0 引言

双子表面活性剂的研究开始于 1971 年^[1,2], 双子表面活性剂又被称为 Gemini 表面活性剂, 斯伦贝谢于 1997 年首次将 VES 用于清洁的压裂液中^[3,4]. Gemini 表面活性剂具有特殊的分子结构, 传统的表面活性剂是由一个亲水基团和一个疏水基团构成的, 而双子表面活性剂中至少含有两个亲水基和两个疏水基, 由于其分子结构中的亲水头基与联结基团通过化学键有效地连接起来^[5-8], 使得具有表面活性部分的电荷聚集, 同时使得两个疏水链之间由于距离缩短而使得排列紧凑. 因此, 与传统表面活性剂相比, 该类型表面活性剂具有较高的表面活性, 也因此受到生物、化工^[9]、环境、材料环境保护等领域的关注^[10,11]. 阳离子表面活性剂可在特定盐存在下自组装成长而柔软的蠕虫状微团, 这些微团缠结成瞬态网络可赋予溶液粘弹性^[12,13].

季铵盐型阳离子双子表面活性剂是带有季铵基正电荷的两个阳离子基头通过共价键将两条疏水链连接在一起的一种新型双子表面活性剂^[14,15]. 季铵盐型表面活性剂是一种性能优良的表面活性剂, 具有比传统表面活性剂更低的临界胶束浓度 (cmc)、更好的水溶性、更高的界面活性、更好的抗盐能力、更强的起泡性、乳化性等诸多优点^[16,17].

本研究将 18-3-18 与有机反离子盐水杨酸钠和无机反离子盐氯化钾进行复配, 采用扫描电镜观察其微观形貌, 推测其机理, 并采用测量流变的方法优化压裂液配方.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1) 主要试剂

18-3-18, 工业级, 活性物含量 70%, 河南道纯化工技术有限公司; 聚氧乙烯 (PEO), 分子量 200 万, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 水杨酸钠 (NaSal), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 氯化钾 (KCl), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂.

(2) 主要仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; 电子天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; Pro+DV-3 数字式粘度计, 上海尼润智能科技有限公司; LGJ-10 冷冻干燥机,

北京松源华兴科技发展有限公司; 扫描电镜, 捷克 TESCAN 公司.

1.2 压裂液的制备

本研究中用的主剂为具有长链结构的 18-3-18 Gemini 新型表面活性剂, 无机离子-水杨酸钠, 氯化钾作为助剂. 将主剂在 70 °C 进行溶解配置为质量浓度 20% 的高浓度溶液, 将助剂也配置为一定质量浓度的高浓度溶液, 根据试验取一定量的高浓度主剂与助剂进行处理, 然后将助剂溶液缓慢加入至主剂溶液中去, 用磁力搅拌器进行搅拌, 直至其充分混合, 将样品密封静置直至内部气泡完全消失, 方可进行后续试验. 本研究中采用的吉米奇 (Gemini) 季铵盐表面活性剂具有如图 1 所示的结构.

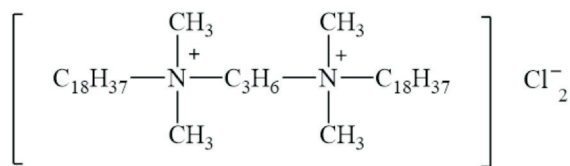


图 1 18-3-18 结构式

1.3 性能测试与表征

1.3.1 扫描电镜测试

使用扫描电镜 (捷克 TESCAN 公司) 测定, 将样品倒入 25×25 的称量瓶不超过 2/3 处, 经液氮冷冻, 抽真空进行干燥后, 室温下取样进行电镜扫描.

1.3.2 粘弹性测试

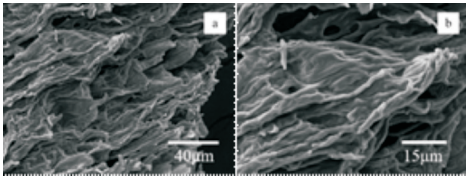
使用 Pro+DV-3 数字式粘度计 (上海尼润智能科技有限公司) 进行粘度测试, 测量压裂液在不同组成和不同剪切速率的粘度变化.

2 结果与讨论

2.1 压裂液各组分扫描电镜分析

2.1.1 18-3-18 扫描电镜分析

图 2 为 2% 质量浓度的 18-3-18 分别在 1.5 kX、3 kX 的扫描电镜图. 由图 2 可以看到, 在此浓度下, 18-3-18 表面活性剂已经形成了棒状胶束, 这是由于 2 wt% 的 18-3-18 表面活性剂已经超过其 cmc 值, N⁺ 朝向水中, 其疏水基并排排列在一起, 因而其微观结构便呈现出整齐排列的棒状胶束, 此时单独存在的 18-3-18 并没有形成网状结构, 这说明 2 wt% 浓度的 18-3-18 表面活性剂并不足以形成网络结构.

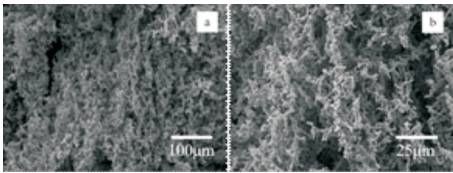


(a)18-3-18 1.5 k 倍 SEM (b)18-3-18 3.5 k 倍 SEM

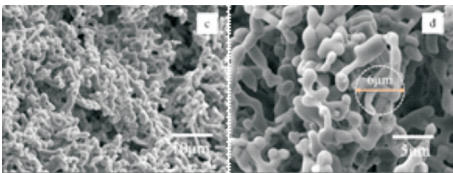
图 2 18-3-18 扫描电镜图

2.1.2 水杨酸钠的扫描电镜分析

为了探究水杨酸钠与 18-3-18 在微观上的作用机理,用去离子水配置 1 wt%的水杨酸钠溶液,然后进行冷冻干燥,用扫描电镜进行测试.图 3 (a)、(b)、(c)、(d)分别为水杨酸钠粉末在 500 X、2.0 kX、5.0 kX、10.0 kX 下的扫描电镜图.由图可以看出,水杨酸钠的微观形貌为一种无规则的枝状结构,其单个枝状物直径约为 6 μm,整体堆积杂乱,呈现出一种蓬松的堆砌效果,推测此结构可以干扰 18-3-18 胶束的整齐排列.



(a)NaSal 500 倍 SEM (b)NaSal 2.0 k 倍 SEM



(c)NaSal 5.0 k 倍 SEM (d)NaSal 10.0 k 倍 SEM

图 3 水杨酸钠扫描电镜图

2.1.3 氯化钾的扫描电镜分析

为了探究氯化钾与 18-3-18 在微观上的作用机理,用去离子水配置 4 wt%的氯化钾溶液,然后进行冷冻干燥,用扫描电镜进行测试.图 4 为氯化钾在 1.0 kX 下的扫描电镜图,氯化钾呈现形状大多为立方晶体结构.

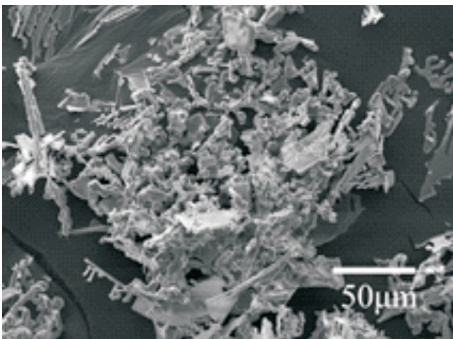
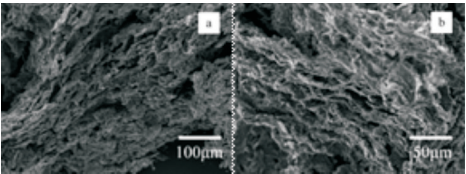


图 4 氯化钾扫描电镜图

2.2 压裂液扫描电镜分析

图 5 为 18-3-18 含量为 2 wt%,氯化钾含量为 4 wt%,水杨酸钠含量为 1 wt%的压裂液体系经冷冻干燥后分别在 500 X、1.0 kX 下的扫描电镜图.由图可以看出,在此体系中已经形成了相互叠加的三维网状结构,此时的形成机理是由于水杨酸钠中含有 COO^- , COO^- 与 18-3-18 表面活性剂中的 Cl^- 存在吸附与解吸附的竞争关系,18-3-18 中的 Cl^- 具有更强的电离能力,水杨酸钠是强碱弱酸盐,所以其中的 COO^- 相对 Cl^- 具有更强的结合能力,因而 COO^- 的竞争能力比 Cl^- 强,所以 COO^- 将会取代 Cl^- ,这样导致 COO^- 与 18-3-18 表面活性剂中季铵阳离子的 N^+ 发生静电吸引,水杨酸钠中的苯环也可以嵌入到 18-3-18 中的疏水链中.

根据图 5,从微观结构的角度来看,可能是由于水杨酸钠的原因,致使 18-3-18 形成的蠕虫状胶束不能继续保持原有的整齐排列,而是变为网络结构,此时水杨酸钠作为网络的结点被胶束包裹在其中,但其网状结构致密性差,整齐度不高.网络结构是体系产生粘弹性的重要基础,所以需要进一步提高其网络致密度及其规整度以提高其粘度.

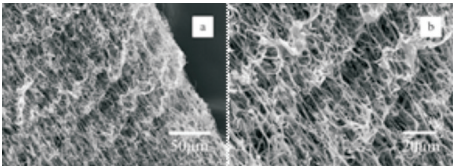


(a)压裂液 500 倍 SEM (b)乳液 1.0 k 倍 SEM

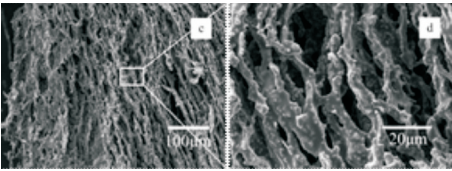
图 5 压裂液扫描电镜图

2.3 压裂液+PEO 扫描电镜分析

为了提高 NaSal/18-3-18 体系的网络规整度,加入了 0.1%的聚氧乙烯.图 6(a)、(b)分别为聚氧乙烯在 1.0 kX、2.0 kX 下的扫描电镜图.由图可以看出,聚氧乙烯在水中被溶解为丝状,并且是整齐致密的网状结构.图 6(c)、(d)分别为 NaSal/18-3-18 压裂液体系加入了 0.1 wt%的聚氧乙烯后在 500 X、3.0 kX 下的扫描电镜图,图 6(d)为 6(c)的局部放大图,依据这两幅图,可以看到其微观结构是井然有序的网状结构,相较于图 4 中呈现的未加入聚氧乙烯的体系更整齐、更致密,这将会使得其粘弹性有很大提升.



(a)PEO 1.0 k 倍 SEM (b) PEO 2.0 k 倍 SEM



(c) 压裂液+PEO 500 倍 (d) 压裂液+PEO 3.0 k 倍
SEM SEM

图 6 压裂液+PEO 扫描电镜图

2.4 流变测试

2.4.1 水杨酸钠对压裂液粘度的影响

采用 Pro+DV-3 数字式粘度计测量体系的粘度,在 18-3-18 含量为 2.0%, KCl 含量为 7% 的条件下,改变水杨酸钠的加入量,分别测定水杨酸钠质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 时体系的粘度,结果如图 7 所示.由图可知,在剪切率分别为 10,50 s⁻¹ 时,体系粘度随着水杨酸钠含量的增加呈现出先增大后减小的变化规律.当剪切率为 10 s⁻¹ 时,变化规律非常明显,在 0.2~0.6 阶段,粘度急剧增加,在 0.6~1.0 阶段粘度开始缓慢下降.当剪切率为 50 s⁻¹ 时,在 0.2~0.4 阶段,粘度增加幅度较小,在 0.4~1.0 阶段粘度几乎无变化.从图中可以分析得到水杨酸钠含量为 0.6 wt% 时压裂液体系粘度最高,即水杨酸钠最佳含量为 0.6 wt%.

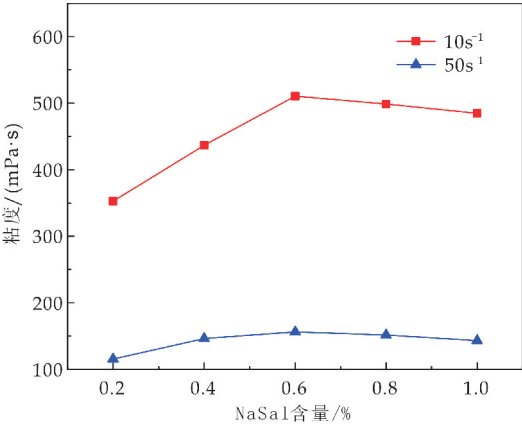


图 7 压裂液体系粘度随水杨酸钠含量的变化图

2.4.2 氯化钾含量对压裂液粘度的影响

采用旋转粘度计测定体系的粘度,在 18-3-18 含量为 2.0%, 水杨酸钠含量为 0.6% 的条件下,改变氯化钾的加入量,分别测定氯化钾质量分数为 4%、5%、6%、7%、8% 时体系的粘度,结果如图 8 所示.由图可知,在剪切率分别为 10,50 s⁻¹ 时,体系粘度随着氯化钾含量的增加呈现出先增大后减小的变化规律.当剪切率为 10 s⁻¹ 时,变化规律非常明显,在 4%~7% 阶段,粘度大幅度增加,在 7%~8% 阶段粘度开始大幅度下降.当剪切率为 50 s⁻¹ 时,在 4%~5% 阶段,粘度增加幅度较小,在 5%~6% 阶段

粘度增加趋势加大,在 6%~7% 阶段粘度增加趋势再次变小,在 7%~8% 阶段粘度开始下降.从图中可以分析得到氯化钾含量为 7 wt% 时压裂液体系粘度最高,即氯化钾最佳含量为 7 wt%.

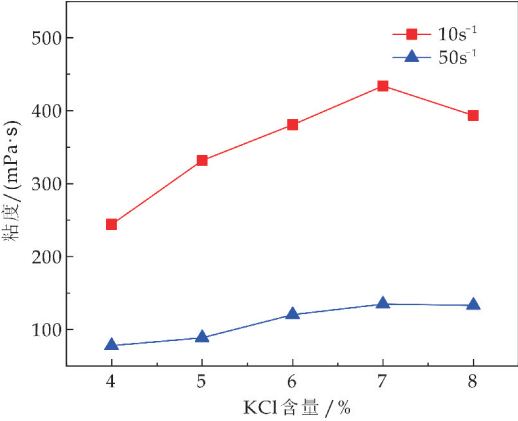


图 8 压裂液体系粘度随氯化钾含量的变化

2.5 聚氧乙烯对压裂液粘度的影响

分别测量了 0.1 wt% 的聚氧乙烯、未加入聚氧乙烯以及聚氧乙烯含量为 0.1 wt% 的 VES 压裂液三种体系在不同剪切率下的粘度,测量结果如图 9 所示,在不同剪切速率下的加入聚氧乙烯后 VES 压裂液体系的粘度均有大幅提升,并且这种提升不是简单的两种体系粘度各自的相加.

由图 9 可以看出,0.1 wt% 的聚氧乙烯在 10 s⁻¹ 下的粘度为 10.1 mPa·s,并且随着剪切速率的增大其粘度随之减小,未加入聚氧乙烯的 VES 压裂液体系在 10 s⁻¹ 下的粘度为 436.8 mPa·s,加入聚氧乙烯的 VES 压裂液体系在 10 s⁻¹ 下的粘度为 588.0 mPa·s,增幅约为 33.33%,未加入聚氧乙烯的 VES 压裂液体系在 50 s⁻¹ 下的粘度为 155.4 mPa·s,加入聚氧乙烯的 VES 压裂液体系在 10 s⁻¹ 下的粘度为 254.9 mPa·s,增幅约为 64.03%,在高剪切速率下的增幅大于低剪切速率下的增幅,这意味着聚氧乙烯的加入能够使得此 VES 压裂液体系更加适应高剪切速率的压裂环境.

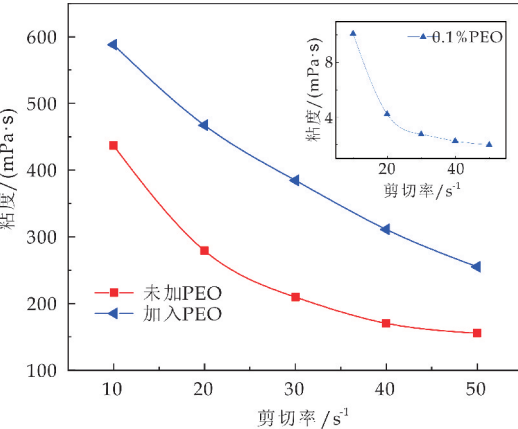


图 9 聚氧乙烯对压裂液粘度的影响

3 结论

- (1)水杨酸钠能够促进 18-3-18 形成网状胶束.
- (2)18-3-18 质量浓度为 2%时,水杨酸钠的最佳含量为 0.6%.
- (3)18-3-18 质量浓度为 2%时,氯化钾的最佳含量为 7%.
- (4)加入 0.1 wt%的聚氧乙烯对于 NaSal/18-3-18 压裂液体体系的粘弹性有明显的提高,尤其在高剪切速率下极为明显.

参考文献

[1] 冯小叶,席丽慧.近年来双子型表面活性剂的应用[J].化学工程师,2019(10):58-61.

[2] Jincheng Mao,Xiaojiang Yang,Dingli Wang,et al. A novel gemini viscoelastic surfactant (VES) for fracturing fluids with good temperature stability[J]. RSC Advances,2016, 6(91):88 426-88 432.

[3] Wenlong Zhang,Jincheng Mao,Xiaojiang Yang,et al. Development of a sulfonic gemini zwitterionic viscoelastic surfactant with high salt tolerance for seawater-based clean fracturing fluid[J]. Chemical Engineering Science, 2019,207:688-701.

[4] Jiapei Xiong,Bo Fang,Yongjun Lu,et al. Rheology and high-temperature stability of novel viscoelastic gemini micelle solutions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2017,39(9):1 324-1 327.

[5] 郭辉,庄玉伟,褚艳红,等.双子表面活性剂类清洁压裂液的研究进展[J].化工进展,2018,37(8):3 155-3 163.

[6] 张春燕.季铵盐双子表面活性剂性能研究[J].化学工程与制备,2014(6):47-48.

[7] 李高峰,任铁成,王勇,等.季铵盐双子表面活性剂自组装增黏机制研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016, 40(6):163-169.

[8] Xiaojiang Yang,Jincheng Mao,Zhaoyang Zhang,et al. Rheology of quaternary ammonium gemini surfactant solutions:Effects of surfactant concentration and counterions[J]. Journal of Surfactants and Detergents,2018,21 (4):467-474.

[9] Chunpeng Yang,Zhaozheng Song,Jingjing Zhao,et al. Self-assembly properties of ultra-long-chain gemini surfactants bearing multiple amide groups with high performance in fracturing fluid application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017,523:62-70.

[10] 黄颖虹,郑成,林璟,等.反应型季铵盐表面活性剂的合成与应用研究进展[J].日用化学工业,2014,44(3): 155-162.

[11] 高南,李国荣,陈旭东.双子表面活性剂的合成及应用研究进展[J].日用化学工业,2014,44(11):644-651.

[12] Chunpeng Yang,Zhiyuan Hu,Zhaozheng Song,et al. Self-assembly properties of ultra-long-chain gemini surfactant with high performance in a fracturing fluid application[J]. Journal of Applied Polymer Science,2017,134 (11):44 602-44 611.

[13] Srinivasa R. Raghavan,Eric W. Kale. Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails[J]. Langmuir,2000,17 (2):300-306.

[14] 郭乃妮,古元梓.季铵盐型阳离子双子表面活性剂的合成研究进展[J].化学研究与应用,2019,31(8):1 410-1 415.

[15] 蒲春生,白云,陈刚.双子表面活性剂的研究及应用进展[J].应用化工,2019,48(9):2 203-2 207.

[16] 邹华,刘华荣,梅平.磺酸盐型 Gemini 表面活性剂复配体系的黏度性质研究[J].日用化学工业,2016,46(9): 502-506.

[17] Lu Lai,Ping Mei,Xiao Mei Wu,et al. Micellization of anionic gemini surfactants and their interaction with polyacrylamide[J]. Colloid and Polymer Science,2014,292 (11):2 821-2 830.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)01-0096-07

软膜型硅磷协同煤炭阻燃抑尘剂的制备及应用

来水利, 陈 功, 杨 欣

(陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、纳米 SiO_2 、海藻酸钠(SA)、丙烯酸(AA)等为原料,过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用水溶液聚合法制备出了一种高分子煤炭阻燃抑尘剂.采用 FT-IR、XRD、TG、DSC、SEM 对产物进行了表征分析,并对其抗风蚀性、热稳定性、阻燃性能进行了测试.结果表明:喷洒此阻燃抑尘剂后煤粉表面形成了一层柔韧、致密的薄膜,煤粉紧密的粘结在一起,从而抑制煤尘污染和损失;喷洒质量分数 2% 阻燃抑尘剂的煤样初始降解温度较原煤提高了 38.5 $^\circ\text{C}$,较喷洒水煤样的风蚀率和 CO 浓度分别降低了 98.07%、51.61%.

关键词:阻燃抑尘剂; DOPO; 硅磷协同; 风蚀率; 阻燃性能

中图分类号:TQ317

文献标志码:A

Preparation and application of soft film silicon-phosphorus synergistic flame retardant dust suppressant for coal

LAI Shui-li, CHEN Gong, YANG Xin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A kind of polymer flame retardant dust suppressant for coal was prepared by using 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane (KH570), nano- SiO_2 , sodium alginate (SA) and acrylic acid (AA) as raw materials, potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) and sodium bisulfite (NaHSO_3) as initiator, N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as cross-linking agent, by the aqueous solution polymerization method. The product was characterized and analyzed by FT-IR, XRD, TG, DSC, SEM, and its wind erosion resistance, thermal stability, and flame retardant properties were tested. The results showed that after spraying the flame retardant dust suppressant, a flexible and dense film was formed on the surface of the coal powder, and the coal powder was tightly bonded together, thereby inhibiting coal dust pollution and loss. The initial degradation temperature of the pulverized coal sprayed with 2% flame retardant dust suppressant was 38.5 $^\circ\text{C}$ higher than that of the raw coal. The pulverized coal sprayed with the flame retardant dust suppressant exhibited better properties than that sprayed with water. The wind erosion rate and CO concentration of the sprayed coal sample were decreased by 98.07% and 51.61%, respectively.

* 收稿日期:2020-10-22

基金项目:西安市科技计划项目(2017138SF/WM032)

作者简介:来水利(1965—),男,陕西富平人,教授,研究方向:精细化工助剂

Key words: flame retardant dust suppressant; DOPO; silicon-phosphorus synergy; wind erosion rate; flame retardant property

0 引言

随着我国经济的快速发展,能源需求量越来越大,煤炭作为主要能源,其开采、运输、储存量逐年增加^[1,2]。目前我国煤炭主要通过铁路运输,在运输过程中受气流扰动极易产生扬尘,不仅会造成煤炭资源的严重浪费,还会给周边空气造成极大的污染,严重危害人们的身体健康^[3,4]。同时,在煤炭的储运和使用过程中煤炭自燃也一直威胁着作业人员的安全和设备的安,造成大量的经济损失和资源的浪费^[5]。

目前市场上同时具有阻燃效果的抑尘产品较少,在煤炭储运中大多将抑尘剂与阻燃剂同时使用,而阻燃剂大多依赖进口,成本高昂,且市场上的抑尘剂大多为“硬壳型”,喷洒后固化层比较脆,抗压能力差,运输中受到振荡和风力后容易碎裂,从而失去抑尘效果。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种新型含磷阻燃剂,因其环境友好、阻燃性能优良、较高的反应活性成为目前研究的热点^[6-8]。由于分子结构中具有联苯环、菲环结构,特别是侧磷基团以环状 $O=P-O$ 键的方式引入,比一般的、未成环的有机磷酸酯阻燃剂热稳定性和化学稳定性高,阻燃性能更好^[9]。硅烷偶联剂、 SiO_2 等硅系阻燃剂具有阻燃效率高、环保、与材料相容性好、成本低等优点^[10]。多系协同阻燃可以克服单系阻燃剂阻燃级别低、添加量大、成本高等缺点,大幅度提高材料的阻燃性能。海藻酸钠、丙烯酸接枝共聚物具有优良的吸水保水性、粘结性^[11,12],十二烷基苯磺酸钠具有良好的润湿性^[13,14],添加后可以增强水对煤尘的捕获能力,从而使其快速沉降。

本文以 DOPO、KH570、纳米 SiO_2 为阻燃组分,海藻酸钠(SA)、丙烯酸(AA)、十二烷基苯磺酸钠为抑尘组分,通过水溶液聚合制备出了一种同时兼具阻燃、抑尘两种性能的软膜型硅磷协同阻燃抑尘剂,以简化操作流程,减小煤尘污染及煤炭自燃损失。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、纳米二氧化硅,分析纯,上海阿拉丁生化科技

有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570),分析纯,山东优索化工科技有限公司;海藻酸钠(SA)、过硫酸钾、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、十二烷基苯磺酸钠、偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;冰乙酸、丙烯酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;多聚磷酸铵(市售阻燃剂),化学纯,山东优索化工科技有限公司;市售抑尘剂(主要成分为高吸水树脂),工业级,河北任丘双成化工产品厂。

1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪、D8 Advance 原位 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司;Quanta FEG 250 型场发射扫描电镜,美国 FEI 公司;TGA Q500 型热重分析仪、DSC-Q2000 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;ADKS-1 型 CO 气体检测仪,常州爱德克斯仪器仪表有限公司。

1.2 软膜型硅磷协同煤炭阻燃抑尘剂的制备

(1)在充有惰性气体的三口烧瓶中加入 0.20 g DOPO、0.25 g KH570、30.0 g 无水乙醇,将 0.014 g 偶氮二异丁腈以 10.0 g 无水乙醇溶解,滴加 30 min,然后在 78 °C 油浴中反应 12 h 得粗产物,旋蒸除去溶剂,然后将其干燥 24 h 得阻燃中间体 KH570-DOPO;

(2)向阻燃中间体中加入 57.0 g 乙醇和 3.0 g 去离子水(醇水质量比为 95:5),加入 0.12 g 乙酸调节 pH 至 4.0,超声水解 2 h,之后转入通有惰性气体的三口烧瓶,加入 50.0 g 无水乙醇、0.20 g 纳米 SiO_2 ,于 78 °C 回流反应 8 h,乙醇洗涤三次除去未反应物,抽滤并于 60 °C 干燥 12 h 得阻燃剂;

(3)将 2 g 海藻酸钠、0.2 g 阻燃剂、60 g 去离子水加入三口烧瓶,室温搅拌充分溶解备用。在冰水浴中将 20.0 g 丙烯酸、6.66 g 氢氧化钠、30.0 g 去离子水、0.04 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺搅拌溶解得溶液 A,将 0.2 g 过硫酸钾、0.074 g 亚硫酸氢钠、10.0 g 去离子水溶解得溶液 B。在三口烧瓶中通入惰性气体放入 60 °C 水浴中,同时将 A、B 溶液缓慢滴加 40 min,保温 5 h。然后加入 0.2 g 十二烷基苯磺酸钠,搅拌均匀,得到淡黄色透明粘稠液体,即为软膜型硅磷协同煤炭阻燃抑尘剂。

普通抑尘剂为未加入阻燃剂的抑尘剂(以下简称抑尘剂),制备方法同步骤(3)。

反应路线如图 1 所示:

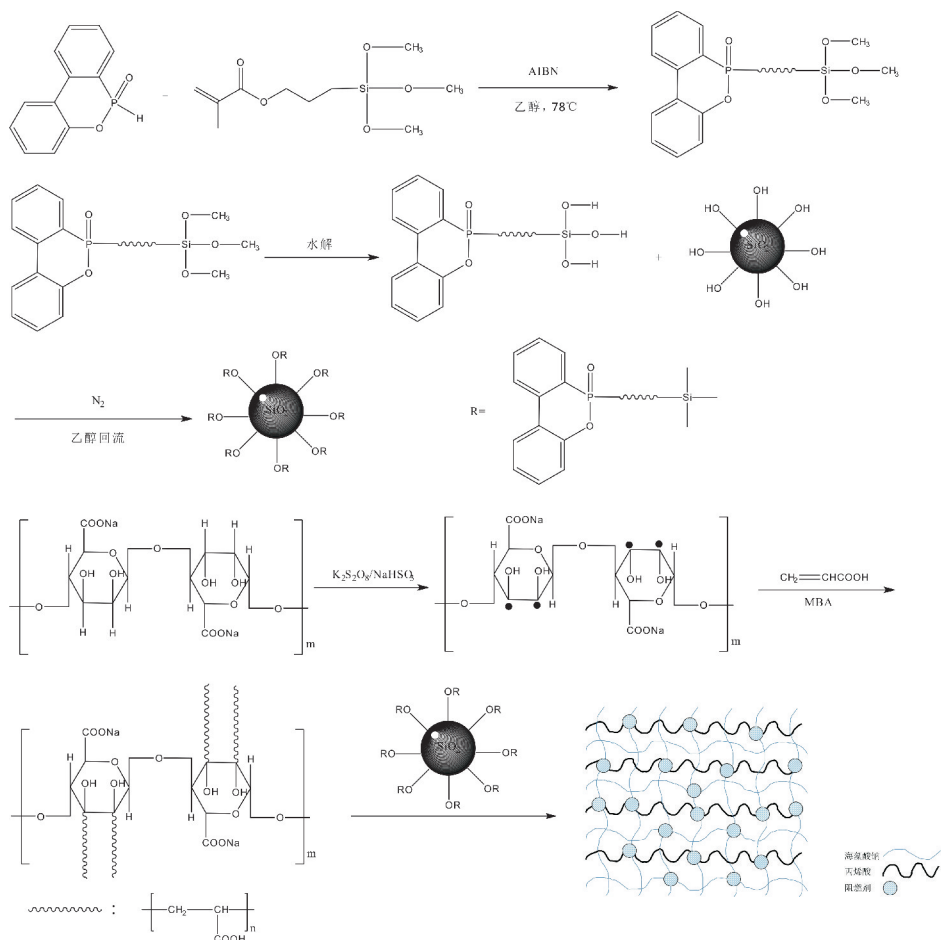


图 1 反应路线图

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

采用 KBr 压片法,用傅里叶红外光谱仪对 DOPO、阻燃中间体 KH570-DOPO 和海藻酸钠进行测试;分别将抑尘剂、阻燃抑尘剂溶液倒入成膜板中自然干燥成膜,采用 ATR 法对其进行测试,扫描范围均为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 X 射线衍射(XRD)测试

采用 X 射线衍射仪记录 Cu K α 辐射的 X 射线衍射曲线,设置参数为:管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$,步进 0.02° 。

1.3.3 扫描电镜(SEM)观察

使用场发射扫描电镜对分别喷洒阻燃抑尘剂和水干燥后的煤粉喷金后进行表面形貌观察。

1.3.4 热重分析(TG)

使用热重分析仪对抑尘剂、阻燃抑尘剂干燥成膜后进行测试,测试条件为:氮气流速 20 mL/min ,升温范围 $25^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$,升温速率 10°C/min ;并对原煤及喷洒市售抑尘剂、市售阻燃剂、抑尘剂、阻燃抑尘剂(均为质量分数 2%)干燥后煤样进行测试,测试条件为:空气流速 20 mL/min ,升温范围 $25^{\circ}\text{C}\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$,升温速率 10°C/min 。

1.3.5 差示扫描量热分析(DSC)

使用差示扫描量热仪对抑尘剂、阻燃抑尘剂干燥成膜后进行测试,测试条件为:样品重量 $3\sim 5\text{ mg}$,氮气流速 20 mL/min ,升温范围 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,升温速率 10°C/min 。

1.3.6 抗风蚀性测试

以风蚀率评价阻燃抑尘剂的抑尘性能,测试方法参考文献[15]进行。具体方法为:称取 3 份 50 g 煤粉放入 3 个培养皿中,分别喷洒水和质量分数 2% 的阻燃抑尘剂、市售抑尘剂(均为 50 g),使用 $12\sim 13\text{ m/s}$ 风速鼓风机对干燥后煤粉表面吹扫 3 h,间隔 0.5 h 称重一次,使用公式(1)计算风蚀率:

$$L = M_2 / M_1 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: L —风蚀率,%; M_1 —煤粉初始质量,g; M_2 —吹蚀损失的煤粉质量,g。

1.3.7 阻燃性能测试

参考文献[16]的方法测试阻燃抑尘剂的阻燃性能,具体方法为:取 3 份 30 g 煤粉分别使用质量分数 2% 阻燃抑尘剂溶液、2% 市售阻燃剂溶液和水(均为 30 g)处理,干燥后放入 3 只三口烧瓶中,将烧瓶接通空气抽气泵并放入温度计,气体流速设定在 250 mL/min ,然后将烧瓶置于 80°C 油浴锅,

用 CO 气体检测仪检测 CO 浓度,并且不断提高温度到 150 ℃ 结束,分别记录不同温度下 CO 浓度.分析对比阻燃处理与水处理 CO 浓度差异,确定阻燃效果,CO 浓度越小,表明其阻燃效果越好.

2 结果与讨论

2.1 阻燃中间体 KH570-DOPO 的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析

图 2 为 DOPO(a)、KH570-DOPO(b) 的 FT-IR 曲线.由图 2 可以看出,a 曲线中 3 057 cm^{-1} 处为苯环不饱和 C—H 键伸缩振动吸收峰,2 436 cm^{-1} 处为 P—H 键伸缩振动吸收峰,1 591 cm^{-1} 、1 477 cm^{-1} 、1 433 cm^{-1} 处为苯环特征吸收峰,1 242 cm^{-1} 为 P=O 键伸缩振动吸收峰,1 147 cm^{-1} 、1 008 cm^{-1} 处为 P—O 键伸缩振动峰,752 cm^{-1} 处为苯环 C—H 键面外弯曲振动吸收峰;b 曲线中 3 057 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱,在 2 945 cm^{-1} 处出现饱和 C—H 键吸收峰,2 436 cm^{-1} 处 P—H 键吸收峰消失,1 726 cm^{-1} 处出现 C=O 键伸缩振动峰,1 048 cm^{-1} 处出现了 Si—O 键吸收峰,说明 DOPO 已成功与 KH570 反应得到了 KH570-DOPO.

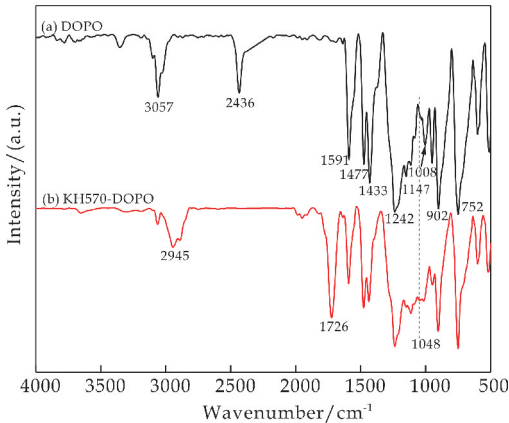


图 2 DOPO、KH570-DOPO 的红外光谱图

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 DOPO(a)、KH570-DOPO(b) 的 XRD 曲线.由图 3 可以看出,DOPO 主要在 8.5°、12.5°、22.7°、25.7° 等处出现了很多尖锐的结晶峰,而在 KH570-DOPO 中只在 12.9° 和 20.5° 处出现了两个较宽的衍射峰,分别对应于 12.5° 和 22.7° 处的衍射峰.这是因为 KH570 加入后使分子链变长,破坏了 DOPO 结构的规整性,使其结晶度下降,说明 KH570 已成功接枝在 DOPO 分子上.

2.2 阻燃抑尘剂的结构表征

2.2.1 FT-IR 分析

图 4 为 SA(a)、抑尘剂(b)、阻燃抑尘剂(c) 的红外光谱图.由图 4 可以看出,曲线 a 中 3 616 cm^{-1} 处为 SA 上一 OH 的伸缩振动峰,2 927 cm^{-1} 处为饱和 C—H 键的伸缩振动峰,1 605 cm^{-1} 、1 416 cm^{-1} 处分

别为—COO⁻ 上 C=O 键的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;曲线 b 中 3 616 cm^{-1} 处的吸收峰消失,2 972 cm^{-1} 、2 843 cm^{-1} 处为饱和 C—H 键伸缩振动峰,1 605 cm^{-1} 、1 416 cm^{-1} 处的吸收峰分别偏移到 1 553 cm^{-1} 、1 457 cm^{-1} 处,说明 AA 已成功接枝在 SA 分子上得到了抑尘剂;曲线 c 中 1 218 cm^{-1} 处出现了 P=O 键伸缩振动峰,1 045 cm^{-1} 处出现了 Si—O 键吸收峰,而在曲线 a、b 中均未出现,说明阻燃剂成功的引入反应体系中得到了阻燃抑尘剂.

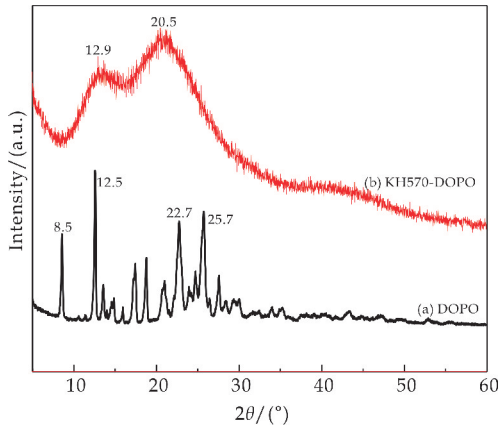


图 3 DOPO、KH570-DOPO 的 XRD 曲线

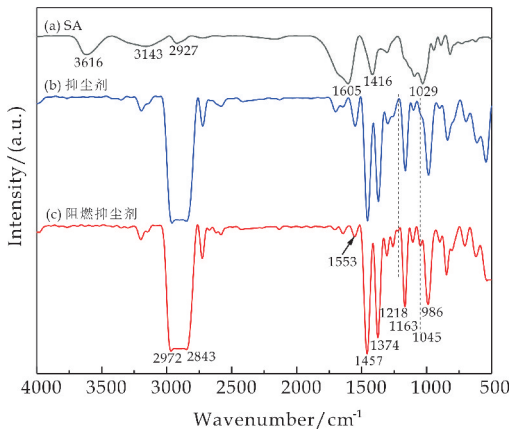


图 4 SA、抑尘剂、阻燃抑尘剂的红外光谱图

2.2.2 XRD 分析

图 5 为纳米 SiO₂ (a)、SA(b)、抑尘剂(c)、阻燃抑尘剂(d) 的 XRD 曲线.从图 5 可以看出,曲线 d 中 2θ=14.3° 处的海藻酸钠特征衍射峰消失,在 30° 左右出现了一个很宽的不定型弥散峰;在 12.8° 处出现了 DOPO 基团的特征衍射峰,21.2° 处出现了纳米 SiO₂ 的特征衍射峰.从上述结果可知海藻酸钠与丙烯酸、阻燃剂成功发生反应得到阻燃抑尘剂.曲线 d 中未出现尖锐的衍射峰而是很宽的馒头状衍射峰,说明此阻燃抑尘剂为不定型结构,处于非晶态.这是因为制备过程中加入了大量的丙烯酸,接枝共聚后聚丙烯酸分子链与海藻酸钠分子链无规地交叉缠绕在一起处于非晶态.

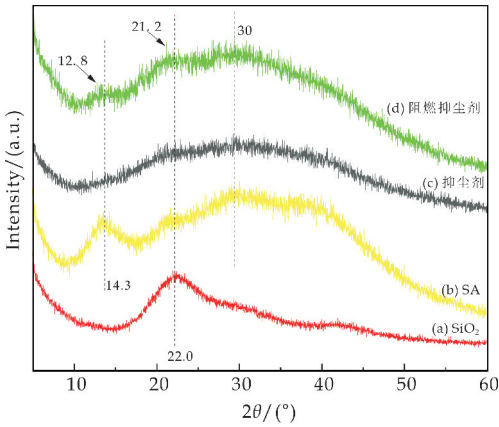


图 5 纳米 SiO₂、SA、抑尘剂、阻燃抑尘剂的 XRD 曲线

2.2.3 TG 分析

图 6 为阻燃抑尘剂、抑尘剂的 TG 曲线。由图 6 可知阻燃抑尘剂和抑尘剂的质量损失分为三个阶段：第一阶段为 25 ℃~350 ℃，失重 20.6%，推测主要是抑尘剂吸收的水分(自由水、结合水)的释放，说明本实验所制抑尘剂具有较好的保水能力，且加入阻燃剂后对保水能力影响特别小，这是因为抑尘剂具有交联网络结构，其中分布着许多亲水基团(如羟基、羧基等)可以与水分子之间形成氢键从而被牢固的吸附在网状结构中达到锁水的效果；第二阶段为 350 ℃~440 ℃，加入阻燃剂后抑尘剂的热稳定性有了明显提高，抑尘剂失重 19.9%，阻燃抑尘剂失重 13.9%，分析主要是海藻酸钠骨架及少量丙烯酸低聚物的分解；第三阶段为 440 ℃~530 ℃，抑尘剂失重 21.2%，阻燃抑尘剂失重 23.6%，主要是大分子交联结构的降解^[17]。从图中可以看出阻燃抑尘剂的热稳定性较好，完全满足常温环境使用的需要。

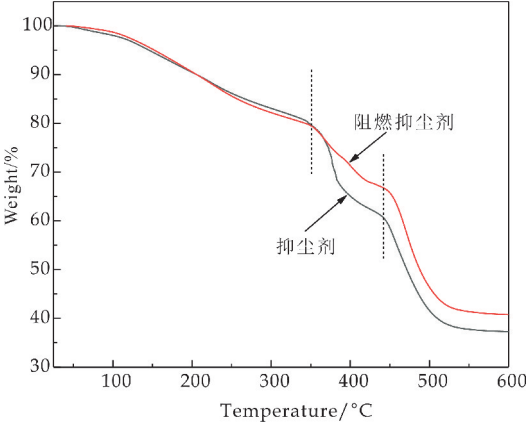


图 6 阻燃抑尘剂、抑尘剂的 TG 曲线

2.2.4 DSC 分析

图 7 为阻燃抑尘剂、抑尘剂的 DSC 曲线。由图 7 可以看出阻燃抑尘剂、抑尘剂的玻璃化转变温度 T_g 分别为 -12.6 ℃、-7.2 ℃，常温时成膜处于高弹态，聚合物分子链段自由运动，因此成膜柔软。这是因为制备过程加入了大量的丙烯酸，接枝共聚物中有大量的聚丙烯酸柔性链段，分子链段运动较为容易。

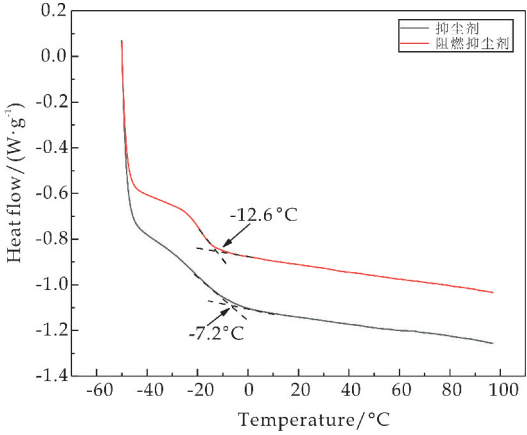
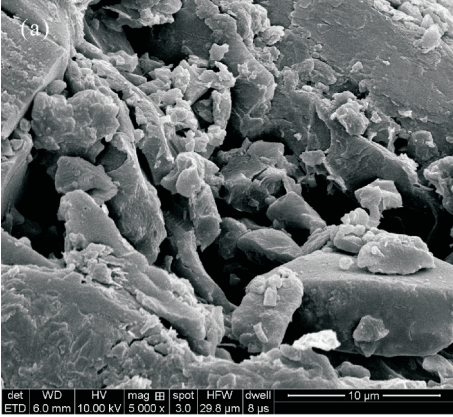


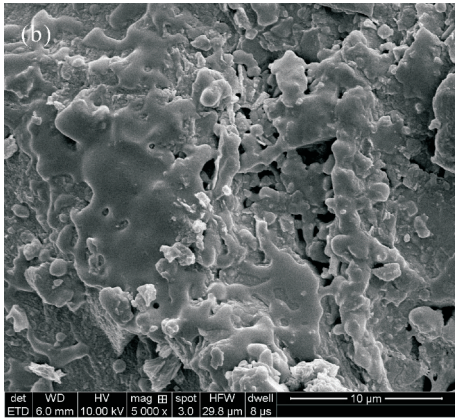
图 7 阻燃抑尘剂、抑尘剂的 DSC 曲线

2.2.5 SEM 分析

图 8 为分别喷洒水(a)、喷洒阻燃抑尘剂(b)干燥后的煤粉表面形貌。从图 8(a)可以看出，喷洒水干燥后煤粉表面凹凸不平、排列比较松散，煤粉之间几乎无粘结，受风力侵蚀、震荡容易飞扬，因此洒水只能短时间内通过润湿抑尘；而图 8(b)中喷洒阻燃抑尘剂干燥后形成一层致密的薄膜覆盖在煤粉表面，可以减缓水分的蒸发从而延长抑尘时间，并且煤粉之间紧密的粘结在一起形成具有一定韧性的固化层，可以有效防止煤粉受外力作用四处飘散造成空气污染和资源浪费，且这层薄膜也可以减少煤粉与氧气的接触，减小煤炭自燃的风险。



(a)喷洒水



(b) 喷洒阻燃抑尘剂

图 8 喷洒水、喷洒阻燃抑尘剂的煤粉表面形貌

2.3 应用性能测试

2.3.1 抗风蚀性测试

图 9 为喷洒水、市售抑尘剂、阻燃抑尘剂的煤样在风吹蚀过程中风蚀率与时间的关系曲线. 由图 9 可以看出, 喷洒水的煤样在吹蚀过程中, 风蚀率随着时间推移不断增加且增速最快, 在 3 h 后达到了 42.47%, 吹蚀后煤粉表面凹凸不平且有大量煤粉散落; 喷洒市售抑尘剂的煤样吹蚀 3 h 后风蚀率为 2.63%. 而喷洒阻燃抑尘剂的煤样曲线平稳, 经 3 h 吹蚀后风蚀率仅为 0.82%, 较喷洒水、市售抑尘剂的煤样风蚀率分别降低了 98.07%、68.82%, 因此可以看出喷洒阻燃抑尘剂后的煤样具有较好的抗风蚀性能. 这是因为喷洒阻燃抑尘剂后煤粉颗粒之间被紧密的粘结在一起, 在煤粉表面形成了具有一定厚度的固化层, 使煤粉受风力作用不易吹散, 保证了煤样表面的平整.

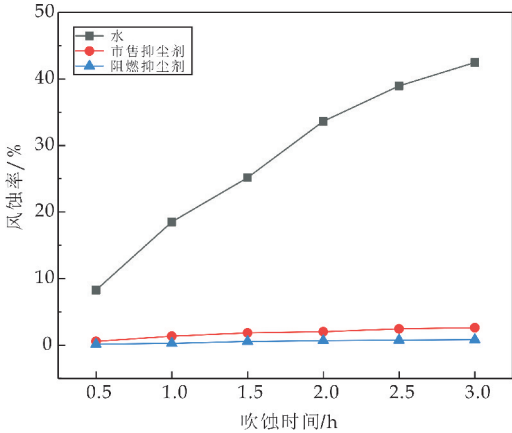


图 9 风蚀率与吹蚀时间的关系

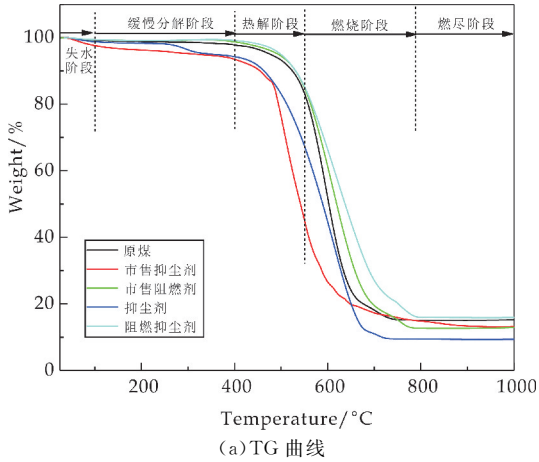
2.3.2 热稳定性测试

使用热重分析仪分别对原煤及喷洒市售抑尘剂、市售阻燃剂、抑尘剂、阻燃抑尘剂的煤样进行测试, 结果如图 10 及表 1 所示.

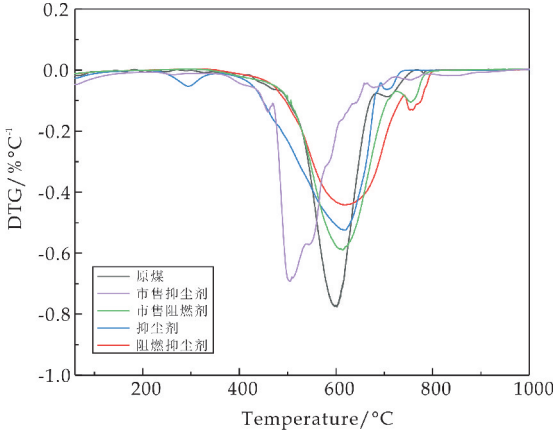
由图 10 可知, 煤样的受热失重大致可以分为五个阶段, 分别为失水阶段、缓慢分解阶段、受热降解阶段、燃烧阶段、燃尽阶段^[18]. 第一阶段为 25 ℃ ~

100 ℃, 主要是煤样中的自由水和结合水的受热蒸发; 第二阶段为 100 ℃ ~ 400 ℃, 煤样受热缓慢失重, 曲线平缓; 第三阶段大致为 400 ℃ ~ 550 ℃, 煤样发生明显的热分解反应, 失重明显加快, 进入热解阶段, 煤样的热稳定性主要取决于此阶段的起始温度, 即为初始降解温度; 随着温度持续升高, 超过 550 ℃ 左右后煤样开始燃烧, 失重速率急剧上升, 进入燃烧阶段; 此后煤样快速燃烧直至燃尽.

由表 1 可知, 喷洒阻燃抑尘剂的煤样初始降解温度为 475.8 ℃, 较原煤及喷洒市售阻燃剂煤样的初始降解温度分别提高了 38.5 ℃ 和 17.4 ℃, 且喷洒阻燃抑尘剂后分解最快温度和结束温度较原煤和喷洒市售阻燃剂煤样都有一定的提升, 说明喷洒阻燃抑尘剂后煤样的热稳定性相比原煤及喷洒市售阻燃剂煤样有了明显提高. 这是因为加入阻燃剂后, DOPO 受热降解生成更难燃的磷酸衍生物, 附着在煤粉表面形成保护层, 可以减少与氧气的接触并阻碍热量的传递, 硅氧烷和 SiO₂ 受热迁移到煤粉表面也可以起到阻隔保护的作用, 硅磷系协同从而提高煤粉的热稳定性^[19]. 而喷洒抑尘剂和市售抑尘剂后煤样的初始降解温度较原煤有所降低, 这是因为抑尘剂和市售抑尘剂均为高分子聚合物, 未加阻燃剂时分子链受热容易断裂, 因此热稳定性较差.



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 10 原煤、市售抑尘剂、市售阻燃剂、抑尘剂、阻燃抑尘剂的 TG 及 DTG 曲线

表 1 煤样的分解温度范围

	初始降解 温度/℃	分解最快 温度/℃	结束温度 /℃
原煤	437.3	597.5	745.5
市售抑尘剂	429.5	503.8	717.6
市售阻燃剂	458.4	613.6	785.3
抑尘剂	432.9	618.5	725.8
阻燃抑尘剂	475.8	620.8	793.5

2.3.3 阻燃性能测试

以高温条件下的 CO 释放浓度评价煤样的阻燃性能,结果如图 11 所示.由图 11 可知,喷洒水的煤样随着温度的上升,CO 浓度上升最为明显,在 150 ℃达到了 498 ppm,喷洒市售阻燃剂的煤样,CO 上升幅度有所下降,在 150 ℃达到了 290 ppm,而喷洒阻燃抑尘剂的煤样 CO 浓度上升最为缓慢,在 150 ℃只达到了 241 ppm,较喷洒水和喷洒市售阻燃剂煤样的 CO 浓度分别降低了 51.61%和 16.90%,因此可以看出喷洒阻燃抑尘剂可以较好的防止煤炭自燃.这是因为加入的阻燃抑尘剂中含有 DOPO、硅氧烷、SiO₂ 等难燃组分,DOPO 受热分解产生磷酸、多聚磷酸、聚偏磷酸等,覆盖在煤粉表面起到隔绝氧气并减少 CO 释放的效果,并且受热分解生成 PO·、PO₂·、HPO·等活性自由基,可以捕获燃烧过程中产生的 HO·、H·等自由基,并且 DOPO 燃烧过程中会释放出难燃气体稀释 CO 浓度从而达到阻燃的目的^[20];硅氧烷、SiO₂ 组分主要是燃烧时可以迁移到煤粉表面,在表面富集,起到减少氧气与煤粉接触并减少 CO 释放的作用,从而达到阻燃的效果.

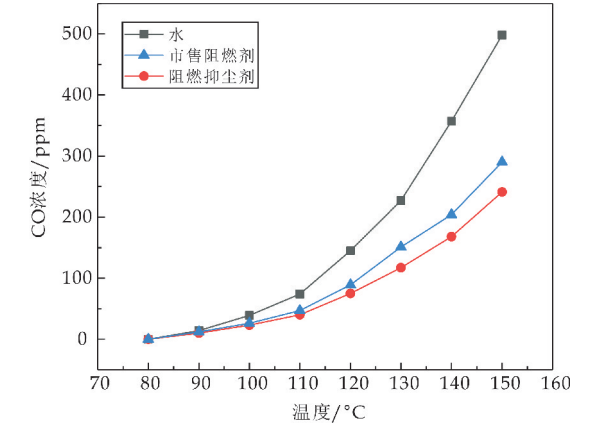


图 11 煤样 CO 释放量与温度的关系

3 结论

(1)利用 DOPO、KH570、纳米 SiO₂、SA、AA 等为原料制备出了一种兼具阻燃、抑尘两种性能的软膜型硅磷协同煤炭阻燃抑尘剂.通过 FT-IR、XRD 测试表明:AA 已成功接枝在 SA 大分子上,并且阻燃剂已引入反应体系成功制备出了阻燃抑尘剂.

(2)TG 分析结果表明:阻燃抑尘剂在 350 ℃左右开始分解,说明其热稳定性较好,完全满足常温环境使用的需要. DSC、SEM 测试结果表明:喷洒阻燃抑尘剂干燥后煤粉表面形成一层致密、柔软的薄膜,并且煤粉颗粒紧密的粘结在一起形成具有一定韧性的固化层,可以有效防止煤粉受外力作用造成损失和煤尘污染.

(3)应用性能测试结果表明:喷洒阻燃抑尘剂后煤样的抗风蚀性能、热稳定性、阻燃性能都有了明显提升.在煤炭储运中喷洒阻燃抑尘剂可以较好的抑制煤尘污染和煤炭自燃,具有较好的应用前景.

参考文献

[1] 谢和平,吴立新,郑德志. 2025 年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报,2019,44(7):1 949-1 960.

[2] 岳福斌. 2019-2020 年中国煤炭产业经济形势研究报告[J]. 中国煤炭,2020,46(3):5-12.

[3] 张江石,刘绍灿,范召究. 新型煤尘化学抑尘剂配方优选实验[J]. 煤矿安全,2020,51(6):31-36.

[4] 杨树堂,周 磊,杨林军,等. 高分子抑尘剂对褐煤矿场细颗粒物的抑制特性[J]. 煤炭学报,2019,44(2):528-535.

[5] 吕 斌. 分阶段采空区煤炭自燃防治技术研究[J]. 煤炭技术,2020,39(6):134-136.

[6] Ma Y F, Geng X, Zhang X, et al. A novel DOPO-g-KH550 modification wood fibers and its effects on the properties of composite phenolic foams[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2018, 20(2):47-53.

[7] Gaan S, Liang S Y, Mispreuve H, et al. Flame retardant flexible polyurethane foams from novel DOPO-phosphoramidate additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 113(S1):180-188.

[8] Wang P, Xia L, Jian R K, et al. Flame-retarding epoxy resin with an efficient P/N/S-containing flame retardant: Preparation, thermal stability, and flame retardance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 149:69-77.

[9] 刘文康,周 圆,杨亚兰,等. 磷杂菲类衍生物的合成及其阻燃应用[J]. 精细化工,2020,37(3):433-444.

[10] 宋远超,陈国文,姚慧玲,等. 硅系阻燃剂作用机理及应用进展[J]. 有机硅材料,2018,32(6):496-500.

[11] Jiang Y Y, Zhu Y J, Li H, et al. Preparation and enhanced mechanical properties of hybrid hydrogels comprising ultralong hydroxyapatite nanowires and sodium alginate [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 497: 266-275.

[12] Thakur S, Pandey S, Arotiba O A. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153:34-46.

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0103-07

新疆吉木萨尔页岩油藏压裂水平井 压裂簇数优化研究

谢建勇¹, 石璐铭², 吴承美¹, 陈昊枢², 许 锋¹,
张兴娇², 张金凤¹, 孙海波¹

(1. 中国石油新疆油田分公司 准东采油厂, 新疆 阜康 831511; 2. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249)

摘 要:页岩油藏原始渗透率极低,自然条件下无经济产能,实践表明大型水力压裂是高效开发页岩油藏的最有效手段.然而,目前鲜有关于页岩油藏压裂水平井裂缝簇数优化研究的报道.针对这一问题,利用不稳定渗流理论建立了多段压裂水平井多井数值模型,在储量动用充分的原则,提出了一套页岩油藏多段压裂水平井裂缝簇数优化方法,并进行了实例应用分析.结果发现,当昌吉油田页岩油藏多段压裂水平井裂缝簇数大于 80 条,累计产油量的增长趋势趋于平缓,可确定其合理的裂缝簇数为 70~80,簇间距范围在 15~20 m 左右.由最优裂缝簇数为 75 的理论模型进行产量预测,计算发现昌吉油田页岩油藏压裂水平井的累计产油量为 25 150 m³,此工作可为新疆昌吉油田页岩油藏的压裂水平井裂缝簇数设计提供理论参考.

关键词:页岩油藏; 昌吉油田; 压裂水平井; 裂缝簇数

中图分类号:TE319 **文献标志码:**A

Study on optimization of fracture cluster number of multiple fractured horizontal well in jimsar shale oil reservoir in xinjiang oilfield

XIE Jian-yong¹, SHI Lu-ming², WU Cheng-mei¹, CHEN Hao-shu²,
XU Feng¹, ZHANG Xing-jiao², ZHANG Jin-feng¹, SUN Hai-bo¹

(1. Zhundong Oil Production Plant, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Fukang 831511, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract:Shale reservoirs have very low original permeability and no economic productivity under natural conditions. Practice shows that large hydraulic fracturing is the most effective means to develop shale reservoirs efficiently. However, there are few reports on the optimization of fracture cluster number in fractured horizontal wells in shale reservoirs. In view of this problem, the multi-well numerical model of multi-stage fractured horizontal wells is established by using the unstable seepage theory, and a set of optimization method of fracture

* 收稿日期:2020-09-12
基金项目:国家 973 科技计划项目(2015CB250900); 国家自然科学基金项目(U762210); 中国博士后创新人才支持计划项目(BX20180380)
作者简介:谢建勇(1968—),男,广东梅县人,高级工程师,研究方向:油藏工程研究

cluster number of multi-stage fractured horizontal wells in shale reservoir is put forward on the principle of full utilization of reserves. The results show that when the number of fracture clusters in multi-stage fractured horizontal wells in Changji oilfield is more than 80, the cumulative increase trend of oil production tends to be flat. It can be determined that the reasonable cluster spacing range is about 15~20 m, and the number of fracture clusters is 70~80. According to the theoretical model with an optimal number of fracture clusters of 75, the cumulative oil production of fractured horizontal wells in shale reservoirs in Changji oilfield was calculated and found to be 25 150 m³. This work can provide theoretical reference for the design of fracture clusters in fractured horizontal wells in shale reservoirs in Changji oilfield, Xinjiang.

Key words: shale reservoir; changji oilfield; multiple fractured horizontal wells; cluster number

0 引言

近年来,随着北美页岩油开采的巨大成功,全球的石油天然气勘探开发越来越关注页岩油^[1-5].页岩油藏原始渗透率极低,自然条件下无经济产能,实践表明水平井大型水力压裂是高效开发页岩油藏的最有效手段.

目前,已有国内外学者对多段压裂水平井渗流理论开展了一些相关的研究工作.1985年,Giger^[6]首次对压裂水平井的渗流问题进行研究,并指出水平井是开发非均质性油藏的一种好方法.1995年,Horne等^[7]建立了多段压裂水平井渗流物理数学模型,利用叠加原理,对模型进行了求解,并分析了多条裂缝间的干扰效应,同时划分了多段压裂水平井渗流流动阶段.1996年,Chen等^[8]在Horne的研究基础上,建立了在Laplace空间下矩形油藏中多段压裂水平井的压力动态.同年,李笑萍^[9]建立了均质油藏多段压裂水平井渗流模型并得到模型理论特征曲线.2009年,樊冬艳等^[10]基于源函数及Newman乘积原理,建立并求解了考虑裂缝倾角的无限导流封闭油藏多段度裂水平井渗流模型,并绘制了试井样版曲线.2000年,陈伟等^[11]建立了考虑井筒储集效应的表皮效应、裂缝方位等因素的均质和裂缝性油藏内多段压裂水平井渗流模型,并计算得到理论特征曲线.2010年,Luo等^[12]通过数值流线模拟的方法针对无限大地层压裂水平井进行了模拟,利用双对数导数速率曲线分析了多段压裂水平井的流动情况.2013年,姚军等^[13]考虑双重介质模型针对顶底封闭四周无限大油藏的点源解,通过计算得到了不同边界条件下油藏中一条不完全穿透地层裂缝压降解.2014年,苏玉亮等^[14]研究了多段压裂水平井复合流动模

型,并分析了各参数对产量的影响.2018年,陈昊枢等^[15]和陈志明等^[16]基于不稳定渗流理论,建立了页岩油藏多段压裂水平井渗流模型,并提出了页岩油藏压裂水平井试井分析方法.2020年,梁成钢等^[17]针对新疆吉木萨尔致密油藏井距优化的问题,建立了数值模型得到了该地区最优井距的理论值,并对产量进行了预测.

总之,通过国内外学者研究,多段压裂水平井渗流理论方面取得了一系列进展.然而,目前鲜有关于页岩油藏压裂水平井裂缝簇数优化研究的报道.针对这一问题,利用不稳定渗流理论建立了多段压裂水平井多井数值模型,在储量动用充分的原则,提出了一套页岩油藏多段压裂水平井裂缝簇数优化方法,并进行了实例应用分析.

1 数值模型建立

1.1 物理模型建立

假设页岩油藏内有一口体积压裂水平井(如图1所示),地层以及流体满足以下假设条件:

(1)上下封闭、水平无限大(或封闭)油藏,厚度为 h ,分为三个区,内区为体积压裂改造区,采用Warren-Root^[18]双孔单渗模型来表征,由基质系统和裂缝系统组成,基质系统作为流体的储集空间(渗透率为 k_m ,孔隙度为 ϕ_m),裂缝系统作为流体的渗流通道(渗透率为 k_{xf} ,孔隙度为 ϕ_{xf}).过渡区为受效区,采用单一介质描述,且考虑储层应力敏感特性(用下标2表示).外区为非改造区,渗透率低,产量贡献可忽略.

(2)原始条件下油藏压力处处相等,即原始地层压力为 p_i .

(3)水平井平行于 x 轴,水平井长度为 L_h ,水

力压裂主裂缝条数为 n_f , 裂缝半长为 X_f , 裂缝渗透率为 k_f , 裂缝段间距为 $2a$, 则改造区长度为 $2n_f a$, 改造区宽度设为 W_e ($W_e \geq X_f$), 外边界为有限边界时, 外边界长度 L_b , 外边界宽度 W_e .

(4) 流体渗流服从达西定律, 具有恒定的压缩系数和粘度, 单相可压缩.

(5) 忽略毛管力和重力的影响, 流体在地层中作达西渗流, 且渗流过程等温.

(6) 井以某一恒定产量进行生产, 井筒中流动为无限导流.

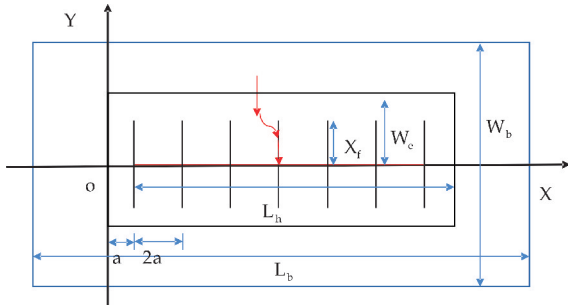


图 1 矩形改造区体积压裂水平井
渗流物理模型

1.2 数学模型建立

如图 1 所示, 对于第 l 条裂缝, 假设其裂缝内压力为 p_{lf} , 裂缝流量为 q_l , 裂缝与井筒交点坐标为 (x_l, y_l, z_l) . 由于 X_f/h 较大, 因此认为流体在狭窄条带状的裂缝中做拟线性流^[19].

1.2.1 主裂缝方程

$$\frac{\partial^2 p_{lf}}{\partial y^2} + \frac{2k_{sf}}{k_f w_f} \frac{\partial p_{lf}}{\partial x} \Big|_{x=x_l} = \frac{\mu \phi_f c_{lf}}{k_f} \frac{\partial p_{lf}}{\partial t} \quad (1)$$

忽略裂缝中流体的压缩性, 针对第 L 条裂缝建立有限导流裂缝的流动方程为,

$$\frac{\partial^2 P_{lfD}}{\partial y_D^2} + \frac{2}{F_{CD}} \frac{\partial p_{lfD}}{\partial x_D} \Big|_{x_D=\frac{x_l}{X_f}} = 0 \quad (2)$$

初始条件:

$$p_{lf}(x, y, t=0) = p_i \quad (3)$$

井底流量条件:

$$\frac{\partial p_{lf}}{\partial y} \Big|_{y=0} = -\frac{q_{isc} \mu B}{k_f w_f h} \quad (4)$$

裂缝与壁面流量相等条件:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{lsf}}{\partial x} \Big|_{x=x_l} &= -\frac{\mu q_f(y, t) 2X_f B}{2X_f h k_{sf}} = \\ &= -\frac{\mu q_f(y, t) B}{h k_{sf}} \end{aligned} \quad (5)$$

物质平衡条件,

$$\sum_{l=1}^{n_f} \int_{-X_f}^{+X_f} q_f(y, t) dy = Q \quad (6)$$

1.2.2 改造区方程(考虑双重介质)

$$\begin{aligned} \frac{k_{sf}}{\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_{sf}}{\partial r} \right) + \frac{\alpha k_m}{\mu} (p_m - p_{sf}) = \\ \phi_{sf} c_{tsf} \frac{\partial p_{sf}}{\partial t} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\alpha k_m}{\mu} (p_m - p_{sf}) + \phi_m c_m \frac{\partial p_m}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

初始条件:

$$p_{sf}(x, y, t=0) = p_i \quad (9)$$

改造区与非改造区边界处压力和产量耦合条件:

$$p_{sf} = p_2 \quad (10)$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial y} = \frac{k_{sf} A_{sf}}{k_m e^{\gamma(p_2 - p_i)} A_m} \frac{\partial p_{sf}}{\partial y} \quad (11)$$

1.2.3 非改造区方程(考虑储层应力敏感)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p_2}{\partial y^2} + \gamma \left[\left(\frac{\partial p_2}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_2}{\partial y} \right)^2 \right] = \\ \frac{\mu \phi_m c_{tm}}{k_m e^{\gamma(p_2 - p_i)}} \frac{\partial p_2}{\partial t} \end{aligned} \quad (12)$$

初始条件:

$$p_2(x, y, t=0) = p_i \quad (13)$$

外边界条件:

$$p_2(x, y, t) \Big|_{x \rightarrow \infty} = p_i \quad (14)$$

封闭边界:

$$\frac{\partial p_2}{\partial y} = 0 \quad (15)$$

为了方便模型的求解, 本文引入一系列无因次参数.

$$p_{*D} = \frac{2\pi k_{sf} h}{q \mu_1 B} [p_i - p_*(t)] \quad (16)$$

$$t_D = \frac{k_{sf} t}{(\phi_m c_{tm} + \phi_{sf} c_{tsf}) \mu_1 X_f^2} \quad (17)$$

$$r_D = \frac{r}{X_f} \quad (18)$$

$$C_D = \frac{C}{2\pi [\phi_m c_{tm} + \phi_{sf} c_{tsf}] h X_f^2} \quad (19)$$

$$M_{1,2} = \frac{k_{sf} / \mu_1}{k_2 / \mu_2} \quad (20)$$

$$W = \frac{\phi_m c_{tm} + \phi_{sf} c_{tsf}}{\phi_2 c_{t2}} \quad (21)$$

$$\omega = \frac{\phi_{sf} c_{tsf}}{\phi_m c_{tm} + \phi_{sf} c_{tsf}} \quad (22)$$

$$\lambda = \alpha X_f^2 \frac{k_m}{k_{sf}} \quad (23)$$

$$\gamma_D = \gamma \frac{q \mu_1 B}{2\pi k_{sf} h} \quad (24)$$

$$x_D = \frac{x}{X_f} \quad (25)$$

$$y_D = \frac{y}{X_f} \quad (26)$$

在上述公式中: p_i 为原始地层压力, MPa; p_{*D} 为无因次井底压力; r 为改造区半径, m; r_w 为井筒半径, m; r_D 为无因次径向半径; ω 为缝网体积比, 无因次; λ 为窜流系数, 无因次; C 为井筒储集系数, m^3/MPa ; C_D 为无因次井筒储集系数; γ_D 为无因次渗透率模数; x_D 为无因次 x 方向距离; y_D 为无因次 y 方向距离; μ 为流体黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; ϕ 为孔隙度, 小数; C_c 为综合压缩系数, MPa^{-1} ; K 为渗透率, D; h 为储层有效厚度, m; q 为生产流量, m^3/d ; q_f 为水力裂缝流量, m^3/d ; μ 为流体粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; B 为体积系数, m^3/m^3 ; ω_F 为裂缝宽度, m; x_F 为主裂缝半长, 即改造区边界大小, m; t 为生产时间, h; t_D 为无因次时间; $M_{1,2}$ 为改造区与非改造区流度比, 无量纲; M_1 为改造区流度, $\mu\text{m}^2/(\text{mPa} \cdot \text{s})$; M_2 为非改造区流度, $\mu\text{m}^2/(\text{mPa} \cdot \text{s})$; W 为改造区与非改造区储能系数比, 无量纲; u 为 Laplace 空间变量; k_f 为水力裂缝有效渗透率, μm^2 ; k_m 为储层基质渗透率, μm^2 ; k_{sf} 为储层微裂缝渗透率, μm^2 ; k_2 为储层非改造区渗透率, μm^2 ; ϕ_m 为储层基质孔隙度, 小数; ϕ_{sf} 为储层微裂缝孔隙度, 小数; ϕ_2 为非改造区孔隙度, 小数;

1.3 数学模型求解

1.3.1 模型拉普拉斯变换

(1) 主裂缝模型拉普拉斯变换

$$\frac{\partial^2 \bar{p}_{yD}}{\partial y_D^2} - \frac{2\pi}{F_{CD}} \bar{q}_{yD}(y_D, u) = \frac{u}{\eta_D} \bar{p}_{yD} \quad (27)$$

(2) 改造区模型拉普拉斯变换

$$\frac{d\bar{p}_{sD}^2}{dx_D^2} + \frac{d\bar{p}_{sD}^2}{dy_D^2} = \frac{\omega(1-\omega)u + \lambda \cdot C_D}{[(1-\omega)u + \lambda \cdot C_D] \cdot C_D e^{2S}} \cdot u \bar{p}_{sD} \quad (28)$$

(3) 非改造区模型拉普拉斯变换

由于非改造区考虑了储层的应力敏感性, 渗流方程存在很强的非线性, 直接求解十分困难, 为此对于非改造区引入摄动变换式进行线性化处理, 得到其解析解。

非改造区无因次井底压力:

$$p_{2D}(r_D, t_D) = -\frac{1}{\gamma_D} \ln[1 - \gamma_D \eta_{0D}] \quad (29)$$

非改造区模型无因次化:

$$\frac{1}{r_D} \cdot \frac{\partial}{\partial r_D} \left(r_D \frac{\partial p_{2D}}{\partial r_D} \right) - \gamma_D \left(\frac{\partial p_{2D}}{\partial r_D} \right)^2 = \frac{M_{1,2}}{W} \cdot e^{\gamma_D p_{2D}} \cdot \frac{\partial p_{2D}}{C_D \partial (t_D/C_D)} \quad (30)$$

将式(29)代入式(30)可得:

$$\frac{d^2 \bar{\eta}_{0D}}{dx_D^2} + \frac{d^2 \bar{\eta}_{0D}}{dy_D^2} = \frac{M_{1,2}}{WC_D} \cdot u \bar{\eta}_{0D} \quad (31)$$

1.3.2 方程差分离散求解

上述方程为二阶偏微分方程, 为求解上述方程, 需将上述方程差分离散。在 Laplace 空间中, 主裂缝为一维渗流, 变量只有一个, 微裂缝和外部油藏为平面渗流, 变量为两个, 但考虑到 Laplace 空间中 $u(k)$ ($k=1, 2 \dots 10$) 的存在, 为了使 Laplace 反演更方便, 将微裂缝和外部油藏的变量记为 (i, j, k) , 主裂缝记为 (j, k) 。

(1) 主裂缝

$$\begin{aligned} \bar{p}_{yD}(j+1, k) &= \left[2 + (\Delta Y_D)^2 \frac{u(k)}{\eta_D} \right] \bar{p}_{yD}(j, k) - \\ &\bar{p}_{yD}(j-1, k) - \frac{2}{F_{CD}} (\Delta y_D)^2 \\ &\frac{\bar{p}_{sD}(i+1, j, k) - \bar{p}_{sD}(i, j, k)}{\Delta x_D} \end{aligned} \quad (32)$$

(2) 改造区

$$\begin{aligned} \bar{p}_{sD}(i+1, j, k) &= \\ &\left\{ 2 + (\Delta x)^2 \frac{\omega(1-\omega)u(k) + \lambda \cdot C_D}{[(1-\omega)u(k) + \lambda \cdot C_D] \cdot C_D e^{2S}} \cdot u(k) \right\} \cdot \\ &\bar{p}_{sD}(i, j, k) - \bar{p}_{sD}(i-1, j, k) - (\Delta x_D)^2 \\ &\frac{\bar{p}_{sD}(i, j+1, k) - 2\bar{p}_{sD}(i, j, k) + \bar{p}_{sD}(i, j-1, k)}{(\Delta y_D)^2} \end{aligned} \quad (33)$$

(3) 非改造区

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{0D}(i+1, j, k) &= \\ &\left[2 + (\Delta x_D)^2 \frac{M_{1,2}}{WC_D} \cdot u(k) \right] \cdot \bar{\eta}_{0D}(i, j, k) - \\ &\bar{\eta}_{0D}(i-1, j, k) - (\Delta x_D)^2 \\ &\frac{\bar{\eta}_{0D}(i, j+1, k) - 2\bar{\eta}_{0D}(i, j, k) + \bar{\eta}_{0D}(i, j-1, k)}{(\Delta y_D)^2} \end{aligned} \quad (34)$$

利用 matlab 进行编程计算, 采用 Stehfest 数值反演将求得的拉氏空间解反演为实空间解, 计算公式为:

$$f(t) = \frac{\ln 2}{t} \sum_{i=1}^N V_i f(S_i) \quad (35)$$

$$S_i = \frac{i \ln 2}{t} \quad (36)$$

式(35)中: N 一般取 4~18 之间的偶数。

$$\begin{aligned} V_i &= (-1)^{\left[\frac{N}{2}+i\right]} \\ &\sum_{K=\left[\frac{i+1}{2}\right]}^{\min(1, \frac{N}{2})} \frac{K^{\frac{N}{2}} (2K!) }{\left(\frac{N}{2} - K\right)! K! (K-1)! (i-K)! (2K-i)!} \end{aligned} \quad (37)$$

1.4 数值模型特征分析

1.4.1 模型特征曲线分析

建立矩形改造区体积压裂模型理论压差和压力差导数特征曲线(如表 1 和图 2 所示).

表 1 矩形改造区体积压裂水平井数值模型参数表

类别	名称	数值
储层参数	油层厚度/m	10
	孔隙度	0.1
	改造区渗透率/mD	5
	内外区流度比	10
	缝网体积比	0.1
	基质窜流系数	1×10^{-6}
	改造区长度/m	4 000
	改造区宽度/m	1 000
	综合压缩系数/ MPa^{-1}	1×10^{-4}
	流体粘度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	1
流体参数	体积系数	1
	井筒半径/m	0.08
井筒参数	表皮系数系数	0
	井储系数/ (m^3/MPa)	0.1
	井筒长度/m	300
	裂缝参数	
裂缝参数	裂缝条数/条	3
	裂缝半长/m	60
	裂缝导流能力/ $(\text{mD}\cdot\text{m})$	400
生产动态参数	油井产量/ (m^3/D)	50

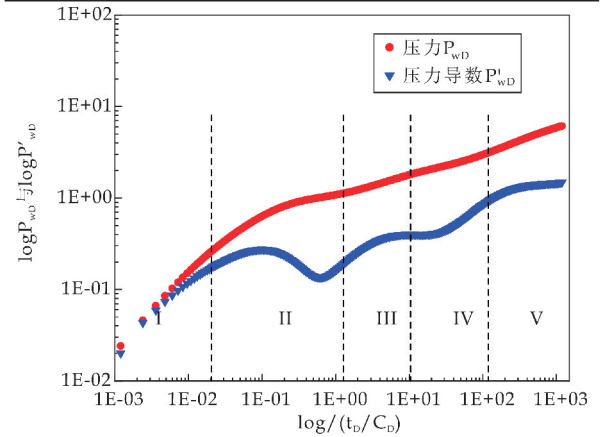


图 2 矩形改造区体积压裂模型理论特征曲线

根据压力和压力导数曲线特征,模型曲线特征进行流动段划分,从图 2 可看出,矩形改造区体积压裂模型的理论压力和压力导数特征曲线可分为 5 个阶段.

(1)井筒储集和表皮阶段:受井筒储集效应和表皮效应影响,压力与压力导数曲线重合且斜率为

1,后出现“驼峰”形状,“驼峰”形状的高低受井储系数和表皮系数的综合影响.

(2)窜流阶段:基质向裂缝的窜流阶段,压力导数曲线出现下凹.

(3)改造区系统径向流阶段:压力导数曲线表现为水平段.

(4)过渡阶段:改造区向非改造区的流动,压力和压力导数曲线上翘.

(5)油藏系统径向流动阶段:压力导数曲线表现为水平.

1.4.2 模型敏感性分析

由于本篇文章主要研究裂缝簇数的优化问题,所以在此仅分析裂缝条数对特征曲线的影响.

在其他参数一定的情况下,分别计算裂缝条数为 3,6 和 12 时压力和压力导数曲线.由图 3 可以看出裂缝条数主要影响压力和压力导数的前期和中期,随着裂缝条数的增加,两条曲线整体下移,其中最大的影响是第三阶段,改造区系统径向流逐渐不明显(水平段逐渐消失).原因在水平井筒和裂缝半长不变的情况下,随着裂缝条数的增加,裂缝间的干扰变明显且提前,裂缝间压力波的互相干扰导致第三阶段的水平线逐渐消失.

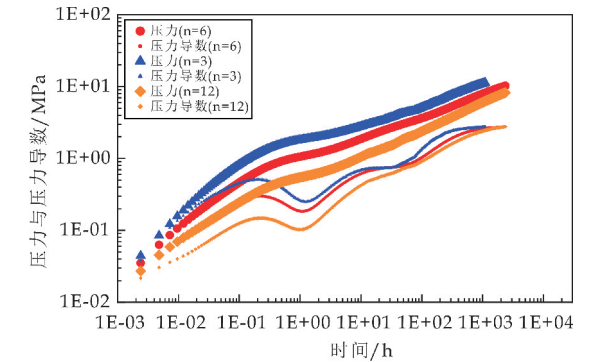


图 3 裂缝簇数对试井曲线的影响

1.5 数值模型的可靠性分析

为说明建立数值模型的可靠性和实用性,利用数值模型对 JHW023 井的试井测试数据和生产动态数据进行拟合应用.JHW023 井自 2017 年 8 月 6 日闷井测试结束后开始生产,至 2018 年 9 月 6 日进行压力恢复测试,期间总共生产了 398 天,累计产油量 $16\,241.9\,\text{m}^3$.首先建立数值模型,如图 4 所示,对 2018 年压力恢复测试资料进行拟合解释(如图 5 所示),获得相关参数.进一步应用数值模型进行生产动态历史拟合(如图 6 所示),其参数如表 2 所示,获得理论累产油量为 $16\,035.1\,\text{m}^3$.与实际产油量相对误差为 1.27%,拟合效果如图 5 和 6 所示.由图可

知,拟合效果较好,参数合理且符合实际,说明建立的数值模拟具有较好的可靠性和实用性.

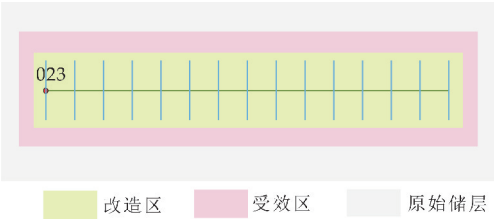


图 4 JHW023 数值模型图

表 2 JHW023 数值模型参数表

类别	名称	数值
改造区参数	裂缝半长/m	70
	裂缝导流能力/(mD·m)	178.2
	渗透率/mD	2.34
	导压系数/(cm ² /s)	0.039 9
	缝网体积比	0.19
	基质窜流系数	1.20×10 ⁻⁵
受效区参数	半径/m	100
	渗透率/mD	1.00
	导压系数/(cm ² /s)	0.012 9
原始储层参数	渗透率/mD	0.01
	导压系数/(cm ² /s)	0.000 6

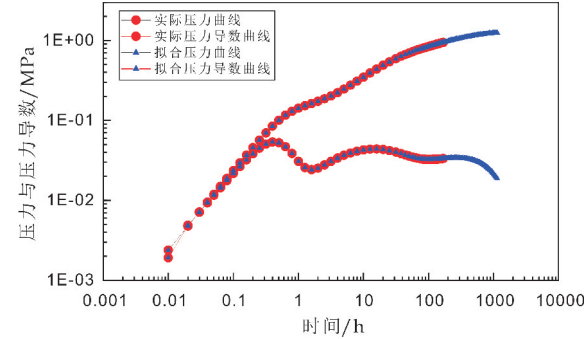
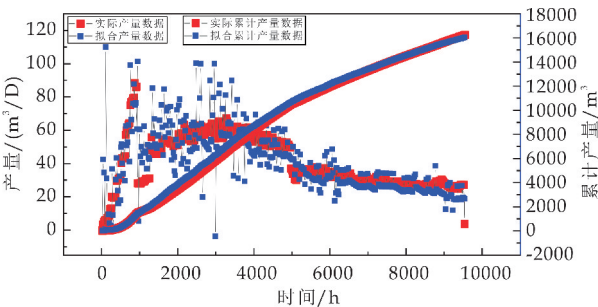
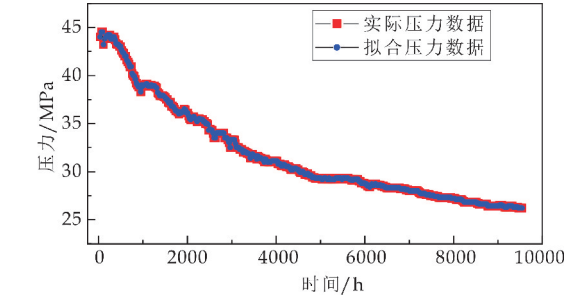


图 5 JHW023 压力恢复拟合结果图



(a)JHW023 产量拟合结果图



(b)JHW023 压力拟合结果图

图 6 JHW023 生产动态拟合结果图

2 实例应用分析

基于新疆页岩油藏 2017~2018 年压裂水平井的试井分析结果的平均参数(如表 3 所示),建立单井解析模型.设计不同裂缝条数方案,计算累计产量,观察两年累计产油量和裂缝数的变化趋势.

表 3 新疆昌吉页岩油田平均参数表

类别	名称	数值
基础参数	水平井长/m	1 406
	井筒储集系数/(m ³ /MPa)	200
	井半径/m	0.069 9
	有效厚度/m	6
	油藏中深/m	2 698
	地层体积系数/(m ³ /m ³)	1.06
原始储层参数	地层流体粘度/cp	10.58
	综合压缩系数/MPa ⁻¹	0.001 043
	渗透率/mD	0.01
	导压系数/(cm ² /s)	0.000 6
	半径/m	110
	渗透率/mD	1.06
改造区参数	导压系数/(cm ² /s)	0.013 7
	裂缝长度/m	95
	裂缝导流能力/(mD·m)	350
	渗透率/mD	1.98
	导压系数/(cm ² /s)	0.035 9
	缝网体积比	0.114
基质窜流系数	基质窜流系数	1.23×10 ⁻⁵

以相同参数建立单井数值模型,观察裂缝簇间压力波传播范围,观察变化趋势,如图 7 所示,可看出在簇间距介于 20~70 m 范围时,即裂缝簇数为 20~70 时,随着簇间距的减小,压力波的传播范围逐渐增大.

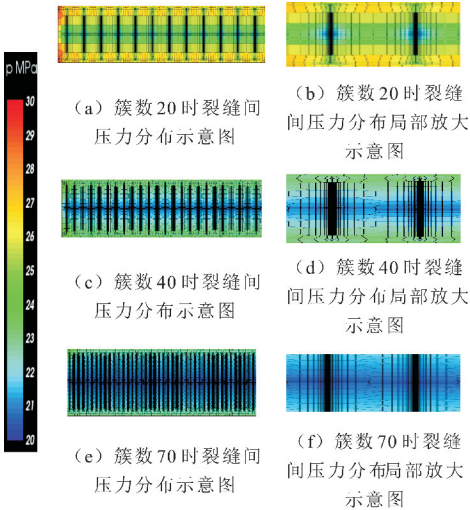


图 7 不同簇间距压力波传播范围

利用建立的解析模型,设计不同裂缝条数方

案,如表 4 所示. 计算两年累计产量,观察两年累计产油量和簇间距的变化趋势,如图 8 所示.

表 4 不同裂缝条数方案表

裂缝簇数	簇间距/m	累计产量/m ³	增长百分比/%
10	140.60	17 126.40	0.00
15	93.73	20 564.90	20.08
20	70.30	22 259.60	29.97
29	48.48	23 667.00	38.19
30	46.87	23 766.10	38.77
35	40.17	24 136.50	40.93
40	35.15	24 400.10	42.47
50	28.12	24 743.50	44.48
60	23.43	24 956.30	45.72
70	20.09	25 100.80	46.56
80	17.58	25 205.20	47.17
90	15.62	25 284.10	47.63
100	14.06	25 345.80	47.99
110	12.78	25 395.40	48.28
120	11.72	25 436.10	48.52
130	10.82	25 470.20	48.72
140	10.04	25 499.00	48.89

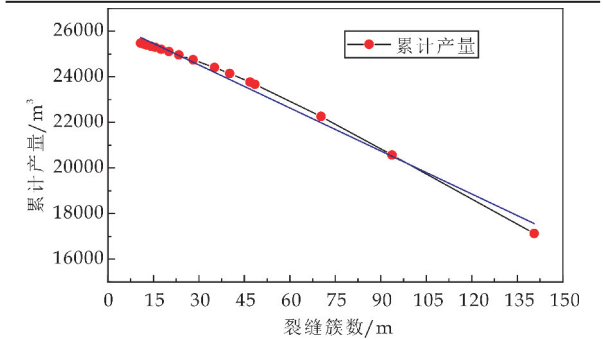


图 8 两年累计产油量变化曲线

通过表 4 和图 8 可以分析得到,当簇间距小于 18 m 后,即裂缝簇数大于 80 条,两年累计产油量的增长趋势趋于平缓,可以确定目前压裂规模多段压裂水平井合理的簇间距范围在 15~20 m 左右,裂缝簇数为 70~80. 由最优裂缝簇数为 75 的理论模型进行产量预测,计算发现昌吉油田页岩油藏压裂水平井的两年累计产油量为 25 150 m³.

3 结论及建议

(1)利用不稳定渗流理论建立了多段压裂水平井多井数值模型,在典型多段压裂水平井的储量动用充分的原则,提出了一套裂缝簇数优化方法,并针对昌吉油田页岩油藏多段压裂水平井进行了实例应用分析.

(2)矩形改造区体积压裂模型的理论压力和压力导数特征曲线主要由 5 个阶段组成:井筒储集 and 表皮阶段、窜流阶段、改造区系统径向流动阶段、过渡阶段、油藏系统径向流动阶段,其中随着裂缝条数的增加,两条曲线整体下移,其中最大的影响是

第三阶段,改造区系统径向流逐渐不明显(水平段逐渐消失).

(3)利用数值模型对典型井的压力恢复测试资料进行拟合解释,进一步应用数值模型进行生产动态历史拟合,获得理论累产油量与实际产油量相对误差为 1.27%. 拟合效果较好,参数合理且符合实际,说明建立的数值模拟具有较好的可靠性和实用性.

(4)结果发现,当簇间距小于 18 m 后,即裂缝簇数大于 80 条,累计产油量的增长趋势趋于平缓,可以确定目前压裂规模多段压裂水平井合理簇间距范围在 15~20 m 左右,裂缝簇数为 70~80. 由最优裂缝簇数为 75 的理论模型进行产量预测,结果表明昌吉油田页岩油藏多段压裂水平井的两年累计产油量为 25 150 m³.

参考文献

[1] 张 抗,张葵叶,张璐璐. 关于致密油气和页岩油气的讨论[J]. 天然气工业,2013,33(9):17-22.

[2] 张 抗,张葵叶. 美国页岩油气产量增长态势及其启示[J]. 石油科技论坛,2013,32(5):30-35.

[3] Clarkson C R, Pedersen P K. Tight oil production analysis: Adaptation of existing rate-transient analysis techniques[C]//Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary: Society of Petroleum Engineers, 2010: SPE-137 352-MS.

[4] Brohi I G, Pooladi Darvish M, Aguilera R, et al. Modeling fractured horizontal wells as dual porosity composite reservoirs-application to tight gas, shale gas and tight oil cases[C]//SPE Western North American Region Meeting, Anchorage: Society of Petroleum Engineers, 2011: SPE-144 057-MS.

[5] Hwang Y S, Lin J, Zhu D, et al. Predicting fractured well performance in naturally fractured reservoirs[C]//International Petroleum Technology Conference, Beijing: International Petroleum Technology Conference, 2013: IPTC-17010-MS.

[6] F. M. Giger. Low-permeability reservoirs development using horizontal wells[C]//SPE/DOE Joint Symposium on Low Permeability Reservoirs, Denver: Society of Petroleum Engineers, 1987: SPE-16 406-MS.

[7] Horne R N, Temeng K O. Relative productivities and pressure transient modeling of horizontal wells with multiple fractures[C]//Middle East Oil Show, Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 1995: SPE-29 891-MS.

[8] C C Chen, R Raghavan A. Multiply-fractured horizontal well in a rectangular drainage region[J]. SPE Journal, 1997, 2(4):455-465.



* 文章编号:2096-398X(2021)01-0110-07

层状二硫化钛纳米片的合成及光热效应

葛万银¹, 张 伟¹, 罗道斌¹, 陆晨辉¹, 张盼峰¹, 葛 渊²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院 化工助剂与新材料发展研究中心, 陕西 西安 710021; 2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘 要:近年来,具有层状结构的二维材料由于其独特的物理、化学性质而受到广泛的关注.采用高温溶液法获得了厚度可控的层状二硫化钛纳米片.所获得的二硫化钛纳米片在厚度方向只有几个原子层厚度,是一种超薄的二维层状纳米结构.和常规具有光热效应对的银纳米颗粒相比较,二维层状二硫化钛纳米片显示出更加优异的光热性能.研究结果显示浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 TiS_2 纳米片水溶液在波长为 808 nm、激光功率密度为 1 W/cm^2 的红外激光照射下温度可升高至 54.41 $^{\circ}\text{C}$,并且光热稳定性良好.通过理论计算,得到其光热转换效率为 42.14%.研究表明二维层状二硫化钛纳米片是一种非常好的光热材料,对于光热治疗的应用方面具有潜在的价值.

关键词:二硫化钛; 热治疗; 纳米片; 808 nm 激光

中图分类号:TQ174

文献标志码:A

Controllable synthesis and photothermal effect of two-dimensional layered titanium disulfide nanosheets

GE Wan-yin¹, ZHANG Wei¹, LUO Dao-bin¹, LU Chen-hui¹,
ZHANG Pan-feng¹, GE Yuan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Development Research Center for Chemical Auxiliaries and New Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract:In recent years, two-dimensional layered materials have attracted extensive attention due to their unique physical and chemical properties. In this paper, a solution method is utilized to obtain ultra-thin two-dimensional layered titanium disulfide nanosheets (NSs) with controlled thickness. The obtained titanium disulfide NSs show a few atomic layers in the thickness. Moreover, the TiS_2 NSs exhibit excellent photothermal performance compared to conventional photothermal silver nanoparticles. Our results show that the temperature of the TiS_2 NSs aqueous solution (500 $\mu\text{g}/\text{mL}$) can be increased to 54.41 $^{\circ}\text{C}$ under the irradiation of infrared 808 nm laser with a power density of 1 W/cm^2 , and its photothermal stability is excellent. Through theoretical calculation, the photothermal conversion efficiency is 42.14%. This study shows that two-dimensional layered TiS_2 NSs is a promise photothermal

* 收稿日期:2020-09-23

基金项目:国家自然科学基金项目(52073165); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2020JM-501); 陕西省教育厅陕西高校新型智库项目(20JT008)

作者简介:葛万银(1979—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:功能材料与传感器

material, which has potential application value for the treatment of cancer.

Key words: titanium disulfide; photothermal therapy; nanosheets; 808 nm laser

0 引言

近年来,由于光热治疗具有高度特异性、微创性和并发症少等优势被认为是治疗肿瘤的一种新思路^[1-5]。到目前为止,对于光热治疗的研究主要集中在无机纳米材料上,包括贵金属纳米粒子^[6]、金属硫族化合物纳米粒子^[7,8]和碳纳米管^[9]等。其中,金、银纳米粒子由于其具有强烈的表面等离子体共振现象(SPR)以及其共振波长可调,使其成为研究最为广泛的光热材料^[10-12]。但是,金、银纳米粒子在水溶液中的 SPR 峰主要在 400~500 nm 之间,处于可见光范围内。然而,可见光对于生物组织的穿透性较低,使得其应用受到了极大的限制^[13]。尽管许多研究者通过调整金和银纳米粒子的微观形貌来改变其共振波长,如金纳米棒^[14]、金纳米核壳结构^[15]、三角状银纳米粒子等,但其 SPR 波段的可调性仍然十分有限,因此限制了金和银纳米粒子在光热治疗中的进一步应用。

由于生物体组织的生物窗口(700~980 nm)处于近红外波长范围内,而近红外光又可以很好地穿透生物组织^[16,17],能够最大限度地减少对周围健康组织的损伤,因此选择近红外光作为一种非侵入性光源进行光热治疗是最理想的选择。当前,寻找一种在近红外波长范围光吸收强的材料是提高光热转换效率的一个重要研究思路。近几年来,层状过渡金属硫族化合物纳米粒子(如 TiS_2 ^[18,19]、 MoS_2 ^[20]等)由于其在近红外波长范围内有着较强的光吸收能力、较高的光热转化效率以及较低的成本等优点受到了越来越多的关注。

二维材料的特征是层间由弱的范德华力连接,层内由较强的共价键连接,使得二维层状材料具有独特的物理、化学性质,因此被广泛地应用于光学、电学等领域^[21,22]。其中, TiS_2 作为一种二维过渡金属硫族化合物,每个层面由钛原子和硫原子组成 S—Ti—S 的三明治结构,其中金属原子钛夹到硫原子的中间,硫原子在两侧。 TiS_2 目前被报道类似于金纳米粒子,在可见光和近红外光谱范围内也存在表面等离子体共振现象,而且, TiS_2 在生物窗口内存在 SPR 峰^[23],因此从理论上讲, TiS_2 可以当作一种光热纳米材料应用于光热治疗。此外,和金、银纳米粒子相比, TiS_2 纳米片具有制备成本低的优点,使得 TiS_2 纳米片成为一种最理想的纳米光热

材料。

目前,已经报道的制备 TiS_2 的方法有以下几种。传统的二硫化钛是通过化学气相沉积法制备的,这种方法需要分解不同的钛和硫的前驱体,且基底温度要大于 500 °C,制备过程比较复杂且成本较高,最终的产率也受到很大的限制。锂插层剥离法属于一种液相剥离法,用来制备几个原子层的二硫化钛,但需要的操作环境较严格而且过程较危险。液相合成法是目前较为简单的一种制备方法,其优点是材料形貌的可控性好。

因此,本文采用液相合成法制备六方相 TiS_2 纳米片,以油胺和十八烯为溶剂,以 S 粉与 TiCl_4 分别为硫源和钛源,使其在惰性气体保护下反应,通过升温、保温和降温三个阶段,获得了厚度小于 5 nm 以下的 TiS_2 纳米片。结果表明,制备的 TiS_2 纳米片具有以下优点:

(1) TiS_2 纳米片在较宽的光谱范围内具有强烈的吸收,因此,在近红外区可以实现光热治疗;

(2) 相比于银纳米粒子, TiS_2 纳米片具有更高的光热转换效率和光热稳定性。

由于其光热转换效率高(42.14%)、光热稳定性好、光谱可调性广、合成工艺简单,所以 TiS_2 纳米片作为一种新型的光热纳米材料,在光热肿瘤治疗中具备诱人的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

油胺($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$)、十八烯($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$)、硫粉(S)、四氯化钛(TiCl_4)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、环己烷(C_6H_{12})、氢氧化钠(NaOH)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、硝酸银(AgNO_3)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)均属于化学分析纯级别;实验室用水为蒸馏水。

1.2 TiS_2 纳米片的制备

采用溶液法制备 TiS_2 纳米片,具体操作如下:在 50 mL 二口瓶中,加入 5 mL 油胺,7 mL 十八烯,将 2 mmol 硫粉分散到油胺和十八烯的混合溶剂中获得硫源的前驱体。然后,对其进行搅拌,并升温至 120 °C,除去反应中的水汽和氧气从而获得无氧环境。将 1 mmol TiCl_4 加入二口瓶中,在持续搅拌和保护气氛下,升温至 300 °C,保温一定时间(120 min 和 180 min)完成纳米片生长,随后停止

加热,冷却到室温.最后,在 9 000 r/min 下经过离心分离,并用乙醇与环己烷清洗 3 次,倒掉上清液,在 70 °C 下烘干获得黑色粉体,即为目标产物 TiS_2 .

1.3 Ag 纳米颗粒的制备

将 1 g PVP 溶解于 20 mL 蒸馏水中,然后依次加入 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液 10 mL 和 0.2 mol/L 的葡萄糖溶液 10 mL,用玻璃棒充分搅拌使其分散均匀,然后加入 0.05 mol/L 的 AgNO_3 溶液 20 mL,溶液立即变为黑灰色,将反应液转移至以聚四氟乙烯为内衬的反应釜中,在 140 °C 下反应 6 h,待反应完成后,取出反应釜,使其自然冷却至室温.经过离心分离,除去上层有机物.以蒸馏水作为分散剂,在 50 °C 下真空干燥 3 h,即可获得 Ag 纳米颗粒.

1.4 TiS_2 纳米片的表征

采用粉末 X 射线衍射仪 DX-2700BH(丹东浩元, $K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$, 电压 40 kV, 电流 30 mA)对样品进行物相分析;用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(Tecna G2 F20 S-TWIN, USA)观察分析样品的形貌和尺寸;采用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 25)测试样品的吸收光谱.

1.5 TiS_2 纳米片的光热效应测试

选用波长为 808 nm 的红外激光器作为光源,对放置在比色皿中的 TiS_2 纳米片水溶液进行照射,在此过程中用数字测温仪记录纳米片水溶液的温度变化.同时,作为对比,在相同条件下测试了蒸馏水的温度变化.

2 结果与讨论

2.1 TiS_2 纳米片的物相分析

图 1 为 300 °C 下不同合成时间(120 min 和 180 min)所得的 XRD 图谱.图谱与 TiS_2 六方晶系标准粉末衍射(PDF: 03-065-3372, $a=b=3.412 \text{ \AA}$, $c=5.695 \text{ \AA}$)基本吻合,没有多余的杂峰出现,主要的衍射峰分别位于 15.45°、30.12°、34.06°、44.03°、53.58°、57.57°、65.08° 和 71.84°,与六方晶系 TiS_2 的(001)、(100)、(011)、(012)、(110)、(103)、(201)和(202)晶面对应,证明没有其它杂质相的形成.随着合成时间的增加,XRD 的峰强增加,说明合成时间越长, TiS_2 纳米片的结晶度越高.

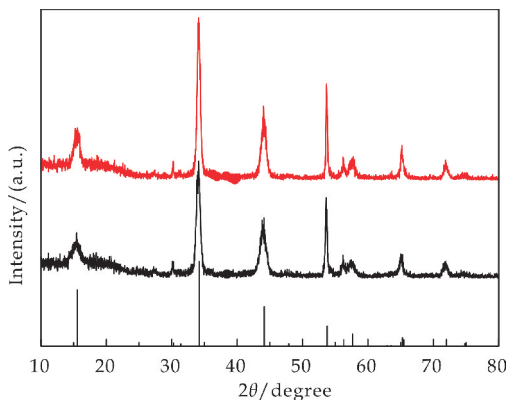
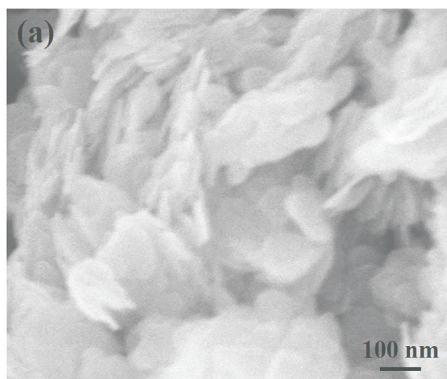


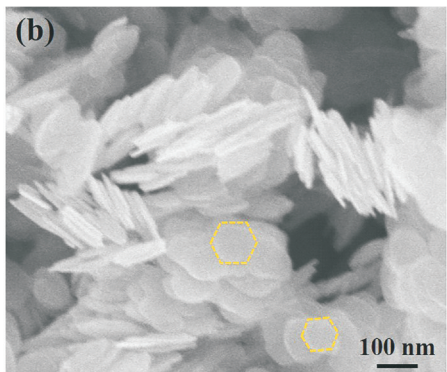
图 1 不同合成时间制备的 TiS_2 纳米片的 XRD 谱

2.2 TiS_2 纳米片的形貌、生长过程及红外吸收特性

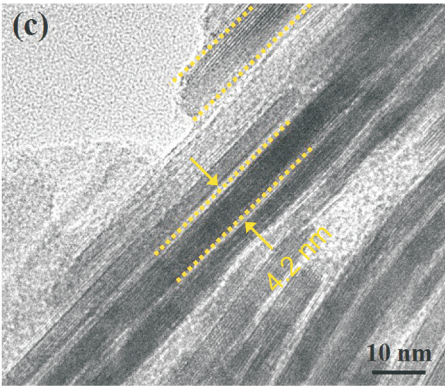
图 2(a)是合成时间为 120 min 所得的 SEM 照片,可以看出虽然形貌为片状,但是其边缘较模糊;图 2(b)是合成时间为 180 min 所得的 SEM 照片,形状为六边形,部分形状接近圆形,边缘规整,横向尺寸大约为 100~200 nm,说明合成时间的增长有利于纳米片的形成;图 2(c)是合成时间为 180 min 所得的 TEM 照片,多个纳米片堆积在一起,厚度低于 5 nm;图 2(d)为单个 TiS_2 纳米片的 HRTEM 照片,可以清晰地看到其晶格条纹,红线所示晶面间距约为 0.57 nm,对应于 TiS_2 的(001)晶面.



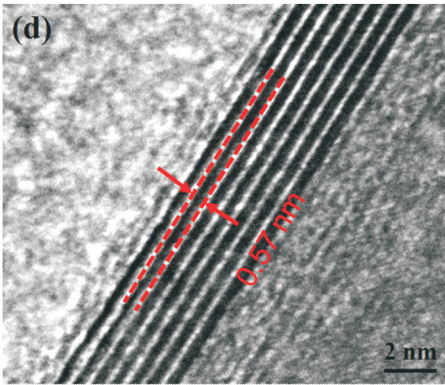
(a)合成时间为 120 min 的 SEM 照片



(b)合成时间为 180 min 的 SEM 照片



(c)合成时间为 180 min 的 TEM 照片



(d)合成时间为 180 min 的 HRTEM 照片

图 2 不同合成时间的 SEM、TEM、
HRTEM 照片

2.3 TiS₂ 纳米片的生长过程

图 3 是 TiS₂ 纳米片的生长过程示意图. TiS₂ 纳米片是以油胺和十八烯为溶剂在 50 mL 的二口瓶中进行反应,硫粉直接与二口瓶中四氯化钛中的钛离子反应. 通过物相与形貌分析可知,TiS₂ 纳米片在形成过程中硫原子与钛离子通过共价键结合,形成 Ti—S 团簇,随着团簇的生长,进而形成 TiS₂ 晶核. 由于 Ti—S—Ti 共价键结合较强,TiS₂ 晶核生长优先地沿着 Ti—S—Ti 面(ab 面)进行. TiS₂ 层与层之间由弱的范德华力连接,因而形成了 TiS₂ 晶体的异向生长. 反应从初始阶段开始,先是形成不规则的片状结构,随着反应时间的进行,晶核在 ab 面上呈片状横向生长,逐渐生长成为圆片状,同时沿 c 轴方向呈堆垛逐层生长. 随着时间的延长,逐渐形成边缘规整,厚度均匀,横向尺寸大约为 100~200 nm 的六边形纳米片结构^[24].

紫外-可见-近红外分光光度计测试得到的吸收光谱如图 4 所示. 在整个可见光波段内都有较强的吸收,在 660 nm 处有个较强的吸收峰,并且光吸收延伸至近红外波段处. 由此可以看出,TiS₂ 纳米片是一种具有优异吸收性质的材料.

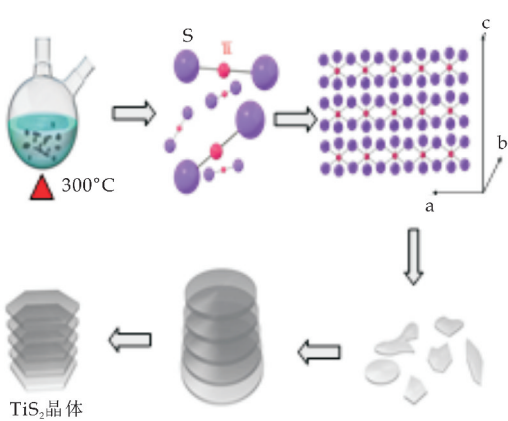


图 3 TiS₂ 纳米片的生长过程示意图

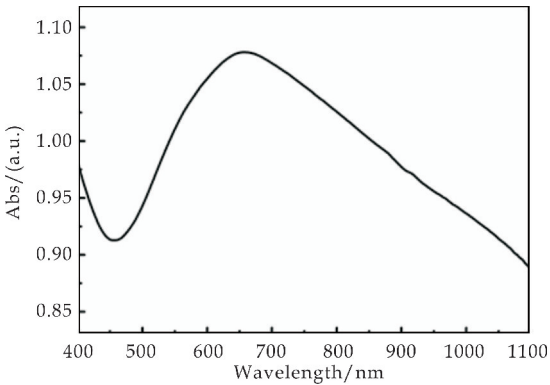


图 4 TiS₂ 纳米片水溶液的吸收光谱

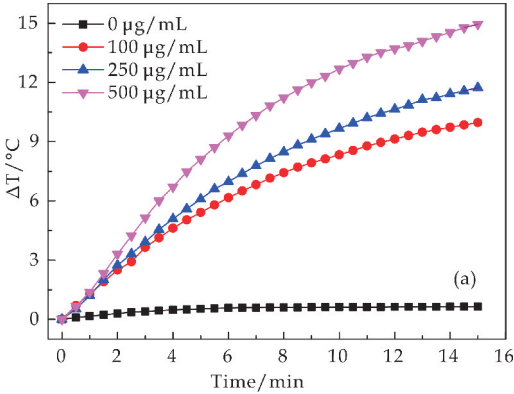
2.4 TiS₂ 纳米片光热转换效率

图 5(a)为蒸馏水和不同浓度(100、250、500 $\mu\text{g/mL}$)的 TiS₂ 纳米片水溶液在 808 nm 波长、激光功率密度为 0.5 W/cm² 的红外激光照射下的升温曲线图. 随着照射时间的延长,TiS₂ 纳米片水溶液的温度不断增长,在红外激光持续照射 15 min 后,浓度为 500 $\mu\text{g/mL}$ 的 TiS₂ 纳米片水溶液从起始的 24.5 $^{\circ}\text{C}$ 上升到了 39.45 $^{\circ}\text{C}$,温度变化值达到 14.95 $^{\circ}\text{C}$,而蒸馏水的温度在相同的条件下只升高了 0.64 $^{\circ}\text{C}$.

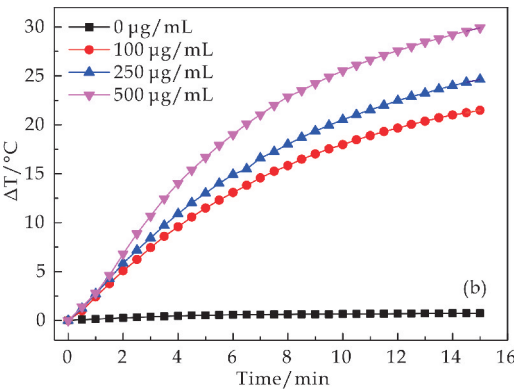
另外,从升温曲线可以看出,随着浓度的增加,TiS₂ 纳米片水溶液的温度逐渐增加,温度变化值分别为 9.96 $^{\circ}\text{C}$ 、11.73 $^{\circ}\text{C}$ 、和 14.95 $^{\circ}\text{C}$,说明 TiS₂ 纳米片水溶液的光热转换效率与其浓度成正比. 将激光功率密度提高到 1 W/cm²,其升温效果显著提高,如图 5(b)所示,在红外激光持续照射 15 min 后,浓度为 500 $\mu\text{g/mL}$ 的 TiS₂ 纳米片水溶液从起始的 24.5 $^{\circ}\text{C}$ 上升到了 54.41 $^{\circ}\text{C}$,温度变化值达到 29.41 $^{\circ}\text{C}$. 对于光热治疗来说,只要当温度达到 42 $^{\circ}\text{C}$ ~45 $^{\circ}\text{C}$,持续时间为 15~60 min 时或者温度达到 48 $^{\circ}\text{C}$,持续时间为 4~6 min 时就足以破坏肿瘤^[25],所以,TiS₂ 纳米片水溶液完全符合光热治疗的要求.

在相同辐照时间下(15 min),不同激光功率密度温升值随溶液的浓度变化曲线如图 5(c)所示,随着浓度的增加,温升曲线逐渐变得平缓,这是由于当溶液温度较高时,光吸收逐渐饱和,从而导致溶液升温速率减慢。

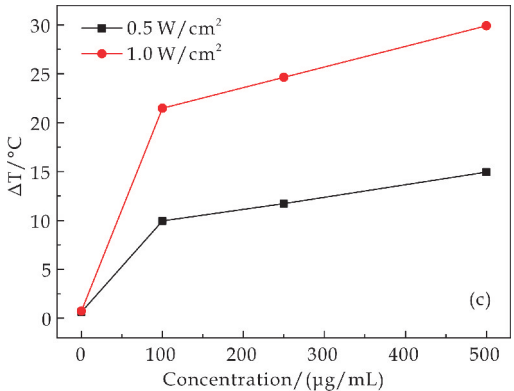
此外,研究了合成时间对 TiS_2 纳米片水溶液光热性能的影响,以浓度为 $500\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 TiS_2 纳米片水溶液作为光热剂,以同样浓度的纳米 Ag 颗粒作为对照实验测试其光热性能,由图 5(d)可以看出,在合成时间为 180 min 下, TiS_2 纳米片水溶液具有更强的光热性能.而纳米 Ag 颗粒的光热性能要低于 TiS_2 纳米片水溶液的光热性能,这是由于纳米 Ag 颗粒表面等离子体共振较弱,从而导致升温速度变慢。



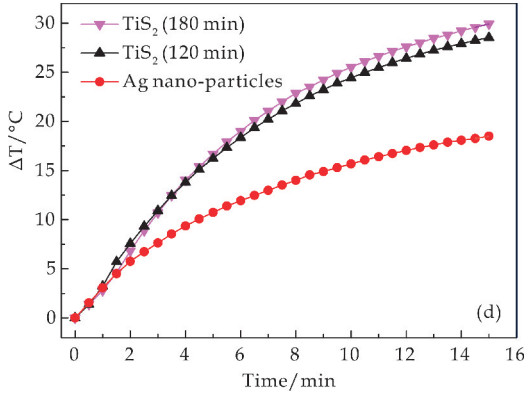
(a)激光功率密度为 0.5 W/cm^2



(b)激光功率密度为 1 W/cm^2



(c)不同激光功率密度在相同光照时间下的温升值



(d) TiS_2 纳米片水溶液(不同合成时间)和 Ag 纳米颗粒水溶液的升温曲线

图 5 不同浓度 TiS_2 纳米片水溶液在不同激光功率密度、相同光照时间下的温升值以及不同合成时间 TiS_2 纳米片水溶液和 Ag 纳米颗粒水溶液的升温曲线

利用 808 nm 波长、激光功率密度为 1 W/cm^2 的红外激光持续照射浓度为 $500\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 TiS_2 纳米片水溶液 15 min ,记录温度的变化,以及关闭激光器 15 min 内降温过程的温度变化,从而得到传热系数,计算 TiS_2 纳米片光热转换效率(η),图 6(a)显示了 TiS_2 纳米片水溶液的升温 and 冷却过程的温度变化曲线.光热转换效率可利用公式(1)计算^[25,26]:

$$\eta = \frac{hS(T_{\max} - T_{\text{surr}}) - Q_{\text{dis}}}{I(1 - 10^{-A_{808}})} \quad (1)$$

式(1)中: h 是传热系数, S 是辐射传热的表面积, T_{\max} 是最高平衡温度, T_{surr} 是环境温度, A_{808} 为样品在 808 nm 激光照射下的吸光度, I 是激光功率(1 W/cm^2), Q_{dis} 是溶剂和样品容器吸收的热量. hS 的值可利用公式(2)计算:

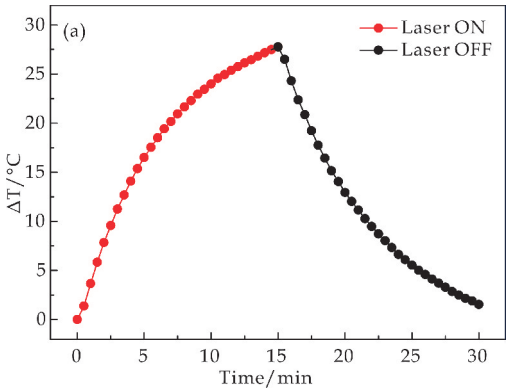
$$hS = \frac{\sum_i m_i C_{p,i}}{\tau_s} \quad (2)$$

式(2)中: C 和 m 分别为比热容($4.2\text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$)和溶液的质量, τ_s 为系统热平衡的时间常数,可以由激光辐照后冷却曲线的时间与 $\ln\theta$ 的线性关系得到,其关系为公式(3)^[27]:

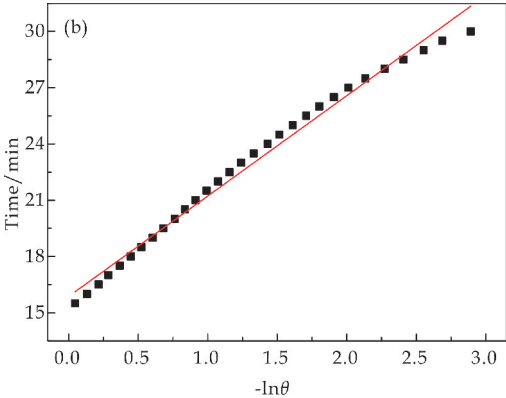
$$T = -\tau_s \ln\theta \quad (3)$$

$$\text{式(3)中: } \theta = \frac{T - T_{\text{surr}}}{T_{\max} - T_{\text{surr}}}$$

绘制 T 与 $\ln\theta$ 的关系曲线,如图 6(b)所示,对冷却数据进行线性拟合,得到时间常数 τ_s 为 321.2 s ,利用公式(1)计算得到 TiS_2 纳米片的光热转换效率 η 为 42.14% ,高于大多数已经报道的光热治疗材料^[28-30].



(a) TiS₂ 纳米片水溶液在激光(808 nm, 1 W/cm²)照射下加热和冷却过程的温度变化曲线

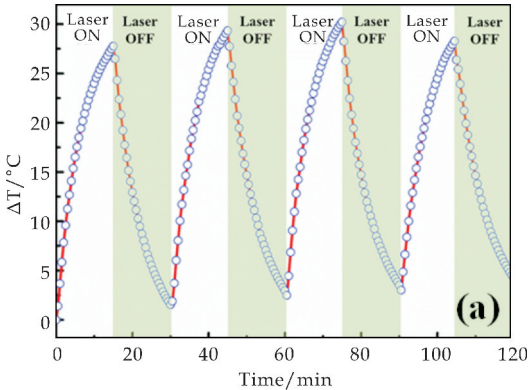


(b)冷却过程中时间 T 与 lnθ 的线性拟合曲线

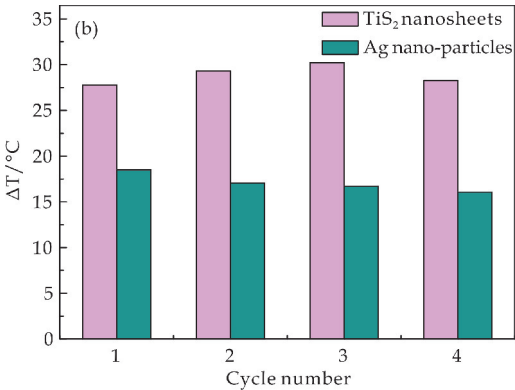
图 6 TiS₂ 纳米片水溶液的加热和冷却过程变温曲线与冷却过程的拟合曲线

2.5 TiS₂ 纳米片光热稳定性

为了研究 TiS₂ 纳米片光热稳定性,进行了循环加热实验,使用 808 nm 波长、激光功率密度为 0.5 W/cm² 的红外激光器作为光源,照射浓度为 500 μg/mL 的 TiS₂ 纳米片水溶液,待温度升至最高温并达到平衡时,关闭激光器,等待 TiS₂ 纳米片水溶液降至室温,在此过程记录温度的变化值,之后再次打开激光器,重复上述操作 4 次,测试结果如图 7(a)所示,作为比较,对相同浓度的纳米 Ag 颗粒水溶液进行了循环加热实验,如图 7(b)所示。



(a)四个周期激光开与关过程中 TiS₂ 纳米片水溶液的温度变化曲线



(b)四个周期内在激光照射 15 min 后 TiS₂ 纳米片水溶液和 Ag 纳米颗粒水溶液的最高温度变化

图 7 TiS₂ 纳米片水溶液多循环变温曲线以及 Ag 纳米颗粒水溶液的比较

从图 7(a)、(b)可以看出,当 TiS₂ 纳米片水溶液温度降至室温后用红外激光重复照射时,其温度依然可以上升至首次照射时的最高温度并保持稳定,说明 TiS₂ 纳米片水溶液具有良好的光热稳定性。而在相同的辐照条件下,纳米 Ag 颗粒水溶液光热性能明显降低。

3 结论

本研究通过溶液法成功制备了超薄 TiS₂ 纳米片(≤5 nm),形貌为均匀的片状六边形或者接近圆形,结晶性好,纯度高。研究发现其在整个生物窗口(700~980 nm)光谱范围内具有良好的吸收性能。研究了 TiS₂ 纳米片水溶液的光热效应,结果显示,浓度为 500 μg/mL 的 TiS₂ 纳米片水溶液在波长为 808 nm 的红外激光(激光功率密度为 1 W/cm²)照射下具有良好的光热效果,光热转换率为 42.14%,并具有良好的光热稳定性,说明 TiS₂ 纳米片在光热肿瘤治疗具有潜在的应用前景。

参考文献

[1] Abadeer N S, Murphy C J. Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(9): 4 691-4 716.

[2] Li Y, Miao Z, Shang Z, et al. A visible and NIR-light responsive photothermal therapy agent by chirality-dependent MoO_{3-x} nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 30(4): 1 906 311.

[3] Yang J, Choi J, Bang D, et al. Convertible organic nanoparticles for near-infrared photothermal ablation of cancer cells [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2011, 50(2): 441-444.

[4] Hussein E A, Zagho M M, Nasrallah G K, et al. Recent advances in functional nanostructures as cancer photothermal therapy [J]. Int J Nanomedicine, 2018, 13: 2 897-2 906.

[5] Chen H B, Zhang J, Chang K W, et al. Highly absorbing

- multispectral near-infrared polymer nanoparticles from one conjugated backbone for photoacoustic imaging and photothermal therapy[J]. *Biomaterials*, 2017, 144: 42-52.
- [6] Liu X, He L, Zheng J, et al. Solar-light-driven renewable butanol separation by core-shell Ag@ZIF-8 nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(21): 3 273-3 277.
- [7] Wang J, Wu X, Shen P, et al. Applications of inorganic nanomaterials in photothermal therapy based on combinational cancer treatment[J]. *Int J Nanomedicine*, 2020, 15: 1 903-1 914.
- [8] Tian Q W, Tang M H, Sun Y G, et al. Hydrophilic flower-like CuS superstructures as an efficient 980 nm laser-driven photothermal agent for ablation of cancer cells[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(31): 3 542-3 548.
- [9] Antaris A L, Robinson J T, Yaghi O K, et al. Ultra-low doses of chirality sorted (6,5) carbon nanotubes for simultaneous tumor imaging and photothermal therapy[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3 644-3 652.
- [10] Peng T, Li X, Li K, et al. DNA-modulated plasmon resonance: Methods and optical applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(13): 14 741-14 760.
- [11] Alkilany A M, Thompson L B, Boulos S P, et al. Gold nanorods: Their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, 64(2): 190-199.
- [12] Boca S C, Potara M, Gabudean A M, et al. Chitosan-coated triangular silver nanoparticles as a novel class of biocompatible, highly effective photothermal transducers for in vitro cancer cell therapy[J]. *Cancer Letters*, 2011, 311(2): 131-140.
- [13] Huang X H, Jain P K, El Sayed I H, et al. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles[J]. *Lasers in Medical Science*, 2008, 23(3): 217-228.
- [14] Du Y, Jiang Q, Beziere N, et al. DNA-nanostructure-gold-nanorod hybrids for enhanced in vivo optoacoustic imaging and photothermal therapy[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 10 000-10 007.
- [15] Gao Y, Li Y, Wang Y, et al. Controlled synthesis of multilayered gold nanoshells for enhanced photothermal therapy and SERS detection[J]. *Small*, 2015, 11(1): 77-83.
- [16] Maestro L M, Haro Gonzalez P, Del Rosal B, et al. Heating efficiency of multi-walled carbon nanotubes in the first and second biological windows[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17): 7 882-7 889.
- [17] Thakare V S, Das M, Jain A K, et al. Carbon nanotubes in cancer theragnosis[J]. *Nanomedicine*, 2010, 5(8): 1 277-1 301.
- [18] Zhu Z F, Zou Y S, Hu W D, et al. Near-infrared plasmonic 2D semimetals for applications in communication and biology[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1 793-1 802.
- [19] Qian X, Shen S, Liu T, et al. Two-dimensional TiS₂ nanosheets for in vivo photoacoustic imaging and photothermal cancer therapy[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6 380-6 387.
- [20] Chou S S, Kaehr B, Kim J, et al. Chemically exfoliated MoS₂ as near-infrared photothermal agents[J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2013, 52(15): 4 160-4 164.
- [21] Ivanovskaya V V, Seifert G. Tubular structures of titanium disulfide TiS₂[J]. *Solid State Communications*, 2004, 130(3-4): 175-180.
- [22] Teich D, Lorenz T, Joswig J O, et al. Structural and electronic properties of helical TiS₂ nanotubes studied with objective molecular dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6 392-6 396.
- [23] Liu Y, Wang H, Cheng L, et al. TiS₂ nanoplates: A high-rate and stable electrode material for sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 168-175.
- [24] 焦思怡, 葛万银, 殷立雄, 等. 新型二维 TiSe₂ 纳米片的可控合成及其生长机理[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(8): 835-838.
- [25] Liu P Y, Miao Z H, Li K, et al. Biocompatible Fe³⁺-TA coordination complex with high photothermal conversion efficiency for ablation of cancer cells[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2018, 167: 183-190.
- [26] Ge W, Chang Z, Siddique A, et al. Large-area fabrication of TiN thin films with photothermal effect via PECVD[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 7 355-7 361.
- [27] 张堃凡, 葛万银, 常哲, 等. 溶液法制备层状 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片及其光热性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(5): 101-108.
- [28] Roper D K, Ahn W, Hoepfner M. Microscale heat transfer transduced by surface plasmon resonant gold nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(9): 3 636-3 641.
- [29] Li Z B, Huang H, Tang S Y, et al. Small gold nanorods laden macrophages for enhanced tumor coverage in photothermal therapy[J]. *Biomaterials*, 2016, 74: 144-154.
- [30] Tian Q W, Jiang F R, Zou R J, et al. Hydrophilic Cu₉S₅ nanocrystals: A photothermal agent with a 25.7% heat conversion efficiency for photothermal ablation of cancer cells in vivo[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9 761-9 771.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0117-09

纳米二氧化硅的可控制备及其光子晶体自组装

迟聪聪, 任超男, 屈盼盼, 许 馨, 郭 敏

(陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:对传统的 Stöber 法进行改进,采用分步滴加法来控制微球成核及生长速率,避免二次成核及粒子团聚,可在短时间内合成粒径可控、单分散性好、表面光滑的纳米二氧化硅(SiO_2)微球,且粒径分布较窄(120~530 nm). 研究了前驱体正硅酸乙酯(TEOS)滴加方式、前驱体浓度、催化剂氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)用量、反应温度对 SiO_2 粒径和结构的影响,并通过调控 SiO_2 微球粒径制备结构色可控的光子晶体. 采用 XRD、SEM、FT-IR、UV-Vis-NIR 等对样品的物相结构、微观形貌和光学特性进行了表征. 结果表明: SiO_2 的粒径随温度的升高而减小,随前驱体浓度和催化剂用量的增加而增大. 光子晶体的光子带隙位于可见光区域,反射峰峰值随着微球粒径的增大逐渐红移. 但由于一些不可避免的缺陷的存在,带隙位置会发生一定偏移.

关键词:Stöber 法; 分步滴加法; 二氧化硅; 结构色; 光子晶体

中图分类号:TB321 文献标志码: A

Controllable synthesis of nano-silica and self-assembly of photonic crystals

CHI Cong-cong, REN Chao-nan, QU Pan-pan, XU Xin, GUO Min

(National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Based on the original Stöber method, a multi-step addition method was applied to control the nucleation and growth rate of nano silica (SiO_2), avoiding secondary nucleation and agglomeration. Then the size-controllable and highly monodispersed microspheres with smooth surface are prepared, and the size distribution is narrow, ranging from 120 nm to 530 nm. The effect of precursor adding method, precursor dosage, catalyst dosage and reaction temperature on the size and morphology of SiO_2 was explored. And the relationship between the structural color of photonic crystals and size of SiO_2 particles is obtained through investigation. The structure and optical properties of the samples were characterized by XRD, SEM, FT-IR and UV-VIS-NIR. It is shown that the particle size of silica decreases with the increase of temperature, but it increases with the higher precursor concentration or ammonia dosage. The band gap of photonic crystals is in the visible light region, and the reflection peak

* 收稿日期:2020-10-04
基金项目:国家自然科学基金项目(31600476); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心项目(2018QSG01-06); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2018033)
作者简介:迟聪聪(1981—),女,山东青岛人,副教授,博士,研究方向:功能绿色印刷包装材料、木质纤维素材料与转化

gradually redshifts with the increase of particle size. There may be certain shifts of bandgap position due to some unavoidable defects.

Key words: Stöber method; multi-step addition; SiO_2 ; structural color; photonic crystal

0 引言

与传统的色素色或颜料色不同,结构色是由材料的微观结构与光的相互作用引起的散射、衍射等光学现象而产生的颜色,其具有饱和度高、绿色环保和不褪色等优点.光子晶体是由两种或两种以上的电介质在微纳米尺度上周期排列形成的人工微结构^[1,2],其光子禁带、光子局域等特殊的光学结构使光子晶体能够对光进行调控,并发生布拉格衍射从而形成色彩鲜艳的结构色^[3,4].

具有良好单分散性的微粒在光子晶体领域中具有广泛应用^[5],主要包括聚苯乙烯(PS)^[6]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[7]、氧化亚铜(Cu_2O)^[8]、二氧化硅(SiO_2)^[9]等.其中 SiO_2 是一种无毒、无味且无污染的无机材料,球形 SiO_2 形貌规整,表面的硅羟基能作为改性的桥梁,使 SiO_2 粒子实现功能化,制备出多种性能优良、能在纳米材料中应用的功能材料^[10,11].由于 SiO_2 胶体微球制备工艺简单,形貌可控,易于制备出不同粒径范围的纳米球,因而在光子晶体材料方面的应用更具有优势和潜力^[12-14].

Stöber 等^[15]提出在醇介质中氨水解正硅酸乙酯(TEOS)来制备单分散 SiO_2 的方法,之后也有许多学者研究 SiO_2 的合成机理并以其为基元制备光子晶体材料^[16].王璐等^[17]研究了催化剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 添加方式对 SiO_2 微球粒径的影响,制备出 25~160 nm 的 SiO_2 微球.叶思云^[18]以纳米 SiO_2 微球为结构单元,构建发生结构色变化的响应型光子晶体印刷物.Nam H 等^[19]将光子晶体作为“油墨”,制造出具有多种较弱结构色的全息图.但 Stöber 法中不同条件对 SiO_2 的影响比较复杂,因而明确反应条件对 SiO_2 形貌及粒径的影响规律很有必要,这对于粒径更均一的高质量 SiO_2 的可控制备具有指导意义.另外,微球粒径与光子晶体的光学特征之间的构效关系仍需进一步确定.

本文对传统的 Stöber 法进行改进,采用两步滴加法制备出形貌规则、尺寸均一、单分散的非晶态 SiO_2 微球.探究了前驱体浓度、反应温度、催化剂用量对 SiO_2 微球粒径大小的影响,研究不同热处理温度下 SiO_2 粉末的物相结构,采用双基片垂直自组装法制备不同结构色的光子晶体并进行光学性能表征.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(25%~28%)天津市富宇精细有限公司;双氧水(H_2O_2)(30%),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司.

1.2 二氧化硅微球的制备

取一定量的 TEOS 与乙醇磁力搅拌混合均匀为 A 液,另取一定量的氨水与无水乙醇磁力搅拌混合均匀为 B 液,然后将 A 液分别采用三种不同方式(一次性;分两次,间隔 30 min;分三次,每次间隔 30 min.)滴加到 B 液中.将反应体系置于一定温度的水浴锅中反应 5 h 后得到 SiO_2 悬浊液,分别用去离子水和乙醇离心洗涤三次后置于烘箱 75 °C 烘干,取出后用研钵研磨后得到 SiO_2 粉末.

1.3 二氧化硅基光子晶体的自组装

将载玻片浸泡在 30% 的 H_2O_2 溶液中 24 h,取出后先用去离子水清洗,再用无水乙醇清洗,烘干再将载玻片置于等离子清洗机中亲水处理 50 min.

称取一定质量的 SiO_2 粉末分散到乙醇中,超声分散后得到一定质量分数的 SiO_2 乙醇溶液.将亲水处理过的载玻片组装成双基片装置,垂直插入 SiO_2 乙醇溶液中,置于 45 °C 烘箱中恒温干燥,待溶液蒸发完全即可在载玻片上得到呈现出结构色的光子晶体薄膜.

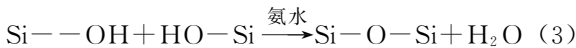
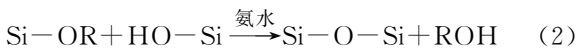
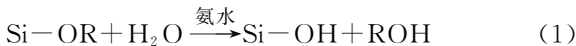
1.4 测试与表征

试样的物相结构分析采用 X-射线衍射仪(XRD,日本理学,D/max2200PC),使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线,扫描速度为 6 °/min;化学键结构分析用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,德国 Bruker,V70),使用 KBr 空白压片作为参照,取 3 mg SiO_2 粉末与 150 mg KBr 混合均匀并压片制样后扫描;微观结构分析用扫描电子显微镜(SEM,日立,S-4800),对 SiO_2 粉末和光子晶体材料表面喷金 90 s 后观察其形貌; SiO_2 微球的粒径分布采用表面电位分析仪(英国 Malvern,ZS90),配置 3% 浓度的 SiO_2 乙醇分散液进行粒度分析;薄膜的光学特征采用紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR,美国安捷伦,Cary5000),测试样品的反射光谱.

2 结果与讨论

2.1 TEOS 滴加方式对 SiO₂ 微球的影响机理

研究采用两步滴加的方式,以 TEOS 为硅源, NH₃ · H₂O 作为催化剂,在醇介质中发生水解和缩合反应生成 SiO₂^[20]. 用该方法合成纳米 SiO₂ 微球的过程涉及三个反应:(1) 生成硅羟基(Si—OH)的水解反应;(2) 生成醇的缩合反应;(3) 生成水的缩合反应^[21]. 以上反应的表达式分别为:



式(1)、(2)中:R=C₂H₅.

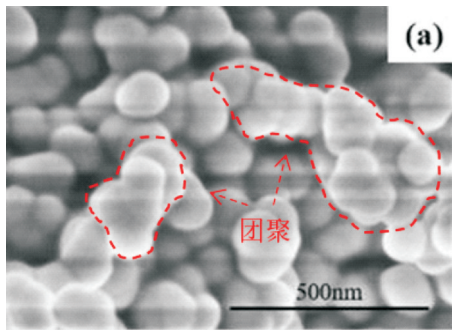
如图 1 所示:图 1(a)是将 A 液一次性加入到 B 液中, SiO₂ 颗粒生长过程中较易团聚形成大面积胶体团,生成的 SiO₂ 存在部分团聚现象,粒径不均,无法获得分散性良好的 SiO₂ 微球. 这可能由于 TEOS 浓度剧增使其未能反应完全,TEOS 上被取代的氧乙基就少. 其完全水解生成的中间产物是形成规整、粒径均一的 SiO₂ 粒子的关键. 中间产物由于存在较大的空间位阻难以互相脱水缩聚,导致成核速度慢、成核较少且后期容易形成新核,由于旧核与新核的生长机理不同,二次成核导致最终微球粒径生长不均匀. 除此之外,随着 TEOS 浓度的骤然增加,水解所得到的中间产物硅酸的浓度增大,如果体系中的中间产物的浓度很高,体系处于热力学不稳定状态,容易使生成的 SiO₂ 小球互相粘结.

当 A 液分两次滴加入 B 液时, —OH 浓度较高,进攻 TEOS 的机会增多,TEOS 迅速水解,TEOS 上被取代的氧乙基就多,空间位阻小有利于中间产物脱水缩聚的进行,体系中成核速度加快,在短时间内就可以形成大量微核,颗粒生长受微核表面 SiO₂ 分子扩散情况的影响和交联生长过程控制,所以微粒会均匀生长,形成如图 1(b)所示粒径均匀的球状颗粒.

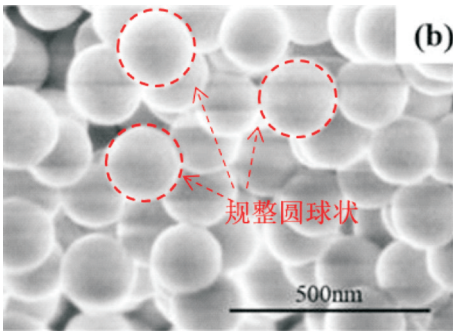
SiO₂ 粒子的尺寸与单分散性,由初级粒子的聚集速度和成核速度决定. 如果初级粒子的聚集速度大于成核速度,则最终粒子的尺寸大且单分散性较好;反之,如果初级粒子的聚集速度小于成核速度,则最终粒子的尺寸小且单分散性差(粒径不均一)^[21]. 所以使用 TEOS 为硅源制备纳米 SiO₂ 微球时,为了达到粒子聚集速度和成核速度的平衡,避免出现“二次成核”,采取分步加入硅源的方法,可以控制反应的成核速率,易制备出分散性良好的

SiO₂ 微球. 分三步加入同等总量的硅源时,在相同的反应时间下得到的 SiO₂ 粒径如图 1(c)所示. 粒径明显减小,且出现椭圆、形状略扁、甚至有棱角的 SiO₂ 粒子. 这是因为 SiO₂ 在反应早期成核后,由于 TEOS 浓度缓慢增加, SiO₂ 粒子的生长也较为缓慢,需要延长反应时间使其生长完全为“成熟”的 SiO₂ 微球.

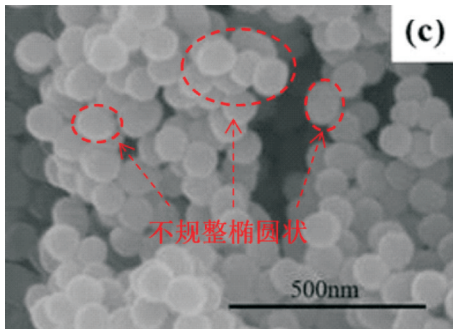
因此,为节省反应时间,在提高效率的同时得到高球度且粒径分布窄的纳米 SiO₂,后续实验均采用两步滴加的方式来制备 SiO₂ 微球.



(a)一步滴加 TEOS 时微球形貌



(b)两步滴加 TEOS 时微球形貌



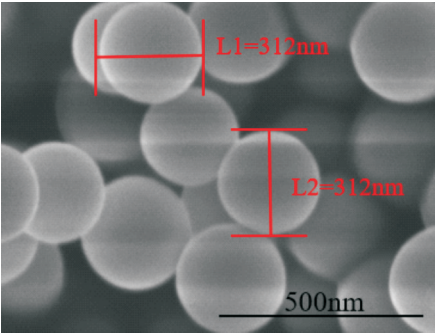
(c)三步滴加 TEOS 时微球形貌

图 1 SiO₂ 微球的 SEM 图(反应条件:V_{TEOS} = 3 mL, V_{NH₃} = 4 mL, V_{乙醇} = 50 mL, 32 °C)

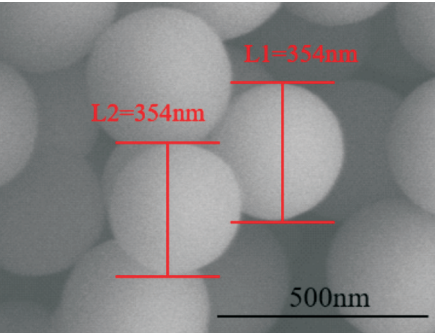
2.2 TEOS 用量对 SiO₂ 微球的影响

保持乙醇、NH₃ · H₂O 用量不变,探讨 TEOS 用量对 SiO₂ 微球粒径的影响. 从图 2、图 3 和图 4 可以看出,随着 TEOS 用量由 1.5 mL 增加到 3.5 mL, SiO₂ 微球粒径由图 2(a)的 312 nm 增加到图 2(c)的 374 nm,这是因为随着 TEOS 浓度的提高,溶液中 TEOS 的水解速率增快,生成的短链交联结构

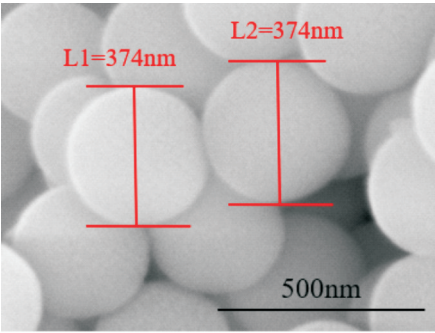
逐渐增加,在脱水缩合过程中,短链间交联不断加强,其聚合度也会增加,结果导致生成的 SiO_2 微球粒径变大。



(a)TEOS 为 1.5 mL 时微球形貌

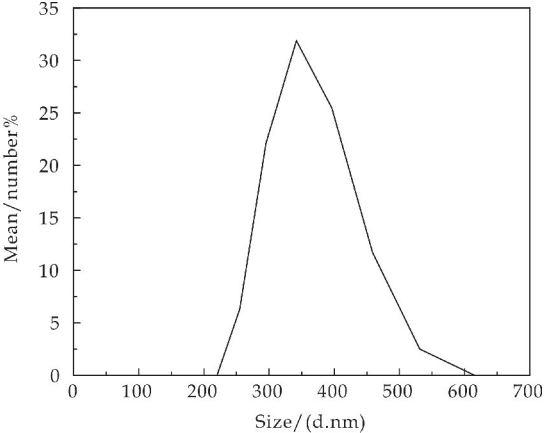


(b)TEOS 为 2.5 mL 时微球形貌

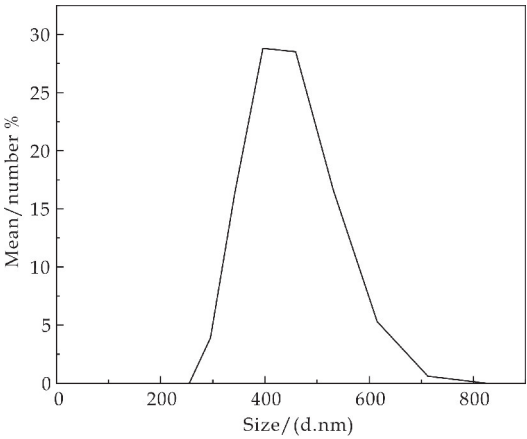


(c)TEOS 为 3.5 mL 时微球形貌

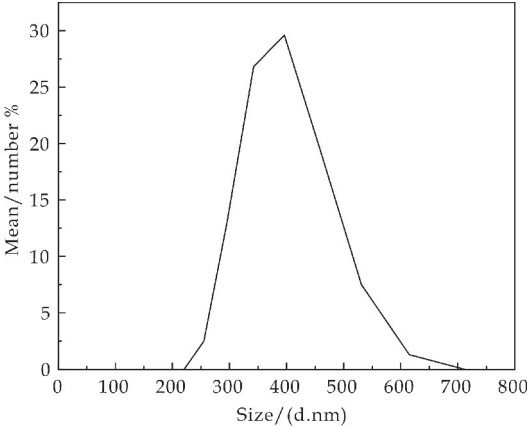
图 2 TEOS 用量对微球形貌的影响(反应条件: $V_{\text{NH}_3}=4\text{ mL}$, $V_{\text{乙醇}}=50\text{ mL}$, $32\text{ }^\circ\text{C}$)



(a)TEOS 为 1.5 mL 时微球的粒径分布



(b)TEOS 为 2.5 mL 时微球的粒径分布



(c)TEOS 为 3.5 mL 时微球的粒径分布

图 3 TEOS 用量对微球粒径分布的影响(反应条件: $V_{\text{NH}_3}=4\text{ mL}$, $V_{\text{乙醇}}=50\text{ mL}$, $32\text{ }^\circ\text{C}$)

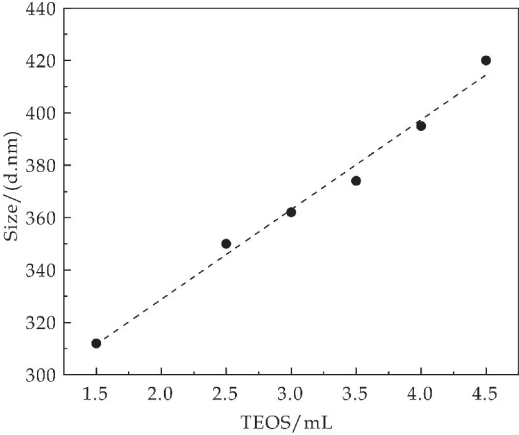


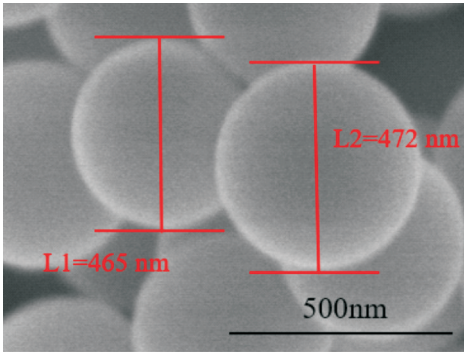
图 4 TEOS 用量对微球粒径的影响

2.3 反应温度对 SiO_2 微球的影响

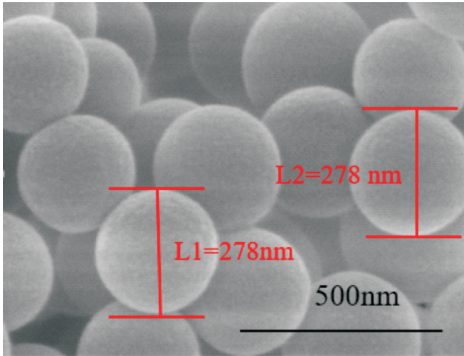
TEOS 的水解反应是羟基逐步取代四个乙氧基的过程,期间需要的活化能逐渐增多使得取代的难度增加,而提高反应温度可为此提供更多的能量,使水解反应进行得更彻底^[22]. 反应(2)和(3)都是形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的缩合反应,这是形成纳米 SiO_2 粒子的核心所在,这两个反应的速率常数都随着反应温度的升高而减小,纳米 SiO_2 的粒径大

小可由缩合反应的速率来控制。升高温度也有利于小颗粒从其它颗粒表面脱附,使得被覆盖的活性基团能够继续参与反应。

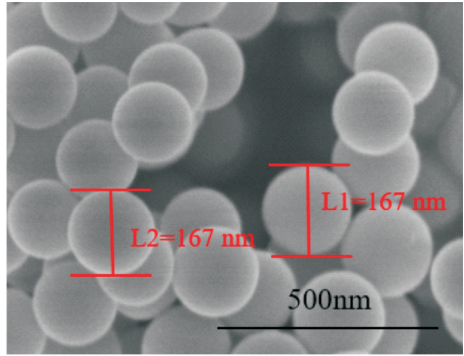
由图 5、图 6 和图 7 可以观察到,当温度从 28 ℃ 升高到 40 ℃ 时, SiO_2 微球的粒径从 472 nm 减小到 167 nm,说明反应过程中温度对 SiO_2 微球尺寸的影响较大。反应温度与粒径之间的变化规律与 TEOS 水解缩合过程中 SiO_2 微球的生长速率和成核速率有密切的关系。当温度较低时,TEOS 的水解速率比较慢,新生的 SiO_2 晶粒较少,已经成核的 SiO_2 晶粒不断长大,即 SiO_2 的生长速率大于其成核速率,最终形成的 SiO_2 晶粒就比较大,但是晶粒数量比较少;当温度较高时,TEOS 能够迅速水解,不断有新的晶核形成,晶核数目比较多,即成核速率大于其生长速率,从而粒径比较小。



(a) 反应温度为 28 ℃ 时微球形貌

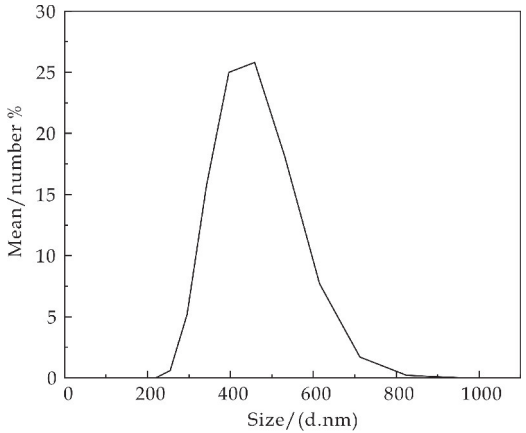


(b) 反应温度为 36 ℃ 时微球形貌

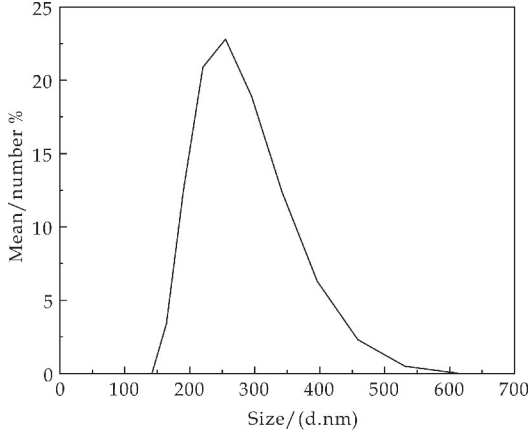


(c) 反应温度为 40 ℃ 时微球形貌

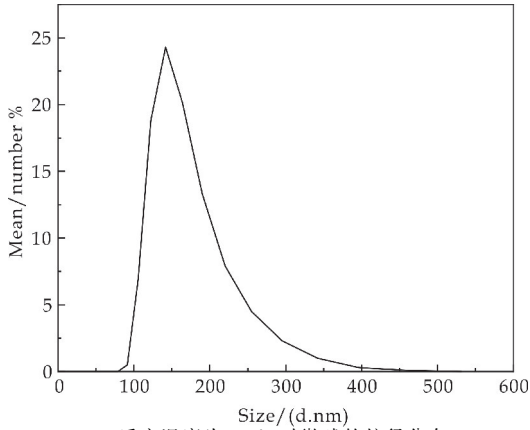
图 5 反应温度对微球形貌的影响(反应条件:
 $V_{\text{TEOS}}=3\text{ mL}, V_{\text{NH}_3}=4\text{ mL}, V_{\text{乙醇}}=50\text{ mL}$)



(a) 反应温度为 28 ℃ 时微球的粒径分布



(b) 反应温度为 36 ℃ 时微球的粒径分布



(c) 反应温度为 40 ℃ 时微球的粒径分布

图 6 反应温度对微球粒径分布的影响(反应条件:
 $V_{\text{TEOS}}=3\text{ mL}, V_{\text{NH}_3}=4\text{ mL}, V_{\text{乙醇}}=50\text{ mL}$)

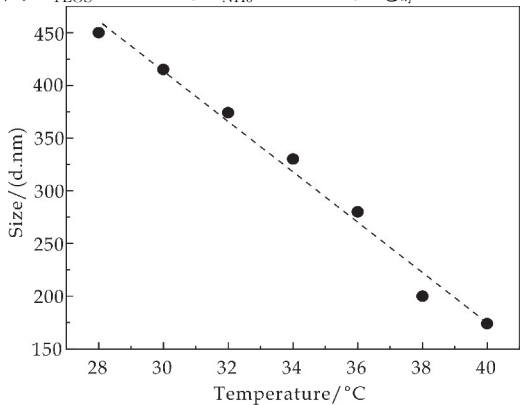
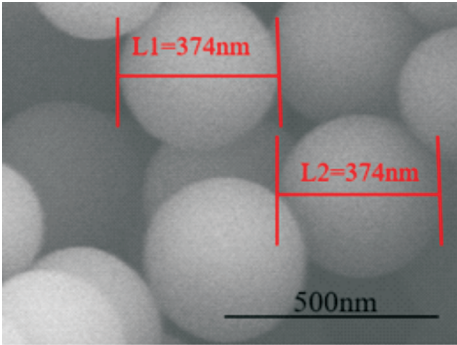


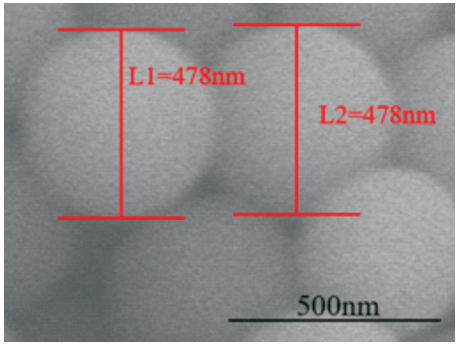
图 7 反应温度对微球粒径的影响

2.4 NH₃ · H₂O 用量对 SiO₂ 微球的影响

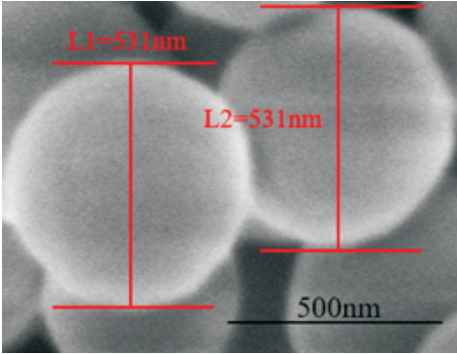
在确保其他条件不变的前提下,探讨催化剂 NH₃ · H₂O 用量对微球的影响.从图 8、图 9 和图 10 可以看出,随着 NH₃ · H₂O 浓度的增大,SiO₂ 微球粒径也会增大.在一定范围内,从图 8(a)的 374 nm 增加到图 8(c)的 531 nm.这是因为 SiO₂ 的合成过程涉及到水解、成核和颗粒的生长三个过程,其中成核是在 TEOS 加入的早期就快速形成的,而水解是整个反应过程的关键因素,能控制水解的条件也是能控制成核与颗粒生长的因素.当其它条件保持不变时,NH₃ · H₂O 浓度增大会提高溶液中 OH⁻ 的浓度,从而促进 TEOS 的水解,另一方面,NH₃ · H₂O 在促进水解与缩合反应速率的同时也加速了中间产物的生成与消耗,这将导致成核的数量降低,所以在前驱体浓度不变的情况下,最终会得到更大粒径的微球.



(a)NH₃ · H₂O 用量为 3.5 mL 时微球形貌

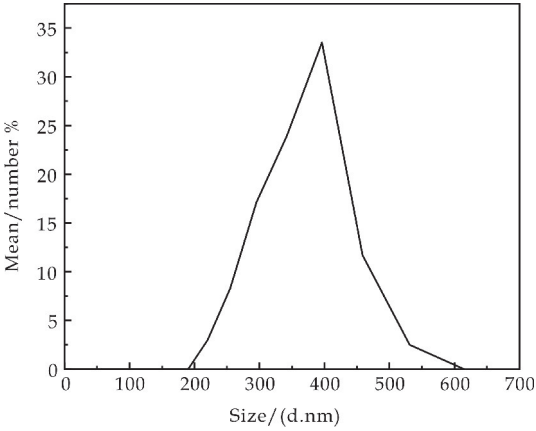


(b)NH₃ · H₂O 用量为 4.5 mL 时微球形貌

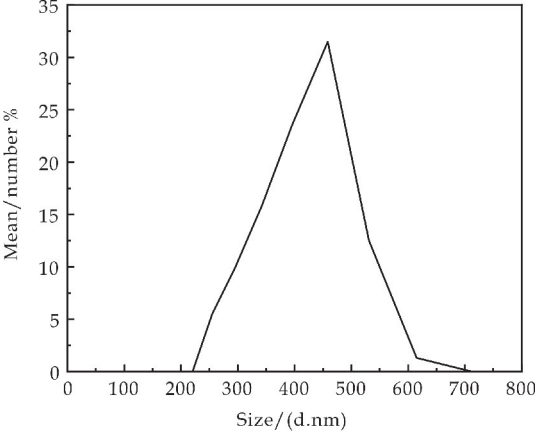


(c)NH₃ · H₂O 用量为 5.5 mL 时微球形貌

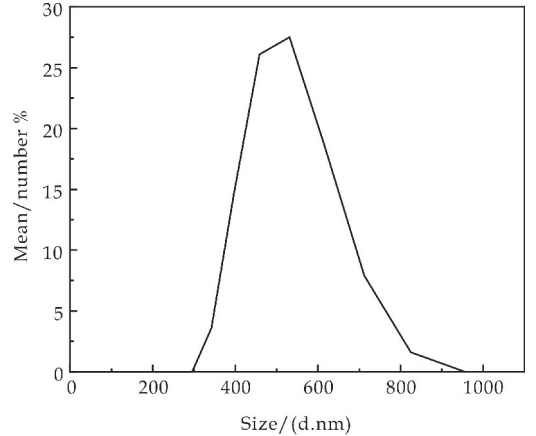
图 8 NH₃ · H₂O 用量对微球形貌的影响(反应条件:V_{TEOS} = 3 mL,V_{乙醇} = 50 mL,32 ℃)



(a)NH₃ · H₂O 用量为 3.5 mL 时微球的粒径分布



(b)NH₃ · H₂O 用量为 4.5 mL 时微球的粒径分布



(c)NH₃ · H₂O 用量为 5.5 mL 时微球的粒径分布

图 9 NH₃ · H₂O 用量对微球粒径分布的影响(反应条件:V_{TEOS} = 3 mL,V_{乙醇} = 50 mL,32 ℃)

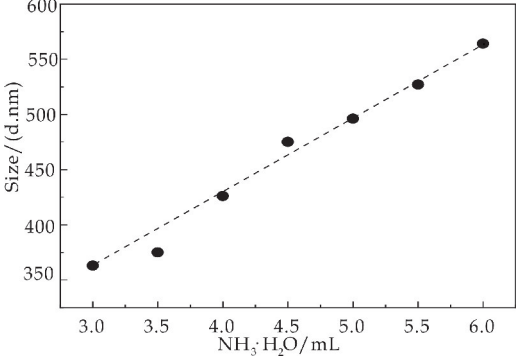


图 10 氨水浓度对微球粒径的影响

2.5 不同热处理温度对 SiO₂ 物相结构的影响

图 11 是不同温度热处理后 SiO₂ 微球的 XRD 衍射谱图。由图可以看出,不同热处理温度下的试样均在 $\theta=22^\circ$ 附近出现馒头型衍射峰,这表明制备的纳米 SiO₂ 为非晶态。

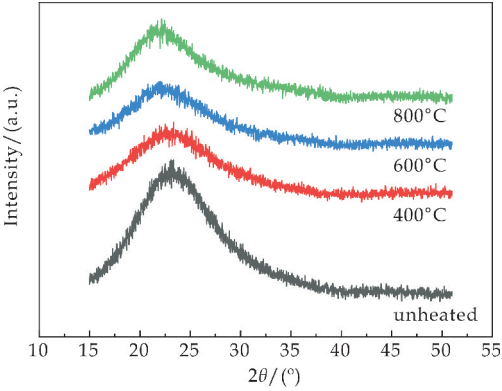


图 11 不同温度热处理 SiO₂ 的 XRD 衍射谱图

图 12 是 SiO₂ 粉体在不同温度热处理 2 h 后的红外光谱图。从图中可以看出,样品的红外光谱吸收曲线中存在多个吸收峰,在 796 cm⁻¹、967 cm⁻¹、1 102 cm⁻¹、1 631 cm⁻¹、3 430 cm⁻¹ 均出现了特征峰。其中 796 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O 键对称伸缩振动引起的;1 102 cm⁻¹ 处的峰是 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动引起的;967 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—OH 键的弯曲振动引起的,SiO₂ 微球粉体经高温处理后,该吸收峰大幅度减弱,且随温度的升高逐渐消失。说明在该过程中,Si—OH 键完全缩合成为 Si—O—Si 化学键;在 1 631 cm⁻¹ 附近的吸收峰是粉体中含有少量水分引起的 H—O—H 键的弯曲振动峰,随着热处理温度的升高,水分含量逐渐降低,该吸收峰逐渐减弱甚至消失;在 3 430 cm⁻¹ 处较宽的吸收峰属于 SiO₂ · xH₂O 结构中水—OH 的典型反对称伸缩振动峰,随着热处理温度的升高,峰强度也在逐渐减弱,说明粉体中结构水的含量逐渐减少。从实验样品的红外光谱图中可以看出实验合成的微粒是一种纯相的纳米 SiO₂^[23]。

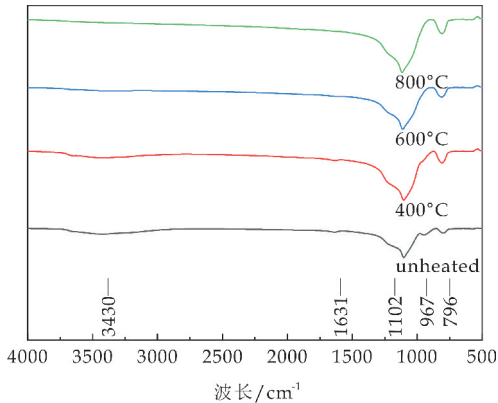


图 12 不同温度热处理后 SiO₂ 的红外光谱

2.6 光子晶体垂直自组装及薄膜的光学特征

光子晶体自组装所需要的条件有硬球排斥、粒径均一、粒子间范德华力、体系趋于稳定。其中硬球排斥和粒子间范德华力是纳米胶体溶液本身固有的性质,其它条件主要通过优化制备工艺来实现。因此微球的粒径分布和稳定的体系是组装过程中的实际可控因素。影响体系稳定性的因素主要有微球粒径、球体表面性质、微球体积分数、溶剂种类等^[24]。

采用双基片垂直自组装法,将载玻片以垂直的方式放置于分散胶体颗粒的悬浮液中,利用乙醇溶液的不断蒸发和 SiO₂ 微球悬浮液与载玻片之间产生的毛细管力,驱使 SiO₂ 微球不断向载玻片移动,然后在溶液表面张力的协同作用下实现 SiO₂ 微球粒子的自组装^[25],最终合成结构色光子晶体。垂直沉积自组装机理如图 13 所示。

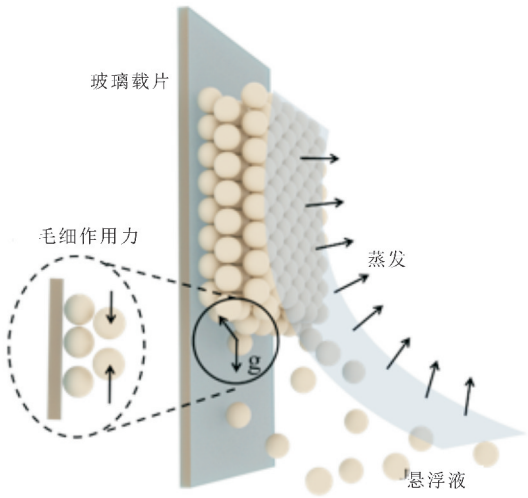


图 13 垂直自组装光子晶体机理示意图

图 14 为紫外光以垂直方向入射光子晶体薄膜得到的反射光谱图。将不同粒径的 SiO₂ 微球自组装得到的光子晶体薄膜,采用反射光谱对其光子禁带进行表征,测试时光谱仪的入射光是垂直于薄膜样品的表面,当入射光的波长范围落在光子晶体的带隙内时,该区域的光在光子晶体内部是被禁止传播而反射的,通过测试某一方向上反射光谱的峰值,就可以得到该光子晶体带隙的位置。从图中可以发现,光子晶体薄膜的带隙位置和 SiO₂ 微球粒径之间存在一定的对应关系,如果改变 SiO₂ 微球的粒径大小,带隙位置也随之改变,引起薄膜的颜色产生变化。所以,可以通过对微球粒径大小的调节,来实现对光子晶体薄膜光学性能的调控。

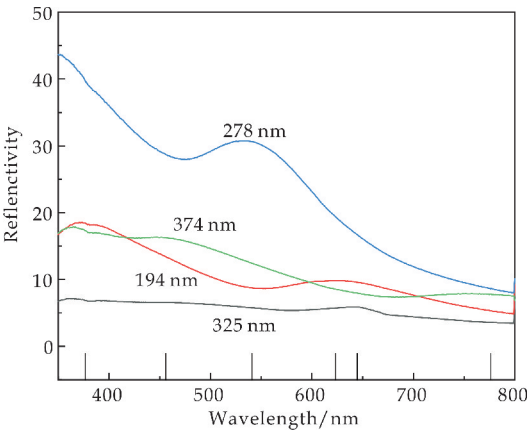


图 14 不同粒径 SiO₂ 微球自组装光子晶体薄膜的反射光谱图

由图 14 可知,随着 SiO₂ 微球的粒径由 194 nm 逐渐增大到 374 nm,相应的光子晶体的光子带隙的中心波长由 370 nm 增大到 775 nm,反射光谱发生了红移,相应的结构色从紫色变为红色.光子禁带和结构色可以用布拉格方程(Bragg Law)^[26]描述:

$$m\lambda_{\text{peak}} = 2d_{\text{hkl}}[n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta]^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

式(4)中: m 是衍射级数, λ_{peak} 是反射峰的波长, d_{hkl} 为晶体在(hkl)方向上的晶格间距,它与聚合物微球的粒径有关, n_{eff} 是晶格的有效折射率; θ 为入射光的角度.一般来说,光子晶体的(111)晶面平行于玻璃基板的表面.在光谱测量中,设定入射光垂直于(111)晶面,即 $\theta=0, m=1$.对于面心立方结构来说,晶格间距可由公式(5)计算得:

$$d_{111} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} D_{\text{sphere}} \tag{5}$$

式(5)中: D_{sphere} 为 SiO₂ 微球的直径.对于密堆积结构,其有效折射率可用公式(6)计算得:

$$n_{\text{eff}}[n_{\text{SiO}_2}^2 + n_{\text{air}}^2(1-f)]^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

式(6)中:布拉格方程计算所得二氧化硅光子晶体结构色薄膜的反射峰波长和实验测得的波长如表 1 所示. n_{SiO_2} 和 n_{air} 分别为二氧化硅和空气的折射率, f 为二氧化硅的填充率.即 $n_{\text{SiO}_2} = 1.45, n_{\text{air}} = 1, f = 0.74$.

根据布拉格方程计算所得二氧化硅光子晶体结构色薄膜的反射峰波长与实际测得波长数据如表 1 所示.

表 1 不同粒径二氧化硅微球自组装光子晶体薄膜反射峰的理论值与实验值

样本	粒径/nm	$\lambda_{\text{理论}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{实际}}/\text{nm}$
1#	194	426	370/625
2#	278	611	530
3#	325	715	646
4#	374	822	455/775

随着微球粒径的逐渐增大,薄膜中光子带隙的

位置也随之向长波段移动,比如图中粒径为 278 nm 的 SiO₂ 微球其中心光子带隙约在 530 nm 处,带隙位置处于绿光波段,所以整个光子晶体薄膜显现绿色.图中粒径为 194 nm 的 SiO₂ 微球其带隙约在 370 nm 处,粒径为 374 nm 的 SiO₂ 微球其带隙约在 775 nm 处,均显现出蓝绿色,这种现象是由于光的布拉格二次衍射造成的,所以显现出介于蓝色和绿色之间的颜色,如图 15 所示.

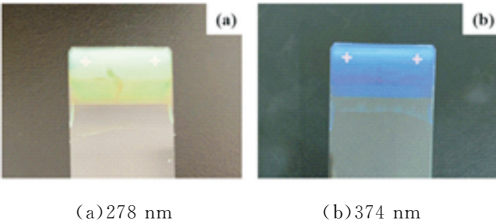
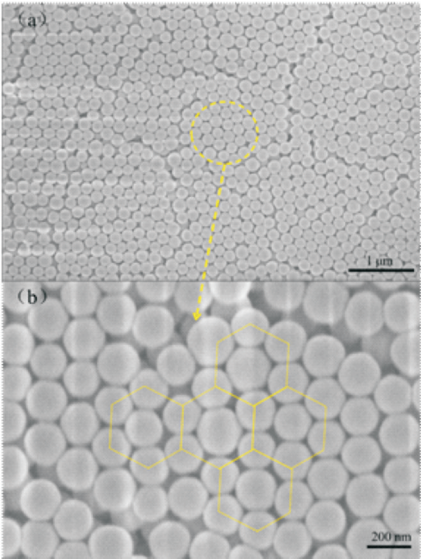


图 15 光子晶体薄膜图

表 1 数据显示,理论计算值与实际测量值之间存在一定的差异.SiO₂ 微球在自组装过程会受外界干扰,虽然制得的光子晶体薄膜是层层排布、整齐有序的六角密排结构,但部分颗粒之间存在较大空隙,导致其表面存在一些线缺陷、点缺陷和位错等,薄膜裂纹的缺陷使得光子晶体薄膜的带隙位置发生偏移,如图 16 所示.



(a)完整薄膜图 (b)局部缺陷放大图

图 16 光子晶体薄膜 SEM 图

这可能是由于在样品制备过程中,无法保持外界环境绝对稳定,例如温度改变引发的溶液蒸发速率的变化,以及由于某些因素引起的微小震动等都有可能使 SiO₂ 胶体微球脱离平衡态,导致自组装样品存在缺陷.各种类型的缺陷产生的散射光波和光子晶体周期性结构产生的散射光波相互叠加,因相位差异会削弱光反射峰强度,也就是说当样品中的缺陷的增多时,光子晶体薄膜的带隙会有较大的变化,薄膜样品的光反射性能会降低^[27].这使理论

推导中所采用的参数与实际样品的几何参数之间存在一定程度的偏差,从而导致实验值与理论值产生差异。

3 结论

(1)对传统的 Stöber 法进行改进,采用两步滴加 TEOS 的方式明显改善了 SiO_2 微球的单分散性,防止微粒团聚的同时得到粒径分布窄(120~530 nm)的 SiO_2 微球。

(2)一定范围内,前驱体用量的增加,反应温度的降低,或催化剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大,均使 SiO_2 微球粒径增大。TEOS 用量从 1.5 mL 增加到 4.5 mL,微球粒径由 310 nm 增大到 430 nm;反应温度从 28 °C 升高到 40 °C 时, SiO_2 微球的粒径由 472 nm 减小到 167 nm; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量从 3 mL 增加到 6 mL,微球粒径由 370 nm 增大到 550 nm。因此,可通过调控上述反应条件来制备不同粒径范围的 SiO_2 微球。

(3)采用不同粒径的 SiO_2 微球来进行垂直自组装,待溶液蒸发完全后可得到不同颜色的结构色光子晶体。微球粒径逐渐增大时,薄膜中光子带隙的位置也随之向长波段移动。光子晶体内部总体呈现有序的六角排列,但一定缺陷使得光子晶体的带隙位置发生偏移。

参考文献

- [1] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Physical Review Letters, 1987, 58: 2 486-2 489.
- [2] Eli, Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2 059-2 062.
- [3] 黎哲祺,卢裕能,谭海湖,等. 图案化胶体光子晶体的制备与防伪应用研究进展[J]. 包装学报, 2019, 11(5): 50-59.
- [4] 曾琦,李青松,袁伟,等. 非晶无序光子晶体结构色机理及其应用[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 43-55.
- [5] 乔路. 基于 TiO_2 - SiO_2 胶体微球的结构生色纤维制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2017.
- [6] Liberman Martin A L, Chu C K, Grubbs R H. Application of bottlebrush block copolymers as photonic crystals[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38 (13): 1 022-1 336.
- [7] Li S, Fu M, Zhang Y, et al. Photorefractive photonic crystals fabricated with PMMA and 5CB based materials using three-dimensional colloidal crystals[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 33(1): 5 072-5 077.
- [8] Wang Q, Shang Y, Yu L, et al. Facet-dependent Cu_2O nanocrystals in manipulating alignment of liquid crystals and photomechanical behaviors[J]. Nano Research, 2016, 9(9): 1-9.
- [9] H. Assaedi, F. U. A. Shaikh, I. M. Low, et al. Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites [J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 541-552.
- [10] Zhao Y, Xie Z, Gu H, et al. Bio-inspired variable structural color materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41 (8): 3 297-3 317.
- [11] Cao X, Yin Z, Zhang H. Three-dimensional graphene materials: Preparation, structures and application in supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7 (6): 1 850-1 865.
- [12] 樊雅玲,刘根起,罗四辈. 粒径可控纳米二氧化硅微球的制备[J]. 粘接, 2015, 36(9): 44-47.
- [13] 陈玉娟,张定军,白雪,等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅微球的研究[J]. 应用化工, 2018, 47 (6): 1 123-1 126.
- [14] 杜宏艳,戚宇帆,吴晨雪,等. SiO_2 光子晶体结构色薄膜的制备与光学性能研究[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 111-117.
- [15] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. J. Colloid Interface Sci., 1968, 26(1): 62-69.
- [16] 陈丰. 蛋白石——新型的光子晶体[J]. 矿物学报, 2019, 39(1): 23-30.
- [17] 王璐,金永中,陈建,等. 单分散球状纳米二氧化硅的可控制备方法与机理分析[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2018, 31(6): 19-24.
- [18] 叶思云. 响应型光子晶体及其在防伪印刷中的应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [19] Nam H, Song K, Ha D, et al. Inkjet printing based monolayered photonic crystal patterning for anti-counterfeiting structural colors[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30 885.
- [20] 盖言成,王芬,朱建锋,等. 反应条件对 SiO_2 胶体微球结构色的影响[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(3): 70-74.
- [21] 韩延东. Stöber 法二氧化硅粒子生长机制及可控制备的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [22] Sajjad, Ullah, Elias. Enhanced photocatalytic properties of core@ shell SiO_2 @ TiO_2 nanoparticles[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 179: 333-343.
- [23] Tianxiu Qin, Shuxia Zhang, Pei Chen. Facile preparation of TiO_2 nanocrystals inserted in monodispersed mesoporous SiO_2 nanospheres for enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27, 13 161-13 170.
- [24] Zhou J, Ren F, Zhang S, et al. SiO_2 -Ag- SiO_2 - TiO_2 multi-shell structures: Plasmon enhanced photocatalysts with wide-spectral-response[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 42(1): 13 128.
- [25] 王芬,杨长安,苗建民,等. 钧瓷釉与乳光、窑变及结构色[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(5): 1-8, 13.
- [26] Waterhouse G I N, Waterland M R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization [J]. Polyhedron, 2007, 26(2): 356-368.
- [27] 闫刚印. 不同膜厚对 SiO_2 光子晶体形貌及光学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(7): 1 281-1 286.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0126-06

氧化钨/石墨烯的晶相调控及电催化析氢性能研究

陈雪莹, 杨 军*, 曹一凡, 刘鑫悦, 许占位, 黄剑锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:电解水制氢作为可以实现零污染的可靠制氢方式而受到广泛的关注,但贵金属催化剂高昂的成本限制了其商业化的进程,因此寻求可替代的非贵金属催化剂是非常必要的.氧化钨作为一种过渡金属氧化物,在酸性溶液中具有优良的稳定性但其催化活性较低.通过改变氧化钨/石墨烯复合催化剂的烧结温度,实现氧化钨从 WO_3 到 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的晶相调控,采用 X 射线衍射分析(XRD),扫描电子显微镜(SEM),拉曼光谱(Raman),X 射线光电子能谱(XPS)等手段对该复合结构进行了结构表征和转变过程分析,并且在三电极体系下,酸性电解液中测得了相应的电化学性能,其中富含氧缺陷的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 复合催化剂展现出优异的电催化析氢性能.在 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的过电位仅为 240 mV ,Tafel 斜率为 $83\text{ mV}/\text{dec}$,并且能够维持 $7\ 200\text{ s}$ 的高效率产氢.

关键词:三氧化钨;氧化石墨烯;相转变;水分解;催化剂

中图分类号:TQ151 **文献标志码:**A

Research on the phase modulation of tungsten oxide/graphene for electrocatalytic hydrogen evolution

CHEN Xue-ying, YANG Jun*, CAO Yi-fan, LIU Xin-yue,
XU Zhan-wei, HUANG Jian-feng

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

Abstract:Electrocatalytic water splitting,as a reliable zero-pollution approach to produce hydrogen,has received much attention while the cost on precious metal catalysts severely limits its commercialization. Herein,the exploration of replaceable non-precious metal catalysts is significant nowadays. Tungsten oxide,a normal transition oxide,is rather stable in acid media but possesses low catalytic activity. In this work,through the calcination at different temperatures,the phase transition from WO_3 to $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ structure has been achieved and further characterized by X-ray diffraction (XRD),scanning electron microscopy (SEM),Raman spec-

* 收稿日期:2020-11-06
基金项目:国家自然科学基金项目(21805179); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-09)
作者简介:陈雪莹(1995—),女,四川德阳人,在读硕士研究生,研究方向:电催化
通讯作者:杨 军(1986—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:电化学能量存储与转换, yangjun1561@163.com

tra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. Besides, in acidic solution, the corresponding performances of the composites have been tested in a three-electrode system. Distinctively, the oxygen vacancies-rich $W_{18}O_{49}$ /rGO catalyst displays remarkable catalytic activity, to produce a current density of 50 mA/cm² only requiring an overpotential of 240 mV. The Tafel slope is as low as 83 mV/dec and the high efficiency hydrogen production could be maintained for 7 200 s.

Key words: tungsten oxide; reduced graphene oxide; phase transition; water splitting; catalysts

0 引言

高能量密度的氢能是非常有潜力的化石能源替代品. 作为理想的新一代的清洁能源, 氢能具有重量轻、导热性好、燃烧性能好、无毒性及地壳丰度大等特点, 并且利用形式多样, 可作为航天动力燃料和结构材料等^[1-3]. 电催化水分解制氢是一种简便低耗、高能量转化效率且能够实现零温室气体排放的可持续制备高纯度氢气的有效途径. 但是, 电催化水分解的催化剂主要由贵金属及其氧化物组成, 大大增加了制氢成本. 因此, 寻求一种可替代铂碳催化剂的非贵金属催化剂是降低制氢成本的一种行之有效的办法^[4]. 电催化产氢技术发展的核心问题就是提高 HER 电催化剂的活性. 钨(W)是一种过渡金属元素, 具有一定的催化活性^[5].

氧化钨是一种廉价而稳定的过渡金属氧化物, 由于可控调节的结构和独特的物化属性被广泛应用在光催化^[6]、锂离子电池^[7]、气敏传感器^[8]、超级电容器^[9]等领域中. 氧化钨作为电催化剂主要存在的问题是 W—H 键强度大, 阻碍了表面氢气的脱附过程^[10]. 因此, 提高产氢电催化剂性能的策略主要为氧化钨的结构设计与与碳材料的复合. Jing 等^[11]通过在氧化钨表面进行碳包覆制备出 WO_x @C/C 复合催化剂从而提升了其电催化活性, 表明表面碳层能有效保护活性物质, 并提高催化剂稳定性. Li 等^[12]通过在氢气气氛中高温烧结在 WO_3 前驱体引入氧空位得到了 $WO_{2.9}$, 从而, 结合透射电镜表征, 表明了氧空位的引入有利于提高氧化钨的电催化活性. 此外, 原子掺杂也是一种有效的催化剂改性方法, Zhong 等^[13]将 Mo 原子掺杂入海胆状的 $W_{18}O_{49}$ 中, 实现了析氢性能的大幅提高.

本实验采用了导电性和结构稳定性均优异的氧化石墨烯作为催化剂的载体, 水热合成了氧化钨/石墨烯复合材料作为前驱体. 通过调控前驱体的烧结温度实现了氧化钨的结构转变, 对烧结得到

的催化剂进行了晶体结构和微观结构表征, 从而实现了其转变过程和机理分析. 在三电极体系下, 酸性体系中对三种不同催化剂的催化活性和稳定性进行了测试和表征, 表明不同晶体结构的氧化钨的催化性能存在明显的差异, 并且证明了氧化钨结构中的氧空位有利于提高氧化钨的催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

二水合钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)、氯化钠(NaCl)、盐酸(HCl)、硝酸钠($NaNO_3$)、98%浓硫酸(H_2SO_4)、高锰酸钾($KMnO_4$)、过氧化氢(H_2O_2)均为分析纯, 购买自国药集团, Nafion(5%, 分析纯)购买自美国 Dupont 公司, 溶剂用水均为去离子水.

1.1.2 主要仪器

本实验采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(铜靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ nm$)对制备的样品进行物相组成分析; 采用日本电子公司的 JEM-6700 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(SEM)对制备样品进行表面形貌分析; 采用德国 Renishaw-invia 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪用于分析氧化钨晶体结构变化和石墨烯的缺陷度; 本研究采用 AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱(射线源类型为 $Al\ K\alpha$)对催化剂表面化学元素和结合态进行分析; 本研究采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行催化剂的电化学性能测试.

1.2 材料的制备

1.2.1 氧化石墨烯的合成

氧化石墨烯使用改进的 Hummer's 法进行制备. 首先称量 0.2 g 石墨粉体, 在研钵中研磨 30 min, 转移至玻璃烧杯中. 量取 50 mL 质量分数为 98%的浓硫酸, 缓慢倒入烧杯中并不断搅拌, 冰浴条

件下持续搅拌 2 h,称量 1 g 高锰酸钾粉末,缓慢加入并搅拌 1 h;量取 100 mL 去离子水,逐渐滴定到溶液中;最后,取 3 mL 过氧化氢溶液滴入上述溶液中,观察到液体转变为金黄色,静置,离心(8 000 r/min 转速),洗涤,冷冻干燥,得到氧化石墨烯粉末。

1.2.2 氧化石墨烯基氧化钨复合催化剂的制备

称量 70 mg 氧化石墨烯粉末,超声分散于 70 mL 去离子水中形成分散液,向其中滴定 3 mol/L 盐酸溶液至 pH=2;然后,将该分散液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中,在 150 °C 下水热反应 6 h,冷却后得黑色空心柱状气凝胶,进行抽滤、水醇洗涤、冷冻干燥后研磨,得含结晶水的前驱体;最后,将前驱体置于刚玉瓷舟中,在充满惰性气体的管式炉中进行 800 °C、850 °C 和 900 °C 高温烧结 2 h,得到氧化钨/石墨烯复合析氢催化剂,分别命名为 WO_3/rGO , WO_x/rGO 及 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 。

1.3 电化学性能测试

电化学性能在 0.5 M H_2SO_4 电解液中采用三电极体系进行测试。采用铂片作为对电极和饱和甘汞电极(SCE, Saturated calomel electrode)作为参比电极。将所制备的氧化钨/石墨烯析氢催化剂分散在 2 mL Nafion 和去离子水的混合溶剂中,取 10 μL 均匀悬浊液滴涂在玻碳电极表面,干燥形成薄膜后,作为工作电极,催化剂负载量为 0.356 mg/cm^2 。在测试之前,根据方程 $E_{\text{vsRHE}} = E_{\text{vsSCE}} + E_{\text{SCE}}^0 + 0.059 \text{ pH}$, E_{SCE}^0 为 0.244 V,将相对于 SCE 的电势转化为可逆氢电极(RHE)的电势。电化学测试包括线性伏安测试(LSV, Linear sweep voltammetry), Tafel 曲线测试,循环伏安测试(CV, Cyclic voltammetry),计时电流法(chronoamperometry),电化学阻抗谱(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)。

2 结果与讨论

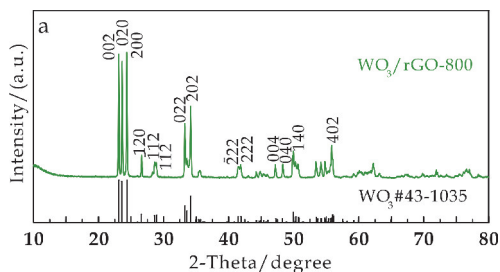
2.1 氧化钨/石墨烯催化剂的结构表征

2.1.1 氧化钨/石墨烯催化剂的结构表征

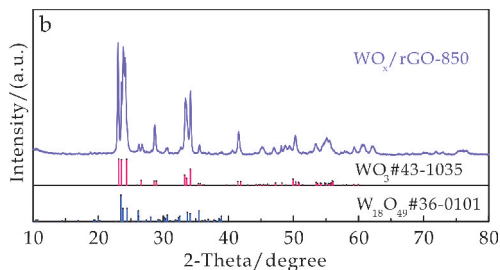
首先,利用 XRD 对催化剂进行了物相分析。从图 1 可以看出,800 °C 烧结后得到的催化剂的衍射峰对应于单斜相 WO_3 的标准图谱(JCPDS No. 43-1035),900 °C 烧结后得到的催化剂的衍射峰对应于含缺陷氧的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的晶体结构(JCPDS No. 36-0101),而在 850 °C 烧结后得到的催化剂则具有两种晶体结构的 XRD 峰,证明在 800 °C ~ 900 °C

之间发生了从 WO_3 到 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的相转变。因为氧化钨具有较高的结晶度,相较之下,在该范围内的衍射峰强度太高导致 20 °~30 °范围内对应石墨烯的峰并不明显。

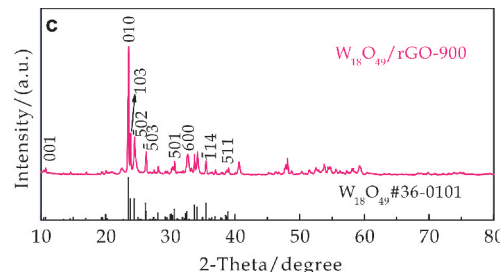
通过以上分析,推测发生相转变的原因是在缺氧环境下,石墨烯结构中的碳原子在烧结过程中与氧化钨结构中的氧原子相互结合^[14],从而实现了催化剂中 WO_3 到 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的晶体结构转变过程。



(a) WO_3/rGO 复合催化剂的 XRD 图谱



(b) WO_x/rGO 复合催化剂的 XRD 图谱



(c) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 复合催化剂的 XRD 图谱

图 1 不同晶体结构复合催化剂的 XRD 图谱

2.1.2 氧化钨/石墨烯催化剂的微观结构分析

为了观测物相转变对微观结构的影响,本研究采用了 SEM 扫描电镜对三个催化剂样品进行了微观结构观察,其结果如图 2 所示。从图 2(b)可以明显看到,烧结 800 °C 后得到的 WO_3/rGO 催化剂呈花状氧化钨组装体与片状石墨烯复合结构,其中微米花由不规则的块状氧化钨沿着径向组装而成。当温度升高到 850 °C 后,组装体中的部分块体开始发生明显的一维方向的生长,而在 900 °C 烧结后,块体已经全部长成了一维棒状以及少量的石墨烯片穿插其中,从 WO_x/rGO 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 对应的 XRD 图谱

中 23.49° 对应的峰强度最高,从而推测纳米棒的生长可能是沿着(010)方向的取向生长.

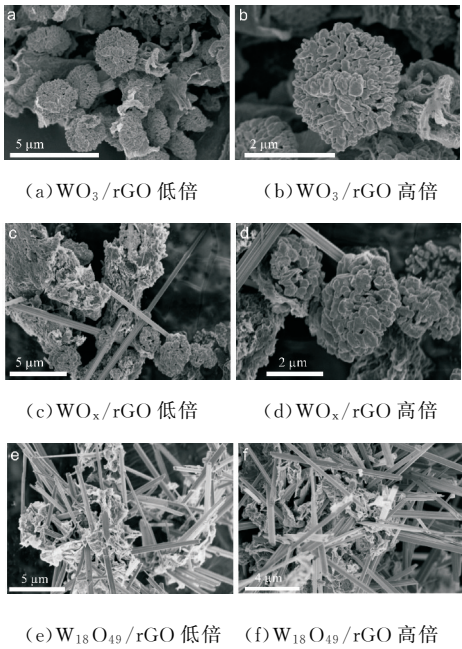


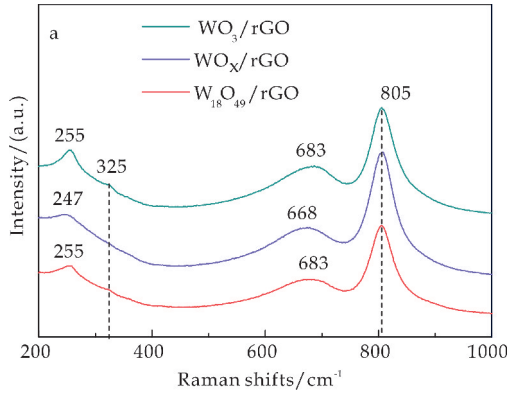
图 2 不同晶体结构复合催化剂的 SEM 图

2.1.3 氧化钨/石墨烯催化剂的 Raman 光谱分析

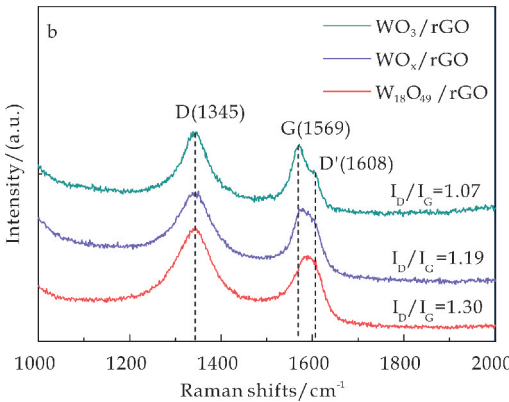
为了分析在相转变过程中氧化钨和石墨烯的结构变化,本实验测试了三个催化剂材料的 Raman 图谱加以佐证.在图 3(a)中, WO_3/rGO 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 催化剂具有更为显著的化学键振动模式,其中 255 和 325 cm^{-1} 的峰归属于 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键的弯曲模型.相比之下,在 WO_x/rGO 催化剂的 Raman 图谱中 325 cm^{-1} 处的峰非常弱且所有的峰均趋向强度变弱和变宽,表明 WO_x 结构中原子间的无序性大,原子间距大,导致对应的峰发生宽化而不易见^[15],结果与 XRD 中测得的两相共存的结构一致.其次,后两个 683 和 805 cm^{-1} 的峰归属于 $\text{W}=\text{O}$ 键的伸缩振动模式,相比之下, WO_x/rGO 催化剂的两个峰 (247 cm^{-1} 和 668 cm^{-1}) 发生了偏移,表明氧化石墨烯与氧化钨发生了相互作用,从而导致了氧化钨的结构转变^[16].

最后,针对石墨烯的结构进行了表征,其中 $1\,345\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,569\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于石墨烯的 D 峰和 G 峰,一般采用 D 峰与 G 峰的强度比 ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) 以及 G 峰的半峰宽来表征石墨烯的缺陷密度.如图 3(b) 所示,随温度升高,复合催化剂的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 逐渐增大,表明石墨烯结构中的缺陷数量增多,即碳原子与氧化钨的作用导致石墨烯的结构受到破坏.其中 WO_3/rGO 催化剂的 G 峰附近出现了 $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 的 D' 峰,而由于

G 峰向低波数的移动和无序诱导的峰宽化,G 和 D' 峰最终合并在一起,可以看作是单个谱带,因此 WO_x/rGO 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 复合催化剂中只能看到单个 G 峰^[17].根据以上分析可以得出,在烧结过程中催化剂经历了有序-无序-有序的结构转变过程,并且随烧结温度的升高,石墨烯的缺陷程度增加,表明石墨烯参与了氧化钨的相转变过程,与 SEM 观察结果一致.



(a)氧化钨的 Raman 光谱



(b)石墨烯的 Raman 光谱

图 3 不同晶体结构复合催化剂的 Raman 图谱

2.1.4 氧化钨/石墨烯催化剂的 XPS 光谱分析

为了进一步分析催化剂表面元素的键合状态,进行了 X 射线光电子能谱测试.图 4 为 W4f 的高分辨图谱,在高结合能处的一对峰 (35.9 和 38 eV) 属于 W^{6+} 的分裂能级 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$,而在低结合能的一对峰 (34.2 和 36.3 eV) 则属于 $+5$ 价 W 的分裂能级^[18].其结果表明,在 WO_3/rGO 复合催化剂中,表面主要以 W^{6+} 形式即作为 WO_3 存在,随温度升高,石墨烯中的碳与氧化钨中的氧相互结合,造成氧的缺失即氧化钨表面 W^{5+} 的出现,并且进一步升高温度, W^{5+} 的含量明显增加,表明材料表

面氧空位数量显著增加,与此前 XRD 中测得的含丰富氧缺陷的 $W_{18}O_{49}$ 晶体结构的结果一致.

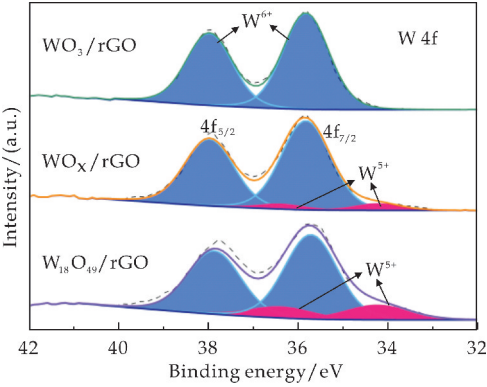


图 4 不同晶体结构复合催化剂的 XPS 图谱

2.2 氧化钨/石墨烯催化剂的析氢性能测试

采用三电极测试体系,在 0.5 M H_2SO_4 溶液中,本研究系统地考察了 WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 三种复合催化剂的电催化析氢性能. 首先,采用线性伏安测试测定 WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 复合催化剂的催化活性,在 5 mV/s 的扫速下得到图 5 中的极化曲线. 从图中可以看出,在电流密度为 10 mA/cm² 时, WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 催化剂的过电位分别为 310 mV, 170 mV 和 169 mV. 表明在较小的电流密度下, WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 催化剂具有相似的催化活性. 但在更大的电流密度 (50 mA/cm²) 下, $W_{18}O_{49}/rGO$ 复合催化剂的过电位最小,显现出更高的催化活性,即能量转化效率更高. 可能是 $W_{18}O_{49}$ 作为活性相,晶体结构富含氧空位^[19],且氧空位能够起到调控氧化钨表面电子结构的作用,从而提供更多的活性位点,导致性能的提升.

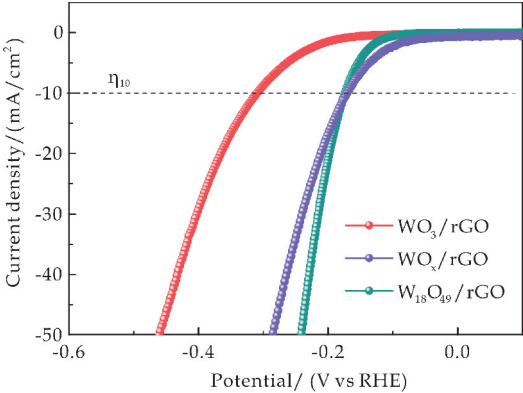


图 5 不同晶体结构复合催化剂的线性伏安曲线

为了进一步分析催化剂的电极过程动力学,在 5 mV/s 的扫速下测得 WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 复合催化剂的 Tafel 曲线(如图 6 所示). WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 复合催

化剂的 Tafel 斜率分别为 116, 110 和 83 mV/dec, 斜率越小说明增长相同的电流密度所需要的过电位越小,即反应能垒越低. 且 Tafel 斜率均处于 38 mV/dec 与 116 mV/dec 之间,说明其析氢过程遵循 Volmer-Heyrovsky 机制, Heyrovsky 反应为决速过程^[11].

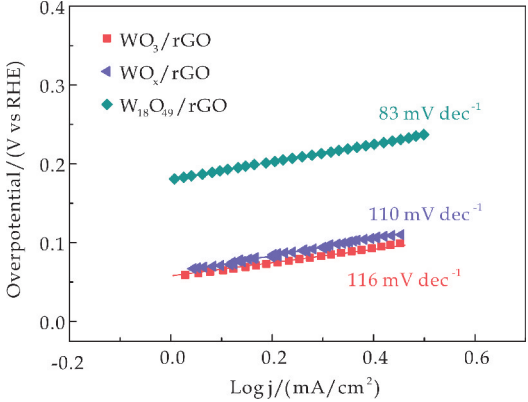


图 6 不同晶体结构复合催化剂的 Tafel 曲线

稳定性作为催化剂一项重要的性能参数,本实验主要采用了恒电位测试,通过在 100 mV 过电位下,电流密度与时间的变化关系判断催化剂的稳定性. 从图 7 可以看出, WO_3/rGO 催化剂在该过电位下具有较小的电流密度 (2.5 mA/cm²),表明其催化活性不高但稳定性良好,可能是在产氢过程中,其纳米花状的结构较为稳定,从而保持了稳定的产氢效率. 相较之下, WO_x/rGO 和 $W_{18}O_{49}/rGO$ 复合催化剂在 100 mV 的过电位下存在不同的变化趋势,随着时间延长, WO_x/rGO 催化剂从开始的 18 mA/cm² 的电流密度逐渐衰减至 12 mA/cm²,表明随着析氢过程的进行,催化剂的结构可能发生改变,从而导致催化效率的降低. 而具有 $W_{18}O_{49}$ 作为活性相的 $W_{18}O_{49}/rGO$ 催化剂,在恒定电位作用下呈现出电流密度逐渐增大的过程,因此,结论表明在析氢过程中 $W_{18}O_{49}/rGO$ 存在一个较长的活化过程,材料在催化过程中发生结构优化从而析氢性能的进一步提升.

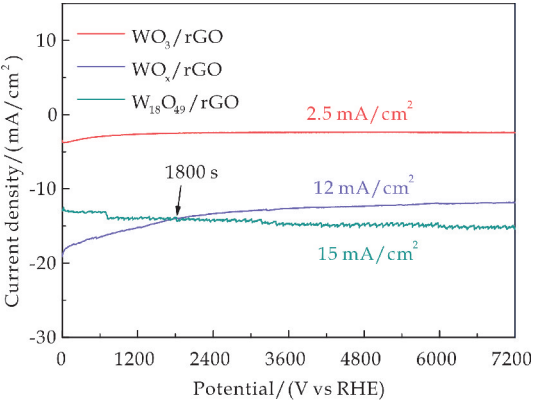


图 7 不同晶体结构复合催化剂的电流-时间曲线

电化学阻抗测试用于探究电解液中界面的电荷迁移和物质扩散。如图 8 所示,在过电位为 100 mV 下,通过对 WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 复合催化剂的电化学阻抗谱的解析,本研究发现电极过程主要由电荷转移过程控制,其中 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 催化剂具有最小的电化学阻抗,进一步证明了其电催化性能最优。

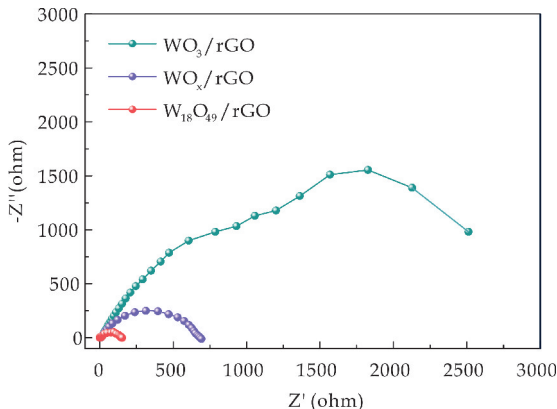


图 8 不同晶体结构复合催化剂的电化学阻抗谱

3 结论

本实验以氧化钨/石墨烯复合材料作为前驱体,通过调节催化剂的烧结温度合成了具有 WO_3/rGO , WO_x/rGO 和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 三种不同晶体结构的复合析氢催化剂。采用 XRD, SEM, Raman 和 XPS 等手段对催化剂的晶体结构和微观形貌进行了表征并分析了其结构转变过程。结果表明在石墨烯的作用下,随烧结温度升高,氧化钨经历了 WO_3 - WO_x - $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的晶相转变过程,且在转变过程中,石墨烯的缺陷程度随之增加, WO_3 块体逐步生长为含丰富氧缺陷的棒状 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 。在电化学析氢性能测试中, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{rGO}$ 复合催化剂展现出更加优异的催化活性和稳定性,在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的过电位仅为 240 mV, Tafel 斜率为 $83 \text{ mV}/\text{dec}$,并且能够维持 7200 s 的高效率产氢。该工作为制备新型氧化钨电催化剂提供了新的思路。

参考文献

[1] Xie C, Niu Z, Kim D, et al. Surface and interface control in nanoparticle catalysis [J]. Chemical Reviews, 2019, 120 (2): 1 184-1 249.

[2] Zhu J, Hu L, Zhao P, et al. Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles [J]. Chemical Reviews 2020, 120(2): 851-918.

[3] Gerber I. C, Serp P. A. Theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts [J]. Chemical Reviews 2020, 120(2): 1 250-1 349.

[4] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting [J]. Chemical Society Reviews,

2015, 44(15): 5 148-5 180.

[5] Wang D, Li J, Cao X, et al. Hexagonal mesocrystals formed by ultra-thin tungsten oxide nanowires and their electrochemical behaviour [J]. Chemical Communications, 2010, 46(41): 7 718-7 720.

[6] Gu Z, Li H, Zhai T, et al. Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(1): 98-105.

[7] Zhang J, Chen J, Luo Y, et al. Controllable synthesis of two-dimensional tungsten nitride nanosheets as electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Science China Materials, 2018, 61(12): 1 567-1 574.

[8] Samal R, Chakraborty B, Saxena M, et al. Facile production of mesoporous WO_3 -rGO hybrids for high-performance supercapacitor electrodes: An experimental and computational study [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(2): 2 350-2 359.

[9] 王 亭, 刘 辉, 李军奇. 碳负载 WO_3 @C 纳米复合材料的制备及其超级电容器电化学性能 [J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(4): 107-113.

[10] Zheng H, Ou J Z, Strano M S, et al. Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21 (12): 2 175-2 196.

[11] Jing S, Lu J, Yu G, et al. Carbon-encapsulated WO_x hybrids as efficient catalysts for hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2018, 30(28): 1 705 979.

[12] Li Y H, Liu P F, Pan L F, et al. Local atomic structure modulations activate metal oxide as electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic water [J]. Nature Communications, 2015, 6: 8 064-8 070.

[13] Zhong X, Sun Y, Chen X, et al. Mo doping induced more active sites in urchin-like $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanostructure with remarkably enhanced performance for hydrogen evolution reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26 (32): 5 778-5 786.

[14] Szilágyi I. M, Főrizs B, Rosseler O, et al. WO_3 photocatalysts: Influence of structure and composition [J]. Journal of Catalysis, 2012, 294: 119-127.

[15] Yang J, Xie Y, Wang R, et al. Synergistic effect of tungsten carbide and palladium on graphene for promoted ethanol electrooxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 14(5): 6 571-6 579.

[16] Wang L, Tsang C S, Liu W, et al. Disordered layers on WO_3 nanoparticles enable photochemical generation of hydrogen from water [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(1): 221-227.

[17] Ammar M R, Galy N, Rouzaud J N, et al. Characterizing various types of defects in nuclear graphite using raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing [J]. Carbon, 2015, 95: 364-373.

[18] Zhao Y, Tang Q, He B, et al. Mo incorporated $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanofibers as robust electrocatalysts for high-efficiency hydrogen evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14 534-14 546.

[19] Zheng T T, Sang W, He Z H, et al. Conductive tungsten oxide nanosheets for highly efficient hydrogen evolution [J]. Nano Letters, 2017, 17(12): 7 968-7 973.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0132-08

原位合成 ZIF-8/CS 复合凝胶的结构与吸附性能

聂景怡^{1,2}, 梁建涛¹, 张美云^{1*}, 解宏滨¹, 宋顺喜^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东 济南 250353)

摘 要:采用凝胶水热原位生长法,在壳聚糖(Chitosan,CS)凝胶中原位合成 ZIF-8 晶体,探究凝胶化过程与 ZIF-8 形成过程的相互影响.结果表明,有机配体 2-甲基咪唑对 CS 凝胶结构无直接影响,而金属锌离子对 CS 凝胶内部孔道结构的塑造起决定性作用,并会引起凝胶体积收缩.进一步研究 ZIF-8/CS 干态复合材料对染料亚甲基蓝(Methylene Blue,MB)的吸附性能、光催化降解性能和循环使用性能,结果表明 ZIF-8/CS 复合材料可作为一种稳定、高效且可循环的吸附材料并用于污水处理,拓展了块体 ZIF-8/CS 复合材料的应用.

关键词:壳聚糖; ZIF-8; 水凝胶; 原位合成; 吸附; 光催化
中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

The structure and adsorption properties of in-situ synthesized ZIF-8/CS composite hydrogel

NIE Jing-yi^{1,2}, LIANG Jian-tao¹, ZHANG Mei-yun^{1*}, XIE Hong-bin¹, SONG Shun-xi^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Lab of Bio-based Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China)

Abstract:ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) crystals were in-situ synthesized in chitosan (CS) hydrogel by using the gel hydrothermal method. The interaction between the gelation process and the synthesis of ZIF-8 was explored. The results show that the organic ligand has no effect on the structure of CS gel, while the Zinc ions play a decisive role in shaping the pore structure of the CS gel and cause the volume shrinkage. Furthermore, the adsorption, photocatalytic degradation and cycling performance of the ZIF-8/CS composite material for the dye Methylene Blue (MB) were studied. The results show that the ZIF-8/CS composite material can be used as a stable, efficient and recyclable adsorption material and utilized in sewage treatment, which expands the application of ZIF-8/CS composite bulk material.

Key words:chitosan; ZIF-8; hydrogel; in-situ synthesis; adsorption; photocatalysis

* 收稿日期:2020-09-20
基金项目:国家自然科学基金项目(31700513); 齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室基金项目(KF201805,KF201806); 陕西科技大学自然科学基金预研基金项目(2018BJ-09)
作者简介:聂景怡(1989—),女,山西太原人,副教授,博士,研究方向:生物基功能复合材料
通讯作者:张美云(1957—),女,山西临猗人,教授,博士生导师,研究方向:高性能纤维纸基功能材料,myzhang@sust.edu.cn

0 引言

近几十年来,我国城市化和工业化快速发展,随之带来的环境治理压力也日益增大.对于水体污染而言,根据污染物种类主要可分为:有机染料污染(如亚甲基蓝、甲基橙、罗丹明),重金属污染(如铅、砷、汞、铜),农业污染(如化肥和农药),放射性污染及病原微生物污染等.其中工业废水的温度通常比较高,且 pH 等化学环境复杂,开发高效、稳定且可循环的吸附剂用于污水处理已成为研究人员关注的焦点.

类沸石咪唑酯支架材料(ZIFs)是一类多孔的金属-有机框架化合物(MOFs, Metal-Organic Frameworks),由金属中心离子(锌或钴)与有机配体咪唑或咪唑衍生物上的 N 原子通过配位所形成^[1].其中 ZIF-8 是最具代表性的一种 ZIFs,其具有高孔隙率和高比表面积^[2],且具有良好的热稳定性及化学稳定性,在吸附分离^[3,4]、光催化^[5]和抗菌^[6]等领域具有广阔的应用前景,有望用于环境治理^[7].虽然 ZIF-8 性能优良,但其脆性大,且获得形式多为粉体,尺寸小,导致其加工性差,限制了实际应用.因此,需要寻找合适的基体来负载 ZIF-8,以稳定地发挥其功能.

壳聚糖(Chitosan, CS)作为一种天然高分子,来源丰富、可再生,是一种绿色、可降解的基体材料,常制备成微球^[8]、薄膜^[9]、凝胶^[10]等形态. CS 基体/ZIF-8 复合材料通常采用物理共混法^[11]和静电纺丝法^[12]制备,但缺点是 ZIF-8 的分布不均易团聚,导致功能发挥不充分.凝胶水热原位生长法^[13]是近年来研究较热的一种复合材料制备方法,具体指的是将 ZIF-8 的金属离子加入到 CS 溶液中,再将 ZIF-8 的有机配体加入到 NaOH 凝固浴中,在 CS 凝胶化的同时,原位沉析 ZIF-8,由此方法制备的 ZIF-8 分布均匀,且与 CS 基体结合紧密,可有效发挥 ZIF-8 的功能^[14].另有研究表明, ZIF-8 的形成会影响凝胶的结构,因此为了调控结构需要进一步探究其中的影响因素与机理.

用于处理污水的吸附分离材料主要有活性炭粉体、树脂或聚合物微球等^[15],而这些形态的材料回收相对困难,因此可回收并可循环使用的块体吸附剂材料有待开发.本工作中,在 CS 凝胶中原位合成 ZIF-8,研究制备过程中凝胶化作用与 ZIF-8 形成过程的相互影响.探究金属中心离子 Zn^{2+} 与配体 2-甲基咪唑的含量及金属离子-配体比例对 ZIF-8/CS 复合凝胶结构的影响,分析了形成机理,并研究了 ZIF-8/CS 块体复合材料对亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)的吸附性能、光催化降解性能以及循环使用性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津大茂化学试剂厂;2-甲基咪唑(2-H-MeIM, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$),阿拉丁试剂(上海)有限公司;氢氧化钠(NaOH)、冰乙酸(CH_3COOH)及壳聚糖(CS, 粘均分子量 $M\eta=1.20 \times 10^6$ Da, 脱乙酰度 $\text{DD}=89\%$),中国国药集团化学试剂有限公司;亚甲基蓝(MB),天津光夏精细化工研究所.上述化学试剂均为分析纯,使用时未经进一步纯化.

1.2 实验方法

1.2.1 ZIF-8 晶体的制备

首先,将 2.6 g 2-甲基咪唑于 37.4 mL 去离子水中搅拌溶解,配制咪唑溶液;将 0.6 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 40 mL 去离子水中搅拌溶解,配制锌离子溶液.然后,将锌离子溶液加入到咪唑溶液中,放入聚四氟乙烯高温高压反应釜(型号 ZYF-DS04, 安徽中研理工)中,于 80 °C 反应 12 h.反应结束后,离心分离沉淀,并用去离子水洗涤多次,以除去水溶性杂质.最后,使用冷冻干燥机(型号 FD-2, 上海比朗)将得到的样品在 -56 °C 下干燥 48 h,得到 ZIF-8 粉末.

1.2.2 CS 水凝胶的制备

称取 5 g CS 粉末,在 93 mL 去离子水中充分分散,滴加 2 mL 冰乙酸,充分搅拌溶解 CS,离心脱泡,得到 5 wt. % CS 溶液;将 CS 溶液注入方形单开口模具,而后整体转移至 5 wt. % NaOH 凝固浴中进行凝胶化;凝胶化结束后,将 CS 凝胶在去离子水中浸泡,洗去残余碱液;最终,冻干洗涤至中性的 CS 凝胶,得到 CS 干态材料.

1.2.3 ZIF-8/CS 复合材料的制备

分别配制三份 100 g 3.25 wt. %、6.5 wt. % 和 13 wt. % 2-甲基咪唑/5 wt. % NaOH 混合凝固浴;再配制三份 30 g 锌离子/5 wt. % 壳聚糖前体溶液,各含 0.3 g、1.2 g 和 2.4 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.制备三种不同 Zn^{2+} 与 2-甲基咪唑比例的 ZIF-8/CS 复合凝胶:(1)将注入模具的含 0.3 g 锌盐的锌离子-壳聚糖前体溶液置于 13 wt. % 2-甲基咪唑/NaOH 混合凝固浴;(2)将注入模具的含 1.2 g 锌盐的锌离子-壳聚糖前体溶液置于 6.5 wt. % 2-甲基咪唑/NaOH 混合凝固浴;(3)将注入模具的含 2.4 g 锌盐的锌离子-壳聚糖前体溶液放入 3.25 wt. % 2-甲基咪唑/NaOH 混合凝固浴.凝胶化完全后,放入反应釜于 80 °C 反应 12 h,得到 ZIF-8/CS 复合凝胶.冷冻干燥后,得到三种不同金属离子-配体比例的 ZIF-8/CS 干态复合材料.

1.2.4 凝胶结构影响因素探究

(1) 金属锌离子

配制 5 wt. % CS 溶液,称取三份各 30 g,向其中分别加入 0.3 g、1.2 g 和 2.4 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,搅拌溶解,离心脱泡,得到锌离子-壳聚糖前体溶液;将前体溶液缓慢注入单开口模具中后,置于 5 wt. % NaOH 凝固浴中凝胶化,得到 Zn^{2+} /CS 复合凝胶;洗涤至中性后冷冻干燥,得到不同 Zn^{2+} 含量的 Zn^{2+} /CS 干态复合材料。

(2) 配体 2-甲基咪唑

配制 5 wt. % CS 溶液;称取三份 5 g NaOH 溶于去离子水,再分别加入 3.25 g、6.5 g 和 13 g 2-甲基咪唑,配制三份各 100 g 的 2-甲基咪唑/NaOH 混合凝固浴。将 CS 溶液缓慢注入三个方形模具中,然后分别置于上述三份混合凝固浴中。待 CS 溶液完全凝胶化后,得到 2-甲基咪唑/CS 复合凝胶;冷冻干燥后,得到不同咪唑含量的 2-甲基咪唑/CS 干态复合材料。

1.3 表征与测试

1.3.1 形貌表征

使用超景深显微镜(型号 KH-8700,日本浩视)观察湿态 CS 凝胶、不同比例 Zn^{2+} /CS、2-甲基咪唑/CS 和不同配比 ZIF-8/CS 复合凝胶的微观结构。

通过扫描电子显微镜(SEM,型号 S4800,日本日立)观察干态 CS 凝胶, Zn^{2+} /CS、2-甲基咪唑/CS、ZIF-8/CS 干态复合材料的微观结构。

1.3.2 结构表征

使用 X 射线衍射仪(型号 D8 Advance,德国布鲁克)进行样品的 X 射线衍射(XRD)测试,采用 D/max 2200PC Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$,扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用傅里叶变换红外光谱仪(型号 Vectors-22,德国布鲁克)获得样品的红外(FT-IR)谱图,测试波长范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.3 热重测试

采用同步热重分析仪(型号 STA449F3,德国耐驰),在 O_2 气氛下,温度范围 $35^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测量样品的热重(TG)曲线,并通过公式(1)和(2)计算复合凝胶中各组分的含量:

$$\omega_{\text{ZIF-8}} + \omega_{\text{CS}} = 100\% \quad (1)$$

$$\omega_{\text{ZIF-8}} \cdot R_{\text{ZIF-8}} + \omega_{\text{CS}} \cdot R_{\text{CS}} = R_{\text{gel}} \quad (2)$$

式(1)、(2)中: $\omega_{\text{ZIF-8}}$ 表示 ZIF-8 在复合材料中的含量, ω_{CS} 表示 CS 在复合材料中的含量, $R_{\text{ZIF-8}}$ 表示 ZIF-8 的热重残余, R_{CS} 表示 CS 的热重残余, R_{gel} 表示复合材料的热重残余。

1.3.4 吸附性能测试

(1) 吸附量测试

配制 100 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液;称取

0.5 g ZIF-8/CS 干态复合材料,置于 MB 溶液中,在 25°C 恒温水浴中震荡;在不同的时间点吸取 MB 溶液上清液,采用紫外-可见分光光度计(型号 Carry 500,美国安捷伦)检测在 664 nm 波长处的吸光度。结合 MB 标准曲线,利用公式(3)和(4)分别计算 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附量和移除率^[16]:

$$Q = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (3)$$

$$R = (C_0 - C_t)/C_0 \quad (4)$$

式(3)、(4)中: Q 为 MB 的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), R 为 MB 的移除率(%), C_0 为 MB 溶液的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_t 为吸附不同时间后 MB 溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为 MB 溶液的体积(L), m 为 ZIF-8/CS 复合材料的质量(g)。

(2) 吸附动力学研究

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来反应 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附动力学。准一级和准二级动力学速率方程如公式(5)和公式(6)所示:

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - K_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (6)$$

式(5)、(6)中: q_1 为拟合得到的 MB 最大吸附量, ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_2 为拟合得到的平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t 为吸附时间(min), q_t 为不同时间的 MB 吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_1 为一级动力学平衡常数, K_2 为二级动力学平衡常数。

(3) 吸附热力学研究

分别配制 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液,向每份 MB 溶液中分别放入 0.5 g 的 ZIF-8/CS 复合材料,于 25°C 恒温水浴中震荡,取上层清液,检测其在 664 nm 波长处的吸光度。

Langmuir 吸附等温式和 Freundlich 吸附等温式如公式(7)和公式(8)所示^[17]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} m C_e \quad (8)$$

式(7)、(8)中: q_e 为 ZIF-8/CS 在 MB 溶液中达到吸附平衡时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e 为吸附平衡时 MB 溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 为理论吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 等温吸附常数, K_F 为 Freundlich 等温吸附常数。

1.3.5 光催化降解测试

(1) 不同 pH 下 ZIF-8/CS 复合材料的光催化降解效果

配制 pH=3、7、10、12 的 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液各 10 mL,分别放入 0.5 g 的 ZIF-8/CS 复合

材料. 将溶液置于光功率密度为 $100\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光源之下, 以模拟阳光照射. 一定时间后取上层清液, 检测其在 664 nm 波长处的吸光度, 并利用公式(3)和公式(4)计算 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附量和移除率.

(2) 循环使用测试

将 0.5 g 的 ZIF-8/CS 干态复合材料放入 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中, 置于光功率密度为 $100\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光源下, 取上层清液, 检测其在 664 nm 波长处的吸光度. 回收样品后, 将其放入清水中进行解吸附, 然后再次进行吸附试验, 重复循环 5 次以检测材料的循环使用性能.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构与形貌表征

CS 凝胶、ZIF-8 粉体以及 ZIF-8/CS 复合凝胶的 XRD 谱图如图 1(a)所示. 其中, ZIF-8 的特征衍射峰位于 $2\theta=7.3^\circ$ 、 10.4° 、 12.7° 、 16.4° 及 18.0° 处, 分别归属于(011)晶面、(002)晶面、(112)晶面、(013)晶面、(022)晶面^[18]. CS 的特征峰位于 $2\theta=9.2^\circ$ 和 19.8° 处, 同归属于(100)晶面^[19]. XRD 结果表明, ZIF-8 成功在 CS 凝胶中合成, CS 与 ZIF-8 同时存在于通过原位合成的 ZIF-8/CS 复合材料中.

CS 凝胶、ZIF-8 粉体以及 ZIF-8/CS 复合凝胶的 FT-IR 谱图如图 1(b)所示. 对于 CS, 3427 cm^{-1} 处的吸收峰对应于酰胺基团的 N—H 伸缩振动; 1665 cm^{-1} 处的吸收峰对应于酰胺基团第 I 谱带的 C=O 伸缩振动; 1598 cm^{-1} 处的吸收峰对应于酰胺基团第 II 谱带的 C—N 键的伸缩振动和 N—H 键的弯曲振动; 1423 cm^{-1} 处的吸收峰对应于酰胺基团第 III 谱带的 C—N 键和 N—H 键的耦合振动吸收^[20]. 对于 ZIF-8, 3138 cm^{-1} 处的吸收峰对应于配体 2-甲基咪唑中甲基的 C—H 键伸缩振动吸收; 2993 cm^{-1} 处的吸收峰对应于咪唑环中的 C—H 键伸缩振动吸收; 1580 cm^{-1} 处的吸收峰对应于咪唑的 C=N 伸缩振动; 1145 cm^{-1} 和 990 cm^{-1} 处的吸收峰对应于咪唑环的 C—N 伸缩振动^[21,22], 以上结果表明复合凝胶中存在 ZIF-8 晶体. 综合 XRD 和 FT-IR 谱图可知, 实验成功制得了 ZIF-8/CS 复合材料.

ZIF-8 晶体和 ZIF-8/CS 复合材料的 SEM 图如图 2 所示. 由图 2(b)可以看出, ZIF-8/CS 复合凝胶表现出各向异性结构, 即沿凝胶化方向呈现孔道结构, 而垂直于凝胶化方向呈现层状结构. 由 ZIF-8/CS 复合凝胶的局部放大图 2(c)可以看出, ZIF-8 均匀地分散在 CS 凝胶内部, 形貌为典型的菱形十二面体, 尺寸约为 $1\text{ }\mu\text{m}$. 以上结果表明通过原位合成法可在 CS 凝胶中制备 ZIF-8 晶体, 并均匀地分布在复合材料中而不发生团聚.

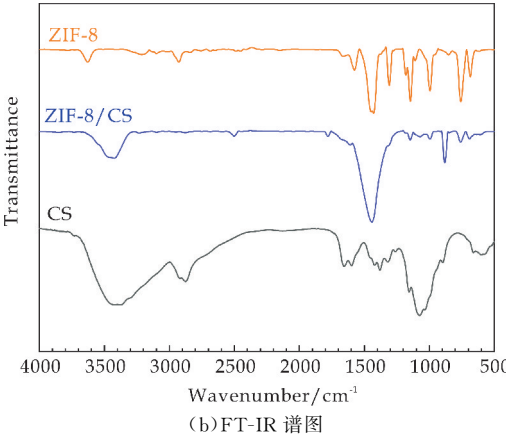
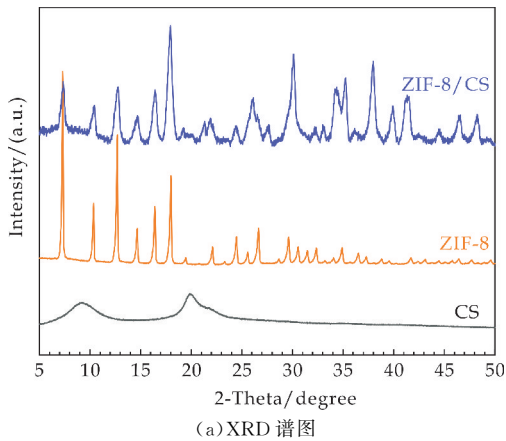


图 1 CS、ZIF-8 和 ZIF-8/CS 复合材料的结构表征

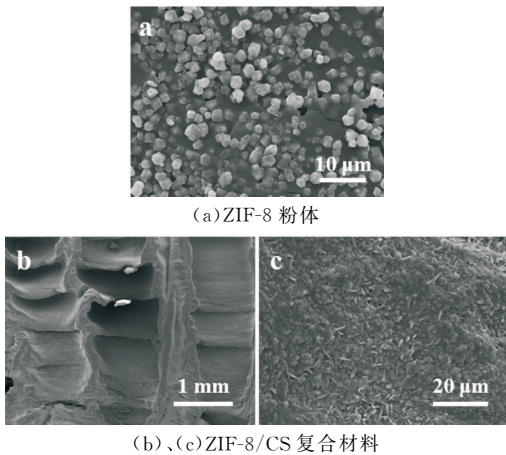


图 2 ZIF-8 粉体及 ZIF-8/CS 复合凝胶的 SEM 图

2.2 ZIF-8/CS 复合材料的热稳定性及组分分析

CS、ZIF-8 和 ZIF-8/CS 复合材料的 TG 曲线如图 3 所示. 可以看出, ZIF-8/CS 复合材料存在两个热失重阶段. 第一阶段在 $130\text{ }^\circ\text{C} \sim 370\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 主要是 CS 的热分解; 第二阶段在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, 且材料热损失速率加快, 这主要是因为 ZIF-8 的配体 2-甲基咪唑在高温下发生降解, 造成 ZIF-8 有机骨架崩塌, 同时和 CS 的键结合被破坏. 另外在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 之前材料有 2.7% 的质量损失, 主要是材料中所存在的结合

水受热脱除. 由 TG 曲线还可以看出, CS 的热重残余量接近于零, ZIF-8 的热重残余量为 42.1%, ZIF-8/CS 复合材料的热重残余量为 25.9%. 利用公式 (1)和(2)并结合以上数据, 可以计算得到 ZIF-8/CS 复合材料中 ZIF-8 的含量为 61.5%, 且与直接水热合成相比, ZIF-8 的产率为 90.24%, 表明 CS 的存在对 ZIF-8 的产率无显著影响.

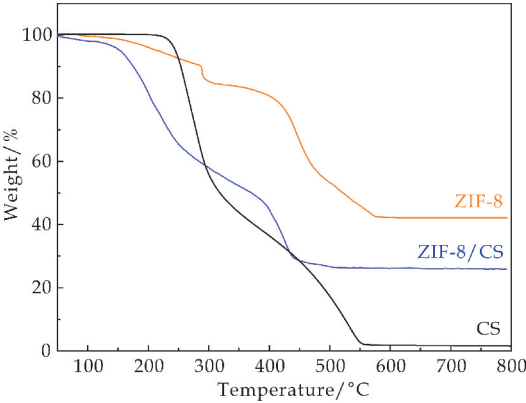
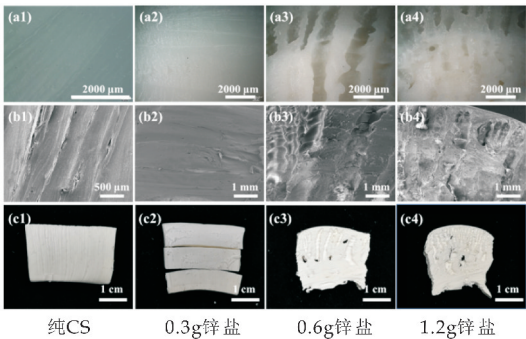


图 3 CS、ZIF-8 和 ZIF-8/CS 复合材料的 TG 曲线

2.3 原位合成 ZIF-8 对 CS 凝胶结构的影响

2.3.1 金属锌离子对凝胶结构的影响

图 4 为不同金属离子添加量的 CS 凝胶形貌. 如图 4 所示, 纯 CS 凝胶的内部为取向结构; 而向 CS 溶液中加入 0.3 g 锌盐后, 凝胶内部出现分层现象; 加入 0.6 g 锌盐后, CS 凝胶内部转化为孔道结构, 并沿垂直于 OH⁻ 扩散的方向发生收缩; 加入 1.2 g 锌盐后, 内部也出现孔洞结构, 且整体凝胶收缩更加明显. 以上结果表明, 金属离子对 CS 凝胶结构有显著影响, 能够使凝胶内部产生更多的孔洞, 并且使凝胶发生收缩.



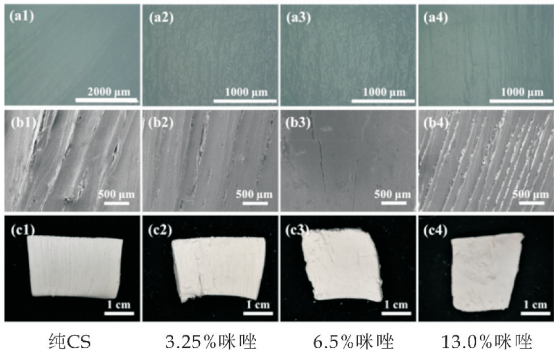
(a1)~(a4)湿态凝胶超景深照片 (b1)~(b4)SEM 图像 (c1)~(c4)干态凝胶数码照片

图 4 不同金属锌离子添加量的 CS 凝胶形貌

2.3.2 配体 2-甲基咪唑对凝胶结构的影响

图 5 为不同 2-甲基咪唑添加量的 CS 凝胶形貌. 如图 5 所示, 在 NaOH 凝固浴中加入不同含量

的 2-甲基咪唑, 凝胶化后 CS 凝胶的内部结构未发生明显变化, 仍为取向结构, 这表明有机配体对于 CS 凝胶的有序结构并不产生影响.

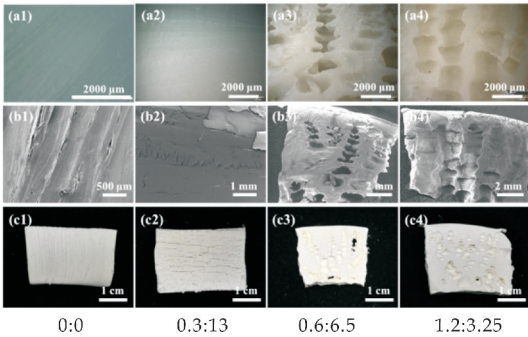


(a1)~(a4)湿态凝胶超景深照片 (b1)~(b4)SEM 图像 (c1)~(c4)干态凝胶数码照片

图 5 不同 2-甲基咪唑添加量的 CS 凝胶形貌

2.3.3 金属离子-配体比例对凝胶结构的影响

图 6 为不同金属离子-配体比例的 ZIF-8/CS 凝胶形貌. 如图 6 所示, 当同时引入锌离子与 2-甲基咪唑时, 在 CS 凝胶内部将原位生成 ZIF-8; 当锌盐与咪唑的比例为 0.3 g : 13 g 时, 复合凝胶内部出现分层现象, 当锌盐与咪唑的比例为 0.6 g : 6.5 g 和 1.2 g : 3.25 g 时, 复合凝胶内部呈现出孔洞结构, 且发生一定的收缩.



(a1)~(a4)湿态凝胶超景深照片 (b1)~(b4)SEM 图像 (c1)~(c4)干态凝胶数码照片

图 6 不同金属离子-配体比例的 ZIF-8/CS 凝胶形貌

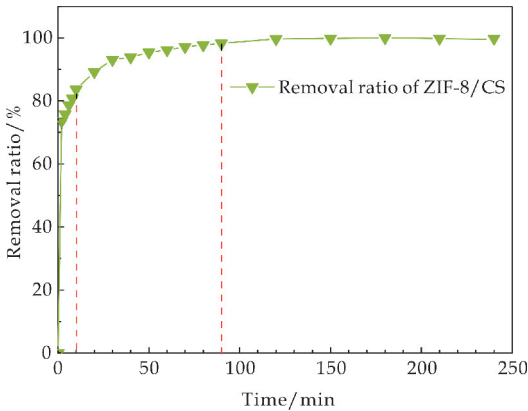
根据以上现象可以得出, 纯 CS 凝胶内部为取向结构, 配体 2-甲基咪唑的加入不会对凝胶内部结构造成影响. 而金属离子对凝胶内部孔洞结构的塑造起决定性作用, 仅加入少量锌离子时会发生分层现象, 当锌离子达到一定量时会出现孔洞结构, 并且会引起凝胶收缩. 同时引入一定比例的锌离子和 2-甲基咪唑也会产生各项异性孔洞结构, 这主要与金属离子的存在有关. 研究表明, 主族金属离子与 CS 存在一定的弱结合, 而含有不饱和 d、f 轨道的过渡金属离子会与 CS 的 -NH₂ 和 -OH 配位, 形成离子交联, 从而影响凝胶的塑造^[23]. 这为

MOFs/CS 复合凝胶的构造提供了一定的借鉴意义。

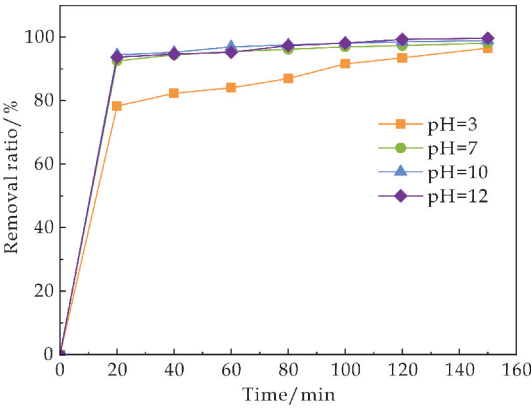
2.4 ZIF-8/CS 复合材料的吸附性能

2.4.1 吸附时间对吸附性能的影响

ZIF-8/CS 复合材料在不同时间对 MB 的移除效果如图 7(a)所示。由图可知,当吸附时间为 10 min 时,ZIF-8/CS 对 MB 的移除率达 83.7%;随着吸附时间的延长,ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附速率下降,吸附 90 min 时,对 MB 的吸附-脱附基本达到平衡,此时的移除率为 98.3%。上述结果表明 ZIF-8/CS 复合材料可在短时间内对染料分子进行快速吸附,且最终的移除率高,是一种高效的染料吸附剂。



(a) 吸附时间对吸附性能的影响



(b) pH 对吸附性能的影响

图 7 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的移除率

2.4.2 pH 对吸附性能的影响

不同 pH 条件下 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附效果如图 7(b)所示。当 MB 溶液 pH=3 时,ZIF-8/CS 复合材料对 MB 吸附 20 min 后,吸附量为 $1.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,移除率为 78%。而当 pH=7、10、12 时,吸附 20 min 后吸附量分别为 $1.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $1.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对 MB 的移除率分别为 92%、94% 和 93%。可以看出,不同 pH 对材料的吸附性能有一定的影响,特别是在 pH 较低

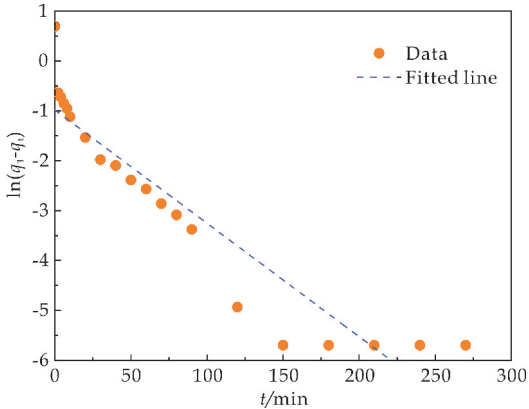
时,ZIF-8/CS 复合材料的吸附性能较差,这主要是因为酸性条件下,CS 基体不稳定,并且氢离子会和阳离子 MB 发生竞争关系,导致吸附效果下降。而在 pH 较高时,CS 基体稳定,其表面氨基显负电,对 MB 的吸附效果好,在较宽的 pH 值范围内 ZIF-8/CS 复合材料的吸附性能差别不大。

2.4.3 ZIF-8/CS 复合材料的吸附动力学分析

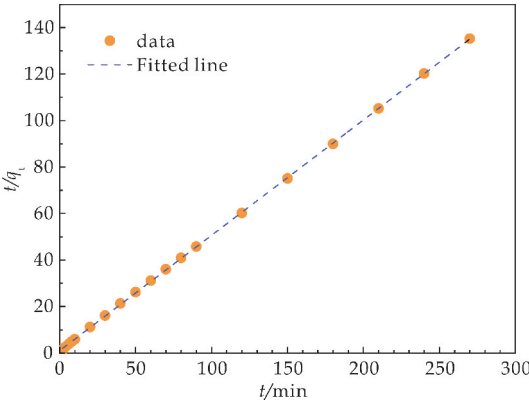
ZIF-8/CS 复合材料的准一级和准二级吸附动力学模型和参数如图 8 和表 1 所示。拟合出准二级动力学模型的相关系数为 0.999,显著高于准一级动力学的 0.871。除此之外,由准二级线性速率方程计算得到的平衡吸附量为 $2.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与准一级的平衡吸附量 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 相比更接近实验测定值 $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,准二级线性速率方程能更好的反应 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附过程,表明 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附过程是一种化学吸附过程。

表 1 动力学模型参数

准一级速率方程			准二级速率方程		
K_1	q_1	R^2	K_2	q_2	R^2
$/(\text{min}^{-1})$	$/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		$/(\text{min}^{-1})$	$/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	
0.022 7	0.38	0.871	0.239	2.02	0.999



(a) 准一级动力学模型



(b) 准二级动力学模型

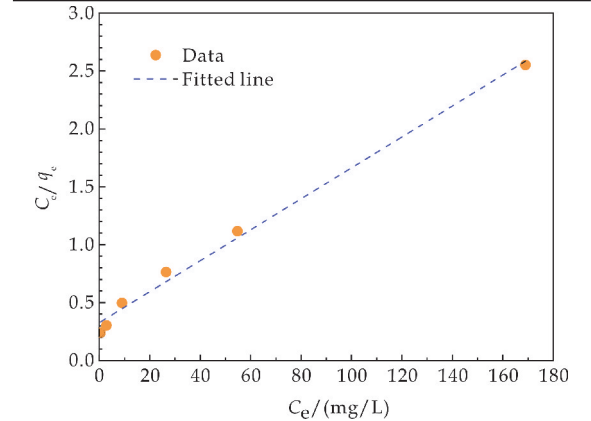
图 8 ZIF-8/CS 复合材料吸附 MB 的准一级和准二级动力学模型

2.4.4 ZIF-8/CS 复合材料的吸附热力学分析

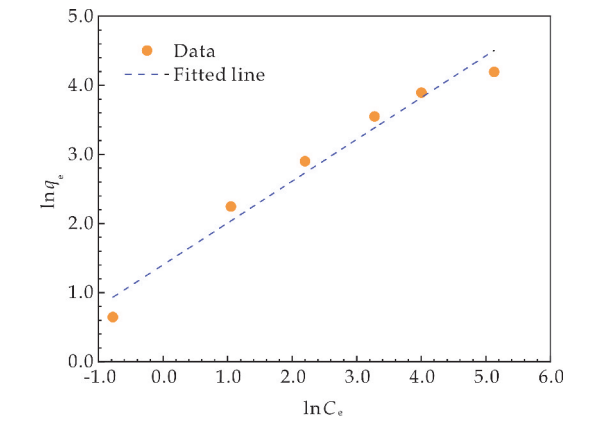
ZIF-8/CS 复合材料吸附 MB 的 Langmuir、Freundlich 吸附热力学模型和参数如图 9 和表 2 所示。ZIF-8/CS 复合材料吸附 MB 的 Langmuir 模型拟合参数 R^2 为 0.991,明显高于 Freundlich 模型拟合参数 $R^2=0.959$,说明 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的吸附更符合 Langmuir 等温吸附过程,属于单层吸附。ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的最大吸附量 q_m 为 $74.85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,表明 ZIF-8/CS 复合材料具有良好的吸附效果。

表 2 Langmuir、Freundlich 模型参数

Langmuir			Freundlich		
K_L	q_m $/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
0.040 8	74.85	0.991	4.06	0.60	0.959



(a)Langmuir 吸附等温线



(b)Freundlich 吸附等温线

图 9 ZIF-8/CS 复合材料吸附 MB 的 Langmuir、Freundlich 吸附热力学模型

2.5 ZIF-8/CS 复合材料的光催化降解效果

进一步地,探究了 ZIF-8/CS 复合材料是否保留了 ZIF-8 对 MB 的光催化降解能力。研究发现,光照条件下,ZIF-8/CS 复合材料在 1 min 内可使 MB 浓度降低 95%以上;而无光照下,吸附 10 min 后 MB 浓度仅降低约 80%。并且光照下移除 MB

测试后的 ZIF-8/CS 复合材料的颜色趋近于测试前的颜色,并未染成蓝色。因此,我们根据对 MB 的移除效率与测试后的样品状态,判断在光照条件下,ZIF-8/CS 复合材料对 MB 的移除效果不仅是基于吸附原理,而主要是光催化降解作用。有研究表明,光照条件下,ZIF-8 中的一个电子从最高占据分子轨道(HOMO)跃迁至最低未占据分子轨道(LUMO),HOMO 缺失的电子从溶剂水分子中捕获,进而产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,活性物质 $\cdot\text{OH}$ 进攻 MB 分子,使其发生降解完成光催化过程^[24]。

如表 3 所示,ZIF-8/CS 复合材料在酸性和中性条件下不具备光催化降解 MB 的效果,而在碱性条件下对 MB 具有光催化降解作用。当 MB 溶液的 pH 值为 10 时,催化降解的速率最快。如图 10 所示,当循环使用 ZIF-8/CS 复合材料时,第一次光催化降解时间为 30 s,使用结束后直接放入新配的 MB 溶液中进行第二次光催化降解,重复此操作,得到第二次、第三次、第四次和第五次的光催化降解时间依次为 2 min、3 min、4 min 和 5 min。上述结果表明,在碱性条件下 ZIF-8/CS 复合材料对 MB 具有稳定的光催化降解作用,并可持续循环使用。

表 3 光催化降解效果

pH	3	5	7	8	10	12
能否光催化降解	否	否	否	能	能	能
光催化降解时间	—	—	—	35 s	30 s	40 s

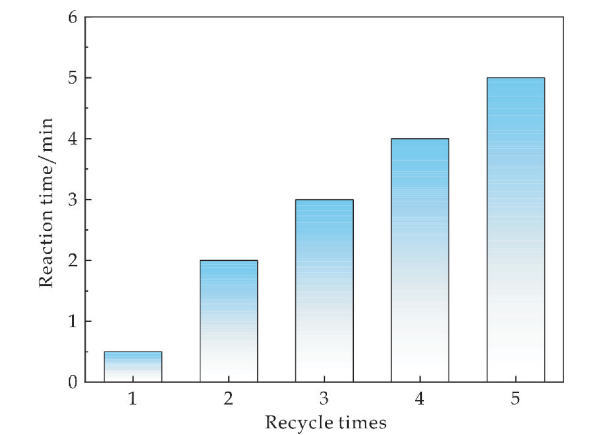


图 10 ZIF-8/CS 循环使用对 MB 的光催化降解效果

2.6 ZIF-8/CS 复合材料的循环使用性能

ZIF-8/CS 复合材料循环使用时对 MB 的移除效果如表 4 所示。首次使用时的移除率达 99.8%,经过 5 次循环使用后,对 MB 的移除率仍然可达 97.6%,由此表明,ZIF-8/CS 复合材料具有一定的循环使用性能。

表 4 ZIF-8/CS 复合材料循环使用对 MB 的移除率

循环次数	1	2	3	4	5
移除率/%	99.8	99.6	99.6	98.7	97.6

3 结论

本文通过 CS 凝胶化和 ZIF-8 原位合成过程同步进行,制备了 ZIF-8/CS 复合凝胶材料,研究发现,金属离子的加入会造成凝胶的分层或形成孔洞结构,并会引起凝胶收缩,而有机配体对凝胶结构无直接影响;原位合成的 ZIF-8 形态完整,在凝胶中分布均匀,产率达 90.24%,含量为 61.5%。此外,ZIF-8/CS 复合材料具有良好的吸附性能,对 MB 的吸附过程更符合单分子层化学吸附;五次循环使用后对 MB 移除率仍可达 97.4%,且在碱性条件下具有良好的光催化降解效果。本研究所制备的绿色、稳定、高效的 ZIF-8/CS 块体复合材料有望应用于污水治理。

参考文献

[1] Park K S, Ni Z, Cote A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(27): 10 186-10 191.

[2] Lu G, Hupp J T. Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based fabry-perot device as a selective sensor for chemical vapors and gases[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(23): 7 832-7 833.

[3] Ma S, Zhang M, Nie J, et al. Lightweight and porous cellulose-based foams with high loadings of zeolitic imidazolate frameworks-8 for adsorption applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 208: 328-335.

[4] 侯丹丹, 刘大欢, 阳庆元, 等. 金属-有机骨架材料在气体膜分离中的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 2 907-2 915.

[5] Li P, Li J, Feng X, et al. Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2 177-2 186.

[6] Wang J, Wang Y, Zhang Y, et al. Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets functionalized thin film nanocomposite membrane for enhanced antimicrobial performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 38(8): 25 508-25 519.

[7] Ma X, Chai Y, Li P, et al. Metal-organic framework films and their potential applications in environmental pollution control[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(5): 1 461-1 470.

[8] 高 艳, 王 瑄, 万 明, 等. 壳聚糖微球的制备及其在药物载体中的应用[J]. 功能材料, 2015, 46(2): 2 007-2 012, 2 018.

[9] He M, Chen H, Zhang X, et al. Construction of novel cellulose/chitosan composite hydrogels and films and their

applications[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1 987-1 996.

[10] 杨金艳. 壳聚糖水凝胶的制备及其对重金属的吸附研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.

[11] Casado Coterillo C, Fernandez Barquin A, Zornoza B, et al. Synthesis and characterization of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation[J]. RSC Advances, 2015, 124(5): 102 350-102 361.

[12] Kohsari I, Shariatinia Z, Pourmortazavi S M. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 778-788.

[13] Zhang Y, Cai J, Zhang D, et al. Shaping metal-organic framework materials with a honeycomb internal structure[J]. Chemical Communications, 2018, 54(30): 3 775-3 778.

[14] Chen Y, Huang X, Zhang S, et al. Shaping of metal-organic frameworks: From fluid to shaped bodies and robust foams[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(34): 10 810-10 813.

[15] 师 兰. 新型吸附材料的制备及对重金属离子和染料吸附性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.

[16] Chen Y, Zhang S, Cao S, et al. Roll-to-roll production of metal-organic framework coatings for particulate matter removal[J]. Advanced Materials, 2017, 29(15): 1 606 221.

[17] Mittal A, Jhare D, Mittal J. Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal[J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 179: 133-140.

[18] Zhou H C J, Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5 415-5 418.

[19] Wang Z, Nie J, Qin W, et al. Gelation process visualized by aggregation-induced emission fluorogens[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12 033-12 040.

[20] Nie J, Wang Z, Zhang K, et al. Biomimetic multi-layered hollow chitosan-tripolyphosphate rod with excellent mechanical performance[J]. RSC Advances, 2015, 47(5): 37 346-37 352.

[21] Su Z, Zhang M, Lu Z, et al. Functionalization of cellulose fiber by in situ growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals for preparing a cellulose-based air filter with gas adsorption ability[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1 997-2 008.

[22] Ma S, Zhang M, Nie J, et al. Multifunctional cellulose-based air filters with high loadings of metal-organic frameworks prepared by in situ growth method for gas adsorption and antibacterial applications[J]. Cellulose, 2018, 25(10): 5 999-6 010.

[23] Nie J, Wang Z, Hu Q. Chitosan hydrogel structure modulated by metal ions[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 36 005-36 012.

[24] Jing H, Wang C, Zhang Y, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8[J]. RSC Advances, 2014, 97(4): 54 454-54 462.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0140-13

H₂TiO₃ 新型锂离子筛研究进展

于成龙¹, 宋 杰¹, 宁青菊¹, 金党波², 程 航¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西金灏科技有限公司, 陕西 西安 710000)

摘 要: H₂TiO₃ 新型锂离子筛是近年来从盐湖卤水和海水中提锂的研究热点. 详述了 H₂TiO₃ 锂离子筛的结构, 明确了 H₂TiO₃ 的结构不同于前驱体 Li₂TiO₃ 的结构, 提出了 H₂TiO₃ 是具有 3R₁ 层序的层状双氢氧化物, 可以被描述为电中性的金属氢氧化物的叠加 [(OH)₂OTi₂O(OH)₂]. 目前, H₂TiO₃ 前驱体的制备方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法和 水热法. 综述了三种制备方法对 H₂TiO₃ 性能的影响, 其中, 水热法制备的 Li₂TiO₃ 前驱体晶 粒尺寸小、结构稳定、Li⁺ 提取率高, 得到的 H₂TiO₃ 锂离子筛饱和吸附容量高. 因此, 水热法 具有广阔的应用前景. H₂TiO₃ 锂离子筛通常为粉体材料, 在使用和转移中存在着流损大、回 收再利用困难, 造成动态应用较差等问题, 限制其在实际工业中的应用. 介绍了 H₂TiO₃ 锂离 子筛的掺杂和成形的研究进展, 提出了相关建议. 最后, 对 H₂TiO₃ 锂离子筛的吸附机理进行 简要总结, 主要有离子交换机制、化学吸附、单层吸附.

关键词: H₂TiO₃ 新型锂离子筛; 结构; 前驱体制备方法; 吸附机理

中图分类号: TQ134.1 **文献标志码:** A

Research progress of the new H₂TiO₃ lithium ion sieve

YU Cheng-long¹, SONG Jie¹, NING Qing-ju¹, JIN Dang-bo², CHENG Hang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Jinfeng Science and Technology Co., Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: In recent years, the new type H₂TiO₃ lithium-ion sieve is a research hotspot in ex-tracting lithium from salt lake brine and sea water. In this paper, the structure of H₂TiO₃ lithium ion sieve is described in detail. The structure of H₂TiO₃ is different from that of the Li₂TiO₃ precursor. It is proposed that H₂TiO₃ is a layered double hydroxide with 3R₁ se-quence, which can be described as the electrically neutral metal hydroxide [(OH)₂OTi₂O(OH)₂]. The preparation methods of H₂TiO₃ precursors include the solid state reaction method, the sol-gel method and the hydrothermal method. The effects of three preparation methods on the properties of H₂TiO₃ are reviewed. Among them, Li₂TiO₃ precursor prepared by the hydrothermal method has smaller grain size, stabler structure and higher Li⁺ extrac-tion rate, and the obtained H₂TiO₃ lithium ion sieve has higher adsorption capacity. There-fore, the hydrothermal method has a broad application prospect. Due to the disadvantages of the H₂TiO₃ lithium ion sieve powders, there are many problems in applications, such as lar-ger flow loss, more difficult of recovery and reuse, resulting in poor dynamic application. The

research progress of doping and forming of H_2TiO_3 lithium ion sieve is briefly introduced and some suggestions are provided. Finally, the adsorption mechanism of H_2TiO_3 lithium ion sieve is briefly summarized, including the ion exchange mechanism, the chemical adsorption and the monolayer adsorption.

Key words: H_2TiO_3 lithium ion sieve; structure; precursor preparation method; adsorption mechanism

0 引言

锂是自然界中最轻的金属,被誉为“21 世纪的能源金属”,在电池、玻璃陶瓷、润滑脂、空气处理、医药、核聚变和航空航天等领域广泛应用^[1,2]. 锂主要来源于锂矿石和锂水资源. 其中,锂水资源包括盐湖卤水和海水,超过 60% 的锂(约 26.9 Mt)存在于盐湖卤水和海水中^[3]. 目前,提取锂的方法主要有溶剂萃取法、蒸发结晶法、煅烧浸取法、盐析法、沉淀法、电渗析法、离子筛吸附剂等^[4-6]. 传统的溶剂萃取法、蒸发结晶法、煅烧浸取法、盐析法和沉淀法等方法不适用于我国高镁低锂型盐湖卤水中提锂. 电渗析法的工艺复杂、成本高和能耗大. 而离子筛吸附剂法的工艺简单、绿色高效、选择性高、饱和吸附容量大、回收利用率高、经济环保,特别适合我国高镁低锂型盐湖卤水中提锂^[7-10].

锂离子筛的类型主要有锰氧化物、钛氧化物、铝酸盐、铈酸盐、复合金属氧化物等,其中,锰氧化物和钛氧化物是锂离子筛中的研究热点. 锰氧化物锂离子筛主要有 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. 其中,尖晶石型 LiMn_2O_4 为典型的锰氧化物锂离子筛,其具有较高的吸附选择性和较高的交换容量. 但是,由于在洗脱锂过程中存在 Mn^{3+} 的歧化反应和 Jahn-Teller 效应,导致锰大量溶损^[11,12]. 因此,随着循环次数增加,尖晶石型锂离子筛的吸附容量逐渐下降. 铝酸盐锂离子筛具有高选择性的优点,能高效分离锂离子和共存的碱金属、碱土金属离子. 但是,在吸附-洗脱过程中溶损率较高,结构稳定性下降,导致吸附容量减小. 铈酸盐锂离子筛具有高选择性和高饱和吸附容量等优点,但是,由于铈酸盐锂离子筛的研究较少且铈具有一定的毒性,因此并未投入工业化生产. 复合金属氧化物锂离子筛具有热稳定性高、抗辐射能力强、合成简单及选择性高等优点. 但是,不可避免的增加了其它元素的溶损.

层状 H_2TiO_3 钛氧化物锂离子筛中的 Ti^{4+} 具有高度稳定性,在洗脱锂过程中避免歧化反应和 Jahn-Teller 效应^[13-16],结构稳定,具有优异的循环性能和饱和吸附容量,是一种绿色环保型锂离子筛. 其锂的抽取率可大于 98%,钛的溶损率可小于

0.1%,与锰氧化物锂离子筛相比,溶损率大幅度降低,对于获得高纯的锂产品具有战略意义.

H_2TiO_3 锂离子筛是由 Li_2TiO_3 经酸洗后制备的. 目前, Li_2TiO_3 的合成方法主要有固相反应法、燃烧合成法、溶胶-凝胶法、水热合成法等^[17]. 各种方法制备的锂离子筛前驱体结构不同,酸洗后吸附性能也不同,有必要比较各种方法的工艺参数对结构和性能的影响. 此外,还需要明确 H_2TiO_3 锂离子筛的吸附机理,以及满足特定功能的 H_2TiO_3 锂离子筛的掺杂和成形进行分析.

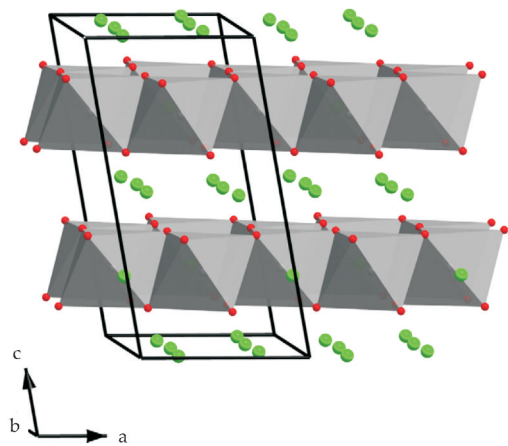
1 H_2TiO_3 新型锂离子筛的结构

1.1 钛氧化物锂离子筛的类型

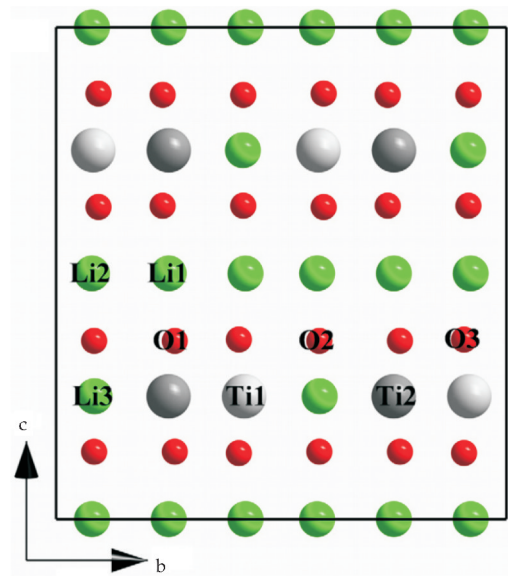
目前,钛氧化物锂离子筛类型主要有:层状结构 H_2TiO_3 锂离子筛和尖晶石结构 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子筛. 它们分别是由前驱体 Li_2TiO_3 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 经酸洗处理后得到的. 关于尖晶石结构 $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂离子筛提锂的相关研究报道较少,而 H_2TiO_3 锂离子筛是钛氧化物锂离子筛中的研究热点.

1.2 H_2TiO_3 的结构

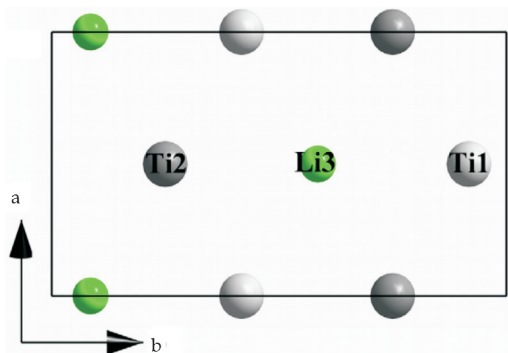
首先需要明确前驱体 Li_2TiO_3 的结构. 图 1 (a) 为层状结构的 Li_2TiO_3 结构示意图;图 1 (b) 为沿 [100] 方向的 Li_2TiO_3 晶体结构示意图;图 1 (c) 为沿 [001] 方向的 Li_2TiO_3 的 (LiTi_2) 层的阳离子排列示意图^[18]. Li_2TiO_3 晶体结构可以表示为氧原子的立方紧密堆积,金属原子置于八面体空隙中, Li 原子和 Ti 原子在结构中形成两种类型的层. 如图 1 所示,在该结构中 Ti 原子和 O 原子形成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体, Li 原子位于相邻的两个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体之间,纯 (Li) 层和 (LiTi_2) 层交替排列. Li 原子在 Li_2TiO_3 晶体结构中存在两种位置,分别为位于纯 (Li) 层的 Li_1 、 Li_2 原子和位于 (LiTi_2) 层的 Li_3 原子. 在 (LiTi_2) 层中,分别被 1/3 的 Li_3 原子和 2/3 的 Ti_1 、 Ti_2 原子所占据. 因此, Li_2TiO_3 的分子式可以表示为 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$, 能更好的表示其层状结构^[19]. 在 Li_2TiO_3 晶体结构中位于两种位置的 Li^+ 的含量也不同,纯 (Li) 层中的 Li^+ 的含量占总含量的 75%,剩余的 25% 的 Li^+ 位于 (LiTi_2) 层^[20].



(a)层状结构的 Li_2TiO_3 晶体结构示意图



(b)沿 $[100]$ 方向的 Li_2TiO_3 晶体结构示意图

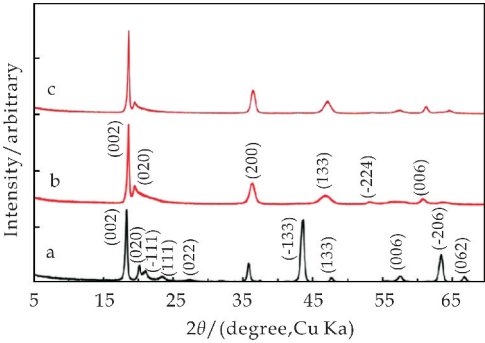


(c)沿 $[001]$ 方向的 Li_2TiO_3 的 (LiTi_2) 层阳离子排列示意图

图 1 Li_2TiO_3 晶体结构示意图^[18]

前驱体 Li_2TiO_3 经过酸洗处理后, H^+ 和位于纯(Li)层和(LiTi2)层的所有 Li^+ 发生交换形成 H_2TiO_3 , 并保留原来的层状晶体结构^[14]. 但是, Yu 等^[21]分析了 Li_2TiO_3 和 H_2TiO_3 的 XRD 图谱, 发现 Li_2TiO_3 经过酸洗处理后得到 H_2TiO_3 的 XRD 图谱中峰 (-133) 、 (-206) 和 (062) 消失(如图 2 的 XRD 图谱所示), 表明 Li_2TiO_3 和 H_2TiO_3 的晶体

结构并不相同. 因此, 提出了 H_2TiO_3 是具有 $3R_1$ 层序的层状双氢氧化物, 可以被描述为电中性的金属氢氧化物的叠加 $[(\text{OH})_2\text{OTi}_2\text{O}(\text{OH})_2]$. He 等^[15]认为在酸洗和吸附过程中, 晶体中 Li^+ 结合状态发生了变化. Li^+ 易与离子键结合, 而 H^+ 一般形成共价化合物. 因此, 在酸洗过程中, 随着 Li^+ 从晶格中抽出, H^+ 同时进入, 保持溶液的电中性. 但是, H^+ 是以静电吸引的方式存在, 不像原来的 Li^+ 是以离子键形式存在. 因此, Li_2TiO_3 酸洗后晶体结构被破坏.



a: Li_2TiO_3 ; b: H_2TiO_3 ; c: 吸附 Li^+ 后的 H_2TiO_3

图 2 Li_2TiO_3 、 H_2TiO_3 和吸附 Li^+ 后的 H_2TiO_3 的 XRD 图谱^[14]

H_2TiO_3 锂离子筛吸附 Li^+ 后, 锂离子筛结构中的 H^+ 和 Li^+ 并不能完全交换. He 等^[15]认为位于层间的 Li^+ 具有一定的活性, 导致 Li^+ 的无序排列, 即破坏了原来 Li_2TiO_3 中原子的周期性排列. 因此, H_2TiO_3 锂离子筛的晶体结构在吸附前后保持不变, 并与最初的 Li_2TiO_3 的晶体结构有所不同(如图 2XRD 图谱中 b 曲线和 c 曲线所示).

2 H_2TiO_3 前驱体的制备方法对性能的影响及 H_2TiO_3 锂离子筛的掺杂和成形

H_2TiO_3 是由前驱体 Li_2TiO_3 经酸洗处理后得到的, 因此, H_2TiO_3 锂离子筛的吸附容量取决于前驱体 Li_2TiO_3 的制备, 不同的制备方法制备的 Li_2TiO_3 粉体的结构、晶粒尺寸和形貌各不相同, 性能也不相同. 目前, 用于制备 H_2TiO_3 锂离子筛的前驱体 Li_2TiO_3 的方法主要有: 固相反应法、溶胶-凝胶法和水热法.

2.1 固相反应法

目前, 文献中报道的大多数 H_2TiO_3 锂离子筛前驱体 Li_2TiO_3 粉体的制备方法为固相反应法. 表 1 为固相反应法制备的 Li_2TiO_3 晶粒尺寸、XRD 图谱中 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度及对应的锂离子筛的吸附容量. 由表 1 可知, 主要是以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 为锂源和以 TiO_2 为钛源, 充分混合后在 $650\text{ }^\circ\text{C} \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 5~24 h. 在反应过程中, 不同的钛源、锂源、Li/Ti 摩尔比、

煅烧温度和煅烧时间制备的 Li₂TiO₃ 结构、晶粒尺寸和所对应的离子筛吸附容量各不相同. 特别是钛源类型、Li/Ti 摩尔比和煅烧温度对 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和

$I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度的变化、Li₂TiO₃ 颗粒尺寸的大小和对锂离子筛吸附容量高低有着重要的影响.

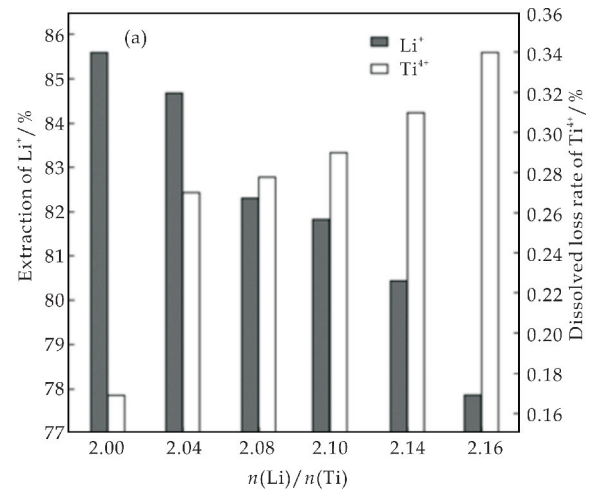
表 1 固相反应法制备的 Li₂TiO₃ 晶粒尺寸、XRD 图谱中 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度及对应的锂离子筛的吸附容量

离子筛	前驱体的性能			前驱体 Li ₂ TiO ₃ 制备工艺参数					吸附容量 /(mg/g)
	$I_{(-133)}$ / $I_{(002)}$	$I_{(-206)}$ / $I_{(002)}$	Li ₂ TiO ₃ 颗(晶)粒 尺寸/nm	锂源	钛源	Li/Ti 摩尔比	煅烧温度 /℃	煅烧时间 /h	
H ₂ TiO ₃	1.05	0.90	24.3(晶粒)	LiOH·H ₂ O	TiO ₂ (Anatase)	2:1	750	5	39.20 ^[22]
H ₂ TiO ₃	1.06	0.91	20.5(晶粒)	LiOH·H ₂ O	TiO ₂ (Anatase)	2.2:1	650	5	57.80 ^[15]
H ₂ TiO ₃	0.87	0.61	$d_1、d_2=128、166$	Li ₂ CO ₃	TiO ₂ (Anatase)	2:1	700	4	33.67 ^[16]
H ₂ TiO ₃	0.88	0.61	100~200	Li ₂ CO ₃	TiO ₂ (Anatase)	2:1	700	4	32.60 ^[14]
H ₂ TiO ₃	0.91	0.75	1 000~2 000	Li ₂ CO ₃	TiO ₂	2:1	850	24	28.63 ^[13]
H ₂ TiO ₃	0.90	0.79	100~200	Li ₂ CO ₃	TiO ₂	2:1	700	24	17.91 ^[23]
H ₂ TiO ₃	1.17	0.73	100~300	LiOH·H ₂ O	钛渣	2.5:1	750	5	27.80 ^[24]

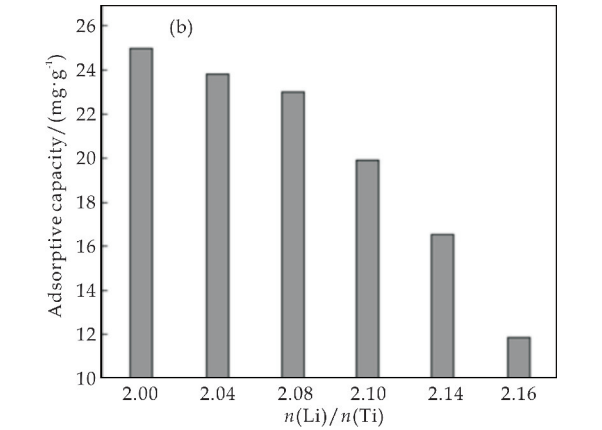
由表 1 可得, Zhang 等^[22]以 LiOH·H₂O 和 Anatase 相 TiO₂ 按照 Li/Ti 摩尔比为 2:1 充分混合后, 750 ℃下煅烧 5 h, 得到了 Li₂TiO₃ 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度分别为 1.05、0.90, 晶粒尺寸为 24.3 nm. 经酸洗处理后, 其所对应的锂离子筛的吸附容量为 39.20 mg/g. He 等^[15]以 LiOH·H₂O 和 Anatase 相 TiO₂ 按照 Li/Ti 摩尔比为 2.2:1 充分混合后, 650 ℃下煅烧 5 h, 得到 Li₂TiO₃ 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度分别为 1.06、0.91, 晶粒尺寸为 20.5 nm. 经酸洗处理后, 其所对应的锂离子筛的吸附容量为 57.80 mg/g. 与 Zhang 等^[22]制备的前驱体相比, He 等^[15]增大了 Li/Ti 摩尔比和降低煅烧温度(100 ℃), 使制备的 Li₂TiO₃ 粉体的晶粒尺寸减小(3.8 nm), 其所对应的锂离子筛的吸附容量增大(18.60 mg/g).

作为 H₂TiO₃ 锂离子筛的前驱体 Li₂TiO₃, 在其完美的晶体结构中 Li/Ti 摩尔比为 2:1. 当 Li/Ti 摩尔比比值小于 2 就会形成贫锂的 Li_{2-x}Ti_{1+x/4}O₃, Li⁺ 不能完全占据[TiO₆]八面体空隙, 吸附能力急剧下降. 而当 Li/Ti 摩尔比比值大于 2.2 时会形成富锂的 Li_{2+x}Ti_{1-x/4}O₃, Li⁺ 会渗透到 Ti—O—Ti 内部的中间层中形成位错, 结构发生变化, Li⁺ 难以被提取和嵌入, 导致吸附能力下降. 因此, Li/Ti 摩尔比在 2:1~2.2:1 范围之内, Li/Ti 摩尔比越高, 其所对应的锂离子筛的吸附容量越大. 由 Shi 等^[13]的研究结果可知, 随着 Li/Ti 摩尔比比值的增大, Li₂TiO₃ 粉体的结晶性越好. 而造成 Li₂TiO₃ 粉体酸洗过程中 Li⁺ 提取率降低和 Ti⁴⁺ 溶损率升高(如图 3(a)所示), 所对应的锂离子筛吸附容量降低(如图 3(b)所示). 但是, He 等^[15]增大了 Li/Ti 摩尔比和降低煅烧温度(100 ℃)后制

备的 Li₂TiO₃ 粉体晶粒尺寸减小, 其所对应的锂离子筛的吸附容量升高, 表明在前驱体的制备过程中煅烧温度对所对应的锂离子筛吸附容量影响更显著.



(a) Li/Ti 摩尔比对 Li₂TiO₃ 粉体酸洗过程中 Li⁺ 提取率和 Ti⁴⁺ 溶损率的影响

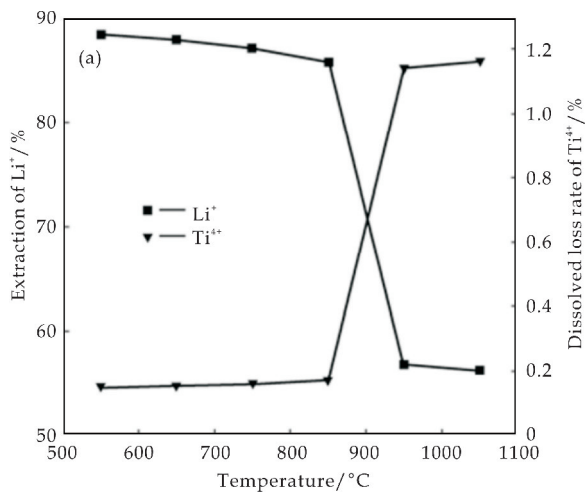


(b) Li/Ti 摩尔比对 H₂TiO₃ 锂离子筛吸附容量的影响

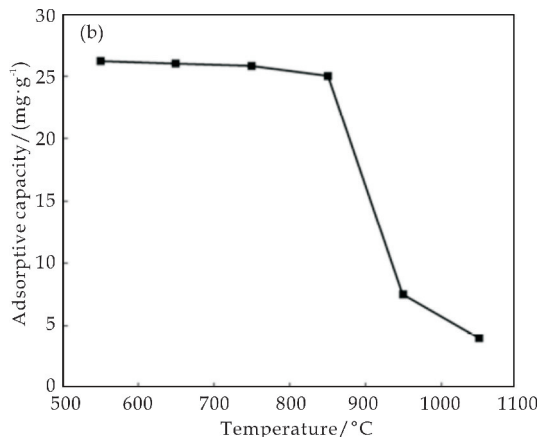
图 3 H₂TiO₃ 锂离子筛的 Li⁺ 提取率、Ti⁴⁺ 溶损率和吸附容量图^[13]

Shi 等^[13]进一步研究了前驱体制备过程中的

煅烧温度对锂离子筛吸附容量的影响. 当煅烧温度在 550 ℃~850 ℃ 范围内, 随着煅烧温度升高, Li_2TiO_3 的衍射峰强度增强, Li_2TiO_3 的晶体结构更加完整. 但是, 当煅烧温度高于 850 ℃, Li_2TiO_3 的衍射峰强度随着煅烧温度升高而降低, 结构发生了变化. 结合图 4(a)、(b) 可以得到, 煅烧温度在 550 ℃~850 ℃ 范围内, 随着煅烧温度升高, Li^+ 提取率、 Ti^{4+} 溶损率、吸附容量几乎不变. 当煅烧温度高于 850 ℃, Li^+ 提取率和吸附容量随煅烧温度升高急剧减小, 而 Ti^{4+} 溶损率随煅烧温度升高急剧增加. 因此, 煅烧温度在 550 ℃~850 ℃ 范围内制备的前驱体 Li_2TiO_3 粉体所对应的锂离子筛吸附性能最好.



(a) 煅烧温度对 Li^+ 提取率和 Ti^{4+} 溶损率的影响



(b) 煅烧温度对 H_2TiO_3 锂离子筛吸附容量的影响

图 4 H_2TiO_3 锂离子筛的 Li^+ 提取率、 Ti^{4+} 溶损率和吸附容量图^[13]

由表 1 可得, Lawagon 等^[16] 和 Chitrakar 等^[14] 以 Li_2CO_3 和 Anatase 相 TiO_2 按照 Li/Ti 摩尔比为 2 : 1 充分混合后, 700 ℃ 下煅烧 24 h, 得到的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度分别为 0.87、0.61 和 0.88、0.61, 颗粒尺

寸中值粒径为 d_1 、 $d_2=128, 166$ nm 和颗粒尺寸为 100~200 nm. 经酸洗处理后, 其所对应的锂离子筛的吸附容量分别为 33.67 mg/g 和 32.60 mg/g. 与 Lawagon 等^[16] 制备的前驱体相比, Chitrakar 等^[14] 在相同的 Li/Ti 摩尔比、煅烧温度和煅烧时间条件下, 制备的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度、颗粒尺寸基本相同, 其所对应的锂离子筛的吸附容量基本不变. 表明在相同的工艺参数下制备的 Li_2TiO_3 粉体, 其所对应的锂离子筛的吸附容量相近.

由表 1 可得, Shi 等^[13] 和 Jang 等^[23] 以 Li_2CO_3 和 TiO_2 按照 Li/Ti 摩尔比为 2 : 1 充分混合后, 分别在 850 ℃ 和 700 ℃ 下煅烧 24 h, 得到了颗粒尺寸为 1 000~2 000 nm 和 100~200 nm 的 Li_2TiO_3 粉体, 其 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度分别为 0.91、0.75 和 0.90、0.79. 经酸洗处理后, 其所对应的锂离子筛的吸附容量分别为 37.01 mg/g 和 17.91 mg/g. 与 Shi 等^[13] 制备的前驱体相比, Jang 等^[23] 在不同的煅烧温度下, 制备的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度增强了 (0.04), 颗粒尺寸减小 10 倍左右, 其所对应的锂离子筛的吸附容量减小了 (11.72 mg/g). 即使 Li_2TiO_3 粉体颗粒尺寸显著减小, 比表面积明显增大, 而锂离子筛的吸附容量依然显著降低, 表明制备的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度对锂离子筛的吸附容量显著影响.

结合 Shi 等^[13]、Chitrakar 等^[14]、Lawagon 等^[16] 和 Jang 等^[23] 制备的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度变化可以看出, 随着 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度增强, 锂离子筛的吸附容量降低, 表明采用固相法制备的前驱体的晶体结构, 尤其是 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度, 对锂离子筛的吸附容量有着显著影响.

需要说明的是, 钛源也会对吸附性能有影响. 与 Zhang 等^[22] 制备的前驱体相比, Tang 等^[24] 改变了钛源类型和增大了 Li/Ti 摩尔比, 使制备的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 相对强度增强 (0.12) 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度减弱 (0.17), 其所对应的锂离子筛的吸附容量减小了 (11.40 mg/g). Zhang 等^[22] 和 He 等^[15] 研究了 Anatase 和 Rutile 相 TiO_2 对 H_2TiO_3 锂离子筛吸附容量的影响. Zhang 等^[22] 认为, 与 Rutile 相 TiO_2 相比, Li_2TiO_3 的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体更接近于 Anatase 相 TiO_2 的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体, 很容易实现 Anatase 相 TiO_2 的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体向 Li_2TiO_3 的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体转变. 因此, Anatase 相 TiO_2 作为钛源制备 Li_2TiO_3 所

需的能垒比 Rutile 相 TiO₂ 小, He 等^[15]研究表明, 煅烧温度越高, 由于 Anatase 相 TiO₂ 的晶粒尺寸比 Rutile 相 TiO₂ 的晶粒尺寸更小, 以 Anatase 相 TiO₂ 和 LiOH · H₂O 为钛源制备的 Li₂TiO₃ 粉体, 与以 Rutile 相 TiO₂ 为钛源制备的 Li₂TiO₃ 粉体相比, 原料混合更加均匀, 晶粒尺寸更小, 晶粒尺寸越小, 扩散距离越短, 比表面积越大, 界面反应位点越多, 越有利于提高反应速率^[25]. 因此, Anatase 相 TiO₂ 作为钛源更适合用于制备 H₂TiO₃ 锂离子筛, 有利于锂离子筛的吸附.

2.2 溶胶-凝胶法

相对于用固相反应法, 用溶胶-凝胶法制备

表 2 溶胶-凝胶法制备的 Li₂TiO₃ 晶粒尺寸、XRD 图谱中 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度及对应的锂离子筛的吸附容量

离子筛	前驱体的性能			前驱体 Li ₂ TiO ₃ 制备工艺参数					吸附容量 /(mg/g)
	$I_{(-133)}$	$I_{(-206)}$	Li ₂ TiO ₃ 颗粒	锂源	钛源	Li/Ti 摩尔比	煅烧温度 /℃	煅烧时间 /h	
	/ $I_{(002)}$	/ $I_{(002)}$	尺寸/nm						
H ₂ TiO ₃	1.18	0.95	60~80	CH ₃ COOLi	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	2 : 1	650	2	31.27 ^[26]
H ₂ TiO ₃	1.10	0.69	—	CH ₃ COOLi	Ti[O(CH ₂) ₃ CH ₃] ₄	2 : 1	800	4	44.80 ^[27]

在反应过程中, 煅烧温度和煅烧时间对 Li₂TiO₃ 晶粒的尺寸和结构及其所对应的锂离子筛吸附容量有着重要的影响. 随着煅烧温度升高, 晶粒尺寸不断增大且形貌也发生了变化. 在 500 ℃ 下, Li₂TiO₃ 晶粒分布非常均匀, 分散性好, 呈球形, 直径在 20~30 nm 之间(如图 5(a)所示); 升温至 650 ℃, 晶粒尺寸增大, 分布较均匀, 出现了部分团聚现象, 呈球形, 直径在 60~80 nm 之间(如图 5(b)所示). 当煅烧温度为 800 ℃ 时, 晶粒的尺寸和形貌发生显著变化, 尺寸增大到 400~500 nm, 形貌由球形转变为卵石状(如图 5(c)所示). 众所周知, 晶粒尺寸增大, 比表面积下降. 作为锂离子筛, 晶粒尺寸增大, 造成 Li⁺ 和 H⁺ 的交换位点减少, 吸附速率和吸附量容下降.

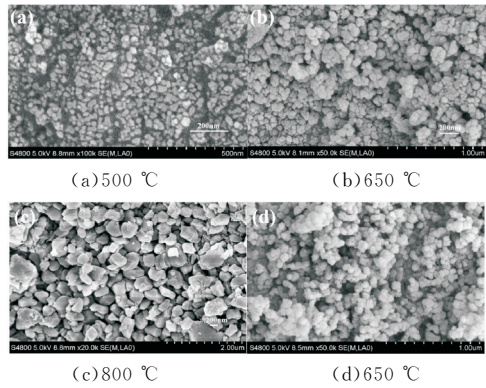


图 5 不同煅烧温度(500 ℃、650 ℃、800 ℃)下制备的 Li₂TiO₃ 粉体和 650 ℃ 下制备的 H₂TiO₃ 粉体的 SEM 图^[26]

H₂TiO₃ 锂离子筛的前驱体 Li₂TiO₃ 的文献报道较少, 表 2 为溶胶-凝胶法制备的 Li₂TiO₃ 晶粒尺寸、XRD 图谱中 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 的相对强度及对应的锂离子筛的吸附容量, 由表 2 可知, 通常, 以 CH₃COOLi 为锂源和以 Ti(OC₄H₉)₄ 为钛源, 在 500 ℃~800 ℃ 下煅烧 2~8 h.

由表 2 可得, Zhang 等^[26]以 CH₃COOLi 和 Ti(OC₄H₉)₄ 按照 Li/Ti 摩尔比为 2:1 充分混合后, 650 ℃ 下煅烧 2 h, 得到 Li₂TiO₃ 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度为 1.18、0.95, 颗粒尺寸为 60~80 nm. 经酸洗处理后, 其所对应的锂离子筛的吸附容量为 31.27 mg/g.

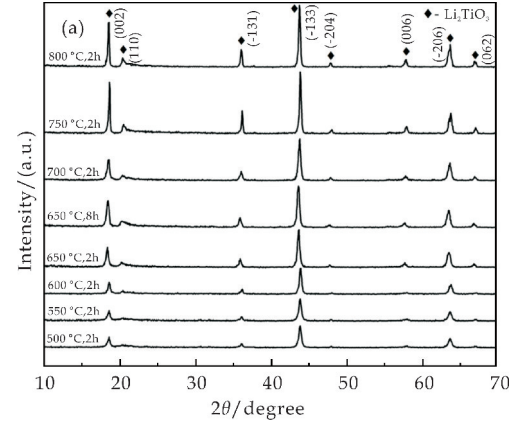
表 3 为在不同煅烧温度和煅烧时间下制备的 Li₂TiO₃ 的 Li/Ti 摩尔比和晶胞参数. 由表 3 可知, 随着煅烧温度的升高和煅烧时间的延长, Li₂TiO₃ 晶粒的结晶性越好, 结构越稳定. 但是, 在高温煅烧过程中 Li 的升华, 导致 Li/Ti 摩尔比降低; Li/Ti 摩尔比也会随着煅烧时间的延长而逐渐降低. Kataoka 等^[18]研究表明, Li₂TiO₃ 为单斜结构, 属于 C2/c 空间群, 晶格参数为 $a=5.0623\text{ Å}$, $b=8.7876\text{ Å}$, $c=9.7533\text{ Å}$, $\beta=100.212^\circ$. 结合表 3 可知, 当温度升至 650 ℃, 晶胞参数明显增大.

由图 6(a)可以看出, 在 650 ℃ 下 Li₂TiO₃ 的衍射峰整体向左移, 表明晶格发生膨胀, 与晶胞参数变化一致. 但是, 当温度高于 650 ℃, 晶胞参数变小. 650 ℃ 下, 晶格膨胀导致键长变长, 键能变弱, 有利于 Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取(如图 6(b)所示). 随着温度升高, Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取率先减小后略微增大, Ti⁴⁺ 溶损率逐渐增大. 在高温煅烧过程中 Li 的升华造成晶体中存在 Li 的空位, 导致 Li₂TiO₃ 的结构稳定性下降, 使 Ti⁴⁺ 溶损率增大. 煅烧温度较低时, Li₂TiO₃ 结晶性较差, 酸洗过程中 Ti⁴⁺ 溶损率较高; 煅烧温度过高时, 又会导致 Li₂TiO₃ 结晶性高、晶粒尺寸大, 不利于 Li⁺ 提取. 由图 6(b)可知, 在 650 ℃ 下, Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取率和 Ti⁴⁺ 溶损率分别为 78.9% 和 0.07%, 饱和吸附容量达到最大值. 与固相反应法相比, 用溶胶-凝胶法制备的 Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取难度大, 但是, 在反应过程中 Li 和 Ti 混合更加均匀, 晶粒更细, 比表面积更大.

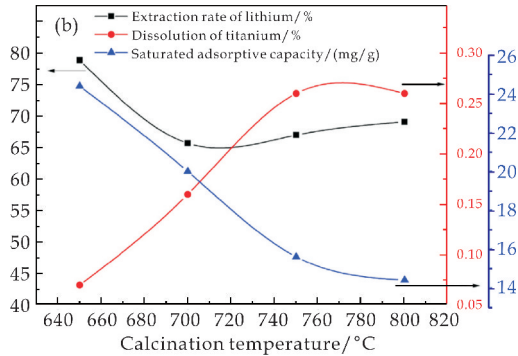
由图 6(a)可以看出, 在 650 ℃ 下 Li₂TiO₃ 的衍射峰整体向左移, 表明晶格发生膨胀, 与晶胞参数变化一致. 但是, 当温度高于 650 ℃, 晶胞参数变小. 650 ℃ 下, 晶格膨胀导致键长变长, 键能变弱, 有利于 Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取(如图 6(b)所示). 随着温度升高, Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取率先减小后略微增大, Ti⁴⁺ 溶损率逐渐增大. 在高温煅烧过程中 Li 的升华造成晶体中存在 Li 的空位, 导致 Li₂TiO₃ 的结构稳定性下降, 使 Ti⁴⁺ 溶损率增大. 煅烧温度较低时, Li₂TiO₃ 结晶性较差, 酸洗过程中 Ti⁴⁺ 溶损率较高; 煅烧温度过高时, 又会导致 Li₂TiO₃ 结晶性高、晶粒尺寸大, 不利于 Li⁺ 提取. 由图 6(b)可知, 在 650 ℃ 下, Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取率和 Ti⁴⁺ 溶损率分别为 78.9% 和 0.07%, 饱和吸附容量达到最大值. 与固相反应法相比, 用溶胶-凝胶法制备的 Li₂TiO₃ 中 Li⁺ 提取难度大, 但是, 在反应过程中 Li 和 Ti 混合更加均匀, 晶粒更细, 比表面积更大.

表 3 在不同煅烧温度和煅烧时间下制备的 Li_2TiO_3 的 Li/Ti 摩尔比和晶胞参数^[26]

Calcination temperature / °C	Calcination time/h	Li/Ti molar ratios	Cell parameters		
			a/Å	b/Å	c/Å
550	2.0	1.950	5.070 869	8.724 198	9.733 761
600	2.0	1.939	5.070 879	8.724 404	9.732 999
650	2.0	1.899	5.091 856	8.762 013	9.767 002
650	8.0	1.786	5.099 179	8.777 881	9.771 875
700	2.0	1.876	5.072 192	8.724 378	9.73 536
750	2.0	1.845	5.070 244	8.724 768	9.732 711

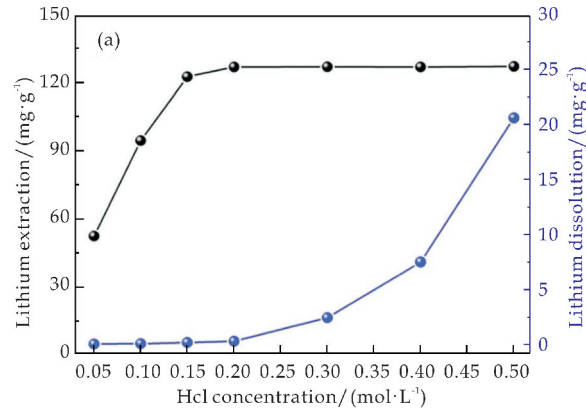


(a)在不同煅烧温度和煅烧时间下制备的 Li_2TiO_3 的 XRD 图

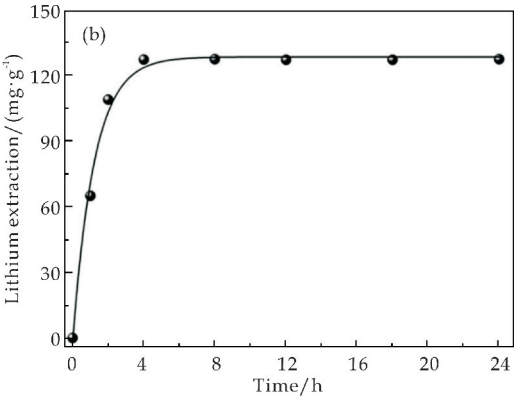


(b)在不同煅烧温度和煅烧时间下制备的 Li_2TiO_3 的 Li^+ 提取率和 Ti^{4+} 溶损率以及 H_2TiO_3 的饱和吸附容量

图 6 Li_2TiO_3 的 XRD 图和 H_2TiO_3 的饱和吸附容量图^[26]



(a)在不同浓度的 HCl 酸洗条件下, Li_2TiO_3 中 Li^+ 提取率和 Ti^{4+} 溶损率图



(b)在 0.2 mol/L 的 HCl 酸洗条件下, Li_2TiO_3 中 Li^+ 提取率随时间变化图

图 7 不同条件下 Li_2TiO_3 中 Li^+ 提取率和 Ti^{4+} 溶损率图^[27]

Xu 等^[27]以 CH_3COOLi 和 $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ 按照 Li/Ti 摩尔比为 2 : 1 充分混合后,800 °C 下煅烧 4 h,得到的 Li_2TiO_3 粉体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度分别为 1.10、0.69.经酸洗处理后,其所对应的锂离子筛的吸附容量为 44.80 mg/g.制备的前驱体 Li_2TiO_3 粉体的 Li^+ 提取率和 Ti^{4+} 溶损率分别为 99.9%和 0.82%(如图 7 所示).

2.3 水热法

目前,用水热法制备 H_2TiO_3 锂离子筛的前驱体 Li_2TiO_3 的报道非常少. Marthi 等^[28]以钛渣为原料用水热法制备了 H_2TiO_3 锂离子筛,制备过程如图 8 所示.其制备的前驱体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度分别为 1.05、0.87,吸附容量达到 27.4 mg/g. Yu 等^[19]以 Anatase 相 TiO_2 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,用水热法制备了纳米 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉体.其颗粒尺寸为 114 nm,经 600 °C 煅烧后的颗粒尺寸没有明显增大,分布均匀,且分散性好. Wang 等^[29]用两步水热法制备了 hT- H_2TiO_3 锂离子筛.第一步,以 Anatase 相 TiO_2 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,在 500 °C 下煅烧 2 h 得到 c- Li_2TiO_3 ,其制备的前驱体的 $I_{(-133)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(-206)}/I_{(002)}$ 相对强度分别为 0.95、0.85,经 0.5 mol/L 的 HCl 酸洗处理 24 h 后得到 c- H_2TiO_3 ;第二步,将 c- H_2TiO_3 、TBA 和 LiOH 搅拌均匀置于内衬为聚四氟乙烯的高压釜中,在 170 °C 下反应 24 h 得到 hT- Li_2TiO_3 (如图 9(a) 所示),经 0.5 mol/L 的 HCl 酸洗处理 24 h 后得到 hT- H_2TiO_3 ,吸附容量达到 76.7 mg/g.

Laumann 等^[30]以 Anatase 相 TiO_2 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,用水热法制备了 $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 粉体.

其颗粒尺寸分布范围为 50~80 nm,颗粒分布均匀,分散性好. 在 800 ℃下经热处理后,α-Li₂TiO₃ 可以转变为 β-Li₂TiO₃. 但是,α-Li₂TiO₃ 粉体经水洗后,约有 75% 的 Li⁺ 流失,再经热处理后产物为 TiO₂ 和 Li₄Ti₅O₁₂ 的混合物. 而 Wang 等^[29] 在 TiO₂ 纳米片的形成过程中加入 TBA,由于 TBA⁺ 可以吸附在带负电荷的 Ti—O 键上,能够有效地降低其表面能,实现 α-Li₂TiO₃ 向 β-Li₂TiO₃ 转变过程中避免晶粒的长大. 加入 TBA 的水热法制备的 hT-Li₂TiO₃ 中锂的含量明显和核磁共振图谱中 Li 位点的共振强度也明显高于 c-Li₂TiO₃ 和 h-Li₂TiO₃ (如图 9(b)所示),表明 hT-Li₂TiO₃ 中存在更多的 Li⁺ 位点可以被 H⁺ 取代. hT-Li₂TiO₃ 粉体经酸洗处理后,与 c-H₂TiO₃ 和 h-H₂TiO₃ 相比,颗粒分布均匀、分散性好,颗粒表面更粗糙 (如图 10(a)、(b)和(c)所示). 由图 10(d)、(e)可以看出, hT-H₂TiO₃ 颗粒更细.

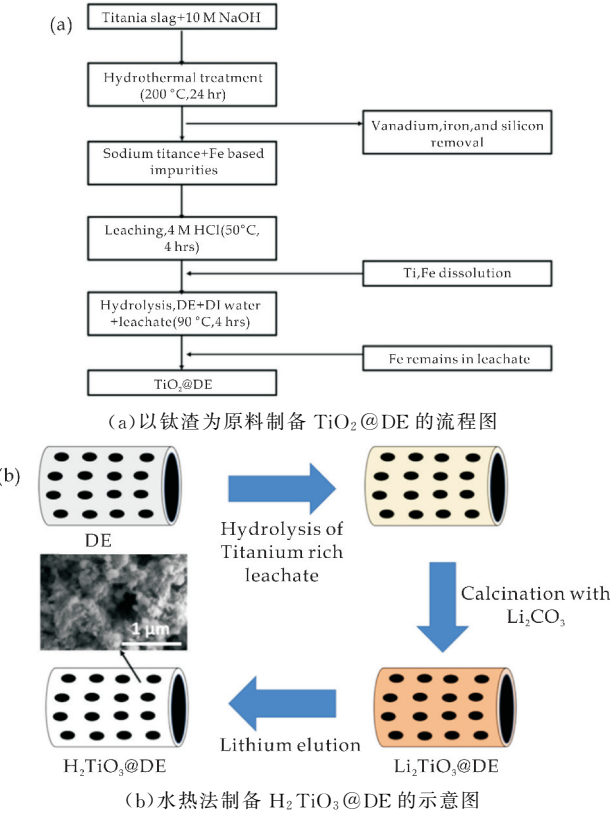


图 8 TiO₂@DE 和 H₂TiO₃@DE 的示意图^[28]

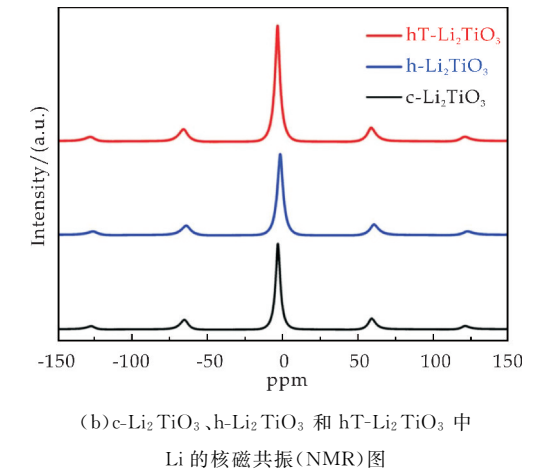
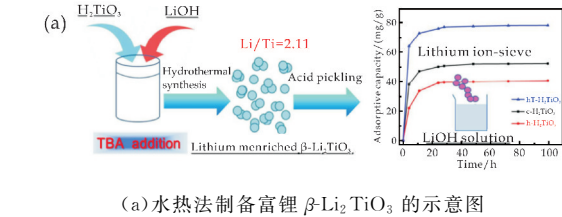


图 9 制备富锂 Li₂TiO₃ 的示意图和 Li₂TiO₃ 中 Li 的核磁共振(NMR)图^[29]

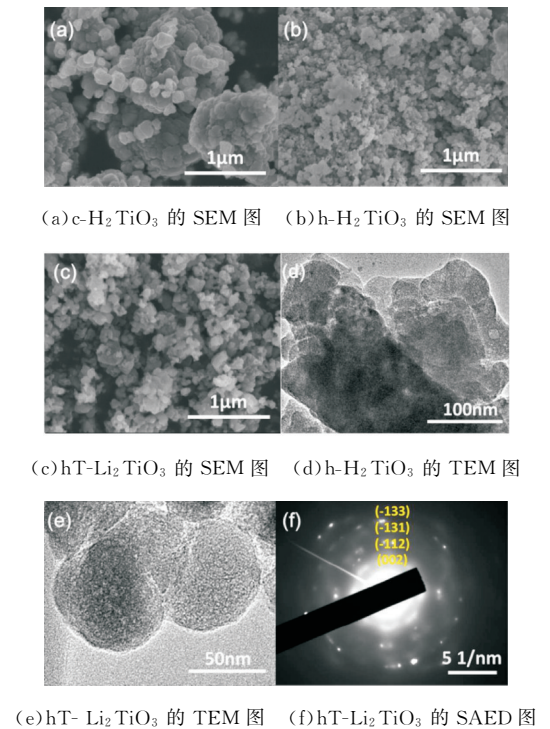


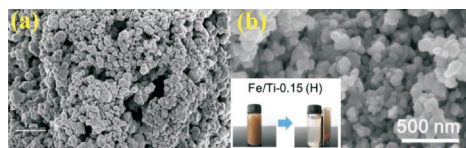
图 10 Li₂TiO₃、H₂TiO₃ 的 SEM 图和 TEM 图^[29]

2.4 H₂TiO₃ 锂离子筛的掺杂和成形

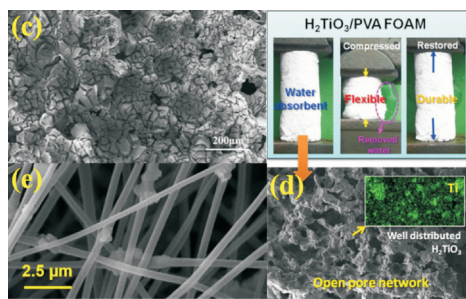
通常,合成的 H₂TiO₃ 粉体粒径小于 100 nm (如图 11(a)所示),具有优异的吸附性能. 但是,在使用和转移中存在着流损大、流动性差、回收再利用困难,造成动态应用较差等问题,限制其在实际工业中的应用. 因此,H₂TiO₃ 粉体需要固定在固体载体上,或者与其它具有分离性能的组分结合.

目前,掺杂和成形是解决 H₂TiO₃ 粉体锂离子筛的流损大、流动性差、回收再利用困难等问题的两种有效途径. Wang 等^[31] 将 Fe 掺杂入 Li₂TiO₃ 晶格中制备了 Fe/Ti-0.15 锂离子筛 (如图 11(b)

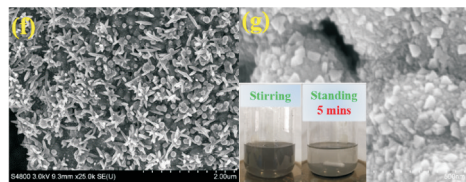
所示),与粉状锂离子筛相比,其分离效率高 94.8%,有效地解决了分离问题. Zhang 等^[32]用溶胶-凝胶法将 Li_2TiO_3 粉体负载在球形的基体材料陶瓷泡沫上(如图 11(c)所示),经酸洗后得到了富有发达孔隙结构球状锂离子筛,有效的改善了回收利用的问题. Lawagon 等^[16]和 Limjuco 等^[33]将 H_2TiO_3 粉体分别和 PVA(聚乙烯醇)、PAN(聚丙烯腈)进行成形做成柱状泡沫型(如图 11(d)所示)和纳米纤维状(如图 11(e)所示)锂离子筛,有效的解决了粉体锂离子筛的流损大和回收再利用困难的问题. 课题组前期研究,将 H_2TiO_3 粉体负载在 C 膜上制备了两种不同形貌的 $\text{H}_2\text{TiO}_3/\text{C}$ 锂离子筛(如图 11(f)、(g)所示),一种是以 C 膜为基体材料,负载或包覆着梭状的 H_2TiO_3 晶粒的块状锂离子筛;另一种是在 C 膜表面上负载着粒径较大的球状 H_2TiO_3 颗粒,在球状 H_2TiO_3 颗粒表面上又分布着粒径较小的 H_2TiO_3 晶粒. 吸附实验结果表明,只需要静置 5 min, $\text{H}_2\text{TiO}_3/\text{C}$ 锂离子筛和溶液就能达到很好的分离,表明其具有优异的回收再利用性能.



(a) H_2TiO_3 的 SEM 图 (b) $\text{Fe}/\text{Ti}-0.15$ 的 SEM 图



(c) Li_2TiO_3 负载在陶瓷泡沫上的 SEM 图 (d) 柱状泡沫型 $\text{H}_2\text{TiO}_3/\text{PVA}$ 锂离子筛的实物图和 SEM 图 (e) 纳米纤维状 $\text{H}_2\text{TiO}_3/\text{NFs}$ 锂离子筛的 SEM 图

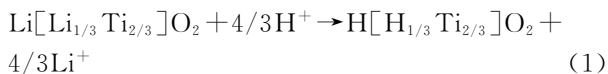


(f)、(g) $\text{H}_2\text{TiO}_3/\text{C}$ 锂离子筛的 SEM 图

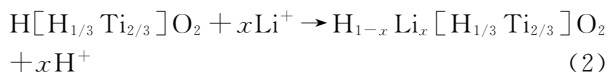
图 11 不同成型方法的 H_2TiO_3 锂离子筛的 SEM 图^[16,23,27,32,33]

3 H_2TiO_3 锂离子筛吸附机理

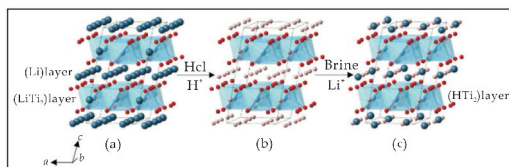
图 12 为层状结构 H_2TiO_3 的锂吸附过程示意图^[2]. 由图 12 可知, H_2TiO_3 的吸附过程可以分为两个阶段:第一个阶段是锂离子筛的制备过程(如图 11(a)到(b)所示),可以表示为:



由式(1)可知,溶液中的 H^+ 与位于 Li_2TiO_3 晶体结构中的纯(Li)层的 Li1、Li2 原子和位于(LiTi2)层的 Li3 原子完全发生交换形成 H_2TiO_3 锂离子筛. 第二个阶段是锂离子筛吸附 Li^+ 的吸附过程(如图 11(b)到(c)所示),可以表示为:



由式(2)可知,溶液中的 Li^+ 与位于 H_2TiO_3 锂离子筛结构中的纯(H)层 H 原子完全发生交换形成纯(Li)层. 但是,位于(HTi2)层的 H 原子不能和溶液中的 Li^+ 发生交换. Hosogi 等^[34]用 300 °C 熔融状态的 AgNO_3 处理 Li_2TiO_3 ,发现 Ag^+ 不能在(LiTi2)层与 Li^+ 交换,但可以在纯(Li)层发生交换,形成层状结构的 $\text{Ag}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$. 位于(LiTi2)层的 Li^+ 活性低于位于纯(Li)层的 Li^+ ,在酸洗过程中,位于纯(Li)层中的 Li^+ 先与 H^+ 交换形成 $\text{H}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$,然后位于(LiTi2)层中的 Li^+ 进一步与 H^+ 交换得到 $\text{H}[\text{H}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$. 但是,He 等^[15]发现 $\text{H}[\text{H}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ 的(HTi2)层中的 H^+ 不能和 Li^+ 再交换形成(Li-Ti2)层, $\text{H}[\text{H}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ 平衡时的吸附容量远远小于理论吸附容量.



(a) 层状 Li_2TiO_3 的晶体结构示意图 (b) 层状 H_2TiO_3 的晶体结构示意图 (c) 吸附 Li^+ 后的 H_2TiO_3 的晶体结构示意图

图 12 层状 H_2TiO_3 的锂吸附过程示意图^[2]

锂离子筛的制备过程可以看作是用 H^+ 将目标离子 Li^+ 从晶体中提取出来, H^+ 留在晶体中,保证溶液电中性. Li^+ 从晶体中提取出来留下来的交换位点的半径非常小. 由于锂离子筛存在“离子筛效应”,具有高选择性吸附性能,尤其是对 Li^+ . 对于其他种类的离子,需要满足两个条件:第一个条件是离子的半径小于等于交换位点($r_{\text{Li}^+} = 0.074 \text{ nm}$)的半径;第二个条件是离子的水合自由能小于等于 Li^+ 的水合自由能($\Delta G_h^0 = -475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[35]. 盐湖卤水和海水中主要含有 Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0.102 \text{ nm}$)、 K^+ ($r_{\text{K}^+} = 0.138 \text{ nm}$)、 Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} =$

0.100 nm)和 Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$) 等离子,其中只有 Mg^{2+} 的半径小于 Li^+ 的半径.但是, Mg^{2+} ($\Delta G_h^0 = -1\,980 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 需要的水合自由能是 Li^+ 的 416.84%. Lawagon 等^[16] 研究表明, H_2TiO_3 锂离子筛对 Li^+ 选择性最强,溶液中所有的阳离子的吸附容量为: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$. Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的分配稀释 (K_d) 和分离系数 (α_M^{Li}) 分别为 $970.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $705.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $333.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $271.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $604.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. 与其它阳离子相比, Li^+ 的分配系数最高, Li^+ 的分离系数与其它阳离子的分离系数相差几百倍,表明 H_2TiO_3 锂离子筛具有高选择性吸附性能.

在酸洗前后和吸附后, Li_2TiO_3 中的 Li、Ti、O 的环境发生了显著的变化. 图 13 为在不同条件下(酸洗前、酸洗后和吸附后) Li_2TiO_3 的 XPS 图谱^[15]. 由图 13(a)可以看出, $\text{Li} 1s$ 在酸洗前后和吸附后的三个过程中相对强度发生了由强到无再到弱的显著变化,并且吸附后的 $\text{Li} 1s$ 向高结合能处移动. 在 Li_2TiO_3 晶体中, Li^+ 是以离子键的方式存在,在酸洗过程中化学键被破坏, H^+ 进入晶体中以静电吸附的方式存在. 在吸附过程中,溶液中的 Li^+ 与吸附的 H^+ 交换,被交换的 Li^+ 和被吸附的 H^+ 两者在晶体中结合状态相同,属于典型的静电吸附^[15].

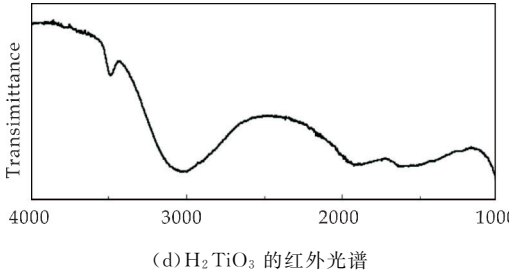
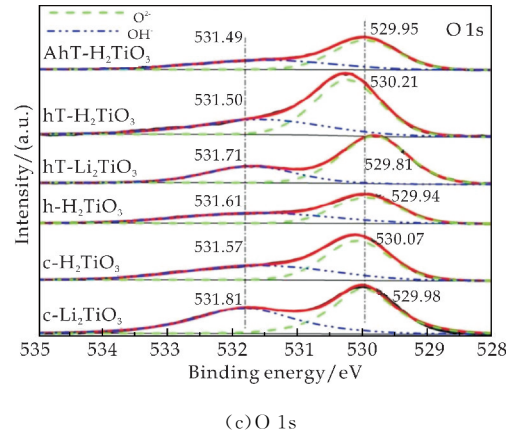
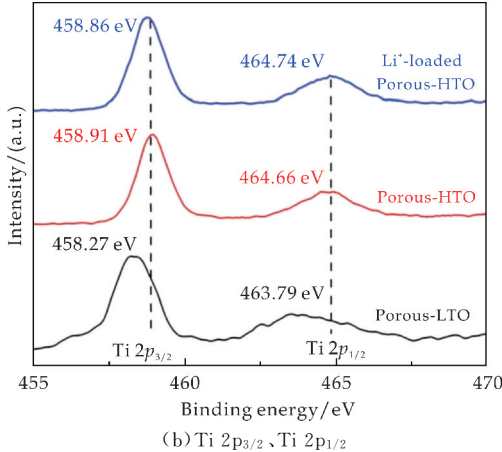
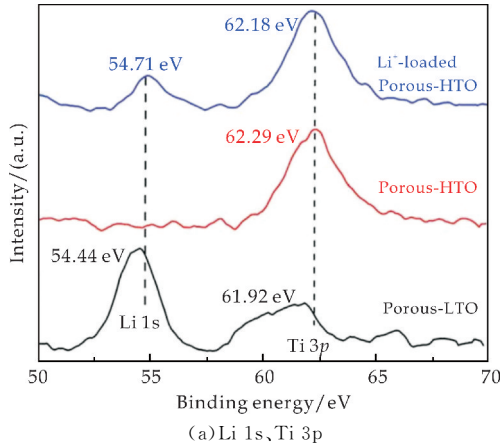
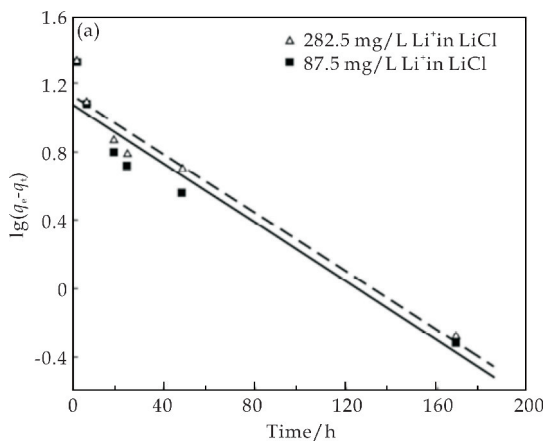


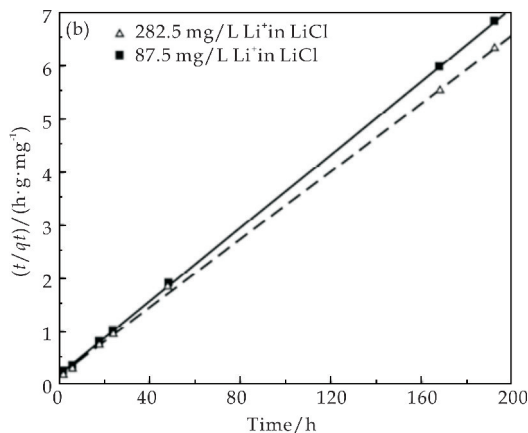
图 13 在不同条件下(酸洗前、酸洗后和吸附后) Li_2TiO_3 的 XPS 图谱^[27,29] 和 H_2TiO_3 的红外光谱^[14]

由图 13(b)和(c)可以看出, $\text{Ti} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti} 2p_{1/2}$ 和 $\text{O} 1s$ 相同的变化趋势表明, H_2TiO_3 的化学结构与 Li_2TiO_3 的不同,但与吸附锂离子后的 H_2TiO_3 的化学结构相同. 换句话说,第一次酸处理后, Ti 和 O 的化学环境发生了不可逆的变化. H^+ ($r_{\text{H}^+} = 0.0012 \text{ nm}$) 的离子半径远远小于 Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0.074 \text{ nm}$) 的离子半径,在晶体中 H^+ 占据的空间要小于 Li^+ ,导致 Li^+ 和 H^+ 对 $\text{Ti}-\text{O}$ 层的影响不同. 因此,第一次酸处理后, Ti 和 O 之间的相互作用减弱, $\text{Ti}-\text{O}$ 键延长,导致进一步的结构转变. 由图 13(d)可以看出,位于 $3\,488 \text{ cm}^{-1}$ 处为 H_2TiO_3 的 H^+/Li^+ 交换相关的一 OH 伸缩振动峰,位于 $3\,040 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,625 \text{ cm}^{-1}$ 处为 H_2TiO_3 吸附水的一 OH 基团的伸缩振动和弯曲振动峰. 在吸附过程中,通常认为 H_2TiO_3 中容易暴露的 H 层活性强,易与溶液中的 Li^+ 发生交换.

锂离子在盐湖卤水中一般以 LiCl 的形式存在, Shi 等^[13] 研究了 H_2TiO_3 锂离子筛在不同浓度的 LiCl 溶液中的吸附动力学. 用伪一级和伪二级动力学模型研究 H_2TiO_3 锂离子筛吸附过程. 伪二级动力学模型拟合得到的吸附容量更接近平衡时的吸附容量,相关性更高(如图 14 所示),更适合于 H_2TiO_3 锂离子筛吸附过程,属于化学吸附^[13].



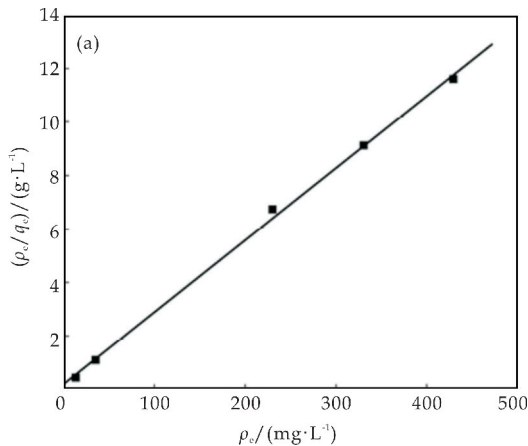
(a) 伪一级动力学拟合图



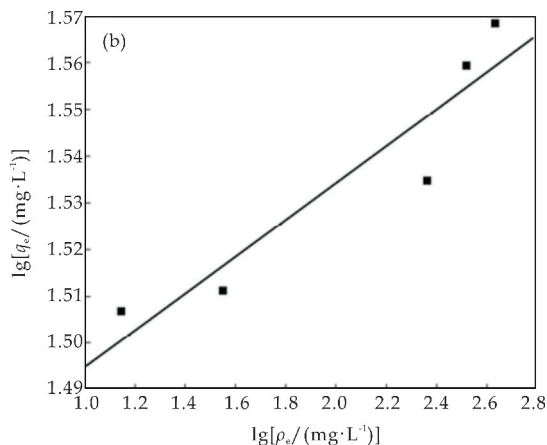
(b) 伪二级动力学拟合图

图 14 不同 Li^+ 浓度下的 H_2TiO_3 锂离子筛吸附过程的动力学拟合图^[13]

为了进一步阐明 H_2TiO_3 锂离子筛吸附机理, Shi 等^[13] 用 Langmuir 和 Freundlich 模型研究 H_2TiO_3 锂离子筛吸附过程. Langmuir 模型拟合得到的吸附容量更接近于平衡时的吸附容量, 相关性更高(如图 15 所示), 更适合于 H_2TiO_3 锂离子筛吸附过程, 属于单层吸附^[13].



(a) Langmuir



(b) Freundlich

图 15 不同浓度下 LiCl 溶液中 H_2TiO_3 锂离子筛的吸附等温线^[13]

4 结论与展望

H_2TiO_3 作为一种新型的锂离子筛, 具有饱和吸附容量高、选择性好、循环使用性好、结构稳定、绿色环保等优点, 非常适合我国高镁低锂型盐湖卤水中提锂, 易获得高品质的锂产品. 但是, 由于 H_2TiO_3 锂离子筛研究起步较晚, 还有许多问题需要深入研究.

(1) H_2TiO_3 锂离子筛是由前驱体 Li_2TiO_3 经酸洗脱锂后得到的, 其晶体结构尚未明确, 需要进一步深入研究. He 等^[15] 认为 H_2TiO_3 锂离子筛的晶体结构在吸附前后保持不变, 并与最初的 Li_2TiO_3 的晶体结构有所不同其晶体结构不同于 Li_2TiO_3 的晶体结构. Yu 等^[14] 提出了 H_2TiO_3 是具有 $3R_1$ 层序的层状双氢氧化物, 可以被描述为电中性的金属氢氧化物的叠加 $[(\text{OH})_2\text{OTi}_2\text{O}(\text{OH})_2]$, 该结构还需要更多实验验证和深入研究.

(2) 目前合成 H_2TiO_3 锂离子筛前驱体的方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法和水热法, 不同的前驱体制备方法对锂离子筛的性能有着显著的影响. 传统的固相反应法制备的 Li_2TiO_3 的晶粒尺寸过大和溶胶-凝胶法制备的 Li_2TiO_3 中 Li^+ 提取难度大, 两者得到 H_2TiO_3 锂离子筛饱和吸附容量较低, 而水热法制备的 Li_2TiO_3 晶粒尺寸小、结构稳定、 Li^+ 提取率高, 得到的 H_2TiO_3 锂离子筛饱和吸附容量高. 但是, 由水热法制备纳米粉体 H_2TiO_3 锂离子筛在使用和转移中存在着流损大、流动性差、回收再利用困难, 造成动态应用较差等问题, 限制其在实际工业中的应用. 可以从以下两个途径解决此问题: 第一, 在传统方法的基础上, 研

究新型锂离子筛合成技术;第二,将 H_2TiO_3 粉体固定在固体载体上,或者与其它具有分离性能的组合结合。

(3) H_2TiO_3 锂离子筛的吸附机理尚未完善。例如,现有的从离子角度解释的离子交换机制、从动力学和键合关系角度解释的化学吸附、从 Langmuir 模型角度解释的单层吸附等,都只是从某一个角度解释,依然没有一整套全方面的、让人完全信服的提锂过程的机理解释,这需要进一步深入研究。

参考文献

- [1] 潘鑫,曾文文,何周坤,等. 钛系锂离子筛盐湖提锂的研究进展[J]. 云南化工, 2019, 46(2): 25-32.
- [2] Basudev Swain. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 388-403.
- [3] Xin Xu, Yongmei Chen, Pingyu Wan, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. Progress in Materials Science, 2016, 84: 276-313.
- [4] 苏慧,朱兆武,王丽娜,等. 从盐湖卤水中提取与回收锂的技术进展及展望[J]. 材料导报(A), 2019, 33(7): 2 119-2 126.
- [5] Gui Liu, Zhongwei Zhao, Ahmad Ghahreman. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 81-100.
- [6] Ding Weng, Haoyue Duan, Yacong Hou, et al. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve: A review[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(2): 139-152.
- [7] 柏春,郭敏,张慧芳,等. 离子筛型锂吸附剂吸附法从盐湖卤水/海水中提锂的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 802-809.
- [8] 刘维娜,董殿权,吴延方. 离子筛型锂吸附剂的研究进展[J]. 天津化工, 2008, 22(2): 8-11.
- [9] 申辉,钟辉,黄溢民. 离子筛型锂吸附剂的研究现状[J]. 四川化工, 2012, 15(3): 19-22.
- [10] Yunjai Jang, Eunhyea Chung. Influence of alkanes on lithium adsorption and desorption of H_2TiO_3 ion sieve adsorbent in synthetic shale gas produced water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(48): 21 897-21 903.
- [11] Minmin Chen, Ruyun Wu, Shengui Ju, et al. Improved performance of Al-doped LiMn_2O_4 ion-sieves for Li^+ adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 261: 29-34.
- [12] 漆贵财,海春喜,周园. 锰氧化物锂离子筛型吸附剂提锂进展[J]. 功能材料, 2018, 49(11): 11 023-11 032.
- [13] Xi-chang Shi, Zhi-bing Zhang, Ding-fang Zhou, et al. Synthesis of Li^+ adsorbent (H_2TiO_3) and its adsorption properties[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 253-259.
- [14] Ramesh Chitrakar, Yoji Makita, Kenta Ooi, et al. Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 [J]. Dalton Transactions, 2014, 43(23): 8 933-8 939.
- [15] Gang He, Liyuan Zhang, Dali Zhou, et al. The optimal condition for H_2TiO_3 -lithium adsorbent preparation and Li^+ adsorption confirmed by an orthogonal test design [J]. Ionics, 2015, 21(8): 2 219-2 226.
- [16] Chosel P Lawagon, Grace M Nisola, Junyoung Mun, et al. Adsorptive Li^+ mining from liquid resources by H_2TiO_3 : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 35: 347-356.
- [17] 于成龙,高丹鹏,王斐,等. 超胞材料 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 的结构、制备及应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1 474-1 485.
- [18] Kunimitsu Kataoka, Yasuhiko Takahashi, Norihito Kijima, et al. Crystal growth and structure refinement of monoclinic Li_2TiO_3 [J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44: 168-172.
- [19] Chenglong Yu, Kazumichi Yanagisawa, Sumio Kamiya, et al. Monoclinic Li_2TiO_3 nano-particles via hydrothermal reaction: Processing and structure[J]. Ceramics International, 2014, 40: 1 901-1 908.
- [20] M Vijayakumar, Sebastien Kerisit, Zhenguo Yang, et al. Combined^{6,7} Li NMR and molecular dynamics study of Li diffusion in Li_2TiO_3 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 20 101-20 116.
- [21] Chenglong Yu, Fei Wang, Shuyao Cao, et al. The structure of H_2TiO_3 -a short discussion on "Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 " [J]. Dalton Transactions, 2015, 44: 15 721-15 724.
- [22] Liyuan Zhang, Dali Zhou, Gang He, et al. Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H_2TiO_3 -lithium adsorbent[J]. Materials Letters, 2014, 135: 206-209.
- [23] Yunjai Jang, Eunhyea Chung. Adsorption of lithium from shale gas produced water using titanium based adsorbent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 8 381-8 387.
- [24] Dahai Tang, Dali Zhou, Jiabei Zhou, et al. Preparation of H_2TiO_3 -lithium adsorbent using low-grade titanium slag [J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 90-96.
- [25] Tao Yuan, Rui Cai, Ran Ran, et al. A mechanism study of synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from TiO_2 anatase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505: 367-373.
- [26] Liyuan Zhang, Dali Zhou, Qianqian Yao, et al. Preparation of H_2TiO_3 -lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance[J]. Applied Surface Science, 2016, 368: 82-87.
- [27] Xin Xu, You Zhou, Maohong Fan, et al. Lithium adsorption performance of a three-dimensional porous H_2TiO_3 -

type lithium ion-sieve in strong alkaline Bayer liquor[J]. RSC Advances, 2017, 7: 18 883-18 891.

[28] Rajashekhar Marthi, York R Smith. Application and limitations of a H_2TiO_3 -diatomaceous earth composite synthesized from titania slag as a selective lithium adsorbent [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117 580.

[29] Shulei Wang, Ping Li, Wenwen Cui, et al. Hydrothermal synthesis of lithium-enriched $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ with an ion-sieve application: Excellent lithium adsorption[J]. RSC Advances, 2016, 6: 102 608-102 616.

[30] Andreas Laumann, Karl Thomas Fehr, Martin Wachsmann, et al. Metastable formation of low temperature cubic Li_2TiO_3 under hydrothermal conditions-Its stability and structural properties[J]. Solid State Ionics, 2010, 181: 1 525-1 529.

[31] Shulei Wang, Shili Zheng, Zheming Wang, et al. Superior lithium adsorption and required magnetic separation behavior of iron-doped lithium ion-sieves[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 160-168.

[32] Liyuan Zhang, Dali Zhou, Gang He, et al. Synthesis of H_2TiO_3 -lithium adsorbent loaded on ceramic foams[J]. Materials Letters, 2015, 145: 351-354.

[33] Lawrence A Limjoco, Grace M Nisola, Chosel P Lawagon, et al. H_2TiO_3 composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li^+ from liquid resources[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 504: 267-279.

[34] Yasuhiro Hosogi, Hideki Katoa, Akihiko Kudo. Visible light response of $\text{AgLi}_{1/3}\text{M}_{2/3}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}$ and Sn) synthesized from layered Li_2MO_3 using molten AgNO_3 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(6): 647-653.

[35] Yizhak Marcus. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298. 15 K[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. , 1991, 87(18): 2 995-2 999.

【责任编辑:陈 佳】

~~~~~  
(上接第 102 页)

[13] 周 磊, 杨树莹, 吴 新, 等. 表面活性剂增强喷雾对褐煤细颗粒物的抑制[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2019, 49(2): 280-287.

[14] 程淑艳, 程芳琴, 常 婷. 润湿性煤尘抑制剂在火电厂中的应用研究[J]. 电力学报, 2012, 27(6): 611-614.

[15] 柴 强. 微波辐射下丙烯酸类抑尘剂的合成及应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.

[16] 王 龙. 添加剂对煤阻燃抑尘作用及其机理研究[D]. 安徽: 安徽理工大学, 2016.

[17] 肖雨辰. 软膜型纤维素抑尘剂的制备及应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

[18] Kathy E, Benfell B, Basil B K, et al. Thermogravimetric analytical procedures for characterizing New Zealand and Eastern Australian coals[J]. Thermochimica Acta, 1996, 286(2): 67-74.

[19] 唐荣芝, 何 航, 马雅琳, 等. 聚碳酸酯用阻燃剂研究进展[J]. 四川化工, 2019, 22(4): 14-17.

[20] 康兴隆, 冯伟丽, 鲁哲宏, 等. DOPO 及其衍生物在聚合物阻燃改性中的应用研究进展[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2019, 49(5): 567-580.

【责任编辑:蒋亚儒】

~~~~~  
(上接第 109 页)

[9] 李笑萍. 穿过多条垂直裂缝的水平井渗流问题及压降曲线[J]. 石油学报, 1996(1): 91-97.

[10] 樊冬艳, 姚 军, 王子胜, 等. 基于不同倾角的压裂水平井试井解释[J]. 水动力学研究与进展(A 辑), 2009, 24(6): 705-712.

[11] 陈 伟, 段永刚, 黄 诚, 等. 水平裂缝压裂井试井分析[J]. 油气井测试, 2000(3): 8-11.

[12] S Luo, L Neal, P Arulampalam, et al. Flow regime analysis of multi-stage hydraulically fractured horizontal wells with reciprocal rate derivative function: Bakken case study [C]//Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Calgary: Society of Petroleum Engineers, 2010: SPE-137 514-MS.

[13] 姚 军, 刘丕养, 吴明录. 裂缝性油气藏压裂水平井试井分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013, 37(5): 107-113, 119.

[14] 苏玉亮, 王文东, 盛广龙. 体积压裂水平井复合流动模型[J]. 石油学报, 2014, 35(3): 504-510.

[15] 陈昊枢, 廖新维, 高敬善, 等. 一种页岩油藏多段压裂水平井试井分析方法[J]. 新疆石油地质, 2019, 40(3): 357-364.

[16] Chen Z, Liao X, Zhao X, et al. A finite-conductivity horizontal-well model for pressure-transient analysis in multiple-fractured horizontal wells[J]. SPE Journal, 2017, 22(4): 1 112-1 122.

[17] 梁成钢, 陈昊枢, 徐田录, 等. 页岩油藏多段压裂水平井井距优化研究——以新疆吉木萨尔油田为例[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(3): 87-93.

[18] J. E. Warren, P. J. Root. The behavior of naturally fractured reservoirs[J]. SPE Journal, 1963, 3(3): 245-255.

[19] 王 欢. 低渗透油藏体积压裂井动态反演技术研究及其应用[D]. 北京: 中国石油大学, 2015.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0153-06

基于表面张力的复合微组装技术研究

常 博, 徐 彬, 王彬开, 李 席, 王 敏

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:微组装在微纳机电系统集成、柔性可拉伸电路及微型传感器制造等领域占据重要地位,然而,在微纳尺度下,由于尺度效应,重力不再起决定性作用,与面积相关的力占据主导地位,导致微器件难以释放及精准定位.提出一种结合机器人微组装与表面张力自组装技术的复合微组装方法,采用机器人微组装技术完成芯片的快速初次定位,利用表面张力自组装技术实现微芯片与基底之间的高精度自对齐.建立了表面张力自组装的仿真模型,研究了芯片与基底之间的错动量、液滴体积对液桥表面自由能和自组装恢复力的影响,结果表明液桥表面自由能及自组装恢复力随错动量和液滴体积的增加而变大.通过实验研究了液滴体积、芯片与基底之间的错动量对自组装成功率和自组装时间的影响,结果表明当错动量在 50~500 μm 范围内,液滴体积在 30 ~ 110 nL 范围内时,自组装成功率可达 100%.该方法结合了高速机器人微组装技术以及高精度表面张力自组装技术的优势,为同时实现高效、高精度的微机电系统集成及柔性电路制造等应用领域提供了新方法.

关键词:微组装; 自对齐; 自组装; 表面张力; 液桥

中图分类号:TB121 **文献标志码:** A

Surface tension based hybrid micro-assembly

CHANG Bo, XU Bin, WANG Bin-kai, LI Xi, WANG Min

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

Abstract: Micro-assembly plays an important role in the integration of MEMS, stretchable electronics, and microsensors. However, in micro and nano world, due to the scaling law, the body force such as gravity is not dominant anymore, instead, surface forces such as surface tension and Van der Waals forces become more dominant, which causes a big challenge for micro-assembly, especially for releasing of micro parts. This paper proposes a hybrid micro-assembly method which combines the robotic micro-assembly technique and the surface tension driven self-alignment technique. The robotic micro-assembly technique is used to achieve fast positioning and surface tension driven self-alignment technique is used to achieve high precision alignment. A theoretical model is developed to estimate the surface energy and surface tension for self-alignment. The influence of the displacement bias and droplet volume on the surface free energy and surface tension are investigated using the

* 收稿日期:2020-11-16

基金项目:国家自然科学基金项目(61703255); 陕西省科技厅科技计划项目(2019KW-006); 陕西省教育厅科研计划项目(20JC009); 中兴通讯股份有限公司产学研协同创新工程项目(2017223CG/CXY031)

作者简介:常 博(1977—),女,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:微纳米操作、微纳米机器人、半导体电子器件以及柔性可拉伸设备微组装技术

model. The results show that the surface free energy and surface tension force increase as the volume of the droplet and placement bias increases. Experiments have been carried out to study the relationship between the volume of the droplet and the success rate of self-alignment. The results show that the success rate can reach 100% when the volume of the droplet is larger than 30 nL and less than 110 nL and the placement biases are in the range of 50 μm to 500 μm . This proposed method takes the advantages of fast robotic micro-assembly technique and high precision surface tension driven self-alignment technique and provides a new method for integration of the MEMS and stretchable electronics.

Key words: micro-assembly; self-alignment; self-assembly; surface tension; liquid bridge

0 引言

微组装是微纳机电系统集成、柔性电路及微型传感器制造过程中关键的一个环节,其组装精度直接制约着微纳机电系统及微型设备的性能.然而在微观尺度下,与微器件^[1,2]质量、体积相关的力(如重力)远小于与其表面积相关的力(如表面张力、范德华力等)^[3],造成了微型器件黏附在微型夹持器上,难以准确释放及定位.常见微组装方法有机器人微组装^[4,5]、流体自组装^[6,7]、基于表面张力的自组装^[8-12]等.机器人微组装通常借助于各类夹持器,如压电夹持器、真空夹持器、电磁夹持器等,该类方法的组装速率高,但组装精度往往取决于机器人本身的精度.流体自组装通常是在流体表面或内部进行,该类自组装的精度较高,但操作相对比较复杂,对组装环境要求较高.表面张力自组装是利用液滴的表面张力驱动微器件完成与基底的自组装,组装精度可优于 1 微米^[13].

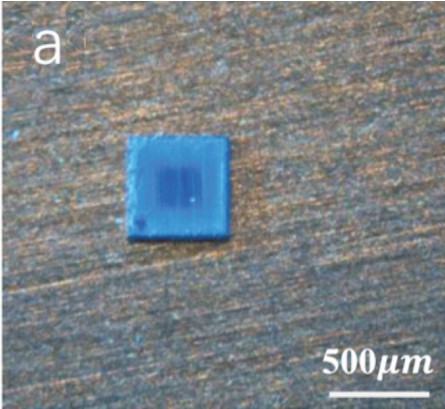
本文提出一种复合微组装方法,将机器人微组装技术与表面张力自组装技术的优势结合起来,利用机器人微组装技术实现微器件的快速拾取及初次定位,利用表面张力自组装技术实现微型器件的释放以及与基底的高精度自对齐,最终达到同时实现高效高精度的微器件组装.

1 实验部分

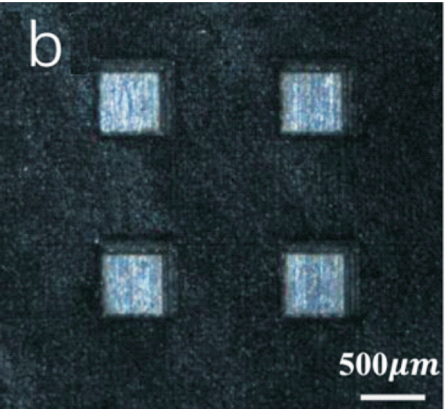
1.1 样品制备

本文中的微器件是尺寸为 500 μm \times 500 μm \times 200 μm 的方形铝制芯片(如图 1(a)所示).芯片通过激光打标机(HG-LU-5,武汉华工)切割铝片获得,激光加工参数为:速度 1 000 mm/s,频率 150 KHz,单向扫描填充方式.芯片待组装的目标区域定义为基底,基底是在不锈钢片上加工制成,尺寸与芯片尺寸匹配(500 μm \times 500 μm).为了把液滴限制在基底上,基底加工成如图 1(b)所示的凸台结构,凸台形状、大小、尺寸需与微芯片保持一致,可通过激光打标机的填充工艺获得,凸台的激光加工参数

为:速度 1 000 mm/s,频率 200 KHz,单向扫描填充方式.



(a) 500 μm \times 500 μm \times 200 μm 铝制芯片



(b) 2 \times 2 个 500 μm \times 500 μm 不锈钢凸台基底.

图 1 微芯片与基底

1.2 实验方法

本文提出的复合微组装方法是将机器人微组装与表面张力自组装相结合,基本操作流程如图 2 所示.首先利用精密注射装置在基底上(凸台结构)注射定量液滴(如图 2(a)~(c)所示);然后利用微夹持器拾取微芯片,将其转移到目标位置并释放(如图 2(d)~(e)所示),微芯片与液滴接触后,微芯片与基底之间形成了一个液桥,在液桥表面张力的作用下,微芯片与基底对齐;最后,液滴蒸发,完成微芯片与基底的自组装(如图 2(f)~(h)所示).

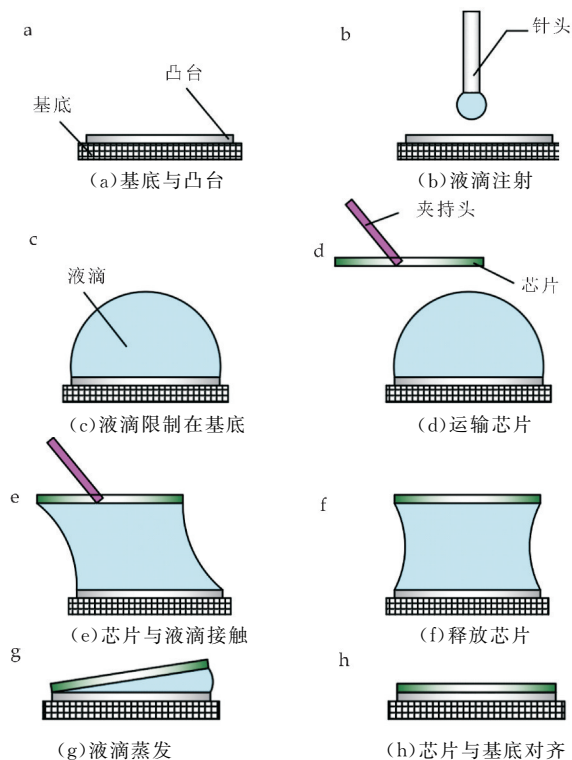
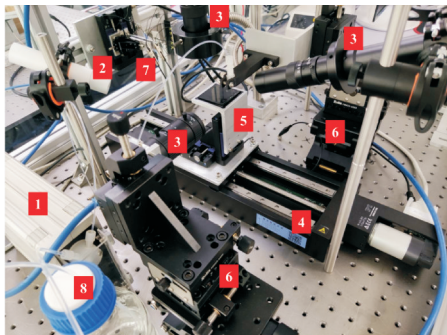


图 2 复合微组装方法示意图

1.3 实验平台

复合微组装实验台如图 3 所示,主要由电动位移平台、手动位移台、压电夹持器、精密注射装置、视觉系统五部分组成。电动位移平台(X/Z 轴 M-122, 2DD1, Y 轴 M-414, 3PD, Physik Instrumente)用于实现样品的高精度快速移动。手动位移台用于视觉系统的调焦及定位。压电夹持器由压电弯曲片(PS150/5x5/7, 芯明天)和微夹持器两部分组成,用于微芯片的拾取与释放。精密注射装置(CENTRIS CG 3P 1/4-28, TECAN)实现微量液滴的精密注射。视觉系统由工业相机(BFLY-U3-236C-C, Edmund Optics)和显微镜镜头(VZM 1000i, Edmund Optics)两部分组成,可对微组装过程进行实时监控与记录。



1. 精密注射装置 2. 光源 3. 工业相机 4. 电动位移台 5. 样品台 6. 手动位移台 7. 微夹持器 8. 液体存储瓶

图 3 实验装置图

2 结果与讨论

2.1 液桥表面自由能及表面张力仿真

表面张力自组装是液滴表面自由能最小化的结果。如图 4 所示,微芯片与基底上的液滴接触后,基底与微芯片之间形成液桥。根据能量最小化原理,液体表面张力总是试图通过收缩系统液气界面表面积,使系统向着能量最小的方向发展并达到平衡状态^[14]。在此过程中产生的力被称为恢复力,将驱动微芯片与基底完成自对齐。

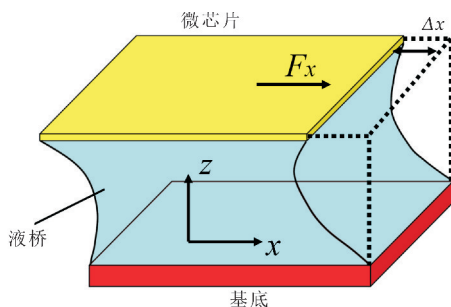


图 4 液桥恢复力模型

液桥的总能量 E 可表示为:

$$E = E_s + E_g \quad (1)$$

式(1)中: E_s 为界面能量; E_g 表示液桥所具有的势能。考虑到各个界面的能量, E_s 为:

$$E_s = \gamma S_{lv} + \gamma_{lv} S_{lv} + \gamma_{lr} S_{lr} \quad (2)$$

式(2)中: γ 为液体表面张力; S_{lv} 为液气界面面积; γ_{lc} 为液体与芯片的表面张力; S_{lc} 为液体与芯片的接触面积; γ_{lr} 为液体与基底的表面张力; S_{lr} 为液体与基底的接触面积。液滴所具有的势能:

$$E_g = \rho g h V \quad (3)$$

式(3)中: ρ 为液体的密度; V 为液滴体积; g 为重力加速度。在整个自组装过程中,假设竖直方向高度不变,即可忽略势能 E_g 的变化对恢复力的影响。芯片在水平方向上是由 X 方向和 Y 方向受到的恢复力构成, X 方向受到的恢复力^[15]可表示为:

$$F_x = \frac{\partial E}{\partial x} = \gamma \frac{\partial S_{lv}}{\partial x} + \gamma_{lc} \frac{\partial S_{lc}}{\partial x} + \gamma \frac{\partial S_{lr}}{\partial x} \quad (4)$$

Y 方向受到的恢复力可表示为:

$$F_y = \frac{\partial E}{\partial y} = \gamma \frac{\partial S_{lv}}{\partial y} + \gamma_{lc} \frac{\partial S_{lc}}{\partial y} + \gamma \frac{\partial S_{lr}}{\partial y} \quad (5)$$

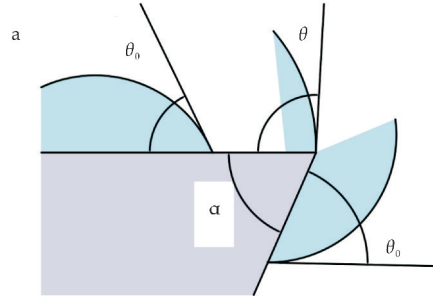
2.2 自组织边界条件

液滴能否被局限在基底上是表面张力自组装成功与否的关键^[16],这与基底结构、润湿性及液滴体积有密切关系。本文中使用的自组装基底为不锈钢凸台结构。可通过吉布斯准则^[17]预测液滴在具有凸台结构的基底上的最大接触角,从而得出基底上可局限的最大液滴量。如图 5(a)所示, θ 是液滴在边缘的最大接触角, θ_0 是静态接触角, α 是凸台

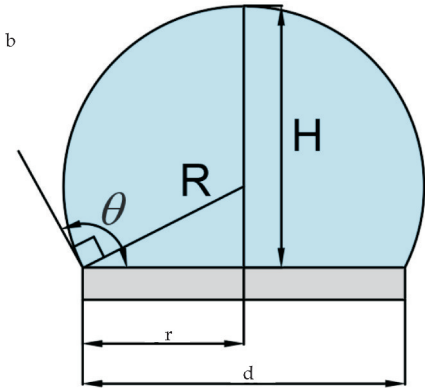
结构相邻边的夹角,最大接触角 θ 的表达式为:

$$\theta = (180^\circ - \alpha) + \theta_0 \tag{6}$$

经测量,纯净水在不锈钢基底上的静态接触角 θ_0 为 48° ,基底相邻边的夹角 α 为 90° . 因此,可得纯净水在不锈钢基底上最大的接触角为 138° .



(a)液滴在具有凸台结构的基底上的接触角



(b)被局限在基底上的液滴

图 5 依据吉布斯准则计算基底上可局限液滴的最大体积

局限在基底上的液滴可被认为是图 5(b)所示的球冠,其体积可根据式(7)来计算.

$$V = \pi H * (3r^2 + H^2) / 6 \tag{7}$$

$$H = R + R * \sin(\theta - 90^\circ) \tag{8}$$

$$R = r / \cos(\theta - 90^\circ) \tag{9}$$

式(7)、(8)、(9)中: r 代表基底边长的一半; H 代表球冠的高度; R 代表球冠的半径. 根据式(7)、(8)、(9)以及基底边长 d 是 $500\ \mu\text{m}$,可得本文所使用的基底可限制的最大液滴量为 $335\ \text{nL}$.

2.3 仿真结果

2.3.1 仿真模型

本文利用 Surface Evolver^[18] 软件建立了如图 6 所示的微芯片自组装仿真模型. 模型包括三个关键元素:微芯片、基底、液桥. 建立模型的初始条件如下:芯片与基底的距离(液桥高度) $h=0.2\ \text{mm}$,微芯片尺寸为 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$,基底的几何尺寸为 $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$, X 方向的错动量 Δx 为 $0 \sim 0.2\ \text{mm}$,液滴表面张力为 $0.072\ 8\ \text{N/m}$,密度为 $1\ 000\ \text{Kg/m}^3$. 错动量为微芯片中心和基底中心之间的距离.

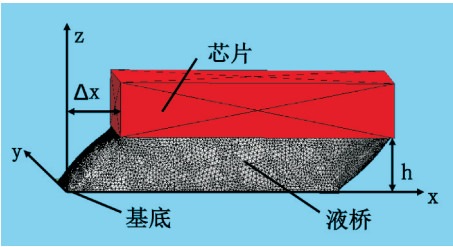
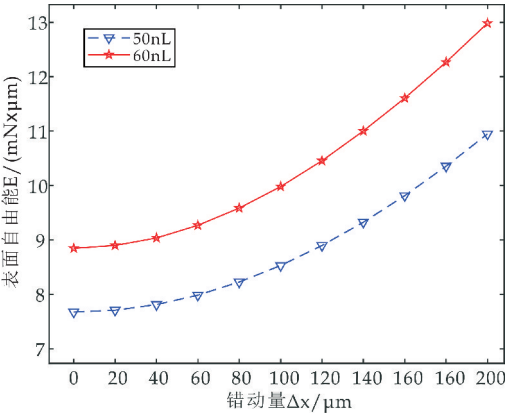


图 6 微芯片与基底存在水平错动时的仿真模型

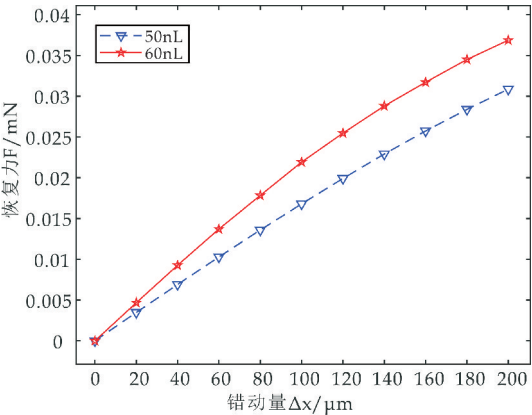
2.3.2 错动量对表面自由能及恢复力的影响

芯片相对于基底在 X 、 Y 、 Z 方向上的错动量分别为 Δx 、 Δy 、 Δz . 本文以 X 方向为例,分析了液滴体积、错动量对微芯片自组装过程中液桥表面自由能 E 和恢复力 F_x 的影响.

图 7(a)展示了液滴体积、 X 方向错动量对液桥表面自由能 E 的影响,结果表明:液滴体积不变时,液桥表面自由能随着 X 方向错动量的增加而变大;错动量相同时,液桥表面自由能随着液滴体积的增加而变大. 当错动量为零时,液桥表面自由能最小,这个模型解释了表面张力自组装的表面能最小化机理——即液滴总是趋向于使其表面能最小化状态演化.



(a)不同错动量及不同液滴体积下的液桥表面自由能



(b)不同错动量及不同液滴体积下的自组装恢复力

图 7 错动量与液桥表面自由能及恢复力的量化关系

恢复力 F_r 可通过对能量 E 求 X 方向的偏导得到,图 7(b)展示了液滴体积、 X 方向错动量对恢复力的影响. 结果表明:液滴体积不变时,微芯片受到的恢复力随着错动量的增加而变大;相同错动量下,微芯片受到的恢复力随液滴体积的增加而变大. 这是因为液滴体积或错动量增大时,液桥的表面积变大,系统的表面自由能也就随之增大,从而引起恢复力的增大. 当错动量为零时,恢复力为零,这意味着芯片最终会停留在与基底完全对齐的位置.

2.3.3 旋转错动量对表面自由能和恢复力的影响

旋转错动量是指微芯片对角线相对于基底对角线的旋转角度. 本文建立了如图 8 所示的微芯片自组装模型,分析了旋转错动量对微芯片自组装过程中液桥表面自由能和恢复力的影响. 设定 X 、 Y 方向的错动量均为 0,液桥高度为 0.1 mm,液滴体积为 25 nL. 以芯片与基底的中点为原点,逆时针旋转方向定义为正向,旋转错动量在 $0^{\circ}\sim45^{\circ}$ 之间.

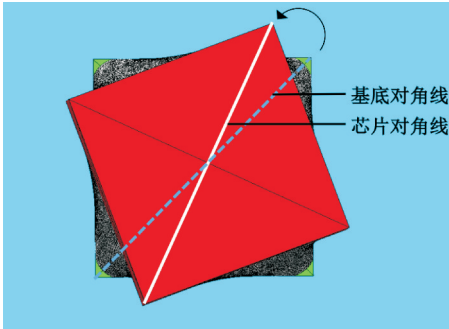


图 8 微芯片与基底存在旋转错动时的仿真模型

图 9 展示了旋转错动量与液桥表面自由能和恢复力之间的关系. 结果显示:随着旋转错动量的增加,液桥的表面自由能增加,微芯片所受的恢复力变大. 这是因为旋转错动量的增加使液桥的表面积变大,液桥的表面自由能随之增加,进而引起了恢复力的增加. 当旋转错动量为零的时候,液桥表面自由能最小,也就是芯片与基底完全对齐的位置.

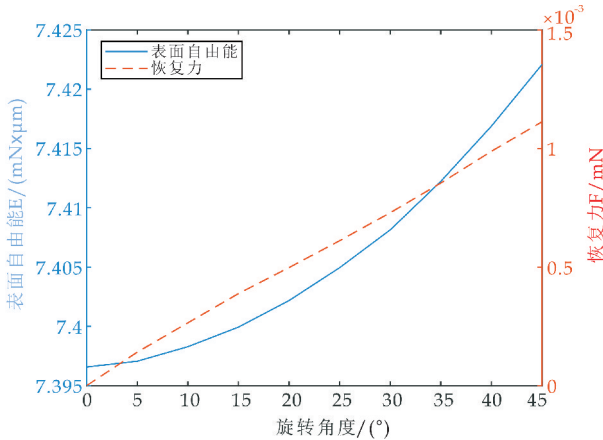
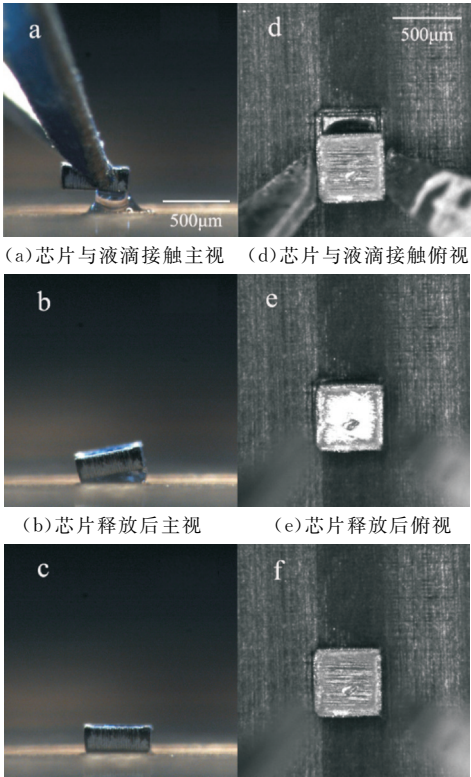


图 9 旋转错动量与表面能及自组装恢复力的关系

2.4 实验验证

为进一步验证复合微组装方法的可行性,本文使用 $500\text{ }\mu\text{m}\times500\text{ }\mu\text{m}\times100\text{ }\mu\text{m}$ 的方形微芯片,进行如图 10 所示的复合微组装实验,研究了液滴体积、错动量对复合微组装成功率的影响. 每组实验重复 10 次. 图 10 展示了错动量为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、液滴体积为 30 nL 时的微芯片复合微组装过程,其中(a)~(c)为侧视图,(d)~(f)为俯视图. 首先将微芯片运送到基底上方,芯片与液滴接触形成液桥(如图 10(a)、(d)所示);当芯片从微夹持器中释放后,微芯片在液桥表面张力的作用下完成与基底的自对齐(如图 10(b)、(e)所示);当液滴蒸发后,微芯片与基底实现组装(如图 10(c)、(f)所示).



(a) 芯片与液滴接触主视 (d) 芯片与液滴接触俯视

(b) 芯片释放后主视 (e) 芯片释放后俯视

(c) 芯片完成对齐主视 (f) 芯片完成对齐俯视

图 10 $500\text{ }\mu\text{m}\times500\text{ }\mu\text{m}\times100\text{ }\mu\text{m}$ 方形微芯片自组装

表 1 显示了不同液滴体积下的自组装成功率. 该实验中错动量恒定为 $200\text{ }\mu\text{m}$,液滴体积范围为 $10\sim200\text{ nL}$,每组实验重复 10 次. 结果表明液滴体积处于 $20\sim110\text{ nL}$ 之间时,自组装成功率可达 100%. 当液滴量为 10 nL 时,自组装失败,这是因为液滴太少,蒸发太快,造成了芯片与基底的干接触,摩擦力增大,从而阻碍了芯片与基底的自对齐. 当液滴量达到 200 nL 时,自组装失败. 根据实验观测, 200 nL 的液滴无法被限制在基底上,液滴溢出是自对齐失败的主要原因. 此外,液滴体积对自组装时间也有影响,液滴体积越大,所需要蒸发的时间越长,自组装时间也越长. 因此,为提高自组装的

成功率与速率,应尽可能采用较小体积的液滴.

表 1 液滴量对表面张力自组装的影响

序号	液滴量/nL	成功率
1	200	0/5
2	180	8/10
3	160	8/10
4	110	10/10
5	80	10/10
6	60	10/10
7	40	10/10
8	30	10/10
9	20	9/10
10	10	0/5

表 2 为不同错动量下的微芯片自组装成功率,该实验中液滴体积恒定为 30 nL,错动量范围为 50 ~ 500 μm ,每组实验重复 10 次.结果表明错动量即使增大到与微芯片本身尺寸一样,自组装成功率仍为 100%.此外,实验结果显示不同错动量下的自组装时间在 100 ms~500 ms 之间,这表明微芯片的自组装时间受到液滴体积影响较大,错动量对组装时间影响较小.

表 2 错动量对表面张力自组装的影响

序号	错动量/ μm	成功率
1	50	10/10
2	100	10/10
3	150	10/10
4	200	10/10
5	250	10/10
6	350	10/10
8	400	10/10
9	450	10/10
10	500	10/10

3 结论

本文提出一种复合微组装技术,将机器人微组装与表面张力自组装技术相结合,可实现高效高精度的微芯片与基底的自组装.本文通过建立表面张力自组装有限元仿真模型,研究了错动量以及液滴体积对自组装过程中表面自由能和恢复力的影响.结果表明:随着错动量和液滴体积的增加,表面自由能和恢复力变大.

本文通过实验研究了液滴体积以及错动量对自组装成功率的影响.结果表明当错动量在 50 ~ 500 μm 范围内,液滴体积在 30 ~ 110 nL 范围内时,自组装成功率可达 100%.错动量对自组装的成功率影响不大,只要在满足条件液滴量下,自组装成功率均可达 100%.这表明该技术允许微器件与基底之间存在较大的错动量.本文提出的复合微组装方法为微纳机电系统及柔性可拉伸设备的高效高精度集成提供了一个崭新的思路.

参考文献

22(1):2-4.

[2] 谢 意,维张涛,戴道铎. 智能化可重构硅光集成器件及芯片应用研究[J]. 中兴通讯技术, 2020, 26(2): 64-69.

[3] Mastrangeli M, Zhou Q, Sariola V, et al. Surface tension-driven self-alignment[J]. Soft Matter, 2017, 13(2): 1-49.

[4] Aoki K, Miyazaki H T, Hirayama H, et al. Micro assembly of semiconductor three-dimensional photonic crystals[J]. Nature Materials, 2003, 2(2): 117-121.

[5] Bolopion A, Regnier S. A review of haptic feedback teleoperation systems for micromanipulation and micro assembly[J]. IEEE Transactions on Automation science & Engineering, 2013, 10(3): 496-502.

[6] Fang J, Bohringer K F. Parallel micro component-to-substrate assembly with controlled poses and high surface coverage[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering, 2006, 16(4): 721-730.

[7] Park S C, Fang J, Jacobs H O, et al. A first implementation of an automated reel-to-reel fluidic self-assembly machine[J]. Advanced Materials, 2014, 26(34): 5 942-5 949.

[8] Chang B, Zhou Q, Wang Z G, et al. Capillary self-alignment of microchips on soft substrates[J]. Micromachines, 2016, 7(3): 41.

[9] Lambert P, Mastrangeli M, Valsamis J B, et al. Spectral analysis and experimental study of lateral capillary dynamics for flip-chip applications[J]. Microfluidics & Nanofluidics, 2010, 9(4-5): 797-807.

[10] Chang B, Shah A, Zhou Q, et al. Self-transport and self-alignment of microchips using microscopic rain[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 14 966.

[11] Mastrangeli M, Celis J P, Böhringer K F, et al. Self-assembly from milli to nanoscales: Methods and applications[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering Structures Devices & Systems, 2009, 19(8): 83001.

[12] Tsai C G, Hsieh C M, Yeh J A. Self-alignment of microchips using surface tension and solid edge[J]. Sensors and Actuators A Physical, 2007, 139(1-2): 343-349.

[13] Chang B, Zhu Z F, Zhou Q, et al. Laser-assisted mist capillary self-alignment[J]. Micromachines, 2017, 8(12): 361.

[14] 高世桥, 刘海鹏. 毛细力学[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 30-34.

[15] Berthier J, Mernioz S, Brakke K. Capillary self-alignment of polygonal chips: A generalization for the shift-restoring force[J]. Microfluidics & Nanofluidics, 2013, 14(5): 845-858.

[16] Chang B, Lipsanen H, Zhou, Q, et al. Low-height sharp edged patterns for capillary self-alignment assisted hybrid micro assembly[J]. Journal of Micro-Bio Robotics, 2014, 9(1-2): 1-10.

[17] Oliver J F, Huh C, Mason S G. Resistance to spreading of liquids by sharp edges[J]. Journal of Colloid & Interface science, 1977, 59(3): 568-581.

[18] Emmer M, Brakke K A. Surface evolver[J]. Experimental Mathematics, 1992, 21(2): 141-165

【责任编辑: 陈 佳】

[1] 李尔平. ICT 核心器件发展展望[J]. 中兴通讯技术, 2016,

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0159-07

基于大数据的子母穿梭车式密集存储系统的优化调度研究

杨 玮, 张子涵, 袁永斌, 杨思瑶, 岳 婷

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究在大数据环境下,提高子母穿梭车式密集存储系统进出库作业调度效率的方法.首先采用大数据技术实现对大量原始仓储数据的预处理,为储位分区、销售预测提供数据支持.在此基础上,通过整合货品信息、客户信息等数据,计算货物存取频率,对货位分配进行优化,实现动态高效的储位分配.挖掘升降机和子母穿梭车的实际运动特性,确定穿梭车存取货作业行程时间的基本规律,据此建立偏差小、性能良好的进出库作业调度模型,设计混合粒子群算法求解模型.开发基于 PyQt5 技术的智能仓储系统,将货位分配与作业调度功能实时应用.实例分析表明:不同订单任务下,混合粒子群算法解决了基本粒子群算法容易陷入局部最优的问题,体现出较好的鲁棒性,能够有效提高子母穿梭车式密集存储系统进出库作业效率.

关键词:子母穿梭式密集仓储系统;大数据;优化调度;系统集成

中图分类号:TP181 **文献标志码:**A

Research on optimal scheduling of shuttle-carrier in dense storage system based on big data

YANG Wei, ZHANG Zi-han, YUAN Yong-bin, YANG Si-yao, YUE Ting

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

Abstract: This paper studies a method to improve the scheduling efficiency of in and out of the library in the shuttle-carrier dense storage system in the environment of big data. Firstly, big data technology is used to realize the preprocessing of a large amount of original warehouse data to provide data support for storage location zoning and sales forecast. On this basis, by integrating data such as product information and customer information, calculating the frequency of cargo access to optimize the allocation of goods and realize dynamic and efficient storage allocation. Excavating the actual movement characteristics of the elevator and the shuttle-carrier, and determining the basic law of the travel time of the shuttle-carrier, based on this a scheduling model with small deviations and good performance is established, design

HPSO with better accuracy and solution efficiency to solve model. Developing an intelligent warehousing system based on PyQt5, and apply the above-mentioned functions in real time. Case analysis shows: under different order tasks, HPSO solves the problem that PSO is easy to fall into local optimality, reflecting better robustness, it can effectively improve the efficiency in and out operations of the shuttle-carrier Warehousing System.

Key words: shuttle-carrier warehousing system; big data; optimal scheduling; system integration

0 引言

子母穿梭车式密集存储系统(Shuttle-Carrier Warehousing System, SCWS)是近些年新兴的快速存取系统^[1]. 其货物调度主要通过垂直巷道口的升降机、横向巷道中的穿梭母车以及纵向巷道中的穿梭子车协作运输来执行存取任务. 由于系统中存在升降机与母车、子车协调配合作业, 因此仓储系统调度难度大, 采用合理的调度策略, 执行合理的调度作业路径是进一步提高系统效率的关键. 同时, 针对仓库中大量原始数据的挖掘, 为仓储优化提供信息参考以及对未来数据变化进行预测是十分必要的^[2].

在现有文献中, 王天文^[3]以京东天狼系统为例, 指出了大数据在京东仓储中的应用, 即通过对历史订单的挖掘进行商品智能布局、仓库动态分区、规划机器人搬运路线. 李亚芳^[4]和余崇贵^[5]通过简单机器学习算法挖掘历史订单, 进行货位分配. 李东^[6]利用数据挖掘技术对仓库内的时间序列样本进行降噪处理, 识别出仓库温度样本中的异常点数据. 可以看出, 目前大数据技术在仓储中的应用主要集中在数据挖掘方面, 通过挖掘出的信息做仓储分区、货位分配等. 而对于数据预处理, 利用现有数据对未来数据变化进行预测方面, 存在明显不足.

关于货位分配和作业调度, Meneghetti A 等^[7]考虑了起重机每单位移动时产生的能源消耗, 设计了货架分层方案. 魏林^[8]在平衡堆垛机作业均衡的情况下, 使用 ABC 分类法优化货位分区. 王波等^[9]以作业时间最短为目标, 采用带有精英策略的遗传算法, 实现算法设计的多样性. Ghomri L 等^[10]针对流动式货架的随机存储策略, 建立了平均行程时间模型, 通过仿真验证了模型的正确性. 刘恺文等^[11]针对带有截止时间约束的自动化立体仓库在随机存储策略下, 以调度中堆垛机能量消耗最少为目标. 黄燕红^[12]按照概率中权重的思想, 建立出入库订单调度模型. 可以看出, 现有研究中主

要是货位分配和作业调度的单独优化, 对二者集成优化的研究甚少. 现有的文献在货位分配时对均衡设备负载, 保持货架稳定性方面均作了较好优化, 但上述研究与客户订单内容的联系度不高, 难以充分发挥密集仓储系统的优点. 在系统调度时没有结合升降机和穿梭车的实际作业情况, 调度多为随机调度. 针对以上问题, 孔民警^[13]进行了优化, 在建立模型时考虑了子母穿梭车作业的实际情况. 但他仅考虑了母车单层作业的情况, 同时, 假设了堆垛机和穿梭车均为匀速运动.

为了提高子母穿梭车式密集存储系统的进出库调度效率, 本文利用大数据技术对数据进行预处理和预测, 着重考虑客户信息对货品出入库效率的影响, 在均衡穿梭车负荷的同时, 使得出入库频率较高的货物能够更加快速的执行存取作业, 以提高系统进出库效率. 同时, 由于系统存取作业行程时间与升降机和子母穿梭车是否达到最大速度密切相关, 而现有研究中假设升降机和穿梭车均为匀速运动, 与实际偏差较大(最大偏差为 18%~23%). 本文充分考虑了穿梭车和升降机的加(减)速度特性, 根据子母穿梭车的实际运动规律, 建立偏差小、性能良好的进出库作业调度模型, 并设计相应算法求解. 通过开发智能仓储系统, 实现大数据智能分析, 货位分配与作业实时调度, 实现科学的仓储管理.

1 基于大数据技术的仓储数据处理

数据的处理主要是对数据进行清洗、抽取、合并、计算分组等操作. 本文采用 Pandas 数据分析库, 长短期记忆人工神经网络对数据进行分析 and 预测. 以某 10 所商店 2017 年全年商品日销售情况为例进行说明.

1.1 数据导入及清洗

读取 csv 文件中的销售数据, 使用 info 函数实现对读取数据的初步统计, 结果如图 1 所示, 共获取到 913 000 条数据.

```
RangeIndex:913000 entries,0 to 912999
Data columns (total 4 columns):
date      913000 non-null datetime64[ns]
store     913000 non-null int64
item      913000 non-null int64
sales     913000 non-null int64
dtypes:datetime64[ns](1),int64(3)
```

图 1 读取结果

汇总 10 所商店 2017 年日销售额情况,绘制得到其 2017 年日销售量变化图,如图 2 所示。

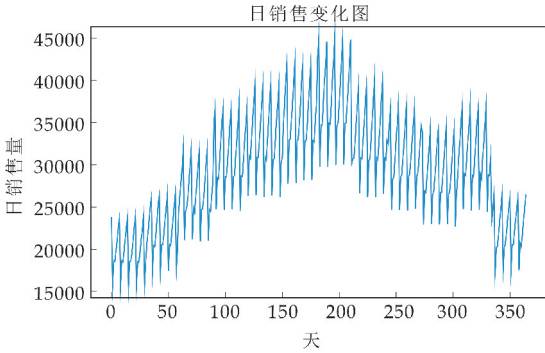


图 2 2017 年日销售量变化图

1.2 数据预测

采用 Keras 框架搭建长短期记忆循环网络.由图 2 可知,2017 年日销售量呈现季节性变化,在 6—7 月时其销售量达到顶峰.因此令输入节点数为 1,即以天为单位进行模型训练,最大化消除季节性的影响.同理,输出层节点数也为 1.

在神经网络中,确定合适的隐含层节点数才能保证网络良好的运行性能.本文首先用公式(1)估算隐含层节点数的初始值(n 为输入层节点数, m 为输出层节点数, a 为 1~10 之间的整数),运用试凑法确定最优隐含层节点数,最终确定的隐含层节点数为 5.

$$j = \sqrt{(m + n)} + a \tag{1}$$

将销售数据输入到 LSTM 网络中,经过训练得到图 3 所示的损失值的训练变化图.从图 3 可以看出,损失值即模型的输出值与真实值之间的相对差值百分比趋向于 0.02,并逐渐趋于稳定,误差在可接受的范围之内,故模型得到了较好的训练效果。

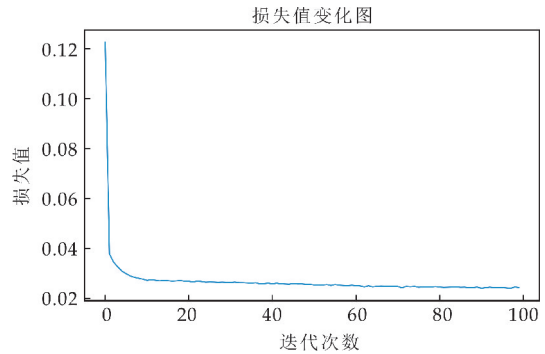


图 3 训练损失值变化情况

用 2017 年后 37% 的销售数据对训练好的模型进行测试.其测试结果与真实销售数据结果的比较如图 4 所示.由图 4 可以看出,训练效果较符合真实的销售数据.中间时期的模型输出值较实际销售值差别较大,这是因为由于受季节因素的影响,某个时间段内销售量会有一定波动。

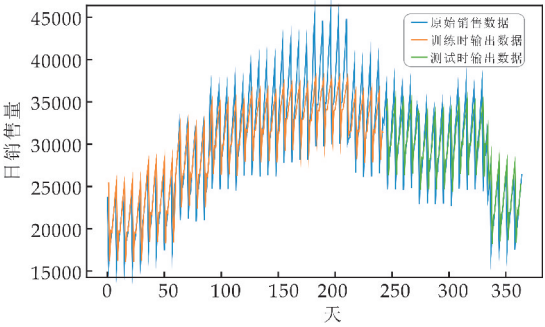


图 4 训练与测试结果

2 储位分配与作业调度集成优化

2.1 储位分配

2.1.1 存储策略分析

由于 SCWS 适合存储大批量少品种的货物,且不同层的子母穿梭车可并行独立作业.因此,相较于其他三种常见存储方式,分类存储策略更为适用^[14].但传统分类存储策略对于客户订单信息关注不多,一般只根据单一要素进行分类(如商品出入库频率)^[15],易导致低层子母穿梭车的工作负荷大,而高层子母穿梭车长时间处于闲置状态.因此,本文考虑客户订单信息,以 EIQ 分析法为基础.又由于系统主要存放的为轻型货物,且重量分布均匀,因此只需根据周转率对货架进行分区,如图 5 所示.货位的出入库效率通过计算每个货位中货物的平均出入库时间得出,出入库效率越高的货位,货物出入库时间越短.又货架中每列货物均相同,故只需计算每个货列口货位出入库的平均时间。

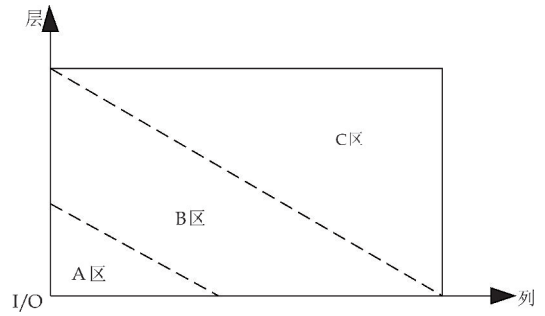


图 5 以周转率因素为主的货架分区

2.1.2 货列口货位作业效率模型

设入库货位的坐标为 (x_i, y_i) , 出库货位的坐标为 (x_j, y_j) 升降机的起始位置与任务结束位置均位于 I/O 站台, 子母穿梭车的起始位置与结束位置位于层 I/O 点, 令升降机完成作业的时间为 T_y , 子母穿梭车完成作业的时间为 T_x . 由于设备作业时间上的重叠, 因此货物进行一次出库或入库操作时, 其出库或入库时间为升降机和子母穿梭车完成作业时两者时间的最大值, 即 $\max(T_y, T_x)$.

(1) 入库作业时间模型

在入库作业过程中升降机经历两次定位时间 t_{sf} , 一次交互时间 t_s ; 母车经历两次定位时间 t_{cf} , 两次装(卸)子车时间 t_{cr} ; 子车经历两次定位时间 t_{zf} 、一次装(卸)货物时间 t_{cr} , 入库作业总行程时间如式(2)所示. 其中, t_i^h 为升降机运行至入库货物所在层的时间, t_i^l 为母车运行至 i 货物列口的时间, t_i^w 为子车运行至 i 货物所在货位的时间, h 为每层的高度, V_s 为升降机的最大速度, a_s 为加(减)速度, l 为每个货格的长度, V_c 为母车的最大速度, a_c 为母车的加(减)速度, w 为货格的宽度, V_z 为子车的运行速度.

$$T_i^s = t_i^h + t_{sf} + t_{sr} +$$

$$\max \left\{ \begin{aligned} &t_i^h + t_{sf} \\ &2 * (t_i^l + t_{cf} + t_{cr} + t_i^w + t_{zf}) + t_{cr} \end{aligned} \right. \quad (2)$$

$$t_i^h = \begin{cases} 2\sqrt{\frac{y_i * h}{a_s}} & y_i < \frac{v_s^2}{a_s * h} \\ \frac{y_i * h}{v_s} + \frac{v_s}{a_s} & y_i \geq \frac{v_s^2}{a_s * h} \end{cases} \quad (3)$$

$$t_i^l = \begin{cases} 2\sqrt{\frac{|x_i| * l}{a_c}} & |x_i| < \frac{v_c^2}{a_c * l} \\ \frac{|x_i| * l}{v_c} + \frac{v_c}{a_c} & |x_i| \geq \frac{v_c^2}{a_c * l} \end{cases} \quad (4)$$

$$t_i^w = \frac{z_i * w}{v_z} \quad (5)$$

(2) 出库作业时间模型

出库作业总行程时间如下:

$$T_j^s = \max \left\{ \begin{aligned} &t_j^h + t_{sf} \\ &2(t_{cf} + t_j^l + t_{cr} + t_j^w + t_{zf}) + t_{cr} \end{aligned} \right. + t_j^h + t_{sf} + t_{sr} \quad (6)$$

2.2 作业调度

当系统完成储位分配的基础工作后, 则可开始进行仓内的调度作业, 使升降机和子母穿梭车配合完成订单任务的总作业行程时间最短. 子母穿梭车式密集存储系统的作业方式主要分为单一作业和复合作业两种, 本文以复合作业为例进行说明.

2.2.1 复合作业方式

当仓储系统接收到 N 项任务的批订单时, 其中 $N1$ 项是入库作业、 $N2$ 项为出库作业. 为整体提高作业效率, 系统将为入库作业匹配出库作业, 即在一次作业中, 仓储系统先执行一个货物的入库作业, 再执行另一货物的出库作业, 如此循环直到订单中的任务全部完成.

为使得所有订单任务均以任务对形式进行作业, 因此当出现出入库作业数不对等时, 则补充 $|N1 - N2|$ 个虚拟出(入)库点, 其货位坐标为 $(0, 0, 0)$, 等效于对未进行配对的出(入)库任务执行单一作业方式.

在复合作业方式中, 入库任务的顺序按照先到先服务原则依次作业, 即入库顺序已知, 但与之配对的出库任务顺序未知. 对系统复合作业的出入库任务进行合理的排序配对, 将会大幅度的缩短复合作业总时间. 因此, 优化子母穿梭车式密集存储系统中复合作业的调度路径, 选择总时间最少的调度路径进行出入库配对, 将能够很大程度地提高仓储系统的作业效率, 复合作业方式如图 6 所示.

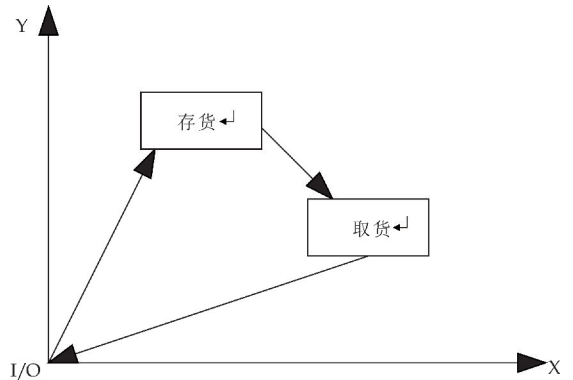


图 6 复合作业

2.2.2 建立系统作业行程时间模型

(1) 出入库货物处于同一层

首先由升降机在 I/O 点将待入库货物载入并运送至 y_i 层 I/O 点, 然后通过该层子母穿梭车的接驳将货物运送至入库货列口, 母车释放子车, 由子车将货物存放至最终的入库货位 (x_i, y_i, z_i) 点, 完成入库作业. 接着, 子车返回并搭载货列口的母车, 通过横向轨道, 母车行驶至出库货列口并释放子车, 子车行驶至出库货位 (x_j, y_j, z_j) 点进行取货, 完成后返回货列口并搭载母车, 最后通过子母穿梭车与升降机的交互, 将待出库货物转移至升降机输送到 I/O 站台, 如图 7 所示.

其作业行程时间为:

$$T_{ij}^s = 2(t_i^h + t_{sf} + t_{sr}) + t_i^l + 3t_{cf} + rt_{cr} + 2(t_i^w + 2t_{zf} + t_{cr}) + t_{ij}^s \quad (7)$$

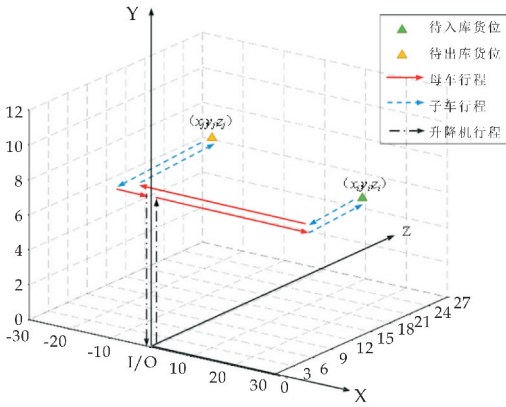


图 7 $y_i = y_j$ 情况下的作业示意图

t_{ij}^s 为母车从 i 货列口开始运行直到子车取完 j 货物并将其运送至层 I/O 点所花费的时间,按照母车在行驶过程中是否达到最大速度会产生两类行驶时间,故可用式(8)和(9)计算。

$$t_{ij1}^s = \begin{cases} 2\left(\sqrt{\frac{|x_j - x_i| * l}{a_c}} + \sqrt{\frac{|x_j| * l}{a_c}}\right) + 2\frac{z_j * w}{v_z}, & |x_j - x_i| < \frac{v_c^2}{a_c * l} \\ \frac{|x_j - x_i| * l}{V_c} + \frac{V_c}{a_c} + 2\sqrt{\frac{|x_j| * l}{a_c}} + 2\frac{z_j * w}{v_z}, & |x_j - x_i| \geq \frac{v_c^2}{a_c * l} \end{cases} \quad (8)$$

$$t_{ij2}^s = \begin{cases} 2\left(\sqrt{\frac{|x_j - x_i| * l}{a_c}}\right) + \frac{|x_j| * l}{a_c} + \frac{V_c}{a_c} + 2\frac{z_j * w}{v_z}, & |x_j - x_i| < \frac{v_c^2}{a_c * l} \\ \frac{|x_j - x_i| * l}{V_c} + 2\frac{V_c}{a_c} + \frac{|x_j| * l}{a_c} + 2\frac{z_j * w}{v_z}, & |x_j - x_i| \geq \frac{v_c^2}{a_c * l} \end{cases} \quad (9)$$

(2) 出入库货物不处于同一层

作业示意图见图 8 所示. 复合作业行程总时间为 T_{ij}^D , 子车运行至 j 货物货位的时间为 t_j^w , 可以分别用式(10)和(11)表示。

$$T_{ij}^D = \max \begin{cases} t_i^h + t_{j-i}^h + 2t_{sf} + t_{sr} \\ \max \left\{ 2(t_j^l + t_{cf} + t_{cr} + t_{zf} + t_j^w) \right. \\ \left. + t_{sr} \right\} \\ + t_{sr} + t_{sf} + t_j^h \\ t_i^h + t_{sf} + t_{sr} + 2(t_i^l + t_{cf} + t_{cr} + t_{zf} + t_i^w) \end{cases} \quad (10)$$

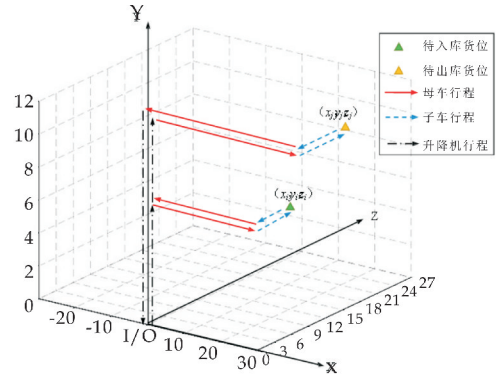


图 8 $y_i \neq y_j$ 情况下的出入库作业示意图

$$t_j^w = \frac{z_j * w}{v_z} \quad (11)$$

t_{j-i}^h 为升降机从 i 货物所在层到 j 货物所在层的时间; t_j^l 为母车从 j 货物所在货列口到该层 I/O 点的时间; t_j^h 为升降机从 j 货物所在层运行至 I/O 位置的时间, 分别用式(12)~(14)表示。

$$t_{j-i}^h = \begin{cases} 2\sqrt{\frac{|x_j - x_i| * h}{a_s}}, & |x_j - x_i| < \frac{v_s^2}{a_s * h} \\ \frac{|x_j - x_i| * h}{a_s} + \frac{v_s}{a_s}, & |x_j - x_i| \geq \frac{v_s^2}{a_s * h} \end{cases} \quad (12)$$

$$t_j^l = \begin{cases} 2\sqrt{\frac{|x_j| * l}{a_c}}, & x_j < \frac{v_c^2}{a_c * l} \\ \frac{|x_j| * l}{a_c} + \frac{v_c}{a_c}, & x_j \geq \frac{v_c^2}{a_c * l} \end{cases} \quad (13)$$

$$t_j^h = \begin{cases} 2\sqrt{\frac{|y_j| * l}{a_s}}, & y_j < \frac{v_s^2}{a_s * h} \\ \frac{|y_j| * l}{a_s} + \frac{v_s}{a_s}, & y_j \geq \frac{v_s^2}{a_s * h} \end{cases} \quad (14)$$

若订单任务中共有 n 个出入库作业对, 第 k ($k = 1, 2, \dots, n$) 个作业对的作业行程时间为 T_{uk} , 则系统执行此订单任务的复合作业总时间 T_F 为:

$$T_F = \sum_{k=1}^n T_{uk} \quad (15)$$

$$s. t. T_{uk} = \begin{cases} T_{ij}^S, & y_i = y_j \\ T_{ij}^D, & y_i \neq y_j \end{cases} \quad (16)$$

2.2.3 算法描述

本文结合粒子群算法(Particle Swarm optimization, PSO)、蚁群算法与遗传算法各自的优点, 设计混合粒子群算法 Hybrid Particle Swarm Optimization, HPSO)对 SCWS 的调度路径优化问题进行求解, 算法流程图如图 9 所示. HPSO 相较于 PSO 增加了初始化蚁群参数, 将“粒子”特性赋予蚂蚁, 以蚁群算法得到的最优路径作为粒子适应度值, 并融入遗传算法中的交叉变异操作, 解决了

PSO 容易陷入局部最优的问题。

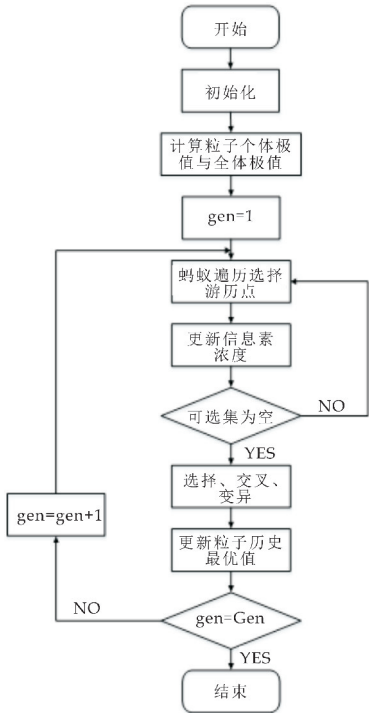


图 9 算法流程图

3 实验仿真分析

本文以某医药物流配送中心为例,由于业务扩张和对仓库作业效率的更高要求,需新建 SCWS 对药品进行出入库作业。

首先对其一个月内的所有货品订单数据(共计 629 种货品)进行 EIQ 分析,得到的 EIQ 分析结果如表 1(部分)所示. 采用模糊 C—均值聚类(Fuzzy C-means,FCM)算法将货品分为 A、B、C 三类. 图 10、11 分别表示聚类 and 各类别比例的结果. 629 种货品被划分成三类,其中 A 类 113 种,B 类 321 种, C 类 195 种。

确定了货物的分类以及各类货物所需货位数后,结合货位的出入库效率,得到储位分区方案,如图 12 所示。

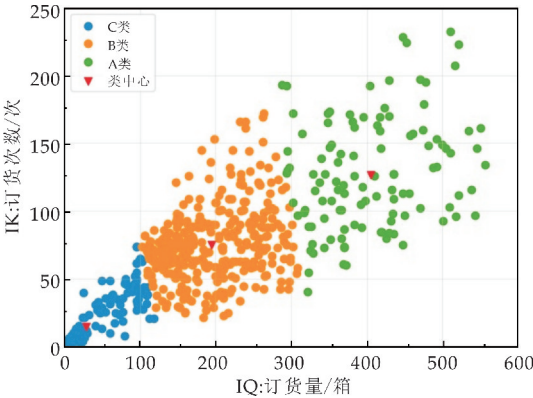


图 10 聚类结果

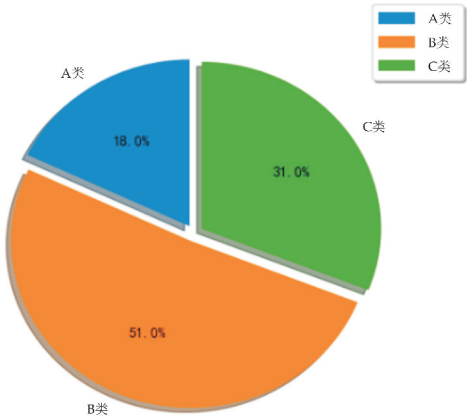


图 11 ABC 比例结果

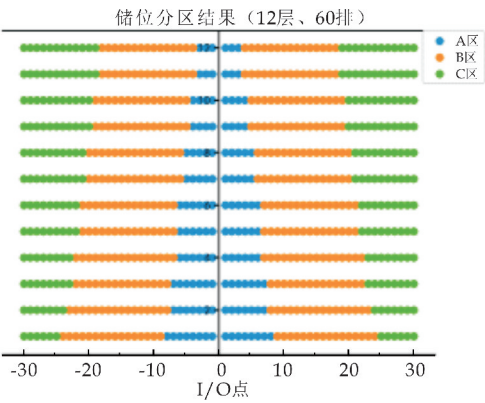


图 12 储位分区结果

表 1 订单数据 EIQ 分析表

编号	商品编号	商品名称	IQ 订货量/箱	IK 订货次数/次	最大在库量/箱
1	CAD026G	猴耳环消炎片	211	23	599
.....					
628	CAK004G	枫蓼肠胃康片	448	228	734
629	SPH577	复方芙蓉泡腾	511	232	854

分别对小批量作业(25 任务对)和大批量作业(50 任务对),在复合作业模式下,进行数值实验仿真. 分别采用 PSO 以及 HPSO 算法求解,得到作业顺序及总作业行程时间. 算法收敛图如图 13、14 所示. 从收敛曲线可以看出,在不同作业规模下, PSO 算法虽然收敛的较为迅速,但很快便陷入局部最优中;HPSO 算法收敛较快,且在初期求解效率较高,能够不断搜寻新解,同时,在交叉变异策略下,算法不断进行全局寻优,求解精度较高。

将 PSO 与 HPSO 算法分别运行 100 次,计算其作业行程时间各项指标,统计在表 2 中. 可以看出,在不同作业规模下,虽然 HPSO 比 PSO 的计算时间更长,但算法鲁棒性和优化效率较 PSO 有着明显的优势,同时,算法优化效率随着作业规模的增多而得到提高。

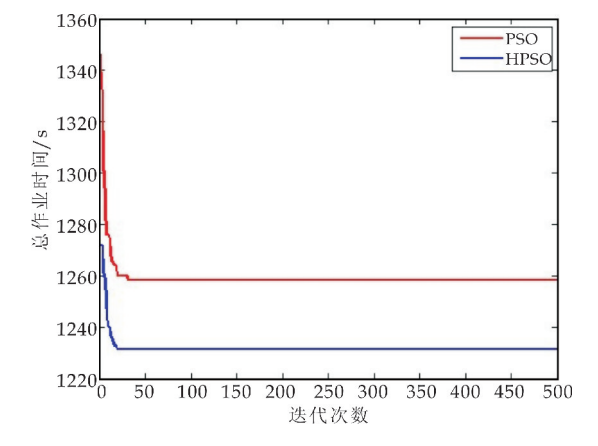


图 13 25 对任务对复合作业收敛效果图

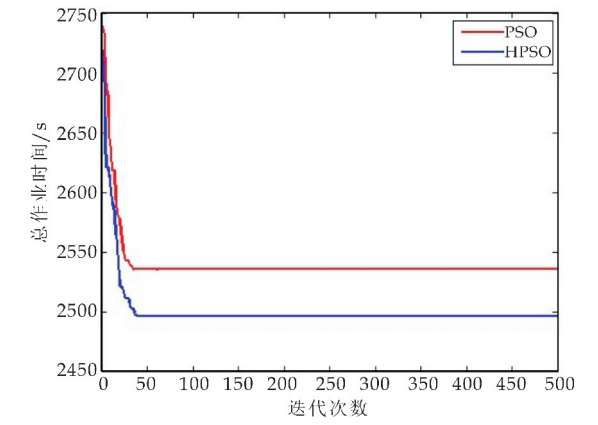


图 14 50 对任务对复合作业收敛效果图

表 2 PSO 和 HPSO 在不同规模问题下 的复合作业结果					
作业规模 (任务对)	算法	作业时间 均值/s	平均偏差 /s	平均优化 效率/%	平均计算 时间/s
25	PSO	1 267.9	6.5	10.1	0.7
	HPSO	1 229.1	2.1	15.1	39.4
50	PSO	2 539.1	8.9	9.3	2.6
	HPSO	2 508.1	3.5	16.7	126.8

4 智能仓储系统设计与实现

为实现系统实时调度,本节设计了基于 PyQt5 技术的智能仓储系统,构建平台体系框架,实现仓储大数据智能分析和动态展示,实现科学的仓储管理和决策优化.系统框架如图 15 所示.

该系统除了拥有常见仓储管理系统的功能外,还实现了货位分配、联合调度等功能.当有一批货物进入仓库后,点击储区分配按钮,系统便可自动为其分配好储位,如图 16 所示.当系统接收到出入库订单指令后,点击调度管理模块中的联合调度管理即可得到最优出入库作业顺序,如图 17 所示.

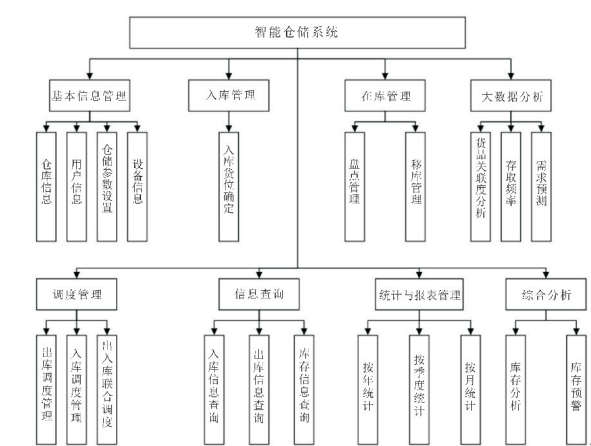


图 15 系统功能结构图

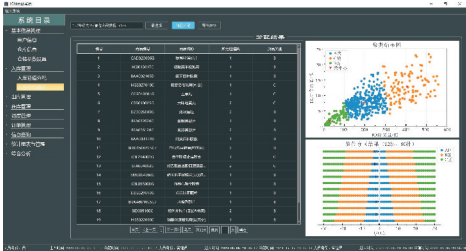


图 16 储区分配结果界面

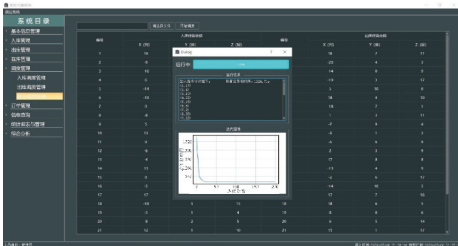


图 17 联合调度结果界面

5 结论

SCWS 涉及升降机与母车、子车协调配合作业的问题,仓储系统调度难度大,建立与实际作业情况偏差小的实用作业调度模型是研究的关键.面对仓储系统所处的大数据环境,有效的处理数据、挖掘数据,能够更好地帮助仓储优化,提高决策准确度.

本文从数据处理、储位分配与作业调度、系统设计三方面进行详细分析,提出了基于 Pandas 库和长短期记忆人工神经网络技术的大数据处理方法,根据数据处理和货位分配环节得到的货品信息和客户信息等,获取升降机和子母穿梭车的实际运动规律,据此建立偏差小、性能良好的进出库作业调度模型,并设计混合粒子群算法对模型求解.在对不同订单规模 SCWS 计算时,混合粒子群算法避免了基本粒子群算法容易陷入局部最优的情况,

(下转第 171 页)



* 文章编号:2096-398X(2021)01-0166-06

微电网储能电池寿命衰减模型研究

陈景文, 周光荣, 莫瑞瑞

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 储能电池在微电网系统运行中放电倍率具有随机性导致其寿命难以准确预估. 针对微电网运行场景下蓄电池的寿命预测问题, 提出了一种用于微电网储能电池寿命估算的衰减模型. 将放电倍率对储能的影响折合在储能荷电状态和放电深度中, 考虑日历衰减、循环衰减的综合作用和固体电解质界面膜形成机理, 获得更能真实反映微电网储能电池寿命衰减特性的模型. 不同运行条件下电池的循环测试和模型对衰减数据的拟合实验验证了该模型的预估精度和适用性.

关键词: 微电网储能; 电池老化; 寿命估算; 固体电解质界面膜

中图分类号: TM912.1 **文献标志码:** A

Research on battery life decay model for microgrid energy storage

CHEN Jing-wen, ZHOU Guang-rong, MO Rui-rui

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

Abstract: The discharge rate of the energy storage battery in the operation of the microgrid system is random, which makes it difficult to accurately predict its life. Aiming at the problem of battery life prediction in microgrid operation scenarios, a degradation model for life estimation of microgrid energy storage batteries is proposed. In the paper, the effect of discharge rate on energy storage is equivalent to state of charge and depth of discharge of energy storage, and the combined effects of calendar decay, cyclic decay and solid electrolyte interface film formation mechanism are considered to obtain a more realistic reflection of the life degradation characteristics of the microgrid energy storage battery. The cycle test of the battery under different operating conditions and the fitting experiment of the model to the attenuation data verify the prediction accuracy and applicability of the model.

Key words: microgrid energy storage; battery aging; lifetime estimation; solid electrolyte interface film

0 引言

以电池储能为主的储能系统是保证微电网稳定运行、推动可再生能源微电网技术广泛应用的关键技术手段^[1,2]. 电池储能系统运行规划的关键因

素之一是基于电池寿命的运营成本研究^[3]. 储能电池工作在不断变化的运行条件(温度、放电深度、放电倍率)下, 电池能量损失严重、利用率低、寿命急剧衰减, 使得电池往往在其使用寿命结束前就已失效^[4]. 因此基于电池寿命衰减的数学建模对于考虑

* 收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 西安市科技计划项目(2020KJRC003)

作者简介: 陈景文(1978—), 男, 内蒙古赤峰人, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 微电网技术及应用

更符合实际的储能运行成本至关重要。

电池衰减模型可分为机理模型和经验模型。机理衰减研究^[5-7]多考虑电池详细的衰减机理,实现较为复杂,因此经验模型更适用于电池的寿命预估研究^[8-14]。文献[8]基于充电/放电循环次数的模型估计电池寿命;文献[9]考虑了放电深度对电池寿命的影响;文献[10]归纳基于交换功率的电池寿命模型。

单因素模型较为简单,实际应用中会产生较大误差^[8-10]。较为主流的是考虑多影响因素的电池衰减建模^[11-13]。文献[11]建立了多因素聚合的累计电量寿命模型以延长电池储能系统使用寿命,反映放电倍率、循环次数和温度等因素对电池老化的影响;文献[12]通过筛选出影响容量衰减速率的四种主要应力,根据电池老化机理,提出 Arrhenius 形式的经验模型,有助于理解不同应力对电池老化的影响;文献[13]提出一种考虑电池荷电状态使用区间和充电倍率的锂离子电池使用方法。

上述多因素衰减模型多是基于或包含放电倍率而建立的,可在模型所述的运行条件下对电池寿命的衰减预估实现一定的准确度,但是以储能为控制核心的微电网在工作过程中为达到稳定运行效果,放电倍率具有较强的随机性,以该影响因素建立的寿命模型将不适合微电网系统分析研究。

基于此,文章提出一种用于储能电池寿命估算的衰减模型。对储能电池寿命特性进行分析,确定影响电池寿命的主要因素,在此基础上建立电池日历、老化模型再结合衰减特性和 SEI 形成建模完善模型。该模型可根据电池的运行情况如温度、放电深度、荷电状态和运行时间对电池寿命损失进行评估。电池循环测试和与现有模型的对比实验验证了模型的有效性和适用性。

1 储能电池寿命特性

微电网中储能电池在其使用过程中不可避免的会发生容量、功率衰减,内阻增加,进而导致电池寿命的衰减,其中影响电池寿命因素较多,包括充放电倍率、放电深度、温度、充放电截止电压等^[14]。为更准确的把握储能容量和电池模型,需要对电池寿命衰减特性进行分析。

1.1 温度对储能电池寿命的影响

温度对储能电池容量即寿命的衰减贡献较大,经典的 Arrhenius 方程常用于温度影响因素对电池容量衰减过程的定量描述:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{1}$$

式(1)中: k 为化学反应的速率,此处可表示为容量衰减率; A 为指前因子; E_a 为活化能,单位 J/mol; R

为摩尔气体常数,其值为 8.314; T 为绝对温度,单位 K。

由式(1)可以得到,电池温度的高、低都会很大程度上加快电池容量衰减。图 1 为某型号锂电池的温度与放电容量的关系曲线,其中电池标称电压 3.2 V,容量 2.23 Ah,在电流为 1 A 条件下进行放电测试。

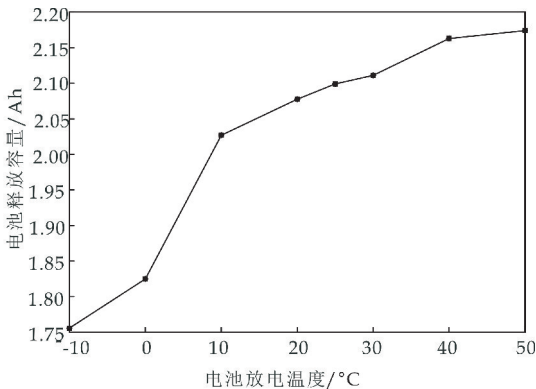


图 1 温度对电池放电容量的影响

由图 1 可知,温度对锂离子电池容量的影响程度较为显著,在温度较低时电池释放容量相对较少,随着温度提高电池释放的容量逐渐增加。一般认为,20 °C~40 °C 是电池工作特性发挥较好的温度区间。

1.2 放电倍率对储能电池寿命的影响

电池的放电倍率(C)是指电池在规定的时间内放出其额定容量所输出的电流值,是储能电池循环过程中重要的影响因素,其作为一种电应力对电池寿命衰减具有加速作用。图 2 为某型号锂电池放电倍率与放电容量的实验关系曲线,电压 3.2 V,电池容量 1.1 Ah,放电温度 25 °C。由图 2 可知随着放电倍率的不断增大,加快电池容量的衰减,随着充放电次数的增加电池容量逐渐降低,直至达到完全衰减。但是实际的微电网中储能放电倍率受系统运行影响具有较强的随机性,使得利用其预测电池寿命较为困难,因此文章将放电倍率对储能的影响折合在储能荷电状态和放电深度之中,以实现对电池寿命的预估。

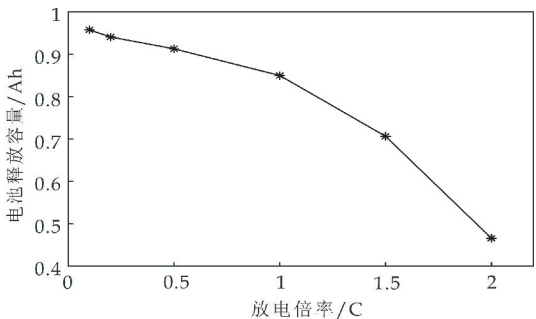
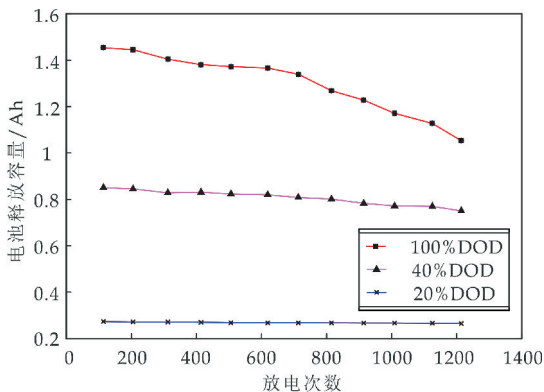


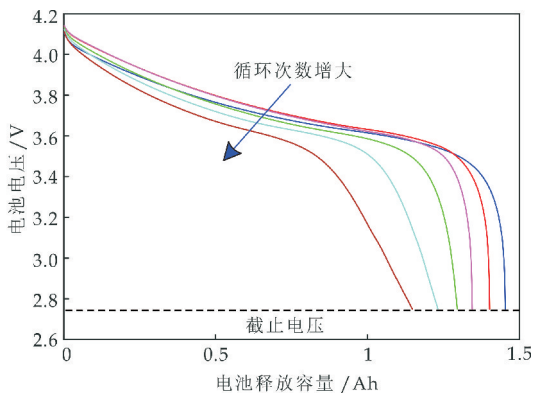
图 2 放电倍率与放电容量的关系

1.3 放电深度对储能电池寿命的影响

放电深度(DOD)表示电池放电容量与额定容量的比值(百分比),较小的 DOD 可有效延长电池的寿命.图 3 为 DOD 对电池寿命影响实验结果,其中电池电压 4.2 V,容量 1.5 Ah,温度 25 °C.



(a) 不同 DOD 条件下的放电曲线



(b) DOD 为 100% 时电池衰减曲线

图 3 DOD 对电池寿命的影响实验结果

由图 3 可以看到,不同 DOD 下电池容量衰减的速率明显不同,当电池以 100% DOD 放电时,电池衰减速率将达到最大,在放电深度不变时,随着循环放电的进行,电池容量将会逐步降低。

2 电池寿命衰减建模

电池的寿命衰减不仅取决于外部应力因素,如放电深度、荷电状态和温度等,还取决于其当前的寿命状态.因此,电池衰减是时间和应力循环的非线性过程,电池寿命的损失是所有日历和循环累积的结果.基于上述因素考虑电池老化和 SEI 机理建立电池寿命衰减模型。

2.1 电池日历和循环老化模型

电池老化包括日历老化和循环老化^[15].其中日历老化反映了电池随时间 t 的衰减

$$\xi_{\text{cal}} = \mu_t(\bar{T}, \bar{\sigma}, t) \quad (2)$$

式(2)中: ξ_{cal} 为日历寿命损失; $\bar{\sigma}$ 和 \bar{T} 分别为电池 SOC 和电池温度的平均值。

循环老化是电池循环时损失的寿命,可用式

(3)表示:

$$\xi_{\text{cyc}} = \sum_i^N n_i \mu_c(T_i, \sigma_i, \delta_i) \quad (3)$$

式(3)中: ξ_{cyc} 为循环寿命损失; N 为循环次数, n_i 为结合循环计数法所得的周期; δ_i 为放电深度。

电池老化表示 T, σ, δ, t 的函数:

$$Q_{\text{loss}}(T, \sigma, \delta, t) = \mu_t(\bar{T}, \bar{\sigma}, t) + \sum_i^N n_i \mu_c(T_i, \sigma_i, \delta_i) \quad (4)$$

当 $N=0$ 时,即电池未运行时,电池老化仅包括日历老化, Q_{loss} 可以改写成单位时间衰减的寿命线性表达:

$$Q_{\text{loss, cal}} = t \mu_t(\bar{T}, \bar{\sigma}, 1) = t Q_{\text{cal, t}} \quad (5)$$

当电池运行由相同 DOD 和平均 SOC 的循环组成时,可将老化模型转换为函数:

$$Q_{\text{loss, cyc}}(T, \sigma, \delta, t, N) = N(\mu_t(T, \sigma, t) + \mu_c(T, \sigma, \delta)) \quad (6)$$

当所有循环相同时,单个周期的平均温度和 SOC 与整个运行相同,即 $\bar{T}=T, \bar{\sigma}=\sigma$,式(6)可以简化为:

$$Q_{\text{loss, cyc}}(T, \sigma, \delta, t, N) = N Q_{\text{loss, cyc}}(T, \sigma, \delta, t, 1) \quad (7)$$

式(7)中: $N Q_{\text{loss, cyc}}(t, \delta, \sigma, T_b, 1)$ 记为 $Q_{\text{loss, 1}}$,表示一次循环中得到寿命损失。

2.2 SEI 的形成建模

日历和循环老化模型表明,只要运行条件(温度、SOC、DOD)相同,电池寿命衰减速率就相同,但相对于循环次数,储能电池的衰减速率并不是线性过程,如图 4 所示.将实际的每周期衰减率(dL_b/dN)表示为 L_b 和一个周期内的线性衰减率的函数:

$$\frac{dL_b}{dN} = S_{L_b}^{\text{cyc}}(L_b, Q_{\text{loss, cyc}}) \quad (8)$$

式(8)中: L_b 为电池当前的寿命状态,通过电池损失的容量与额定容量的比值来实现归一化,即当 $L_b=0$ 表示新电池;电池寿命终止通常定义为电池仅提供其额定最大容量的 80% 的点,即 $L_b=0.2$ 。

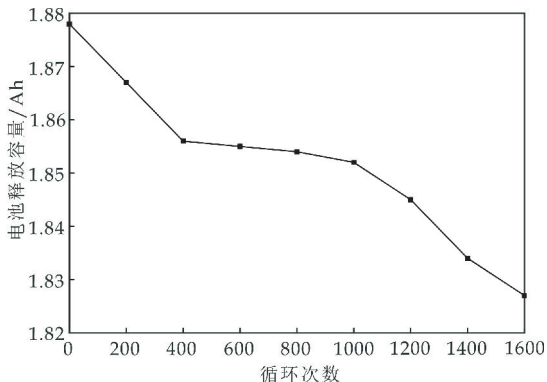


图 4 电池衰减行为曲线

由于衰减率与电池中剩余的活性锂离子数成正比,可用下面的公式表示:

$$S_L^{\text{cyc}}(L_b, Q_{\text{loss, cyc}}) = (1 - L_b) Q_{\text{loss, cyc}}(T, \sigma, \delta, t, 1) \quad (9)$$

将式(7)和式(8)合并,并对于 L_b 积分,可得电池寿命:

$$L_b = 1 - e^{-\sum N Q_{\text{loss, cyc}}(T, \sigma, \delta, t, 1)} = 1 - e^{-Q_{\text{loss}}} \quad (10)$$

电池寿命在早期快速衰减的特性可能是由各种机制引起的,但主要原因与固体电解质界面膜的形成有关.当新电池开始工作时,会消耗一定量的活性正离子来形成这种薄膜^[16].当形成稳定的薄膜时,形成该薄膜的速率将会降低.所以电池活性材料的某一部分在瞬态阶段被消耗以形成此薄膜.形成速率与已形成的薄膜成反比,并且当形成稳定的膜时(稳态阶段)停止.

设 ρ_s 为 SEI 膜形成期间不可逆地消耗的电荷容量的一部分.其余部分以与电池寿命成比例的速率衰减($1-\rho_s$).由此式(10)进一步改写成:

$$L_b = 1 - \rho_s e^{-Q_s} - (1 - \rho_s) e^{-Q_{\text{loss}}} \quad (11)$$

式(11)中: ρ_s 的值范围为 3% 至 8%,假设 Q_s 与 Q_{loss} 成正比:

$$Q_s = \varphi_s Q_{\text{loss}} \quad (12)$$

代入式(11)得:

$$L_b = 1 - \rho_s e^{-\varphi_s Q_{\text{loss}}} - (1 - \rho_s) e^{-Q_{\text{loss}}} \quad (13)$$

式(13)所示 SEI 模型仅包括 SEI 形成阶段,未考虑极端条件下 SEI 的破裂情况,可通过控制运行条件如温度、电流等使之稳定而不出现 SEI 膜的破碎现象,并且该模型适用于 $L_b = 0$ 的新电池,用于评估整个电池寿命的规划研究.若要将公式应用于废旧电池,因为其 SEI 膜的形成阶段已结束,建模过程中应忽略,此时仅需获得当前的电池寿命 L_b' ,从而利用式(14)计算电池寿命.

$$L_b = 1 - (1 - L_b') e^{-Q_{\text{loss}}} \quad (14)$$

2.3 模型评估和参数

对方程式(13)进行重写,以将薄膜模型应用于循环寿命衰减:

$$L_b = 1 - \rho_s e^{-N \varphi_s Q_{\text{loss, 1}}} - (1 - \rho_s) e^{-Q_{\text{loss, 1}}} \quad (15)$$

使用拟合算法将等式(15)中的 ρ_s , φ_s 和 $Q_{\text{loss, 1}}$ 的值拟合到实验性衰减数据,如图 5 所示.从而得到 SEI 模型参数 $\rho_s = 0.05$, $\varphi_s = 100$.

式(15)求解需要首先确定 $Q_{\text{loss, 1}}$, 因此将式(2)、(3)中电池老化表示为由温度模型 $M(T)$ 、时间模型 $M(t)$ 、DOD 模型 $M(\delta)$ 和 SOC 模型 $M(\sigma)$

等模型的组合,如式(16)所示:

$$\begin{aligned} \mu_c(T, \sigma, \delta) &= M(T)M(\sigma, \delta) \\ \mu_t(T, \sigma, \delta) &= M(T)M(\sigma, t) \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)中: $M(\sigma, \delta)$ 和 $M(\sigma, t)$ 是两因素混合模型,可由各单因素模型的乘积得到,则式(7)可改写为:

$$Q_{\text{loss, 1}} = M(T)[M(\delta) + M(t)]M(\sigma) \quad (17)$$

其中各单因素模型的具体表达式为:

$$\begin{aligned} M(T) &= e^{c_0(T - T_{\text{ref}})^{\frac{T_{\text{ref}}}{T}}} \\ M(\sigma) &= e^{c_1(\sigma - \sigma_{\text{ref}})} \\ M(t) &= c_2 t, M(\delta) = (c_3 \delta^4 + c_5)^{-1} \end{aligned} \quad (18)$$

式(18)中:温度模型基于 Arrhenius 公式的改进形式, c_0 为模型系数; T_{ref} 为参考温度,单位为 K, 值为 293K; SOC 模型为幂指数函数, c_1 为模型系数, σ_{ref} 为 SOC 参考值,值为 0.5;在消除了寿命依赖和其他因素之后,时间模型为时间的线性函数, c_2 为模型系数; DOD 模型为类似于二次模型的改进形式, c_3 、 c_4 、 c_5 为模型系数.利用电池衰减数据可计算各模型参数.

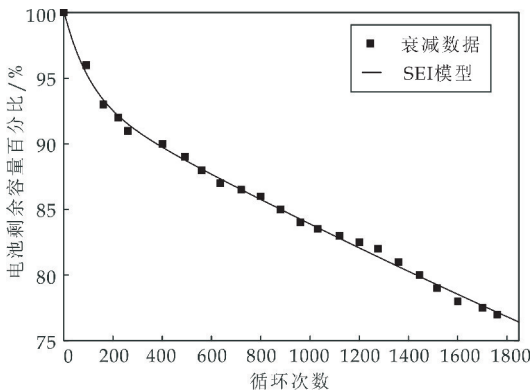


图 5 衰减数据和 SEI 模型的拟合

3 模型验证

由上文所得为电池在不同 T 、DOD 以及 SOC 条件下的循环寿命模型,利用电池制造商提供的衰减数据(Sony/Murata US26650FTC1 26650 磷酸铁锂/石墨(LFP/C)电池,标称容量为 2.85 Ah 电压 3.2 V)可得式(18)所示的电池单因素模型的各项系数为: $c_0 = 0.08$, $c_1 = 1.02$, $c_2 = 3.2 \times 10^{-10}$, c_3 、 c_4 、 c_5 的值分别为 1.4×10^5 、 -0.5 、 -1.23×10^5 .

利用上述模型参数对不同运行条件下的寿命(容量)衰减进行研究,采用来自 A123 系统的商用 26650 圆柱形 LFP/C 电池,标称电压 3.2 V,额定容量为 2.2 Ah.循环测试剩余容量与循环次数的实验数据及其模型拟合如图 6 所示.

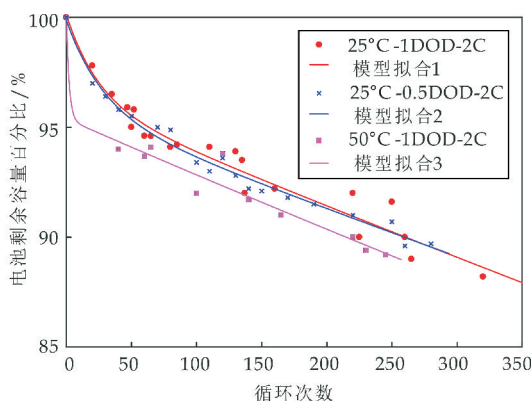


图 6 不同运行条件下的循环测试与模型拟合

由图 6 可知,实线部分为各测试数据的模型拟合,以温度为 25℃、100%DOD、2C 放电倍率情况下得衰减测试为例,验证模型的拟合程度和对电池容量衰减的预估精度.其中,模型对测试数据的拟合程度用相关系数 R^2 表示,其值控制在 0~1 之间确保模型对数据不会出现过拟合或欠拟合得情况,得到 R^2 分别为 0.998 0、0.99、0.992 0;循环 200 次时电池的容量剩余容量作为参考(即实验值)为 92.1%,模型预测值为 93.3%,进而可得预测误差为 1.3%.

为验证模型的适用性,将提出的寿命衰减模型和现有模型进行对比分析.图 7 为提出的模型和现有锂电池寿命衰减模型对比,其中,对比的寿命衰减模型为基于 Ah 吞吐量模型的改进形式($Q_{\text{fade}} = A \exp(B + Cx) / RT) \cdot \sqrt{N \cdot DOD \cdot Q_E}$), x 为放电倍率, Q_E 为额定容量,A、B、C 为系数).由图 7 可知,该模型模型整体满足现有锂电池寿命衰减趋势,目前锂电池寿命衰减研究也大多将电池放电倍率考虑在内,出现分区间模型,相比而言,建立的寿命模型和目前衰减模型相比,除在起始阶段有较小偏差外,整体契合度较好.

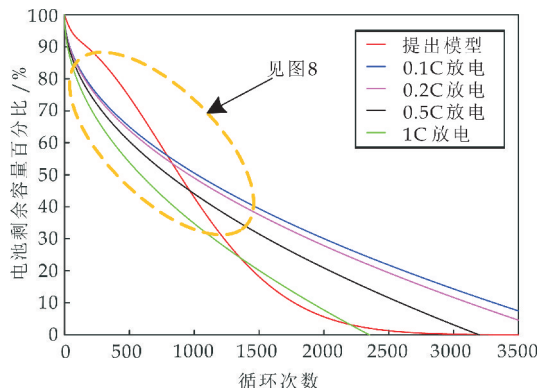


图 7 锂离子电池寿命模型对比

进一步,本文将锂电池前 600 次循环和美国国家航天局(NASA)的锂电池测试数据(采用商用的 18650 LFP/C 锂离子电池,额定容量为 2 Ah; NASA 埃姆斯中心开展的较长时间加速寿命实验中 B18 号电池的衰减数据进行对比,如图 8 所示.其中,从衰减测试数据拟合的拟合曲线($R^2 = 0.999 2$)和本文提出模型提供的衰减曲线($R^2 = 0.999 4$)具有较好的一致性.

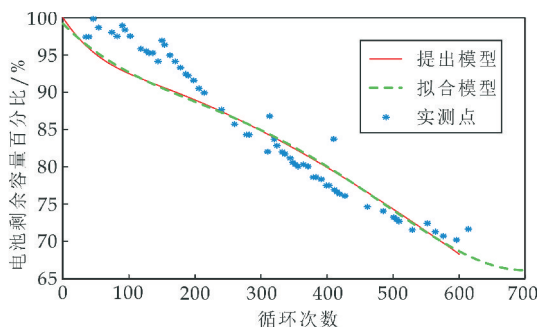


图 8 提出的模型和 NASA 锂电池测试数据对比

在摒弃放电倍率对储能电池寿命影响建立了电池寿命衰减模型,根据不同的电池测试数据调整模型的参数,适用于其他电池储能系统,可较好的反映微电网中电池寿命衰减的实际情况,准确的预测储能电池的寿命.

4 结论

针对现有的电池寿命模型考虑放电倍率而不适合微电网储能研究使用的问题,将放电倍率对储能的影响折合在储能荷电状态和放电深度中,并考虑电池老化作用和 SEI 机理提出了用于储能电池寿命估算的衰减模型.将提出的寿命模型和现有电池寿命模型进行对比测试分析,结果表明,提出的模型整体可以满足现有锂电池寿命衰减趋势,对衰减数据的拟合程度较好并且对电池容衰减的预估误差为 1.3%.实现了较高的预估精度.在摒弃放电倍率对储能电池寿命影响后模型可以较好的反映微电网中电池寿命衰减的实际情况,准确地预估储能电池的寿命.

参考文献

- [1] 刘畅,卓建坤,赵东明,等.利用储能系统实现可再生能源电网灵活安全运行的研究综述[J].中国电机工程学报,2020,40(1):1-18,369.
- [2] Masaud T M,El Saadany E F. Correlating optimal size, cycle life estimation, and technology selection of batteries: A two-stage approach for microgrid applications[J]. IEEE

Trans. Sustain. Energy, 2020, 11(3): 1 257-1 267.

[3] 李相俊, 马 锐, 王上行, 等. 考虑电池寿命的商业园区储能电站运行控制策略[J]. 高电压技术, 2020, 46(1): 62-70.

[4] 周天沛, 孙 伟. 微网中的蓄电池循环寿命均衡化管理[J]. 电网技术, 2017, 41(7): 2 237-2 246.

[5] Ma G, Cai Z, Xie P, et al. A bi-level capacity optimization of an isolated microgrid with load demand management considering load and renewable generation uncertainties[J]. IEEE Access, 2019, 7: 83 074-83 087.

[6] Laresgoiti I, Kåbitz S, Ecker M, et al. Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture[J]. J. Power Sources, 2015, 300: 112-122.

[7] Kondo H, Sawada H, Okuda C. Influence of the active material on the electronic conductivity of the positive electrode in lithium-ion batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 2019, 166(8): 1 285-1 290.

[8] Majid A, Ramin R, Dufo López R, et al. A novel framework for optimization of size and control strategy of lithium-ion battery based off-grid renewable energy systems[J]. Energy Conv. Manag., 2018, 175: 99-111.

[9] Barcellona B, Piegari L, Musolino V, et al. Economic viability for residential battery storage systems in grid-connected PV plants[J]. IET Renew. Power Gener., 2017, 12(2): 135-142.

[10] 王荔妍, 陈启鑫, 何冠楠, 等. 考虑电池储能寿命模型的发电计划优化[J]. 电力系统自动化, 2019, 43(8): 93-101.

[11] 柴 炜, 李 征, 蔡 旭, 等. 基于使用寿命模型的大容量电池储能系统变步长优化控制方法[J]. 电工技术学报, 2016, 31(14): 58-66.

[12] 张雅琨, 苏来锁, 王彩娟, 等. 多应力作用下锂离子电池老化模型[J]. 电源技术, 2018, 42(1): 32-36.

[13] 李旭玲, 刘 梦, 姜久春, 等. 计及循环寿命的锂离子电池优化使用研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2020, 34(2): 40-46.

[14] 赵 斌, 呼如威, 蒋东方, 等. 高寒高海拔地区微网储能锂电池系统优化设计[J]. 中国电力, 2020, 53(5): 128-134.

[15] Frstl M, Azuatalam D, Chapman A, et al. Assessment of residential battery storage systems and operation strategies considering battery aging[J]. Int. J. Energy Res., 2020, 44(2): 718-731.

[16] Alramlawi M, Li P. Design optimization of a residential pv-battery microgrid with a detailed battery lifetime estimation model[J]. IEEE Trans. Ind. Appl., 2020, 56(2): 2 020-2 030.

【责任编辑：蒋亚儒】

(上接第 165 页)

体现出较好的鲁棒性, 有效提高了 SCWS 进出库作业效率. 据此开发了基于 PyQt5 技术的智能仓储系统, 实现了大数据分析、货位分配与联合调度的动态展示与实时应用.

参考文献

[1] 上海精星仓储设备工程有限公司. 密集化仓储系统建设中的货架应用与创新[J]. 物流技术与应用, 2013, 18(2): 65-66.

[2] 张义华. 基于大数据的仓储货位优化问题的研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2015.

[3] 王天文. 大数据技术在京东仓储中的应用与实践——“大数据与智慧物流”连载之五[J]. 物流技术与应用, 2017, 22(5): 148-149.

[4] 李亚芳. 基于关联规则的货位分配和订单分批优化研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2019.

[5] 余崇贵. 面向典型仓储作业的货位决策优化研究与应用[D]. 上海: 东华大学, 2018.

[6] 李 东. 智慧云仓储监控巡检系统设计与研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2018.

[7] Meneghetti A, Monti L. Multiple-weight unit load storage assignment strategies for energy-efficient automated

warehouses[J]. International Journal of Logistics Research & Applications, 2014, 17(4): 304-322.

[8] 魏 林. 基于 ABC 分类的自动化立体仓库货位分区优化研究——以某烟草配送中心为例[J]. 物流技术, 2015, 34(8): 148-152.

[9] 王 波, 钱同惠, 赖重远, 等. 改进遗传算法在储位分配优化研究[J]. 物流科技, 2016, 39(6): 131-136.

[10] Ghomri L, Sari Z. Mathematical modeling of retrieval travel time for flow-rack automated storage and retrieval systems[J]. IFAC-Papers OnLine, 2015, 48(3): 1 906-1 911.

[11] 刘恺文, 曹政才. 基于改进灰狼优化算法的自动化立体仓库作业能量优化调度[J]. 计算机集成制造系统, 2020, 26(2): 376-383.

[12] 黄燕红. 基于帝国竞争算法的自动化立体仓库订单调度研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

[13] 孔民警. 密集仓储系统中穿梭子母车的资源配置研究[D]. 昆明: 云南财经大学, 2020.

[14] 夏云飞. 基于多目标模型的 S 企业零部件存储区货位优化研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.

[15] Yuan R, Cezik T, Graves S C. Velocity-based storage assignment in semi-automated storage systems[J]. Social Science Electronic Publishing, 2018, 6: 1-37.

【责任编辑：蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0172-09

基于 WCA 的阵列天线方向图综合 算法研究及实现

仇 亮¹, 王云秀^{1*}, 郑 霞², 樊 琴¹, 段寅龙¹, 贾瑞林¹

(1. 西华师范大学 电子信息工程学院, 四川 南充 637009; 2. 重庆三峡学院 电子与信息工程学院, 重庆 404000)

摘 要:阵列天线通过给定的目标要求调整激励、相位等参数综合得到需要的波束方向图,这是一个复杂的非线性优化问题.与传统的综合方法相比,一些新的智能优化算法被广泛应用在工程领域,比如遗传算法(GA)、粒子群算法(PSO)、入侵杂草优化算法(IWO)、水循环算法(WCA)等,其中水循环算法起步较晚,目前在天线工程领域应用不多,但其优化过程简单、易于理解、参数好调节且具有较强的搜索能力等优点,目前受到国内外学者的广泛关注.本文将水循环算法应用到阵列天线方向图综合问题中,经与遗传算法优化测试结果比较,水循环算法收敛精度高,优化时间短,在测试过程中均能找到目标最优解,证明水循环算法适用于天线方向图综合问题.

关键词:优化算法;水循环算法(WCA);遗传算法(GA);方向图综合
中图分类号:TB472 **文献标志码:**A

Research and realization of array antenna pattern synthesis algorithm based on WCA

QIU Liang¹, WANG Yun-xiu^{1*}, ZHENG Xia², FAN Qin¹,
DUAN Yin-long¹, JIA Rui-lin¹

(1. School of Electronic Information Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China;
2. School of Electronics and Information Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

Abstract: The required beams pattern of array antenna are obtained mainly by adjusting some parameters such as excitation and phase, according to a given target requirement, which is a complicated nonlinear optimization problem. Compared with traditional comprehensive methods, some new intelligent optimization algorithms are widely used in engineering fields, such as genetic algorithm (GA), particle swarm optimization (PSO), intrusion weed optimization algorithm (IWO), water cycle algorithm (WCA), etc. Among them, the water cycle algorithm started late and is currently not widely used in the field of antenna engineering, but its optimization process is simple, easy to understand, well-adjusted parameters, and has strong search capabilities. It is currently arising wide attention of domestic and foreign scholars. In this paper, the water cycle algorithm is applied to the integrated problem of the array antenna

* 收稿日期:2020-10-12
基金项目:四川省教育厅重点科技计划项目(16ZA0172);西华师范大学英才科研基金项目(17YC054)
作者简介:仇 亮(1994—),男,重庆垫江人,在读硕士研究生,研究方向:微波滤波器、阵列天线设计
通讯作者:王云秀(1967—),女,四川成都人,教授,博士,研究方向:微波电路与天线技术,109wyx@163.com

pattern. Compared with the optimization test results of the genetic algorithm, the water cycle algorithm has high convergence accuracy and short optimization time. The target optimal solution can be found in the test process, which proves that the water cycle algorithm is suitable for comprehensive problem of antenna pattern.

Key words: optimization algorithm; water cycle algorithm (WCA); genetic algorithm (GA); pattern synthesis

0 引言

在地球表面热能和太阳能的作用下,地球上的水不断被蒸发成为水蒸气,进入大气.水蒸气遇冷又凝聚成水滴,在地球重力的作用下,以降水的形式落到地面,这个周而复始的过程,称为水循环.在地球表面的水进行循环过程中,一部分通过渗透作用汇集到地下河沟、湖泊等,另一部分因为表面水流的重力运动,水流自行从高处流向低处,形成更大的溪流,再经过不同溪流的汇合,进而流向河流和大海.这种现象类似于寻优算法求解目标最优解的过程.

根据上述水循环现象,2012 年 Eskandar H 等^[1]通过模仿自然界中的水循环过程,提出了最早的水循环算法(WCA),经与其它常见的优化算法比较,发现水循环算法具有运行速度快、收敛精度高的特点;次年,Saddlah 等^[2]再次利用水循环算法优化离散和连续变量桁架结构的尺寸;2014 年,根据 Pareto Optimality 理论^[3],章纯等^[4,5]将水循环算法用于验证空间桁架结构优化设计问题的可行性及有效性,最终测试结果表明:相对于群搜索算法(GSO)^[6],启发式粒子群优化算法(HPSO)^[7]等优化算法,WCA 能够提供更快的收敛速度,收敛结果也更好;2015 年,Sadollah 等^[8]在水循环算法的基础上进行了改进,提出了一种带有蒸发系数的水循环算法,使得算法过程更完整.之后,水循环算法得到了更广泛的应用^[9];2016 年,广西民族大学的乔石磊^[10]提出了一种基于复数编码的水循环算法(CWCA),这种编码方式扩展了种群个体的信息量,提高了算法的多样性;2018 年,郭佩刚^[11]将水循环算法应用于物流选址规划结构框架;2019 年,陕西师范大学的郭洁皓^[12]将 WCA 与基本粒子群算法结合,改善了算法性能.

另一方面,物联网技术的高速发展对研发设计出更高品质的阵列天线提出了新的要求,即阵列天线需要综合得出一些特殊形状的波束^[13],比如方向图要求宽波束的广播、移动网中的高增益窄波束方向图,又或者常见的某些雷达和低噪声系统,其

方向图要求副瓣强度随着角度偏离主瓣而逐次递减.伴随阵列天线方向图综合研究取得巨大的进展的同时,越来越多的优化算法也应用于方向图综合问题中,且取得了较大的进展,但是当前寻找到一种优化速度更快、收敛精度更高、稳定性更强的综合算法在阵列天线方向图综合领域仍然是一个热点.

本文将 WCA 应用到阵列天线方向图综合中,同时与遗传算法方向图综合结果比较,发现 WCA 每次都能找到目标最优解,且在收敛精度、优化速度上远远胜过遗传算法,证明了 WCA 适用于阵列天线方向图综合问题.

1 水循环算法实现步骤

与其他根据自然现象提出的启发式算法一样,水循环算法首先要建立一个初始种群,我们假定全部的降雨个体构成了水循环算法的总体.因此在最开始,算法首先会根据个体的适合度值划分为三个层次,定义最好的层次是海洋,较好层次的是河流,剩下的个体都作为溪流,然后算法开始进入优化的迭代过程,把优化迭代过程分为三个过程,第一个过程是小溪流向河流,第二个过程是河流流向海洋,最后是降雨过程.随着算法更新迭代过程,每次更新后,三个不同适应度值的个体将要被重新划分,然后再次执行优化迭代步骤,进行下一轮更新迭代过程,直到找到最终的海洋,即算法寻优到目标最优解,整个算法优化过程结束.

下面列出实现水循环算法的详细步骤:

Step 1 设置水循环算法的初始参数.初始种群 N_{pop} ,河流加上大海的总数目为 N_{sr} ,优化精度 d_{max} ,最大迭代次数 max_it .

Step 2 产生初始种群,根据适应度值划分大海、河流、溪流,则溪流数目如公式(1)所示:

$$N_{stream} = N_{pop} - N_{sr} \tag{1}$$

适应度函数的转换关系如公式(2)所示:

$$C_n = Cost_n - Cost_{N_{sr+1}}, n = 1, 2, 3, \dots, N_{sr} \tag{2}$$

适应度函数值越小,意味着越接近最优解,其需要连接的河流或者溪流的数目越多,也就是 C_n 越大,

因此 C_n 和 $Cost_n$ 是相反的关系。

流入指定河流或者海洋的溪流数目见公式(3):

$$NS_n = round \left\{ \left| \frac{C_n}{\sum_{n=1}^{N_{sr}} C_n} \right| \times N_{streams} \right\},$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, N_{sr} \quad (3)$$

适应度值越好,也就是河流或者大海的流量越大,流入该河流或者海洋的溪流数目就越多。

Step 3 溪流流入河流和大海,更新溪流位置,当溪流的位置优于河流和大海时,交换各自位置。下式中 $C > 1$,一般选择 2, $rand$ 为 0 到 1 之间均匀分布的随机数。其位置更新公式如下:

(1)溪流流向河流位置更新如公式(4):

$$X_{stream}(t+1) = X_{stream}(t) + rand \times C \times (X_{River}(t+1) - X_{stream}(t)) \quad (4)$$

(2)溪流流向大海位置更新如公式(5):

$$X_{stream}(t+1) = X_{stream}(t) + rand \times C \times (X_{Sea}(t+1) - X_{stream}(t)) \quad (5)$$

Step 4 河流流入大海,更新河流位置,当河流位置优于大海时,交换彼此位置。因此河流流向大海位置更新为公式(6):

$$X_{River}(t+1) = X_{River}(t) + rand \times C \times (X_{Sea}(t+1) - X_{River}(t)) \quad (6)$$

Step 5 判断是否满足蒸发条件,如果满足则执行相应的降雨,其蒸发条件如公式(7)、(8)所示:

$$if |X_{sea} - X_{river}^i| < d_{max}, i = 1, 2, 3, \dots, N_{sr} - 1 \quad (7)$$

$$if |X_{sea} - X_{stream}^i| < d_{max}, i = 1, 2, 3, \dots, N_{S_1} \quad (8)$$

其中, N_{S_1} 为流入大海的溪流数目, d_{max} 是个很小的数,接近于 0,当 d_{max} 太大时,河流或者溪流距离最优解大海相对较大时就会进行蒸发,导致搜索空间变大;当 d_{max} 太小时,河流或者溪流距离最优解海洋非常小时才会进行蒸发,即在海洋附近搜索。 d_{max} 控制海洋位置附近的搜索区域强度且随着迭代地进行自适应减小,通常一开始取 $d_{max} = 1e-16$,如果满足降雨条件公式(9):

$$for i = 2 : N_{sr} - 1$$

$$if (e^{(-k/\max_it)} < rand) \text{ and } (NS_i < ER - WCA) \quad (9)$$

k 为当前迭代次数, \max_it 为最大迭代次数,则执行降雨,具体操作如下:

如果条件满足公式(7),则在问题空间内执行降雨操作,具体的做法如公式(10):

$$X_{Stream}^{New}(t+1) = LB + rand \times (UB - LB) \quad (10)$$

同样地,如果条件满足公式(8),则在大海附近执行降雨操作,具体的操作如公式(11):

$$X_{Stream}^{New}(t+1) = X_{sea}(t) + \sqrt{\mu} \times randn(1, N) \quad (11)$$

其中, LB 和 UB 分别为问题空间的下界和上界,参数 μ 决定着新产生个体的分散程度,表示在海洋周围的搜索范围,这里取为 0.1。从以上公式可以看出,降雨分为两种,一种降雨将在问题空间内产生随机个体,以增加种群个体的多样性,另一种降雨过程则在海洋附近产生降雨,以便于在当前最优值附近继续寻找其他较优值。 $randn(1, N)$ 是一行 N 列的符合正态分布随机数矩阵。

Step 6 根据公式(12)调整 d_{max} :

$$d_{max}(t+1) = d_{max}(t) - \frac{d_{max}(t)}{\max_it} \quad (12)$$

Step 7 判断是否满足最大迭代次数,如果满足最大迭代次数,算法结束并返回最优解;如果不满足最大迭代次数,算法当继续优化,进入 Step 3。

以上是完整的实现水循环算法的步骤,为了测试并检验水循环算法(WCA)的先进性、有效性和普遍适用性,测试过程中选择部分典型的标准检验函数^[14,15]对水循环算法进行检验。为保证该算法的有效性,测试过程中采用控制变量的办法进行,即通过控制测试函数维度和种群数量的办法进行算法优化测试。

2 WCA、GA 仿真测试结果与对比分析

2.1 GA 和 WCA 优化设置参数

遗传算法的使用已经较为成熟^[16,17],水循环算法目前在部分函数优化中得到了应用,在这些问题的优化过程中,水循环算法皆显示出了优秀的随机搜索能力和稳定性。在阵列天线方向图综合领域,水循环算法还未得到广泛应用,本章将对 WCA 算法进行测试验证,并与遗传算法优化测试结果进行对比。

下面测试的两个函数全局最优解近似在函数值等于零处,仿真实验利用 GA 和 WCA 对函数最优解进行寻优测试,GA 和 WCA 的参数设置如下所示:

GA:问题的上下限 $[-10, 10]$,种群数量 $NIND=200$,维度 $n=2, 5, 10, 50$,最大迭代次数 $MAXGEN=1\ 000$,变量的二进制位数 $PREC=20$ 。

WCA:问题的上下限 $[-10, 10]$,种群数量 $Npop=200$,维度 $n=2, 5, 10, 50$,最大迭代次数 $MAXGEN=1\ 000$,大海和溪流的数量和 $Nsr=4$,

蒸发条件常数 $d_{\max}=1\text{e}-5$.

将 GA 和 WCA 两种算法在测试函数上进行测试,选定计算时间、最佳适应度值、收敛曲线三种参数来验证算法性能.为了测试图像更直观,对最优值取对数表示,测试函数表见表 1 所示.

表 1 两个经典的单峰/多峰测试函数

函数名	单峰/多峰测试函数	迭代次数	自变量 x 范围
Sphere	$\sum_{i=1}^n (x_i + 0.5)^2$	1 000	$x \in [-10, 10]$
Rastrigin	$\sum_{i=1}^n (x_i^2 - 10\cos 2\pi x_i + 10)$	1 000	$x \in [-10, 10]$

2.2 单峰/多峰函数仿真测试结果

2.2.1 函数图像

Sphere 函数是一个球面单峰函数,该函数极难找到全局最优解;Rastrigin 函数图像有点类似单峰 Sphere 函数,其最优解存在多个局部的峰底.具体如图 1 所示.

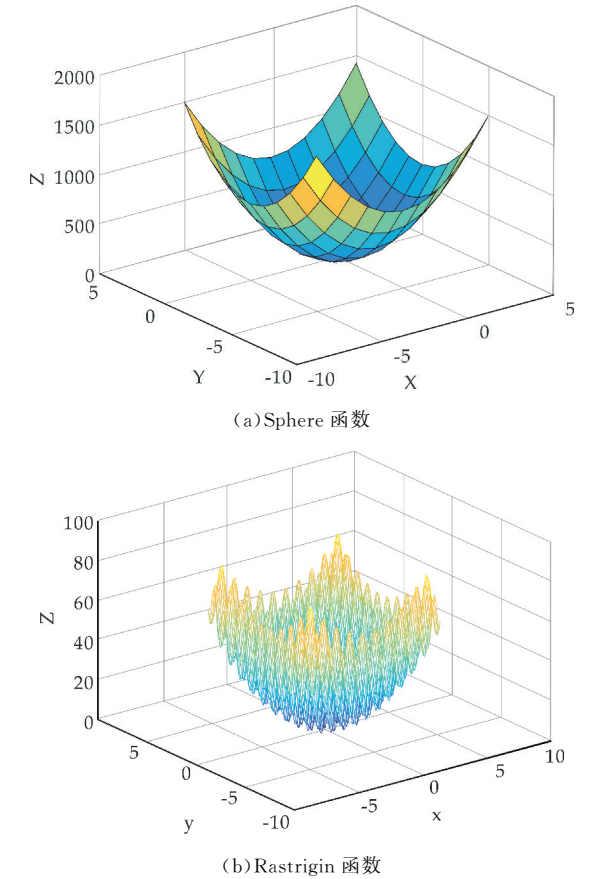


图 1 两个经典的单峰、多峰测试函数三维图

2.2.2 仿真结果

将 GA 算法和 WCA 算法分别用于单峰/多峰函数的寻优测试,寻优最佳值为 0,下面列出了两种算法各自用于优化的收敛时间和最佳适应度对比($\text{MAXGEN}=1\,000$,种群数 $N=200$).适应度值测试结果见图 2 和图 3 所示.根据图 2、图 3 可以

观察到,WCA 的收敛精度远远高于 GA,GA 更容易受到种群数不足的影响,导致其收敛精度不高,收敛速度两者各有优劣.

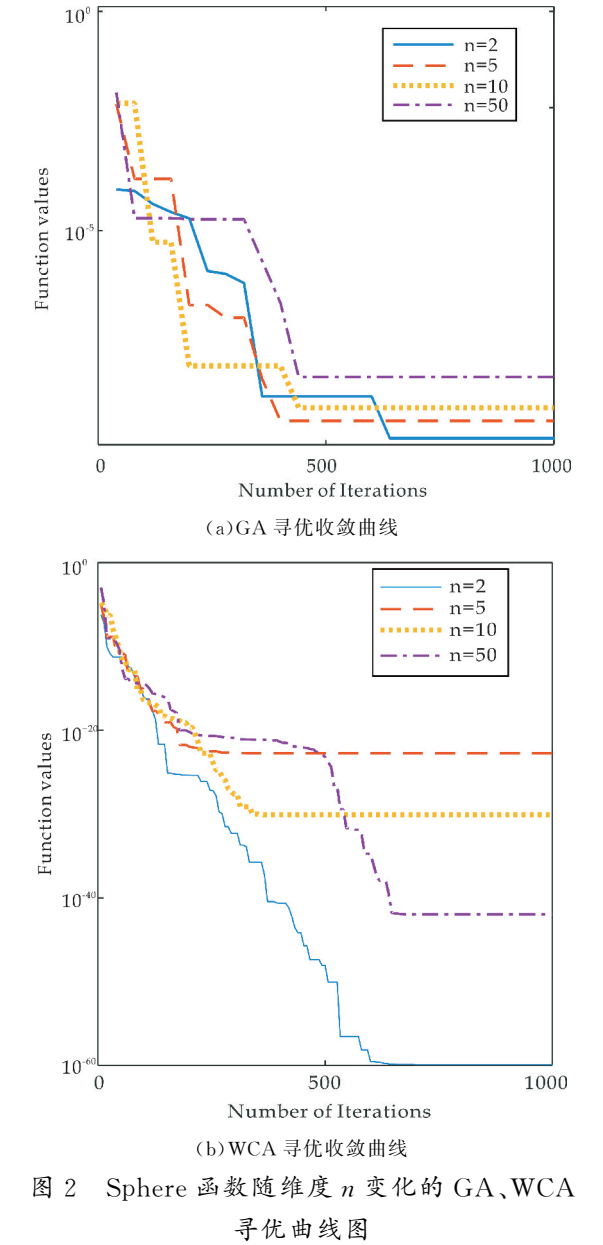
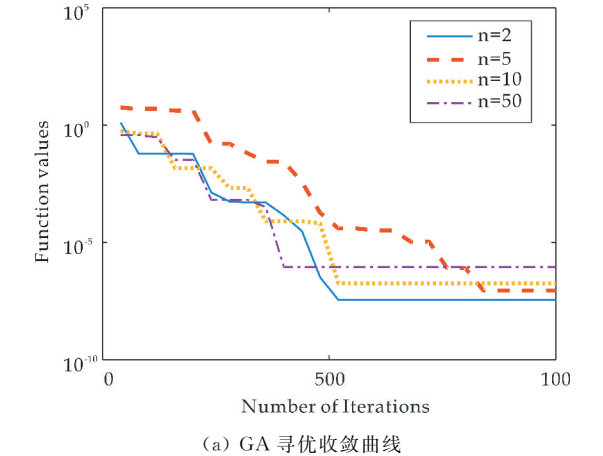
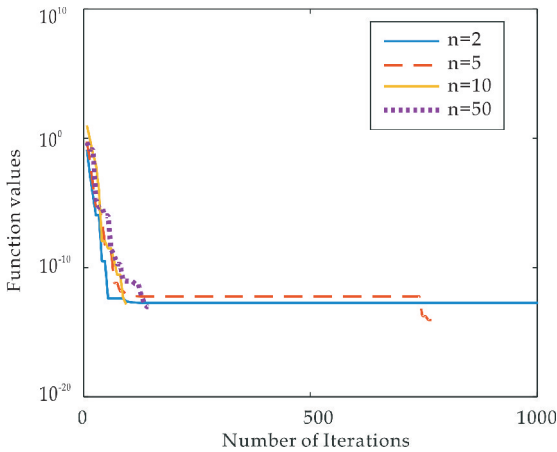


图 2 Sphere 函数随维度 n 变化的 GA、WCA 寻优曲线图





(b) WCA 寻优收敛曲线

图 3 Rastrigin 函数随维度 n 变化的 GA、WCA 寻优曲线图

优化时间、收敛精度测试结果见表 2 和表 3 所示。根据表 2 可以看出,随着维度的增加,利用 WCA 优化测试的单峰和多峰函数优化时间都远远低于 GA 优化时间;同时通过表 3 中的数据可以更直观地看出 WCA 收敛精度远远高于 GA。

表 2 单峰/多峰测试函数(种群数 $N=200$ 、 $MAXGEN=1\ 000$ 、收敛维度 $n=2、5、10、50$) 优化时间(s)

单峰/多峰 测试函数	算法	n			
		$n=2$	$n=5$	$n=10$	$n=50$
Sphere	GA	3.427 8	3.429 9	3.461 9	5.487 8
	WCA	0.874 1	0.828 7	1.446 0	1.898 9
Rastrigin	GA	4.835 8	5.012 1	5.041 7	7.056 4
	WCA	1.164 0	1.201 9	2.395 8	2.575 0

表 3 单峰/多峰测试函数(种群数 $N=200$ 、 $MAXGEN=1\ 000$ 、收敛维度 $n=2、5、10、50$) 优化的最佳适应度

单峰/多峰 测试函数	算法	n			
		$n=2$	$n=5$	$n=10$	$n=50$
Sphere	GA	1.82e-10	4.55e-10	9.10e-10	4.54e-09
	WCA	7.03e-50	2.30e-17	1.44e-53	2.75e-29
Rastrigin	GA	3.61e-08	1.80e-07	1.80e-07	1.80e-06
	WCA	0	0	8.88e-14	0

根据测试结果可知,WCA 的收敛精度和优化时间皆优于 GA。从 WCA 的寻优机制来说,在解决实际问题时,WCA 运用间接寻找最优解的方法,排除最优解(大海),将次优解(河流)作为引导,引导群体中的其他个体(溪流)流到最好的位置,这个过程减少了算法在不恰当区域的搜索,提高了算法寻优的效率和准确性,同时其蒸发和降雨过程有效地防止算法过早陷入局部最优解;而 GA 在寻优测试时,普遍受到维度和种群数数量不足的影响,GA 算法因为种群数不足而过早收敛,或者直接寻优到最优解,导致其收敛精度不高。相比之下,WCA 比 GA 更优越。

测试过程中,WCA 的可调参数更少,计算速度快,收敛精度高,因此可以考虑将 WCA 应用到解决复杂的优化问题中,提高优化效率。

3 阵列天线方向图综合

3.1 Chebyshev 型阵列天线方向图综合

3.1.1 Chebyshev 综合方法仿真测试

设计一个阵元数 $N=31$,阵元间距 $d=\lambda/2$,综合一个等副瓣电平为 $SLL=-20\text{ dB}$ 的 Chebyshev 直线阵列的方向图^[18,19]。

图 4 为 Chebyshev 综合法得到的副瓣电平为 -20 dB 的方向图综合结果(利用 Python 语言编程)。为使方向图综合结果对比更明显,引入了均匀激励($I_n=1$)作为对比(图中红色线表示)。从图 4 可以看到,运用 Chebyshev 综合方法能够满足方向图对于副瓣电平的要求,采用均匀激励综合的方向图彻底偏离了主瓣且副瓣电平不满足设计要求。

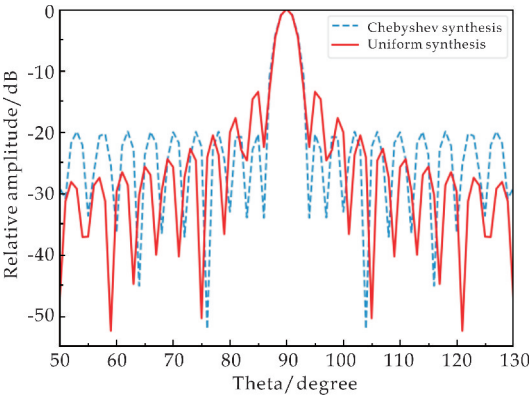


图 4 Chebyshev 激励和均匀激励方向图

3.1.2 WCA、GA 优化后的 Chebyshev 型天线阵方向图综合

测试目标:利用理想点源综合一个阵元数目为 $N=31$ 的均匀直线阵列低副瓣方向图,阵元间距为半个波长,副瓣电平 $SLL=-30\text{ dB}$,激励电流的相位为 0 (侧射阵),激励幅度 I_n 的范围为 $[0,1]$,加权系数 α 为 1 ,分别用 GA 和 WCA 对电流 I_n 的值进行优化,GA 和 WCA 的参数设置如下:

GA:问题的上下限 $[0,1]$,种群数量 $NIND=50$ 最大迭代次数 $MAXGEN=500$,变量的二进制位数 $PREC=20$ 。

WCA:问题的上下限 $[0,1]$,种群数量 $Npop=50$,最大迭代次数 $MAXGEN=500$,大海和溪流的数量和 $Nsr=4$,蒸发条件常数 $d_{\max}=1e-5$ 。优化结果分别为:表 4 是 31 阶 Chebyshev 型阵列单元激励值;表 5 是利用 GA、WCA 优化后的各单元激励值,因阵列单元对称,仅给出一半激励;表 6 是 GA、WCA 优化 31 阶方向图所用时间。

表 4 Chebyshev 型阵列单元激励值(N=31)

算法	阵列单元数			
Chebyshev	1	2	3	4
	0.433 0	0.245 1	0.307 5	0.374 7
	5	6	7	8
	0.445 5	0.518 5	0.592 0	0.664 3
	9	10	11	12
	0.733 6	0.798 0	0.856 0	0.905 8
	13	14	15	16
	0.946 1	0.975 7	0.993 9	1.000 0

表 5 GA、WCA 优化后的各单元激励值(N=31)

算法	阵列单元数			
GA	1	2	3	4
	0.433 0-	0.245 1-	0.307 5-	0.374 7-
	(2.384e-08)	(2.55 1e-07)	(1.788e-07)	(5.007e-08)
	5	6	7	8
	0.445 5-	0.518 5-	0.592 0-	0.664 3-
	(1.549 7e-07)	(1.311 3e-07)	(3.814 7e-07)	(3.552 4e-07)
	9	10	11	12
	0.733 6-	0.798 0-	0.856 0-	0.905 8-
	(3.62 4e-07)	(1.430 5e-07)	(1.907 4e-07)	(2.241 1e-07)
	13	14	15	16
	0.946 1-	0.975 7-	0.993 9-	1.000 0
	(1.835 8e-07)	(3.552 4e-07)	(2.932 6e-07)	
WCA	1	2	3	4
	0.433 0	0.245 1-	0.307 5-	0.374 7-
		(2.49 8e-16)	(7.275 5e-10)	(2.261 3e-10)
	5	6	7	8
	0.445 5	0.518 5	0.592 0-	0.664 3
			(4.107 8e-15)	
	9	10	11	12
	0.733 6-	0.798 0-	0.856 0-	0.905 8-
	(5.5511e-16)	(1.1102e-16)	(1.352 7e-08)	(5.330 2e-13)
	13	14	15	16
	0.946 1	0.975 7-	0.993 9	1.000 0
		(2.3773e-09)		

表 6 GA、WCA 优化所用时间(单位:s)

GA	WCA
96.254 362	32.678 541

根据方向图综合测试结果可以明显发现,表 5 中 WCA 优化后的激励值远远接近表 4 中作为参考标准的 Chebyshev 型阵列单元激励值.表 6 中 WCA 优化时间远远低于 GA 优化时间.实际方向图的综合结果如图 5 所示.

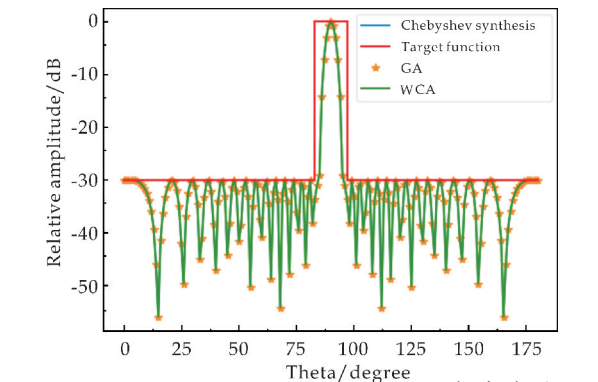


图 5 GA、WCA 优化后的切比雪夫直线阵 (阵元数目 N=31,副瓣 SLL=-30 dB)

根据图 5 的方向图综合结果可以看出,利用 WCA 和 GA 优化过的阵列方向图均与切比雪夫型方向图吻合,但在优化时间、收敛精度上,GA 远远不如 WCA.

3.2 傅里叶型阵列天线方向图综合

3.2.1 傅里叶综合方法仿真测试

用阵列阶数 N=11 综合一个预期方向图的值在 和 之间,测试实验要求如公式(12)所示:

$$s(\theta)=\begin{cases}1, & \frac{\pi}{4}\leqslant\theta\leqslant\frac{3\pi}{4}\\0, & \text{其他}\end{cases}\quad(12)$$

分析得出,公式(12)方向图关于 $\theta=\pi/2$ 对称.同时设定了期望方向图作为参考,图 6 为阵列阶数 N=11 的综合结果,观察发现傅里叶变换综合法^[20]更接近期望的方向图.

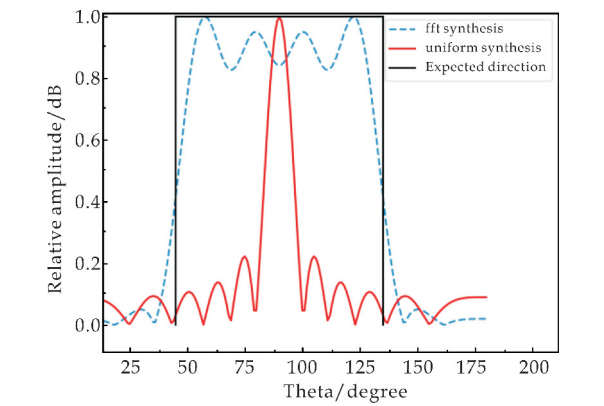


图 6 傅里叶综合与均匀激励综合预期方向图

3.2.2 WCA、GA 优化后的傅里叶型天线阵方向图综合

测试目标:利用理想点源综合一个阵元数目为 N=19 的均匀直线阵列,使其形成如公式(12)期望的方向图.

阵元间距为半个波长.激励电流的相位为 0 (侧射阵),激励幅度 I_n 的范围为[0,1],加权系数 α 为 1,GA 和 WCA 的参数设置如下:

GA:问题的上下限[0,1],种群数量 NIND=100,最大迭代次数 MAXGEN=500,变量的二进制位数 PRECI=20.

WCA:问题的上下限[0,1],种群数量 Npop=100,最大迭代次数 MAXGEN=500,大海和溪流的数量和 Nsr=4,蒸发条件常数 $d_{\max}=1e-5$.实验测试结果为:表 7 是 19 阶傅里叶型阵列单元激励值;表 8 是利用 GA、WCA 优化后的各单元激励值;表 9 是 GA、WCA 优化 19 阶傅里叶型方向图所用时间.

表 7 傅里叶型阵列单元激励值(N=19)

算法	阵列单元数			
傅里叶型	1	2	3	4
	0.045 5	-0.049 6	0.010 1	0.051 8
	5	6	7	8
	-0.089 5	0.057 8	0.055 9	-0.217 0
	9	10		
	0.358 2	1.000 0		

表 8 GA、WCA 优化后的各单元激励值(N=19)

算法	阵列单元数			
GA	1	2	3	4
	0.045 5- (1.643 4e-07)	-0.049 6- (1.645 5e-07)	0.010 1- (3.743 2e-07)	0.051 8- (1.764 3e-07)
	5	6	7	8
	-0.089 5- (4.410 7e-07)	0.057 8- (3.480 9e-07)	0.055 8- (4.625 3e-07)	-0.217 0- (2.145 8e-07)
	9	10		
	0.358 2- (4.148 5e-07)	1.000 0		
WCA	1	2	3	4
	0.045 5- (6.938 9e-17)	-0.049 6	0.010 1- (8.812 2e-12)	0.051 8
	5	6	7	8
	-0.089 5	0.057 8	0.055 8- (1.982 7e-10)	-0.217 0
	9	10		
	0.358 2- (3.442 8e-11)	1.000 0		

表 9 GA、WCA 优化所用时间(单位:s)

GA	WCA
57.654 2	19.351 2

和 3.2 节的测试方法一样,根据方向图综合结果同样可以发现:表 8 中 WCA 优化后的激励值远远接近表 7 中作为参考标准的傅里叶型阵列单元激励值;表 9 中 WCA 优化时间远远低于 GA 优化时间.实际方向图综合结果图见图 7 所示.

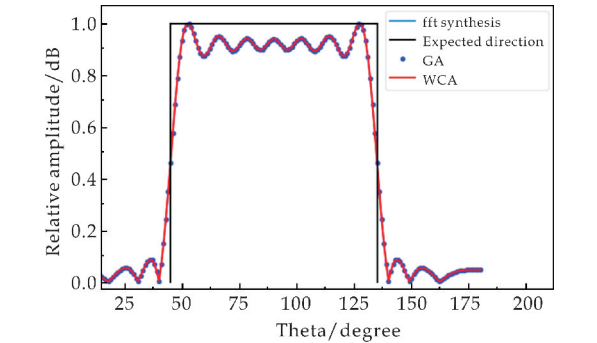


图 7 GA、WCA 优化后的傅里叶直线阵(阵元数目 N=19)

根据图 7 所示的 GA、WCA 优化后的 19 阶傅里叶方向图综合对比,可以观察出 WCA 和 GA 方向图均与傅里叶型方向图吻合,但在整个优化过程中,WCA 在收敛精度方面远远高于 GA、在优化时间上也远远快于 GA,结合两次测试结果,证明

WCA 适用于阵列天线方向图综合问题,同时其收敛精度和优化时间远远优于 GA.

3.3 自由空间阵列天线直线阵 HFSS 模型仿真

3.3.1 自由空间单个偶极子天线设计与仿真

本小节将使用最常见的半波偶极子天线单元^[21]进行组阵,在进行组阵之前,将对用以组阵的单个偶极子天线进行仿真测试.测试所用单个偶极子天线的工作频率 $f=3\text{ GHz}$ 、工作波长 $\lambda=100\text{ mm}$.根据电磁长度换算关系计算得出偶极子天线的长度,并在 HFSS 电磁仿真软件中建立偶极子天线仿真模型,具体可见图 8 所示;经过 HFSS 电磁软件仿真后优化得到的单个偶极子天线参数如表 10 所示.偶极子天线具体变量名和参数为: λ ,工作波长;Length,偶极子天线长度;Feed_gap,馈电端口总长度;Feed_radius,馈电半径;Single_length,天线半个臂长度.

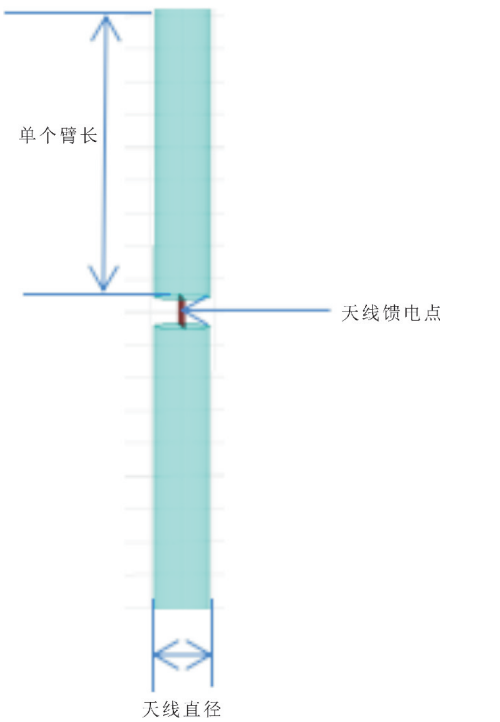


图 8 偶极子天线仿真模型

表 10 单个偶极子天线参数

天线参数	λ	length	Feed_gap	Feed_radius	Single_length
长度/mm	100	48	0.26	0.6	23.87

在 HFSS 中建模仿真后,从图 9、图 10 可以看出,该半波偶极子天线的三维增益最大已经达到 2.44 dB,其反射系数 S_{11} 在中心频率 $f=3\text{ GHz}$ 处最低达到了 -15 dB 左右,基本满足对天线组阵的要求.最后,从图 11 可以看出,该偶极子天线满足一定的全向电磁辐射特性^[22],综合考虑下可以将该半波偶极子天线用于阵列天线组阵.

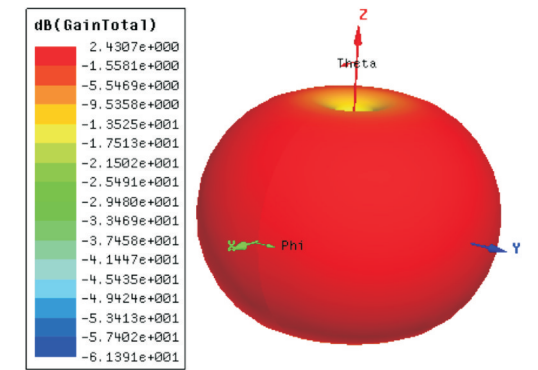


图 9 半波偶极子天线三维增益方向图

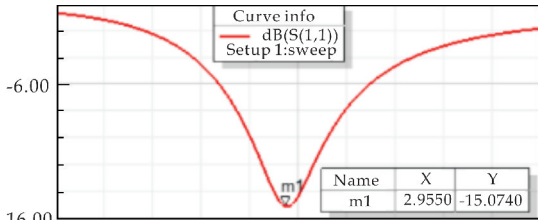


图 10 半波偶极子天线的 S_{11} 图

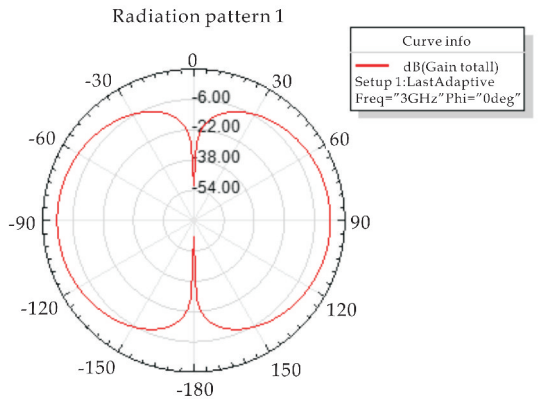


图 11 半波偶极子天线的 xoz 面增益方向图

3.3.2 10 阶偶极子阵列天线方向图仿真

构造 1×10 的 Chebyshev 型直线阵^[23],其中阵元和激励幅度、激励相位等都关于坐标原点对称,阵元间距 $d=0.5\lambda$,要求副瓣电平 $SLL < -20$ dB 阵列天线模型(10 阶)如图 12 所示。

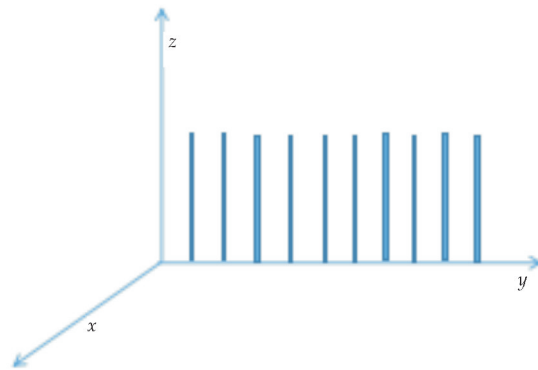


图 12 10 阶半波偶极子阵列天线模型(沿 xoy 面设置阵列)

将前面测试优化过后的 Chebyshev 型直线阵

的激励幅度和激励相位代入 HFSS^[24] 仿真测试模型中,同时比较优化的结果和在 HFSS 模型中实际仿真的差异。根据前面设计的半波偶极子结构,利用 HFSS 仿真得到的 Chebyshev 直线阵 S_{11} 图^[25]、3D 极坐标图,分别如图 13、14 所示。

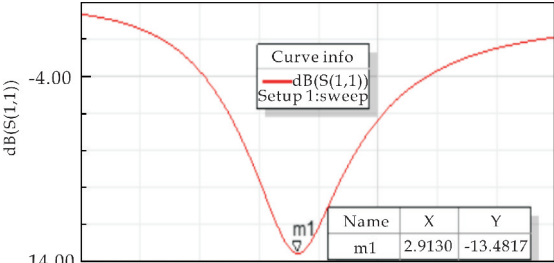


图 13 10 元 Chebyshev 直线阵 S_{11} 图

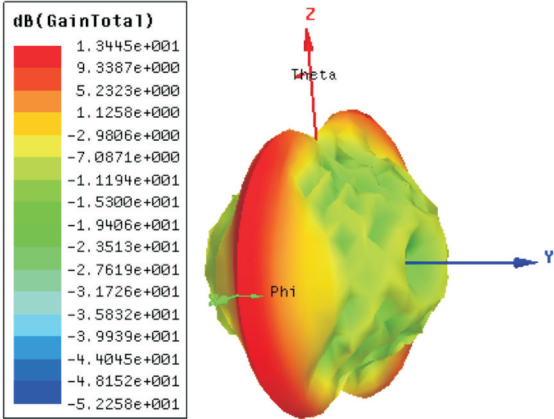


图 14 10 元 Chebyshev 直线阵 3D 极坐标图

根据上述实验测试结果可以明显观察到:HFSS 中构造的 Chebyshev 直线阵的 S_{11} 参数低于 -13 dB,满足设计要求;组阵后的阵列天线增益放大倍数略有降低,原因可能是阵元间相互辐射影响导致,本文仅为测试 WCA 算法的优化特性,因此不在此问题做深入探究;根据仿真对比图 15 观察发现利用 WCA 算法优化后的切比雪夫直线阵结果与在 HFSS 中仿真结果基本一致,副瓣电平有微小波动误差,不影响实验的可靠性。因此,证明了利用 WCA 算法在优化阵列天线方向图综合问题中的可行性和准确性。

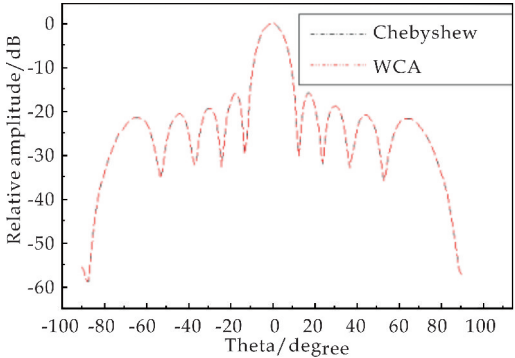


图 15 HFSS 中利用 WCA 优化后的 Chebyshev 直线阵与 Chebyshev 直线阵方向图综合仿真对比图

4 结论

本文主要内容是对 GA 和 WCA 应用到单峰/多峰函数以及阵列天线方向图综合问题上的优化效果对比测试,针对 WCA 自身的寻优机制和优化特点对其进行了一定的测试和对比;采用了 1 个比较典型的单峰测试函数、1 个多峰测试函数,结果显示 WCA 均能找到最优解,且在收敛精度、优化时间上远远优于 GA,说明了 WCA 可以应用到大型阵列优化过程问题中且性能超过 GA;将 WCA 应用到阵列线阵方向图综合中,例如 Chebyshev 型、傅里叶型方向图综合问题以及在 HFSS 中组阵仿真,WCA 算法均能解决实际问题的方向图综合,这正说明了 WCA 的准确性和高效性,再一次说明了 WCA 收敛精度高、优化时间短的特点。

参考文献

[1] Eskandar H, Sadollah A, Bahreininejad A, et al. Water cycle algorithm-A novel metaheuristic optimization method for solving constrained engineering optimization problems [J]. Computers and Structures, 2012, 110: 151-166.

[2] Sadollah A, Eskandar H, Kim J H. Water cycle algorithm for solving constrained multi-objective optimization problems[J]. Applied Soft Computing, 2015, 40: 279-298.

[3] Kacem I, Hammadi S, Borne P. Pareto-optimality approach for flexible job-shop scheduling problems: Hybridization of evolutionary algorithms and fuzzy logic[J]. Mathematics & Computers in Simulation, 2014, 60(3-5): 245-276.

[4] 章 纯, 刘 锋, 廖国维, 等. 基于 WCA 优化算法的空间桁架结构优化设计[J]. 建筑钢结构进展, 2014, 16(1): 34-41.

[5] 章 纯. 水循环算法在结构优化设计中的应用及其在多目标中的改进[D]. 广州: 广东工业大学, 2014.

[6] 刘 锋, 覃 广, 李丽娟. 快速群搜索优化算法及其应用研究[J]. 工程力学, 2010, 27(7): 38-44.

[7] 刘 锋, 黄志斌, 李丽娟, 等. 一种启发式粒子群优化算法(HPSO)及其在结构优化设计中的应用[J]. 应用基础与工程科学学报, 2008, 16(1): 57-64.

[8] Sadollah A, Eskandar H, Bahreininejad A, et al. Water cycle algorithm for solving multi-objective optimization problems[J]. Soft Computing, 2015, 19(9): 2 587-2 603.

[9] Guo Y, Li B Z. Novel method for parameter estimation of Newton's rings based on CFRFT and ER-WCA[J]. Signal Processing, 2018, 144(3): 118-126.

[10] 乔石磊. 启发式水循环算法及应用研究[D]. 南宁: 广西民族大学, 2016.

[11] 郭佩刚. 基于水循环算法的物流自动选址技术设计[J]. 自动化与仪器仪表, 2018(10): 87-90.

[12] 郭洁皓. 水循环算法与引力搜索算法的改进[D]. 西安: 陕西师范大学, 2016.

[13] 汪茂光, 吕善伟, 刘瑞祥. 阵列天线分析与综合[M]. 3 版. 成都: 电子科技大学出版社, 1989.

[14] 王云诚, 唐焕文. 单峰函数最优化问题的进化策略[J]. 计算数学, 2000, 22(4): 465-472.

[15] 张艺瀛, 金志刚. 求解多峰优化问题的改进布谷鸟算法[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2019, 51(11): 89-99.

[16] 周 明, 孙树栋. 遗传算法原理及应用[M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 1999.

[17] 张思才, 张方晓. 一种遗传算法适应度函数的改进方法[J]. 计算机应用与软件, 2006, 23(2): 108-110.

[18] 刘 燕. 阵列天线方向图综合算法研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.

[19] 段鹏辉, 郑会利. 阵列天线的切比雪夫方向图综合[J]. 电子科技, 2009, 22(1): 1-4.

[20] 王新宽, 焦永昌, 谭艳艳. 自适应迭代傅里叶算法用于阵列方向图综合[J]. 西安电子科技大学学报, 2013, 40(4): 85-89, 187.

[21] 陈 宇, 蒋 军, 魏东旭, 等. 基于 ADS 的偶极子天线性能参数仿真分析[J]. 电脑知识与技术, 2018, 14(10): 215-217.

[22] 周 鹏, 郭彦萍, 杨 林, 等. 一种印刷偶极子阵列天线设计与优化[C]//全国天线年会. 南昌: 中国电子学会, 2015: 112-115.

[23] 刘 刚. 用 HFSS 仿真分析自适应阵列天线[C]//全国天线年会. 合肥: 中国电子学会, 2007: 197-200.

[24] 周后英. 基于水循环算法的阵列天线方向图综合[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018.

[25] 周 鹏, 秦三团. 一种基于 HFSS 结合遗传算法进行阵列天线方向图优化的研究[J]. 现代电子技术, 2016, 39(9): 75-77.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0181-05

基于小波框架方法的曲线重构

郭赵阳, 李水艳

(河海大学 理学院, 江苏 南京 211100)

摘要:对由采样得到的散乱点进行曲线重构,是逆向工程中的重要课题,但由于技术和设备的局限性,采集到的散乱点通常分布不均匀且含有噪声,这给曲线重构问题尤其是细节特征的刻画带来了困难.提出了一种基于小波框架的曲线重构方法.通过 Fast Marching 算法将散乱点生成水平集函数,再进行基于小波框架的 L_0 范数最小化去噪处理,最后用 CV 方法演化边界轮廓,达到重构目的.实验表明:该方法提高了特征处的重构准确度,具有较好的重构能力.
关键词:小波框架;水平集; L_0 范数最小化;散乱点曲线重构;交替方向乘子法
中图分类号:TP391.41 **文献标志码:**A

Curve reconstruction based on wavelet frame method

GUO Zhao-yang, LI Shui-yan

(College of Sciences, Hohai University, Nanjing 211100, China)

Abstract:Curve reconstruction of the scattered points obtained from sampling is an important issue in reverse engineering. However, due to the limitations of technology and equipment, the scattered points collected are usually unevenly distributed and contain noise, which brings difficulties in curve reconstruction, especially in the depiction of detailed features. This paper presents a method of curve reconstruction based on wavelet frame. The Fast Marching algorithm is adopted to generate the scattered points into the level set function, and then the L_0 norm minimization denoising process based on the wavelet frame is carried out. Finally, the CV method is used to evolve the boundary contour to achieve the purpose of reconstruction. Experiments show that the method improves the accuracy of feature reconstruction and has good reconstruction capability.
Key words:wavelet frame; level set; L_0 norm minimization; scatter points curve reconstruction; alternating direction method of multipliers

0 引言

曲线重构作为计算机辅助图形学应用中的核心技术,在虚拟视觉、场景建模、目标识别、工业设计与制造等领域发挥着极其重要的作用.近年来,激光扫描技术的快速发展,使人们可以快速地获取图形边界的散乱点云数据^[1].基于采样点,通过建立模型可以反求出目标图形轮廓,这是对图形进行计算、分析和绘制的重要依据,极大地促进了计算

机图形学领域中逆向工程问题的解决.实际上,获得的数据往往分布不均匀、数量不足且含有噪声,目标曲线又普遍存在许多细节特征,而当前技术处理过程中往往会模糊特征,甚至放大噪声样本,这严重影响了重构曲线的实用程度,因此受到了众多专家学者的广泛关注.
曲线重构问题的研究已取得了一定进展. Hoppe H 等^[2]对于带符号的距离函数进行了局部估计,对不规则离散点集边界却无法自动地进行处

* 收稿日期:2020-10-23
基金项目:国家自然科学基金项目(11771120)
作者简介:郭赵阳(1996—),女,河南南阳人,在读硕士研究生,研究方向:小波分析、图像处理

理. 刘斌等^[3]运用移动最小二乘法做细化处理,得到稀疏的有序点云,再采用 B 样条函数进行重构,此方法计算效率较高,但重构出的曲线不能较好地反映尖锐的特征部位. Ji H 等^[4]提出运用简单的平移不变空间,结合小波变换进行给定数据点的拟合,不过这种方法只能对特定的采样点进行重构,而对一般的散乱点集却没有普适的模型,因此有着较大的局限性. 随后,由于 Cai J F 等^[5]严格地建立了基于小波的图像恢复模型与变分模型之间的联系,给散乱点重构问题带来了新的思路. Dong B 等^[6]初步建立了这种基于小波框架的变分模型,根据紧小波框架的多层次性,不同的差分算子可以自适应地应用到图形的几何结构中,但是当采样点数量较少时,重构出的特征区域准确度不高,重构结果也不够符合人类视觉原理. 最近,朱云云等^[7]提出对 Heaviside 函数^[8,9]进行改进,使得初始水平集更加收敛于目标轮廓,该算法计算量较大,计算效率低.

文中采用基于小波框架方法的散乱点曲线重构方法,增加了去噪的思想^[10],使其图形边缘更加清晰. 去噪后的图像用小波紧框架对微分算子进行标准有限差分离散化,模型使用交替方向乘子法(ADMM 算法)^[11-13]进行求解,最终得到重构结果的隐式表示. 本文提出的重构方法有效地降低了噪声对重构的影响,又使所得的曲线轮廓更接近真实图形. Matlab 模拟实验表明:存在某些高斯噪声的情况下,该方法能够有效地重构散乱点,并保留大量细节特征.

1 背景知识

1.1 小波紧框架

可数集 $X \subset L_2(R)$ 被称为 $L_2(R)$ 的紧框架,如果

$$f = \sum_{h \in X} \langle f, h \rangle h \quad \forall f \in L_2(R),$$

其中 $\langle \cdot, \cdot \rangle$ 是 $L_2(R)$ 中的内积.

对于给定的

$$\Psi := \{\phi_1, \dots, \phi_r\} \subset L_2(R),$$

由 Ψ 生成的小波系统

$$X(\Psi) := \{\phi_{l,j,k} : 1 \leq l \leq r; j, k \in Z\}$$

是 $L_2(R)$ 的紧框架时,则 $X(\Psi)$ 被称为紧小波框架,其中

$$\Psi_{l,j,k} := 2^{j/2} \Psi_l(2^j \cdot - k).$$

在离散设置中,离散图像 u 是 s 维数组. 使用 W 表示快速紧框架分解,并使用 W^T 表示快速重建. 由酉扩张原理^[14] $W^T W = I$,对于任意图像 u 都有

$$W^T W u = u.$$

进一步表示 u 的 L 级框架分解

$$W u = \{W_{i,j} u : 0 \leq l \leq L-1, j \in I\},$$

I 表示所有小波带的索引集. 更多关于框架变换离

散算法的细节可以在文献[15,16]中找到.

1.2 水平集方法

在图形数据处理的研究中,水平集演化方法有着重要的应用.

设 $u: A \rightarrow R, A \subseteq R^n$. 对于常数 c ,集合 $\{x \in A \mid u(x) = c\}$ 称为 u 的 \subseteq 水平集. 若 A 是二维的,一般来说它是一条曲线.

$X = (x_1, x_2, \dots, x_n) \subset R^2$ 是未知曲线 S 上的采样点集, S^* 是经过重构得到的曲线. 根据采样点集 X 找到近似于 S 的 S^* ,需要将函数与给定的曲线相关联. 将 S^* 隐式地定义为 u 的水平集,即 $S^* := \{x : u(x) = 0\}$. 然后最小化基于微分算子的变分模型,重构出零水平集近似于未知曲线的 u .

2 算法模型

2.1 L_0 范数最小化去噪

L_0 范数用来度量向量中非零元素的个数,即

$$\|x\|_0 = \#(i \mid x_i \neq 0),$$

其中 $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, $\#$ 是计数算子.

使用 L_0 范数确定 L 层小波框架分解的系数,可以保留和增强所有突出边缘(包括主要和次要细节),并去除低振幅结构(噪声)^[17]. 通过 Fast Marching 方法^[18],利用散乱点与距其最近的网格点的距离生成水平集函数,由于实际操作时采集的散乱点一般都含有噪声,所以此时的边界并不清晰,会干扰重构效果.

因此,本文采用基于小波框架的 L_0 范数最小化方法来进行去噪处理,得到新的水平集函数,其目的是为了突出边缘并且降低噪声. 去噪模型为

$$\min_{\eta} \frac{1}{2} \|\eta - d\|_2^2 + \|\lambda \cdot \alpha\|_0, \text{ s. t. } \alpha = W u,$$

在上式中, d 为 Fast Marching 方法生成的初始水平集函数. 根据平均双增广拉格朗日(MDAL)算法,此优化模型可以转化为

$$\begin{cases} \eta^{k+1} = \arg \min_{\eta} \frac{1}{2} \|\eta - d\|_2^2 + \\ \frac{\mu}{2} \|W u - \alpha^k + v^k\|_2^2 + \frac{\gamma}{2} \|\eta - \eta^k\|_2^2, \\ \alpha^{k+1} = \arg \min_{\alpha} \|\lambda \cdot \alpha\|_2^2 + \\ \frac{\mu}{2} \|\alpha - (W \eta^{k+1} + v^k)\|_2^2 + \frac{\gamma}{2} \|\alpha - \alpha^k\|_2^2, \\ v^{k+1} = v^k + W \eta^{k+1} - \alpha^{k+1} \end{cases}$$

2.2 基于小波框架的 CV 重构模型

与其他图像问题的变分模型类似,定义一个用于重建的一般变分模型:

$$\min_{u \in V} \|\mathbf{v} \cdot \mathbf{D}(u)\|_{1,p} + H(u, f),$$

其中 V 是凸集, $\mathbf{D} := \{D_j : 1 \leq |j| \leq s\}$ 是一个 s 阶微分算子, $H(u, f)$ 是光滑凸函数, f 是由散乱点集(如图 1(a)所示)获得的给定函数,即初始的近似边界,如图 1(b)所示,通常称其为掩膜^[19],且定

义如下范数

$$\| \mathbf{v} \cdot \mathbf{D}(u) \|_{1,p} = \left\| \left(\sum_{1 \leq |j| \leq s} \mathbf{v}_j |D_j u|^p \right)^{\frac{1}{p}} \right\|_1,$$

\mathbf{v}_j 是预先选定的与距离函数相关的权重, 距离函数定义如下:

$$\varphi(x) := \inf_{y \in X} \|x - y\|_2, x \in \Omega,$$

Ω 是根据图像大小生成的网格点集.

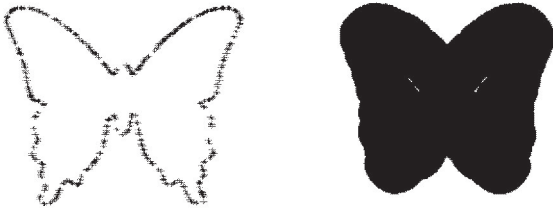
在连续情况下,

$$V = L_2(\Omega), D = \nabla, H(u, f) = \frac{1}{2h} \|u - f\|_2^2;$$

而在离散的情况下,

$$V = \{u \in L_2(\Omega) : 0 \leq u \leq 1\}, D = \nabla,$$

$$H(u, f) = \langle 2f - 1, u \rangle.$$



(a) 原始点集

(b) 掩膜

图 1 输入的蝴蝶点集及其掩膜图像

由于采集到的散乱点是离散数据, 且 $\varphi(x)$ 也是离散的, 因此需要进行离散化. 采用小波框架来代替微分算子, 利用其多分辨率结构, 在给定图像的不同区域自适应地选择合适的微分算子, 比标准离散化方法更具有优势. 此时优化问题将变成

$$\min_{u \in V} \|\lambda' \cdot Wu\|_{1,p} + \langle 2f - 1, u \rangle,$$

其中

$$\|\lambda' \cdot Wu\|_{1,p} = \left\| \sum_{l=0}^{L-1} \left(\sum_{j \in I} \lambda'_{l,j} |W_{l,j} u|^p \right)^{\frac{1}{p}} \right\|_1,$$

$\lambda'_{l,j} = \varphi(x)^q, 0 < q \leq 1$. 用 e 替换上式中的 Wu , 即增加新的约束 $e = Wu$. 模型简化为

$$\min_{0 \leq u \leq 1, e = Wu} \|\lambda' \cdot e\|_{1,p} + \mu \langle r, u \rangle.$$

根据 ADMM 算法, 该问题相当于求解:

$$\begin{cases} u^{k+1} = \arg \min_u \mu \langle r, u \rangle + \frac{\gamma}{2} \|Wu - e^k + b^k\|_2^2, \\ e^{k+1} = \arg \min_e \|\lambda' \cdot e\|_{1,p} + \frac{\gamma}{2} \|d - Wu^{k+1} - e^k\|_2^2, \\ c^{k+1} = c^k + \delta(Wu^{k+1} - e^{k+1}). \end{cases}$$

将基于小波框架的去噪和重构模型相结合, 最终算法流程如下:

步骤 1 输入散乱点集 X , 由距离函数 $\varphi(x)$ 生成网格点集 Ω 上的初始水平集函数 d .

步骤 2 输入 d , 设定

$$\alpha^0 = b^0 = 0, \eta^0 = \bar{\eta}^0 = 0, k = 0,$$

$$\eta^k := \frac{1}{k+1} \sum_{j=0}^k \eta^j, \alpha^k := \frac{1}{k+1} \sum_{j=0}^k \alpha^j.$$

(i) 更新 η

$$\eta^{k+1} = ((1 + \mu + \gamma)I)^{-1} (Id + \gamma \eta^k +$$

$$\mu W^T (\alpha^k - v^k))$$

(ii) 更新 α

$$\alpha^{k+1} = \mathbf{H}_{\lambda, \mu, \gamma}(W\eta^{k+1} + v^k, \alpha^k)$$

(iii) 更新 v^k

$$v^{k+1} = v^k + W\eta^{k+1} - \alpha^{k+1}$$

(iv) 更新 $\bar{\eta}^k$

$$\bar{\eta}^{k+1} = \frac{k+1}{k+2} \bar{\eta}^k + \frac{1}{k+2} \eta^{k+1}$$

当 $\min \left\{ \frac{\|\bar{\eta}^k - \bar{\eta}^{k+1}\|_2}{\|d\|_2}, \frac{\|W\bar{\eta}^k - \bar{\alpha}^{k+1}\|_2}{\|Wd\|_2} \right\} < 5 \times 10^{-4}$

时迭代停止, 输出 η .

步骤 3 输入 η , 设定 $e^0 = c^0 = 0, f = \eta - \epsilon$, 其中 ϵ 是给定参数, 令 $r = 2f - 1$.

(i) 更新 u

$$\begin{cases} u^{k+\frac{1}{2}} = W^T(e^k - c^k) - \frac{\mu}{v} r \\ u^{k+1} = \min\{\max(u^{k+\frac{1}{2}}, 0), 1\} \end{cases}$$

(ii) 更新 e

$$e^k = \mathbf{T}_{\frac{\rho}{2}}^{p_r}(Wu^{k+1} + c^k)$$

(iii) 更新 c

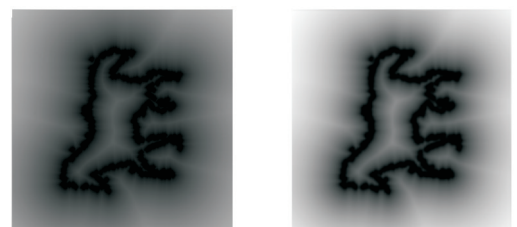
$$c^{k+1} = c^k + \delta(Wu^k - e^k)$$

当 $\frac{\|u^{k+1} - u^k\|_2}{\|u^k\|_2} < 5 \times 10^{-4}$ 时迭代停止, 输出 u .

3 数值实验及比较

为对本研究提出的基于小波框架的散乱点隐式曲线重构算法的可行性和有效性进行验证, 调整各参数对图像进行了 Matlab 仿真模拟. 在实际测量环境下, 未必能采集到大量散乱点, 因此在其他条件相同时, 用尽可能少的散乱点来进行重构. 本小节从原始点集中取部分点进行数值实验: "star" 中随机选取 134 个点, "leaf" 中随机选取 252 个点, "horse" 中随机选取 567 个点. 由于散乱点在采集的过程中经常混有一定程度的噪音, 为了更接近真实情形, 本节实验在采样点集的基础上增加了均值为 0, 方差为 0.2 的高斯白噪声.

由距离函数生成的初始水平集函数图像如图 2(a) 所示, 其边界模糊, 对比度较低, 将对下一步处理产生较大影响. 而经过 L_0 范数最小化去噪后, 水平集函数图像边界分明, 细节处更有辨识度, 有助于下一步的重构, 如图 2(b) 所示.



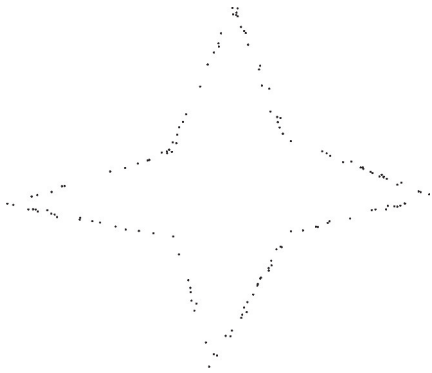
(a) 初始水平集函数图像

(b) 去噪后的图像

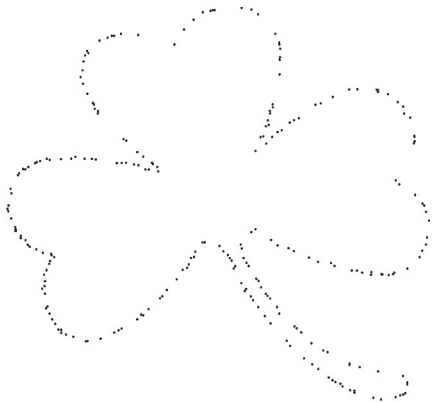
图 2 去噪前后对比

去噪处理后, 利用新的清晰图像进行隐式曲线

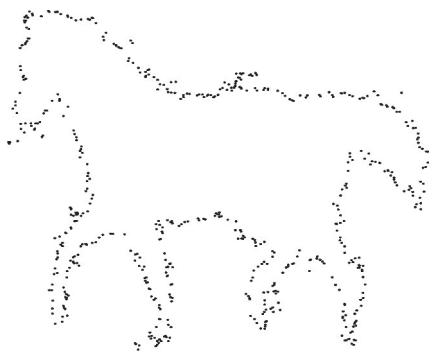
重构. 将其分别与结合 TV 的方法^[20]、D. S 方法^[6]进行比较, 其结果如图 3~6 所示.



(a) 随机选取的 star 点集



(b) 随机选取的 leaf 点集

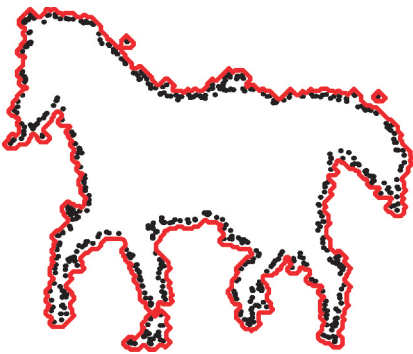


(c) 随机选取的 horse 点集

图 3 输入的散乱点集

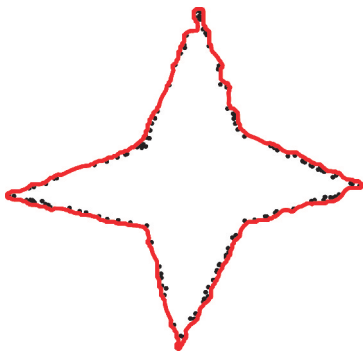


(b) TV 方法重构 leaf

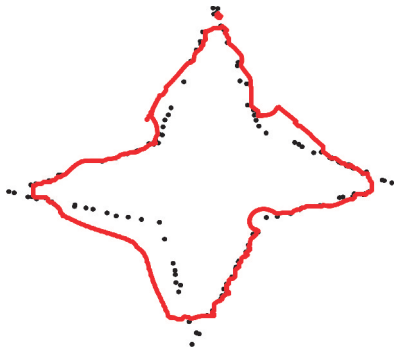


(c) TV 方法重构 horse

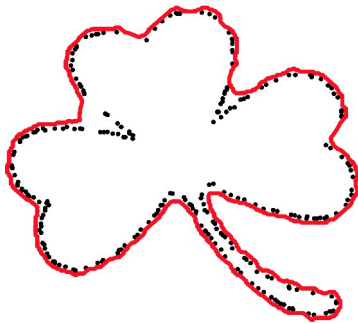
图 4 TV 方法重构结果



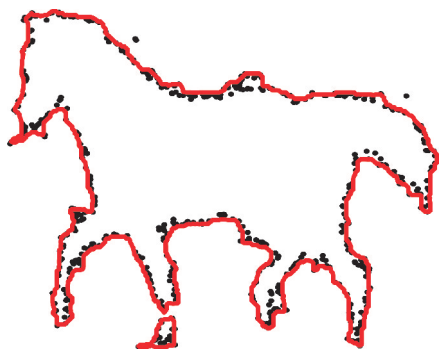
(a) D. S 方法重构 star



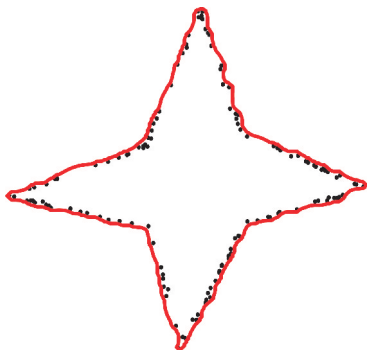
(a) TV 方法重构 star



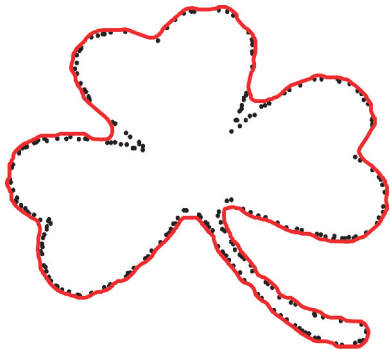
(b) D. S 方法重构 leaf



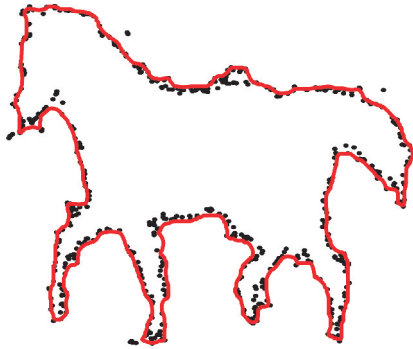
(c)D. S 方法重构 horse
图 5 D. S 方法重构结果



(a)本文方法重构 star



(b)本文方法重构 leaf



(c)本文方法重构 horse
图 6 本文方法重构结果

由图 3~6 可知,“star”在其他模型下,尖角部分重构效果较差,出现弯曲的状况且与实际形状有较大偏离,而用本文方法所得的曲线整体较为平滑,尖锐部分的重构也较为平直,更加贴合实际;“leaf”中,对于复杂的凹陷部分,其他模型的重构效果不尽如人意,相比之下本文方法效果良好,更为准确;对于“horse”这组实验,其他两组模型的结

果中马蹄处都出现了断裂,然而本文方法较为流畅地连接了这一区域,且非特征区域的重构曲线较为平滑,也更加接近真实图形。

为了对结果进行富有统计学意义的对比,本文选取有代表性的点集 horse,采用 MSE (Mean Square Error) 评价方法来定量评估重构结果,该方法将计算重构曲线与原始点集的接近程度,定义如下:

$$MSE = \frac{\|d_1 - d_2\|_F^2}{n},$$

其中, d_1 为原始点集经 Fast Marching 生成的水平集, d_2 为本文算法输出的水平集, n 代表网格点个数, MSE 越小,说明重构所得的曲线越接近标准. MSE 和运行时长的具体数值如表 1 所示.

表 1 MSE 及运行时长比较

	TV 方法	D. S 方法	本文方法
MSE	0.033 6	0.030 1	0.023 3
运行时长	62.378 s	20.793 s	13.356 s

由表 1 可知,本文算法兼顾计算效率与重构精度,相比于其他两种方法, MSE 值和运行时长都更小,即重构曲线更加贴合原始点集,且节省了大量时间.

重构曲线对比和数据评估结果说明,在散乱点个数和噪音都相同的情况下,本算法能够较为快速地重构曲线,不仅可以清晰地刻画出尖锐、凹陷等细节特征,更加接近实际情况,整体曲线也更加平滑顺畅,偏差程度小.

4 结论

本文基于小波框架方法,建立图像去噪和重构的变分模型,并通过 Matlab 仿真模拟,与其他重构方法进行比较.数值实验表明,该方法能够降低噪声的干扰,较精确地重构散乱点,忠实于原始图形,因此在工程应用中,具有一定推广意义.接下来的工作将进一步改进算法,使其能够拓展到三维空间,进行散乱点的曲面重构.

参考文献

[1] 高 形,刘子建,徐倩倩.基于逆向工程的工艺品建模及快速成型研究[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(4):153-158.

[2] Hoppe H, Derese T, Duchamp T, et al. Surface reconstruction from unorganized points[J]. ACM Siggraph Computer Graphics, 1992, 26(2): 71-78.

[3] 刘 斌,林俊义,黄常标,等.采用移动最小二乘的平面散乱点集曲线重构[J]. 华侨大学学报,2010,11(6):611-614.

[4] Ji H, Shen Z W, Xu Y. Wavelet frame based scene reconstruction from range data[J]. Journal of Computational Physics, 2010, 229(6): 2 093-2 108.

* 文章编号:2096-398X(2021)01-0186-07

一类米氏饱和可逆生化反应模型的 Hopf 分支

刘晓慧, 郭改慧*

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘要:研究一类具有米氏饱和度的可逆四分子生化反应模型的 Hopf 分支问题. 首先, 讨论常微分系统正平衡点的稳定性, 并以可逆系数 c 为分支参数, 分析 Hopf 分支的存在性、方向和稳定性. 其次, 讨论对应反应扩散系统, 建立正平衡点的稳定性和 Turing 不稳定性, 并依赖扩散系数给出 Hopf 分支的存在性. 最后, 给出一些数值模拟实例, 验证补充理论结果.

关键词:米氏饱和; 可逆生化反应; Turing 不稳定性; Hopf 分支

中图分类号:O175.26 **文献标志码:**A

Hopf bifurcation for a reversible biochemical reaction model with Michaelis saturation

LIU Xiao-hui, GUO Gai-hui*

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

Abstract: The Hopf bifurcation of a reversible four-molecule biochemical reaction model combining Michaelis saturation is considered. Firstly, the stability of the positive equilibrium for the ordinary differential system is discussed. Using reversible coefficient c as the bifurcation parameter, the existence, direction and stability of the Hopf bifurcation are analyzed. Secondly, the stability of the positive equilibrium and the Turing instability are established in the corresponding reaction diffusion system, and the existence of Hopf bifurcation is given based on the diffusion coefficient. Finally, some numerical simulation examples are given to verify and supplement the theoretical results.

Key words: Michaelis saturation; reversible biochemical reaction; Turing instability; Hopf bifurcation

0 引言

自 20 世纪 60 年代末 Belousov 发现化学反应中的周期振荡现象后, 化学与生物化学中的振荡现象受到越来越多学者的关注. Hopf 分支作为一种描述周期现象的经典动态分支, 对研究物理、生物、化学等系统当参数变化时平衡状态失稳而产生振荡的现象具有重要作用. 文献[1]讨论了一类任意阶自催化模型在空间均匀和空间不均匀分布下的 Hopf 分支及其稳定性. 文献[2]研究了一类带有时滞的捕食者-食饵扩散模型, 给出了正平衡点的稳定性和 Hopf 分支的存在性. 更多关于稳定性分析和 Hopf 分支的研究有兴趣的读者可参考文献[3-7]及其中的参考文献.

文献[8]提出一类具有二重饱和度的可逆四分子生化反应模型, 研究了系统极限环的存在性、不存在性和惟一性. 由文献[9]可知, 生化反应中反应速率会对系统产生很大的影响, 若反应速率为米氏饱和或二重饱和时, 系统可能会出现振荡现象. 目前, 对二重饱和或米氏饱和可逆生化反应的研究,

* 收稿日期:2020-10-18

基金项目:国家自然科学基金项目(61872227, 61672021, 11671243); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201910708010)

作者简介:刘晓慧(1996—), 女, 陕西神木人, 在读硕士研究生, 研究方向:微分方程及其应用

通讯作者:郭改慧(1979—), 女, 河南新郑人, 教授, 博士生导师, 研究方向:微分方程及其应用, guogaihui@sust.edu.cn

较多关注的是常微分系统的极限环问题,对常微分系统 Hopf 分支的研究和带扩散项的扩散系统的讨论较少. 所以在文献[8]的基础上,本文考虑一类具有米氏饱和度的可逆四分子生化反应模型

$$\begin{cases} u_t = a - uv^3 + cv^4, & t > 0, \\ v_t = uv^3 - cv^4 - \frac{dv}{v+b}, & t > 0, \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: u, v 表示两种反应物的浓度, a, b, c, d 均为正常数,主要建立系统(1) Hopf 分支的存在性、方向和稳定性,以及对应反应扩散系统正平衡点的稳定性、Turing 不稳定性和 Hopf 分支的存在性等.

基于系统(1)的实际意义,假设 u, v 均具有非负初始条件.

1 常微分系统的稳定性和 Hopf 分支

本节,首先讨论系统(1)正平衡点的稳定性,其次分析正平衡点处的 Hopf 分支.

易知, $d \leq a$ 时,系统(1)无正平衡点;当 $d > a$ 时,系统(1)存在惟一的正平衡点 (u_*, v_*) ,其中

$$u_* = \frac{a + cv_*^4}{v_*^3}, \quad v_* = \frac{ab}{d - a}.$$

系统(1)在 (u_*, v_*) 处的 Jacobi 矩阵为

$$J = \begin{pmatrix} -\frac{a^3 b^3}{(d-a)^3} & -\frac{3(d-a)^4 - a^3 b^4 c}{b(d-a)^3} \\ \frac{a^3 b^3}{(d-a)^3} & \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 cd}{bd(d-a)^3} \end{pmatrix} \\ := \begin{pmatrix} A & B \\ R & S \end{pmatrix}.$$

显然 $A < 0, R > 0$. 注意到

$$T = \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 d(c+1)}{bd(d-a)^3},$$

$$D = \frac{a^3 b^2}{d(d-a)} > 0.$$

假设条件

$$(H1) b^4 < \frac{(a+2d)(d-a)^4}{a^3 cd}$$

成立. 令

$$c_0 = \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 d}{a^3 b^4 d}.$$

以下均假设条件(H1)成立.

定理 1 设 $d > a$.

(i) 若 $0 < c < c_0$, 则系统(1)的惟一正平衡点 (u_*, v_*) 不稳定;

(ii) 若 $c > c_0$, 则系统(1)的惟一正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定;

(iii) 若 $c = c_0$, 则系统(1)在正平衡点 (u_*, v_*) 处产生 Hopf 分支, 且该 Hopf 分支为次临界方向, 周期闭轨渐近稳定.

证明: (i) 当 $0 < c < c_0$ 时, $T > 0$ 又因 $D > 0$, 此时 J 存在具有正实部的特征值, 正平衡点 (u_*, v_*) 不稳定;

(ii) 当 $c > c_0$ 时, $T < 0$ 又因 $D > 0$, 故 J 的特征

值实部均小于 0, 此时正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定;

(iii) 令 $\lambda = \alpha(c) \pm i\beta(c)$ 为 J 的一对共轭复特征根, 其中

$$\alpha(c) = \frac{T}{2}, \beta(c) = \frac{\sqrt{4D - T^2}}{2}.$$

显然, 系统(1)在 $c = c_0$ 处有一对纯虚根 $\pm i\sqrt{D}$. 经计算

$$\alpha(c_0) = 0, \alpha'(c_0) = -\frac{a^3 b^3}{2(d-a)^3} < 0,$$

$$\beta(c_0) = ab \sqrt{\frac{a}{d(d-a)}} \neq 0.$$

令 $\bar{u} = u - u_*, \bar{v} = v - v_*$, 将系统(1)的正平衡点 (u_*, v_*) 平移到原点. 为方便计算, 仍用 u, v 表示 \bar{u}, \bar{v} , 则系统(1)变为

$$\begin{cases} u_t = a - (u + u_*)(v + v_*)^3 + c(v + v_*)^4, \\ v_t = (u + u_*)(v + v_*)^3 - c(v + v_*)^4 - \frac{d(v + v_*)}{(v + v_*) + b}. \end{cases} \quad (2)$$

重写系统(2)为

$$\begin{pmatrix} u_t \\ v_t \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F^1(u, v, c) \\ F^2(u, v, c) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

其中

$$F^1(u, v, c) = -a_1 uv + a_2 v^2 - a_3 uv^2 + a_4 v^3 + O(|u| |v|^3, |v|^4), \\ F^2(u, v, c) = a_1 uv + a_5 v^2 + a_3 uv^2 + a_6 v^3 + O(|u| |v|^3, |v|^4).$$

这里

$$a_1 = 3v_*^2, a_2 = -3u_* v_* + 6cv_*^2,$$

$$a_3 = 3v_*, a_4 = -u_* + 4cv_*,$$

$$a_5 = 3u_* v_* - 6cv_*^2 + \frac{bd}{(v_* + b)^3},$$

$$a_6 = u_* - 4cv_* - \frac{bd}{(v_* + b)^4}.$$

定义矩阵

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ M & N \end{pmatrix},$$

其中

$$M = \frac{\alpha(c) + v_*^3}{-3v_* v_*^2 + 4cv_*^3}, N = -\frac{\beta(c)}{-3u_* v_*^2 + 4cv_*^3}.$$

显然, 当 $c = c_0$ 时, P 是可逆的, 即

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{M}{N} & \frac{1}{N} \end{pmatrix}.$$

易知

$$P^{-1}JP = \Phi(c) := \begin{pmatrix} \alpha(c) & -\beta(c) \\ \beta(c) & \alpha(c) \end{pmatrix}.$$

当 $c = c_0$ 时,

$$M_0 := M|_{c=c_0} = -\frac{a^3 b^4 d}{(d-a)^5 + a^3 b^4 d},$$

$$N_0 := N|_{c=c_0} = -\frac{ab^2(d-a)^2 \sqrt{ad(d-a)}}{(d-a)^5 + a^3 b^4 d},$$

$$\beta_0 := \beta(c_0) = ab \sqrt{\frac{a}{d(d-a)}}.$$

作变换 $\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$, 代入(3)式得

$$\begin{pmatrix} x_t \\ y_t \end{pmatrix} = \Phi(c) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} G^1(x, y, c) \\ G^2(x, y, c) \end{pmatrix},$$

其中

$$\begin{aligned} G^1(x, y, c) &= F^1(x, Mx + Ny, c), \\ G^2(x, y, c) &= -\frac{MF^1(x, Mx + Ny, c)}{N} + \\ &\quad \frac{F^2(x, Mx + Ny, c)}{N}. \end{aligned}$$

通过计算可得 $G^1(x, y, c)$ 和 $G^2(x, y, c)$ 在 $(0, c_0)$ 处的各阶偏导数为

$$\begin{aligned} G^1_{xx} &= -2a_1M_0 + 2a_2M_0^2, G^1_{yy} = 2a_2N_0^2, \\ G^1_{xy} &= -a_1N_0 + 2a_2M_0N_0, \\ G^2_{yy} &= -2N_0(a_2M_0 - a_5), \\ G^2_{xx} &= \frac{2a_1M_0(M_0 + 1) - 2M_0^2(a_2M_0 - a_5)}{N_0}, \\ G^2_{xy} &= a_1(M_0 + 1) - 2M_0(a_2M_0 - a_5), \\ G^1_{xxx} &= -6a_3M_0^2 + 6a_4M_0^3, \\ G^1_{xyy} &= -2a_3N_0^2 + 6a_4M_0N_0^2, \\ G^2_{xxy} &= 4a_3M_0(M_0 + 1) - 6M_0^2(a_4M_0 - a_6), \\ G^2_{yyy} &= -6N_0^2(a_4M_0 - a_6). \end{aligned}$$

下面通过判断 $q(c_0)$ 的符号给出周期解的方向和稳定性^[10], 其中

$$\begin{aligned} q(c_0) &= \frac{1}{16}[G^1_{xxx} + G^1_{xyy} + G^2_{xxy} + G^2_{yyy}] + \\ &\quad \frac{1}{16\beta_0}[G^1_{xy}(G^1_{xx} + G^1_{yy}) - G^2_{xy}(G^2_{xx} + G^2_{yy}) - \\ &\quad G^1_{xx}G^2_{xx} + G^1_{yy}G^2_{yy}]. \end{aligned}$$

由于 $d > a$, 将 $G^1(x, y, c)$ 和 $G^2(x, y, c)$ 在 $(0, c_0)$ 处的各阶偏导数代入 $q(c_0)$ 计算可得

$$\begin{aligned} q(c_0) &= \\ &\quad \frac{1}{16} \left[\frac{6ab(d-a)^3(a^3 - a^2d - 3ad^2 - 5d^3)}{d^2[(d-a)^5 + a^3b^4d]} + \right. \\ &\quad \left. \frac{2ab(d-a)^3(2a-3d)(a^2 + 3d^2 + 2ad)}{d^2[(d-a)^5 + a^3b^4d]} \right] = \\ &\quad \frac{ab(d-a)^3(5a^3 - 2a^2d - 9ad^2 - 24d^3)}{8d^2[(d-a)^5 + a^3b^4d]} < 0. \end{aligned}$$

注意到 $\alpha'(c_0) < 0$, 由 Poincare-Andronov-Hopf 分支定理^[11] 知, 系统(1)在正平衡点 (u_*, v_*) 处产生 Hopf 分支, 且该 Hopf 分支为次临界方向, 周期闭轨渐近稳定. 证毕.

2 反应扩散系统的 Turing 不稳定性 和 Hopf 分支

本节讨论具有米氏饱和度的可逆四分子生化反应扩散系统

$$\begin{cases} u_t - d_1 \Delta u = a - uv^3 + cv^4, & x \in \Omega, t > 0, \\ v_t - d_2 \Delta v = uv^3 - cv^4 - \frac{dv}{v+b}, & x \in \Omega, t > 0, \\ u_\gamma(x, t) = v_\gamma(x, t) = 0, & x \in \partial\Omega, t > 0, \\ u(0, x) = u_0(x) \geq 0, & x \in \bar{\Omega}, \\ v(0, x) = v_0(x) \geq 0, & x \in \bar{\Omega}, \end{cases}$$

(4)

其中 Ω 为 n 维欧式空间的有界开集, 并且具有光滑边界 $\partial\Omega$, γ 表示 $\partial\Omega$ 上单位外法向量, d_1, d_2 分别代表两种反应物的扩散系数, 均为正常数, Δ 为拉普拉斯算子.

定义实 Sobolev 空间

$X = \{(u, v) \in (H^2(\Omega))^2 : u_\gamma = v_\gamma = 0, x \in \partial\Omega\}$, 并且定义 X 的复延拓空间

$$X_C = X \oplus iX = \{x_1 + ix_2 \mid x_1, x_2 \in X\}.$$

系统(4)在 (u_*, v_*) 处的线性化算子为

$$L = \begin{pmatrix} d_1 \Delta + A & B \\ R & d_2 \Delta + S \end{pmatrix}.$$

在齐次 Neumann 边界条件下, 算子 $-\Delta$ 的特征值满足

$$0 = \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 < \dots,$$

且 $\phi_k(x) (k \in N)$ 为对应 λ_k 的特征函数. 令

$$\begin{pmatrix} \varphi \\ \psi \end{pmatrix} = \sum_{k=0}^{\infty} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} \phi_k$$

为 L 对应特征值 μ 的特征函数, 即

$$L(\varphi, \psi)^T = \mu(\varphi, \psi)^T.$$

经计算

$$L_k \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} = \mu \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}, k \in N, a_k, b_k \in C,$$

其中

$$L_k = \begin{pmatrix} -v_*^3 - d_1 \lambda_k & -3u_* v_*^2 + 4cv_*^3 \\ v_*^3 & 3u_* v_*^2 - 4cv_*^3 - \frac{bd}{(v_* + b)^2} - d_2 \lambda_k \end{pmatrix}$$

显然 L 的特征值可由 L_k 的特征值给出. 设 L_k 的特征方程为

$$\mu^2 - T_k \mu + D_k = 0, k = 0, 1, 2, \dots,$$

其中

$$\begin{aligned} T_k &= T - (d_1 + d_2) \lambda_k, \\ D_k &= d_1 d_2 \lambda_k^2 + \frac{a^3 b^3}{(d-a)^3} [d_2 + (c - c_0 - 1) d_1] \lambda_k + \\ &\quad \frac{a^3 b^2}{d(d-a)}. \end{aligned}$$

当 $0 < c < c_0$ 时, 系统(4)的正平衡点 (u_*, v_*) 不稳定. 当 $c \geq c_0 + 1$ 时, 对任意的 $k \geq 0$, 都有 $D_k \geq 0$ 且 $T_k < 0$, 则正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定.

下面考虑系统(4)当 $c_0 < c < c_0 + 1$ 时正平衡点 (u_*, v_*) 的稳定性. 当 $d_2/d_1 \geq c_0 + 1 - c$ 时, 对任意的 $k \geq 0$, 都有 $D_k \geq 0$ 且 $T_k < 0$, 正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定.

当 $0 < d_2/d_1 < c_0 + 1 - c$ 时, 令

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \left\{ \frac{a^3 b^3}{(d-a)^3} [d_2 + (c - c_0 - 1) d_1] \right\}^2 - \\ &\quad \frac{4a^3 b^2 d_1 d_2}{d(d-a)} = \frac{a^6 b^6}{(d-a)^6} d_2^2 + \\ &\quad \left(\frac{2a^6 b^6 (c - c_0 - 1)}{(d-a)^6} - \frac{4a^3 b^2}{d(d-a)} \right) d_1 d_2 + \\ &\quad \frac{a^6 b^6 (c - c_0 - 1)^2}{(d-a)^6} d_1^2. \end{aligned}$$

注意到二次函数

$$f(z) = \frac{a^6 b^6}{(d-a)^6} z^2 + \left(\frac{2a^6 b^6 (c-c_0-1)}{(d-a)^6} - \frac{4a^3 b^2}{d(d-a)} \right) z + \frac{a^6 b^6 (c-c_0-1)^2}{(d-a)^6}$$

的判别式为

$$\Delta_2 = \frac{16a^6 b^4 [a^3 b^4 d (c_0 + 1 - c) + (d-a)^5]}{d^2 (d-a)^7} > 0,$$

因此 $f(z)=0$ 存在两个实根

$$z_1 = c_0 + 1 - c + \frac{2(d-a)^2}{a^3 b^4 d} [(d-a)^3 - \sqrt{(d-a)^6 + a^3 b^4 d (d-a) (c_0 + 1 - c)}],$$

$$z_2 = c_0 + 1 - c + \frac{2(d-a)^2}{a^3 b^4 d} [(d-a)^3 + \sqrt{(d-a)^6 + a^3 b^4 d (d-a) (c_0 + 1 - c)}]$$

如果 $z_1 < z < z_2$, 那么 $f(z) < 0$, 即当 $z_1 < d_2/d_1 < z_2$ 时, $\Delta_1 < 0$, 从而有 $D_k > 0, k \geq 0$. 由于 $z_1 < c_0 + 1 - c < z_2$, 且当 $d_2/d_1 \geq c_0 + 1 - c$ 时, 正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定, 所以当 $d_2/d_1 > z_1$ 时, (u_*, v_*) 局部渐近稳定.

定理 2 设 $d > a$.

(i) 当 $0 < c < c_0$ 时, 系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 不稳定; 当 $c \geq c_0 + 1$ 时, 系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定;

(ii) 当 $c_0 < c < c_0 + 1$ 时, 若 $d_2/d_1 > z_1$, 则系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定.

当 $c_0 < c < c_0 + 1$ 时, $S > 0$. 若 $0 < d_2/d_1 < z_1$, 则 $\Delta_1 > 0$, 此时方程

$$d_1 d_2 \lambda^2 + \frac{a^3 b^3}{(d-a)^3} [d_2 + (c-c_0-1)d_1] \lambda + D = 0$$

存在两个正实根

$$\lambda_-(d_1, d_2) = \frac{K - \sqrt{K^2 - 4d_1 d_2 D}}{2d_1 d_2},$$

$$\lambda_+(d_1, d_2) = \frac{K + \sqrt{K^2 - 4d_1 d_2 D}}{2d_1 d_2},$$

其中

$$D = \frac{a^3 b^2}{d(d-a)},$$

$$K = d_2 A + d_1 S = -\frac{a^3 b_3}{(d-a)^3} d_2 + \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 c d}{b d (d-a)^3} d_1.$$

注意到

$$\lambda_+(d_1, d_2) = \frac{1}{2d_2} \left[\frac{d_2 A}{d_1} + S + \sqrt{\left(\frac{d_2 A}{d_1} + S \right)^2 - \frac{4d_2 D}{d_1}} \right].$$

令

$$G(d_1) = \frac{d_2 A}{d_1} + S + \sqrt{\left(\frac{d_2 A}{d_1} + S \right)^2 - \frac{4d_2 D}{d_1}},$$

则

$$G'(d_1) = - \left[\frac{d_2 A}{d_1^2} + \frac{\left(\frac{d_2 A}{d_1} + S \right) \frac{d_2 A}{d_1^2} - \frac{2d_2 D}{d_1^2}}{\sqrt{\left(\frac{d_2 A}{d_1} + S \right)^2 - \frac{4d_2 D}{d_1}}} \right],$$

由于 $A < 0, D > 0, S > 0$ 并且当 $0 < d_2/d_1 < z_1$ 时, $\frac{d_2 A}{d_1} + S > 0$. 因此对所有 $d_1 > 0$, 有 $G'(d_1) > 0$, 从而 $G(d_1)$ 单调递增, 即 λ_+ 关于 d_1 单调递增.

定义

$$\Gamma_1 = \{ \lambda \mid \lambda \geq 0, \lambda_-(d_1, d_2) < \lambda < \lambda_+(d_1, d_2) \},$$

$$\Gamma_2 = \{ \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \dots \}.$$

要使不等式 $0 < d_2/d_1 < z_1$ 成立, 可以固定 d_2 而 d_1 取足够大, 或固定 d_1 而 d_2 取足够小.

固定 d_2 且令 $d_1 \rightarrow \infty$, 则

$$\lim_{d_1 \rightarrow \infty} \lambda_-(d_1, d_2) = 0,$$

$$\lim_{d_1 \rightarrow \infty} \lambda_+(d_1, d_2) = \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 c d}{d_2 b d (d-a)^3},$$

从而对所有的 $d_1 > 0$, 有

$$0 < \lambda_+(d_1, d_2) < \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 c d}{d_2 b d (d-a)^3}$$

由上述分析得到如下结论.

定理 3 设 $d > a$. 当 $c_0 < c < c_0 + 1$ 时, 若

$$\lambda_1 > \frac{(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 c d}{d_2 b d (d-a)^3}, \quad (5)$$

则对于固定的 $d_2 > 0$ 和所有的 $d_1 > 0$, 系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定.

证明: 如果 (5) 式成立, 那么

$$\Gamma_1 \cap \Gamma_2 = \emptyset.$$

此时, 对所有的 $k \in \mathbb{N}, D_k > 0$ 且 $T_k < 0$, 故系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定. 证毕.

固定 d_1 且令 $d_2 \rightarrow 0$, 则

$$\lim_{d_2 \rightarrow 0} \lambda_-(d_1, d_2) = \frac{a^3 b^3 (d-a)^2}{[(a+2d)(d-a)^4 - a^3 b^4 c d] d_1},$$

$$\lim_{d_2 \rightarrow 0} \lambda_+(d_1, d_2) = \infty,$$

故存在 $\tilde{d} > 0$, 使得当 $0 < d_2 < \tilde{d}$ 时, $\Gamma_1 \cap \Gamma_2 \neq \emptyset$, 从而系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 不稳定.

定理 4 设 $d > a$ 且 $c_0 < c < c_0 + 1$ 成立. 对固定的 $d_1 > 0$, 存在 $\tilde{d} > 0$ 使得当 $0 < d_2 < \tilde{d}$ 时, 系统 (4) 的正平衡点 (u_*, v_*) 是 Turing 不稳定的.

定理 5 设 $d > a$. 令

$$\tilde{z} = 1 + \frac{2(d-a)^2}{a^3 b^4 d} [(d-a)^3 - \sqrt{(d-a)^6 + a^3 b^4 d (d-a)}],$$

若 $d_2/d_1 > \tilde{z}$, 则系统 (4) 在正平衡点 (u_*, v_*, c_0) 处产生 Hopf 分支.

证明: 若 $c = c_0$, 则 $T_0 = 0$ 且 $D_0 > 0$. 由于 $\lambda_k > 0$ ($k \geq 1$) 且 $d_1, d_2 > 0$, 于是对所有的 $k \geq 1$, 有 $T_k(c_0) < 0$. 经计算

$$D_k(c_0) = d_1 d_2 \lambda_k^2 + \frac{a^3 b^3}{(d-a)^3} (d_2 - d_1) \lambda_k + D.$$

由前面的计算可知, 当 $d_2/d_1 > \tilde{z}$ 时, 对任意的 $k \geq 1$, 都有 $D_k(c_0) > 0$. 因此, 当 $c = c_0$ 时, 算子 L 有一对纯虚特征根. 令 $\delta_1(c) \pm i\delta_2(c)$ 为算子 L 在 c_0

附近的一对共轭复特征根,则

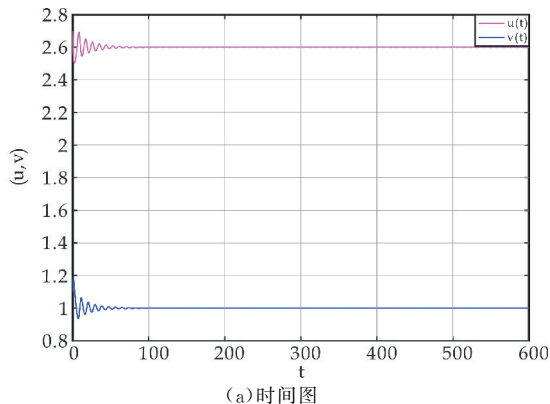
$$\delta'_1(c_0) = -\frac{a^3 b^3}{2(d-a)^3} < 0.$$

根据 Poincare-Andronov-Hopf 分支定理^[11]可知,当 $c=c_0$ 时,系统(4)在 (u_*, v_*, c_0) 处产生 Hopf 分支. 证毕.

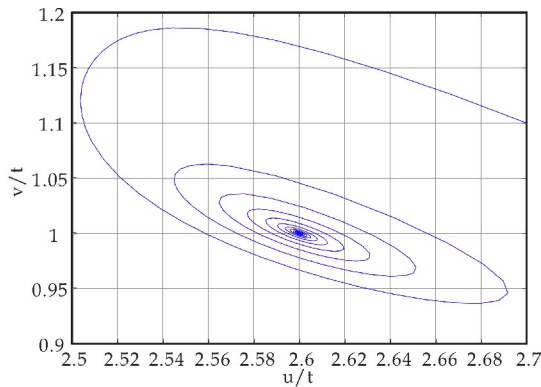
3 数值模拟

本节,给出一些具体的数值实例,对所得的理论结果进行验证补充. 取 $a=1, b=1, d=2$, 则 $c_0=1.5$.

对系统(1),取 $c=1.6 > c_0$, 此时 $T < 0$, 由定理 1(ii)可知正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定,如图 1 所示.



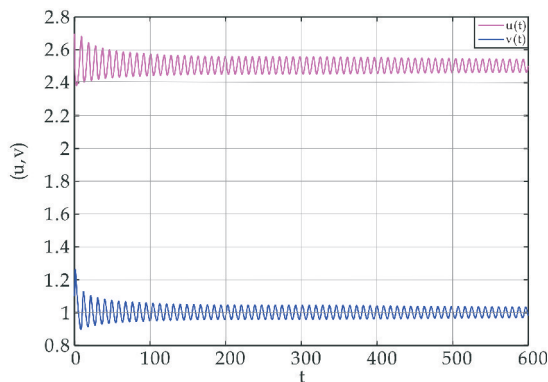
(a) 时间图



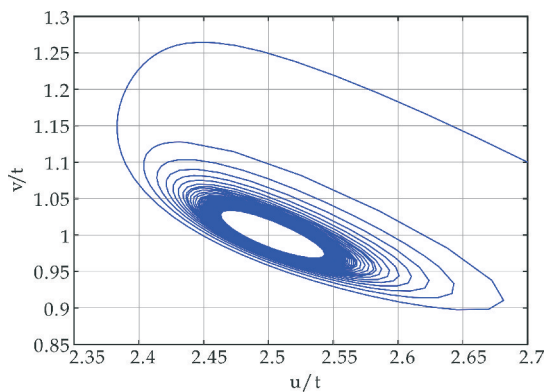
(b) 相图

图 1 参数 $c=1.6$, 系统(1)正平衡点 (u_*, v_*) 渐近稳定

取 $c=1.5=c_0$, 由定理 1(iii)知在 (u_*, v_*) 附近系统(1)存在次临界的 Hopf 分支,如图 2 所示. 均取初值 $(u(0), v(0)) = (2.7, 1.1)$.



(a) 时间图



(b) 相图

图 2 参数 $c=1.5$, 系统(1)产生稳定的周期闭轨

对扩散系统(4), Ω 取一维空间 $(0, \pi)$. 当 $c=2$ 时, $z_1=0.227$. 如果取 $d_1=1, d_2=0.3$, 那么 d_1, d_2 满足条件 $d_2/d_1 > z_1$, 因此, 由定理 2(ii)可知系统(4)的正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定, 如图 3 所示.

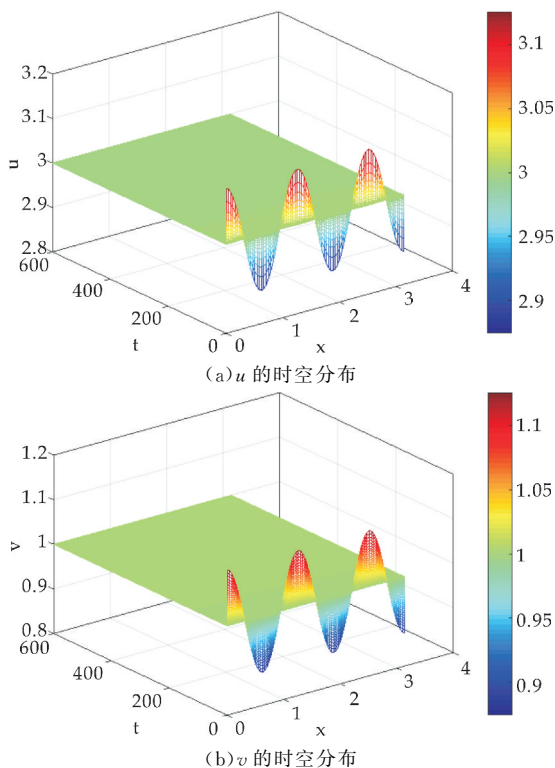


图 3 参数 $d_1=1, d_2=0.3$, 系统(4)正平衡点 (u_*, v_*) 渐近稳定

若取 $d_1=60, d_2=3$, 则 d_1, d_2 满足条件 $0 < d_2/d_1 < z_1$, 但(5)式成立. 因此, 由定理 3 可知系统(4)的正平衡点 (u_*, v_*) 局部渐近稳定, 如图 4 所示.

若取 $d_1=1, d_2=0.006$, 则 d_1, d_2 满足条件 $0 < d_2/d_1 < z_1$ 且(5)式不成立. 由定理 4 可知系统(4)的正平衡点 (u_*, v_*) 是 Turing 不稳定的, 系统可能出现非常数稳态分支, 如图 5 所示.

如果取 $c=1.45, d_1=1, d_2=0.3$, 那么由定理

5 可知,系统(4)在正平衡点 (u_*, v_*) 处出现稳定的 Hopf 分支周期解,如图 6 所示.

若取 $c=1.6, d_1=1.22, d_2=0.1$,系统(4)产生稳态分支,如图 7 所示. 初始值均取 $(u_0, v_0) = (2.7 + 0.125\ 4\cos 5x, 1.1 + 0.125\ 4\cos 5x)$.

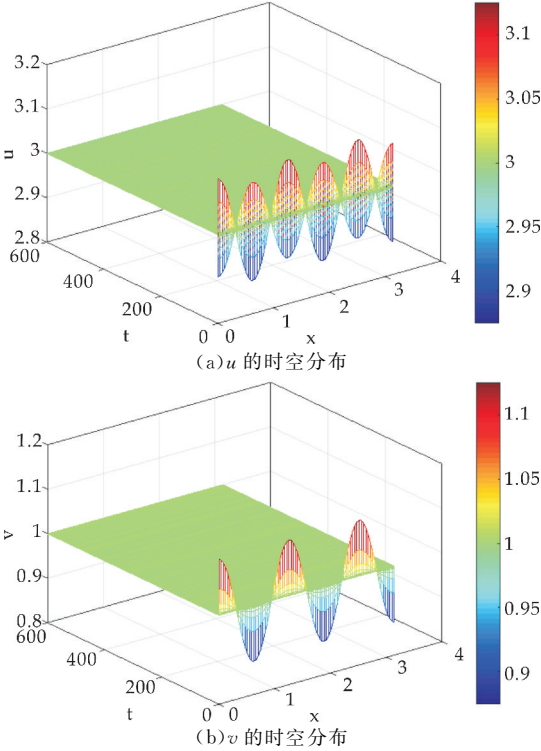


图 4 参数 $d_1=60, d_2=3$,系统(4)正平衡点 (u_*, v_*) 渐近稳定

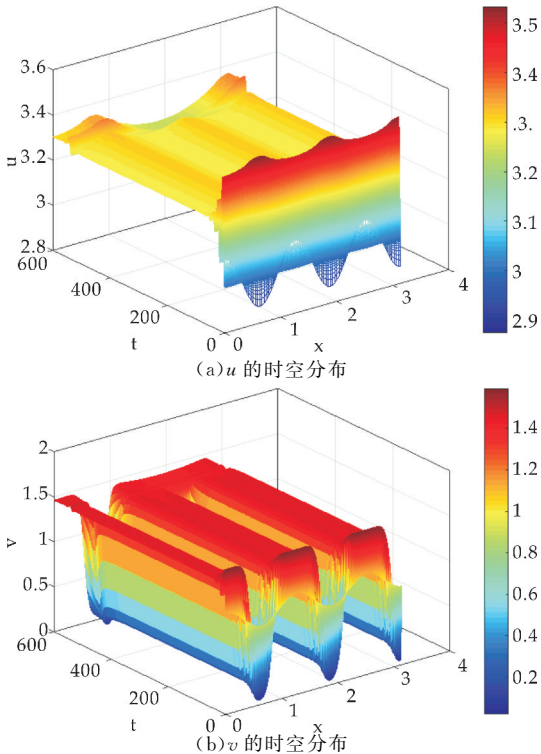


图 5 参数 $d_1=1, d_2=0.006$,系统(4)产生非常数稳态分支

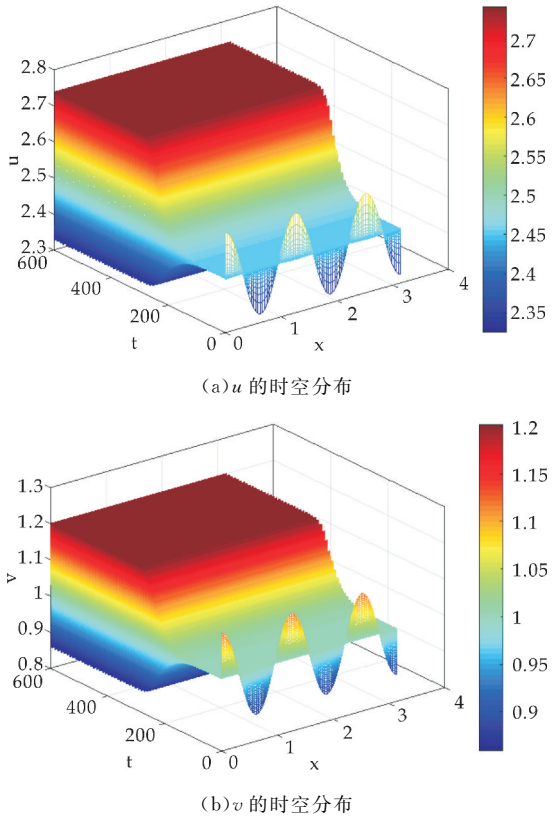


图 6 参数 $d_1=1, d_2=0.3$,系统(4)存在稳定的 Hopf 分支周期解

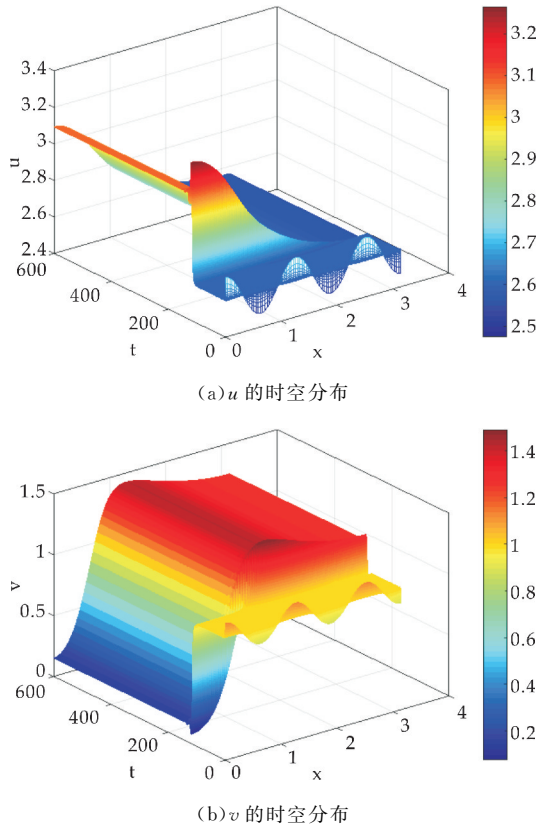


图 7 参数 $d_1=1.22, d_2=0.1$,系统(4)出现稳态分支.

4 结论

本文在齐次 Neumann 边界条件下,以一类具有米氏饱和度的可逆四分子生化反应模型为研究对象.首先分析了正平衡点的局部稳定性和 Hopf 分支的存在性及稳定性;然后讨论了对应扩散系统正平衡点的稳定性和 Turing 不稳定性.特别是扩散系统,当 $c_0 < c < c_0 + 1$ 时,稳定的正平衡点会因为扩散系数的变化可能失去稳定性.结论表明,当 $d_2/d_1 > z_1$ 时,扩散系统的正平衡点是局部渐近稳定的;当 $0 < d_2/d_1 < z_1$ 时,正平衡点可能是 Turing 不稳定性的.

参考文献

[1] Gaihui Guo, Bingfang Li, Xiaolin Lin. Hopf bifurcation in spatially homogeneous and inhomogeneous autocatalysis models[J]. Computers and Mathematics with Applications, 2014, 67(1): 151-163.

[2] Shuhao Wu, Yongli Song. Stability and spatiotemporal dynamics in a diffusive predator-prey model with nonlocal prey competition[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2019, 48 (3): 12-39.

[3] Qingyan Shi, Junping Shi, Yongli Song. Hopf bifurcation in a reaction-diffusion equation with distributed delay and

Dirichlet boundary condition[J]. Journal of Differential Equations, 2017, 263(10): 6 537-6 575.

[4] 岳宗敏, 卢 琨. 一类加法 Allee 效应下的捕食-食饵系统的动力分析[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(4): 162-170.

[5] Yanling Shi, Zuhun Liu, Canrong Tian. Hopf bifurcation in an activator-inhibitor system with network[J]. Applied Mathematics Letters, 2019, 98(2): 22-28.

[6] 蔺小林, 刘宗英, 朱 雪, 等. 同类相食对具有密度制约项种群模型的动力学影响[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(2): 180-188.

[7] Gaihui Guo, Xiaoni Wang, Xiaolin Lin, et al. Steady state and Hopf bifurcations in the Langford ODE and PDE systems [J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2017(34): 343-362.

[8] 孙树林, 张瑞娟, 曾 丽. 一个四分子饱和可逆生化反应模型的定性分析[J]. 高校应用数学学报: A 辑, 2011, 26(4): 407-414.

[9] 陈兰荪, 陈 键. 非线性生物动力系统[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 32-51.

[10] 伏升茂, 孙姣姣. 带强 Allee 效应的 Rosenzweig-MacArthur 捕食者-食饵模型的 Hopf 分支[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2019, 55(1): 1-7.

[11] Hongbo Shi, Shigui Ruan. Spatial, temporal and spatiotemporal patterns of diffusive predator-prey models with mutual interference[J]. IMA Journal of Applied Mathematics, 2015, 80(5): 1 534-1 568.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 185 页)

[5] Cai J F, Dong B, Osher S, et al. Image restoration: Total variation, wavelet frames, and beyond[J]. Journal of the American Mathematical Society, 2009, 25 (4): 1 033-1 089.

[6] Dong B, Shen Z W. Wavelet frame based surface reconstruction from unorganized points[J]. Journal of Computational Physics, 2011, 230(22): 8 247-8 255.

[7] 朱云云, 朱华平. 基于变分水平集方法的散乱数据曲面重构研究[J]. 图象与信号处理, 2016(2): 53-57.

[8] 赵银善, 吐尔洪江·阿布都克力木, 罗 丹. 一种改进的 Heaviside 函数与 Dirac 函数的 CV 图像分割研究[J]. 数学的实践与认识, 2019, 49(6): 176-181.

[9] 莫 莹. 基于空间活动轮廓模型的缺陷点云重构[J]. 东方电气评论, 2014, 28(3): 12-16.

[10] Zhang Y, Dong B, Lu Z S. L_0 minimization of wavelet frame based image restoration[J]. Mathematics of Computation, 2013(82): 995-1 015.

[11] Goldstein T, Osher S. The split Bregman algorithm for L_1 regularized problems[J]. SIAM Journal on Imaging Sciences, 2009, 2(2): 323-343.

[12] Zhang X Q, Bueger M, Bresson X, et al. Bregmanized non-local regularization for deconvolution and sparse reconstruction[J]. SIAM Journal on Imaging Sciences, 2010, 3(3): 253-276.

[13] 陈庆国, 赵建伟, 曹飞龙. 基于 ADMM 算法正则化最优步长的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2017, 40(4): 661-669.

[14] Ron A, Shen Z W. Affine systems in $L_2(\mathbb{R}^d)$: The analysis of the analysis operator[J]. Journal of Functional Analysis, 1997, 148(2): 408-447.

[15] Dong B, Shen Z W. MRA-based wavelet frames and applications: Image segmentation and surface reconstruction [J]. Processing of SPIE, Defense, Security and Sensing, 2012, 8 401(7): 3 837-3 849.

[16] 王念理, 王江安. 小波变换在图象处理中的应用[J]. 海军工程学院学报, 1996(4): 23-26.

[17] Badshah N, Shah H. Model for smoothing and segmentation of texture images using L_0 norm[J]. IET Image Processing, 2018, 12(2): 285-291.

[18] 杨泽富, 战荫伟, 杨荣寿. 脑水肿 CT 图像分割的改进快速行进方法[J]. 计算机工程与设计, 2020, 41(5): 1 373-1 378.

[19] 张建国, 王仁庆, 左俊彦, 等. 基于掩膜与仿中值滤波的边缘检测处理[J]. 上海理工大学学报, 2017, 39(3): 295-300.

[20] 王诗言, 于慧敏. 基于全变分的运动分割模型及分裂 Bregman 算法[J]. 自动化学报, 2015, 41(2): 396-404.

【责任编辑:陈 佳】