

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0001-06

# $\gamma$ -戊内酯/低共熔溶剂绿色体系分级木质素及其结构表征

薛白亮<sup>1,2</sup>, 李 豫<sup>1</sup>, 唐 锐<sup>1</sup>, 王文亮<sup>1,2</sup>, 李新平<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**木质素是自然界中仅次于纤维素的第二大可再生资源. 由于木质素分子结构较为复杂、相对分子质量不均一, 导致其性能不稳定, 降低其利用价值. 利用  $\gamma$ -戊内酯和低共熔溶剂(氯化胆碱与聚乙二醇)组成的绿色体系分级木质素, 采用反向试剂水逐级沉淀木质素, 获取不同相对分子质量的木质素级分. 不同木质素级分进行傅里叶红外光谱 (FT-IR)、凝胶渗透色谱 (GPC)、二维核磁共振波谱 (2D HSQC NMR) 和热稳定性测定. 结果表明, 相比原始木质素, 分级木质素的相对分子量和多分散系数明显降低, 且随着反向试剂水的添加量逐渐增加, 分级木质素的分子量呈现逐渐降低趋势, 其愈创木基单元含量逐渐增多, 其 S/G 值呈递减趋势.  $\gamma$ -戊内酯/低共熔溶剂绿色体系可以显著降低木质素的多分散系数和结构不均一性.

**关键词:**木质素; 分级; 低共熔溶剂;  $\gamma$ -戊内酯

**中图分类号:**X793      **文献标志码:** A

## Fractionation and structural characterization of lignin in $\gamma$ -valerolactone/deep eutectic solvents system

XUE Bai-liang<sup>1,2</sup>, LI Yu<sup>1</sup>, TANG Rui<sup>1</sup>, WANG Wen-liang<sup>1,2</sup>, LI Xin-ping<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** Lignin is the second largest renewable resource after cellulose in nature. However, due to the complex molecular structure and uneven relative molecular weight of lignin, which reduces the application value of products. In this work, the green biphasic system composed of  $\gamma$ -valerolactone and deep eutectic solvents (choline chloride and polyethylene glycol) was used to fractionate the lignin, and water was used as a reverse reagent to gradually precipitate the lignin fractions with different molecular weights. Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy (2D HSQC NMR) and thermal stability of different lignin fractions was measured. The results showed that compared with the original lignin structure, the relative molecular weight and polydispersity of lignin fractions were significantly decreased. With

the gradual increase of reverse reagent in this system, the molecular weight and S/G value of lignin fractions showed a decreasing trend, while the content of guaiacol units increased gradually. The  $\gamma$ -valerolactone/deep eutectic solvents can significantly reduce the polydispersity and structural heterogeneity of lignin.

**Key words:** lignin; fractionation; deep eutectic solvents;  $\gamma$ -valerolactone

## 0 引言

木质素是自然界生物质资源中唯一的芳香环聚合物<sup>[1]</sup>,也是自然界第二大生物质资源<sup>[2]</sup>,具有来源范围广和价格低廉等优点,可以用于替代部分石油资源制备木质素基材料,例如聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂等<sup>[3]</sup>.木质素是三维网状天然高分子化合物,由三种基本结构单元,即愈创木基、紫丁香基、对羟基苯基组成<sup>[4]</sup>,各结构单元之间通过碳碳键与醚键相连接<sup>[5]</sup>,结构复杂.且从植物原料中分离出的木质素化学结构变化较大且多样,以及相对分子质量分布不均一.因此,通过分级获取相对分子质量较小及其分布相对均一的木质素组分具有重要研究意义.

分级木质素的方法有超滤法、酸碱度分级法和有机溶剂分级法. Huang 等<sup>[6]</sup>通过超滤法获得不同分子量和分布相对较窄的木质素,但其往往存在部分多糖,并且分离膜容易污染,设备使用相对昂贵. Santos 等<sup>[7]</sup>采用硫酸在不同酸度条件下沉淀分级硫酸盐木质素,虽然这种分级方法易于使用,但多糖的存在使得木质素的纯度仍然相对较低,限制了其应用. Jiang 等<sup>[8]</sup>利用不同极性的甲醇、丙酮、乙酸乙酯和石油醚逐步分级硫酸盐木质素,获得具有不同分子量和分散系数相对较低的四种分级木质素,但通常使用大量具有毒性的有机溶剂.

$\gamma$ -戊内酯(GVL)是一种具有高沸点、低蒸气压、优异稳定性、低毒性和可持续利用的绿色溶剂. GVL作为一种可回收溶剂被广泛利用于生物质预处理、生物质的非酶糖转化以及半纤维素脱水转化为糠醛. Shuai 等<sup>[9]</sup>采用 80% GVL 和 20% 水组成的体系对生物质进行预处理,结果表明 GVL/水体系可以有效去除木质素,这主要是因为木质素在 GVL 中具有良好的溶解性. 低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvent, 简称 DES)是一种熔点较低绿色类离子液体,具有价格低廉、容易制备、环境友好和生物降解等特性<sup>[10]</sup>. DES 的氢键供受体有利于克服木质素分子间和分子内的相互作用力,使木质素易溶于 DES 体系<sup>[11,12]</sup>. Zulkefli 等<sup>[13]</sup>发现以聚多元醇为氢键供体和氯化胆碱为氢键受体的 DES 溶解木质素效果较好. Xue 等<sup>[14]</sup>开发了由 GVL 和助

溶剂离子液体组成的体系可以有效溶解各种木质素. 然而到目前为止, GVL 和助溶剂 DES 作为溶剂体系分级木质素没有被深入研究.

本文以酶解残渣木质素为原料,以 GVL/DES 作为绿色溶剂体系分级木质素. 探究不同 GVL 和 DES 质量比对木质素溶解度的影响,以及反向试剂添加量对木质素分级的影响. 并通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)、二维核磁共振波谱(2D HSQC NMR)对分级木质素结构进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 $\gamma$ -戊内酯/低共熔溶剂体系制备及其表征

将氯化胆碱与聚乙二醇-400 以摩尔比 1 : 2 在 60 °C 油浴条件下搅拌 30 min 合成 DES 溶剂体系,再将一定质量的 GVL 加入到 DES 中,形成 GVL/DES 体系. GVL : DES 的质量比为 3 : 1、2 : 1、1 : 2、1 : 3,分别命名为 GD<sub>3:1</sub>、GD<sub>2:1</sub>、GD<sub>1:2</sub> 和 GD<sub>1:3</sub>. 装有溶剂的小瓶置于磁力搅拌器上,在剧烈搅拌下连续加入 0.01 g 左右的酶解残渣木质素(EHL),以保证两相之间良好的接触,直到 2 小时之内 EHL 无法溶解在溶剂体系中.

采用 N,N-二乙基-4-硝基苯胺、4-硝基苯胺和尼罗红作为染料来确定 Kamlet-Taft (K-T) 参数. 首先将上述染料溶解在无水甲醇中,其浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 并通过在 40 °C 真空干燥 0.5 小时,除去甲醇. 将制备的溶剂体系与染料混合物放入光程为 1.0 cm 的石英池中,在室温下用紫外-可见-近红外分光光度计(Cary 5000)记录吸收光谱. 采用以下公式计算 K-T 参数:

$$\pi^* = 0.314 \times (27.52 - v_1) \quad (1)$$

$$\beta = \frac{1.035v_1 + 2.64 - v_2}{2.80} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{19.9657 - 1.0241\pi^* - v_3}{1.6078} \quad (3)$$

式(1)中: $v_1 = 1/(\lambda_1 \times 10^{-4})$ ,  $\lambda_1$  为 N,N-二乙基-4-硝基苯胺的最大吸收波长.

式(2)中: $v_2 = 1/(\lambda_2 \times 10^{-4})$ ,  $\lambda_2$  为 4-硝基苯胺最大吸收波长.

式(3)中: $v_3 = 1/(\lambda_3 \times 10^{-4})$ ,  $\lambda_3$  为尼罗红的



最大吸收波长.

木质素溶剂体系的粘度通过流变仪(TA Instruments,美国),在 25 ℃线性粘弹性范围内 1~300 s<sup>-1</sup>的剪切速率进行扫频测试.

1.2 木质素的分级及其结构表征

在溶解木质素的体系里,逐次加入不同质量百分比(20%、40%、100%,占溶剂体系质量的百分比)的反向试剂水,分级出不同的分级木质素组分,分别命名为 EHL-1、EHL-2、EHL-3.

对分级木质素进行傅里叶红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)、二维核磁共振波谱(2D HSQC NMR)和热稳定性能测定.

分级木质素的分子量通过凝胶渗透色谱仪(Agilent 1200,美国)进行测定.将样品溶于四氢呋喃(2 mg/mL)中,并以 0.5 mL/min 的流速进样 20  $\mu$ L.

FT-IR 通过红外光谱仪(Bruker Vertex 70,德国)测定.将冷冻干燥后的样品与 KBr 压片制样进行扫描,扫描范围在 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描速度为 32 次/s.

2D HSQC NMR 光谱在 Bruker AV-III 400 MHz 核磁共振仪(德国)上测定.均采用溶剂峰( $\delta_C/\delta_H$  39.5/2.49)作为内标来确定其他峰的化学位移,将约 30 mg 样品溶于 0.5 mL DMSO-d<sub>6</sub> 中测定.

热失重分析采用同步热分析仪(NETZSCH Scientific Instruments,德国)进行测定.分别取 3~5 mg 冷冻干燥后的样品,置于载物坩埚中,在 N<sub>2</sub> 气氛下,以 10 ℃/min 的升温速率,从 30 ℃升温至 600 ℃.

2 结果与讨论

2.1 GVL/DES 溶剂体系表征

不同质量比的 GVL 和 DES 对木质素的溶解度具有重要的影响作用<sup>[15]</sup>.测得的各溶剂体系的溶解度及 K-T 参数如表 1 所示,在其他条件不变情况下,GVL 和 DES 的质量比对木质素的溶解度有较大影响,随着 DES 质量比的增加,溶剂体系对木质素的溶解度变大,其中 GD<sub>1:3</sub>对木质素的溶解度最大,达到了 31.83 g/100 g,选择该体系作为后续木质素分级的最佳溶剂体系.

为了进一步研究 GVL/DES 溶剂体系对木质素溶解的影响,本文利用 K-T 参数法来分析溶剂接受和提供氢键的能力,以及溶剂极性的能力对木质素溶解度的影响. K-T 参数中, $\alpha$  代表的是氢键供体, $\beta$  代表氢键受体, $|\alpha-\beta|$  表示  $\alpha$  与  $\beta$  的差值,

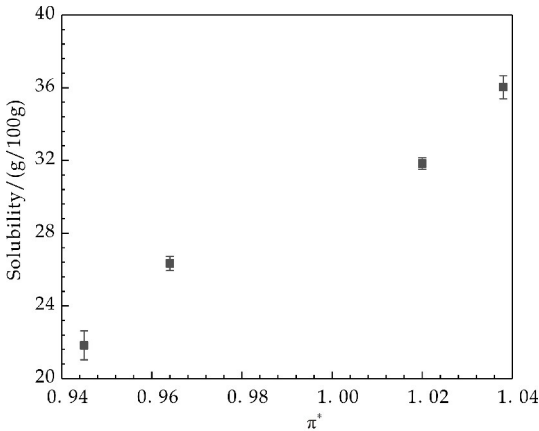
$\pi^*$  是表示溶剂极性能力.

表 1 GVL 与 DES 溶剂体系的 Kamlet-Taft 参数及其对酶解木质素的溶解度

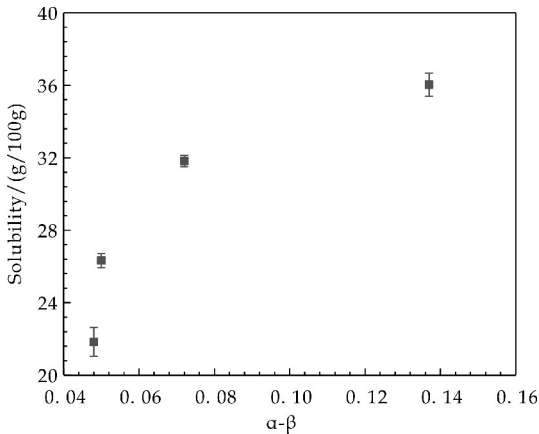
样品	GVL : DES	Kamlet-Taft 参数			溶解度 /(g/100g)
		$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	
GD <sub>3:1</sub>	3 : 1	0.507	0.555	0.945	21.83
GD <sub>2:1</sub>	2 : 1	0.557	0.607	0.964	26.33
GD <sub>1:2</sub>	1 : 2	0.662	0.590	1.020	31.83
GD <sub>1:3</sub>	1 : 3	0.729	0.592	1.038	36.03

如图 1 (a) 所示,木质素的溶解度与  $\pi^*$  值呈正相关,溶剂的极性有利于木质素的溶解. 由图 1 (b)可知,当溶剂的 $|\alpha-\beta|$ 越大时,木质素的溶解度越大,这是因为溶剂中多余的或缺失的部分氢键会促进木质素与溶剂分子间氢键的形成,从而促使木质素在溶剂中的溶解度增大.

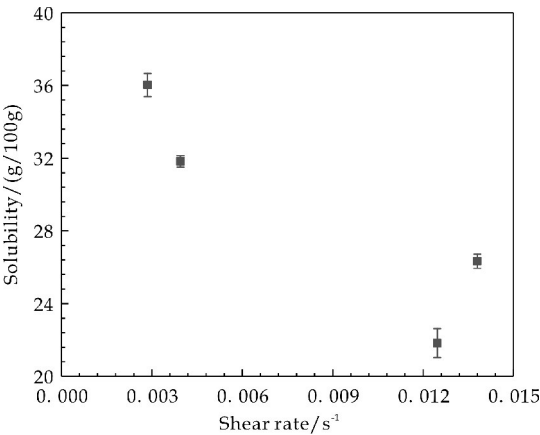
溶剂粘度是影响木质素溶解度的另一个重要因素,高粘度阻碍了木质素分子在溶剂中的扩散,对木质素的溶解十分不利. 如图 1(c)所示,溶剂体系的粘度与木质素溶解度的关系是:当 GD<sub>1:3</sub>的粘度最低时,对于木质素的溶解度最大. 因此,选用 GD<sub>1:3</sub>溶剂体系用于分级木质素.



(a)木质素溶解度与溶剂极性参数的关系



(b)木质素溶解度与溶剂氢键供受体的关系



(c) 木质素溶解度与溶剂粘度的关系

图 1 木质素中的溶解度与溶剂性质的关系

2.2 分级木质素的相对分子质量

采用 GD<sub>1:3</sub> 作为分级木质素的溶剂体系,通过控制反向试剂水的添加量,得到了三组分级木质素样品.如图 2 所示,与高分子量木质素相比,低分子量具有更高的极性,在极性溶剂体系中具有更好的溶解性.在溶解大量木质素的 GD<sub>1:3</sub> 溶剂体系中,随着反向试剂水的添加,分子量较高的木质素组分由于其溶解度较低而更容易沉淀,因此,通过向含有木质素的 GD<sub>1:3</sub> 溶剂体系中逐渐加反向试剂水来实现不同相对分子量的木质素组分的分离.

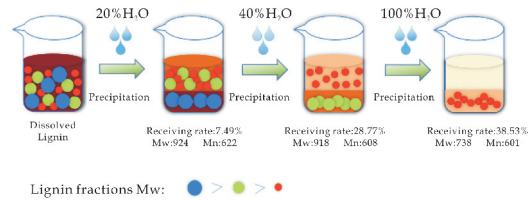


图 2 GVL/DES 溶剂体系分级木质素示意图

分级木质素的得率、相对分子量、多分散系数如表 2 所示.结果表明,随着反向试剂添加量逐渐增加,分级木质素各组分的得率逐渐增加,EHL-3 的得率达到 38.53%.与原始木质素相比,分级木质素的重均分子量( $M_w$ )和数均分子量( $M_n$ )均有明显的递减趋势,多分散系数(PDI)也呈现了一定的下降趋势,其中样品 EHL-3 的相对分子量和 PDI 数值最小.

表 2 分级木质素的得率、分子量和多分散系数

样品	得率/%	相对分子质量		
		$M_w$	$M_n$	PDI
EHL	/	2 560	1 530	1.67
EHL-1	7.49	924	622	1.48
EHL-2	28.77	918	608	1.51
EHL-3	38.53	738	601	1.47

注: $M_w$ 为重均分子量; $M_n$ 为数均分子量;PDI为 $M_w$ 与 $M_n$ 的比值,是分子量多分散系数.

2.3 分级木质素样品的结构表征

分级木质素样品的红外光谱图如图 3 所示.由图 3 可知,3 450  $\text{cm}^{-1}$  出现了一段较宽的峰,这为木质素的 O—H 伸缩振动峰.在 2 939  $\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰代表的是 C—H 的特征吸收峰,1 696  $\text{cm}^{-1}$  和 1 233  $\text{cm}^{-1}$  两处分别代表 C=O 和 C—O 伸缩振动峰.在 1 598  $\text{cm}^{-1}$  和 1 509  $\text{cm}^{-1}$  两处吸收峰为木质素的苯环骨架振动.结果表明分级木质素样品的各特征吸收峰与原始木质素基本保持一致,木质素的官能团并未因木质素分级而发生改变,木质素基本结构保持不变.

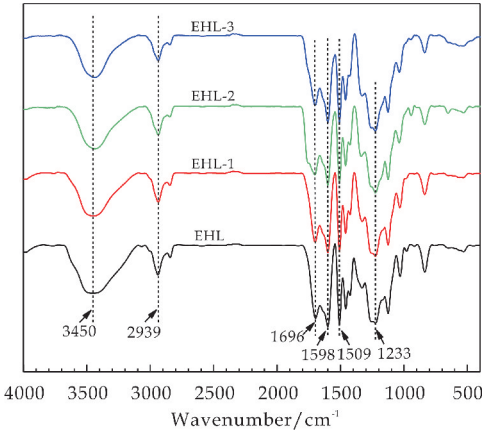
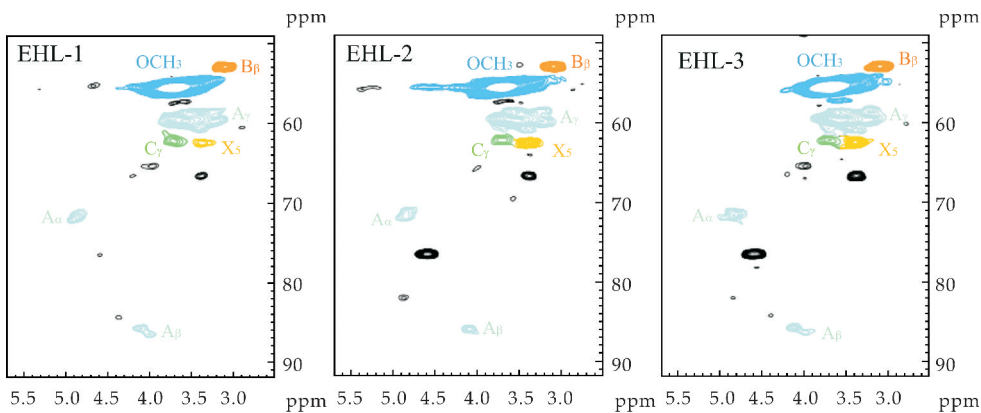


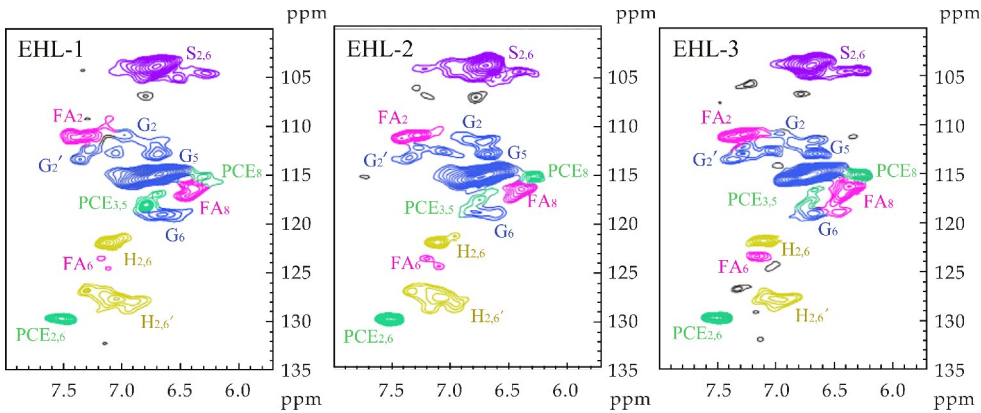
图 3 分级木质素组分的红外光谱

分级木质素的 2D-HSQC NMR 谱图如图 4 所示,其对应的联接结构和基本结构单元如图 5 所示.其中,图 4 (a) 为脂肪链侧链区 ( $\delta_C/\delta_H$  50-90/2.5-6.0 ppm),主要的联接方式为  $\beta$ -O-4 芳基醚键 ( $A_\alpha$ 、 $A_\beta$ 、 $A_\gamma$ ),其对应的相关信号分别为  $\delta_C/\delta_H$  71.1/4.89、86.6/4.07 和 59.6/3.51 ppm.此外,还存在  $\beta\beta$  联接(B), $\beta 5$  和  $\alpha$ O-4 联接(C)等联接键方式,以及阿魏酸酯(FA)和对香豆酸酯(PCE)的信号峰.图 4 (b)为芳环区 ( $\delta_C/\delta_H$  90-160/6.0-8.0 ppm),其中愈创木基结构单元(G)的信号峰位于 112.3/6.70、113.2/6.67、115.1/6.85 和 119.1/6.51 ppm,紫丁香基结构单元(S)的信号峰位于 103.7/6.65 ppm,对羟基苯基单元(H)的信号峰位于 121.6/7.07 和 127.4/7.07 ppm.

根据分级木质素的 2D-HSQC NMR 谱图的积分面积计算,联接结构及其基本结构单元的相对含量如图 6 所示.结果表明,随着分级木质素相对分子质量的逐渐减少,S 和 H 型基本结构单元所占比例减少,G 型基本结构单元所占比例增多,即 S/G 值呈递减趋势.此外, $\beta$ -O-4 芳基醚键所占联接键比例呈现下降趋势,而  $\beta\beta$  联接键所占比例则逐渐增加.



(a) 分级木质素组分的脂肪链侧链区域



(b) 分级木质素组分的芳香环区域

图 4 分级木质素组分的 2D-HSQC NMR 谱图

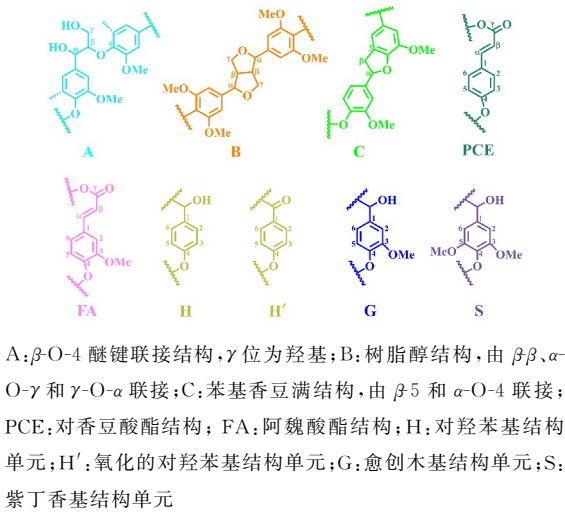


图 5 木质素联接结构及基本结构单元

2.4 分级木质素的热稳定性性能

分级木质素的热失重曲线及其相对应的特征数据如图 7 和表 3 所示. 结果表明, 与原始木质素相比, 分级木质素的热稳定性降低, 主要是由于溶解再生使木质素的相对分子质量发生较大改变, 使其热力学稳定性降低. 其中热失重为 10% 的温度 ( $T_{10\%}$ ) 随着相对分子质量的下降而呈现增加的趋势, 600  $^{\circ}\text{C}$  时的残渣率 ( $R_{600}$ ) 也具有相同的趋势.

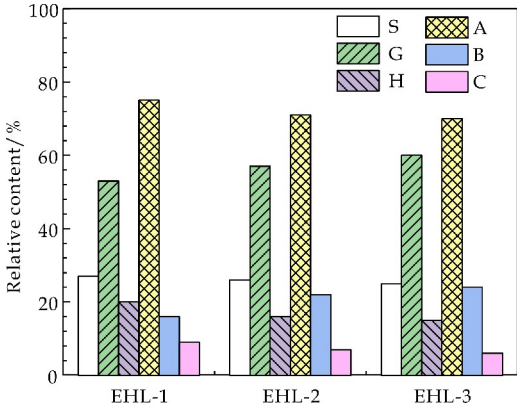


图 6 分级木质素组分的联接结构及基本结构单元的相对含量(A、B、C、H、G、S 指代结构同图 5)

表 3 热失重为 10% ( $T_{10\%}$ ), 50% ( $T_{50\%}$ ) 时的热降解温度和 600  $^{\circ}\text{C}$  时的残渣率 ( $R_{600}$ )

样品	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_{600}/\%$
EHL	249.45	491.43	45.18
EHL-1	137.72	357.52	30.71
EHL-2	146.37	368.65	31.48
EHL-3	167.35	364.01	32.80

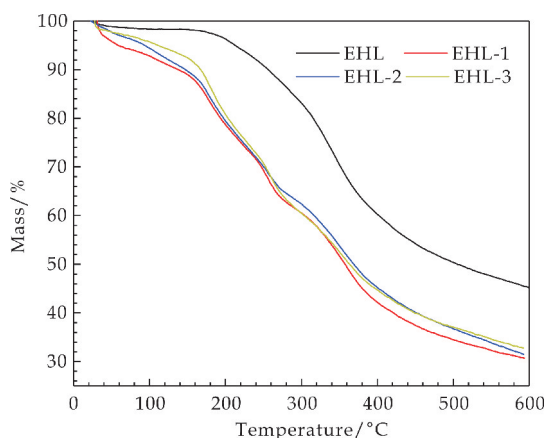


图 7 分级木质素的 TGA 曲线

### 3 结论

基于  $\gamma$ -戊内酯/低共熔溶剂绿色溶剂体系分级木质素,得到了分子量逐渐降低的三种木质素级分,所有级分显示出比原始酶解木质素更低的多分散性。随着木质素分子量的降低,对羟基苯基单元及紫丁香基单元含量减少,愈创木基单元含量增加,且在分级木质素中  $\beta$ -O-4 联接键为主要连接方式。 $\gamma$ -戊内酯/低共熔溶剂作为绿色体系分级木质素,可以作为一种有效途径改善木质素结构的不均匀性。

### 参考文献

- [1] Gupta V G, Tuohy M G, Kubicek C P, et al. Bioenergy research: Advances and applications [M]. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [2] 苏秀茹,傅英娟,李宗全,等. 木质素的分离提取与高值化应用研究进展[J]. 大连工业大学学报, 2021, 40(2): 107-115.
- [3] Beauchet R, Monteil Rivera F, Lavoie J M. Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels)[J]. Bioresource Technology, 2012, 121: 328-134.
- [4] 雷 鸣. 木质素结构单元间主要化学键连接在热解过程的断裂与重组机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [5] 张思莹,陈 彦,刘志华,等. 生物炼制过程中木质素高值转化研究进展[J]. 生物工程学报, 2021, 37(9): 3 108-3 128.

- [6] Huang C, He J, Narron R, et al. Characterization of Kraft lignin fractions obtained by sequential ultrafiltration and their potential application as a biobased component in blends with polyethylene[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(12): 11 770-11 779.
- [7] Santos P, Erdocia X, Gatto D A, et al. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 55: 149-154.
- [8] Jiang X, Savithri D, Du X, et al. Fractionation and characterization of Kraft lignin by sequential precipitation with various organic solvents[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(1): 835-842.
- [9] Shuai L, Questell Santiago Y M, Luterbacher J S. A mild biomass pretreatment using  $\gamma$ -valerolactone for concentrated sugar production[J]. Green Chemistry, 2016, 18: 937-943.
- [10] Khandelwal S, Tailor Y K, Kumar M. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 215: 345-386.
- [11] Zhang C W, Xia S Q, Ma P S. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents[J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 1-5.
- [12] 钟 磊,王 超,吕高金,等. 低共熔溶剂在木质素分离方面的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(3): 12-22.
- [13] Zulkefli S, Abdulmalek E, Rahman M B A. Pretreatment of oil palm trunk in deep eutectic solvent and optimization of enzymatic hydrolysis of pretreated oil palm trunk [J]. Renewable Energy, 2017, 107: 36-41.
- [14] Xue Z, Zhao X, Sun R C, et al. Biomass-derived  $\gamma$ -valerolactone-based solvent systems for highly efficient dissolution of various lignins: Dissolution behavior and mechanism study[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 3 864-3 870.
- [15] Jiayun Xu, Chenyu Li, Lin Dai, et al. Biomass fractionation and lignin fractionation towards lignin valorization [J]. Chem Sus Chem, 2020, 13(17): 4 284-4 295.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0007-06

# TEMPO 氧化细菌纤维素基纳米复合凝胶 的制备及其结构表征

钱 鑫, 徐永建

(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)

**摘 要:**通过微波辅助溶剂热原位合成反应,制备了 CdS 负载量更高的氧化细菌纤维素(TOBC)@硫化镉(CdS)纳米复合凝胶材料. FT-IR、SEM、EDS、XRD 和 Raman 结果表明,在羧基的络合作用下,立方晶型 CdS 纳米团簇以类似细胞感受器的形貌主要吸附在 TOBC 纤维非结晶区域,形成了较为稳定的有机无机杂化结构. 这为高效、简洁制备纳米复合纤维素凝胶提供了良好的思路.

**关键词:**TEMPO 氧化; 细菌纤维素; CdS 纳米团簇; 纳米复合凝胶

**中图分类号:**TQ352      **文献标志码:** A

## Preparation and structural characterization of TEMPO-oxidized bacterial cellulose-based nanocomposite gel

QIAN Xin, XU Yong-jian

(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)

**Abstract:** Oxidized bacterial cellulose (TOBC)@cadmium sulphide (CdS) nanocomposite gel with high CdS loading percentage was obtained through microwave-assisted solvothermal in-situ synthesis reaction. The results of FT-IR, SEM, EDS, XRD and Raman revealed that cell receptor-like cubic CdS nanoclusters were mainly attached to amorphous region of TOBC fiber via complexation of carboxyl group, which forming stable organic-inorganic hybrid structure. The high-efficient and sample method provides new ideas to prepare nanocomposite cellulose gel.

**Key words:** TEMPO oxidization; bacterial cellulose; CdS nanoclusters; nanocomposite gel

## 0 引言

1886 年,英国人 Brown 首次发现并报道了细菌纤维(Bacterial Cellulose, BC)的存在<sup>[1]</sup>. BC 是由细菌(主要为木醋杆菌)在液体培养基中发酵产生的不含半纤维素和木质素的纯纳米纤维,呈凝胶状<sup>[2]</sup>. BC 作为新型生物材料,具有无毒、无害、绿色、环保,以及较强的生物兼容性和可降解性的特点;BC 分子链表面的活性羟基可进行羧基化、磺酸化、酯化、醚化等多种原位反应,从而获得应用性能更强的 BC 基材<sup>[3-5]</sup>. 改性 BC 基材在食品、医疗、组织工程材料、声学材料、造纸、纺织、化妆品、电池、水处理、催化等领域都有应用的潜力<sup>[6-12]</sup>.

在仿生制备技术的启发下,提出了利用天然生物材料作为模板来制备小尺寸纳米材料的新思路<sup>[13]</sup>. 在前期研究工作中,通过原位化学反应成功将纳米硫化镉颗粒(CdS nanoparticles)负载到了 BC 凝胶基质上,制备出 BC@CdS 纳米复合凝胶<sup>[14]</sup>. 由于羟基络合能力较弱,所以导致了 BC 基质上硫化镉的负载量偏低,这也在一定程度上影响了 BC@CdS 纳米复合凝胶的最终应用. 为了进一步提高 CdS 在 BC 凝胶上的负载量,首先采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物自由基(TEMPO)介导氧化法对 BC 基材进行氧化,得到络合能力更强的氧化 BC(TOBC);再利用 TOBC 为模板,通过微波辅助溶剂热原位反应将 CdS 纳米颗粒负载到 TOBC 基质上,从而制备出 CdS 负载量更高的 TOBC@CdS 纳米复合凝胶,并采用 FT-IR、SEM、EDS、Raman 等对 TOBC@CdS 纳米复合凝胶进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与试剂

细菌纤维素,购自海南热带水果加工有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯),氯化镉( $\text{CdCl}_2$ )、溴化钠(NaBr)、次氯酸钠( $\text{NaClO}$ ),购自天津市科密欧化学试剂有限公司;硫脲( $\text{H}_2\text{NSCNH}_2$ )、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),购自天津市富宇精细化工有限公司;TEMPO 试剂,购自美国 Sigma 公司.

实验用去离子水均是由定量分析型超纯水机 RO 取水,水质标准优于中国国家实验室用水(GB6682-92)三级水标准,电导率 $\leq 20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (25 °C).

### 1.2 主要仪器

X 射线衍射仪(D8 Advance, 德国布鲁克 Bruker 公司);拉曼光谱(DXRxi, 美国赛默飞 Thermofisher 公司);扫描电子显微镜及能谱仪(S4800, 日本日立 HITACHI 公司);VEGA-3-SBH, 捷克泰思肯 TESCAN 公司);傅里叶红外光谱仪(Vertex 70, 德国布鲁克 Bruker 公司);微波合成仪(monowave100, 澳大利亚安东帕公司).

### 1.3 TOBC 的制备

采用超声波协同 TEMPO 介导氧化法来制备 TOBC(机理如图 1 所示)<sup>[15]</sup>. 具体方法如下:取一定量 BC 凝胶经压榨排水后,剪成小碎片浸入 TEMPO/NaBr(0.06 g/120 mL)混合溶液中,充分搅拌混合均匀放入超声波发生器内. 取一定量  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaClO}$  溶液,在超声波辅助下逐滴加入上述混合液中,进行原位氧化反应,同时监测体系的 pH 值,用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液保持体系 pH 始终稳定在 10.0~11.0 之间. 反应一定时间后,向混合液中加入一定量无水乙醇终止反应,再用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 调节 pH 值为 7.0. 过滤取出氧化后的 BC 凝胶,经充分洗涤后,即得到 TOBC 凝胶<sup>[16-18]</sup>.

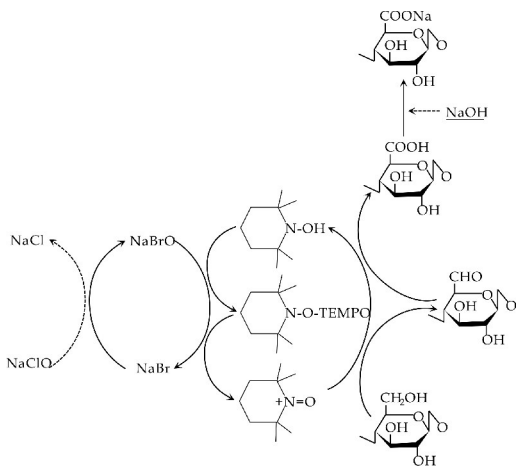


图 1 TEMPO 介导氧化纤维素机理示意图<sup>[15]</sup>

### 1.4 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的制备

将羧基含量最高的 TOBC 凝胶浸入  $\text{CdCl}_2$  乙醇水溶液(v/v, 2/3)中,机械搅拌,吸附平衡后,用去离子水反复冲洗 3 次,去除表面未吸附固定的  $\text{Cd}^{2+}$ . 然后,采用微波辅助溶剂热法原位合成 CdS 纳米颗粒到 TOBC 凝胶上:将吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的 TOBC 凝胶转入过量的浓度比为 1:1( $\text{CdCl}_2$ :硫脲)的硫脲乙醇水(v/v, 2/3)溶液中,置于微波合成仪中反应,所得复合材料经去离子水反复洗涤后得到

TOBC@CdS 纳米复合凝胶,制备过程中实物如图 2 所示.

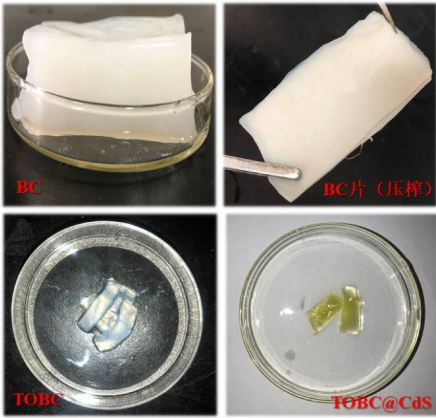


图 2 TOBC@CdS 纳米复合凝胶制备过程中实物图

1.5 TOBC@CdS 纳米复合凝胶中 CdS 负载量测定

CdS 的负载量根据公式(1)计算所得

$$W_i\%(CdS) = \frac{W_{TOC} - W_{TO}}{W_{TOC}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $W_i$  为 CdS 的百分含量,%; $W_{TOC}$  为 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的绝干质量,g; $W_{TO}$  为 TOBC 凝胶的绝干质量,g.

1.6 羧基含量测定

采用氯化钠-碳酸氢钠法测定 TOBC 的羧基含量<sup>[19]</sup>,具体计算如公式(2):

$$\text{羧基含量} = \left[ V_1 - \left( V_2 + \frac{V_2 M_0}{100} \right) \right] \times C \times \frac{400}{M} \text{ mmol/100g 样品} \quad (2)$$

式(2)中: $V_1$  为空白试验耗用盐酸标准溶液体积,mL; $V_2$  为滴定滤液耗用盐酸标准溶液体积,mL; $C$  为 HCl 标准溶液浓度, mol · L<sup>-1</sup>;  $M_0$  为 TOBC 湿浆中水的质量,g; $M$  为 TOBC 的绝干质量,g.

1.7 结构形貌表征

采用 FT-IR 分析 BC、TOBC 的官能团;采用 SEM 观察 BC、TOBC 以及 TOBC@CdS 凝胶的微观形貌;采用 EDS 分析 TOBC@CdS 凝胶的元素分布;采用 XRD、Raman 光谱表征 TOBC@CdS 凝胶的成分与结构.

2 结果与讨论

2.1 TOBC 凝胶的结构和形貌表征

2.1.1 TOBC 凝胶的 FT-IR 表征

图 3 为 BC 凝胶及 TOBC 凝胶的 FT-IR 光谱图.由图可知,TEMPO 氧化后,对应于一 C=O 伸缩振动的 1 650 cm<sup>-1</sup>吸收峰明显加强,说明 TOBC 凝胶具有更多的一 COOH.此外,3 350 cm<sup>-1</sup>峰对应于一 OH 的伸缩振动峰,1 415 cm<sup>-1</sup>峰对应于二聚羧酸的一 C=O 伸缩振动峰,以及 1 050 cm<sup>-1</sup>峰对应于 C—O—C 的伸缩振动峰<sup>[20]</sup>,这些峰都显示出同样的变化规律,也能佐证 TOBC 凝胶含有大量的一 COOH. FT-IR 结果表明,采用超声波协同 TEMPO 介导氧化法成功制备了高羧基含量的 TOBC.

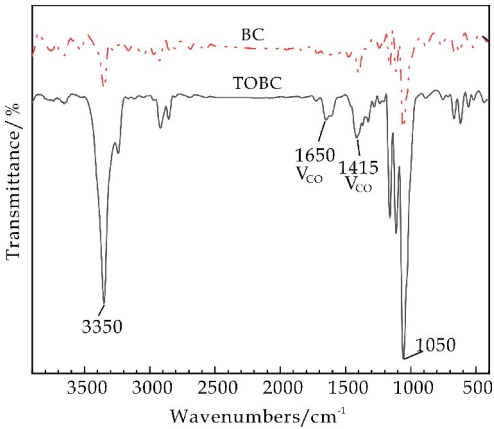
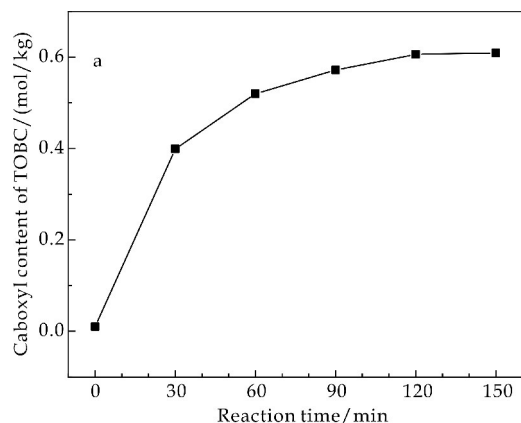


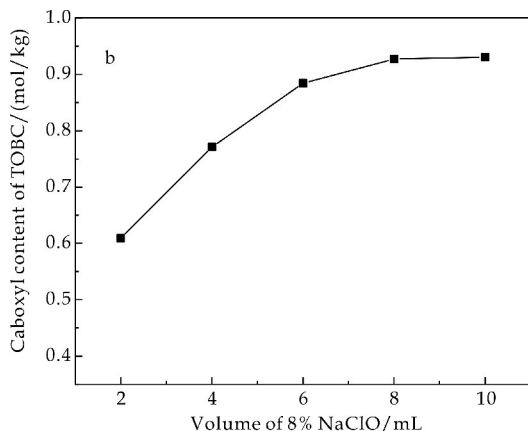
图 3 BC 和 TOBC 凝胶的 FT-IR 图

2.1.2 氧化条件对 TOBC 凝胶羧基含量的影响

为了得到羧基含量较高的 TOBC 凝胶,对氧化时间和 NaClO 用量进行了优化研究,结果如图 4 所示.从图 4(a)可以看出,随着氧化时间的延长,TOBC 凝胶的羧基含量逐渐升高,表明 BC 中 C<sub>6</sub> 位羟基被更多地氧化成羧基,这与廖世波等人的研究结果一致<sup>[21]</sup>.当反应 120 min 后,NaClO 消耗殆尽,TOBC 凝胶的羧基含量达到 0.609 2 mmol · kg<sup>-1</sup>,趋于稳定.氧化时间相同时,NaClO 用量增大,可以得到羧基含量较高的 TOBC,但当 NaClO 用量增大到一定量时,TOBC 的羧基含量上升趋于平缓如图 4(b)所示.这表明 TEMPO 氧化主要针对 BC 分子链中结构松散、能势较低的非结晶区<sup>[22]</sup>;当 NaClO 用量增大到一定量后,NaClO 针对 BC 分子链非结晶区中 C<sub>6</sub> 位羟基呈过饱和状态,进一步提高 NaClO 用量,TOBC 的羧基含量也不再显著增加.综上所述,确定 NaClO 用量为 8 mL · g<sup>-1</sup>,反应时间为 120 min,可以获得羧基含量较高的 TOBC 凝胶.



(a)氧化时间与 TOBC 凝胶羧基含量

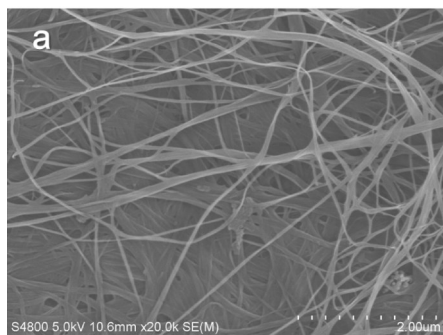


(b)氧化剂用量与 TOBC 凝胶羧基含量

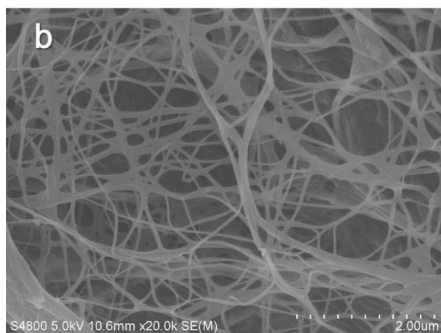
图 4 TEMPO 氧化与 TOBC 凝胶羧基含量相关性

### 2.1.3 TOBC 凝胶的微观形貌

图 5 为 BC 及 TOBC 凝胶的微观形貌图. 从图 5 可以看出, BC(图 5(a))呈现纳米级三维网络结构, 纤维宽度约为 50~100 nm, 网络孔道较为致密. TOBC 凝胶(图 5(b))的微观网络结构较为疏松, 网孔直径大而疏, 网络分支减少. 说明 TEMPO 氧化后, BC 分子链降解, 长度减小, 这与 Mohammadkazemi F 等<sup>[23]</sup>的研究结果一致.



(a)BC 凝胶



(b)TOBC 凝胶

图 5 BC 凝胶及 TOBC 凝胶的 SEM 图

## 2.2 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的结构和形貌表征

### 2.2.1 TOBC@CdS 纳米复合凝胶拉曼光谱表征

从 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的拉曼光谱图(图 6)可以看出, TOBC@CdS 纳米复合凝胶的拉曼光谱出现了 CdS 590  $\text{cm}^{-1}$  和 296  $\text{cm}^{-1}$  两个特征吸收峰, 与纯 CdS 的拉曼光谱图相对应<sup>[24]</sup>, 表明 CdS 成功负载到了 TOBC 基质上. 同时, TOBC@CdS 纳米复合凝胶并未出现对应于一 C=O 的 1 450  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 且 2 950  $\text{cm}^{-1}$  处的一 OH 吸收峰强度没有明显衰减, 表明 TOBC 凝胶主要通过一 COOH 来吸附 CdS 纳米颗粒.

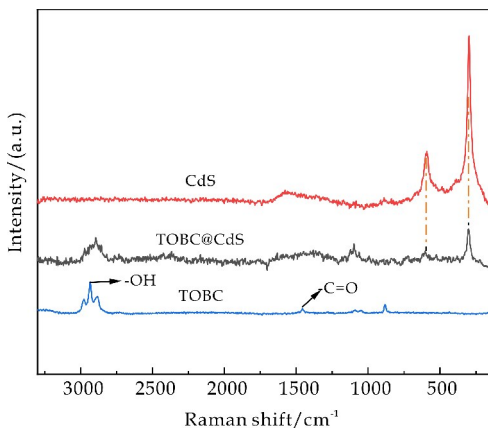


图 6 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的拉曼光谱图

### 2.2.2 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的结晶结构表征

图 7 为 BC、TOBC 和 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的 XRD 衍射图. 从图 7 可以看到,  $2\theta$  为 14.6°、16.9°、22.8° 的衍射峰, 分别对应于 TOBC 的 (100)、(010)、(110) 晶面, 符合纤维素 I 的特征结构, 这与 BC 的结晶结构一致<sup>[25]</sup>, 说明 TEMPO 氧化并没有改变 BC 的晶型结构. 当 TOBC 上负载 CdS 纳米颗粒后, 由于 Cd 和 S 元素的插入, 这三个衍射峰强度有所下降, 但出峰位置没有改变. 说明基质 TOBC 的结晶结



构没有发生变化,仍为纤维素I型结构. 另外,  $2\theta$  为  $26.4^\circ$ 、 $43.9^\circ$ 、 $52.0^\circ$  的衍射峰分别对应于 CdS 闪锌矿立方相晶体结构的(111)、(220)、(311)晶面(pure CdS standard card JCPDS 65-2887)<sup>[26]</sup>, 这表明 CdS 以立方晶型成功的负载到了 TOBC 基质上.

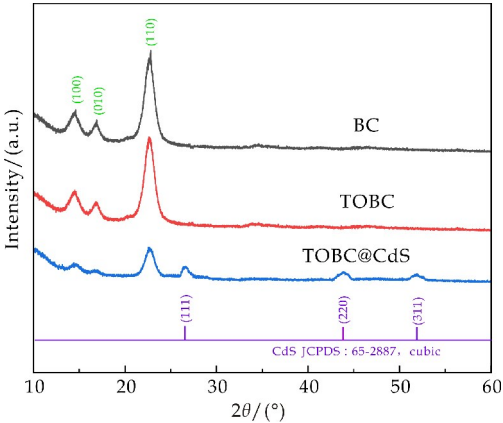
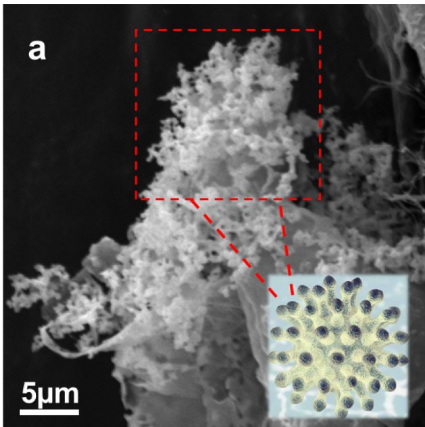


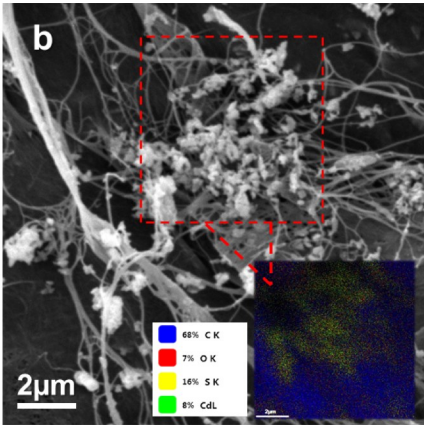
图 7 BC、TOBC 凝胶和 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的 XRD 图

2.2.3 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的微观形貌及元素组成

图 8(a)为 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的微观形貌图. 从图中可以看到,CdS 纳米颗粒聚集在 TOBC 分子结构的末端,形成了类似细胞感受器的结构. 这表明 TEMPO 首先选择与 BC 分子链中结构松散、能势较低的非结晶区相结合并氧化,产生较多的羧基;富含羧基的 TOBC 区域对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附作用更强,形成了原位合成 CdS 纳米颗粒的反应“活性区域”. 当遇到  $\text{S}^{2-}$  时,CdS 纳米颗粒迅速生成并聚集. 从 TOBC@CdS 纳米复合凝胶 EDS 图(图 8(b))可以看出,吸附聚集在 TOBC 纤维上的纳米颗粒团簇主要为 Cd 和 S 元素,说明通过微波辅助溶剂热原位法成将 CdS 原位合成并负载到了 TOBC 上.



(a)TOBC@CdS 纳米复合凝胶的 SEM 图



(b)TOBC@CdS 纳米复合凝胶的 EDS 图  
图 8 TOBC@CdS 纳米复合凝胶的微观形貌图

表 1 对比了 TOBC 凝胶与 BC 凝胶 CdS 负载量. 可以看出,TOBC 较 BC 基质而言, CdS 的负载量明显提高. 经过 TEMPO 氧化处理的 BC,其羧基含量显著提高,因而与 CdS 的结合能力增大,这是显著提高 CdS 的负载量的原因.

表 1 CdS 在 TOBC 凝胶与 BC 凝胶上负载量的对比

样品	干基材质量 /mg	干样品质量 /mg	CdS 负载率 /%
BC@CdS	7.25	8.28	12.4±0.3
TOBC@CdS	7.20	9.39	23.3±0.2

3 结论

采用超声波辅助 TEMPO 介导氧化法氧化 BC,制备出了羧基含量最高为  $0.6092\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的 TOBC 基材. 再采用微波辅助溶剂热原位合成法,以简洁、高效的方法成功制备了 TOBC@CdS 纳米复合凝胶. FT-IR、SEM、EDS、XRD 和 Raman 结果表明 TOBC@CdS 纳米复合凝胶具有稳定的有机无机杂化纳米纤维复合结构;在羧基的络合作用下,立方晶型 CdS 纳米团簇主要吸附在 TOBC 纤维上的非结晶区域,其形貌类似神经细胞感受器;CdS 在 TOBC 上的负载量明显高于在 BC 上的负载量,达到  $23.3\pm0.2\%$ .

参考文献

[1] Jing Wang, Javad Tavakoli, Youhong Tang. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods-A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 219: 63-76.  
[2] Jozala A F, Lencastre N, Leticia C, et al. Bacterial nanocellulose production and application: A 10-year overview[J].

- Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100: 2 063-2 072.
- [3] Hu W, Chen S, Yang J, et al. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 1 043-1 060.
- [4] Wang J, Tavakoli J, Tang Y H. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods-A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 219: 63-76.
- [5] Gallegos A M A, Carrera S H. Bacterial cellulose: A sustainable source to develop value-added products-a review [J]. Bioresources, 2016, 11(2): 5 641-5 655.
- [6] Kaiyan Qiu, Anil N. Netravali. A review of fabrication and applications of bacterial cellulose based nanocomposites [J]. Polymer Reviews, 2014, 54(4): 598-626.
- [7] Cielecka I, Szustak M, Kalinowska H, et al. Glycerol-plasticized bacterial nanocellulose-based composites with enhanced flexibility and liquid sorption capacity[J]. Cellulose, 2019, 26(9): 5 409-5 426.
- [8] 汤卫华, 贾士儒, 王 芃, 等. 细菌纤维素在造纸工业中的应用[J]. 中国造纸学报, 2013, 28(1): 62-64.
- [9] Chaiyasat A, Jearanai S, Christopher L P, et al. Novel superabsorbent materials from bacterial cellulose[J]. Polymer International, 2019, 68(1): 102-109.
- [10] Gorgieva S, Trček J. Bacterial cellulose: Production, modification and perspectives in biomedical applications[J]. Nanomaterials, 2019, 9(10): 1 352.
- [11] Portela R, Leal C R, Almeida P L, et al. Bacterial cellulose: A versatile biopolymer for wound dressing applications[J]. Microbial Biotechnology, 2019, 12(4): 586-610.
- [12] Sathish S K, Vitta S. Bacterial cellulose based nanocomposites for electronic and energy applications[J]. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 2020, 3: 16-25.
- [13] Maghsoudi Ganjeh M, Lin L Q, Wang X D. Bioinspired design of hybrid composite materials [J]. Int J Smart Nano Mater, 2019, 10(1): 90-105.
- [14] Qian X, Xu Y, Yue X, et al. Microwave-assisted solvothermal in-situ synthesis of CdS nanoparticles on bacterial cellulose matrix for photocatalytic application[J]. Cellulose, 2020, 27(10): 5 939-5 954.
- [15] 戴 磊, 龙 柱, 张 丹. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(8): 84-91.
- [16] Jia Y Y, Zheng M M, Xu Q Q, et al. Rheological behaviors of pickering emulsions stabilized by TEMPO-oxidized bacterial cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 215: 263-271.
- [17] Kerstin, Schlufte, Thomas, et al. Carboxymethylation of bacterial cellulose[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 294(2): 117-124.
- [18] Chen Y, Chen S, Wang B, et al. TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers-supported gold nanoparticles with superior catalytic properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 160: 34-42.
- [19] Wang J, Liu M. Preparation and characterization of cellulose-based adsorbent and its application in heavy metal ions removal[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 837-843.
- [20] Pahlevan M, Toivakka M, Alam P. Mechanical properties of TEMPO-oxidised bacterial cellulose-amino acid biomaterials [J]. European Polymer Journal, 2018; 101: 29-36.
- [21] 廖世波, 奚廷斐, 赖 琛, 等. TEMPO-NaBr-NaClO 体系对细菌纤维素的氧化过程研究[J]. 中国生物医学工程学报, 2013, 32(6): 699-707.
- [22] Sogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 71-85.
- [23] Mohammadkazemi F, Barangenani R K, Koosha M. Development of organic-inorganic oxidized bacterial cellulose nanobiocomposites: Ternary complexes [J]. Cellulose, 2019, 26(10): 6 009-6 022.
- [24] Prabhu R R, Khadar M A. Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy[J]. Bulletin of Materials Science, 2008, 31(3): 511-515.
- [25] French A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. Cellulose, 2014, 21(2): 885-896.
- [26] Xin L, Chen S, Hu W, et al. In situ synthesis of CdS nanoparticles on bacterial cellulose nanofibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(4): 509-512.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0013-06

# ZnO/CNFs 锂硫电池隔膜的制备及其 电化学性能研究

李金宝, 黎金桂, 修慧娟, 杜晓云, 王 芝, 张天聪, 赵海芝

(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:**利用碳纳米纤维(CNFs)网络结构固定三维针状氧化锌(ZnO)晶须,从而制备得到 ZnO/CNFs 中间层,并通过中间层曲折的孔隙通道,延长多硫化锂的穿梭路径,使其能稳定的通过化学吸附和物理吸附对锂硫电池的“穿梭效应”进行抑制,通过充放电测试和循环测试等表征结果表明,在 0.1 C 的电流密度下,电池初始放电容量达 1 458 mAh · g<sup>-1</sup>,库仑效率保持在 99.4%;在 0.5 C 的电流密度下,初始放电容量仍能达到 1 113 mAh · g<sup>-1</sup>,经过 300 次的充放电循环后,放电容量依然维持在 734 mAh · g<sup>-1</sup>.

**关键词:**氧化锌晶须;碳纳米纤维;隔膜;锂硫电池

**中图分类号:**TM912      **文献标志码:**A

## Study on preparation and electrochemical performance of ZnO/CNFs lithium-sulfur battery separator

LI Jin-bao, LI Jin-gui, XIU Hui-juan, DU Xiao-yun ,  
WANG-Zhi, ZHANG Tian-cong, ZHAO Hai-zhi

(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:** Using carbon nanofibers (CNFs) network structure to fix three-dimensional acicular zinc oxide (ZnO) whiskers, thereby preparing an intermediate layer of ZnO/CNFs, and through the tortuous pore channels of the intermediate layer, the shuttle path of lithium polysulfide is prolonged, so that it can stably inhibit the "shuttle effect" of lithium-sulfur batteries through chemical adsorption and physical adsorption. Characterization results such as charge-discharge test and cycle test show that the initial discharge capacity of the battery reaches 1 458 mAh · g<sup>-1</sup> at a current density of 0.1 C, The coulombic efficiency remains at 99.4%; at a current density of 0.5 C, the initial discharge capacity can still reach 1 113 mAh · g<sup>-1</sup>, and after 300 cycles of charge and discharge, the discharge capacity remains at 734 mAh · g<sup>-1</sup>.

**Key words:** zinc oxide whisker; carbon nanofibers; separator; lithium sulfur battery

\* 收稿日期:2021-09-16

**基金项目:**国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0307901)

**作者简介:**李金宝(1976—),男,陕西周至人,教授,博士,研究方向:木质纤维素资源高值化利用、功能纤维素材料

## 0 引言

锂硫电池作为一种高能二次电池,有着较高的理论比容量( $1\ 675\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )和能量密度( $2\ 600\ \text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),在新能源汽车等领域有着很好的应用前景<sup>[1]</sup>.然而,在实际应用中,锂硫电池还需要解决一些技术难题,如阴极中的硫单质发生还原反应,与锂离子结合变成可溶性的多硫化锂(LiPSs),穿过隔膜到达阳极区,直接与锂阳极进行反应,在阳极表面形成“死硫”,这种“穿梭效应”会造成能量的损失,库仑效率下降,电池寿命的衰减,阻碍锂硫电池实际应用<sup>[2]</sup>.因此,研究者将炭黑、碳纳米管、石墨烯等碳材料<sup>[3-5]</sup>作为吸附材料修饰隔膜表面,通过物理吸附作用抑制了多硫化锂向阳极区的扩散,然而,其效果仍不够理想.

ZnO 晶须可以提供大量的化学吸附和催化位点,有利于多硫化锂的吸附和转化,并提高活性物质的利用率<sup>[6-8]</sup>,将其与碳材料复合可以进一步提高对多硫化锂的抑制作用,从而增强电池的循环寿命等性能.但是由于金属化合物与碳材料结合强度较弱,一般需要添加粘结剂<sup>[9-14]</sup>,但是粘结剂的导电性能较差,这导致了吸附中间层的润湿性较弱、电子阻抗变大等情况,对电池的循环等性能有影响.

因此,本论文采用一维碳纳米纤维(CNFs)作为导电物理吸附屏障,ZnO 晶须作为化学吸附屏障,并构建 ZnO/CNFs 网络结构,利用三重防护机制共同抑制多硫化锂的穿梭,减少“死硫”的生成.另外利用机械缠绕、范德华力和孔径束缚将 ZnO 晶须均匀固定在 CNFs 网络中,增强吸附中间层的结合强度.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

#### 1.1.1 主要原料与试剂

氧化锌晶须,购自合肥艾嘉新材料科技有限公司;碳纳米纤维,江苏先丰纳米材料科技有限公司;科琴黑,分析纯,苏州晟尔诺科技有限公司;升华硫、N-甲基吡咯烷酮,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;锂片,电池级,泰州市亚骏电池材料有限公司.

#### 1.1.2 主要仪器

JY99-IIDN 型超声波细胞破碎仪,上海净信实业发展有限公司;CT3001A 型蓝电电池测试系统,武汉蓝电电子股份有限公司;P4000<sup>+</sup>型电化学综合测试仪,美国普林斯顿公司.

### 1.2 电池制备

#### 1.2.1 正极制备

将升华硫(S)、科琴黑(KB)按 8 : 2 质量比经过研钵研磨后,倒入反应釜并在 155 ℃ 的电热鼓风干燥箱中反应 12 h,得到 KB/S 材料.将得到的 KB/S 与 KB 和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8 : 1 : 1 的质量比加入到 N-甲基吡咯烷酮(NMP)并搅拌均匀;最后将浆料均匀涂覆于铝箔上,真空干燥箱中于 60 ℃ 烘 12 h,再用切片机切成直径 16 mm 的正极片.

#### 1.2.2 隔膜制备

采用 ZnO 晶须和 CNFs 作为原材料,按照 1 : 1 的质量比在无水乙醇中超声分散均匀后通过真空抽滤工艺与商品聚丙烯隔膜(Celegard)复合,并在 60 ℃ 的真空干燥箱干燥 12 h,最终得到 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜.并用相似方法制备 CNFs-Celegard 隔膜.

#### 1.2.3 电池组装

以含硫极片为正极片,商业锂片为负极片,在氩气保护气氛的手套箱中,按照正极片、电解液、隔膜、锂片、垫片、弹片、外壳的顺序装配锂硫扣式半电池.

### 1.3 表征测试

采用由德国布鲁克公司所生产的 X 射线衍射仪(以 Cu(K $\alpha$ )为靶材,测试电压为 40 KV,电流为 200 mA,扫描速度为 5 ° min<sup>-1</sup>,扫描范围为 10 ° ~ 90 °)对晶型进行确定.场发射电子扫描显微镜(FEI Q45)观察样品的微观形貌.X 射线光电子能谱仪(Thermo Kalpha)确定键的存在.

### 1.4 电化学性能测试

#### 1.4.1 循环伏安测试

将组装好的电池在电化学工作站进行循环伏安测试,循环区间为 1.6 ~ 2.8 V.

#### 1.4.2 恒流充放电测试

用蓝电电池测试系统进行恒流充放电测试,电压范围设置为 1.8 ~ 2.8 V.

#### 1.4.3 倍率测试

通过在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 的电流密度下,蓝电电池测试系统记录电池的放电容量,获取电池在不同倍率下的放电曲线.

#### 1.4.4 循环性能测试

在电池的循环性能实验中,通过蓝电电池测试系统对电池在 0.5 C 的电流下进行连续不断地多次充放电,获取循环次数和放电容量.

## 2 结果与讨论



2.1 结构与形貌表征

图 1 为所使用的 ZnO 晶须样品和 ZnOPDF 卡片 X 射线衍射图.将两者进行对比,从图 1 中可以看出,本研究所采用的 ZnO 晶须样品 X 射线衍射曲线与 PDF 卡片 ZnO 基本保持一致,没有出现其它杂质峰,因此样品为纯相 ZnO.

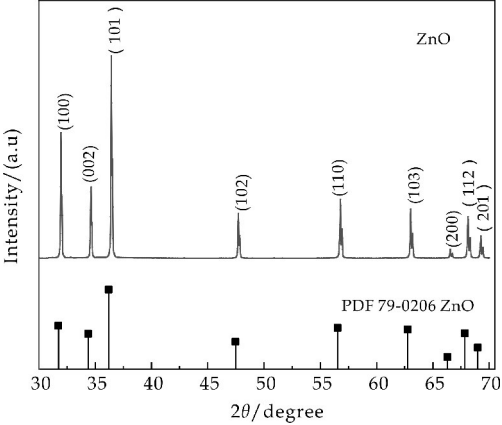
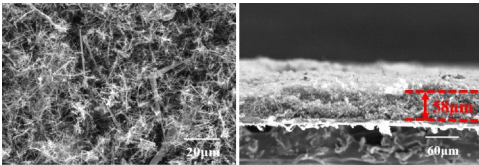


图 1 ZnO 晶须的 XRD 图

为直观地观察到 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜吸附层的微观结构,对隔膜进行了扫描电镜测试,其结果如图 2(a)、(b)所示.从图 2 中可以观察到,ZnO 晶须表现为立体四针状三维结构,有利于碳纤维的缠绕和多硫化锂的捕获,其均匀地分散在 CNFs 中,可以有效吸附多硫化锂.而且,CNFs 也均匀的铺展在商品聚丙烯隔膜表面,将 ZnO 晶须牢牢固定在吸附层.较厚吸附层能提供了更多的孔隙结构(如图 2(c)所示),使得通道曲折,延长穿透路径,在满足锂离子可以正常通过的前题下,大大增加了多硫化锂被捕获的几率,有效抑制了多硫化锂的穿梭.



(a) 四针状 ZnO



(b) 表面

(c) 截面

图 2 ZnO/CNFs-Celegard 的 SEM 图

为进一步确定隔膜中 ZnO 的分布情况,剪取吸附层中间部位,对其表面进行了 EDS 分析,如图 3(c)、(d)所示.从图 3 中可以观察到,ZnO 晶须均匀分布在由 CNFs 网络构建的较厚中间层中,对进

入吸附层的多硫化锂进行层层拦截,这增强了吸附层对多硫化锂的吸附能力.

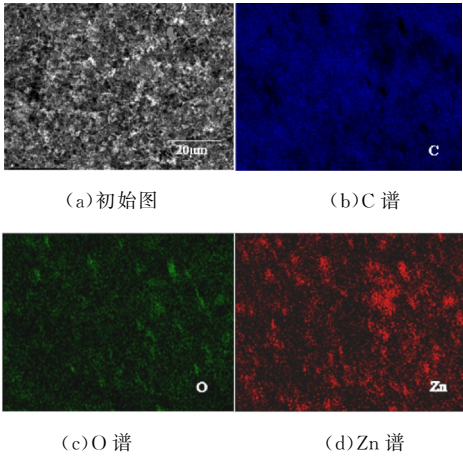
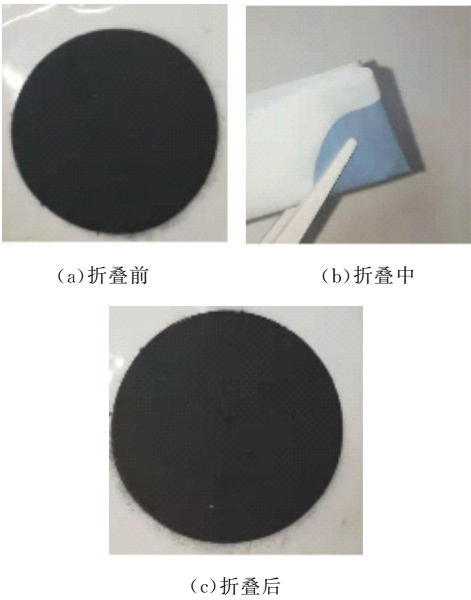


图 3 ZnO/CNFs-Celegard 的能量光谱图

图 4 是 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜机械性能的测试结果.从图 4 可观察到,首先吸附层和基底层结合紧密,折叠完后,两者不剥离;其次吸附层之间的结合紧密,没有明显的折痕、掉粉掉渣现象<sup>[15]</sup>.其原因是利用了 ZnO 晶须和 CNFs 的缠绕、范德华力和孔径束缚,从而提高相互结合强度,使 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜具有较强的机械性能,ZnO 晶须不易从表面脱落,确保了电池的循环性能和安全性能.



(c) 折叠后

图 4 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜的机械性能

为了测试隔膜对电解液的润湿性,进行了接触角测试,其结果如图 5 所示.图 5(a)是 Celegard 隔膜的接触角测试图,将电解液滴在隔膜上 1 秒后,可以观察到其接触角  $\theta$  为  $22.1^\circ$ ,为部分润湿;而电解液滴到 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜表面时被瞬间吸收,如图 5(b)所示,这是因为 CNFs 网络有着丰富的孔隙结构能增强隔膜对电解液的吸收<sup>[15]</sup>.

因此,ZnO/CNFs-Celegard 隔膜的润湿性明显优于 Celegard 隔膜,有利于锂离子的转移,提高了电池的循环等性能.

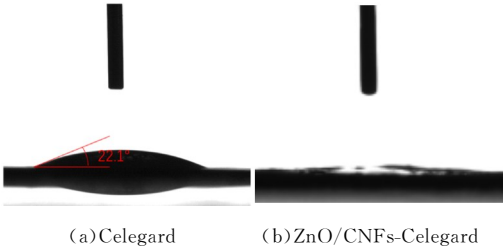


图 5 Celegard 隔膜和 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜的接触角测试图

2.2 电化学性能分析

图 6 是 ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 隔膜锂硫电池的循环伏安曲线. 两条曲线均出现了两个明显的阴极峰和一个阳极峰,其中在 2.3~2.4 V 的阴极峰对应的是  $S_8$  还原为高阶的多硫化锂 ( $Li_2S_n, 4 \leq n \leq 8$ ); 2.0~2.1 V 的阴极峰对应的是高阶的多硫化锂 ( $Li_2S_n, 4 \leq n \leq 8$ ) 进一步转变成  $Li_2S_2$ 、 $Li_2S$ . 阳极峰位于电压 2.4 V 附近处,其对应着  $Li_2S_8$  的生成. ZnO/CNFs-Celegard 电池氧化还原峰的峰值较高,阴极峰正向移动,阳极峰负向移动,表明其拥有较强的氧化还原动力学,极化较小,从而提高电池的循环性能<sup>[16]</sup>.

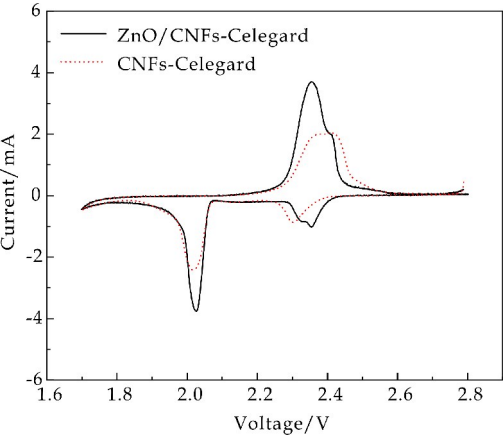


图 6 ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 的循环伏安曲线

图 7 为 ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 隔膜的阻抗谱,阻抗谱高频范围内的半圆代表电荷转移电阻<sup>[17]</sup>. 与 CNFs-Celegard 隔膜组装的电池相比,ZnO/CNFs-Celegard 隔膜的电池电荷转移阻抗较大,这是因为 ZnO 的电导率较低,降低了隔膜的导电性能. 低频范围内的直线代表电极内的锂离子扩散阻抗<sup>[18]</sup>,在低频范围内,ZnO/CNFs-Celegard 隔膜组装电池的直线斜率小于 CNFs-Celegard 隔膜,表明其锂离子扩散阻抗较小. 综上,ZnO/CNFs-Celegard 隔膜的阻抗性能仍

然较为出色,能有效的降低电池的容量衰减率.

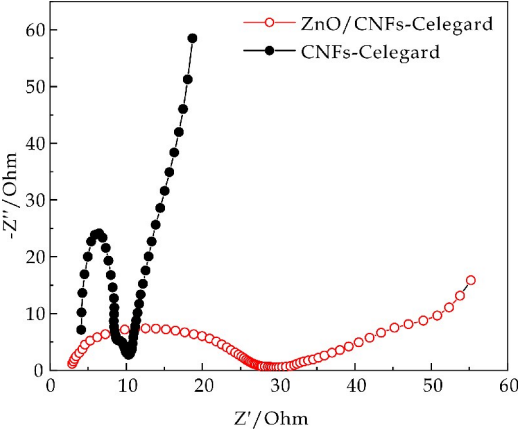


图 7 ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 隔膜的 EIS 曲线

图 8 是在 0.1 C 电流密度下, ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 隔膜所制备锂硫电池的初始恒流充电放电曲线,2 种隔膜都有两个明显的放电平台和一个充电平台,与之前的 CV 曲线相对应. ZnO/CNFs-Celegard 隔膜锂硫电池初始的放电容量为  $1458 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,活性物质利用率为 87%,库仑效率为 99.4%;CNFs-Celegard 隔膜锂硫电池,第一次放电容量为  $1182 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,活性物质利用率为 70%,库仑效率可以维持为 95.7%. 对比 2 种隔膜,明显 ZnO/CNFs-Celegard 的比容量和库仑效率较高,其主要原因是由于 ZnO 晶须被 CNFs 牢牢固定在隔膜上,可以稳定的吸附多硫化锂,并且 CNFs 网络作为导电材料,可以提高吸附在 ZnO 晶须表面的多硫化锂转化,进一步抑制了多硫化锂的“穿梭效应”.

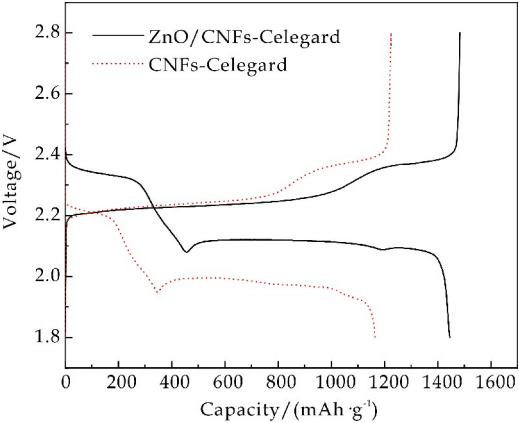


图 8 2 种隔膜在 0.1 C 下的初始恒流充放电曲线

为了进一步测试隔膜在较大电流下的充放电性能,因此在 0.5 C 的放电密度下进行了测试,其结果如图 9 所示. 从图 9 中可以观察到,当电池的电流密度增加到 0.5 C 时,ZnO/CNFs-Celegard

电池第一次放电容量可达到  $1\,113\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 活性物质利用率达到  $66\%$ , 库仑效率高达  $99.1\%$ . 而 CNFs-Celegard 电池第一次放电容量为  $974\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 活性物质利用率仅为  $58\%$ , 库仑效率只有  $97.1\%$ . 活性物质利用率较高即能有效捕获多硫化锂并将其转化, 有利于电池的充放电性能和循环性能的提高<sup>[2]</sup>. 由此可知, 由于 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜可以稳定、有效地吸附可溶性多硫化锂, 加强了对穿梭效应的抑制作用, 所以其在  $0.1\text{ C}$  和  $0.5\text{ C}$  电流密度下较 CNFs-Celegard 有较高的比容量和库仑效率.

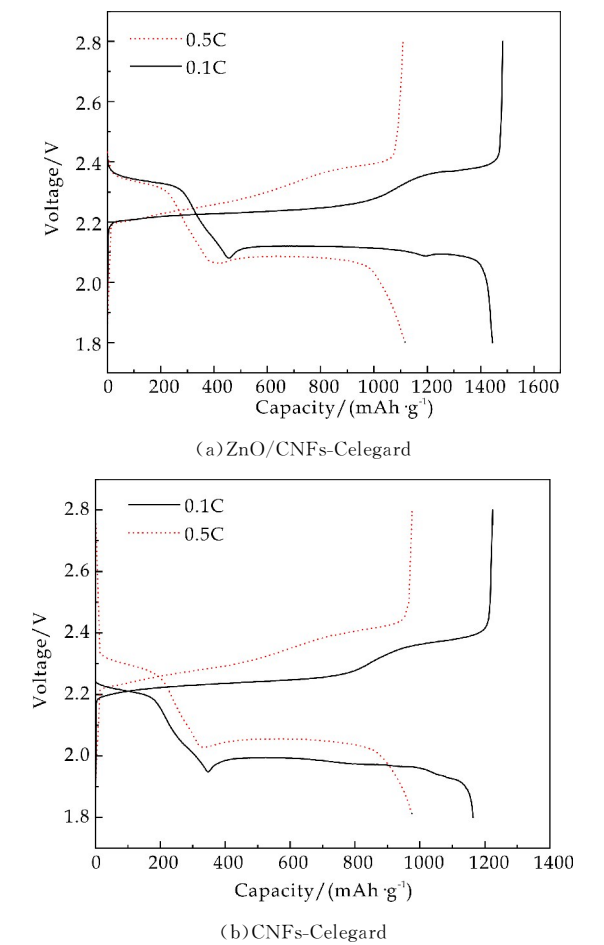


图 9 2 种隔膜在  $0.1\text{ C}$  和  $0.5\text{ C}$  下的恒流充放电曲线

图 10 为不同电流密度下, ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 隔膜的倍率曲线. 由曲线可以观察到, 两种改性隔膜电池在  $0.1\text{ C}$ 、 $0.2\text{ C}$ 、 $0.5\text{ C}$ 、 $1\text{ C}$ 、 $2\text{ C}$  电流密度下, ZnO/CNFs-Celegard 隔膜制备的锂硫电池比 CNFs-Celegard 隔膜制备的锂硫电池的放电容量都高. 在测试过程中, 电流密度从  $0.2\text{ C}$  增加到  $2\text{ C}$  再恢复到  $0.2\text{ C}$  时, ZnO/CNFs-Celegard 隔膜制备的电池仍可达到  $1\,159\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的平均放电容量, 容量保持率可达到  $99.5\%$ . 说明 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜对多

硫化锂有着良好的阻隔作用, 并在充放电过程中加快了氧化还原反应, 从而表现出优异的倍率性能.

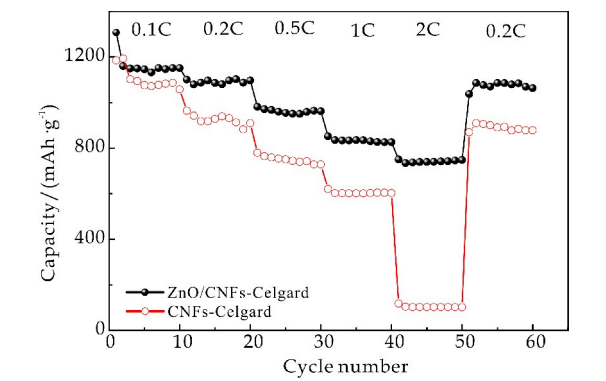


图 10 ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 的倍率曲线

图 11 是 ZnO/CNFs-Celegard 和 CNFs-Celegard 隔膜在电流密度为  $0.5\text{ C}$  的情况下, 经过 300 次循环充放电后, 所获得的放电容量和库仑效率曲线. 经过 300 圈的充放电循环后, 仍有  $734\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的较高容量, 高于 CNFs-Celegard 在 300 次循环后的放电容量, 体现了 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜较优的循环性能. 这是由于被牢牢固定在 CNFs 网络的 ZnO 晶须对可溶性多硫化锂有着良好的吸附作用, 并通过导电、多孔的 CNFs 网络, 提高了隔膜对电解液的润湿性并加快多硫化锂的转化, 从而提高了电池循环性能.

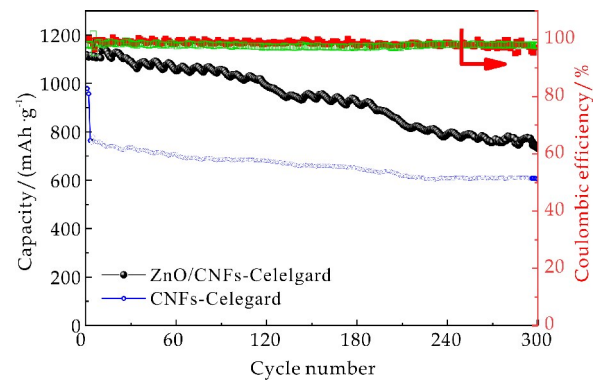


图 11 ZnO/CNFs-Celegard 在  $0.5\text{ C}$  下的循环性能

为凸显本材料的优势, 与其他材料进行对比如表 1 所示. 由表 1 可知, 与其他研究相比, ZnO/CNFs-Celegard 的循环性能较优.

表 1 性能对比			
Samples	Current Densit/C	Specific Capacity /( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Ref
CNT/PVP	0.1	887(100 cycles)	[18]
rGO/MoO <sub>2</sub>	0.2	757.5(200cycles)	[11]
PAN/CNF-CeO <sub>2</sub>	0.5	888(300 cycles)	[19]
CNTs-COOH@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.5	685(250 cycles)	[20]
MC/PI	0.2	611.1(300 cycles)	[21]
ZnO/CNFs	0.5	734(300 cycles)	本文



为探索 ZnO 对多硫化锂的化学吸附机理,对吸附多硫化锂后 ZnO 的 XPS 能谱进行分析。如图 12 所示,163.6 eV 和 164.9 eV 分别表示有末端 S 和中间 S 相关化合物的存在,168.2 eV 为硫代硫酸盐的峰,这是因为制样中多硫化锂被氧化导致的<sup>[22]</sup>,而 161.2 eV 可能是  $\text{Li}_2\text{S}_2$  的特征峰,165.5 eV 和 166.8 eV 为 S—S 和 S—O 键的特征峰,162.3 eV 为 S—Zn 的特征峰,表明 ZnO 能对多硫化锂进行吸附<sup>[6]</sup>。

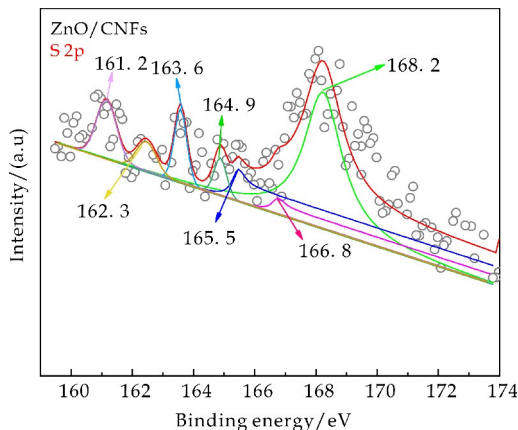


图 12 ZnO 吸附  $\text{Li}_2\text{S}_6$  后的 XPS 图

为了更加直观地看到 ZnO/CNFs 对多硫化锂的吸附作用,将吸附材料放入自制  $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液中,其结果如图 13 所示。由图 13 可以看出,加入 CNFs 后溶液变为浅黄色,而加入 ZnO/CNFs 后溶液接近透明,证明了自制 ZnO/CNFs-Celegard 隔膜对多硫化锂良好的吸附作用,进而直观揭示了其充放电性能、倍率性能和循环性能较突出的原因。

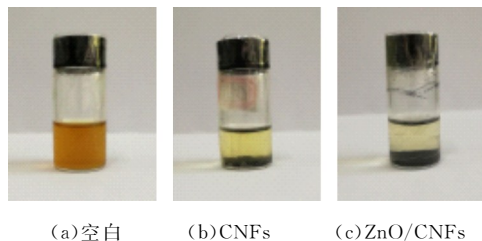


图 13  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的吸附图

### 3 结论

本文利用可提供大量的化学吸附和催化位点的 ZnO 晶须和作为物理吸附的 CNFs,并通过 CNFs 导电网络结构将三维针状 ZnO 晶须固定在吸附层中,通过曲折的孔隙通道,增加了多硫化锂被吸附层网络中 CNFs 和 ZnO 捕获的几率,且避免了粘合剂的使用,同时将制备过程简单化。ZnO/

CNFs-Celegard 隔膜在 0.1 C 的电流密度下,电池初始放电容量达到  $1\,458\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,库仑效率保持在 99.4%;在 0.5 C 的电流密度下,初始放电容量达到  $1\,113\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;经过 300 次后的充放电循环后,放电容量依然维持在  $734\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表现出较稳定的循环性能;电流密度从 2 C 恢复到 0.2 C 后,放电容量从  $597\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  恢复到  $1\,159\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率达 99.5%,显示出极佳的倍率性能。

### 参考文献

- [1] 唐 豪. 锂硫电池硫正极、隔膜改性及电化学性能研究[D]. 镇江:江苏大学,2015.
- [2] 王 杰,孙晓刚,陈 玮,等. 羟基化多壁碳纳米管三明治隔膜对锂硫电池电化学性能的改善[J]. 高等学校化学学报,2018,39(8):1 782-1 789.
- [3] Tang H, Yao S S, Shen X, et al. Lithium-sulfur batteries with high rate and cycle performance by using multilayered separators coated with Ketjen Black[J]. Energy Technology,2017,5(4):623-628.
- [4] Su Y S, Manthiram A. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium-sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer[J]. Chemical Communications,2012,48(70):8 817-8 819.
- [5] Huang J Q, Xu Z L, Abouali S, et al. Porous graphene oxide/carbon nanotube hybrid films as interlayer for lithium-sulfur batteries[J]. Carbon,2016,99:624-632.
- [6] Kong Y B, Luo J M, Jin C B, et al. Enhanced sulfide chemisorption by conductive Al-doped ZnO decorated carbon nanoflakes for advanced Li-S batteries[J]. Nano Research,2018,11:477-489.
- [7] Zeng P, Yu H, Chen M F, et al. Flower-like ZnO modified with BiOI nanoparticles as adsorption/catalytic bifunctional hosts for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Energy Chemistry,2020,51:21-29.
- [8] Zhao T, Ye Y S, Peng X Y, et al. Advanced lithium-sulfur batteries enabled by a bio-inspired polysulfide adsorptive brush[J]. Advance Functional Materials,2016,26:8 418-8 426.
- [9] Cheng P, Guo P Q, Liu D Q, et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$  modified separators to suppress the shuttle effect for advanced lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,784:149-156.
- [10] Zuo Y Z, Zhu Y J, Tang X S, et al.  $\text{MnO}_2$  supported on acrylic cloth as functional separator for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources,2020,464:228 181.



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0019-06

# 玉米芯纤维素的绿色高效提取及其特性研究

王 建, 张瑞敏, 权彩琳, 邵心怡, 刘泽覃, 胡 娜, 姚昕杰

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

**摘 要:**玉米芯是一种农林废弃物,实现其高值化利用的途径之一是组分分离.利用低浓对甲苯磺酸(p-TsOH)预处理脱除玉米芯半纤维素,然后利用高浓 p-TsOH 处理提取玉米芯纤维素,考察了 p-TsOH 浓度、反应温度和反应时间对玉米芯纤维素纯度和得率的影响,并且采用 SEM、FT-IR、XRD 对玉米芯纤维素进行了表征分析.研究表明,经过低浓 p-TsOH 预处理,半纤维素的脱除率达 92.44%;玉米芯纤维素的最佳提取工艺为 p-TsOH 浓度为 80 wt%、反应温度为 80 ℃、反应时间为 60 min,此时玉米芯纤维素的得率为 34.07%、纤维素纯度为 88.47%,并且呈现多孔的棒状结构,结晶度为 60.99%.

**关键词:**纤维素; 对甲苯磺酸(p-TsOH); 玉米芯; 组分分离

**中图分类号:**TQ352.7      **文献标志码:**A

## Study on green and efficient extraction of corncob cellulose and its characteristics

WANG Jian, ZHANG Rui-min, QUAN Cai-lin, SHAO Xin-yi,  
LIU Ze-tan, HU Na, YAO Xin-jie

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

**Abstract:**Corncob is an agricultural residue,one of the ways to achieve its high-value utilization is component separation. Low-concentration p-toluenesulfonic acid (p-TsOH) was used to remove corncob hemicellulose,then high-concentration p-TsOH was used to extract corncob cellulose. The effects of p-TsOH concentration, reaction temperature and reaction time on the purity and yield of corncob cellulose were investigated, and SEM, FT-IR and XRD were used to characterize corncob cellulose. The results showed that after low-concentration p-TsOH pretreatment, the removal rate of hemicellulose reached 92.44%; the optimal extraction process of corncob cellulose was that the concentration of p-TsOH was 80 wt%, the reaction temperature was 80 ℃, and the reaction time was 60 min. And under this condition, the yield of corncob cellulose was 34.07%, and its purity was 88.47%. The corncob cellulose exhibited a rod-like porous structure, and its crystallinity was 60.99%.

**Key words:**cellulose; p-toluenesulfonic acid (p-TsOH); corncob; component fractionation

\* 收稿日期:2021-07-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(21978161)  
作者简介:王 建(1975—),男,四川乐山人,教授,博士,研究方向:纤维科学及造纸化学品

## 0 引言

玉米芯是玉米生产过程中的副产物,但却未被充分利用.据统计,我国目前每年被利用的玉米芯只占其年产量的 17% 左右<sup>[1]</sup>,大部分玉米芯作为农林废弃物直接被丢弃或燃烧,造成了极大的资源浪费和环境污染.为实现玉米芯的高值化利用,相关学者采用碱法<sup>[2]</sup>、亚硫酸盐法<sup>[3]</sup>、有机溶剂法<sup>[4]</sup>等方法从玉米芯中提取纤维素,这些方法能够有效分离玉米芯纤维素,但对其他组分的忽略、严苛的反应条件和化学品回收问题使这些工艺的应用受到了限制.

对甲苯磺酸(p-TsOH)是一种廉价、易于回收的有机酸.近年来,相关的研究已经证实,利用 p-TsOH 处理植物纤维原料,能够对其组分进行有效分离.相关学者利用 p-TsOH 处理杨木<sup>[5]</sup>、桦木<sup>[6]</sup>、小麦秸秆<sup>[7]</sup>和甘蔗渣<sup>[8]</sup>,成功获取了纤维素.此外,研究表明,p-TsOH 在高效、绿色提取纤维素的同时,也能实现木素<sup>[9]</sup>、半纤维素<sup>[10]</sup>的回收利用.研究表明,降低木质纤维素的粒径,有助于提高 p-TsOH 对木质纤维素的处理效果<sup>[11]</sup>;玉米芯含有较多的维管束结构导致了其组织结构较为疏松,易于机械粉碎降低尺寸,这一特性决定了 p-TsOH 对玉米芯纤维素的提取具有显著优势.

为实现玉米芯的资源化利用,本研究利用新型的组分分离溶剂 p-TsOH 提取玉米芯纤维素,研究了玉米芯纤维素的绿色提取工艺,探讨了玉米芯纤维素的特性,以期玉米芯的高值化利用提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

#### 1.1.1 主要原料

玉米芯(纤维素含量为 40.21%,半纤维素含量为 45.78%,木素含量为 14.01%),产自河南,经粉碎后通过 46 目筛网,风干备用;对甲苯磺酸,由康迪斯化工(湖北)有限公司提供.

#### 1.1.2 主要仪器

台式反应釜,5512 型,美国 Parr 公司;傅立叶变换红外光谱仪,Vertex70,德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜,S-4800,日本理学公司;X-射线衍射仪,D8 Advance,德国 Bruker 公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 原料预处理

配制 2 wt% p-TsOH 水溶液,按照 1 : 10 的固液比加入玉米芯原料,设置反应釜温度为 120 °C,反应时间为 2 h.反应结束后,过滤,用去离子水洗涤滤渣至滤液呈中性,得到预处理玉米芯.

#### 1.2.2 玉米芯纤维素的提取

配制不同浓度的 p-TsOH 水溶液,以 1 : 10 的固液比加入预处理玉米芯,在一定温度和时间条件下进行反应.反应结束后,将溶液稀释到酸浓度为 30 wt% 以终止反应,过滤,用 30% 的 p-TsOH 水溶液洗涤滤渣.最后用去离子水洗涤滤渣至滤液呈中性,将所得固体干燥即得玉米芯纤维素.

### 1.3 组分含量测定及分析计算

样品中半纤维素的含量根据 GB/T2677.9-1994 中造纸原料聚戊糖的测定方法进行测定;样品中木素的含量根据 GB/T2677.8-1994 中造纸原料酸不溶木素含量的测定方法进行测定;样品中纤维素含量、得率分别按照公式(1)、(2)计算.

$$\text{纤维素含量} = 100\% - H - L \quad (1)$$

式(1)中: $H$  为样品中半纤维素的百分含量; $L$  为样品中木素的百分含量.

$$\text{得率} = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: $M_1$  为处理前绝干样品的质量; $M_2$  为处理后绝干样品的质量.

### 1.4 SEM 分析

将冷冻干燥的样品均匀的铺在导电胶上,并喷金,使用 S-4800 型扫描电子显微镜对样品的表观形貌进行观察.

### 1.5 XRD 分析

将样品均匀地铺盖在 XRD 样品槽内,使用 D8 Advance 型 X-射线衍射仪对样品的结晶结构进行分析.样品的结晶度按照公式(3)计算.

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: $CrI$  表示结晶指数; $I_{002}$  为(002)晶面衍射强度; $I_{am}$  为  $2\theta=18^\circ$  的衍射强度.

### 1.6 FT-IR 分析

使用 Vertex70 型傅里叶红外光谱仪对样品的化学结构和官能团变化进行分析,采用 KBr 压片法制样.

## 2 结果与讨论

2.1 p-TsOH 预处理对玉米芯组分含量的影响

高浓 p-TsOH 对半纤维素和木素都具有高的溶出效率,然而当水解液中同时含有大量的木糖和木素时,木糖会对 p-TsOH 的回收利用带来明显影响. 为了降低脱木素后的 p-TsOH 溶液中的木糖含量,实验采用 2 wt% 的 p-TsOH 对玉米芯进行预处理,预处理对玉米芯组分含量的影响见表 1 所示.

表 1 p-TsOH 处理对玉米芯组分含量的影响

样品	纤维素损失率/%	半纤维素脱除率/%	木素脱除率/%
预处理玉米芯	3.52	92.44	12.28

经过浓度为 2 wt% 的 p-TsOH 预处理,玉米芯半纤维素脱除率达 92.44%、木素脱除率为 12.28%、纤维素损失率为 3.52%. 实验结果显示,低浓的 p-TsOH 能够对玉米芯中的半纤维素进行有效脱除. 这是由于半纤维素在木质纤维素中以无定形的形态存在,结构较为松散,并且连接半纤维素链的糖苷键对 H<sup>+</sup> 较敏感<sup>[12]</sup>,而 p-TsOH 在水溶液中可以轻易的提供一个 H<sup>+</sup>,以破坏木质纤维素中碳水化合物、木素和木素-碳水化合物复合体(LCC)中的苷键、醚键和酯键等化学键<sup>[13]</sup>. 因此,可有效脱除半纤维素.

2.2 玉米芯纤维素提取工艺

2.2.1 p-TsOH 浓度对玉米芯纤维素纯度和得率的影响

在固液比为 1 : 10,反应温度为 80 ℃,反应时间为 60 min 的条件下,探究 p-TsOH 浓度对玉米芯纤维素纯度和得率的影响,其实验结果见图 1 和 2 所示.

为了获得纯度高的纤维素,采用高浓 p-TsOH 处理预处理玉米芯脱除木素和残余半纤维素. 由图 1 可知,随着 p-TsOH 浓度的增加,玉米芯纤维素的得率先下降后上升,纤维素纯度先上升后下降. 当酸浓度从 60 wt% 增加到 80 wt% 时,玉米芯纤维素得率下降,纤维素纯度上升,这是因为酸浓度增加使得 H<sup>+</sup> 的含量增加,更多的 H<sup>+</sup> 攻击木质纤维素的结构,导致更多半纤维素和木素溶出;当酸浓度上升到 90 wt% 时,玉米芯纤维素得率上升,这可能是因为当酸浓度为 90 wt% 时 p-TsOH 会表现出有机强酸的特性,将木质纤维素碳化,生成一些炭黑物质<sup>[14]</sup>,残留在所得固体中,这也导致了纤维素纯度的下降.

由图 2 可知,随着酸浓度的增加,残余半纤维素的脱除率增大,然而,其脱除率始终低于 50%,这可能是由于残余半纤维素以 LCC 的形式存在,LCC 的连接键较为牢固,木素经高浓 p-TsOH 处

理后仍有部分残留,使得与这部分木素以 LCC 形式连接的半纤维素较难脱除. 同时,酸浓度增加,纤维素损失率上升,这是因为 p-TsOH 解离出来的 H<sup>+</sup> 会进攻连接纤维素链的糖苷键,破坏纤维素的结构<sup>[15]</sup>;但是由于纤维素结构致密,含有较多的结晶区域,酸难以渗入,所以只有少量的纤维素产生降解,纤维素损失率上升速率缓慢. 当酸浓度从 60 wt% 增加到 80 wt% 时,木素脱除率增大,这是因为 p-TsOH 作为一种酸基助水溶剂,当浓度超过 11.5 wt% 时,能够形成胶体粒子,将木素包裹,从而使木素溶出<sup>[16]</sup>. 但是,当酸浓度上升到 90 wt% 时,木素脱除率降低,这可能是因为所得固体中含有炭黑物质,在木素含量的测定实验中,炭黑与木素一同作为固体残渣保留,使得木素含量的测定结果增大. 基于本实验结果,宜选用的 p-TsOH 浓度为 80 wt%.

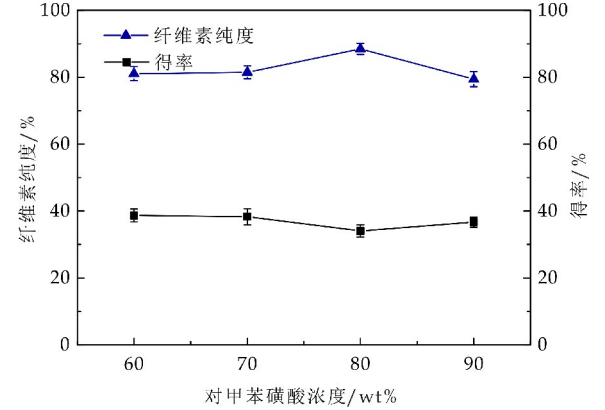


图 1 p-TsOH 浓度对纤维素纯度和得率的影响

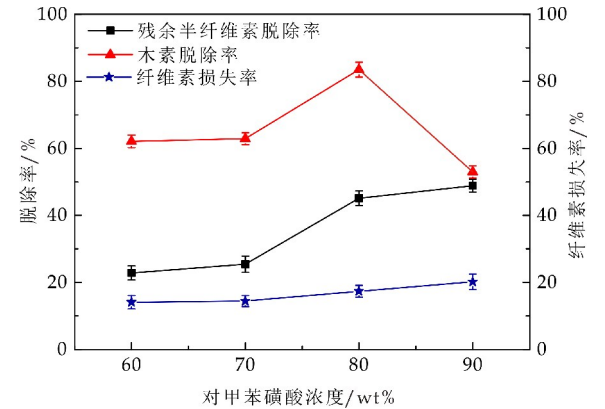


图 2 p-TsOH 浓度对预处理玉米芯组分的影响

2.2.2 反应温度对玉米芯纤维素纯度和得率的影响

在固液比为 1 : 10,p-TsOH 浓度为 80 wt%,反应时间为 60 min 的条件下,探究反应温度对玉米芯纤维素纯度和得率的影响,其实验结果见图 3

和图 4 所示。

由图 3 可知,反应温度上升,玉米芯纤维素的得率逐渐下降,纤维素纯度逐渐上升,这是因为升高温度能够提高  $H^+$  的反应速率,加强  $H^+$  对木质纤维素结构的作用,有利于木素和半纤维素的溶出。

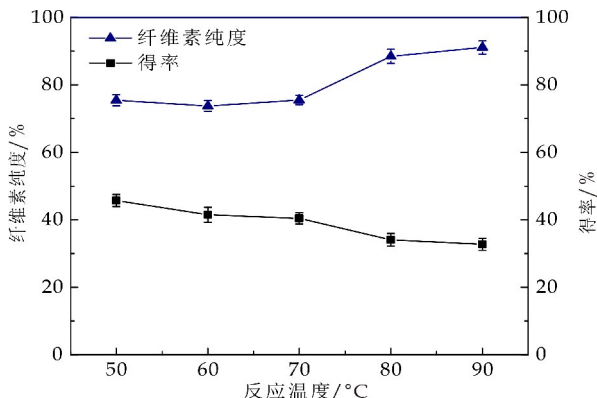


图 3 反应温度对纤维素纯度和得率的影响

由图 4 可知,反应温度在 50 °C~70 °C 时,残余半纤维素和木素脱除率较低,并且增长速率缓慢;当反应温度上升至 80 °C 时,残余半纤维素和木素脱除率增幅较大,表明相对温和的温度对反应速率的影响有限,使得残余半纤维素和木素的脱除率较低。当温度上升至 90 °C 时,残余半纤维素和木素脱除率上升幅度较小。对于纤维素来说,反应温度在 50 °C 时,纤维素损失率较小,随着温度的进一步升高,纤维素损失率升高,但变化幅度较小,这说明升高温度虽然能够提高  $H^+$  的反应速率,增强  $H^+$  对纤维素结构的作用,但是受纤维素结晶结构的影响,升温对其结构的破坏程度有限。考虑到能源消耗问题,宜选用的反应温度为 80 °C。

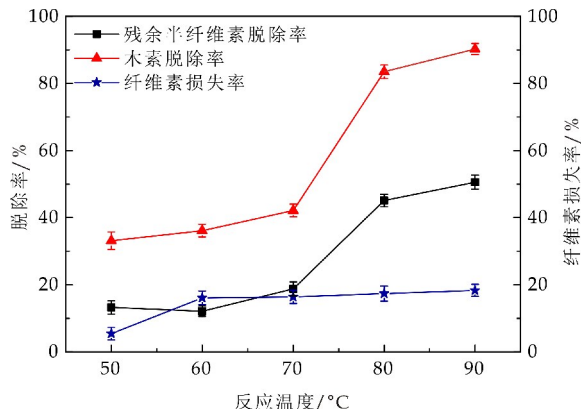


图 4 反应温度对预处理玉米芯组分的影响

### 2.2.3 反应时间对玉米芯纤维素纯度和得率的影响

在固液比为 1 : 10, p-TsOH 浓度为 80 wt%, 反应温度为 80 °C 的条件下,探究反应时间对玉米芯纤维素纯度和得率的影响,其实验结果见图 5 和

图 6 所示。

由图 5 可知,反应时间延长,玉米芯纤维素的得率逐渐降低,纤维素纯度逐渐升高,但两者变化趋势始终相对平缓。这是因为在该实验条件下, p-TsOH 的浓度未发生改变,体系中  $H^+$  的含量不变,延长反应时间并未过多增强  $H^+$  对木质纤维素结构的作用。

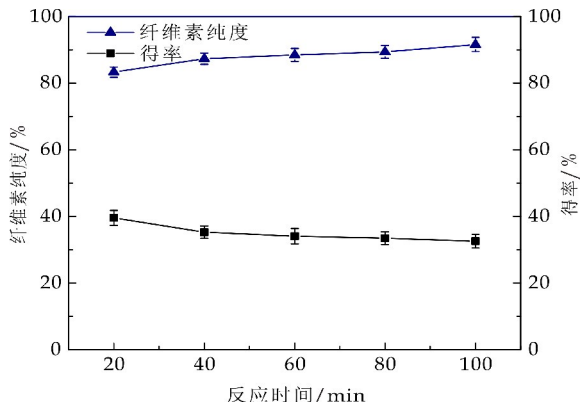


图 5 反应时间对纤维素纯度和得率的影响

由图 6 可知,反应时间在 20~100 min 时,纤维素损失率以及残余半纤维素和木素的脱除率逐渐增加,但是增长速率较缓慢,表明相比于反应时间, p-TsOH 浓度和反应温度对木质纤维素作用的影响更大。平衡组分脱除率及反应能耗,选定反应时间为 60 min。

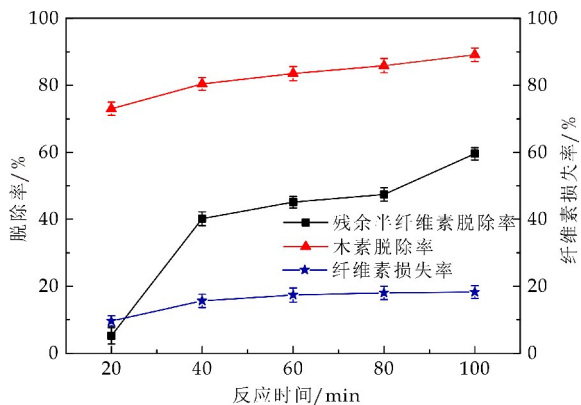


图 6 反应时间对预处理玉米芯组分的影响

综上,高浓 p-TsOH 提取玉米芯纤维素的最佳工艺为: p-TsOH 浓度为 80 wt%、反应温度为 80 °C、反应时间为 60 min,在此条件下,玉米芯纤维素的得率为 34.07%、纤维素纯度为 88.47%、半纤维素含量为 5.57%、木素含量为 5.96%。

### 2.3 FT-IR 分析

图 7 为玉米芯和玉米芯纤维素的 FT-IR 图。从图 7 可以看出,玉米芯和玉米芯纤维素均在  $3\ 307\ cm^{-1}$  处出现  $-O-H$  的伸缩振动峰,  $2\ 906\ cm^{-1}$  处出现  $-C-H$  的伸缩振动峰,  $1\ 033\ cm^{-1}$  处出现  $-C-O-C-$  的伸缩振动峰,这些都是纤维素的特征峰<sup>[17]</sup>。但是,



与玉米芯相比,在玉米芯纤维素的谱图中未观察到在  $1\,625\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,519\text{ cm}^{-1}$  处木素的特征峰,以及在  $1\,733\text{ cm}^{-1}$  处半纤维素的特征峰<sup>[18]</sup>,表明 p-TsOH 处理成功脱除了玉米芯中的木素和半纤维素。

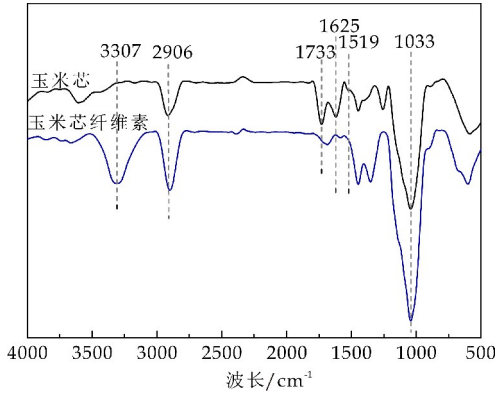


图 7 玉米芯和玉米芯纤维素 FT-IR 图

2.4 XRD 分析

图 8 为玉米芯原料和玉米芯纤维素的 XRD 图谱。从图 8 可以看出,玉米芯和玉米芯纤维素在  $2\theta=16^\circ$ 、 $22^\circ$  和  $35^\circ$  附近有三个清晰的特征峰,分别对应纤维素 I 的 (101)、(002) 和 (040) 晶面<sup>[19]</sup>,表明经过 p-TsOH 处理,纤维素仍然保持纤维素 I 的晶型结构。但是结晶度由 29.40% 提高到 60.99%,这是由于 p-TsOH 处理使玉米芯中的半纤维素和木素被脱除,同时部分无定形区的纤维素被水解导致的。

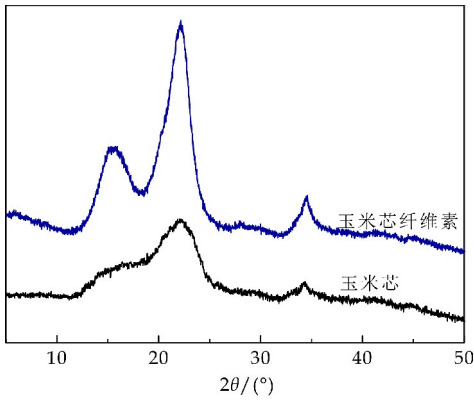
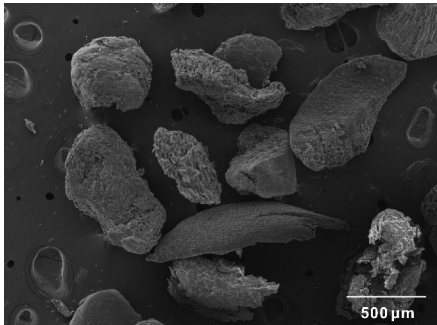


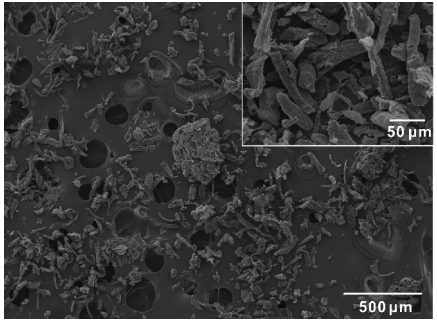
图 8 玉米芯和玉米芯纤维素 XRD 图

2.5 SEM 分析

图 9 为玉米芯原料和玉米芯纤维素的 SEM 图。由图 9 可以看出,玉米芯原料呈现不规则的块状结构,其尺寸大致在  $400\sim800\text{ }\mu\text{m}$  之间。使用 p-TsOH 提取的玉米芯纤维素,其纤维尺寸降低至  $40\sim100\text{ }\mu\text{m}$  范围,具有棒状结构,分布有孔且表面褶皱,这是因为 p-TsOH 处理脱除了玉米芯中的半纤维素和木素,从而使纤维素得以显露导致的<sup>[20]</sup>。p-TsOH 处理容易的获得了微米尺寸的纤维素,这为一步法从玉米芯制备微晶纤维素提供了可能。



(a)玉米芯



(b)玉米芯纤维素

图 9 玉米芯和玉米芯纤维素 SEM 图

2.6 p-TsOH 的回收

p-TsOH 是一种固体酸,可以通过简单的蒸发浓缩、冷却结晶进行回收。将高浓 p-TsOH 提取玉米芯纤维素的水解液稀释到 10 wt%,静置使木素沉降,然后离心分离木素;收集上清液,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下蒸发脱水,冷却得到 p-TsOH 晶体。p-TsOH 的回收率为 79.80%。

3 结论

(1)低浓 p-TsOH 可有效脱除玉米芯中存在的半纤维素,当固液比为  $1:10$ 、p-TsOH 浓度为 2 wt%、反应温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 120 min 时,玉米芯中半纤维素的脱除率可达 92.44%。

(2)预处理玉米芯经高浓 p-TsOH 处理可有效脱除木素,得到纤维素。当固液比  $1:10$ 、p-TsOH 浓度为 80 wt%、反应温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 60 min 时,玉米芯纤维素的得率为 34.07%、纯度为 88.47%。

(3)p-TsOH 提取的纤维素仍保持纤维素 I 的晶型结构,结晶度为 60.99%;其纤维尺寸降低至  $40\sim100\text{ }\mu\text{m}$  范围,呈现多孔的棒状结构,具备了一步法从玉米芯制备微晶纤维素的潜能。

参考文献

[1] 王红彦,张轩铭,王道龙,等. 中国玉米芯资源量估算及其开发利用[J]. 中国农业资源与区划,2016,37(1):1-8.  
[2] Chen H, Jiang L, Cheng Y, et al. Improving enzymatic hydrolysis efficiency of corncob residue through sodium sulfite pretreatment[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103: 7 795-7 804.

- [3] Ditzel F I, Prestes E, Carvalho B M, et al. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corn cob[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 1 577-1 585.
- [4] Silvério H A, Neto W P F, Dantas N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corn cob for application as reinforcing agent in nanocomposites[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44: 427-436.
- [5] Chen L, Dou J, Ma Q, et al. Rapid and near-complete dissolution of wood lignin at  $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  by a recyclable acid hydrotrope[J]. Science Advances, 2017, 3(9): 1-11.
- [6] Cai C, Li J, Hirth K, et al. Comparison of two acid hydrotropes for sustainable fractionation of birch wood[J]. ChemSusChem, 2020, 13(17): 4 649-4 659.
- [7] Ma Q, Zhu J, Gleisner R, et al. Valorization of wheat straw using a recyclable hydrotrope at low temperatures ( $\leq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ )[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 14 480-14 489.
- [8] Feng C, Du J, Wei S, et al. Effect of p-TsOH pretreatment on separation of bagasse components and preparation of nanocellulose filaments[J]. Royal Society Open Science, 2020, 7(9): 200 967.
- [9] Wang H, Tang X, Arvanitis A M, et al. Colloidal lignin nanoparticles from acid hydrotropic fractionation for producing tough, biodegradable, and UV blocking PVA nanocomposite[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 168: 113 584.
- [10] Zhu J, Chen L, Gleisner R, et al. Co-production of bioethanol and furfural from poplar wood via low temperature ( $\leq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) acid hydrotropic fractionation (AHF)[J]. Fuel, 2019, 254: 1-8.
- [11] Wang B, Shen P, Zhu W, et al. Effect of ground wood particle size on biomass fractionation using p-toluene-sulfonic acid treatment[J]. Cellulose, 2020, 27(7): 4 043-4 052.
- [12] Hafid H S, Omar F N, Zhu J, et al. Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117 789.
- [13] Bian H, Chen L, Gleisner R, et al. Producing wood-based nanomaterials by rapid fractionation of wood at  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  using a recyclable acid hydrotrope[J]. Green Chemistry, 2017, 19(14): 3 370-3 379.
- [14] 王孝辉. 蔗渣清洁高效制备糠醛及糠醛渣的高效利用[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [15] 安胜欣. 木质素脱除预处理对玉米秸秆酶解性能影响的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [16] 马千里. 非木材纤维纳米材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [17] Chen J, Xu J, Wang K, et al. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 685-692.
- [18] Fahma F, Iwamoto S, Hori N, et al. Isolation, preparation, and characterization of nanofibers from oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB)[J]. Cellulose, 2010, 17(5): 977-985.
- [19] Shao X, Wang J, Liu Z, et al. Preparation and characterization of porous microcrystalline cellulose from corn cob[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 151: 112 457.
- [20] Trache D, Donnot A, Khimeche K, et al. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104: 223-230.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 18 页)

- [11] Xu K, Liang X, Wang L L, et al. Tri-functionalized polypropylene separator by rGO/MoO<sub>2</sub> composite for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Rare Metals, 2021, 40(10): 2 810-2 818.
- [12] Shi L, Zeng F L, Cheng X, et al. Enhanced performance of lithium-sulfur batteries with high sulfur loading utilizing ion selective MWCNT/SPANI modified separator[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 305-312.
- [13] Jeong Y C, Kim J H, Kwon S H, et al. Rational design of exfoliated 1T MoS<sub>2</sub>@ CNT-based bifunctional separators for lithium sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(45): 23 909-23 918.
- [14] 王万凯. 天然黏土矿物改性锂硫电池隔膜的准备及性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- [15] Wang S T, Li X C, Zhang Y, et al. Highly efficient polysulfide trapping and ion transferring within a hierarchical porous membrane interlayer for high-energy lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(5): 5 050-5 057.
- [16] Wang W K, Yang Y F, Luo H M, et al. A separator based on natural illite/smectite clay for highly stable lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 576: 404-411.
- [17] Wang Y, Guo X D, Chen C T, et al. Alleviating the shuttle effect via bifunctional MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AB modified separator for high performance lithium sulfur battery[J]. Electrochimica Acta, 2020, 354: 136 704.
- [18] Li N, Ma X J, Ye H Q, et al. Carbon nanotube-modified separator for lithium-sulfur batteries: Effects of mass loading and adding polyvinylpyrrolidone on electrochemical performance[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 134: 69-76.
- [19] Zhang J W, Rao Q Q, Jin B Y, et al. Cerium oxide embedded bilayer separator enabling fast polysulfide conversion for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124 120.
- [20] Li D D, Yang J F, Xu X, et al. Synergistic inhibitory effect of ultralight CNTs-COOH@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified separator on polysulfides shuttling for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118 300.
- [21] Li Y Y, Zhang J W, Zhou C F, et al. Flame-retardant and thermal-stable separator trapping polysulfides for lithium-sulfur battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154 197.
- [22] Chen H H, Xiao Y W, Chen C, et al. Conductive MOF-modified separator for mitigating the shuttle effect of lithium-sulfur battery through a filtration method[J]. Acs Appl Mater Inter, 2019, 11(12): 11 459-11 465.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0025-06

# DES/TEMPO 法制备纳米纤维素及其性能研究

李佩燚, 雷镐哲, 简博星, 刘瑞岩, 周苗苗, 刘鹤震

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

**摘要:**纤维素纳米纤维(CNF)是一种具有优异性能的纳米材料. 豆渣作为一种农业废弃物, 其纤维素含量高, 木素含量低, 可省去常规木材纤维原料的蒸煮工艺, 直接提纯纤维素并制备纳米纤维素. 本文研究了一种简便的 DES 预处理方法结合 TEMPO 氧化制备纳米纤维素的方法. 结果表明, TEMPO 氧化后的纳米纤维素(TOCN)平均粒径为 13.1 nm, 粒径分布均匀, 羧基含量高(1.723 mmol/g 纤维). 与 DES 预处理纤维素纤维(DCF)相比, 紫外线透过率提高约 50%, 有更好的分散性. 总体而言, 豆渣 CNF 的简易和低成本制备为纳米纤维素的开发提供了一个便捷选择.

**关键词:**豆渣; 低共熔溶剂(DES); 纳米纤维素(CNF); TEMPO 氧化  
**中图分类号:**TQ352.6      **文献标志码:**A

## Study on preparation and properties of nano-cellulose by DES/TEMPO method

LI Pei-yi, LEI Hao-zhe, JIAN Bo-xing, LIU Rui-yan,  
ZHOU Miao-miao, LIU He-zhen

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

**Abstract:** Cellulose nanofibers (CNF) is a nano material with excellent properties. Okara is an agricultural waste with high cellulose content and low lignin content, which can purified cellulose to prepare nanocellulose without the cooking process of wood fiber materials. In this study, a simple DES pretreatment method combined with TEMPO oxidation to prepare CNF was reported. The results showed that the TEMPO oxidized nanocellulose (TOCN) with uniform particle size distribution and average particle size of 13.1 nm has high carboxyl content (1.723 mmol/g cellulose). TOCN was contrasted with DES pretreatment cellulose fiber (DCF), the UV transmittance is increased by about 50% with better dispersibility. In general, the simple and low-cost preparation of okara CNF provides a convenient option for the development of nanocellulose.

**Key words:** okara; deep eutectic solvent (DES); cellulose nanofibrils (CNF); TEMPO oxidation

\* 收稿日期:2021-08-02

**基金项目:**陕西省教育厅重点实验室开放基金项目(17JS017); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202010708077)  
**作者简介:**李佩燚(1981—), 女, 陕西宝鸡人, 副教授, 研究方向:植物资源化利用、天然纤维与纸张结构性能及功能化

## 0 引言

随着不可再生石油资源的枯竭,生态环境问题日益严重,开发高价值的生物可持续资源迫在眉睫<sup>[1]</sup>. 纤维素是植物细胞壁的主要成分,是自然界中最丰富、分布最广的生物资源<sup>[2]</sup>. 纳米纤维素(CNF)是通过物理或化学方法或两种方法的组合制备的直径小于 100 nm 的材料. 目前,制备纳米纤维素最常用的方法是化学法与物理法相结合. 纳米纤维素具有优异的强度、高杨氏模量、生物相容性等,可参与大量纳米材料的制造,包括基于聚合物、金属、金属氧化物和碳材料<sup>[3,4]</sup>.

近年来,由于农业废弃物原料易得,而且产量巨大,大部分被焚烧处理等不利于环境的保护. 如何将农业废弃物作为原料制备纳米纤维素从而实现其高价值利用是一个非常必要的问题. 豆渣是一种营养丰富的生物质资源,其主要成分包括膳食纤维(60%~70%)、蛋白质(13%~20%)、脂肪(6%~19%)、木质素( $\approx 1\%$ )和灰分(3.5%~5%)<sup>[5,6]</sup>. 本课题组前期研究成果表明,通过草酸-氯化胆碱低共熔溶剂(DES)体系,处理豆渣可以有效去除蛋白质、脂肪等物质,并且可以一步成功地提取纤维素<sup>[7]</sup>. 使用过的 DES 可有效回收再利用,显著降低生产成本和环境负担<sup>[8]</sup>. 该方法省去了一系列的脱脂、脱色、脱木素和漂白工序,节省了大量的时间和成本.

TEMPO 是 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物自由基,可以选择性地将纤维素表面 C-6 位的羟基氧化为羧基<sup>[9]</sup>. 该方法克服了纤维素纤维之间的强氢键,促进了纤维的分离<sup>[10]</sup>,并且由于纤维素的结晶度高,需要使用超声波机械处理将微米级纤维素纤维断裂成纳米纤维<sup>[11]</sup>. TEMPO 氧化法以木材为原料制备 CNF 的传统方法是先将原料进行蒸煮漂白制备木浆,然后使用 TEMPO 氧化结合机械处理制备 CNF<sup>[12,13]</sup>. 此过程产生大量化工废液且需要大量能量,不符合当前绿色制造理念和环保要求. 以豆渣为原料制备 CNF,与木质原料相比,豆渣中木质素含量低,不需要传统的蒸煮工艺,只需要去除脂肪和蛋白质,因而可简化纳米纤维素的制备流程.

为了进一步提高纳米纤维素的性能,本文以 DES 预处理豆渣,然后使用 TEMPO/NaBr/NaClO 氧化体系结合超声处理制备豆渣 CNF 并成功引入羧基,对比了 DES 预处理后的纳米纤维素(DCF)和 TEMPO 氧化后的纳米纤维素(TOCN)

的结构. 本文为纳米纤维素的制备提供了一种绿色高效方法,亦为纳米纤维素的发展提供了新思路.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

#### 1.1.1 主要原料

豆渣来自黑龙江某豆浆厂,脱水后闪蒸干燥,组分为  $\alpha$ -纤维素 62.91%、半纤维素 7.73%、蛋白质 15.62%、脂肪 5.88%、灰分 3.21%;2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)(97%),购自毕得医药有限公司;次氯酸钠、溴化钠、氯化胆碱、草酸、氢氧化钠和乙醇,均为分析级,购自天津大茂化学试剂厂.

#### 1.1.2 主要仪器

FD-1B-50 冷冻干燥机,北京博医康仪器有限公司;D/max2200PC 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;Vertex70 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克 Bruker 公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;JY92-IIDN 细胞粉碎机,宁波新芝生物科技有限公司;DHR-1 流变仪,美国 TA 公司;Cary100 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦公司.

### 1.2 低共熔溶剂提取豆渣纤维素

通过在 100 mL 圆底烧瓶中以 1:1 的摩尔比混合氯化胆碱和草酸来合成低共熔溶剂,反应在 80 °C 恒温、连续磁力搅拌下进行,直至溶液澄清透明,豆渣和 DES 在锥形瓶中以 1:20 的比例混合,反应在 100 °C 下进行 30 min,搅拌速度为 40 r/min. 在实验结束时,使用反相溶剂-蒸馏水来沉淀纤维素. 固体基质用蒸馏水洗涤直至滤液变为中性. 使用蒸馏水将收集的纤维素制成 0.5% 浓度的悬浮液.

### 1.3 豆渣纳米纤维素的制备

豆渣的 TEMPO 氧化反应主要根据 Saito 等<sup>[14,15]</sup>所述方法进行,首先称取 0.025 g TEMPO 和 0.25 g NaBr 溶于 500 mL 去离子水中;将豆渣纤维素分散在溶液中,搅拌下缓慢加入指定量的 NaClO 溶液;然后用稀 NaOH 溶液调节反应体系的 pH 值,使其保持在 10.0~10.2 范围内;达到规定反应时间后,向体系中加入乙醇 10 mL 终止反应,用去离子水充分过滤,将氧化产物洗至中性;收集布氏漏斗中不溶于水的部分,平衡水分后测定水分含量,将所得的纤维素分散于去离子水中(0.5%),使用 JY92-IIDN 细胞粉碎机(800W)超声处理 15 min,得到纳米纤维素,4 °C 保存备用.

### 1.4 TOCN 的羧基含量与得率测定

氧化纤维素含量按 TAPPI T237 标准测定,



取适量氧化纤维素,用 0.1 mol/L 盐酸溶液处理 120 min,控制纤维素浓度在 1%,再用去离子水洗滌至中性,准确称取纤维素湿浆饼(精确至 0.1 g)放入立式锥形瓶中;然后在锥形瓶中依次快速加入 0.01 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液 25 mL 和 0.1 mol/L NaCl 溶液 25 mL,反应 60 min 后抽滤;取 25 mL 过滤,加 1~2 滴甲基红指示剂,再用 0.01 mol/L 盐酸溶液滴定.用公式(1)计算羧基含量(meq/100 g):

$$\left\{B-\left[A+\left(A \times \frac{C}{50}\right)\right]\right\} \times N \times\left(\frac{200}{W}\right) \quad (1)$$

式(1)中:A 为滴定 25 mL 滤液时的盐酸溶液量,mL;B 为滴定 NaHCO<sub>3</sub>-NaCl 溶液时盐酸溶液的量,mL;C 为纤维素湿浆饼中水的质量,g;N 为滴定所用盐酸溶液的实际浓度,mol/L;W 为样品的绝对干重,g.

将制备的纳米纤维素密封保存于 4 ℃低温下称量,取样进行水分测定.根据式(2)计算纳米纤维素的产率 Y.

$$\left(W_2-W_1\right) \times 100 \% \quad (2)$$

式(2)中:Y 为纳米纤维素收率,%;W<sub>1</sub> 为氧化前纤维素的绝对干重,g;W<sub>2</sub> 为氧化后纤维素的绝对干重 g.

1.5 豆渣纳米纤维素氧化前后理化性质分析

1.5.1 微观形貌分析

采用 S-4800 型扫描电子显微镜,观察 TEMPO 氧化前后纤维的表观形貌,样品经冷冻干燥后进行表面喷金,使用 Nano Measurer 软件(复旦大学化学系,上海,中国)分析纤维的直径.

1.5.2 FT-IR 分析

采用 KBr 压片法制备试样,扫描参数为:扫描范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,仪器分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32 次.

1.5.3 XRD 分析

通过 X 射线衍射仪对不同处理下豆渣纤维素的晶体结构进行表征,测量范围为 10°~50°,扫描速度为 0.016°/s,计算样品的结晶度.

1.5.4 流变性能分析

使用流变仪研究在增加的剪切速率下的流变行为,使用具有 0.5 mm 测试间隙的 25 mm 不锈钢平行板几何形状.在测试之前,将样品调节至 25 ℃,然后在 0.1 到 100 s<sup>-1</sup> 的范围内进行粘度测量,剪切速率在 300 s 内线性上升.

1.5.5 透光率分析

使用紫外-可见分光光度计测试不同 CNF 悬浮液的透射率,所有 CNF 悬浮液的浓度均为 0.5%,以去

离子水为参考背景扫描,将样品加入石英比色皿中进行透射扫描,扫描速度为 300 nm/min,测试波长为 500~1 020 nm.

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件对 TOCN 羧基含量和得率的影响

2.1.1 NaClO 用量对纤维素得率和羧基含量的影响

在反应温度为 30 ℃,反应时间为 2 h 的条件下,探讨了不同 NaClO 用量对纤维素羧基含量和得率的影响,其结果如图 1 所示.由图 1 可知,随着 NaClO 用量的增加,纤维素的羧基含量不断增加,且 NaClO 的用量与纤维素的羧基含量呈线性关系.当 NaClO 用量从 3 mmol/g 纤维素增加到 7 mmol/g 纤维素时,纤维素的羧基含量从 0.846 mmol/g 纤维素增加到 1.723 mmol/g 纤维素.其原因是氧化反应过程中 NaClO 用量的增加,使反应体系中氧化剂的浓度增加,有利于促进氧化反应向前进行,氧化反应程度增加,提高反应效率,使羧基含量不断增加.同时,随着 NaClO 用量的增加,纤维素的产率下降.分析表明,产率下降的原因之一可能是随着 NaClO 用量的增加,纤维素在氧化过程中降解;另一个原因可能是非纤维素成分(包括半纤维素、木质素等)在氧化过程中降解.

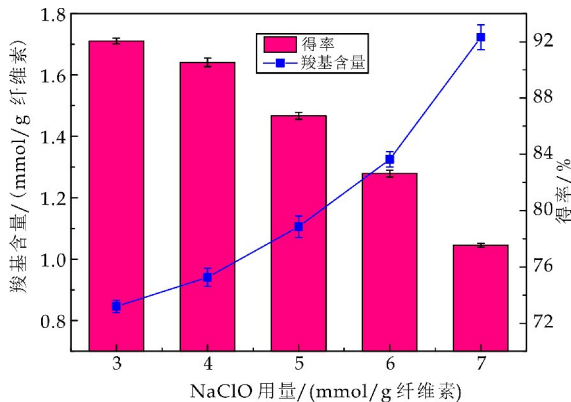


图 1 不同 NaClO 用量对 TOCN 得率和羧基含量的影响

2.1.2 反应时间对纤维素得率和羧基含量的影响

在反应温度为 30 ℃、NaClO 的量为 7 mmol/g 纤维素的条件下,探究不同反应时间对纤维素羧基含量和得率的影响,其结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,随着反应时间的增加,纤维素的羧基含量总体呈上升趋势,但是上升幅度有所变化,造成这种现象的原因可能是:在氧化反应过程中,反应液需要一定的时间通过渗透进入纤维素.反应时间过

短,会造成反应液渗透不均,导致纤维素氧化程度降低,纤维素的羧基含量缓慢增加;随着反应时间的增加,更多的反应液渗透进入纤维素,与其充分接触,促进了氧化反应,提高了氧化程度,使纤维素的羧基含量大大增加. 随着时间的进一步延长,反应体系中氧化剂的浓度不断降低,可用于氧化反应的氧化剂含量不断降低,限制了氧化反应的进一步发生.

从图 2 还可以看出,反应时间为 1~2 h 时纤维素得率下降缓慢,从 91.4%下降到 90.53%,反应时间为 3~5 h 时,得率下降很大,从 86.73%下降到 78.28%. 出现这种现象的原因可能是:反应时间为 1~2 h 时,反应主要发生在纤维素的无定形区,随着处理时间的延长,氧化剂会渗入纤维素的结晶区,从而对结晶区造成一定程度的破坏,结晶区的纤维素转变为无定形纤维素,降解溶出,最终导致氧化产物得率显著下降.

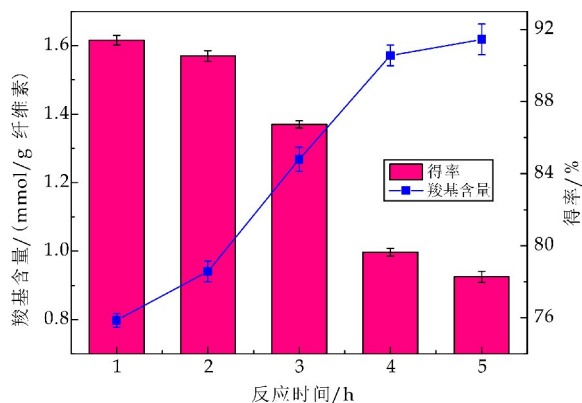


图 2 不同反应时间对 TOCN 得率和羧基含量的影响

### 2.1.3 反应温度对纤维素得率和羧基含量的影响

在反应时间为 2 h, NaClO 的量为 7 mmol/g 纤维素的条件下,探索了不同反应温度对纤维素羧基含量和得率的影响,其结果如图 3 所示.

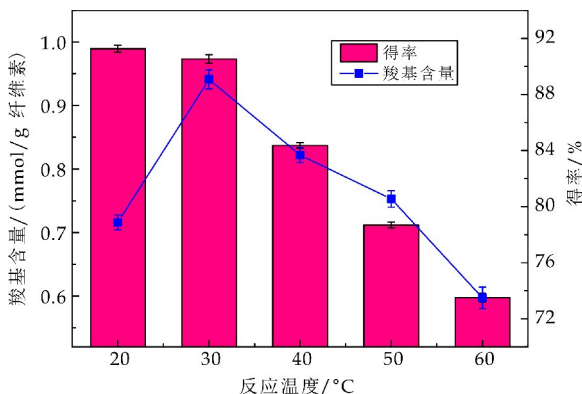


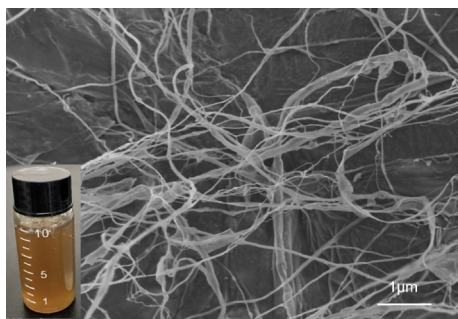
图 3 不同反应温度对 TOCN 得率和羧基含量的影响

从图 3 可以看出,随着反应温度的升高,纤维素的羧基含量先升高后降低. 这可能是由于:当氧化温度为 20 °C 时,由于在该温度下氧化比较温和,当氧化温度升高时,反应体系中的 NaClO 分子受热剧烈运动,降低了分子间作用力,促进 NaClO 液体渗透到纤维中,有利于氧化反应,因此羧基含量会增加. 当反应温度升至 40 °C~60 °C 时,纤维素的破坏作用增强,使结晶区较多的纤维素被破坏变成无定形纤维素;同时,反应温度的升高也导致更多的无定形纤维素被降解和溶出,从而最终降低了纤维素的整体反应可及性,羧基含量大大降低,纤维素的得率降低.

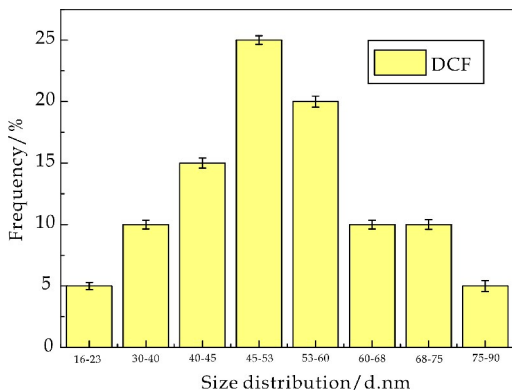
## 2.2 TEMPO 氧化前后纤维素结构分析

### 2.2.1 SEM 分析

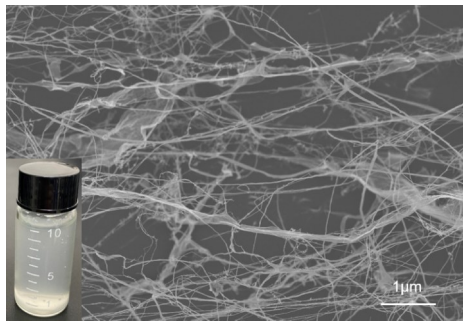
图 4(a)为 DES 预处理结合超声波处理 15 min 得到的 DCF;图 4(b)为 DCF 的直径分布图,从图 4(b)计算得到 DCF 的平均直径大约为 51.9 nm;图 4(c)是 DES 预处理和 TEMPO 氧化后结合超声波处理 15 min 得到的 TOCN;图 4(d)是 TOCN 的直径分布,TOCN 的平均直径大约为 13.1 nm. 从图中可以看出,TOCN 直径分布均匀,纤维直径较小,纤维间相互交织. 缠结度较高,DCF 未氧化时颜色为褐色,但 TEMPO 氧化得到的 TOCN 颜色是透明的. 这可能是因为纤维素中的发色物质在 TEMPO 氧化过程中降解了.



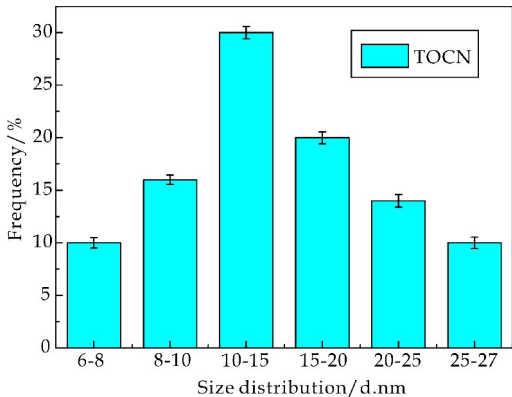
(a)DCF 的 SEM 图



(b)DCF 的直径分布图



(c) TOCN 的 SEM 图



(d) TOCN 的直径分布图

图 4 TOCN 和 DCF 的 SEM 图与其直径分布图

2.2.2 FT-IR 分析

图 5 为不同处理方法得到的豆渣纤维素的红外光谱图。由图 5 可知,  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  为羟基伸缩振动峰<sup>[16]</sup>,  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  为 C—H 伸缩振动峰<sup>[17]</sup>,  $1\,645\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为半纤维素中的乙酰基和羟苯基丙烯酸中的 C=O 键振动引起的吸收峰, 这里的吸收峰在 TEMPO 氧化后由强而窄变为宽而弱。这可能是因为 TEMPO 氧化会部分降解半纤维素,  $1\,540\text{ cm}^{-1}$  处的峰是蛋白酰胺 II 组的振动峰<sup>[18]</sup>, TEMPO 氧化后这里的峰基本消失, 这可能是 TEMPO 氧化会降解蛋白质。以  $1\,431\text{ cm}^{-1}$  为代表的一CH<sub>2</sub> 和—OCH 面内弯曲振动, 以及在  $1\,369\text{ cm}^{-1}$  处的一CH 弯曲振动吸收峰存在, 而在  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  处较宽的吸收峰表明纤维素仍有更多 TEMPO 氧化后的羟基, 即 TEMPO-NaBr-NaClO 催化氧化体系只选择性氧化纤维素分子 C<sub>6</sub> 位的羟基, 不影响 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 位的羟基<sup>[19]</sup>。

2.2.3 XRD 分析

不同处理对不同处理下豆渣纤维素晶体结构和结晶度的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 峰值出现在  $2\theta=15.1^\circ$  和  $22.8^\circ$ 。这两个峰位置对应于纤维素晶体的(001)和(002)晶面, 表明纤维素晶体区域的特征结构。与 DCF 相比, TOCN 的结晶度指数从 51.46% 下降到 44.33%。推测出现这种现象的原因是 TEMPO 氧化过程不仅发生在纤维素的

无定形区, 也发生在结晶区, 而且结晶区的反应速度较快, 使更多的结晶区部分转化为非晶区, 导致结晶度下降。也有可能用酸性 DES 预处理的豆渣纤维素会部分降解纤维素的结晶区域, 使随后的氧化剂渗透更有效, 导致对结晶区域的大量破坏。

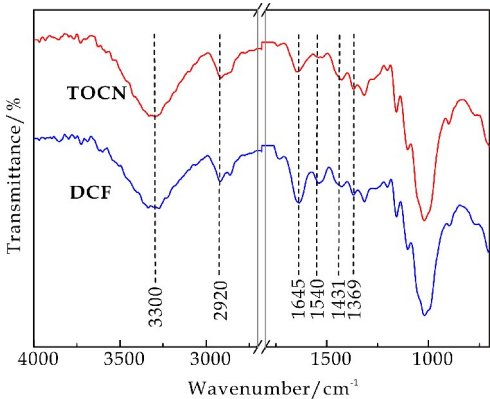


图 5 TOCN 和 DCF 的红外光谱图

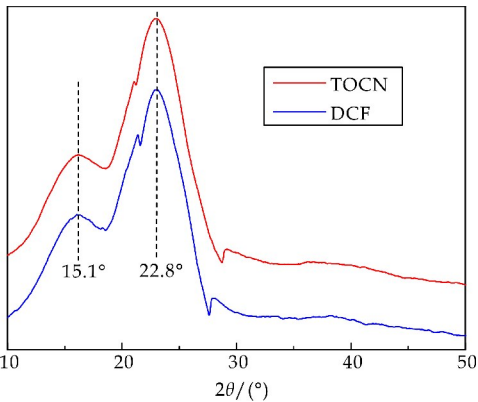


图 6 TOCN 和 DCF 的 XRD 图

2.2.4 流变性能分析

不同的纤维素悬浮液都表现出非牛顿流体剪切稀化的特性。由图 7 可知, DCF 粘度的斜率随剪切速率变化而保持不变, 而 TOCN 的曲线比 DCF 的斜率变化更大, 这可能是由于 TOCN 纤维长径比越大, 纤维缠结越紧密, 因此在高剪切速率下解纤程度更高, 因此粘度变化越大。也可能是 TOCN 的聚阴离子性质使纳米纤维素网络的整体分散更好<sup>[20]</sup>。

2.2.5 透光率分析

紫外分光光度计用于检测不同纤维素悬浮液的透光率。图 8 所示结果表明, 经 TEMPO 氧化处理后, TOCN 透光率增加, 在  $500\sim1\,020\text{ nm}$  波长处透光率从 10% 增加到超过 50%。进一步说明 TEMPO 氧化处理后形成纳米级纤维素, 在水中表现出良好的分散性能。这也证明了 TEMPO 氧化可以降解纤维素中的有色物质<sup>[21,22]</sup>。

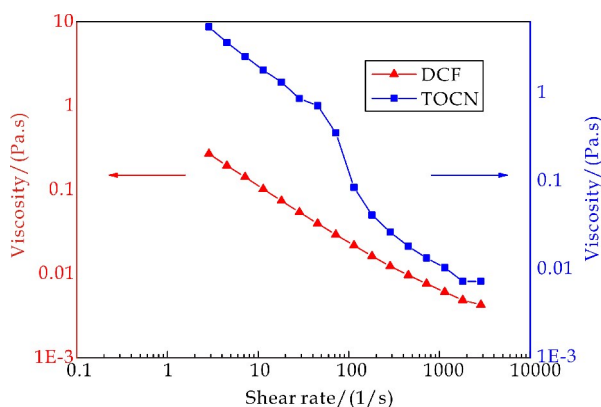


图 7 TOCN 和 DCF 的粘度曲线

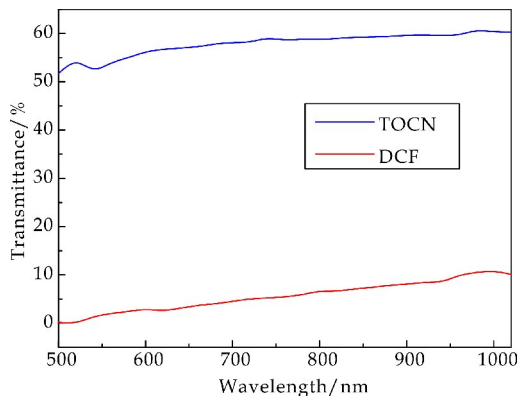


图 8 TOCN 和 DCF 的紫外光谱图

### 3 结论

综上所述,本研究发现了一种利用 DES 预处理结合 TEMPO 氧化制备纳米纤维素的方法. 通过研究得到以下结论:

(1)在反应温度为 30 ℃、NaClO 量为 7 mmol/g 纤维素、反应时间为 2 h 的条件下,纤维素羧基含量最高,达 1.723 mmol/g 纤维素,得率为 77.53%.

(2)TEMPO 氧化后得到均匀分布的纳米纤维素,平均直径为 13.1 nm. 该方法制备豆渣纳米纤维素可行且简便,为农业废弃物豆渣制备 CNF 提供了新思路和新方法.

### 参考文献

[1] Thomas B,Raj M,Athira K,et al. Nanocellulose,a versatile green platform:From biosources to materials and their applications[J]. Chemical Reviews,2018,118(24):11 575-11 625.

[2] Rietzler B,Ek M. Adding value to spruce bark by the isolation of nanocellulose in a biorefinery concept[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2021,9(3):1 398-1 405.

[3] Kai L,Ying W,Xin C,et al. Relatively independent motion of a continuous nanocellulose network in a polymer matrix

[J]. Biomacromolecules,2021,22(6):2 684-2 692.

[4] Li P,Liu H,Hou Q,et al. Preparation and applications of soybean residue CNF films[J]. Paper and Biomaterials, 2019,4(3):45-53.

[5] Li P,Wang Y,Hou Q,et al. Effect of high pressure homogenization treatment on structure and properties of soybean residue cellulose nanofibers[J]. Paper and Biomaterials,2019,4(4):40-47.

[6] Li P,Wang Y,Hou Q,et al. Effect of pretreatment on the structure and properties of nanofibrillated cellulose from soybean residues[J]. BioResources,2019,14(1):554-560.

[7] Li P,Wang Y,Hou Q,et al. Preparation of cellulose nanofibrils from okara by high pressure homogenization method using deep eutectic solvents[J]. Cellulose,2020,27(5): 2 511-2 520.

[8] Paiva A,Craveiro R,Aroso I,et al. Natural deep eutectic solvents-solvents for the 21st century[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2014,2(5):1 063-1 071.

[9] Xhanari K,Syverud K,Chinga Carrasco G,et al. Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants[J]. Cellulose,2011,18(2): 257-270.

[10] 戴磊,龙柱,张丹. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. 材料工程,2015,43(8):84-91.

[11] Khine Y,Stenzel M. Surface modified cellulose nanomaterials:A source of non-spherical nanoparticles for drug delivery[J]. Materials Horizons,2020,7:1 727-1 758.

[12] 吴慧,汤祖武,卢生昌,等. 高羧基含量 TEMPO 氧化纤维素的制备与表征[J]. 福建林学院学报,2019,39(1): 88-94.

[13] Ilyas R,Sapuan S,Sanyang M,et al. Nanocrystalline cellulose as reinforcement for polymeric matrix nanocomposites and its potential applications:A Review[J]. Current Analytical Chemistry,2018,14(3):203-225.

[14] Saito T,Isogai A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions [J]. Biomacromolecules,2004,5(5):1 983-1 989.

[15] Saito T,Shibata I,Isogai A,et al. Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation[J]. Carbohydrate Polymers,2005,61(4):414-419.

[16] Alemdar A,Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1 664-1 671.

[17] Wu C,Mcclements D,He M,et al. Preparation and characterization of okara nanocellulose fabricated using sonication or high-pressure homogenization treatments[J]. Carbohydrate Polymers,2020,255:117 364.



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0031-08

# 壳聚糖-海藻酸钠水凝胶的制备及其在制革含 Cr(III) 废水治理-复鞣填充工段的潜在应用

官小玉<sup>1,2</sup>, 张炳原<sup>1</sup>, 常金明<sup>3</sup>, 贺梦妍<sup>1</sup>, 安盟<sup>4</sup>, 陈咏梅<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 中国轻工业皮革清洁生产重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 西华师范大学 化学合成与污染控制四川省重点实验室, 四川 南充 637009; 4. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**在制革鞣制工段,由于皮胶原对一般铬鞣剂的吸收能力有限,约有 30%~40% 的 Cr(III) 被排放于废水中,对环境造成严重污染且对铬资源造成极度浪费. 基于天然生物质水凝胶的可降解性、三维空间结构、比表面积大、具有致密官能团等优势,提出含铬制革废水的吸附治理及吸附剂-吸附质的资源化利用方法. 以天然生物质壳聚糖(CS)、海藻酸钠(SA)为原料,戊二醛(GA)为交联剂,采用内凝胶法,在醋酸缓释的条件下制备壳聚糖-海藻酸钠(CS-SA)水凝胶. 实验结果发现,当 CS 与 SA 用量比为 1/3,GA 用量为 0.3 mL,且采用冷冻干燥的方式可使凝胶成品 CS-SA 的空间网络结构较为蓬松. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)结果进一步表明 CS-SA 合成成功且为疏松的网络结构. 疏松的内部结构既可潜在提高 CS-SA 水凝胶的比表面积及结合位点,从而提高对溶液中 Cr(III) 的吸附效能,又利于 CS-SA-Cr(III) 金属凝胶向 CS-SA/Cr(III) 溶胶的转变,用于制革复鞣填充,从而提升成革的耐湿热稳定性及物理机械性能. 基于此,优化制备的 CS-SA 天然生物质水凝胶可潜在实现集制革含 Cr(III) 废水治理-复鞣填充一体化,从而实现吸附剂-吸附质最大资源化利用.

**关键词:**壳聚糖; 海藻酸钠; 天然生物质水凝胶; 三价铬; 制革

**中图分类号:**X794      **文献标志码:**A

## Preparation of chitosan-sodium alginate hydrogel and its potential application in Cr(III) remediation-retanning/filling of leather industry

GUAN Xiao-yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Bing-yuan<sup>1</sup>, CHANG Jin-ming<sup>3</sup>, HE Meng-yan<sup>1</sup>,  
AN Meng<sup>4</sup>, CHEN Yong-mei<sup>1,2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Leather Cleaner Production of China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Key Laboratory of Chemical Synthesis and Pollution Control of Sichuan Province, China West Normal University, Nanchong 637009, China; 4. Col-

\* 收稿日期:2021-09-11  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(20JK0548); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2019BT-44); 陕西省轻工助剂化学与技术协同创新中心开放基金项目(XTKF-2020-02)  
作者简介:官小玉(1990—),女,江西上饶人,讲师,博士,研究方向:功能材料及清洁生产技术

lege of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In the tanning section, due to the limited absorption capacity of collagen to general chrome tanning agents, about 30%~40% of Cr(III) is discharged into wastewater, causing serious pollution to environment as well as excessive waste of chromium resources. Herein, based on the advantages of natural biomass hydrogels, such as degradability, three-dimensional spatial structure, large specific surface area and dense functional groups, a strategy of adsorption treatment and resource utilization of adsorbates/adsorbents for chromium tanning wastewater was proposed. In this study, chitosan (CS) and sodium alginate (SA) were selected as raw materials and glutaraldehyde (GA) was employed as crosslinking agent to prepare chitosan-sodium alginate (CS-SA) natural biomass hydrogel. Such reaction was carried out by using internal gelation method under the condition of acetic acid slow release. The results showed that CS/SA=1/3, GA 0.3 mL and drying by freeze could facilitate the resultant CS-SA with loose structure. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) technologies further indicated that CS-SA was synthesized successfully and had a loose network structure, which can not only increase the specific surface area and binding site of CS-SA hydrogel, so as to improve the adsorption efficiency of Cr(III) in solution, but also facilitate the transformation of CS-SA-Cr(III) gel to CS/SA/Cr(III) sol. The sol can be potentially applied in leather retanning/filling fields, thus the thermal stability, physical and mechanical properties of the resultant leather would be improved. Based on these, the optimized CS-SA natural biomass hydrogel could potentially realize the integration of remediation and retanning/filling of leather wastewater containing Cr(III), so as to realize the maximum resource utilization of adsorbent and adsorbate.

**Key words:** chitosan; sodium alginate; natural biomass hydrogel; Cr(III); leather making

## 0 引言

制革鞣制,是鞣剂分子向皮内渗透并与生皮胶原分子活性基团结合而发生性质改变的过程.长期以来,由于铬鞣能赋予成革众多优良性能,如耐湿热稳定性高,耐水洗能力强,柔软、丰满、有弹性等,铬鞣剂备受青睐<sup>[1-3]</sup>.然而,皮胶原对传统铬鞣剂的吸收能力有限,约有 30%~40% 的铬(Cr(III))被排放于废水中,对环境造成严重污染且对铬资源造成极度浪费.在众多 Cr(III)治理方法中,吸附法凭借其操作简便、治理效率高、可再生等优点而被广泛地研究与应用<sup>[4-7]</sup>.传统吸附剂,如天然矿物质、无机纳米材料、农业废弃物、微生物生物质类等<sup>[6,8-13]</sup>,由于比表面积大、亲和性强、成本低等优势在 Cr(III)吸附领域占有重要地位.然而,这类传统吸附剂在 Cr(III)治理结束后,难以得到进一步的资源化再利用,与环保可持续发展理念背道而驰.

另一方面,针对吸附后的 Cr(III)或其他重金

属离子,通常采用酸(如硝酸<sup>[14,15]</sup>、盐酸<sup>[16,17]</sup>)、碱(如氢氧化钠<sup>[18,19]</sup>)或螯合剂(如 EDTA<sup>[20]</sup>)等化学物质,通过改变吸附剂表面的电荷或存在竞争关系从而使吸附了的金属离子从吸附剂表面脱落,然后从溶液中回收金属离子,进一步加入其他络合配体,生成含铬(或其他金属离子)配合物.例如,在回收后的 Cr(III)溶液中加入硫酸与氢氧化钠可制备成碱式硫酸铬,进一步用于制革鞣制领域.然而,传统的化学脱附-重新整合-再利用方式存在操作复杂且耗时等不足.

水凝胶是物理或化学交联而成的具有三维网络结构的高分子材料,在水中能够溶胀,吸水量可达凝胶干重的几十倍甚至几千倍,是一种特殊的半固体材料<sup>[21-23]</sup>.通过选择适当的亲水主链,可赋予水凝胶对特定污染物良好的吸附能力,且易分离,可重复使用,广泛应用于污水处理领域<sup>[24-27]</sup>.

水凝胶一般包括天然生物质水凝胶(如壳聚糖类、海藻酸钠类、植物纤维基类、明胶类等)以及合

成水凝胶(如聚丙烯酸类、聚丙烯酰胺类、聚乙烯醇类等)。水凝胶吸附材料的吸附能力与其溶胀率息息相关,虽然合成类水凝胶具有很强的吸水溶胀性能,但是生物可降解性差,生物毒性大,在一定程度上限制其在污水处理领域的应用。

壳聚糖是由甲壳素脱乙酰化得到的一种天然碱性多糖,自然界储量极为丰富。海藻酸钠是从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇之后的副产物,其分子由  $\beta$ -D-甘露糖醛酸( $\beta$ -D-mannuronic, M)和  $\alpha$ -L-古洛糖醛酸( $\alpha$ -L-guluronic, G)按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成,也是一种天然多糖。近年来,由于壳聚糖与海藻酸钠的生物相容性好、潜在毒性低、微生物降解性好,产品废弃后对环境的影响较小等优势,在生物医学、组织工程、仿生工程、水处理等领域得到广泛的应用<sup>[28-31]</sup>。将壳聚糖与海藻酸钠天然生物质类水凝胶作为金属离子吸附剂具有三大优势:首先,水凝胶结构中带有大量的活性功能基团,如羧基、羟基、氨基等,他们能通过配位或静电作用实现金属离子的快速吸附;其次,水凝胶的空间网状结构赋予其大比表面积、多结合位点等特性,可大大提高吸附效能;此外,壳聚糖与海藻酸钠水凝胶的可降解性能可杜绝吸附剂的二次污染问题。

综上分析,针对传统吸附法治理含铬废水存在吸附剂难降解、循环再利用过程复杂且耗时等不足,本论文提出基于天然生物质水凝胶的含铬(Cr(III))制革废水治理及资源化利用方法。本论文以天然生物质水凝胶海藻酸钠(SA)作为聚阴离子组分,壳聚糖(CS)作为聚阳离子组分,戊二醛(GA)为交联剂,采用内凝胶法制备了海藻酸钠-壳聚糖(CS-SA)水凝胶。通过对比研究海藻酸钠、壳聚糖组分比例,戊二醛用量以及干燥方式,来优化制备CS-SA水凝胶,使其在具有较稳定结构的基础上兼具疏松的内部结构。一方面,疏松的内部结构赋予CS-SA水凝胶大比表面积、多结合位点等特性,可潜在提高Cr(III)的吸附效能;另一方面,疏松的空间网状结构利于CS-SA-Cr(III)金属凝胶的降解,即更利于凝胶向CS/SA/Cr(III)溶胶转变。将CS/SA/Cr(III)溶胶应用于制革复鞣填充,基于CS、SA、Cr(III)以及GA的鞣制效能,可潜在提高成革的耐湿热稳定性;基于CS、SA、GA的填充性能,在理论上,成革的粒面会更加紧实平细,革身更柔软丰满。因此,本论文优化制备的CS-SA天然生物质水凝胶可潜在实现集Cr(III)废水治理-皮革复鞣填充一体化,从而实现吸附剂-吸附质最大资

源化利用。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 主要材料

壳聚糖(CS, 200~400 mpa·s, 中国上海阿拉丁工业公司);海藻酸钠(SA, 200±20 mpa·s, 中国上海阿拉丁工业公司);戊二醛(GA, 25 g/L, 天津市科密欧化学试剂有限公司);冰醋酸(250 g/L, 天津市富宇精细化工有限公司)。

#### 1.1.2 主要仪器

电子天平(FA2004, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司);DF-1 集热式恒温磁力搅拌器(XMTD-702, 金坛市江南仪器厂);电热鼓风干燥箱(WGL-1258, 天津市泰斯特仪器有限公司);冷冻干燥机(Xinyi-10N, 宁波新艺超声设备有限公司);扫描电子显微镜(TESCAN, 捷克 TESCANA);BrukerV70 型傅里叶变换红外光谱仪(BrukerV70, 德国布鲁克公司)。

### 1.2 海藻酸钠-壳聚糖水凝胶(CS-SA)的制备

#### 1.1.2 主要仪器

以戊二醛(GA)为交联剂,CS作为聚阳离子组分,SA作为聚阴离子组分,制备CS-SA水凝胶。然而,常用制备凝胶的方法即将冰乙酸直接加入CS/SA体系,这样聚阴离子和聚阳离子的瞬时作用通常会导致不均匀的沉淀,使得制备理想形状的水凝胶非常困难。为解决这个问题,本实验采取缓释的方法将一定质量的SA溶于去离子水中,磁力搅拌机室温下搅拌50 min至完全溶解,同时将适量CS溶于去离子水中,磁力搅拌机室温搅拌50 min后,将两种溶液混合,加入适量GA,搅拌10 min形成浆状溶液,放入模具并暴露在酸性室温环境中反应24 h。当酸性蒸汽扩散到混合物的表面和内部时,CS缓慢质子化,避免形成不均匀的凝胶。之后浸入去离子水中,除去未反应的GA小分子,干燥得到干态水凝胶。具体的反应步骤与条件控制如下,反应示意图如图1所示:

(1)称取0.2~0.6 g CS, 0.2~0.6 g SA, 分别在一定量的去离子水中搅拌50 min直至体系分散均匀;

(2)将搅拌均匀的CS、SA溶液倒入烧杯中搅拌10 min混合均匀;

(3)量取0~0.5 mL GA加入CS/SA溶液中,搅拌5 min混合均匀;

(4)将CS/SA/GA溶液倒入圆形培养皿;量取

25 mL 的冰醋酸加入方形培养皿,并将圆形培养皿放入,调整水浴锅温度 30 ℃,反应 24 h 得到 CS-SA 水凝胶前驱体;

(5)将得到的水凝胶前驱体用去离子水冲洗除去未反应的 GA 小分子,干燥 24 h 得到干态 CS-SA 天然生物质水凝胶.

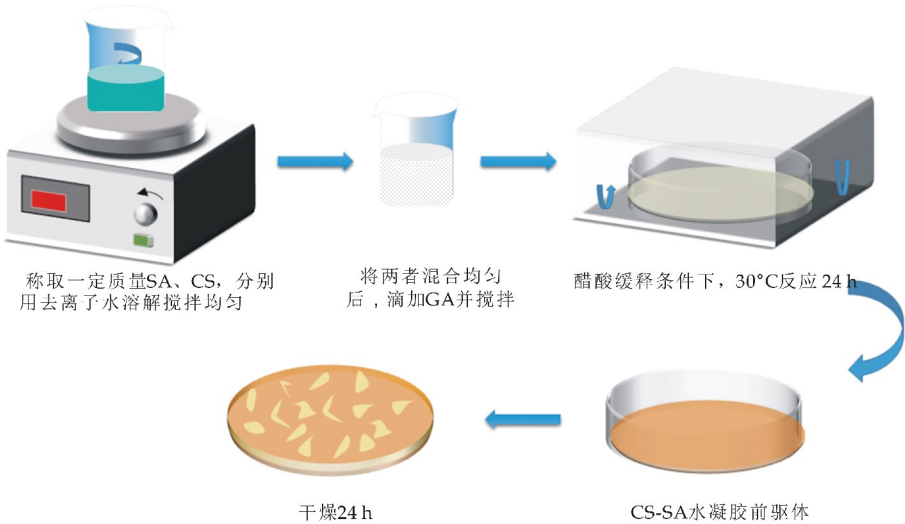


图 1 CS-SA 水凝胶制备路线图

1.3 CS-SA 制备条件优化

在制备 CS-SA 水凝胶的合成条件基础上分别探究分析以下条件对水凝胶内在结构性能的影响.

(1)SA 与 CS(g)用量的优化

实验方法同上,控制其他条件不变(GA 用量 0.3 mL),调节 CS 与 SA 用量,具体优化方案如表 1 所示.

表 1 SA 与 CS 组分用量

样品编号	S1	S2	S3	S4	S5
SA 质量/g	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
CS 质量/g	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2

(2)GA(mL)用量的优化

实验方法同上,控制其他条件不变(SA 0.6 g, CS 0.2 g),调节 GA 的用量,具体优化方案如表 2 所示.

表 2 GA 用量

样品编号	S6	S7	S5	S8	S9
GA 含量/mL	0	0.2	0.3	0.4	0.5

(3)干燥方式的优化

冷冻干燥,恒温干燥箱干燥.

1.4 CS-SA 表征

(1)采用红外光谱(FTIR)表征

室温下使用傅立叶变换红外光谱仪在衰减全反射模式下(ATR)对冻干的水凝胶样品进行测试.粉末样品表征:样品与预先在 120 ℃干燥 4 h 的溴化钾 1 : 4 在研钵中研磨混合均匀,并压制成均匀透光的压片进行红外表征.膜样品表征:将已

干燥的样品截取一小块直接使用红外光谱仪进行测量.

(2)采用扫描电镜(SEM)观察

对冻干的海藻酸钠-壳聚糖水凝胶样品进行液氮脆断,并对断面进行喷金处理,之后用扫描电镜进行观察.

2 结果与讨论

2.1 CS-SA 天然生物质水凝胶合成条件分析

2.1.1 反应方法

如图 2 所示,本论文合成的 CS-SA 水凝胶成胶机理包括两方面:首先是聚阳离子组分的 CS 与聚阴离子组分的 SA 通过静电相互作用聚集;当加入交联剂戊二醛(GA)以后,CS 结构中氨基与 GA 结构中的醛基发生交联反应,生成席夫碱.值得注意的是,戊二醛在溶液中可能发生水解反应,进一步增长链段,因此通过 GA 相连的两条 CS 链之间距离增大.当然,GA 也可能连接同一条 CS 链上的两个氨基,从而破坏壳聚糖大分子链的规整性.

常用制备 CS-SA 凝胶的方法,又称外凝胶法,即将冰乙酸直接加入 SA/CS 体系,这样聚阴离子和聚阳离子的瞬时作用通常会导致不均匀的沉淀(如图 3(a)所示),使得制备理想形状的水凝胶非常困难.为了解决这个问题,本实验采取酸性缓释内凝胶法,将 SA/CS 浆状溶液暴露在酸性条件下,当酸性蒸汽扩散到混合物的表面和内部时,缓慢成胶,避免了不均匀沉淀物的形成(如图 3(b)所示).



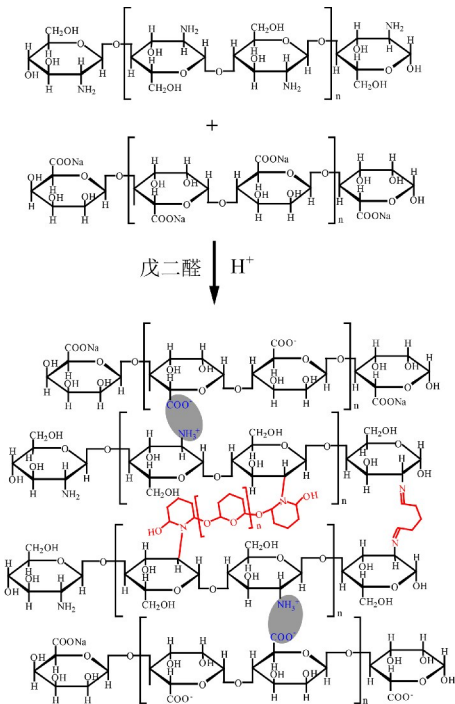
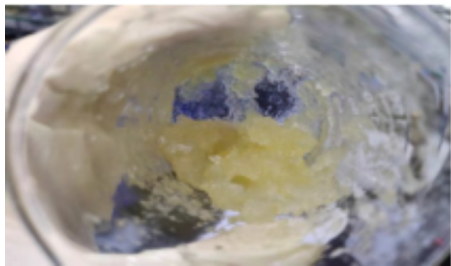
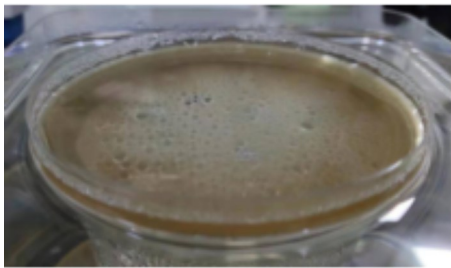


图 2 CS-SA 水凝胶合成反应方程式



(a)外凝胶法制备 CS-SA 水凝胶



(b)内凝胶法制备 CS-SA 水凝胶

图 3 不同反应方法制备的 CS-SA 水凝胶外形图

2.1.2 海藻酸钠(SA)与壳聚糖(CS)用量

不同质量比的 CS、SA 对 CS-SA 天然生物物质水凝胶能否成胶以及成胶后的性能有一定的影响. 如图 4 所示,随着 SA : CS 质量比增加,一方面,SA、CS 体系更易成胶;另一方面,SA 用量提高可增加功能基团  $\text{-COO}^-$  的含量. 基于  $\text{-COO}^-$  与  $\text{Cr}^{3+}$  间的配位吸附机理,  $\text{-COO}^-$  含量提高可潜在提高 CS-SA 水凝胶对溶液中 Cr(III) 的吸附效能. 然而,实验发现随着 SA : CS 质量比增加,水凝胶

成品在溶液中越稳定,稳定的 CS-SA 不利于后期的降解,尤其是通过简单的机械作用. 综合考虑到 CS-SA 水凝胶既对溶液中 Cr(III) 具有较好的吸附效能又能在溶液中稳定一段时间且利于后期降解并用于制革复鞣填充, 本论文最终选择 SA 与 CS 的质量分别为 0.6 g 与 0.2 g,即 SA 与 CS 用量比为 3/1.

	SA: 0.2 g CS: 0.6 g	SA: 0.3 g CS: 0.5 g	SA: 0.4 g CS: 0.4 g	SA: 0.5 g CS: 0.3 g	SA: 0.6 g CS: 0.2 g
是否成胶	否	否	是	是	是

图 4 SA、CS 质量比对成胶的影响

2.1.3 戊二醛(GA)用量

通过探究实验发现,水凝胶表面的形貌结构会随着交联剂 GA 的用量呈现明显的差异. 如图 5 所示,交联剂 GA 用量为 0 mL 时水凝胶表面光滑,结构均匀而细密,而加入交联剂后,水凝胶表面结构疏松,网络结构清晰可见并且随着交联剂用量的增加,水凝胶的网络孔隙逐渐增大. 造成水凝胶孔隙增大的主要原因是:戊二醛加入可使水凝胶内部形成互穿网络的结构,随着交联剂用量增加,交联度逐渐增大,壳聚糖大分子链的规整性受到破坏,导致整个结构变得疏松. 疏松的孔隙结构能够赋予水凝胶更大的比表面积,为后期 Cr(III) 的吸附提供充足的结合位点,同时在吸附 Cr(III) 后,有利于 CS-SA-Cr(III) 金属凝胶降解成 CS/SA/Cr(III) 溶胶. 然而,当交联剂用量超过 0.3 mL 时,由于壳聚糖大分子链之间的交联程度过高,使其规整性受到较大破坏,从而导致 CS-SA 在溶液中的稳定性大大下降,即在吸附 Cr(III) 过程中,CS-SA 难以维持稳定. 综合考虑到 CS-SA 的吸附效能、CS-SA-Cr(III) 后期降解以及使用成本, 本论文最终选择交联剂的用量为 0.3 mL.

2.1.4 干燥方式影响

在本论文中,分别采取常温烘箱干燥以及冷冻干燥的方式来考察干燥方式对 CS-SA 水凝胶的结构及性能影响. 如图 6 所示,常温干燥后的水凝胶结构紧密,而冷冻干燥后的水凝胶结构蓬松,其主要原因是:常温干燥时,链段间的距离会随着水分的蒸发而逐渐塌陷并靠近,整个体系会随着水分的离开而变的更加致密(如图 6(a) 所示);而冷冻干燥时,水凝胶网络结构中的水在低温下立刻升华并会保持水凝胶原有的物理结构,因此结构会更加松散(如图 6(b) 所示). 松散的内部结构可大大提高凝胶的比表面积及孔隙率,可潜在为后期 Cr(III) 的吸附提供充足的结合位点. 另一方面通过水凝胶

在水中的溶胀实验发现,相比于常温干燥,冷冻干燥后的水凝胶放入水溶液中更容易溶胀直至溶解,该现象表明冷冻干燥的方式在一定程度上可以促进水凝胶在溶液中的降解,为后续 CS-SA-Cr(III) 水凝胶的降解及复鞣填充提供便利. 因此,本文最终选择水凝胶的干燥方式为冷冻干燥.

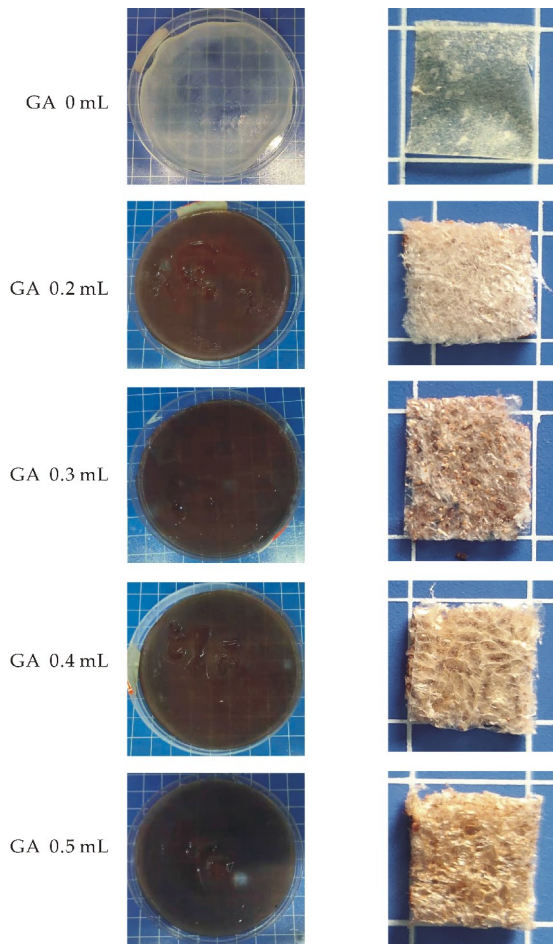
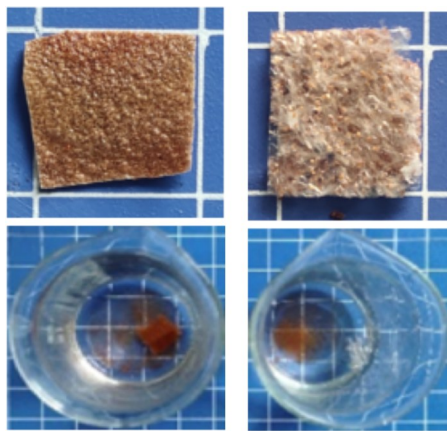


图 5 GA 用量对 CS-SA 水凝胶形貌的影响



(a) 常温干燥 (b) 冷冻干燥

图 6 干燥方式对 CS-SA 水凝胶结构性能的影响

## 2.2 CS-SA 干态水凝胶表征

### 2.2.1 FTIR 表征

本论文对 SA、CS、CS-SA(含交联剂 GA)以及 CS-SA(不含交联剂 GA) 产品进行红外检测,其结果如图 7 所示. 首先,CS 在  $1\,649\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,591\text{ cm}^{-1}$  处显示出两个吸收峰,分别归属于伯胺中  $\text{C}=\text{O}$  的拉伸振动和  $\text{N}-\text{H}$  的弯曲振动;SA 在  $1\,594\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,406\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰值可分别归属于羧基的不对称和对称拉伸振动. 此外,相比于 CS 与 SA,CS-SA(不含 GA) 的红外谱图显示  $1\,649\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,591\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰值消失,可能是因为  $-\text{NH}_2$  被质子化成  $-\text{NH}_3^+$ . 另一方面,由于酸化过程中部分质子化的羧基,在 CS-SA(不含 GA) 形成后, $1\,714\text{ cm}^{-1}$  处出现一个新峰. 以上结果证实了壳聚糖和海藻酸钠之间存在静电相互作用.

在合成 CS-SA 过程中,当加入交联剂 GA 后,CS-SA(含 GA) 在  $1\,645\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,586\text{ cm}^{-1}$  处出现了亚胺键( $\text{C}=\text{N}$ ) 的强伸缩振动吸收峰,为席夫碱的特征吸收峰,表明  $-\text{NH}_2$  和  $\text{HC}=\text{O}$  的结合生成  $\text{HC}=\text{N}$ . 此外,在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,855\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}-\text{H}$  振动峰明显,进一步表明 CS 与 GA 形成席夫碱交联网络.

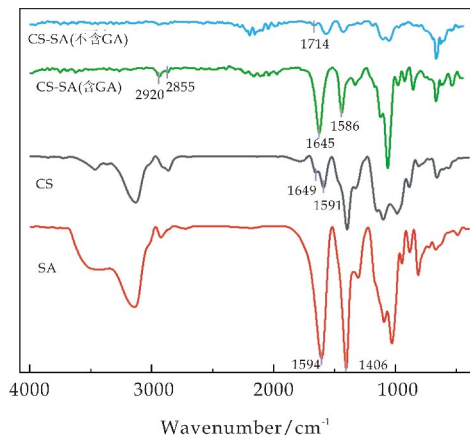


图 7 CS-SA 水凝胶的傅里叶变换红外光谱图

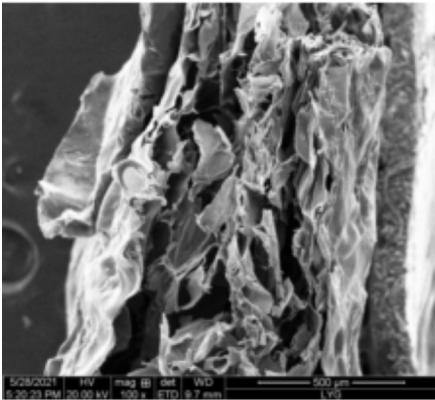
综上,红外光谱结果表明在醋酸缓释的条件下,SA 与 CS 间形成静电相互作用的物理交联,CS 与 GA 之间形成了席夫碱交联网络,因此,最终成功地合成了以 GA 为交联剂的 CS-SA 天然生物物质水凝胶.

### 2.2.2 SEM 表征

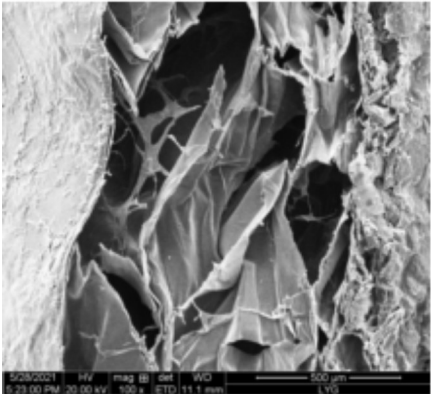
对冷冻干燥后的海藻酸钠-壳聚糖水凝胶样品进行液氮脆断,并对断面进行喷金处理,然后用扫描电镜观察其微观结构. 图 8 显示了不同 GA( $0\text{ mL}$ 、 $0.3\text{ mL}$  以及  $0.5\text{ mL}$ ) 含量的干态 CS-SA 水凝胶在  $500\text{ }\mu\text{m}$  下的扫描电镜图像. 从图 8 可以明显地看出,CS-SA 水凝胶内部结构呈现多孔状. 一方面,多孔结构有利于溶胀,进而促进重金属离子扩散到水凝胶内部与体系中的功能基团结合,实现对金属离子的吸附作用. 另一方面,这些孔隙结构



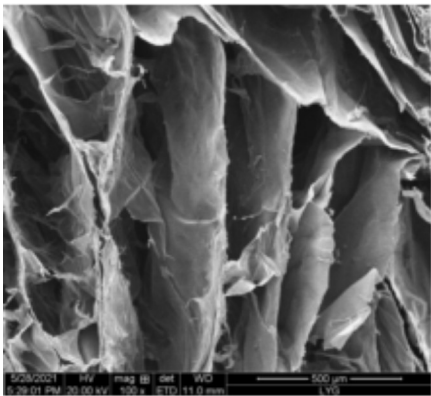
可增加 CS-SA 的比表面积及活性结合位点,进一步利于水凝胶对重金属离子的吸附. 与此同时,对比图 8(a)与图 8(c),可以看出加入交联剂 GA,即凝胶内部的交联程度提高,可使水凝胶网络结构松散,体系更加蓬松,该现象与图 5 结果吻合,进一步证明 GA 的引入,可促进 CS-SA 结构变得蓬松,既为 Cr(III)的吸附提供更多的结合位点又利于后期体系的降解.



(a)CS-SA(GA 0 mL)



(b)CS-SA(GA 0.3 mL)



(c)CS-SA(GA 0.5 mL)

图 8 CS-SA 水凝胶的扫描电镜图像

3 结论

在本研究中,以壳聚糖(CS)、海藻酸钠(SA)为

原料,戊二醛(GA)为交联剂,在酸性缓释条件下制备壳聚糖-海藻酸钠(CS-SA)天然生物质水凝胶. 实验结果表明,相比于外凝胶法,内凝胶法可促使缓慢成胶,避免形成不均匀的沉淀物. 进一步,通过系列实验发现 CS/SA=1/3(即 CS 0.2 g,SA 0.6 g),交联剂戊二醛 GA 用量 0.3 mL,并采用冷冻干燥的方式,可制备得到内部结构疏松多孔的 CS-SA 水凝胶. FTIR 以及 SEM 结果表明 CS-SA 合成成功且具有多孔疏松的微观结构,该特性可潜在提高 CS-SA 对溶液中三价铬的吸附效能又利于其后期降解用于制革复鞣填充. 基于此,本论文提供的 CS-SA 天然生物质水凝胶的制备方法,可潜在实现集 Cr(III)治理-复鞣填充一体化,满足吸附剂-吸附质最大资源化利用.

参考文献

[1] Covington A D. Tanning chemistry the science of leather [M]. UK: the Royal Society of Chemistry,2011:134-153.

[2] 陈武勇,李国英. 鞣制化学[M]. 4 版. 北京:中国轻工业出版社,2018.

[3] 单志华,陈 慧. 制革化学[M]. 北京:科学出版社,2018.

[4] Wang N, Qiu Y, Hu K, et al. One-step synthesis of cake-like biosorbents from plant biomass for the effective removal and recovery heavy metals: Effect of plant species and roles of xanthation[J]. Chemosphere,2021,266:129 129.

[5] Wang J, Chen Y, Sun T, et al. Enhanced removal of Cr (Ⅲ)-EDTA chelates from high-salinity water by ternary complex formation on DETA functionalized magnetic carbon-based adsorbents[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2021,209:111 858.

[6] Liu Q, Li Y, Chen H, et al. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions [J]. Journal of Hazardous Materials,2020,382:121 040.

[7] Wang J, Zhang D, Liu S, et al. Enhanced removal of chromium(Ⅲ) for aqueous solution by EDTA modified attapulgite adsorption performance and mechanism[J]. Science of the Total Environment,2020,720:137 391.

[8] Liu X, Guan J, Lai G, et al. Stimuli-responsive adsorption behavior toward heavy metal ions based on comb polymer functionalized magnetic nanoparticles [J]. Journal of Cleaner Production,2020,253:119 915.

[9] Foroutan R, Peighambaroust S J, Mohammadi R, et al. Influence of chitosan and magnetic iron nanoparticles on chromium adsorption behavior of natural clay: Adaptive neuro-fuzzy inference modeling[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2020,151:355-365.

[10] Srivastava S, Thakur I S. Biosorption and biotransformation of chromium by Serratia sp. isolated from tannery effluent[J]. Environmental Technology, 2012, 33 (1): 113-122.

[11] Khosravi R, Moussavi G, Ghaneian M T, et al. Chromium adsorption from aqueous solution using novel green

- nanocomposite: Adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 163-174.
- [12] Guan X, Chen Y, Fan H. Stepwise deprotonation of Magnetite-supported Gallic acid modulates oxidation state and adsorption-assisted translocation of hexavalent chromium[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9 (18): 15 525-15 532.
- [13] Guan X, Yan S, Chang J, et al. Light-induced desorption of trivalent chromium from adsorbents: One step closer to sustainability[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54, 12 770-12 773.
- [14] Panja S, Hanson S, Wang C. EDTA-inspired polydentate hydrogels with exceptionally high heavy metal adsorption capacity as reusable adsorbents for wastewater purification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (22): 25 276-25 285.
- [15] Sharma B, Thakur S, Trache D, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of reduced graphene oxide-based gum tragacanth hydrogel nanocomposite for heavy metal ions adsorption[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1 616.
- [16] Jiang H, Yang Y, Lin Z, et al. Preparation of a novel bio-adsorbent of sodium alginate grafted polyacrylamide/graphene oxide hydrogel for the adsorption of heavy metal ion[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140 653.
- [17] Li L, Zhao L, Ma J, et al. Preparation of graphene oxide/chitosan complex and its adsorption properties for heavy metal ions[J]. *Green Processing and Synthesis*, 2020, 9 (1): 294-303.
- [18] Thanarasu A, Periyasamy K, Periyaraman P M, et al. Comparative studies on adsorption of dye and heavy metal ions from effluents using eco-friendly adsorbent [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 36: 775-781.
- [19] Deng J, Li X, Wei X, et al. Different adsorption behaviors and mechanisms of a novel amino-functionalized hydrothermal biochar for hexavalent chromium and pentavalent antimony[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 310: 123 438.
- [20] Zhang B L, Qiu W, Wang P P, et al. Mechanism study about the adsorption of Pb (II) and Cd (II) with iron-trimetic metal-organic frameworks[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123 507.
- [21] Guo Y, Bae J, Fang Z, et al. Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7 642-7 707.
- [22] Guo Y, Lu H, Zhao F, et al. Biomass-derived hybrid hydrogel evaporators for cost-effective solar water purification[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): 1 907 061.
- [23] Liu X, Liu J, Lin S, et al. Hydrogel machines[J]. *Materials Today*, 2020, 36: 102-124.
- [24] He J, Ni F, Cui A, et al. New insight into adsorption and co-adsorption of arsenic and tetracycline using a Yimmobilized graphene oxide-alginate hydrogel: Adsorption behaviours and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 134 363.
- [25] Van Tran V, Park D, Lee Y C. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(25): 24 569-24 599.
- [26] Wang Y, Yu L, Wang R, et al. A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale Fe<sup>0</sup> for Cr (VI) adsorption and reduction[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138 625.
- [27] Yuan Z, Wang J, Wang Y, et al. Preparation of a poly (acrylic acid) based hydrogel with fast adsorption rate and high adsorption capacity for the removal of cationic dyes [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(37): 21 075-21 085.
- [28] George D, Maheswari P U, Sheriffa Begum K M M, et al. Biomass-derived dialdehyde cellulose cross-linked chitosan-based nanocomposite hydrogel with phytosynthesized zinc oxide nanoparticles for enhanced curcumin delivery and bioactivity[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(39): 10 880-10 890.
- [29] Zhang M, Yin Q, Ji X, et al. High and fast adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by a waste biomass based hydrogel [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-13.
- [30] Qu B, Luo Y. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 437-448.
- [31] Kabir S M F, Sikdar P P, Haque B, et al. Cellulose-based hydrogel materials: Chemistry, properties and their prospective applications[J]. *Progress in Biomaterials*, 2018, 7(3): 153-174.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0039-06

# 根际细菌对番茄幼苗生长与 Cd 解毒机制研究

郭军康, 王 敏, 吕 欣, 魏 婷, 贾红磊, 刘 洵, 刘文建

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**镉(Cadmium, Cd)胁迫条件下,通过水培试验研究接种(寡养单胞菌属 *Stenotrophomonas* sp.)GBR32 菌株对番茄生长和 Cd 累积影响.结果表明,与对照组相比,接种菌株 GBR32 后,番茄地上部和根部的生物量分别增加了 63.6%和 98.6%,MDA(malondialdehyde,丙二醛)含量分别降低了 46.4%和 14.5%,根部的 SOD(superoxide dismutase,超氧化物歧化酶)和 POD(peroxidase,过氧化物酶)活性分别降低了 19.8%和 10.4%,叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素的含量分别提高了 20.5%、38.9%和 14.1%,内源茉莉酸(jasmonic acid)和乙烯(ethylene)含量显著增加.接种菌株 GBR32 使得番茄地上部和根部的 Cd 含量分别提高了 46.7%和 60.9%,并且降低了 Cd 转运系数.该研究结果可为根际细菌强化重金属污染土壤安全利用修复提供参考.

**关键词:**Cd 胁迫;根际促生菌;番茄;转运系数;植物修复

**中图分类号:**X172                      **文献标志码:**A

## Effect of plant growth promoting rhizobacteria on cadmium accumulation and detoxification in tomato seedlings

GUO Jun-kang, WANG Min, LV Xin, WEI Ting,  
JIA Hong-lei, LIU Xun, LIU Wen-jian

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

**Abstract:** Under cadmium stress conditions, hydroponic experiments were performed to evaluate the effects of inoculation (*Stenotrophomonas* sp.) GBR32 strain on tomato growth and Cd accumulation. The results showed that compared with the control group, after inoculation with strain GBR32, the biomass of the shoots and roots of tomato was increased by 63.6% and 98.6%, the MDA (malondialdehyde) content was reduced by 46.4% and 14.5%, and the SOD (superoxide dismutase) and POD (peroxidase) activities of the roots were reduced by 19.8% and 10.4% respectively, the content of chlorophyll a, chlorophyll b and carotenoids were increased by 20.5%, 38.9% and 14.1% respectively, and the content of endogenous jasmonic acid and ethylene also increased significantly. At the same time, the inoculation of strain GBR32 increased the Cd content in the shoots and roots of tomato by 46.7% and 60.9% respectively. The research results may provide a reference for rhizosphere bacteria to strengthen the safety use and remediation of heavy metal contaminated soils.

**Key words:** Cd stress; rhizosphere growth-promoting bacteria; tomato; translocation factor; phytoremediation

\* 收稿日期:2021-07-25  
基金项目:国家自然科学基金项目(41473115,41977274);陕西省科技厅重点研发计划项目(2018ZDXM-SF-022)  
作者简介:郭军康(1980—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:重金属污染土壤修复

## 0 引言

工业和农业生产的快速发展导致土壤重金属污染急剧增加,治理和修复重金属污染是亟待解决的问题之一.镉(Cd)是农业环境中普遍存在的最严重的污染物之一<sup>[1]</sup>.由于人为和工业活动、含磷肥料的施用、污水污泥、农药等,大量的 Cd 被输入到农田地区<sup>[2]</sup>,而番茄作为重要的蔬菜作物,会从土壤中吸收养分和重金属<sup>[3]</sup>,进而导致 Cd 富集在果蔬作物的可食用部位.据报道,相当大比例的种植土壤受到高度 Cd 污染<sup>[4]</sup>,生长在 Cd 污染环境中的植物经常会出现一系列严重的植物毒性,包括产生过量的活性氧(ROS)、光合作用和呼吸作用下降、养分和水分吸收不足、各种代谢途径紊乱,甚至植物死亡<sup>[5]</sup>.

利用重金属富集性植物修复土壤重金属污染存在生物量小、生长速度慢、逆境下重金属耐受性差等问题<sup>[6]</sup>.因此,借助根际细菌协同植物的新型修复策略逐渐被学者重视,成为重金属污染土壤的植物修复研究的重要方向之一.根际环境中的根际微生物在促进植物生长、提高植物生物量和土壤中重金属的生物有效性方面有着重要的作用<sup>[7]</sup>,能够增强植物宿主对环境污染物和其他逆境的耐受性,从而有效地增强共生体系对环境的修复能力.

Han 等<sup>[8]</sup>从受 Cd 和 Pb 污染的莴苣根际土壤中分离出两株产多胺细菌,其能够提高植物对 Cd 和 Pb 的抗性,促进生菜生长. Manzoor 等<sup>[9]</sup>从超富集植物蜈蚣草根际土壤中分离出一株抗 As 细菌 PG-12,发现其对多种金属具有耐受性,并且能够促进蜈蚣草的生长. Kamran 等<sup>[10]</sup>从重金属污染土壤中分离出一株恶臭假单胞菌,发现接种 PGPR 促进了 Cd 超富集植物 *Eruca sativa* 的生长和对镉的吸收. Wei 等<sup>[11]</sup>研究显示,野生豆类根部的根瘤菌土壤杆菌同时对铅、铜、镉、锌具有抗性,并且可促进植物生长. 黄文<sup>[12]</sup>筛选出一株能产生物表面活性剂的根际细菌 LKS06,其在促进龙葵生长的同时显著地提高了龙葵对镉的富集能力,根和地上部镉的总累积量最高的分别比对照增加了 36.7% 和 42.4%,并且证实该菌株对多种重金属( $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ )也有很高的耐受性.

在本研究中,选用一株从重金属污染的稻田土壤样本中分离出的细菌菌株 GBR32,并以番茄幼苗为研究对象,研究接种 GBR32 菌株对番茄幼苗生长和 Cd 胁迫响应过程.为根际细菌在作物重金属胁迫响应与受污染农田安全利用领域提供新的知识.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本试验所用番茄品种为石红三号,购于新疆石河子蔬菜研究所番茄研究开发中心.

于广东省大宝山矿区附近被重金属污染的稻田土壤样本中分离出的寡养单胞菌属(*Stenotrophomonas* sp.)GBR32 作为实验菌株,由本实验室前期保存.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 根际促生菌的培养

细菌菌株在 LB 固体培养基中生长并在 28 ℃ 下孵育 24~48 h,挑选单菌落后于液体培养基中振荡培养,28 ℃、180 rpm 培养至  $OD_{600} = 1.0$ ,此时有效菌浓度约为  $1.0 \times 10^6$  cfu/mL,5 500 rpm 离心 10 min,收集菌体并用无菌水洗涤 2 次,再将菌体重悬于无菌水中并定容至 500 mL 备用<sup>[13]</sup>,取相同体积的无菌水作为空白对照.

#### 1.2.2 水培实验

番茄种子用 15% 的次氯酸钠消毒并均匀播种于蛭石盘中,置于人工植物培养室(昼 26 ℃/夜 20 ℃,昼夜时间为 16 h/8 h,相对湿度 60%).待幼苗长至“两叶一心”时将其转移至含 1/4 Hoagland 营养液的水培箱中培养两周,随后用 1/2 浓度的 Hoagland 培养液培养一周.选取长势一致的番茄幼苗进行接菌处理,将番茄幼苗根部浸泡于制备好的菌悬液中室温避光培养 2 h,未接菌的用去离子水浸泡作为对照,3 天后对番茄幼苗进行 2 mg/L 的 Cd( $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ )处理,在 Cd 胁迫处理一周后收样.

#### 1.2.3 番茄生物量和 Cd 含量的测定

分开收集番茄幼苗的地上部和根部,根部在 5.0 mmol/L 的乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液中浸泡 15 min,去除根表面附着的  $Cd^{2+}$ ,并用去离子水冲洗数次,置于烘箱中烘干至恒重,之后分别对地上部和根部进行称重以确定其生物量<sup>[14]</sup>.将样品研磨混匀,准确称取 0.25 g 植物样品进行消解,使用原子吸收光谱仪进行 Cd 含量的测定<sup>[15]</sup>,每组处理设 4 个重复,同时做空白实验.

采用转运系数(Translocation factor)来评价 Cd 从根部输送到地上部的能力,其计算公式为:  $TF = \text{番茄地上部分 Cd 含量}(\text{mg/kg}) / \text{根系部分 Cd 含量}(\text{mg/kg})$ .

#### 1.2.4 番茄丙二醛和抗氧化酶活性的测定

将新鲜植物样品(0.5 g)在 5 mL 磷酸缓冲液(50 mM, pH7.8)中彻底匀浆,离心后将上清液

用于后续测试<sup>[16]</sup>. 丙二醛 (malondialdehyde, MDA) 含量的测定采用硫代巴比妥酸法 (TBA)<sup>[17]</sup>. 超氧化物歧化酶 (SOD) 活性测定采用氮蓝四唑 (NBT) 比色法<sup>[18]</sup>. 过氧化物酶 (POD) 活性测定采用愈创木酚法<sup>[19]</sup>. 过氧化氢酶 (CAT) 活性采用紫外吸收法测定<sup>[20]</sup>.

1.2.5 叶绿素含量的测定

采用 95%乙醇提取法,待提取液制备完成后,以 95%乙醇为空白,在波长 665 nm、649 nm、470 nm 下测定吸光度并计算叶绿素 a、b 和类胡萝卜素的含量<sup>[21]</sup>.

1.2.6 数据分析

本实验使用 Excel 2016、SPSS、Origin 8.5 进行数据的统计处理、显著性分析与作图.

2 结果与讨论

2.1 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄生物量的影响

植物对重金属的耐性可以根据植物地上部以及根生物量的变化作为指标<sup>[22]</sup>,当重金属浓度过高时,会抑制植物幼苗的生长,植株叶片小而失绿,从而导致植物的生物量积累受抑制而降低.

由图 1 可知,Cd 处理组番茄地上部和根部的生物量显著低于 CK 对照组,分别降低了 53.4% 和 53.8%,表明 2 mg/L 的 Cd 胁迫会抑制番茄幼苗的生长.接种 GBR32 处理组地上部和根部的生物量显著低于 CK,分别降低了 31.9% 和 31.2%,说明接种 GBR32 细菌后,能够诱导植物的系统抗性 (ISR) 从而抵御对生物胁迫的抗性,使植物进入防御状态,防卫反应的激活使细胞和能量代谢转向于逆境响应,从而打破了正常的细胞发育功能,导致植物生长减缓,降低番茄植株的生物量. GBR32 + Cd 处理组的生物量与 Cd 处理相比分别增加了 63.6% 和 98.6%,说明接种 GBR32 菌株能够显著缓解 Cd 胁迫引起的番茄生长抑制.

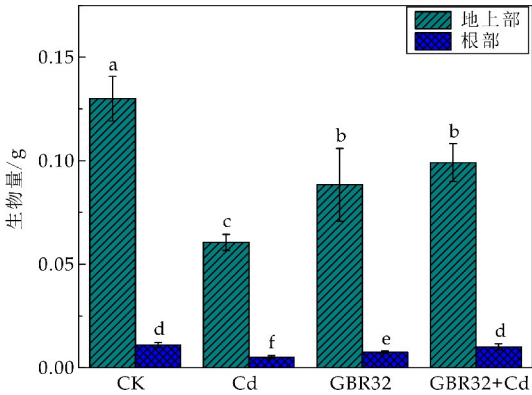


图 1 不同处理对番茄生物量的影响

2.2 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄 MDA 含量的影响

逆境下植物器官往往会受到伤害,产生膜脂过氧化现象,MDA 则是膜脂发生过氧化反应后形成的最终产物,其含量通常用于表示植物的氧化损伤程度<sup>[23]</sup>.

如图 2 所示,较 CK 处理组相比,Cd 胁迫下番茄地上部和根部的 MDA 含量分别显著增加了 15.2% 和 115.9%. 说明 Cd 胁迫能够诱导番茄幼苗体内活性氧积累,加剧膜脂过氧化,从而使细胞膜的完整性受到破坏. GBR32 和 GBR32 + Cd 处理组较 CK 处理组相比,地上部的 MDA 含量分别降低了 29.5% 和 38.2%,说明接种 GBR32 菌株后,植物的诱导系统抗性被激活,从而引发植物对生物和非生物胁迫的增强抗性,缓解了 GBR32 和 Cd 对植物膜脂的氧化损伤. 与 Cd 处理组相比,GBR32 + Cd 处理组使得番茄地上部和根部的 MDA 含量分别降低了 46.4% 和 14.5%,说明接种 GBR32 菌株后番茄地上部和根部 MDA 含量均有一定的缓解作用.

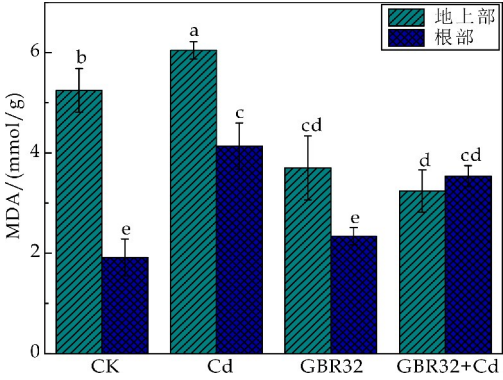


图 2 不同处理对番茄 MDA 含量的影响

2.3 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄抗氧化酶活性的影响

在正常条件下,植物能有效地清除体内的活性氧,使细胞免受伤害.但在逆境条件下,植物体内的活性氧自由基产生速度超过了植物清除活性氧的能力<sup>[24]</sup>. 因此,为了减轻 ROS 造成的氧化损伤,植物体内已经进化出了一种由超氧化物歧化酶 (SOD)、过氧化物酶 (POD)、过氧化氢酶 (CAT) 等构成的保护酶系统<sup>[25]</sup>.

如图 3 所示,较 CK 处理组相比,Cd 胁迫下番茄根部 SOD 活性提高了 4.6%,说明番茄幼苗根系对 Cd 胁迫更为敏感,诱导 SOD 活性提高,从而清除植株体内的 O<sub>2</sub><sup>-</sup>. 与 Cd 处理组相比,GBR32 + Cd 处理组番茄幼苗根部 SOD 活性降低了 19.8%. 这与 MDA 含量的结果相一致,说明 GBR32 菌株能够降低 Cd 胁迫下植株所受到的伤害程度,缓解氧化应激,因此 SOD



活性降低.

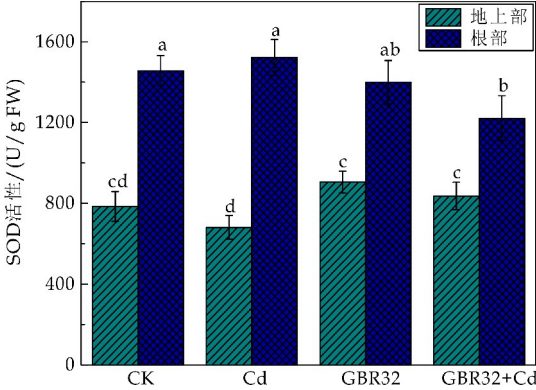


图 3 不同处理对番茄 SOD 活性的影响

如图 4 所示,Cd 胁迫下,番茄地上部和根部的 POD 活性较 CK 处理组相比分别提高了 117.1% 和 29.5%. 说明 Cd 胁迫下番茄植株为了清除体内过多的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和其他过氧化物,从而诱导了 POD 活性的提高,以维持自身的正常代谢<sup>[26]</sup>. 与 Cd 处理组相比,GBR32+Cd 处理组的地上部和根部的 POD 活性分别降低了 62.9% 和 10.4%. 这可能是由于接种 GBR32 菌株后,植株体内自由基积累量减少,对植株造成的氧化损伤程度减小,因此 POD 活性降低以调节植物的适应能力.

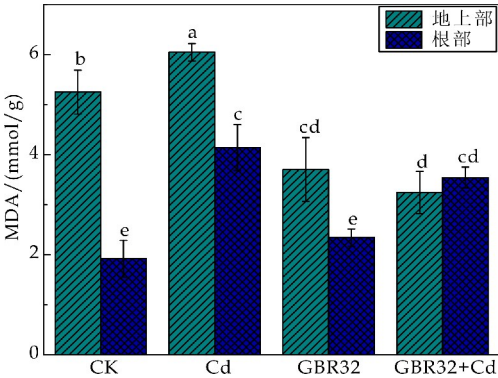


图 4 不同处理对番茄 POD 活性的影响

2.4 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄叶绿素含量的影响

重金属通过干扰植物呼吸、破坏叶绿体的完整性、影响光合过程中的电子传递从而影响植物的光合作用<sup>[27]</sup>. 叶绿素含量的降低是植物在受到重金属毒害后而表现出来的现象. Pramanik 等<sup>[28]</sup>研究表明,在 Cd 胁迫下接种根际促生菌显著提高了植物的叶绿素 a、叶绿素 b 和总叶绿素含量(>2.5 倍),从而缓解了 Cd 对植物光合作用所带来的毒害作用.

通过分析叶绿素含量发现(图 5),与 CK 相比,Cd 处理组的番茄叶片叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素含量分别下降了 41.1%、49.2%和 35.3%,说明 Cd 能够抑制原叶绿素酸酯还原酶活性并阻碍氨基-γ-酮戊

二酸的合成,从而影响叶绿素的生物合成<sup>[29]</sup>,也可能与合成叶绿素所需的酶受 Cd 破坏有关<sup>[30]</sup>. 但与 Cd 处理相比,GBR32+Cd 处理组的番茄叶片叶绿素 a、叶绿素 b 和类胡萝卜素含量均有显著的增加,分别提高了 20.5%、38.9%和 14.1%. 说明接种 GBR32 菌株有利于促进 Cd 胁迫环境下番茄幼苗叶绿素含量的增加,从而缓解 Cd 对番茄光合作用所带来的毒害.

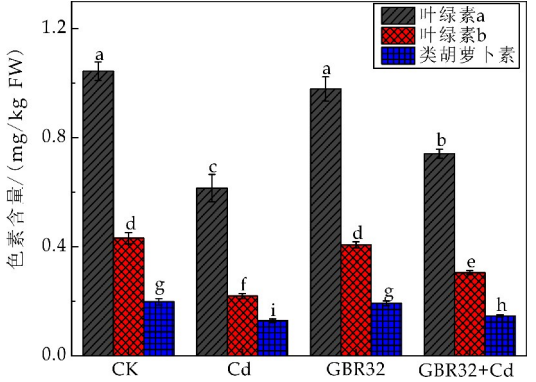


图 5 不同处理对番茄叶绿素含量的影响

2.5 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄内源茉莉酸含量的影响

茉莉酸(JA)作为重要的逆境信号分子在调控重金属胁迫等逆境胁迫中起着重要的作用. 如图 6 所示,与 CK 对照组相比,Cd 胁迫处理组番茄地上部和根部内源茉莉酸含量无显著变化,而接种 GBR32 菌株后,地上部和根部内源茉莉酸含量均有显著增加. 与 Cd 处理组相比,GBR32+Cd 处理组使得番茄地上部和根部茉莉酸含量分别显著增加了 41.9%和 9.3%. 说明接种 GBR32 菌株可能通过诱导内源 JA 的合成从而激活 JA/ET 介导的诱导系统抗性.

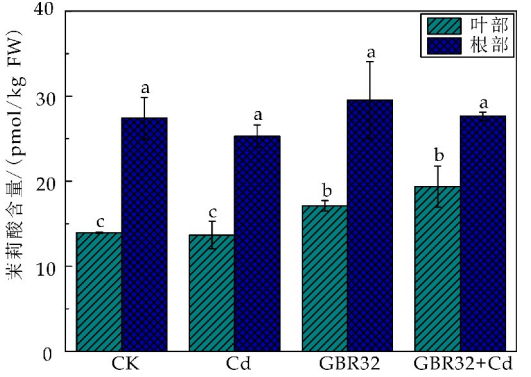


图 6 不同处理对番茄 JA 含量的影响

2.6 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄内源乙烯含量的影响

植物在重金属胁迫下乙烯含量会增加,ET 浓度的升高,会阻碍侧根的生长、根系伸长和根毛的形成,从而抑制植物生长<sup>[31]</sup>. 目前有益内生菌和根际促生菌的特点之一是可以产生 1-氨基环丙烷-1-



羧酸(ACC)脱氨酶,调控 ACC 是细菌协助植物抵抗非生物胁迫的重要途径之一<sup>[32]</sup>.病原菌的入侵能导致细胞内 ET 的积累<sup>[33]</sup>.

如图 7 所示,与 CK 处理组相比,Cd 胁迫下番茄地上部的内源乙烯含量无显著变化,而根部的乙烯含量显著降低.与 Cd 处理组相比,GBR32+Cd 处理组使得番茄地上部和根部乙烯含量分别显著增加了 13.8%和 11.8%.说明 GBR32 菌株可能通过乙烯含量的增加来诱导乙烯信号途径进而提高番茄对 Cd 的抗性.

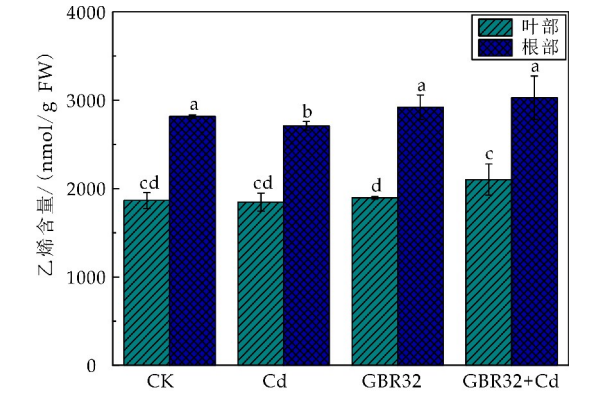


图 7 不同处理对番茄 ET 含量的影响

2.7 接种 GBR32 对 Cd 胁迫下番茄 Cd 累积量和转运系数的影响

重金属 Cd 存在于土壤中,并被植物吸收累积.研究表明,根际细菌能够调控不同植物对重金属的吸收<sup>[34]</sup>.如图 8 所示,与 Cd 处理组相比,GBR32+Cd 处理组使得番茄地上部和根部的 Cd 含量分别提高了 46.7%和 60.9%,显著增加了地上部和根部的 Cd 含量.

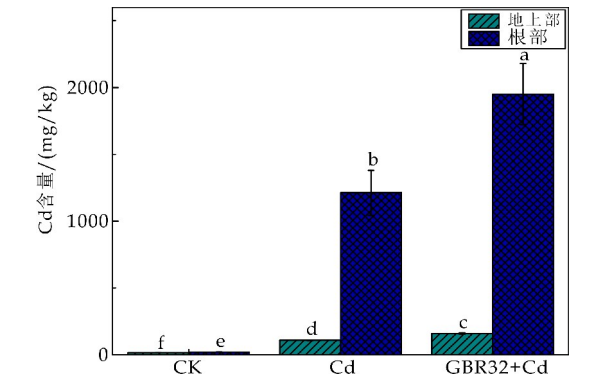


图 8 不同处理对番茄 Cd 含量的影响

接种 GBR32 对番茄 Cd 的累积量的影响如表 1 所示.由表 1 可知,GBR32 能够显著提高 Cd 胁迫下番茄根部 Cd 累积量.计算其转运系数结果如表 1 所示.由表 1 可以看出,在 Cd 胁迫下接种 GBR32 菌株能够降低 Cd 的转运系数,说明 GBR32 菌株能够抑制重金属 Cd 从根部向地上部的运输.综上,说明

GBR32 菌株能够大幅度提高番茄植株对 Cd 的吸收和富集能力,并且将 Cd 大量集中在根部.因此可以成为具有潜在重金属修复能力的菌株,进一步用于实际重金属污染修复<sup>[35]</sup>.某些根际细菌细胞壁含有的羧基、羟基、氨基、磷酸基团等官能团能与金属离子配位络合,从而将其固定于细胞壁上<sup>[36]</sup>,因此,细菌细胞壁组成与 Cd 累积之间的关系有待深入研究.

表 1 不同处理下的 Cd 累积量

处理组	累积量/ $\mu\text{g}$		转运系数
	地上部	根部	
CK	0	0	0
Cd	$6.56 \pm 0.17\text{c}$	$15.75 \pm 1.28\text{b}$	0.09
GBR32+Cd	$6.14 \pm 0.16\text{d}$	$19.64 \pm 2.54\text{a}$	0.08

3 结论

本研究通过对番茄幼苗接种从被重金属污染的稻田土壤样本中分离得到的 GBR32 菌株,研究发现:(1)接种 GBR32 菌株可显著地提高 Cd 胁迫下番茄幼苗的生物量;(2)降低番茄 MDA、SOD 和 POD 活性,提高番茄叶片中的叶绿素含量,提高番茄内源茉莉酸和乙烯含量,缓解了 Cd 胁迫;(3)大幅度提高番茄根部对 Cd 的富集能力并将 Cd 固定在根部,降低 Cd 转运系数.该研究结果为根际细菌在调控作物重金属吸收转运,缓解重金属毒害,开展受污染农田安全利用提供科学依据.

参考文献

[1] Wu M, Wang P Y, Sun L G, et al. Alleviation of cadmium toxicity by cerium in rice seedlings is related to improved photosynthesis, elevated antioxidant enzymes and decreased oxidative stress[J]. Plant Growth Regulation, 2014, 74(3): 251-260.

[2] Sarwar N, saifullah, Malhi S S, et al. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(6): 925-937.

[3] Olayinka I, Nwachukwu. Comparative effectiveness of selected adsorbant materials as potential amendments for the remediation of lead, copper and zinc contaminated soil [J]. Soil Use & Management, 2008, 24: 199-207.

[4] Lin T, Zhu X, Fan Z, et al. The interaction effect of cadmium and nitrogen on populus yunnanensis[J]. Journal of Agricultural Science, 2012, 4(2): 1 518-1 526.

[5] Wu Z, Zhao X, Sun X, et al. Antioxidant enzyme systems and the ascorbate-glutathione cycle as contributing factors to cadmium accumulation and tolerance in two oilseed rape cultivars (Brassica napus L.) under moderate cadmium stress[J]. Chemosphere, 2015, 138: 526-536.

[6] Ma Y, Luo Y M, Teng Y. Effects of endophytic bacteria enhancing phytoremediation of heavy metal contaminated soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(1): 195-202.

[7] Yadav R, Karamanoli K, Vokou D. Bacterial colonization of the phyllosphere of mediterranean perennial species as

- influenced by leaf structural and chemical features[J]. *Microbial Ecology*, 2005, 50(2): 185-196.
- [8] Han H, Wang X Y, Yao L G, et al. Lettuce-derived rhizosphere polyamine-producing bacteria and their potential to reduce Cd and Pb accumulation in lettuce (*Lactuca sativa* L.)[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2020, 178: 104-161.
- [9] Manzoor M, Abid R, Rathinasabapathi B, et al. Metal tolerance of arsenic-resistant bacteria and their ability to promote plant growth of *Pteris vittata* in Pb-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660: 18-24.
- [10] Kamran M A, Syed J H, Eqani S, et al. Effect of plant growth-promoting rhizobacteria inoculation on cadmium (Cd) uptake by *Eruca sativa*[J]. *Environmental Ence and Pollution Research*, 2015, 22(12): 9 275-9 283.
- [11] Wei G, Fa N L, Zhu W, et al. Isolation and characterization of the heavy metal resistant bacteria CCNWS33-2 isolated from root nodule of *Lepedeza cuneata* in gold mine tailings in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 50-56.
- [12] 黄文. 产表面活性剂根际菌协同龙葵修复镉污染土壤[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(10): 48-52.
- [13] Wei T, Lv X, Jia H L, et al. Effects of salicylic acid, Fe (II) and plant growth-promoting bacteria on Cd accumulation and toxicity alleviation of Cd tolerant and sensitive tomato genotypes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 214: 164-171.
- [14] Rahimi S, Talebi M, Baninasab B, et al. The role of plant growth-promoting rhizobacteria (PGPR) in improving iron acquisition by altering physiological and molecular responses in quince seedlings[J]. *Plant Physiol Biochem*, 2020, 155: 406-415.
- [15] Guo J K, Zhou R, Ren X H, et al. Effects of salicylic acid, Epi-brassinolide and calcium on stress alleviation and Cd accumulation in tomato plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 157: 491-496.
- [16] Asghari B, Khademian R, Sedaghati B. Plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) confer drought resistance and stimulate biosynthesis of secondary metabolites in pennyroyal (*Mentha pulegium* L.) under water shortage condition[J]. *Scientia Horticulturae*, 2020, 263: 109-132.
- [17] Han Y, Wu M, Hao L, et al. Sulfur dioxide derivatives alleviate cadmium toxicity by enhancing antioxidant defence and reducing Cd<sup>2+</sup> uptake and translocation in fox-tail millet seedlings[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 157: 207-215.
- [18] Zhi T, Ren S, He Y, et al. A sucrose non-fermenting-1-related protein kinase-1 gene, *IbSnRK1*, confers salt, drought and cold tolerance in sweet potato[J]. *The Crop Journal*, 2020, 8(6): 31-43.
- [19] Zhang J, Guo Q F, Feng Y N, et al. Manipulation of monoubiquitin improves salt tolerance in transgenic tobacco[J]. *Plant Biology*, 2012, 14(2): 315-324.
- [20] Wu H, Fu B, Sun P, et al. A NAC transcription factor represses putrescine biosynthesis and affects drought tolerance[J]. *Plant Physiology*, 2016, 172(3): 1 532-1 547.
- [21] 贾红磊, 刘华欣, 马佩云, 等. 硫化氢钠在缓解菘蓝幼苗镉胁迫中的作用[J]. *陕西科技大学学报*, 2020, 38(1): 32-37.
- [22] 花莉, 马倩, 常江峰, 等. 不同物种龙葵对镉胁迫的生理响应研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2021, 39(1): 32-38, 57.
- [23] Kumar A, Prasad M. Plant-lead interactions: Transport, toxicity, tolerance, and detoxification mechanisms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166: 401-418.
- [24] 徐秋桐. 土壤-蔬菜系统典型污染物的污染特征及抗生素的生理效应[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [25] Wu Z, Jiang Q, Yan T, et al. Ammonium nutrition mitigates cadmium toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) through improving antioxidase system and the glutathione-ascorbate cycle efficiency[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189: 110 010. 1-110 010. 10.
- [26] Miller G, Suzuki N, Ciftci Yilmaz S, et al. Reactive oxygen species homeostasis and signalling during drought and salinity stresses[J]. *Plant, Cell & Environment*, 2010, 33(4): 453-467.
- [27] 江春玉. 植物促生细菌提高植物对铅、镉的耐受性及富集效应研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [28] Pramanik K, Mitra S, Sarkar A, et al. Characterization of cadmium-resistant *Klebsiella pneumoniae* MCC 3091 promoted rice seedling growth by alleviating phytotoxicity of cadmium[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(31): 24 419-24 437.
- [29] Assche F V, Clijsters H. Effects of metals on enzyme activity in plants[J]. *Plant Cell & Environment*, 2010, 13(3): 195-206.
- [30] Stobart A K, Griffiths W T, Ameen Bukhari I, et al. The effect of Cd<sup>2+</sup> on the biosynthesis of chlorophyll in leaves of barley[J]. *Physiologia Plantarum*, 2010, 63(3): 293-298.
- [31] Ma Y, Rajkumar M, Zhang C, et al. Beneficial role of bacterial endophytes in heavy metal phytoremediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 174: 14-25.
- [32] Singh R P, Shelke G M, Anil K, et al. Biochemistry and genetics of ACC deaminase: A weapon to "stress ethylene" produced in plants[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 937.
- [33] Nambeesan S, Abuqamar S, Laluk K, et al. Polyamines attenuate ethylene-mediated defense responses to abrogate resistance to botrytis cinerea in tomato[J]. *Plant Physiology*, 2012, 158(2): 1 034-1 045.
- [34] 郭军康, 董明芳, 丁永祯, 等. 根际促生菌影响植物吸收和转运重金属的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(7): 1 228-1 234.
- [35] 肖潇. 基于镉超累积植物内生菌的重金属污染修复研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [36] Tian H, Zhuang G, Ma A, et al. Arsenic interception by cell wall of bacteria observed with surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2012, 89(3): 153-158.



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0045-06

# 基于 GC-MS 代谢组学技术的不同品种猕猴桃果实化学成分差异性研究

赵燕妮<sup>1,2</sup>, 张 坤<sup>1,2</sup>, 许牡丹<sup>1,2</sup>, 雷 靖<sup>3</sup>, 刘 欢<sup>1,2</sup>,  
刘 宁<sup>1,2</sup>, 陈雪峰<sup>1,2</sup>, 张 迪<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西省农村科技开发中心 陕西省猕猴桃工程技术研究中心, 陕西 西安 710054)

**摘 要:** 为了解不同品种猕猴桃果实化学特性的差异, 采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对三个不同品种猕猴桃(海沃德、哑特和徐香)果实中的初级小分子化合物进行分析检测, 共定性出 76 种化合物, 包括氨基酸 19 种, 糖类 26 种, 有机酸 11 种, 脂肪酸 7 种, TCA 循环中间体 6 种, 酚类 2 种, 其他类物质 5 种. 偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)发现不同品种猕猴桃果实间具有明显的分离趋势, 其中哑特与其他两个品种(徐香和海沃德)在 PLS 第一个主成分上具有分离趋势, 海沃德和徐香猕猴桃在 PLS 第二个主成分上具有明显分离趋势. 单变量分析筛选猕猴桃果实化学成分差异, 结果表明哑特中抗坏血酸含量最高, 大多数有机酸含量较低; 海沃德中单糖类含量最高, 部分双糖含量较低; 徐香中大多数有机酸和部分氨基酸含量最高, 单糖含量最低. 该研究结果可为猕猴桃品种的品质评价及综合利用提供基础数据.

**关键词:** 猕猴桃; 品种; 化学成分; 气相色谱-质谱(GC-MS); 代谢组学

**中图分类号:** TS255.1

**文献标志码:** A

## Study on the chemical constituents of different kiwifruit cultivars based on GC-MS metabolomics

ZHAO Yan-ni<sup>1,2</sup>, ZHANG Kun<sup>1,2</sup>, XU Mu-dan<sup>1,2</sup>, LEI Jing<sup>3</sup>,  
LIU Huan<sup>1,2</sup>, LIU Ning<sup>1,2</sup>, CHEN Xue-feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Di<sup>1,2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Shaanxi Kiwi Engineering and Technology Research Center, Shaanxi Rural Science and Technology Development Center, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** In order to study the differences of the chemical constituents of different kiwifruit cultivars, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology was used to analyze the primary small molecule compounds in three different varieties of kiwifruits (Hayward, Yate and Xuxiang). A total of 76 compounds were identified, including 19 amino acids, 26

\* 收稿日期: 2021-06-28

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(31800328); 陕西省科技厅科技计划项目(2020NY-97, 2020NY-121, 2021NY-164); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20210213); 陕西省西安市科技计划项目(20NYF0010); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201940, 201937)

**作者简介:** 赵燕妮(1987—), 女, 陕西榆林人, 副教授, 博士, 研究方向: 食品营养学

sugars, 11 organic acids, 7 fatty acids, 6 TCA cycle intermediates, 2 phenols, and 5 other substances. The supervised multivariable analysis PLS-DA model with UV scaling showed that different kiwifruit varieties had obvious differences. Among them, the Yate samples were clearly separated from the Hayward and Xuxiang samples based on the first principal component. The Hayward and Xuxiang samples were separated along the second PLS principal component. Univariate analysis was applied to screen the differences compounds between any two kiwifruit cultivars. The results showed that the ascorbic acid content was the highest in Yate, while the contents of most organic acids were the lowest; the contents of monosaccharides were the highest in Hayward, while the contents of some disaccharides were the lowest; the contents of most organic acids and some amino acids in Xuxiang were the highest, and the contents of monosaccharides were the lowest. This study can provide basic data for the quality evaluation and comprehensive utilization of kiwifruit cultivars.

**Key words:** kiwifruit; cultivars; chemical constituents; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); metabolomics

## 0 引言

猕猴桃, 属猕猴桃科 (Actinidiaceae)、猕猴桃属 (Actinidia), 是一种药食两用的鲜香可口水果, 富含丰富的膳食纤维、微量元素、有机酸、多糖、胡萝卜素、叶黄素、酚类、叶绿素、黄酮类等营养物质, 素有“水果之王”、“维 C 之冠”的美称, 具有抗氧化、抗辐射、抗衰老、增强人体免疫力等功效, 深受消费者喜爱. 我国是猕猴桃的发源地, 目前我国猕猴桃种植面积和产量均居世界第一. 猕猴桃资源种类繁多, 据统计全世界猕猴桃属植物共有 54 个种 21 个变种, 75 个分类单元<sup>[1-5]</sup>. 其中海沃德 (Hayward) 猕猴桃作为新西兰高档猕猴桃主栽品种之一, 有浓厚的清香味和较高含量的糖类化合物<sup>[6]</sup>, 其最大特点是果型美、品质优、耐贮藏、货架期长; 徐香猕猴桃是我国陕西省眉县猕猴桃主栽品种之一, 香味浓厚, 酸甜可口, 是继海沃德之后最具市场竞争力的世界猕猴桃优势品种之一; 哑特猕猴桃是我国陕西省周至县主栽猕猴桃品种之一, 果肉碧绿、肉质细腻, 具有抗衰老、排毒嫩肤等功效.

化学成分是构成和影响果品风味特征的物质基础. 目前, 有关不同品种猕猴桃果实的化学成分差异的研究大多局限于常规成分的分析, 如蛋白质、脂肪、碳水化合物、纤维素、维生素、微量元素和灰分等<sup>[7-9]</sup>, 缺乏对不同品种猕猴桃果实化学成分差异的全面系统研究. 代谢组学作为新兴的组学技术之一, 可准确高效地定性、定量地分析生物体内小分子化合物受品种、环境等影响的变化, 广泛应用于食品、植物、微生物等研究领域<sup>[10-18]</sup>. 目前, 基于代谢组学技术的猕猴桃品质特征及化学成分的研究已成为猕猴桃研究的热点之一.

Capitani 等<sup>[19]</sup>基于核磁共振 (NMR) 的代谢组学方法对猕猴桃果肉的代谢特性进行研究, 发现 8 月份采摘获得的猕猴桃果实中苹果酸和柠檬酸含量最高, 采摘时间越晚, 越有利于糖类化合物的累积. Lim 等<sup>[20]</sup>基于 GC-MS 代谢组学方法研究了“Jecy”绿色猕猴桃在自然成熟 (NR) 和乙烯诱导成熟 (ER) 下的差异代谢物, 发现猕猴桃成熟过程中 NR 果实中蔗糖、肌醇、柠檬酸和苹果酸含量显著高于 ER 果实, 而 ER 果实中果糖、葡萄糖和奎宁酸含量显著高于 NR 果实.

综上所述, 目前关于猕猴桃果实化学成分的研究主要集中在常规化学成分的分析, 如蛋白质、脂肪和碳水化合物等. 猕猴桃代谢组学的研究也主要关注贮藏方法、贮藏时间等对猕猴桃品质影响的研究, 而采用代谢组学技术分析不同猕猴桃品种间化学成分差异的系统研究较少. 本文以陕西省三个主栽猕猴桃品种 (海沃德、徐香、哑特) 的果实为研究对象, 采用气相色谱质谱联用 (GC-MS) 方法对不同品种猕猴桃果实的代谢轮廓进行分析, 揭示不同品种的代谢特征. 本研究可为猕猴桃品种品质的评价及综合利用提供基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

选用八成熟猕猴桃 (海沃德、徐香、哑特) 于 2018 年 10 月采自陕西省周至县陕西佰瑞猕猴桃研究院. 猕猴桃采摘当天快速低温运回实验室, 立即去皮、去籽、破碎后, 置于冷冻干燥机干燥成粉, 随后存储于  $-80^{\circ}\text{C}$  冰箱备用.

甲醇, Merck 公司; 2-巯基吡啶、甲胺盐酸盐及 N-甲基-N-(三甲基硅) 三氟乙酰胺 (MSTFA), Sig-



ma-aldrich 公司,均为色谱级.

1.2 主要仪器

Trace 1300-ISQ GC/MS,赛默飞世尔科技有限公司;JA2003 型电子分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司;HWS-24 型恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;移液器及 5424R 高速冷冻离心机,德国 Eppendorf 公司;SIM FD5-series 冷冻干燥机,美国西盟公司;VORTEX-5 涡旋混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;实验室常见其他仪器.

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取 100 mg 猕猴桃干粉,加入 1.5 mL 的 80%甲醇水混合溶液,涡旋振荡 5 min,14 000 rpm 下离心 10 min,静止 2 min,取上清液 500  $\mu$ L 冻干.冻干样加入 100  $\mu$ L 甲氧胺盐酸盐-吡啶溶液(20 mg/mL),涡旋 3 min 至样液混匀,在 37  $^{\circ}$ C 水浴衍生 90 min,10 000 rpm 离心 5 min 后,加入 50  $\mu$ L MSTFA,37  $^{\circ}$ C 水浴衍生 60 min.取 120  $\mu$ L 上清液待测.

1.3.2 GC-MS 分析条件

色谱条件:色谱柱为 HP-5 MS(30 m $\times$ 250  $\mu$ m $\times$ 0.25  $\mu$ m,J&W Scientific,Folsom,CA);载

气为氦气,采用恒流模式,线速度 40.0 cm/s,分流比 10:1;程序升温条件:70  $^{\circ}$ C 保持 3 min,以 5  $^{\circ}$ C/min 速度升至 300  $^{\circ}$ C,保持 10 min.进样口和传输线温度分别为 300  $^{\circ}$ C 和 250  $^{\circ}$ C.

质谱条件:溶剂切割时间为 5.5 min,离子源温度为 230  $^{\circ}$ C,EI 能量为 70 eV,全扫质量扫描范围:33~600(m/z),扫描周期(Even time)为 0.2 s.

1.3.3 数据处理

原始数据导入 Xcalibur(version 4.0,Thermo,USA)软件中转化成 CDF 格式,随后导入 XCMS 程序进行滤噪,保留时间对齐,色谱峰检测及匹配等,获得定量表.通过与标准谱图库(如 NIST、Fiehn、Wiley 等)匹配进行初步定性分析,然后利用标准样品进行结构确认.

采用 SIMCA 14.1 对数据进行最小二乘判别分析(PLS-DA);t 检验用于筛选差异代谢物( $p<0.05$ );聚类分析由 MeV 4.8.1 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 基于 GC-MS 的猕猴桃果实内含成分分析

猕猴桃果实经去皮、去籽、打浆冷冻干燥成粉、衍生化后进行 GC-MS 分析.GC-MS 分析的猕猴桃果实的总离子流色谱图如图 1 所示.

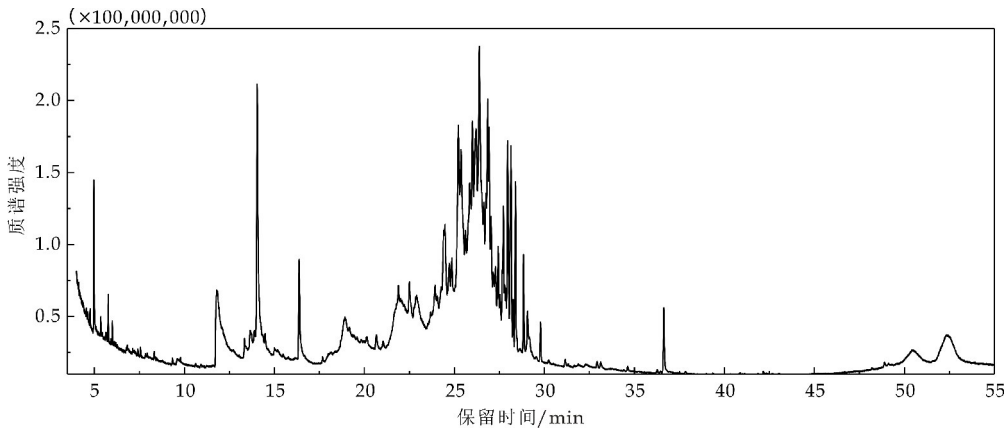


图 1 基于 GC-MS 猕猴桃化合物总离子流色谱图(以 QC 样为例)

通过质谱库检索(如 NIST、Mainlib 等)及标样验证对猕猴桃果实中的代谢物进行结构鉴定,共定性出 76 个代谢物,其中 66 个代谢物经过了标样验证,主要包括糖类 26 个,脂肪酸 7 个,有机酸 11 个,氨基酸 19 个等.其中氨基酸类主要包括缬氨酸、丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸等;糖类包括核糖、果糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖、蔗糖等;有机酸类包括阿魏酸、丙酮酸、乳酸等;脂肪酸包括棕榈酸、亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸等,如图 2 所示.

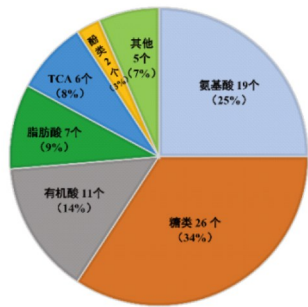


图 2 代谢物个数和百分比分布图

2.2 基于 GC-MS 的不同猕猴桃果实化学成分差异分析

为了监控样品分析过程中的系统稳定性,将质量控制样品(QC)均匀插入到分析序列中,通过 XC-MS 对 QC 样品代谢产物进行峰匹配,获得峰表. 计算归一化峰面积的相对标准偏差(RSD),结果如图 3 所示,85%的代谢产物的 RSD 小于 30%,累积占总峰面积的 93%. 结果表明该分析过程稳定良好,数据可靠,满足代谢组学样品分析要求.

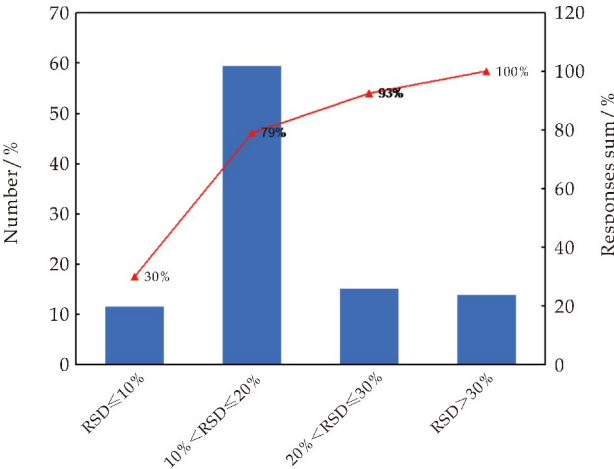


图 3 QC 样品中代谢物的 RSD 分布图(蓝色柱形图和红色折线分别表示相对标准偏差占总峰个数的百分比和峰面积累计值所占的百分比)

为了研究不同品种猕猴桃果实的化学差异性,将 3 个品种的猕猴桃果实的代谢数据进行总峰面积归一化后,导入 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)(如图 4 所示). 从图 4 中可以看出,不同品种猕猴桃样品处于 95% 的置信区间内(Hotelling T2 的椭圆内),说明样品中不存在异常值. PLS-DA 分析发现哑特与其他两个品种(徐香和海沃德)在第一个 PLS 主成分上具有明显分离趋势,徐香和海沃德在第二个 PLS 主成分上具有明显分离趋势.

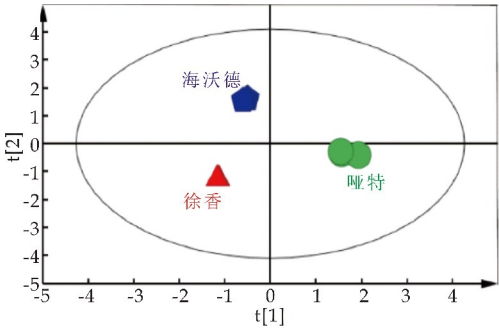


图 4 不同猕猴桃品种样本的 PLS-DA 得分图

为了寻找与品种密切相关的重要化合物,将任意两个品种进行 t 检验,结果表明三组之间两两比较共有 20 个差异化合物,其中主要包括碳水化合物、脂肪酸和有机酸等. 具体结果如表 1 所示.

表 1 不同品种间鉴定的差异化合物

化合物名称	英文对照	RT/min	徐香/海沃德		徐香/哑特		海沃德/哑特	
			Ratio	p	Ratio	p	Ratio	p
氨基酸代谢	Amino acid Metabolism							
丙氨酸	alanine	8.32	1.51	0.27	1.45	0.00	0.96	0.92
天冬氨酸	aspartic acid	19.52	5.32	0.00	2.97	0.07	0.56	0.64
有机酸代谢	Organic acid Metabolism							
丙酮酸	pyruvic acid	7.05	1.58	0.02	5.22	0.00	3.29	0.00
甘油酸	glyceric acid	14.78	3.11	0.23	52.14	0.11	16.74	0.00
苹果酸	malic acid	18.92	3.22	0.28	14.91	0.16	4.64	0.00
异柠檬酸	isocitric acid	26.65	0.53	0.07	0.62	0.00	1.17	0.47
抗坏血酸	ascorbic acid	29.13	1.24	0.69	0.08	0.00	0.06	0.00
糖代谢	Carbohydrate Metabolism							
果糖	fructose	27.67	0.29	0.00	0.55	0.05	1.91	0.01
半乳糖	galactose	27.95	0.47	0.00	0.56	0.01	1.18	0.11
葡萄糖	glucose	28.13	0.51	0.06	0.49	0.00	0.97	0.88
纤维二糖	cellobiose	41.98	1.61	0.00	6.19	0.00	9.15	0.00
麦芽糖	maltose	42.47	11.03	0.00	2.91	0.01	0.26	0.12
海藻糖	trehalose	42.65	9.13	0.00	1.81	0.00	0.20	0.00
山梨糖醇	sorbitol	28.87	1.74	0.04	14.05	0.00	8.06	0.02
其他	Others							
呋喃二酮	furandione	4.97	1.23	0.14	1.38	0.00	1.12	0.43
乙醇胺	ethanolamine	9.05	0.25	0.26	0.14	0.00	0.58	0.26
尿囊素	allantoin	28.27	0.001	0.00	0.002	0.00	0.45	0.00
乙酰水杨酸酯	acetylsalicyate	15.17	2.11	0.00	1.36	0.03	0.65	0.00
肌醇	myo-inositol	31.68	0.07	0.00	0.19	0.05	2.51	0.01
3-磷酸-肌醇	inositol-3-phosphate	37.57	4.31	0.22	577.19	0.13	133.80	0.00

注:通过任意两种猕猴桃代谢产物的平均值计算比率,基于 t 检验获得代谢物的 p 值. 红色表示上升,蓝色为下降.

对 20 种差异化合物进行皮尔森相关系数的聚类分析(HCA),结果如图 5 所示.根据差异代谢物的聚类情况,代谢物可直观地分为 3 组.具体来说,A 组的大多数代谢物在徐香中含量最低,主要包括单糖(如葡萄糖、半乳糖、果糖等)和 TCA 循环中间体(如异柠檬酸)等,B 组和 C 组的化合物在徐香中含量最高,主要包括二糖(如纤维二糖、海藻糖、麦芽糖)和氨基酸(如丙酮酸、天冬氨酸等)等.

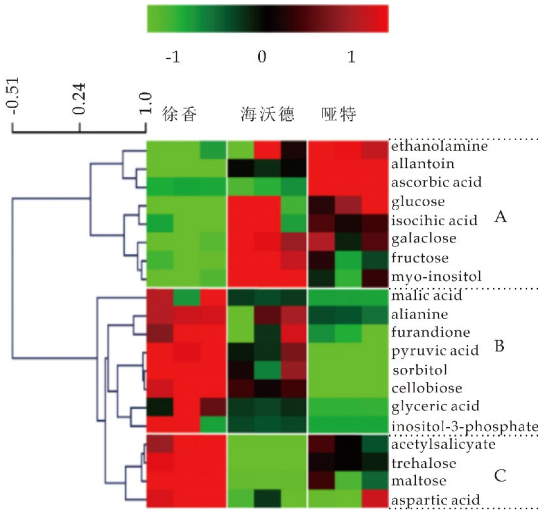


图 5 差异化合物的热图分析

为了进一步了解不同猕猴桃品种间的代谢途径差异,通过 MetaboAnalyst 4.0 进行代谢途径分析,结果如图 6 所示,三个不同品种的猕猴桃果实主要差异化合物涉及到亚油酸代谢通路、甘氨酸、

丝氨酸和苏氨酸的代谢、甘油酯代谢、TCA 循环、淀粉和蔗糖代谢和磷酸肌醇代谢等途径.

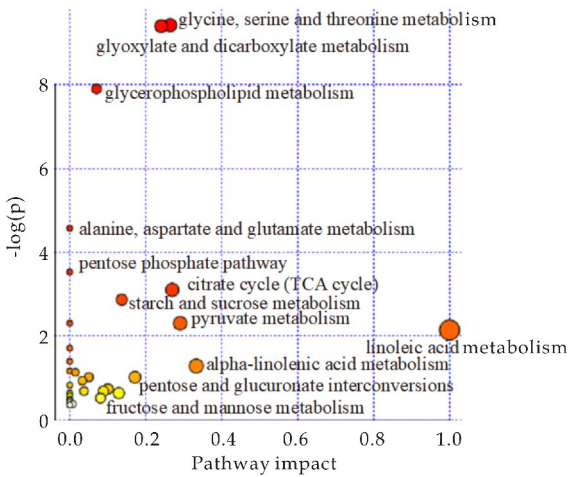


图 6 差异化合物的代谢通路富集分析

有机酸是影响果实风味的主要因素之一,猕猴桃果实富含多种有机酸(如苹果酸、柠檬酸、抗坏血酸等).苹果酸为天然果汁的重要成份,酸味清爽可口,并有果味的香甜,味道柔和.本研究发现大部分有机酸(苹果酸、丙酮酸、甘油酸)在徐香中含量最高,亚特中含量最低,这提示着徐香的酸味最明显(图 7).抗坏血酸又称为维生素 C,广泛存在于新鲜果实和蔬菜中,能结合氧而成为除氧剂,可以抑制果蔬的酶促褐变、防止变色、风味变坏等问题.本研究中亚特中含有较高的抗坏血酸,可有效保持果实的新鲜香味.

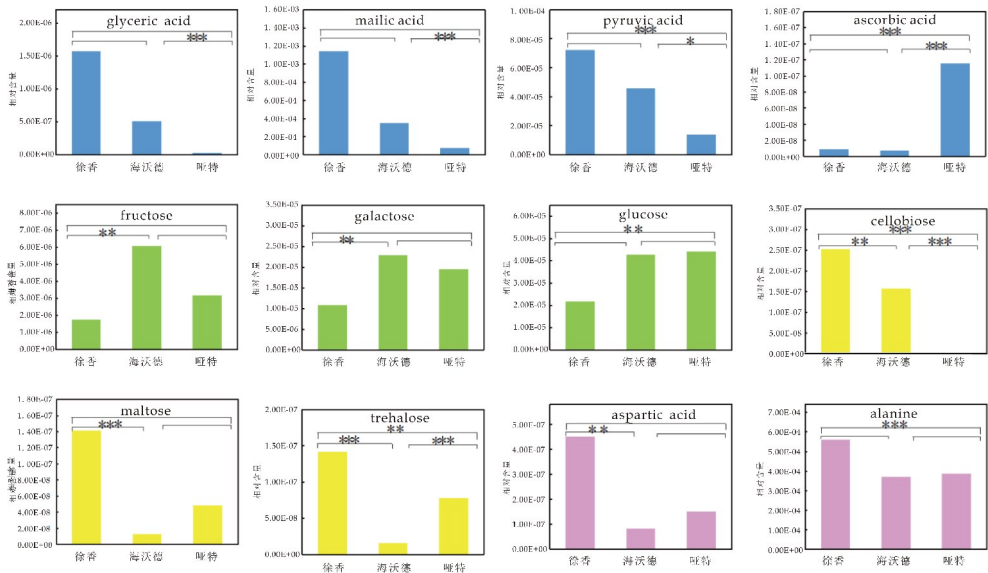


图 7 猕猴桃中差异化合物相对含量变化情况(蓝色、绿色、黄色和红色分别代表有机酸类、单糖类、双糖类、氨基酸类; \*、\* \*、\* \* \* 分别代表  $0.01 < p < 0.05$ 、 $0.001 < p < 0.01$ 、 $p < 0.001$ )

猕猴桃的糖类化合物包括单糖、双糖及聚合物,含量约为 8%~14%,其组分及含量决定了果实甜味、粘度<sup>[21,22]</sup>。单糖中果糖的甜度是蔗糖的 1.8 倍,是所有天然糖中甜度最高的糖之一;在相同浓度下双糖相对于单糖粘度较高,部分双糖(麦芽糖、海藻糖)甜度低。本研究中双糖(如纤维二糖、麦芽糖、海藻糖等)在徐香中含量高于其他两个品种,单糖(如果糖、半乳糖等)在徐香中含量最低,而在海沃德中含量较高(图 7),这提示本研究中海沃德的甜味更佳,徐香粘度较高。这与李跃红等<sup>[23]</sup>研究结果一致。

猕猴桃富含亮氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、丙氨酸等多种氨基酸,其中天冬氨酸和丙氨酸被称为呈味氨基酸,天冬氨酸呈鲜味、丙氨酸呈甜味<sup>[24]</sup>。本研究发现呈味氨基酸(天冬氨酸和丙氨酸)在徐香中含量最高(图 7),这在一定程度上表明徐香果实味道更鲜美。

3 结论

本实验采用基于 GC-MS 代谢组学方法对徐香、啞特和海沃德三个品种的猕猴桃果实的化学成分差异进行研究,通过峰匹配、滤噪,保留时间对齐,色谱峰检测及匹配等,获得定量表。通过质谱库检索(如 NIST、Mainlib 等)及标样验证共定性出 76 个物质,其中 66 个物质进行了标准品验证,定性出的物质主要包括糖、脂肪酸、有机酸、氨基酸等。多变量分析表明不同品种猕猴桃的差异较为显著,其中啞特与其他两个品种(徐香和海沃德)在主成分一上具有明显分离趋势,徐香和海沃德在第二主成分上具有明显分离趋势。单变量分析获取三个品种猕猴桃间的差异化合物,研究发现海沃德中单糖(如葡萄糖、果糖、半乳糖等)含量最高,表明海沃德甜味更佳;徐香中双糖、有机酸、TCA 循环中间体和氨基酸含量最高,表明徐香粘度高,风味更佳;啞特中抗坏血酸含量最高,可有效保持果实的新鲜香味。

参考文献

[1] 杨 红,伍小雨,唐江云.猕猴桃产业现状与发展对策分析[J]. 中国果业信息,2018,35(3):16-19.  
[2] 黄文俊,钟彩虹.猕猴桃果实采后生理研究进展[J]. 植物科学学报,2017,35(4):622-630.  
[3] 宋雅林,林苗苗,钟云鹏,等.猕猴桃品种(系)溃疡病抗性鉴定及不同评价指标的相关性分析[J]. 果树学报,2020,37(6):900-908.  
[4] 张 莹,吴永朋,陈 尘,等.陕西猕猴桃新品种秦紫光 1 号[J]. 园艺学报,2020,47(3):603-604.  
[5] R Cozzolino, B De Giulio, M Petriccione, et al. Comparative analysis of volatile metabolites, quality and sensory attributes of Actinidia chinensis fruit [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126 340.  
[6] 孙 敏. 猕猴桃果汁中酚类物质分离及基于近红外光谱的

糖和有机酸快速检测技术研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2007.  
[7] 钟彩虹,张 鹏,姜正旺,等.中华猕猴桃和毛花猕猴桃果实碳水化合物及维生素 C 的动态变化研究[J]. 植物科学学报,2011,29(3):370-376.  
[8] 李 琛,张 婷,罗安伟,等.8 种猕猴桃抗氧化活性评价及基于 HPLC 与 FT-IR 指纹分析的品种区分[J]. 现代食品科技,2016,32(6):288-297.  
[9] 王 菲,栾云峰,刘长江.软枣猕猴桃总黄酮体外抗氧化活性[J]. 食品科学,2011,32(17):168-171.  
[10] 朱先波.猕猴桃果实 B 族维生素分析及其外源处理效应的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2017.  
[11] 谢海明.生物有机肥在有机猕猴桃种植中的应用研究[J]. 农村经济与科技,2017,28(19):51-52,67.  
[12] 李思源,李培瑜,刘弈彤,等.代谢组学在食品科学中的应用进展[J]. 食品与发酵工业,2021,47(5):252-258.  
[13] 王连润,杨国华,潘德明,等.猕猴桃新品种“云猕 1 号”的选育[J]. 中国南方果树,2019,48(1):117-118.  
[14] 曹毛毛,卢泽绵,高 慧,等.不同品种猕猴桃果实的理化性质及抗氧化活性[J]. 西北大学学报(自然科学版),2018,48(2):231-237.  
[15] 张方圆,林 晨,吴凌涛,等.中心复合设计法优化-气相色谱-质谱法检测奶粉中壬基酚[J]. 食品工业科技,2016,37(4):102-106.  
[16] Wang H, Zhao L, Yang H, et al. Determination of 35 antibiotic residues of tetracyclines, sulfonamides, penicillins, macrolides and amphenicols in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(9):995-1 001.  
[17] Tian M, Zhang Q, Shi H Y, et al. Simultaneous determination of chiral pesticide flupirole enantiomers in vegetables, fruits, and soil by high-performance liquid chromatography [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(12):3 499-3 507.  
[18] Dias M, Caleja C, Pereira C, et al. Chemical composition and bioactive properties of byproducts from two different kiwi varieties [J]. Food Research International, 2020, 127:108 753.  
[19] Capitani D, Mannina L, Proietti N, et al. Monitoring of metabolic profiling and water status of Hayward kiwifruits by nuclear magnetic resonance [J]. Talanta, 2010, 82(5):1 826-1 838.  
[20] Lim S, Lee J G, Lee E J. Comparison of fruit quality and GC-MS based metabolite profiling of kiwifruit 'Jecy green': Natural and exogenous ethylene-induced ripening [J]. Food Chemistry, 2017, 234:81-92.  
[21] Leontowicz H, Leontowicz M, Latocha P, et al. Bioactivity and nutritional properties of hardy kiwi fruit Actinidia arguta in comparison with Actinidia deliciosa 'Hayward' and Actinidia eriantha 'Bidan' [J]. Food Chemistry, 2016, 196:281-291.  
[22] 贺艳娥. 1-MCP 处理对猕猴桃贮藏品质及软化效应的影响[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2019.  
[23] 李跃红,冉茂乾,徐孟怀,等.不同品种猕猴桃果实品质比较与综合评价[J]. 食品与发酵工业,2020,46(23):162-168.  
[24] 彭真汾,王 威,叶清华,等.高效液相色谱-串联质谱法定量分析橄榄果实氨基酸组分[J]. 食品科学,2018,39(24):231-238.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0051-06

# 低共熔溶剂对燕麦蛋白质提取的影响

朱振宝, 梁珍珍, 易建华

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**随着绿色化学和可持续发展理念的兴起,作为一种物化性质与离子液体类似的新型溶剂,低共熔溶剂在植物提取物中引起广泛关注.为了探究低共熔溶剂体系对燕麦蛋白质提取的影响,分别以蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率等为考察指标,研究各个因素对蛋白质提取的影响.结果表明,低共熔溶剂体系种类、含水量对燕麦蛋白质的得率、提取率、蛋白质含量、回收率影响较大,而料液比、温度、时间等因素对其影响较小.较佳工艺为:以摩尔比为 1:3 的氯化胆碱/乙二醇合成低共熔溶剂,含水量为 15%、料液比为 1:7、温度为 50℃、时间为 100 min,在此条件下,燕麦蛋白质得率可达 8.26%、提取率为 60.7%、蛋白质含量为 64.37%、蛋白质回收率为 39.07%.本研究说明低共熔溶剂作为一种新的蛋白质提取工艺具有较大的开发潜力和较好的应用前景,能够为燕麦蛋白质的提取分离提供新的途径.

**关键词:**低共熔溶剂; 燕麦; 蛋白质; 提取  
**中图分类号:**TS201.2<sup>+</sup>1      **文献标志码:**A

## Effect of deep eutectic solvents on oat protein extraction

ZHU Zhen-bao, LIANG Zhen-zhen, YI Jian-hua

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

**Abstract:** With the rise of green chemistry and sustainability concepts, deep eutectic solvents, a new type of solvent with physical and chemical properties similar to ionic liquids, have attracted a lot of attention in the extraction of components from plants. In order to explore the effect of deep eutectic solvent system on oat protein extraction, the effect of each factor on protein extraction was studied by using protein yield, protein extraction, protein content and protein recovery as the investigated indexes, respectively. The results showed that the type of deep eutectic solvent system and water content had greater influence on the yield, extraction rate, protein content and recovery of oat protein, while the factors of material-liquid ratio, extraction temperature and extraction time had less influence on the extraction effect of oat protein. The better technology is the synthesis of a deep eutectic solvent with a molar ratio of 1:3 choline chloride-ethylene glycol, water content of 15%, material-liquid ratio of 1:7, temperature of 50℃, and time of 100 min. Under these conditions, the yield of oat protein can reach 8.26%, protein extraction rate of 60.7%, protein content of 64.37%, and protein recovery of 39.07%. The present study shows that deep eutectic solvent has greater potential for development and better application as a new protein extraction process, and can provide a

\* 收稿日期:2021-08-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(31671888)  
作者简介:朱振宝(1971—),男,陕西商洛人,教授,博士,研究方向:油脂与蛋白质化学

new way for the extraction and separation of oat proteins.

**Key words:** deep eutectic solvents; oat; protein; extraction

## 0 引言

燕麦(Oat,学名 *Avena sativa* L.)为禾本科(Gramineae)燕麦属(*Avena*)粮食作物.据统计,燕麦总产量在谷物中排名第六位<sup>[1]</sup>.燕麦中蛋白质含量较高,可达 13%~20%,营养价值丰富,人体利用率高<sup>[2]</sup>,是一种优质的植物蛋白质资源<sup>[3,4]</sup>.目前提取蛋白质常用的方法为碱溶酸沉法和酶法.碱溶酸沉法需要反复离心和调整 pH,不但费时费力,而且蛋白质容易变性,生产过程中不环保<sup>[5]</sup>;酶法提取蛋白质条件比较温和,但是存在生产成本高,蛋白质提取率低等缺点,不能保持蛋白质原有活性.因此亟需开发新的植物蛋白提取工艺和方法,实现绿色、环保和可持续发展的理念.

低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)是近年来兴起的一种物化性质类似离子液体的新型绿色溶剂.2003 年,Abbott 等<sup>[6]</sup>首次提出并合成低共熔溶剂.由于 DESs 具有生物降解性、可持续性、低毒性<sup>[7]</sup>等诸多优点,引起人们高度关注. DESs 主要是由氯化胆碱<sup>[8]</sup>(Choline chloride, ChCl)等氢键受体(hydrogen bond acceptor, HBA)和多元醇、羧酸等氢键供体(hydrogen bond donor, HBD)按一定摩尔比组合而成<sup>[9]</sup>的两组分或三组分低共熔混合物,已经广泛应用于化学合成、电沉积、萃取分离、电化学等诸多领域.

目前,关于 DESs 提取植物蛋白质的研究如下:Ronny 等<sup>[10]</sup>以羧酸盐/尿素(1:2,10%水)合成 DESs 提取啤酒糟中的蛋白质,提取率为 79%;Ester 等<sup>[11]</sup>以氯化胆碱/醋酸合成 DESs 提取石榴皮蛋白质,提取率最高为 20 mg/g;Aleksandra 等<sup>[12]</sup>以氯化胆碱/甘油(2:1)合成 DESs 提取油籽饼蛋白质,菜籽饼和月见草饼中蛋白质提取率达 20%和 35%;Liu 等<sup>[13]</sup>用超声波-微波辅助氯化胆碱/聚乙二醇合成的 DESs 提取南瓜籽蛋白质,提取率可达 93.95%;Yue 等<sup>[14]</sup>以氯化胆碱/丁二醇异构体合成 DESs 提取燕麦蛋白质,结果表明,氯化胆碱/1,4-丁二醇/水(1:3:1)对燕麦蛋白质的提取效果较好,蛋白质含量、溶解度、发泡性和稳定性均最好.

本文在前人研究基础上,进一步研究不同 DESs 体系对燕麦蛋白质提取的影响,并系统探究了提取工艺条件(温度、时间、含水量、料液比)对燕

麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量和回收率的影响,以期实现 DESs 对燕麦蛋白质的高效提取和绿色开发,为其它植物蛋白质的利用提供新的思路.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 主要试剂

燕麦(晋燕 17),购买于山西省农业科学院;氯化胆碱( $C_5H_{14}ClNO$ )、乙二醇( $CH_2OH_2$ )、1,3-丙二醇( $C_3H_8O_2$ )、1,4-丁二醇( $C_4H_{10}O_2$ ),购买于上海源叶生物科技有限公司;无水乙醇、氢氧化钠、亚铁氰化钾,购买于天津市天力化学试剂有限公司;硫酸铜、硫酸钾、硼酸、硫酸锌,购买于天津市科密欧化学试剂有限公司.以上试剂均为分析纯.

#### 1.1.2 主要仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力晨邦西仪器科技有限公司;H1850 离心机,湘仪离心机有限公司;FD-1D-50 冷冻干燥机,上海比昂仪器制造有限公司;SPH120 消解仪、KN580 全自动凯氏定氮仪,济南阿尔瓦仪器有限公司;CO-SUDI 高速多功能粉碎机,武汉海纳电器有限公司;WZZ-2A 自动旋光仪,上海易测仪器有限公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 燕麦的预处理

将颗粒饱满、成熟的裸燕麦用多功能粉碎机粉碎.查阅文献<sup>[15]</sup>可知,燕麦过筛目数越大,蛋白质含量越低.燕麦麸皮上蛋白质含量最高.因此,后续研究采用未过筛的燕麦粉.

#### 1.2.2 燕麦基本成分测定

- (1)灰分测定:采用 GB 5009 4-2016 灰化法.
- (2)蛋白质测定:采用 GB 5009 5-2016 凯氏定氮法.
- (3)粗脂肪测定:采用 GB 5009 6-2016 索氏抽提法.
- (4)水分测定:采用 GB 5009 3-2016 恒重法.
- (5)粗淀粉含量测定:采用 1%盐酸旋光法.

#### 1.2.3 DESs 提取燕麦蛋白质的方法步骤

参考文献<sup>[12]</sup>所述方法并稍作改动.分别称取 5 g 燕麦和 45 g DESs 混合,在集热式恒温磁力搅拌器 80 ℃,500 r/min 搅拌 2 h.冷却至室温后,3 500 r/min 离心 10 min,取上清液,将上清液转移至 300 mL 锥形瓶中.沉淀物用 DESs(3×5 g)再次洗涤、3 500 r/min 离心 10 min,洗涤并离心 3 次除去其它可能的杂质.

并将上清液移至锥形瓶中。

上清液加入 250 mL 去离子水,4 ℃ 冰箱放置 12 h.6 500 r/min 离心 10 min,收集沉淀物;每次分别用 20 mL 去离子水洗涤沉淀物并离心、重复 3 次使其纯度更高.沉淀物用冷冻干燥机干燥.沉淀物即为提取的粗蛋白质.制备的蛋白质样品放于干燥器中保存.将上述用低共熔溶剂制备的燕麦蛋白质样品进行 3 次平行实验.

1.2.4 不同 DESs 体系及不同 DESs 摩尔比对燕麦蛋白质提取条件选择

按照 1.2.3 中方法,将燕麦和 DESs 的料液比设置为 1 : 9,提取时间为 120 min,提取温度为 80 ℃.将氯化胆碱和乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇按照摩尔比 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4 混合,观察是否可以合成 DESs 及是否可以提取燕麦蛋白质.

1.2.5 蛋白质含量、蛋白质得率、提取率、回收率的计算

用凯氏定氮仪测定蛋白质含量,得率、提取率、回收率分别按照式(1)~(3)计算:

得率 =  $\frac{W_1}{W_2} \times 100\%$  (1)

提取率 =  $\frac{W_1}{W_2 \times P_2} \times 100\%$  (2)

回收率 =  $\frac{W_1 \times P_1}{W_2 \times P_2} \times 100\%$  (3)

式(1)、(2)、(3)中:W<sub>1</sub>—冻干蛋白质的质量(g);W<sub>2</sub>—粗燕麦蛋白质的质量(g);P<sub>1</sub>—提取的蛋白质含量(%);P<sub>2</sub>—燕麦中的蛋白质含量(%).

1.2.6 脱脂与否对燕麦蛋白质提取的影响

采用正己烷对燕麦进行脱脂,按 1 : 3(w/v)比例室温震荡 3 h<sup>[16]</sup>、风干、备用.用 DESs 分别对脱脂与未脱脂燕麦来提取蛋白质,并测定蛋白质含量.综合考虑得率、提取率、蛋白质含量和回收率四个指标确定是否脱脂.

1.2.7 DESs 提取燕麦蛋白质单因素实验

将氯化胆碱/乙二醇按照摩尔比为 1 : 3 制备 DESs,时间为 40 min、60 min、80 min、100 min、120 min;温度为 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃;料液比为 1 : 5、1 : 7、1 : 9、1 : 11、1 : 13;含水量为 0%、5%、10%、15%、20%(体积比).分别考察各个因素对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量和回收率的影响.

2 结果与讨论

2.1 燕麦基本组成成分

本研究对燕麦基本成分测定结果如表 1 所示.从表 1 可知,燕麦成分含量最高为淀粉,达 60.02%;其次蛋白质含量达 13.61%,高于常见谷物中的蛋白质.另外,燕麦水分、脂肪、灰分含量分别为 10.22%、7.94%、2.25%.

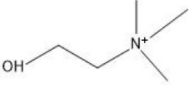

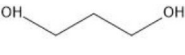
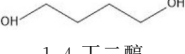
表 1 燕麦的基本成分

项目	蛋白质/%	水分/%	脂肪/%	灰分/%	淀粉/%
含量	13.61±0.02	10.22±0.04	7.94±0.05	2.25±0.03	60.04±0.05

2.2 DESs 的制备

根据章节 1.2.3 所述方法,从表 2 可知,三种组合中,摩尔比为 1 : 2、1 : 3、1 : 4 的氯化胆碱/乙二醇可以合成 DESs;摩尔比为 1 : 3、1 : 4 的氯化胆碱/1,3-丙二醇、氯化胆碱/1,4-丁二醇可以合成 DESs.其它较高浓度的 DESs(1 : 1 和 1 : 2)的混合物在高温下为液态,室温下恢复为固态.表明高浓度的氯化胆碱不能和多元醇相互作用,合成 DESs.原因可能是摩尔比为 1 : 1 和 1 : 2 的氯化胆碱与多元醇形成 DESs 的氢键相互作用较弱<sup>[17]</sup>.也可能是氯化胆碱/多元醇混合后粘度较高,不利于形成 DESs.因此,后续实验选取 DESs 摩尔比为 1 : 3 和 1 : 4 的氯化胆碱/醇基(乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇)三种组合.

表 2 DESs 是否可以合成及 DESs 是否可以提取蛋白质

氢键受体	氢键供体	摩尔比	是否合成 DESs	是否提取蛋白质
 氯化胆碱	 乙二醇	1 : 1	否	否
		1 : 2	是	是
		1 : 3	是	是
		1 : 4	是	是
	 1,3-丙二醇	1 : 1	否	否
		1 : 2	否	否
		1 : 3	是	是
		1 : 4	是	是
	 1,4-丁二醇	1 : 1	否	否
		1 : 2	否	否
		1 : 3	是	是
		1 : 4	是	是

2.3 不同种类和不同摩尔比 DESs 对燕麦蛋白质提取的影响

为了探究最佳 DESs 体系对燕麦蛋白质提取的影响,分别将氯化胆碱与多元醇按照摩尔比为 1 : 3 和 1 : 4 混合,不同 DESs 体系对燕麦蛋白提取的结果如表 3 所示.

由表 3 可知,不同种类 DESs 对燕麦蛋白质提取顺序依次为氯化胆碱/乙二醇>氯化胆碱/1,3-

表 3 不同种类 DESs 对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量和回收率的影响

氢键供体	氢键受体	摩尔比	得率/%	提取率/%	蛋白质含量/%	回收率/%
氯化胆碱	乙二醇	1 : 3	10.81±0.42 <sup>a</sup>	79.43±0.03 <sup>a</sup>	50.34±0.41 <sup>a</sup>	40.00±1.72 <sup>a</sup>
		1 : 4	10.03±0.62 <sup>abc</sup>	73.43±0.05 <sup>abc</sup>	50.21±0.26 <sup>a</sup>	36.87±2.15 <sup>ab</sup>
	1,3-丙二醇	1 : 3	10.65±0.57 <sup>ab</sup>	77.9±0.05 <sup>ab</sup>	42.79±0.46 <sup>c</sup>	33.35±1.89 <sup>b</sup>
		1 : 4	8.91±0.86 <sup>d</sup>	65.24±0.07 <sup>d</sup>	43.78±0.17 <sup>b</sup>	28.57±2.77 <sup>c</sup>
	1,4-丁二醇	1 : 3	9.67±0.15 <sup>bcd</sup>	70.37±0.01 <sup>bcd</sup>	36.86±0.51 <sup>d</sup>	25.94±0.17 <sup>cd</sup>
		1 : 4	9.36±0.19 <sup>cd</sup>	68.02±0.01 <sup>cd</sup>	33.50±0.45 <sup>e</sup>	22.79±0.48 <sup>d</sup>

2.4 DESs 对脱脂燕麦和未脱脂燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

脱脂与否对燕麦蛋白提取的结果如表 4 所示.从表 4 可知,燕麦脱脂后,蛋白质含量由 48.82% 提高到 57.79%;但蛋白质得率由 11.38% 降低到 3.91%,提取率由 83.84% 降低到 26.19%.

这可能是因为未脱脂燕麦中蛋白质和脂肪共同沉淀,使未脱脂燕麦蛋白质提取率高,蛋白质含量低. 先前研究发现油体蛋白是一种稳定性籽粒蛋

白,在大豆蛋白的等电点 pH 为 4.5<sup>[18]</sup>. 因此,在蛋白质沉淀过程中,未经过脱脂的燕麦粉,油体蛋白和球蛋白共沉淀,从而使提取的蛋白质存在更多的油. 所以未脱脂燕麦粉比脱脂燕麦粉提取的蛋白质得率、提取率高,而蛋白质含量低.

回收率是综合考虑得率和蛋白质含量两个因素,未脱脂燕麦蛋白质回收率为 40.85%;而脱脂燕麦蛋白质回收率为 15.30%,从成本考虑,选择未脱脂燕麦进行后续实验.

表 4 DESs 对脱脂燕麦和未脱脂燕麦蛋白质提取的影响

燕麦	DESs	摩尔比	得率/%	提取率/%	蛋白质含量/%	回收率/%
不脱脂	氯化胆碱/乙二醇	1 : 3	11.38±0.35	83.84±2.56	48.82±0.32	40.85±1.12
			3.91±0.65	26.19±0.93	57.79±0.32	15.30±0.46

2.5 DESs 对燕麦蛋白质提取的工艺条件

2.5.1 提取时间对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

提取时间对燕麦蛋白质的影响如图 1 所示.从图 1 可知,提取时间对蛋白质得率没有显著影响.从 40 min 到 100 min,蛋白质含量在增加,40 min 时蛋白质含量为 46.48%,100 min 时蛋白质含量最高,达到 52.84%;100 min 到 120 min,蛋白质含量没有显著变化;当时间为 120 min 时,蛋白质含量为 52.17%. 蛋白质含量随着提取时间降低的原因可能是在 80 ℃ 的高温下,较长的时间可以促进燕麦中 β-葡聚糖的溶出,从而降低蛋白质含量.

从图 1 还可知,从 40 min 到 80 min,得率从 10.16% 增加到 12.05%,从 80 min 到 120 min,得率反而下降. 综合考虑,后续实验选择提取时间为 100 min.

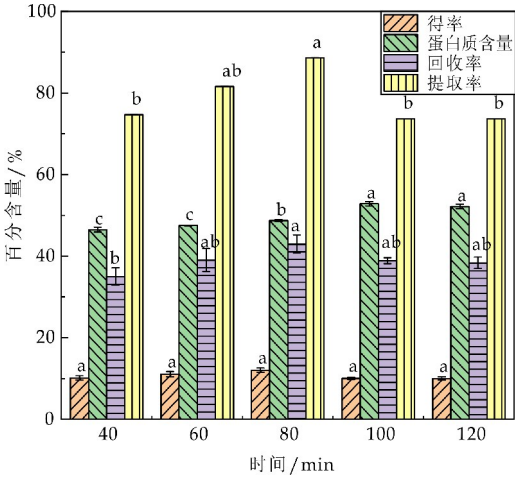


图 1 提取时间对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

2.5.2 温度对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

已有文献报道燕麦蛋白质平均变性温度为 102 ℃<sup>[19]</sup>,燕麦淀粉平均糊化温度为 86.98 ℃<sup>[20]</sup>.



当选择温度为 90 ℃ 时, DESs 可以从 5 g 燕麦粉提取约 1.2 g 物质, 经推理, 提取的物质更多的为杂质. 因此, 选择温度为 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃ 和 80 ℃ 来研究 DESs 对蛋白质的得率、提取率、含量、回收率的影响.

从图 2 可知, 燕麦蛋白得率、提取率随着温度升高而增加. 温度从 40 ℃ 升高到 80 ℃, 得率由 8.4% 增加到 10.9%, 提取率由 61.80% 增加到 79.81%. 而蛋白质含量随着温度升高而降低. 从 40 ℃ 到 80 ℃, 蛋白质含量由 54.80% 降低到 48.73%. 这可能是因为随着温度的升高, 淀粉的粘稠度逐渐增加甚至糊化, 不易与蛋白质分离; 也可能是因为其它杂质溶出的缘故.

当温度为 50 ℃ 时, 得率 9.6%、提取率为 70.64%、蛋白质含量为 53.87%、回收率为 38.05%, 结果相对较好. 综合考虑, 后续实验选择温度 50 ℃.

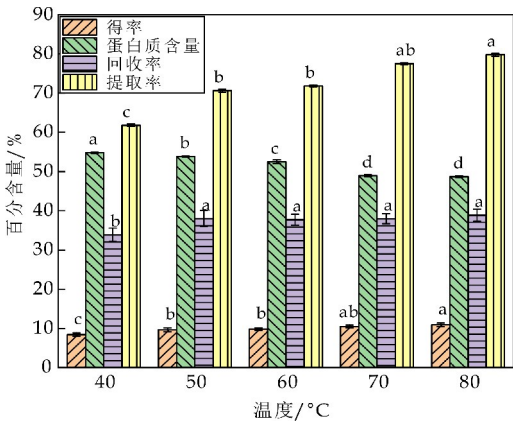


图 2 温度对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

2.5.3 DESs 含水量对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

DESs 的高粘度可能是由于化合物之间存在大量氢键, 限制了 DESs 内部物质的迁移. 还有如范德华力和静电相互作用等其它作用力, 也可能导致 DESs<sup>[18]</sup> 的高粘度. 为了克服这一缺点, 通常对 DESs 组分中加水进行改性来降低其粘度. 氯化胆碱可以溶解在醇和水的溶液中, 在室温下保持液态. 水可以作为共溶剂来增加与氯化胆碱之间的氢键, 从而促进 DESs 的形成<sup>[21]</sup>. 一定的含水量能降低 DESs 体系的粘度, 增大溶剂与提取物质的接触面积, 从而提高目标物的提取率.

DESs 体系含水量对燕麦蛋白得率、提取率、蛋白质产量以及回收率的影响如图 3 所示. 总体上看, 含水量对燕麦蛋白质含量的影响远远大于温度和 时间等因素. 由图 3 可知, 随着 DESs 体系含水量的增加, 燕麦蛋白质含量显著增加. 当含水量从

0% 增加到 5% 时, 蛋白质含量由 53.87% 提高到 65.35%; 当含水量为 15% 时, 蛋白质含量为 65.35%; 但随着含水量继续增加, 蛋白质含量并没有随之提高.

这可能是因为水的过量加入削弱 DESs 各组分之间的氢键相互作用<sup>[22]</sup>. 而且本研究表明, 随着含水量继续增加, 蛋白质提取率有所降低. 因此本实验选含水量为 15% 的 DESs 来提取燕麦蛋白质.

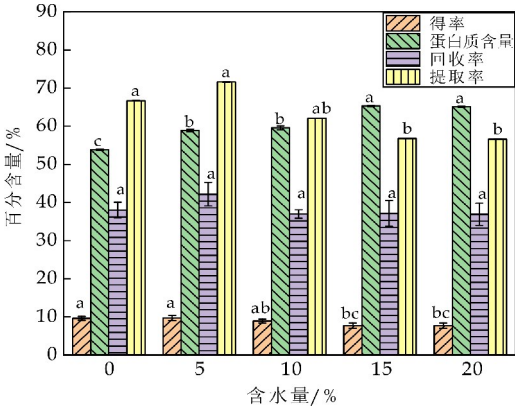


图 3 DESs 含水量对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

2.5.4 料液比对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

不同料液比对燕麦蛋白质影响如图 4 所示. 从图 4 可知, 燕麦蛋白得率、提取率随着料液比的增大而降低. 当料液比为 1:5 时, 其得率、提取率分别为 10.28%、75.55%; 而料液比为 1:13 时, 燕麦得率、提取率分别降至 5.7% 和 41.93%. 其原因可能是料液比值低时, 粘稠度较大, DESs 更易渗入到燕麦中, 有利于提取蛋白质. 离心分离时, 黏稠度较大的上清液中蛋白质含量更多. 随着料液比值增大, 料液粘稠度变小, 离心时上清液中蛋白质含量少.

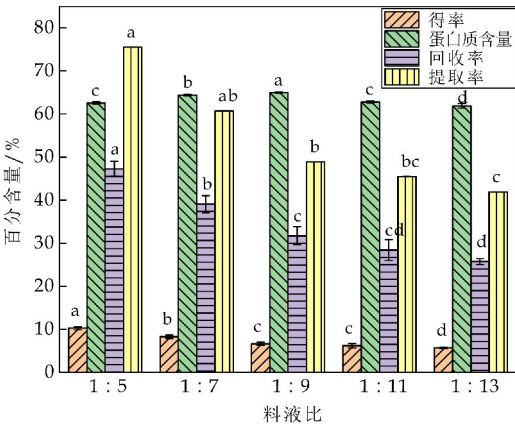


图 4 料液比对燕麦蛋白质得率、提取率、蛋白质含量、回收率的影响

总体而言,料液比对蛋白质含量影响不显著,其变化范围为 61.89%~64.96%。综合考虑,本研究选取 1:7 为最佳料液比。

### 3 结论

本文研究 DESs 体系对燕麦蛋白质的分离工艺,实验确定了最佳 DESs 体系组成为:摩尔比为 1:3、含水量为 15% 的氯化胆碱/乙二醇合成的 DESs。结果表明不同的 DESs 体系和含水量对燕麦蛋白质提取影响较大,而料液比、温度、时间等工艺条件对其影响较小。较佳工艺为:料液比 1:7、温度 50℃、时间 100 min,在此条件下,燕麦蛋白得率可达 8.26%、提取率为 60.7%、蛋白质含量为 64.37%、蛋白质回收率为 39.07%。

该法具有操作简单、成本低、绿色环保等优势,可以为其它植物蛋白质或天然产物提取提供技术支持。

### 参考文献

- [1] 徐玖亮,温馨,刁现民,等.我国主要谷类杂粮的营养价值及保健功能[J].粮食与饲料工业,2021(1):27-35.
- [2] 王婧.热处理对燕麦蛋白质理化与功能特性影响的研究[D].西安:陕西师范大学,2019.
- [3] 陈子叶,王丽娟,李再贵.燕麦营养成分与燕麦片加工品质相关性研究[J].粮油食品科技,2017,25(3):28-32.
- [4] 郭丽娜.燕麦品种品质及其降血脂功效研究[D].北京:中国农业科学院农产品加工研究所,2014.
- [5] Naiecz Dorota,Dziuba Marta,Szerszunowicz Iwona. Isolation of oat (*Avena sativa* L.) total proteins and their prolamins fractions for 2D electrophoresis[J]. Methods in Molecular Biology (Clifton, N. J.), 2017, 1 536:225-234.
- [6] Abbott Andrew P, Boothby David, Capper Glen, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126 (29): 9 142-9 147.
- [7] Mohamad Hamdi Zainal Abidin, Maan Hayyan, Adeeb Hayyan, et al. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 979: 1-23.
- [8] Hao Qin, Xutao Hu, Jingwen Wang, et al. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications[J]. Green Energy & Environment, 2020, 5 (1): 8-21.
- [9] 李利芬,余丽萍,梁坚坤,等.低共熔溶剂提取植物活性成分的研究进展[J].粮食与油脂,2020,33(3):7-10.
- [10] Ronny Wahlstrom, Katariina Rommi, Pia Willberg Keyrilainen, et al. High yield protein extraction from brewer's spent grain with novel carboxylate salt-urea aqueous deep eutectic solvents[J]. Chemistry Select, 2017, 2 (29): 9 355-9 363.
- [11] Ester Hernández Corroto, Merichel Plaza, María Luisa Marina, et al. Sustainable extraction of proteins and bioactive substances from pomegranate peel (*Punica granatum* L.) using pressurized liquids and deep eutectic solvents[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2020, 60: 102 314-102 324.
- [12] Grudniewska Aleksandra, De Melo Eduardo Macedo, Chan Angel, et al. Enhanced protein extraction from oilseed cakes using glycerol-choline chloride deep eutectic solvents: A biorefinery[J]. Approach. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2018, 6: 15 791-15 800.
- [13] Rui Lin Liu, Pei Yu, Xian Li Ge, et al. Establishment of an aqueous PEG 200-based deep eutectic solvent extraction and enrichment method for pumpkin (*Cucurbita moschata*) seed protein[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(6): 1 669-1 680.
- [14] Jianxiong Yue, Zhenbao Zhu, Jianhua Yi, et al. Structure and functionality of oat protein extracted by choline chloride-dihydric alcohol deep eutectic solvent and its water binary mixtures[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106 330-106 354.
- [15] 李洋.燕麦蛋白质分离提纯工艺及功能性研究[D].郑州:河南工业大学,2012.
- [16] 刘建奎.燕麦蛋白质的提取及其亚基与功能特性研究[D].晋中:山西农业大学,2013.
- [17] Youan Ji, Yucui Hou, Shuhang Ren, et al. Efficient extraction of indole from wash oil by quaternary ammonium salts via forming deep eutectic solvents[J]. Fuel, 2018, 215: 330-338.
- [18] Bing can Chen, David Julian McClements, David A Gray, et al. Physical and oxidative stability of pre-emulsified oil bodies extracted from soybeans[J]. Food Chemistry, 2012, 132(3): 1 514-1 520.
- [19] 许英一,王宇,林巍.燕麦蛋白质理化性质研究[J].安徽农业大学学报,2018,45(3):385-388.
- [20] 顾军强,钟葵,王立,等.品种对燕麦淀粉性质及加工稳定性影响[J].中国粮油学报,2014,29(8):44-49.
- [21] Pang Kun, Hou Yucui, Wu Weize, et al. Marsh efficient separation of phenols from oils via forming deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry, 2012, 14(9): 2 398-2 401.
- [22] Yuntao Dai, Geert Jan Witkamp, Robert Verpoorte, et al. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications[J]. Food Chemistry, 2015, 187: 14-19.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0057-08

# 组氨酸激酶 BaeS 对溶藻弧菌毒力因子和环境应激的作用

李莹玉<sup>1</sup>, 贺小贤<sup>1</sup>, 蒋合阳<sup>1</sup>, 曹娟娟<sup>1</sup>, 肖苗<sup>1</sup>, 芦平<sup>1</sup>, 刘欢<sup>1, 2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**溶藻弧菌是水产品的重要病原菌,而双组分系统对病原菌的致病性以及耐药性等具有重要调控作用.本实验以溶藻弧菌 EPGS 为研究对象,对其组氨酸激酶 BaeS 结构域及氨基酸组成进行了比对分析,并通过无标记基因缺失手段构建溶藻弧菌  $\Delta baeS$  缺失株.比较野生株 (WT) 和突变株  $\Delta baeS$  的生长曲线、运动性、生物被膜、胞外蛋白酶、环境应激以及抗生素敏感性等指标来研究 BaeS 的功能.结果表明,BaeS 含有 HK\_Sensor, HAMP, DHp 和 CA 四个结构域,244 位为进行磷酸化的组氨酸位点.  $baeS$  的敲除降低了溶藻弧菌的生长以及运动能力、胞外蛋白酶、生物被膜等毒力因子的表达;同时,对克林霉素、吐温 80、SDS 等环境压力的应激能力具有重要的调控作用.

**关键词:**溶藻弧菌; 双组分系统; BaeS; 毒力

**中图分类号:**TS201.3      **文献标志码:** A

## Effects of histidine kinase Baes on virulence factors and environmental stress of *Vibrio alginolyticus*

LI Ying-yu<sup>1</sup>, HE Xiao-xian<sup>1</sup>, JIANG He-yang<sup>1</sup>, CAO Juan-juan<sup>1</sup>,  
XIAO Miao<sup>1</sup>, LU Ping<sup>1</sup>, Liu Huan<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agriculture Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** *Vibrio alginolyticus* is an important pathogen of aquatic products. The two-component system plays an important role in pathogenicity and drug resistance of pathogens. In this study, the domain and amino acid composition of the histidine kinase, BaeS, were analyzed and the  $\Delta baeS$  mutant strain was constructed by marker free gene deletion method with *Vibrio alginolyticus* EPGS as the research object. The various phenotypes, such as the growth curve, motility, biofilm formation, extracellular protease, environmental stress responses, and antibiotic sensitivity, were detected between the wild-type and  $\Delta baeS$  mutant strain. The results showed that BaeS contains HK\_Sensor, HAMP, DHp and CA domains, with the histidine site (244) for phosphorylation. The knockout of  $baeS$  reduced the growth, motility, ex-

\* 收稿日期:2021-09-10

基金项目:国家自然科学基金项目(32070129); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-121); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201937); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-24)

作者简介:李莹玉(1997—),女,陕西铜川人,在读硕士研究生,研究方向:微生物学

通讯作者:刘欢(1983—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:微生物学, liuhuan@sust.edu.cn

tracellular protease production, and biofilm formation of *Vibrio alginolyticus*. Besides, BaeS played an important role in the clindamycin, tween 80, and SDS stress responses regulation in *Vibrio alginolyticus*.

**Key words:** *Vibrio alginolyticus*; two-component system; BaeS; virulence

## 0 引言

溶藻弧菌(*Vibrio alginolyticus*)是海水环境中一种常见的条件致病菌. 该菌为兼性厌氧菌, 具有进行液体条件下游动的极生鞭毛和固体表面爬动的周生鞭毛系统, 无芽孢和荚膜, 最适生长温度为 17℃~35℃. 溶藻弧菌也是一种重要的食源性病原菌, 主要分布在海洋、湖泊、河口和入海口等水体环境中, 由溶藻弧菌引起的鱼体发病症状主要表现为出血症, 呈现为受感染的鱼体行动变得迟缓, 进食次数减少, 皮肤暗淡无光, 鱼鳞开始掉落, 鱼体表面发生溃疡甚至出血, 同时鱼体内部的腹膜、肝脏、鱼鳃以及肠壁毛细管出现充血现象. 溶藻弧菌容易引起浅表伤口和耳部感染(中耳炎和外耳炎), 如果人食用了被溶藻弧菌污染的海产品, 会引起食物中毒、腹泻和肠胃炎等症状<sup>[1-3]</sup>. 为应对快速变化的环境, 溶藻弧菌体内进化出了多种感染机制, 包括菌落相变、生物被膜和群体感应等<sup>[4-6]</sup>. 这些机制通过细菌体内复杂的基因调控网络实现, 而基因表达的调控包括表达过程的所有阶段, 即转录、转录后、翻译以及翻译后修饰<sup>[7,8]</sup>.

双组分系统(Two-component systems, TCS)是一种常见的细菌信号转导通讯模式, 它们在生物体内感知和传递各种不同的输入信号, 对细胞外和细胞内的环境变化进行适应性反应. 在原核生物中, 双组分系统通常是由一个膜结合传感器组氨酸激酶(Histidine kinase sensor, HK)和一个 DNA 结合响应调控元件(Response regulator, RR)组成. 当传感器激酶感知胞外信号后会发生自磷酸化, 随后磷酸基团会转移至响应调控元件, 使其由“非活性”转变为“活性”状态, 激活后的响应调控元件通过与靶标 DNA 的结合影响其转录而实现对不同细胞功能的调控<sup>[9,10]</sup>. TCS 广泛参与调控细菌的各种生理功能, 包括细胞生长繁殖、致病性、毒力因子表达、环境应激、营养获取和代谢以及抗生素耐药性等<sup>[11-15]</sup>. 细菌 HK 作为关键信号转导系统 TCS 的组分, 已成为新型抑菌剂的潜在靶标而备受关注<sup>[16]</sup>. 在大肠杆菌中, BaeSR 是五大细胞压力应激系统(BaeSR, CpxAR, RscBC, Psp 和  $\sigma^E$ )之一, 由组氨酸激酶 BaeS 和响应元件 BaeR 组成, 参

与多重耐药性、趋化性、鞭毛合成、六型分泌系统合成、渗透压、缺铁应激等多种生理功能的调控<sup>[17-20]</sup>. 而关于 BaeSR 在溶藻弧菌中的作用尚未见报道. 本文对溶藻弧菌组氨酸激酶 BaeS 进行序列分析以及突变株的构建, 通过对毒力因子表达以及不同环境压力下的生长分析, 初步明确了 BaeS 对溶藻弧菌毒力、抗生素耐受性以及温度、SDS、吐温等不同环境应激的调控作用, 为进一步研究 BaeSR 对溶藻弧菌生理功能的调控机制以及新型抑菌剂的开发奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验菌株、培养基及试剂

#### 1.1.1 实验菌株

溶藻弧菌 EPGS(WT), 质粒 pDM4, 大肠杆菌 DH5 $\alpha$ , DH5 $\alpha$   $\lambda$ pir, SM10  $\lambda$ pir 均为实验室保存; pDM19-T 载体购于宝日医生物技术(北京)有限公司.

#### 1.1.2 培养基及试剂

LB 培养基: 1%(w/v) NaCl, 1%(w/v) 胰蛋白胨, 0.5%(w/v) 酵母提取物.

LBS 培养基: 3%(w/v) NaCl, 1%(w/v) 胰蛋白胨, 0.5%(w/v) 酵母提取物.

固体培养基则添加 1.5%(w/v) 琼脂, 溶藻弧菌在培养过程中添加氨苄青霉素(Ampicillin, Amp) 100  $\mu$ g/mL, 大肠杆菌则根据质粒特性添加对应的抗生素.

### 1.2 主要仪器与设备

Micro 17 型低温高速离心机, 芬兰赛默飞世尔科技有限公司; 移液器, 德国 Eppendorf 公司; WH-3 型涡旋混合仪, 上海沪西分析仪器厂有限公司; DSX-280B 型手提式压力蒸汽灭菌锅, 上海申安医疗器械厂; DK-98 II 型核酸定量仪, 美国 Quawell; Agilent 2100 型生物电泳图像分析系统, 美国安捷伦; Varioskan Flash 型酶标仪, 芬兰赛默飞世尔科技有限公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 菌株生长条件

溶藻弧菌在 LBS 培养基 30℃ 下培养, 大肠杆



菌在 LB 培养基 37 °C 下培养,固体静置,液体则在 200 rpm 下震荡培养。

### 1.3.2 氨基酸序列比对及结构域分析

将 BaeS 氨基酸序列提交至 Interpro(<http://www.ebi.ac.uk/interpro/>)进行其保守结构域的分析,同时利用 Genedoc 软件对不同细菌的 BaeS 氨基酸序列进行比对分析。

### 1.3.3 $\Delta baeS$ 突变株的构建

根据 NCBI 数据库中已公布的溶藻弧菌 EPGS 全基因组序列,以 *baeS* 基因为模板,设计上游同源臂引物对 *baeSup*-F/R 和下游同源臂引物对 *baeSdown*-F/R,由北京擎科生物科技有限公司合成。利用 Overlap PCR 构建  $\Delta baeS$  片段后与 pDM4 进行连接重组,并依次转化大肠杆菌 DH5 $\alpha$   $\lambda$ pir 和 SM10  $\lambda$ pir,挑取阳性克隆株并进行菌落 PCR 验证,对重组克隆株进行保种。将溶藻弧菌 WT 与含有 pDM4- $\Delta baeS$  质粒的大肠杆菌 SM10  $\lambda$ pir 供体菌分别于 30 °C 和 37 °C 摇床活化培养后,接种至对应的新鲜液体培养基中,培养至 OD<sub>600</sub> 为 0.8 左右,进行接合实验,通过两轮同源重组交换,筛选得到  $\Delta baeS$  突变株。

### 1.3.4 生长曲线的测定

将活化好的溶藻弧菌野生株 WT 和突变株  $\Delta baeS$  菌液浓度统一至 OD<sub>600</sub> = 1.0,按 1% 接种量分别将野生株 WT 和突变株  $\Delta baeS$  接种到 50 mL LBS 液体培养基中,同时添加 100  $\mu$ g/mL Amp,30 °C、200 rpm 培养,每小时取样测定 OD<sub>600</sub>,连续取 12 h,绘制生长曲线,至少做三次独立重复实验。

### 1.3.5 运动性的测定

对于运动性的测定参考邓益琴等<sup>[21]</sup>的方法:将活化的菌液浓度调整至 OD<sub>600</sub> = 1.0,分别取 2  $\mu$ L 菌液,垂直悬空滴加到含有 0.3% (软平板)和 1.5% (硬平板)琼脂粉的 LBS 平板上,待菌液晾干后放于 30 °C 恒温培养箱,硬平板倒置培养 12 h,软平板正置培养 9 h,取出拍照。

### 1.3.6 生物被膜的测定

采用结晶紫染色法测定生物被膜的形成<sup>[22]</sup>,将活化后的菌液浓度稀释至相同值(OD<sub>600</sub> = 1.0),用移液枪吸取 30  $\mu$ L 菌液滴加到含有 10 mL LBS 培养基的血清瓶中,放于 30 °C 恒温培养箱,静置培养 24 h,不可摇晃。轻轻地取出血清瓶,在每个血清瓶中滴入 2% (w/v) 结晶紫溶液,静置 5 min 后倒出培养液,并用纯净水缓慢地冲洗血清瓶直至流出的水呈无色状态,将血清瓶放置 60 °C 干燥箱烘干,拍照保存;之后向每个血清瓶中加入 1 mL

33% (v/v) 冰乙酸溶解染色的生物被膜,在 570 nm 处测定其吸光值。每个菌株至少进行三个独立重复实验。

### 1.3.7 胞外蛋白酶活性测定

首先对溶藻弧菌胞外蛋白酶的活性进行定量检测,将活化后的菌液浓度统一至 OD<sub>600</sub> = 1.0,用移液枪各吸取 1.5 mL 菌液于 EP 管中,4 °C、5 000 rpm 离心 10 min,取 1 mL 上清液于血清瓶,再加入 1 mL PBS(pH 7.2)和 0.05 g 天蓝皮粉(HPA),摇匀后于 37 °C 摇床 200 rpm 培养 2 h,离心后对上清液进行 600 nm 处吸光度的测定。同时采用含 1% (w/v) 脱脂奶粉的 LBS 平板定性测定胞外蛋白酶活性,将活化后的菌液浓度统一至 OD<sub>600</sub> = 1.0,分别吸取 2  $\mu$ L 菌液滴加到 1% (w/v) 脱脂奶粉的 LBS 平板上,待菌液晾干后,倒置于 30 °C 培养 24 h,拍照观察透明圈大小。

### 1.3.8 对不同抗生素抗性实验

将过夜培养的 WT 和突变株  $\Delta baeS$  菌液浓度调整为 OD<sub>600</sub> = 1.0,用新鲜的 LBS 培养基对菌液梯度稀释(1、10<sup>-1</sup>、10<sup>-2</sup>、10<sup>-3</sup>、10<sup>-4</sup>),分别吸取 2  $\mu$ L 菌液平行 3 次滴定到各含有 25  $\mu$ g/mL 四种抗生素(氯霉素、链霉素、克林霉素和卡那霉素)的 LBS 固体培养基上,待菌液晾干后,于 30 °C 倒置培养 24 h,观察菌落形态并拍照。

### 1.3.9 环境应激能力实验

检测溶藻弧菌 WT 和突变株  $\Delta baeS$  在不同环境下的生存能力,即在 LBS 固体培养基中添加不同物质形成不同的环境压力,包括不同 NaCl 含量:3%、5%、10% NaCl (v/v);不同 SDS 含量:0.5%、1%、3% (w/v);不同吐温 80 含量:0.5%、1%、3% (w/v)。步骤如下:将过夜培养的 WT 和突变株  $\Delta baeS$  菌液浓度调整为 OD<sub>600</sub> = 1.0,用新鲜的 LBS 培养基对菌液梯度稀释(1、10<sup>-1</sup>、10<sup>-2</sup>、10<sup>-3</sup>、10<sup>-4</sup>),分别吸取 2  $\mu$ L 菌液平行 3 次滴定到 LBS 固体培养基上,30 °C 倒置培养,观察菌落生长情况,同时进行拍照。

### 1.3.10 数据处理与分析

所有实验重复至少 3 次,每次实验设置 3 个平行;使用 Origin9.1 软件作图,显著性水平为 5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 *baeS* 序列分析

TCS 通常由两个元件组成,即感知外界信号的受体蛋白(组氨酸激酶)和将信号转化为不同生理生化过程的响应蛋白,通常这两个蛋白由相邻近

的基因编码. 图 1(a)为 *baeS* 基因(*orf04422*)在溶藻弧菌 EPGS 基因组中的位置, 共由 1 371 bp 碱基组成. 位于其上游的 *orf04421* 基因(666 bp)编码响应调控元件, 即 TCS 中的 RR; 其上游的 *orf04420* 基因(711 bp)编码甘油磷酸二酯酶; 位于 *baeS* 基因下游的 *orf04423* 基因(2 097 bp)则编码 TonB 依赖型的铁载体受体蛋白. 可见, 在溶藻弧菌中作为受体蛋白的 BaeS 及其响应元件是由两个相邻的基因编码的.

不同的组氨酸激酶所含有的结构域差异较大, 但是通常都含有以下三个结构域, 即感应区域(HK\_Sensor), 二聚化和组氨酸磷酸转移酶结构域(dimerization and histidine phosphotrasfer domain, DHp), 以及 ATP 结合和催化结构域(catalysis and ATP-binding domain, CA). 此外, 还含有如 HAMP(在 histidine kinases, adenylyl cyclases, methyl-accepting proteins, phosphatases 中存在的结构域), PAS, GAF 等信号转导结构域<sup>[23]</sup>.

利用 Interpro 在线分析了溶藻弧菌 BaeS 蛋白的结构域组成和细胞定位, 结果如图 1(b)和(c)所示. 溶藻弧菌 BaeS 除了含有 HK\_Sensor, DHp 和 CA 三个基本结构域外, 还含有 HAMP 结构域. 其中, 244 位为保守的组氨酸位点(H), 在激酶状态下 HK 将 ATP 中的磷酸基团转移至该组氨酸位点, 之后再转移至 RR 中的天冬氨酸位点, 从而改变 RR 的转录, 酶解或调控活性. 通过对其结构域细胞定位分析发现, HK\_sensor 区域主要位于细胞周质空间, 其两侧为两个跨膜区, HAMP、DHp 以及 CA 区则位于细胞质中. 此外, 对不同细菌中 BaeS 氨基酸序列进行了比对分析, 结果如图 1(d)所示, BaeS 在三个弧菌中保守性较高, 溶藻弧菌(WP\_005374264.1)与副溶血弧菌(WP\_005459362.1)和哈氏弧菌(KIP66134.1) BaeS 氨基酸序列的同源性分别达到 82.45% 和 78.56%; 与大肠杆菌(CAD6009838.1)和福氏志贺氏菌(AIL41268.1) BaeS 氨基酸序列同源性分别为 27.80% 和 28.16%, 其中 DHp 结构域氨基酸组成较为保守, 如组氨酸位点.

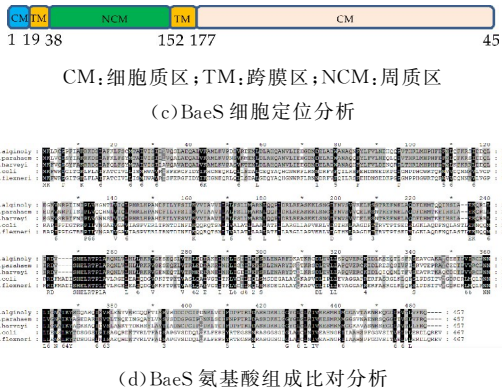
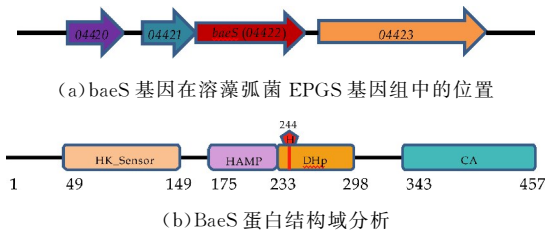
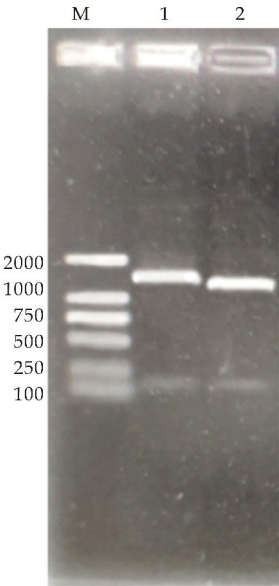


图 1 BaeS 基因组定位以及生物信息学分析

2.2  $\Delta baeS$  缺失株的筛选鉴定

通过 Overlap PCR 获得缺失第 4-279 位碱基的片段, 与自杀质粒 pDM4 进行重组后接合至溶藻弧菌野生型菌株中, 对两次同源重组后的菌液进行 PCR 扩增, 并以野生型菌株作为对照, 结果如图 2 所示. 由图可知, 2 号泳道的  $\Delta baeS$  突变株较 1 号泳道的野生株片段少约 270 bp. 为进一步确定敲除片段是否正确, 对  $\Delta baeS$  缺失株进行基因组提取, 并利用引物进行基因测序, 结果发现  $\Delta baeS$  突变株第 4-279 位碱基缺失, 表明  $\Delta baeS$  突变株成功构建.



M: DNA marker 2000; 1: WT; 2:  $\Delta baeS$

图 2  $\Delta baeS$  突变株 PCR 验证

2.3 BaeS 对溶藻弧菌生长的影响

通过测定溶藻弧菌野生株 WT 和突变株  $\Delta baeS$  在 LBS 培养基中的吸光度, 研究 BaeS 对溶藻弧菌生长的影响, 结果如图 3 所示. 由图可知, 溶藻弧菌在 LBS 丰富培养基中生长迅速, 经过 1 h 的短暂适应期后便进入对数生长期, 11 h 后逐渐进入稳定期. 相比于溶藻弧菌野生株,  $\Delta baeS$  突变株虽然也能快速

适应 LBS 培养基,但在对数期和稳定期其生长受到明显限制,菌体生长速度放缓,培养至 12 h 后菌液的吸光度仅为 0.7 左右,而野生株可达 1.0 左右.可见,BaeS 对于溶藻弧菌在 LBS 丰富培养基中的生长具有一定的正调控作用.

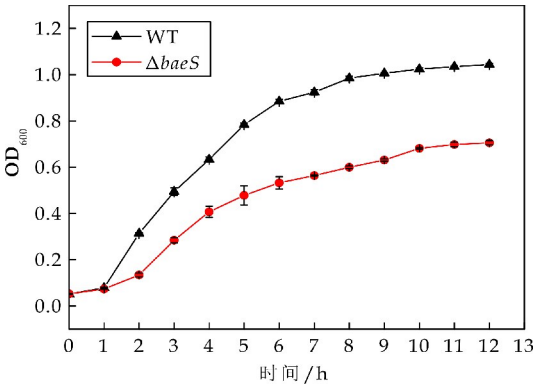


图 3 溶藻弧菌野生株 WT 和  $\Delta baeS$  突变株在 LBS 中的生长情况

2.4 BaeS 对溶藻弧菌运动性的影响

溶藻弧菌野生株 WT 和突变株  $\Delta baeS$  运动性检测结果如图 4 所示.野生株具有较强的游动和爬动能力,培养一定时间后可在平板上形成一定运动距离的菌落;而  $\Delta baeS$  在软平板和硬平板上的运动能力均明显降低,基本丧失了爬动能力.即 BaeS 对溶藻弧菌的游动和爬动能力均具有一定的促进作用.

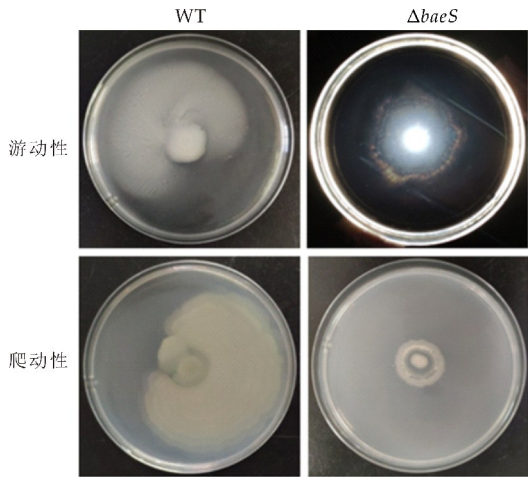
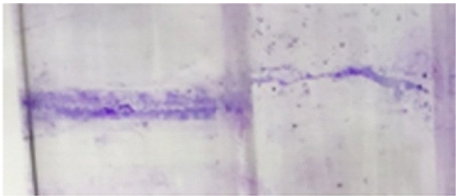


图 4 WT 和  $\Delta baeS$  突变株运动性测定

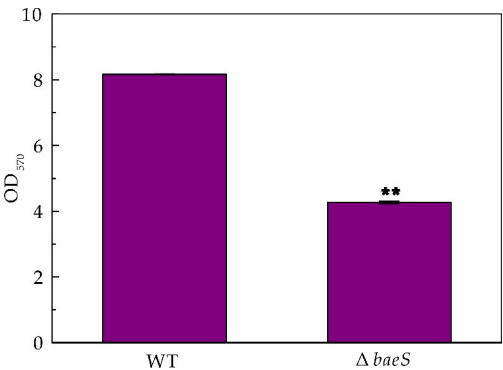
2.5 BaeS 对溶藻弧菌生物被膜形成的作用

首先通过结晶紫染色法观察生物被膜的产生情况,如图 5(a)所示.溶藻弧菌野生株可在试管壁上形成大量的生物被膜,突变株  $\Delta baeS$  生物被膜形成量明显较野生株减少;之后用冰乙酸对生物被膜进行充分溶解,在 570 nm 处测定吸光值,结果如图 5(b)所示,突变株  $\Delta baeS$  生物被膜形成量较野生株减少.可见,BaeS 参与溶藻弧菌生物被膜形

成的调控过程.



WT  $\Delta baeS$   
(a) 结晶紫染色法测定生物被膜

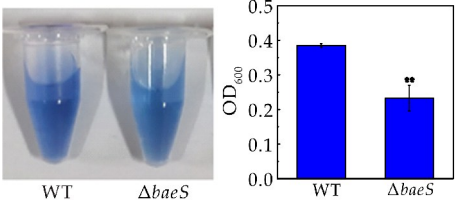


(b) 核酸定量仪测定 OD<sub>570</sub> 处吸光值

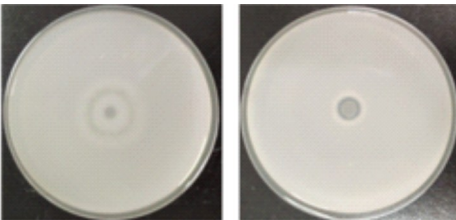
图 5 WT 和  $\Delta baeS$  突变株生物被膜的形成

2.6 BaeS 对溶藻弧菌胞外蛋白酶活性的调控作用

碱性丝氨酸蛋白酶 Asp 是溶藻弧菌主要的毒力因子.通过 HPA 定量测定了野生株 WT 和突变株  $\Delta baeS$  胞外蛋白酶的活性,结果如图 6(a)所示.野生株能够产生大量的 Asp,而  $\Delta baeS$  基因缺失后,溶藻弧菌所分泌的 Asp 较野生株显著降低 ( $p \leq 0.05$ ).此外,利用脱脂牛奶平板定性分析了酪蛋白酶产量的变化,结果发现突变株  $\Delta baeS$  菌落直径虽变小,但是其仍可形成与野生株基本相同的透明圈,如图 6(b)所示.可见,BaeS 促进溶藻弧菌 Asp 的表达,而对于酪蛋白酶的合成影响不大.



(a) 碱性丝氨酸蛋白酶活性测定



(b) 酪蛋白酶活性测定

图 6 不同菌株胞外蛋白酶活性测定



2.7 BaeS 对溶藻弧菌不同抗生素抗性的影响

选取四种抗生素氯霉素,链霉素,克林霉素和卡那霉素测试溶藻弧菌野生株 WT 和  $\Delta baeS$  突变株对抗生素的敏感性,结果如图 7 所示.野生株和  $\Delta baeS$  突变株对氯霉素均具有高度的敏感性,在含有 25  $\mu\text{g/mL}$  氯霉素平板上培养后,均未见任何生长.相比野生株而言, $\Delta baeS$  突变株对其他三种抗生素(链霉素,克林霉素和卡那霉素)也表现出不同程度的敏感性;其中对克林霉素最敏感(图 7).由此可见,BaeS 参与了溶藻弧菌耐受克林霉素的作用过程.TCS 广泛参与细菌抗生素耐受性的调控,可通过细胞表面修饰,减少药物流入或增加药物流出,上调抗生素降解酶的表达,或者通过形成生物被膜等其他耐药形态来提高细菌对抗生素的耐受性<sup>[24]</sup>.在大肠杆菌中,BaeSR 通过上调 MDR 药物外排泵实现对新生霉素的耐药性<sup>[25]</sup>.副溶血弧菌 VbrKR 则通过激活  $\beta$ -内酰胺酶基因的表达实现对  $\beta$ -内酰胺类抗生素的耐受性<sup>[26]</sup>.溶藻弧菌 BaeSR 对克林霉素的耐受性的调控机制则需进一步深入研究.

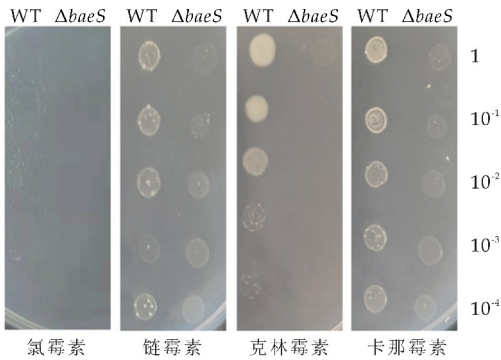


图 7 溶藻弧菌对不同抗生素耐受性的分析

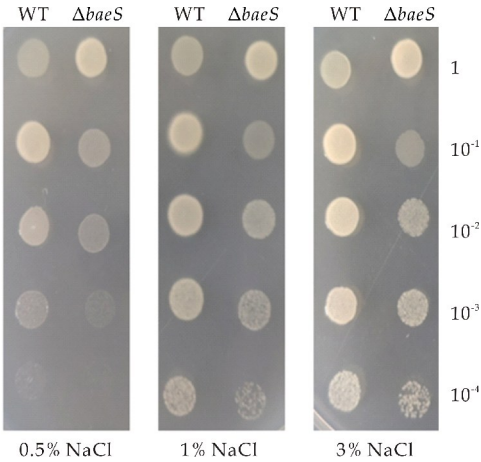
2.8 BaeS 对溶藻弧菌不同环境应激能力的影响

TCS 在细菌中普遍存在,对维持体内平衡至关重要,使细菌能够感知环境的变化并做出相应的反应.首先检测了野生株 WT 和  $\Delta baeS$  突变株在不同盐浓度下的生长情况,结果如图 8(a)所示.WT 在 0.5%、1.0%和 3.0%(w/v)NaCl 的平板上生长良好,但随着盐浓度的降低,在相同稀释度下的生长有所降低. $\Delta baeS$  突变株在 3 个不同盐度下均能生长,但随着盐度的降低其菌落生长有所减弱;在相同盐度下, $\Delta baeS$  突变株的菌落生长较野生型有所减弱,在稀释度为  $10^{-4}$  时,在 1.0%和 3.0%(w/v)NaCl 的平板上  $\Delta baeS$  突变株所形成的菌落较 WT 略显稀疏,而在 0.5%(w/v)NaCl 平

板上 WT 仍可生长,而  $\Delta baeS$  突变株已无肉眼可见的菌落形成,这可能是由于 BaeS 对溶藻弧菌生长影响所引起的.可见,溶藻弧菌作为一种嗜盐菌,其生长随着盐度的降低而受到一定限制,而 BaeS 对溶藻弧菌在低盐条件下的适应并无明显的调控作用.

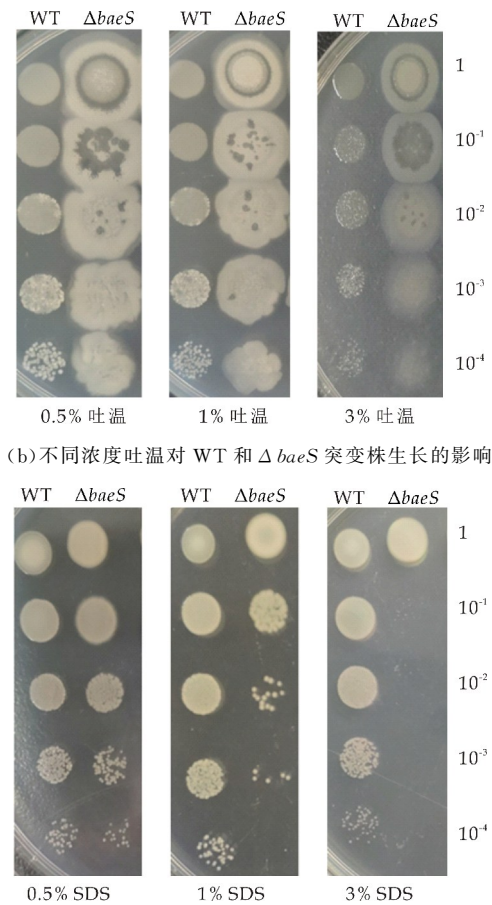
之后考察了不同浓度吐温对溶藻弧菌野生株 WT 和  $\Delta baeS$  突变株生长的影响,结果如图 8(b)所示.由图可以看到,WT 在添加了吐温的平板上可以生长,随着吐温浓度的增加,生长受到一定的抑制,在添加 3%吐温平板上 WT 所形成的菌落较低浓度下更为疏松.而  $\Delta baeS$  突变株的生长也随着吐温浓度的增加而有所减弱,但相较于相同水平下的 WT 而言, $\Delta baeS$  突变株对吐温具有较强的耐受性,在相同培养条件下所形成的菌落直径明显增大.可见,BaeS 在溶藻弧菌响应外界吐温压力的过程中具有重要的调控作用.

在添加了不同浓度 SDS 平板上,WT 均能较好地生长,且 SDS 浓度的增加对其生长的影响不显著.而  $\Delta baeS$  突变株在 0.5%SDS 平板上生长与 WT 基本一致,但在 1%和 3%SDS 平板上其生长受到明显的抑制,尤其在 3%SDS 平板上, $\Delta baeS$  突变株仅在未稀释时形成菌落,稀释 10 倍后便未有肉眼可见的菌落形成,见图 8(c)所示.可见,BaeS 在溶藻弧菌响应 SDS 的生理过程中扮演着至关重要的角色.在金黄色葡萄球菌 Newman 中,SDS 可以直接作用于 SaeSR 双组份系统中组氨酸激酶 SaeS,影响其激酶/磷酸酶活性,改变下游基因的表达,从而降低金黄色葡萄球菌对 SDS 的耐受<sup>[27]</sup>.下一步可以深入研究 SDS 是否也能直接作用于 BaeS 影响其激酶/磷酸酶活性,从而调控溶藻弧菌在 SDS 压力下的响应活性.



(a) 不同盐浓度对 WT 和  $\Delta baeS$  突变株生长的影响





(b)不同浓度吐温对 WT 和  $\Delta baeS$  突变株生长的影响

(c)不同浓度 SDS 对 WT 和  $\Delta baeS$  突变株生长的影响

图 8 WT 和  $\Delta baeS$  突变株在不同环境压力下的生长情况

3 结论

(1) 成功构建了无标记基因缺失突变株  $\Delta baeS$ 。BaeS 含有 HK\_Sensor, HAMP, DHp 和 CA 四个结构域, 244 位为进行磷酸化的组氨酸位点, 此外, 还含有两个 TM 结构域。溶藻弧菌 BaeS 氨基酸组成与副溶血弧菌和哈氏弧菌具有较高的相似度。

(2) BaeS 对溶藻弧菌的生长和不同毒力因子, 包括运动性、碱性丝氨酸蛋白酶、生物被膜等具有正向调控作用。

(3) BaeS 对溶藻弧菌克林霉素耐受性以及对于吐温、SDS 等环境变化的应激能力具有重要的调控作用。

参考文献

[1] Kriem M R, Banni B, El Bouchtaoui H, et al. Prevalence of *Vibrio* spp. in raw shrimps (*Parapenaeus longirostris*) and performance of a chromogenic medium for the isolation of

*Vibrio* strains[J]. Letters in Applied Microbiology, 2015, 61(3):224-230.

[2] Citil B E, Derin S, Sankur F, et al. *Vibrio alginolyticus* associated chronic myringitis acquired in mediterranean waters of Turkey[J]. Case Reports in Infectious Diseases, 2015, 61(3):187-212.

[3] 郑天伦, 王国良, 黄家庆, 等. 养殖大黄鱼溃疡病的病原菌及其防治药物[J]. 浙江大学学报(理学版), 2006, 33(5): 573-577.

[4] Chang C, Jin X, Chaoqun H. Phenotypic and genetic differences between opaque and translucent colonies of *Vibrio alginolyticus*[J]. Biofouling, 2009, 25(6):525-531.

[5] Solano C, Echeverez M, Lasa I. Biofilm dispersion and quorum sensing[J]. Current Opinion in Microbiology, 2014, 18:96-104.

[6] Kim S Y, Lee S E, Kim Y R, et al. Regulation of *vibrio vulnificus* virulence by the LuxS quorum-sensing system [J]. Molecular Microbiology, 2003, 48(6):1 647-1 664.

[7] Alonso C R. Post-transcriptional gene regulation via RNA control [J]. Briefings in Functional Genomics, 2013, 12 (1):1-2.

[8] Wang Z, Sun X, Zhao Y, et al. Evolution of gene regulation during transcription and translation[J]. Genome Biology and Evolution, 2015, 7(4):1 155-1 167.

[9] Skerker J M, Prasol M S, Perchuk B S, et al. Two-component signal transduction pathways regulating growth and cell cycle progression in a bacterium: A system-level analysis[J]. PLoS Biology, 2005, 3(10):1 770-1 788.

[10] Stock A M, Robinson V L, Goudreau P N. Two-component signal transduction[J]. Annual Review of Biochemistry, 2000, 69:183-215.

[11] Dubrac S, Bisicchia P, Devine K M, et al. A matter of life and death: Cell wall homeostasis and the WalKR (YycG) essential signal transduction pathway[J]. Molecular Microbiology, 2008, 70(6):1 307-1 322.

[12] Schwan W R, Lee J L, Lenard F A, et al. Osmolarity and pH growth conditions regulate fim gene transcription and type 1 pilus expression in uropathogenic *Escherichia coli* [J]. Infection and Immunity, 2002, 70(3):1 391-1 402.

[13] Hughes D T, Clarke M B, Yamamoto K, et al. The QseC adrenergic signaling cascade in enterohemorrhagic *E. coli* (EHEC)[J]. PLoS Pathogens, 2009, 5(8):e1 000 553.

[14] Li B, Li N, Wang F, et al. Structural insight of a concentration-dependent mechanism by which YdiV inhibits *Escherichia coli* flagellum biogenesis and motility[J]. Nucleic Acids Research, 2012, 40(21):11 073-11 085.

[15] De Lay N, Gottesman S. A complex network of small non-coding RNAs regulate motility in *Escherichia coli* [J]. Molecular Microbiology, 2012, 86(3):524-538.

[16] Bem A E, Velikova N, Pellicer M T, et al. Bacterial histidine kinases as novel antibacterial drug targets[J]. ACS Chemical Biology, 2015, 10(1):213-224.

[17] Raffa R G,Raivio T L. A third envelope stress signal transduction pathway in *Escherichia coli*[J]. *Molecular Microbiology*,2002,45(6):1 599-1 611.

[18] Nishino K,Honda T,Yamaguchi A. Genome-wide analyses of *Escherichia coli* gene expression responsive to the BaeSR two-component regulatory system[J]. *Journal of Bacteriology*,2005,187(5):1 763-1 772.

[19] Choudhary K S,Kleinmanns J A,Decker K,et al. Elucidation of regulatory modes for five two-component systems in *Escherichia coli* reveals novel relationships[J]. *mSystems*,2020,5(6):e0 098 020.

[20] Hu L,Wang C,Lu W,et al. BaeSR activates type VI secretion system expression in porcine extra-intestinal pathogenic *Escherichia coli* to enhance bacterial resistance to zinc stress[J]. *Microbial Pathogenesis*, 2020, 147:104357.

[21] 邓益琴,赵 哲,刘松林,等. 不同碳源对溶藻弧菌黏附相关表型的影响初探及 Hfq 对其的调控[J]. *海洋科学*, 2016,40(11):99-107.

[22] Kumar A,Mallik D,Pal S,et al. *Escherichia coli* O8-antigen enhances biofilm formation under agitated conditions [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2015, 362 (15): 112-120.

[23] Khorchid A,Ikura M. Bacterial histidine kinase as signal sensor and transducer[J]. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*,2006,38(3):307-312.

[24] Bhagirath A Y,Li Y,Patidar R,et al. Two component regulatory systems and antibiotic resistance in Gram-negative pathogens[J]. *International Journal of Molecular Sciences*,2019,20(7):1 781-1 811.

[25] Baranova N,Nikaido H. The baeSR two-component regulatory system activates transcription of the yegMNOB (mdtABCD) transporter gene cluster in *Escherichia coli* and increases its resistance to novobiocin and deoxycholate[J]. *Journal of Bacteriology*, 2002, 184 (15): 4 168-4 176.

[26] Li L,Wang Q,Zhang H,et al. Sensor histidine kinase is a beta-lactam receptor and induces resistance to beta-lactam antibiotics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,2016,113 (6):1 648-1 653.

[27] Makgotlho P E,Marincola G,Schäfer D,et al. SDS interferes with SaeS signaling of *Staphylococcus aureus* independently of SaePQ[J]. *PLoS One*,2013,8(8):e71 644.

【责任编辑:蒋亚儒】

❦  
(上接第 30 页)

[18] Cw A,Mc B,Mh A,et al. Okara nanocellulose fabricated using combined chemical and mechanical treatments: Structure and properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*,2021,335:116 231.

[19] Tang Z,Li W,Lin X,et al. TEMPO-oxidized cellulose with high degree of oxidation[J]. *Polymers*,2017,9(9): 421.

[20] Lasseguette E,Roux D,Nishiyama Y. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp[J]. *Cellulose*,2008,15(3):425-433.

[21] Qing Y,Sabo R,Wu Y,et al. Self-assembled optically transparent cellulose nanofibril films:Effect of nanofibril morphology and drying procedure[J]. *Cellulose*,2015,22 (2):1 091-1 102.

[22] Luo J,Zhang M. A promising transparent and UV-shielding composite film prepared by aramid nanofibers and nanofibrillated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 203, 110-118.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0065-07

# 独活中蛇床子素的提取工艺研究

孔 阳<sup>1</sup>, 闫 辉<sup>1</sup>, 许 江<sup>2</sup>, 马 超<sup>2</sup>, 王丽红<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 安康市振兴实业有限公司, 陕西 安康 725000)

**摘 要:**为探索和优化独活中蛇床子素的提取和纯化工艺,采用响应面法优化了蛇床子素提取工艺,又考察了大孔吸附树脂分离纯化工艺.结果表明,蛇床子素最优工艺条件为 60%乙醇提取、料液比 1:10、提取温度 65℃、提取时间 58 min,该条件下独活中蛇床子素的得率达到 1.754%.筛选出最适合分离蛇床子素的树脂为 LSA-21 型,最佳分离纯化条件为上样浓度 2 mg/mL、上样体积 3 BV、上样流速 2.5 mL/min、洗脱流速 2.5 mL/min、洗脱体积 14 BV,此时提取液中蛇床子素含量可由 2.51%提高到 28.76%.该方法提取分离纯化工艺简洁,有机溶剂很少,较适合工业化推广.

**关键词:**独活; 蛇床子素; 响应面分析法; 大孔吸附树脂

**中图分类号:**R28                      **文献标志码:**A

## Study on the extraction technology of Osthole from *Angelica pubescens Maxim. f. biserrata* Shan et Yuan

KONG Yang<sup>1</sup>, YAN Hui<sup>1</sup>, XU Jiang<sup>2</sup>, MA Chao<sup>2</sup>, WANG Li-hong<sup>1</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Ankang Zhenxing Industrial Co., Ltd., Ankang 725000, China)

**Abstract:**In order to explore and optimize the extraction and purification process of Osthole from *Angelica pubescens Maxim. f. biserrata* Shan et Yuan, the extraction process of Osthole was optimized by response surface methodology, and the separation and purification process of Osthole with macroporous adsorption resin was investigated. The results showed that the optimum extraction condition was 60% ethanol, the ratio of material to liquid was 1:10, the extraction temperature was 65℃, the extraction time was 58 min, and the yield of Osthole under this condition was 1.754%. The most suitable resin was LSA-21 for Osthole separation. The optimum conditions for separation and purification were as follows: the concentration of the extract was 2 mg/mL, the volume of the extract was 3 BV, the flow rate of the extract was 2.5 mL/min, the flow rate of the elution was 2.5 mL/min and the volume of the elution was 14 BV. The concentration of Osthole in the extract could be increased from 2.51% to 28.76%. The method has the advantages of simple extraction, separation and purification,

\* 收稿日期:2021-07-22

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018NY-043); 陕西省技术创新引导专项项目(2020QFY11-04); 陕西科技大学自然科学基金项目(2019BJ-62); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202010708058); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2019006)

作者简介:孔 阳(1980—), 山东曲阜人, 讲师, 博士, 研究方向:天然产物化学成分、功能性食品因子制备技术

few organic solvents, and is suitable for industrialization.

**Key words:** *Angelica pubescens Maxim. f. biserrata* Shan et Yuan; Osthole; response surface methodology; macroporous resin

## 0 引言

独活别名玉活、独滑、长生草等<sup>[1]</sup>,始载于《神农本草经》,列为上品<sup>[2]</sup>.独活品种繁多,我国各地及日本、韩国、朝鲜等东南亚国家有 70 余种植物当作独活使用<sup>[3]</sup>.《中华人民共和国药典》规定,独活正品为伞形科植物重齿毛当归 *Angelica pubescens Maxim. f. biserrata* Shan et Yuan 的干燥根,主产于四川、湖北、陕西、安徽等地<sup>[4]</sup>.独活的化学成分有香豆素类、挥发油类和植物甾醇等多种化合物<sup>[2-5]</sup>,在独活的香豆素类中蛇床子素含量最高<sup>[6]</sup>.现代药理研究表明,独活具有抗炎、镇静催眠、降压、抗心律失常、抗凝血、抗肿瘤等药理活性<sup>[4,7]</sup>,其中部分药理活性与独活中含大量香豆素类化合物有关<sup>[8]</sup>.

蛇床子素又名欧芹酚甲醚、甲氧基欧芹酚,化学名称为 7-甲氧基-8 异戊烯基香豆素<sup>[9]</sup>.蛇床子素具有抗骨质疏松症<sup>[9-11]</sup>、抗炎<sup>[12,13]</sup>、抗氧化<sup>[14]</sup>、抗肿瘤<sup>[15]</sup>、抗凝血<sup>[16]</sup>等药理活性.蛇床子素全合成和半合成工艺不成熟,江东新<sup>[17]</sup>以 7-羟基香豆素为起始原料探索出 2 条合成蛇床子素的路线,但合成效率低,合成难度大.

独活是陕西省安康市的道地药材,产量质量好,但是深加工水平很低,仅以原药材出售,经济效益差.《中华人民共和国药典》规定独活的主要鉴别成分为蛇床子素,其含量不低于 0.50%<sup>[4]</sup>.但是目前,关于独活中蛇床子素的提取工艺报道不多,赵美荣<sup>[18]</sup>分别用微波辅助法和纤维素酶法从独活中提取蛇床子素,最佳提取得率分别为 1.03% 和 0.926%.陈慧等<sup>[6]</sup>对独活中蛇床子素的超声辅助提取工艺进行了研究,最佳条件下得率为 0.987%.然而超声和微波很难运用于工业化生产,纤维素酶法提取杂质较多,后续分离纯化工艺复杂.

因此本文选用陕西安康镇坪县产的正品独活重齿毛当归为原料,对其提取和大孔吸附树脂分离纯化工艺作了研究,以期对中药独活的高产值综合利用提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

独活药材由陕西利康制药有限公司提供,经实验室鉴定为 *Angelica pubescens Maxim. f. biserrata* Shan et Yuan.

蛇床子素(标准品),上海麦克林生化科技有限

公司;甲醇(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;乙酸乙酯(分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;甲醇(色谱纯),天津市科密欧化学试剂厂;大孔吸附树脂(D101、AB-8、LSA-10、LSA-21、LSA-40),西安蓝晓科技新材料股份有限公司.

### 1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪,美国 Waters 2695;SHZ-III 循环水真空泵,上海知信实验仪器技术有限公司;RE52CS 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;KQ-250DE 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;BS2202S 电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;B-220 恒温水浴锅,上海亚荣生化仪器厂;UV-5100 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;TS-100C 台式恒温摇床,上海百典仪器设备有限公司;DZF-6050 真空干燥箱,上海琅环实验设备有限公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 提取分离纯化流程

独活→发汗→粉碎过筛→乙醇提取→乙酸乙酯萃取→大孔吸附树脂分离纯化→计算蛇床子素含量.

#### 1.3.2 蛇床子素含量测定

按照文献<sup>[19]</sup>的方法建立标准曲线,以蛇床子素质量浓度  $X$  为横坐标、吸光度  $Y$  为纵坐标进行线性回归,得蛇床子素线性回归方程为:

$$Y = 61.3367X + 0.25982R^2 = 0.99947 \quad (1)$$

$$\text{蛇床子素得率} \% = \frac{\text{蛇床子素质量}}{\text{样品质量}} \times 100\% \quad (2)$$

#### 1.3.3 单因素实验

(1)考察料液比对蛇床子素得率的影响

固定提取温度 60℃、提取时间 60 min、乙醇浓度 60%,按照 1.3.1 的方法,分别考察料液比为 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30 时对蛇床子素得率的影响.

(2)考察提取温度对蛇床子素得率的影响

固定料液比 1:20、提取时间 60 min、乙醇浓度 60%,按照 1.3.1 的方法,分别考察提取温度 30℃、60℃、75℃、90℃时对蛇床子素得率的影响.

(3)考察提取时间对蛇床子素得率的影响

固定料液比 1:20、提取温度 60℃、乙醇浓度 60%,按照 1.3.1 的方法,分别考察提取时间 30 min、45 min、60 min、90 min 时对蛇床子素得率的影响.

(4)考察乙醇浓度对蛇床子素得率的影响



固定料液比 1 : 20、提取时间 60 min、提取温度 60 ℃,按照 1. 3. 1 的方法,分别考察乙醇浓度 50%、60%、70%、90%时对蛇床子素得率的影响。

1. 3. 4 响应面优化实验

在单因素实验结果基础上,根据 Box-Behnken 实验设计原理,选取料液比(A)、提取时间(B)、提取温度(C)为自变量,以蛇床子素得率为响应值(Y),进行三因素三水平响应面实验,实验因素水平设计如表 1 所示。

表 1 响应面因素水平设计表

水平	因素		
	A 料液比	B 提取时间/min	C 提取温度/℃
1	1 : 10	45	65
2	1 : 15	60	75
3	1 : 20	75	85

1. 3. 5 大孔吸附树脂纯化工艺

(1)大孔吸附树脂筛选

分别称取 2 g 经过预处理的 D101、AB-8、LSA-10、LSA-21、LSA-40 于具塞锥形瓶中,分别加入 40 mL 2. 0 mg/mL 独活浸膏溶液,35 ℃下以 200 r/min 的转速振荡吸附 12 h,过滤,测定蛇床子素浓度。吸附饱和树脂经纯净水洗净后,加入 100 mL 60%乙醇,相同条件下振荡解吸 12 h,测定解吸前后溶液中蛇床子素浓度,按照下列公式<sup>[20]</sup>计算比吸附量(Q)、吸附率(E)和解吸率(D)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1)V_1}{m} \tag{3}$$

$$E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{4}$$

$$D = \frac{C_2V_2}{(C_0 - C_1)V_1} \times 100\% \tag{5}$$

式(3)~(5)中:C<sub>0</sub>、C<sub>1</sub>为吸附前、后溶液中蛇床子素的质量浓度,mg/mL;C<sub>2</sub>为解吸液中蛇床子素的质量浓度,mg/mL;V<sub>1</sub>为独活浸膏溶液的体积,mL;V<sub>2</sub>为 60%乙醇溶液的体积,mL;m 为大孔树脂的质量,g。

(2)上样质量浓度考察

称取 3 份各 2 g 预处理过的 LSA-21 树脂于具塞锥形瓶中,分别加入 40 mL 质量浓度为 1. 0 mg/mL、2. 0 mg/mL、3. 0 mg/mL 的独活浸膏溶液,35 ℃下以 200 r/min 的转速振荡吸附 6 h,计算大孔树脂的吸附率,考察上样质量浓度对吸附率的影响。

(3)解吸液乙醇浓度考察

称取 5 份各 2 g 吸附饱和的 LSA-21 树脂于具塞锥形瓶中,分别加入 100 mL 浓度为 20%、40%、60%、80%、99. 7%乙醇溶液,35 ℃下以 200 r/min 的转速振荡解吸 6 h,计算大孔树脂的解吸率,考察乙醇浓度对解吸率的影响。

(4)泄漏曲线

称取 2. 5 g 预处理过的 LSA-21 型大孔吸附树脂,湿法装柱,将质量浓度为 2. 0 mg/mL 独活浸膏溶液分别以 7. 5 mL/min、3. 75 mL/min、2. 5 mL/min 的流速上样。分段收集流出液,测定蛇床子素含量,绘制泄漏曲线。当流出液质量浓度达到上样液质量浓度的 10%时,为大孔吸附树脂的泄漏点,当流出液质量浓度达到上样液质量浓度的 100%时,为大孔吸附树脂的饱和和吸附点<sup>[21]</sup>。

(5)洗脱曲线

根据得到的最佳流速上样吸附,吸附完成后,用纯净水冲洗树脂至表面无独活浸膏溶液,再用 60%的乙醇,分别以流速为 7. 5 mL/min、3. 75 mL/min、2. 5 mL/min 进行动态洗脱,分段收集流出液,测定蛇床子素含量,绘制洗脱曲线。

(6)纯化工艺验证

对最佳纯化工艺的实验效果进行验证,根据已经优选的最佳纯化参数对独活粗提物进行大孔树脂吸附与解吸附,进行 3 次平行试验,然后通过高效液相色谱进行纯度检测。色谱条件是固定相 C18,流动相为甲醇:水=80:20,柱温 35 ℃,流速 1 mL/min。

2 结果与讨论

2. 1 单因素实验结果分析

2. 1. 1 料液比对蛇床子素得率的影响

由图 1 可知,当料液比为 1 : 15 时得率达到最大值 1. 62%,因为料液比增大时溶剂和药材中蛇床子素浓度差逐渐增大,因此蛇床子素得率增加。但是随着料液比的继续增加,得率反而降低,这是因为其他杂质也更加容易被提取出来,从而使蛇床子素得率降低。再综合考虑经济效益,最终确定蛇床子素提取的料液比为 1 : 15。

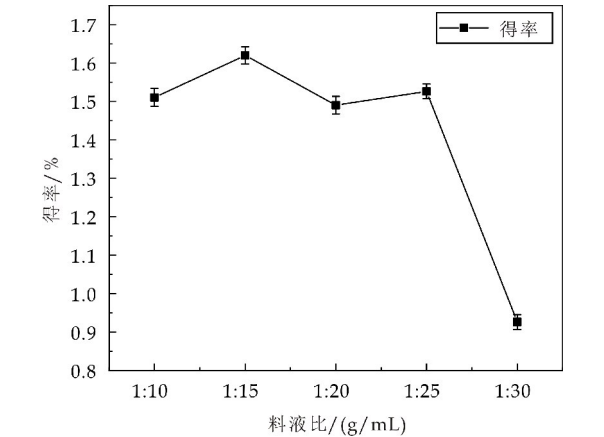


图 1 料液比对蛇床子素得率的影响

2.1.2 提取温度对蛇床子素得率的影响

由图 2 可知,随着温度的升高蛇床子素得率先增加后减小,当温度为 75 ℃时达到最大值 1.61%。随着温度的增加,分子热运动加剧,加速细胞壁破裂,增加蛇床子素扩散速度,使蛇床子素得率增加。但是当同温度大于 75 ℃时,得率逐渐降低,因为随着温度升高耐热性杂质溶出量逐渐增加,并且过高的温度会导致蛇床子素分解致使得率降低,因此确定最好的提取温度为 75 ℃。

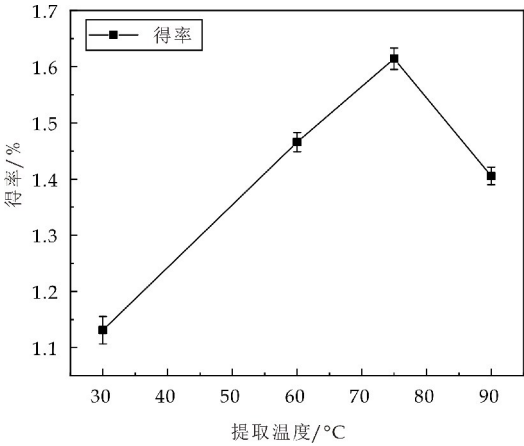


图 2 提取温度对蛇床子素得率的影响

2.1.3 提取时间对蛇床子素得率的影响

由图 3 可知,随着提取时间的增加,蛇床子素的得率显著增加,当提取时间达到 60 min 时,得率高达 1.47%,60 min 之后,蛇床子素的溶出达到平衡,继续增加提取时间对提高蛇床子素的得率无明显作用,还会因为长时间高温加热导致杂质的增加及少量蛇床子素分解破坏,从而使得率略降。再综合考虑生产效率和成本,确定最佳提取时间为 60 min。

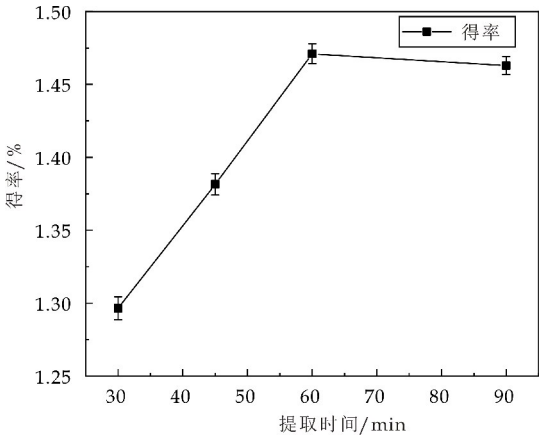


图 3 提取时间对蛇床子素得率的影响

2.1.4 乙醇浓度对蛇床子素得率的影响

由图 4 可知,随着乙醇浓度的增加,蛇床子素得率先增加后减小,浓度为 60%时得率达最大值 1.46%。随着乙醇浓度继续升高,脂溶性杂质的溶

出也随之增加,使后续的分离纯化工艺也更复杂,而蛇床子素的得率却显著降低。并且,高浓度乙醇提取会增加生产的成本,综合考虑确定最佳的乙醇浓度为 60%。

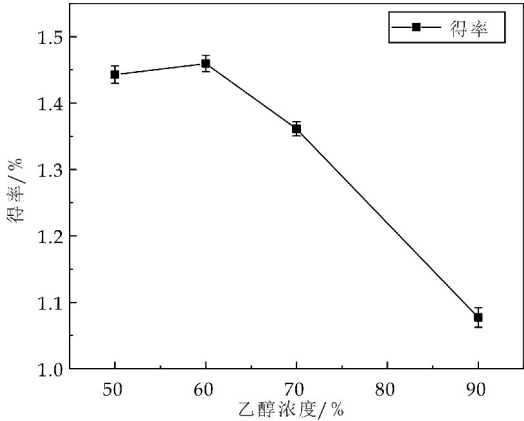


图 4 乙醇浓度对蛇床子素得率的影响

2.2 响应面结果分析

根据单因素实验结果,再采用 Box-Behnken 实验设计原理,选取料液比(A)、提取时间(B)、提取温度(C)为自变量,以蛇床子素得率为响应值(Y),进行三因素三水平响应面实验,分析方案及结果如表 2 所示。以 A、B、C 为自变量,以 Y 为响应值得二次回归方程模型为:

表 2 响应面分析方案及结果

序号	A 料液比	B 提取时间 /min	C 提取温度 /℃	得率 /%
1	1 : 10	45	75	1.5
2	1 : 20	45	75	0.86
3	1 : 10	75	75	1.14
4	1 : 20	75	75	0.57
5	1 : 10	60	65	1.71
6	1 : 20	60	65	1.08
7	1 : 10	60	85	1.31
8	1 : 20	60	85	0.74
9	1 : 15	45	65	1.41
10	1 : 15	75	65	1.4
11	1 : 15	45	85	1.09
12	1 : 15	75	85	0.75
13	1 : 15	60	75	1.5
14	1 : 15	60	75	1.13
15	1 : 15	60	75	1.37
16	1 : 15	60	75	1.43
17	1 : 15	60	75	1.39

由表 3 可知,回归模型  $P < 0.01$ ,失拟检验  $P > 0.05$ ,表明模型显著。决定系数  $R^2 = 0.9405$ ,说明该模型能够解释 94.05%的响应值变化。模型一次项中料液比(A)和提取温度(C)对蛇床子素得率的线性效应为差异高度显著  $P < 0.01$ ,提取时间(B)对蛇床子素得率的线性效应为差异显著  $P < 0.05$ ,  $F_A = 52.83$ ,  $F_B = 9.10$ ,  $F_C = 26.60$ ,即各因素对蛇床子素得率的影响程度大小为料液比(A) > 提取温度(C) > 提取时间(B)。模型二次项中  $A_2$

和  $B_2$  对蛇床子素得率的影响为差异显著  $P < 0.05$ ,  $C_2$  对蛇床子素得率的影响为不显著. 模型交互项对蛇床子素得率的影响都不显著.

表 3 响应面方差分析表

	均方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1.52	9	0.168 8	12.29	$<0.01$
A-液料比	0.726 0	1	0.726 0	52.83	0.000 2
B-时间	0.125 0	1	0.125 0	9.10	0.019 5
C-温度	0.365 5	1	0.365 5	26.60	0.001 3
AB	0.001 2	1	0.001 2	0.089 1	0.773 9
AC	0.000 9	1	0.000 9	0.065 5	0.805 4
BC	0.027 2	1	0.027 2	1.98	0.202 1
A <sup>2</sup>	0.094 1	1	0.094 1	6.85	0.034 6
B <sup>2</sup>	0.163 4	1	0.163 4	11.89	0.010 7
C <sup>2</sup>	0.000 1	1	0.000 1	0.006 2	0.939 4
残差	0.096 2	7	0.013 7		
失拟检验	0.017 9	3	0.006 0	0.3043	0.822 1
纯误差	0.078 3	4	0.019 6		
总误差	1.62	16			

图 5 为根据回归方程所作响应面图. 三个响应曲面图(5(a)、5(c)、5(e))的开口均向下,有极值,曲面较弯曲,显著性较强,等高线图中,料液比和提取时间交互作用较弱,料液比和提取温度交互作用较强,提取时间和提取温度交互作用也较强. 根据响应面法优化得到最优条件为料液比 1 : 10、提取温度 65 ℃、提取时间 58 min,预测得率 1.745 %. 以最优条件进行验证实验所得的实际得率为 1.754 %,与预测值仅相差 0.009 %,证明响应面法优化的最佳提取工艺条件合理可靠.

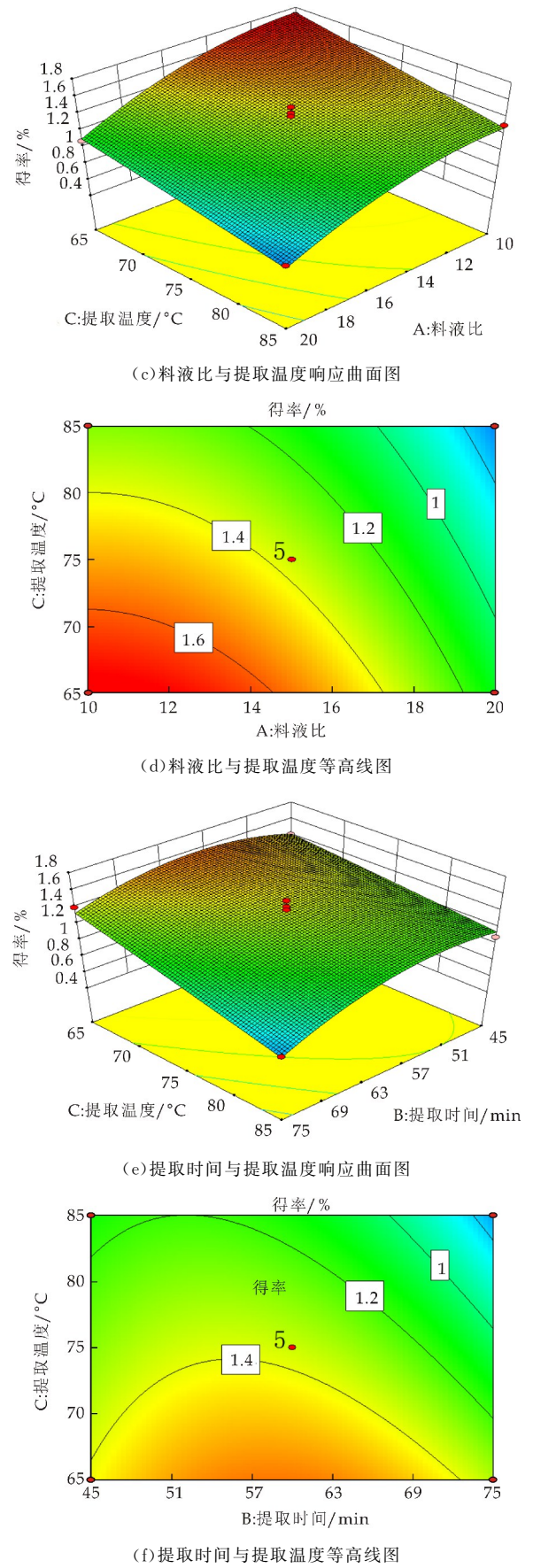
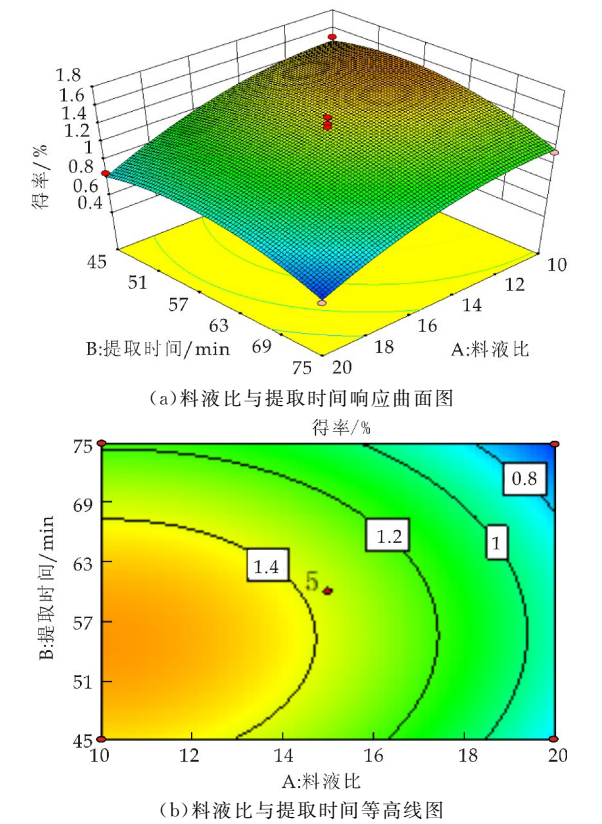


图 5 各因素交互作用响应曲面和等高线图



2.3 大孔吸附树脂分离纯化

2.3.1 树脂类型筛选结果

以吸附量和解吸率为指标,筛选最佳的纯化蛇床子的大孔树脂类型.结果由表 4 所示,LSA-21 型大孔树脂的比吸附量为 27.41 mg/g、吸附率为 99.13%,解吸率达到 91.89%,在 5 种树脂中都最高,因此选择该树脂分离纯化独活中蛇床子素.

表 4 大孔吸附树脂吸附与解吸结果表

型号	比表面积 (/m <sup>2</sup> /g)	比吸附量 (/(mg/g))	吸附率 /%	解吸率 /%
D101	550	27.24	98.80	88.50
AB-8	480~520	13.15	68.65	43.88
LSA-10	550	26.85	98.10	90.67
LSA-21	700	27.41	99.13	91.89
LSA-40	750	23.87	92.49	82.06
LSA-40	750	23.87	92.49	82.06

2.3.2 质量浓度对 LSA-21 树脂静态吸附的影响

如图 6 所示,吸附率随着上样浓度的增加呈现先升后降的趋势,当上样质量浓度达到 2 mg/mL 时,吸附率最高.之后继续升高上样浓度,吸附率反而下降,原因可能是由于质量浓度太高,溶液粘度大,影响分子扩散,或者树脂过饱和之后发生泄漏,从而使吸附率下降,因此 LSA-21 树脂分离独活中蛇床子素的最适上样质量浓度为 2 mg/mL.

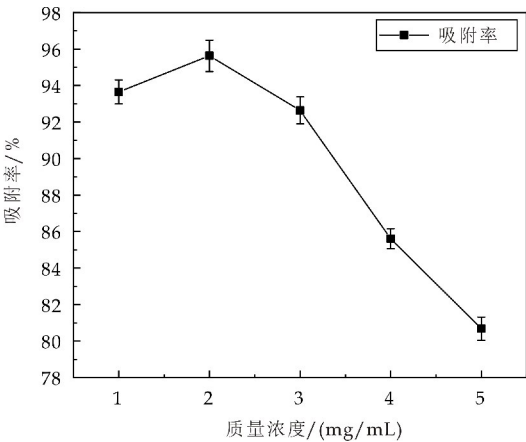


图 6 质量浓度对吸附率的影响

2.3.3 乙醇浓度对 LSA-21 树脂静态解吸的影响

如图 7 所示,乙醇浓度为 60% 时,解吸率最高.当乙醇浓度较低时,不足以让蛇床子素洗脱下来,当乙醇浓度较高时,部分吸附杂质也会竞争脱附,同时浓度过大时还会引起解吸液中一些大分子物质如蛋白质等的溶解度减小而使沉淀析出<sup>[20]</sup>,进而阻碍蛇床子素分子的扩散,因此选择解吸乙醇浓度为 60%.

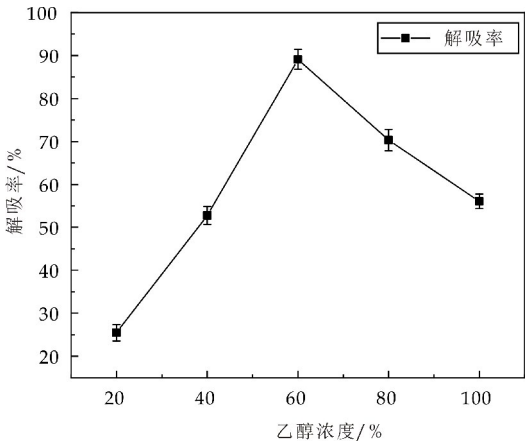


图 7 乙醇浓度对解吸率的影响

2.3.4 上样流速对 LSA-21 树脂动态吸附的影响

如图 8 所示,随着流速的增加,大孔吸附树脂泄漏点和饱和点都提前出现.当上样流速分别为 7.5 mL/min、3.75 mL/min、2.5 mL/min 时,大孔吸附树脂所对应的的上样体积为 10 mL、20 mL、60 mL,大孔吸附树脂所对应的饱和吸附点则分别为 220 mL、240 mL、260 mL,为了保证能够使上样液中蛇床子素被大孔吸附树脂尽可能吸附完全,确定上样的最佳流速为 2.5 mL/min,上样液体积为 3 BV.

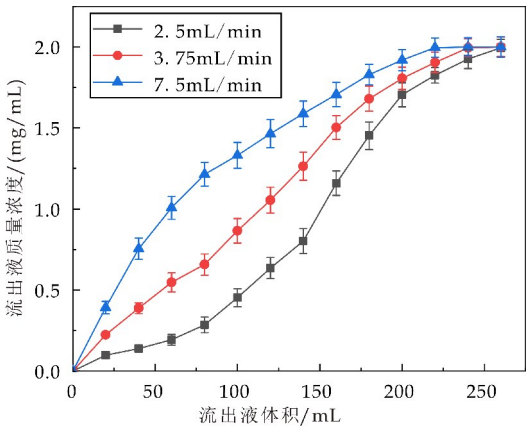


图 8 泄漏曲线图

2.3.5 洗脱流速对 LSA-21 树脂动态解吸的影响

如图 9 所示,随着流速的增加,洗脱曲线出峰时间提前,洗脱液体积消耗也相应增加.当洗脱流速为 2.5 mL/min 时,洗脱曲线对称性较好,洗脱液体积较少,能够对蛇床子素进行集中洗脱,因此确定最佳洗脱流速为 2.5 mL/min,洗脱液用量为 14 BV.

2.3.6 工艺验证

采用高效液相色谱对最佳分离纯化工艺进行验证.首先以上样质量浓度 2.0 mg/mL、上样体积 3 BV、上样流速 2.5 mL/min、解吸液中乙醇浓度 60%、洗脱流速 2.5 mL/min、洗脱体积 14 BV,对独活浸膏溶液进行动态吸附解吸,经过一次 LSA-21



树脂纯化后,通过高效液相色谱进行纯度检测. 检测结果如图 10 所示,蛇床子素在 6.00~8.00 min 位置出峰,与未经纯化的提取液相比蛇床子素的含量由 2.51% 提高到 28.76%,提高了约 12 倍. 表明在上述的工艺条件下,LSA-21 型大孔吸附树脂对独活的富集纯化效果稳定,较适合工业化生产.

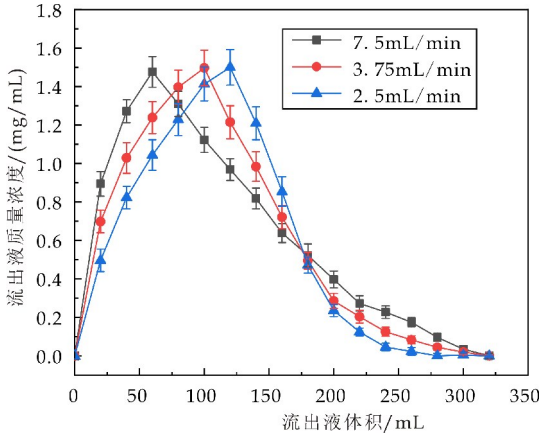
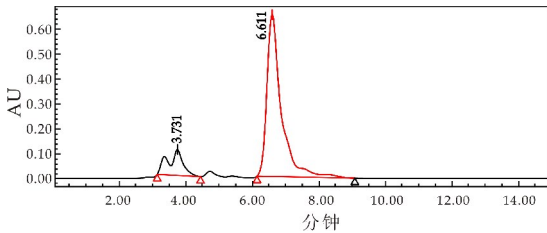
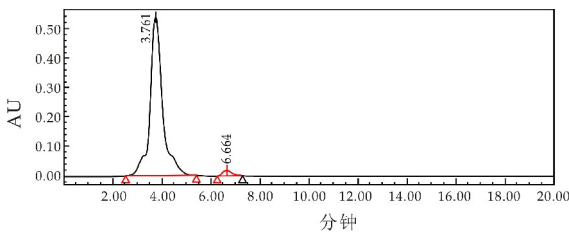


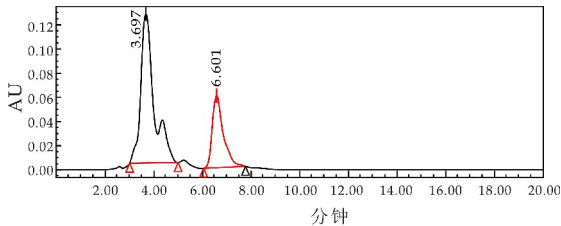
图 9 洗脱曲线图



(a) 蛇床子素标准品色谱图



(b) 大孔树脂纯化前色谱图



(c) 大孔树脂纯化后色谱图

图 10 高效液相色谱含量检测图

3 结论

本文首先通过单因素和响应面法优化了提取工艺,得到最优提取条件为料液比 1 : 10、提取温度 65 ℃、提取时间 58 min,该条件下得率为 1.754%。再对 LSA-21 型大孔吸附树脂分离纯化

独活中蛇床子素的工艺条件进行了研究,得到最佳工艺为上样质量浓度 2.0 mg/mL,上样体积 3 BV,上样流速 2.5 mL/min,解吸液中乙醇浓度 60%,洗脱流速 2.5 mL/min,洗脱体积 14 BV,此时提取液中蛇床子素含量由 2.51% 提高到 28.76%,提高了约 12 倍,表明 LSA-21 型大孔吸附树脂在上述条件下能够大量的富集和纯化中药独活中的蛇床子素.

该工艺方法简单易操作,蛇床子素的得率和纯度都有较明显的提高. 同时,工艺方案中有机溶剂用量很少且可以回收利用,溶剂对生产设备腐蚀性小要求低,筛选出的 LSA-21 型大孔树脂吸附量大、解吸率好、可反复使用,从而降低生产成本,整套工艺绿色环保,适合工业化生产.

陕西省安康市镇坪县是国家工信部确定的独活种苗繁育及规范化种植基地. 独活是镇坪的道地药材,产量高质量好,但是深加工水平很低,仅以原药材出售,经济效益差. 本研究结果为扩大陕西独活规范化栽培,提升改进陕西安康地区药厂生产蛇床子素的工艺,促进陕西秦巴山区中药材深加工和提高经济效益都有着重要意义,为独活高产值综合利用提供了理论依据.

参考文献

[1] 朱文娟,丁小琴,李 欠,等. 中药独活的植物基源考证研究[J]. 农业科技与信息,2018,4(10):20-23.

[2] 陈 宇. 独活化学成分研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报,2014,16(5):255-256.

[3] 郭晓亮,林先明,郭 杰,等. 独活研究现状与展望[J]. 安徽农业科学,2014,42(33):11 673-11 674,11 722.

[4] 周璐丽,曾建国. 独活化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国现代中药,2019,21(12):1 739-1 748.

[5] 周 刚,马宝花. 中药独活的研究进展[J]. 中国当代医药,2012,19(16):15-16.

[6] 陈 慧,李雪虎,陆锡宏,等. 响应面法超声辅助提取优化蛇床子素工艺的研究[J]. 天然产物研究与开发,2013,25(6):834-840.

[7] Yaqi Lu, Hongwei Wu, Xiankuo Yu, et al. Traditional chinese medicine of angelicae pubescentis radix: A review of phytochemistry, pharmacology and pharmacokinetics[J]. Frontiers in Pharmacology, 2020, 11: 335.

[8] 姚 丽,冯红玄,霍 红,等. 独活活性成分蛇床子素的药理学研究进展[J]. 中华中医药学刊,2012,30(10):2 221-2 225.

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0072-09

# B 掺杂碳量子点的制备及其对葡萄糖选择性分析

李 季, 张 苑, 王玉玉

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**通过一步热解柠檬酸和 3-氨基苯硼酸,制备了一种测定葡萄糖含量的非酶荧光生物传感器.研究表明所合成的碳点具有优异的光致发光性能,在 298 nm 激发光下,最大发射波长为 374 nm,且荧光量子产率高达 50.6%.此外,该量子点在不同 pH 下对葡萄糖具有较高的响应灵敏度,通过密度泛函理论(DFT)研究表明,不同 pH 下,碳点对葡萄糖的响应模式具有不同的电子传递机制.其在 5~100  $\mu\text{M}$  的浓度范围内对葡萄糖有敏感响应,检测限为 0.31  $\mu\text{M}$ .在传感、生物医学诊断和环境监测等方面具有潜在的应用价值.

**关键词:**B 掺杂碳量子点; 非酶荧光生物传感器; 葡萄糖; 密度泛函理论

**中图分类号:**O657.3      **文献标志码:**A

## Preparation of B doped carbon quantum dots and selectivity analysis for glucose

LI Ji, ZHANG Yuan, WANG Yu-yu

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

**Abstract:** In this study, a non-enzymatic fluorescence biosensor for the determination of glucose content was prepared by one-step pyrolysis of citric acid and 3-aminobenzenboronic acid. The results show that the synthesized carbon dots have excellent photoluminescence properties, the maximum emission wavelength is 374 nm under the excitation light of 298 nm, and the fluorescence quantum yield is up to 50.6%. Density functional theory (DFT) studies have shown that the carbon dots have different electron transport mechanisms in response to glucose at different pH levels. It is sensitive to glucose in the concentration range of 5~100  $\mu\text{M}$ , and the detection limit is 0.31  $\mu\text{M}$ . It has potential application value in sensing, biomedical diagnosis and environmental monitoring.

**Key words:** B doped carbon quantum dots; non-enzymatic fluorescence biosensor; glucose; Density functional theory

0 引言

糖尿病是一种由胰岛素分泌不足而引起的葡萄糖代谢疾病. 据统计,截至 2000 年全球糖尿病患者约为 1.71 亿人,预计 2030 年将达到 3.66 亿人<sup>[1]</sup>. 因此,开发快速、灵敏、选择性和可靠的葡萄糖监测方法在临床诊断、食品工业和生物技术中具有重要意义<sup>[2]</sup>. 目前有各类传感器检测葡萄糖,如电化学生物传感器<sup>[3]</sup>、表面增强拉曼散射<sup>[4]</sup>、化学发光<sup>[5]</sup>、电化学晶体管生物传感器<sup>[6]</sup>、电位测量传

\* 收稿日期:2021-06-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21808134); 国家重点研发计划项目(2017YFB0308502)

作者简介:李 季(1985—),男,陕西安康人,讲师,博士,研究方向:荧光碳量子点

感器<sup>[7]</sup>、电化学发光生物传感器<sup>[8]</sup>和荧光生物传感器<sup>[9]</sup>等.其中,荧光生物传感器以其简单、快速、灵敏、成本低、便携等优点得到了广泛的应用.荧光传感器可分为两类:酶基和非酶基葡萄糖生物传感器<sup>[10]</sup>.但酶基生物传感器由于成本高、操作条件高等缺点限制了其应用.为了克服这些问题,需开发一种无酶、耐受性强的低成本葡萄糖生物传感器.

硼酸盐可与碳水化合物、维生素、辅酶和核糖核酸形成稳定的配合物<sup>[11]</sup>.由于硼酸配体对邻二醇类化合物具有高选择性亲和力,因此,常用于对糖类和糖基化的有效识别<sup>[12]</sup>.Ouyang 等<sup>[13]</sup>制备了一种形貌可控的硼酸衍生物聚苯胺仿生纳米结构,可逆捕获和释放循环肿瘤细胞,实现对早期癌症的诊断和治疗.最近,一些研究人员<sup>[14,15]</sup>利用硼酸功能化荧光材料作为葡萄糖测定的无酶传感平台.同时,硼酸基荧光生物传感器已被证实是酶基葡萄糖荧光生物传感器的有效替代品.然而,许多基于硼酸的葡萄糖荧光生物传感器具有低量子产率、潜在毒性、制备和修饰过程复杂等特点.

碳量子点是一种新型荧光材料,具有毒性低、生物相容性好、光学性能优良、制备简便等优点<sup>[16,17]</sup>.可广泛应用于光电器件<sup>[18]</sup>、光催化<sup>[19]</sup>、生物医学<sup>[20]</sup>、光学成像<sup>[21]</sup>等方面,特别是作为传感器应用于分析化学<sup>[22]</sup>.Chowdhury 等<sup>[23]</sup>设计了一种多巴胺修饰的 N 掺杂碳量子点用于检测  $\text{Fe}^{3+}$ .该传感器具有良好的选择性,线性范围宽(20 nM~20  $\mu\text{M}$ ),检测限低至 7.6 nM.Tang 等<sup>[24]</sup>开发了一种实时检测碱性磷酸酶活性的新型生物传感器.测定荧光淬灭与对硝基苯酚磷酸二钠盐的相关性,对碱性磷酸酶活性进行定量评价.然而,常见碳量子点的制备和修饰过程都比较复杂.因此,一步水热法是制备高灵敏度、功能化碳量子点传感器的理想方法.

本文结合硼酸配体对糖类特殊的相互作用及碳点优异的发光性能,通过柠檬酸和 3-氨基苯硼酸一步热解制备出硼酸功能化的碳量子点(BA-CQDs).分别在酸性和碱性条件下,进行葡萄糖检测.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

#### 1.1.1 主要试剂

柠檬酸(CA)、3-氨基苯硼酸一水合物(mAPBA)、苯胺、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、乙酸、乙酸钠、乙二胺来自国药集团化工试剂有限公司,均为分析纯.葡萄糖(Glucose, Glu)、半乳糖(Galactose, Gal)、维生素 C(Ascorbic Acid, AA)、尿酸(Uric Acid, UA)、酪氨酸(Tyrosine, Tyr)、甘氨酸(Glycine, Gly)、半胱氨酸(Cysteine, Cys)、苯基丙

氨酸(Phenylalanine, Phe)等来自阿拉丁生化科技股份有限公司.实验中用水都为自制去离子水.

#### 1.1.2 主要仪器

Cary 5000 紫外可见分光光度计(美国安捷伦公司);爱丁堡 FS5 荧光光谱仪(英国爱丁堡);FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜(美国 PEI 公司);Agilent 5100AFM 原子力显微镜(美国 Agilent 公司);DXRxi 激光显微拉曼成像光谱仪(美国 THEM);Vertex70 红外光谱仪(德国布鲁克公司);AXIS SUPRA X 射线光电子能谱仪(英国).

### 1.2 BA-CQDs 的合成

采用热解柠檬酸法制备 BA-CQDs<sup>[25]</sup>.将 2.10 g 柠檬酸和 mAPBA 一水合物溶于 50 mL 水中.在含有聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中 200  $^{\circ}\text{C}$  加热 4 小时.冷却到室温后,得到棕色的 BA-CQDs 溶液.采用 NaOH 溶液中和,使用 3 000 Da 透析袋透析 2 天.经冷冻干燥后,得到 BA-CQDs.

### 1.3 DFT

使用 DFT 计算研究了量子点之间的电子转移.所有的计算均采用 Materials Studio 7.0 软件 DMol3 模块.利用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函来描述电子交换相关效应<sup>[26]</sup>.选择 Grimme 方法来处理弱范德华相互作用的色散校正<sup>[27]</sup>.选择双数值原子轨道基极化函数(DNP)为基组.自洽场收敛值为  $1.0 \times 10^{-6}$  Ha.轨道热占用范围 0.005 Ha(1 Ha=27.21 eV).

### 1.4 葡萄糖的测定

将 500  $\mu\text{L}$  0.1 mg/mL 的量子点溶液与 10  $\mu\text{L}$  葡萄糖溶液在室温下混合,静置 10 min 后采用荧光光谱仪在 350 nm 的激发光下测定混合溶液的荧光.通过测定不同浓度葡萄糖溶液的荧光强度,建立了无酶荧光分析方法,得到葡萄糖浓度与荧光强度标准曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

采用透射电子显微镜与原子力显微镜对 BA-CQDs 进行形貌分析.图 1 为 BA-CQDs 的 TEM 和 AFM 图.由图 1(a)可知,所制备的 BA-CQDs 呈类球状结构,其粒径分布均匀,平均粒径为 20.5 nm.在图 1(b)中可看到明显晶格条纹,晶面间距为 0.21 nm,为石墨结构的(100)面.这些结果表明,所制备的 BA-CQDs 具有多层二维石墨结构.图 1(c)为原子力显微镜对 BA-CQDs 高度分布分析.由图 1(c)可知,BA-CQDs 的高度主要分布在 0.40~75 nm 之间,平均值为 0.5 nm.



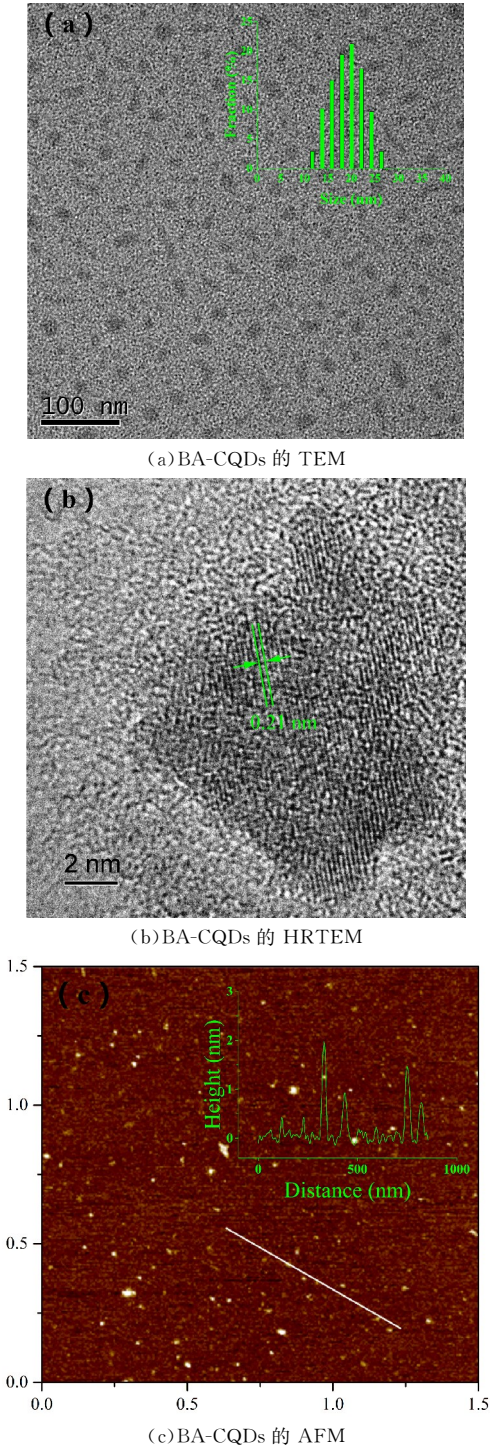


图 1 BA-CQDs 的 TEM、HRTEM 和 AFM 图。

研究采用 FT-IR 对 BA-CQDs 的化学结构进行了表征. 由图 2(a)可知, m-APBA 分别在  $3\,472\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,400\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,364\text{ cm}^{-1}$  处有特征峰, 分别为 N-H、O-H、苯基和 B-O 的伸缩振动<sup>[28,29]</sup>. 而 BA-CQDs 在  $1\,705\text{ cm}^{-1}$  处的峰值向  $1\,657\text{ cm}^{-1}$  处转移, 这是由于在高温下, m-APBA 的氨基与柠檬酸的羧基发生反应, 形成酰胺基. 此外, BA-CQDs 在  $1\,364\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个峰, 这与 B-O 的拉伸相对应. 结果表明, 成功

制备出 BA-CQDs. 同时, XPS 结果与 FT-IR 结果相符. 图 2(b)为所制备 BA-CQDs 的 XPS 谱. 其在  $281\text{ eV}$  和  $529\text{ eV}$  处出现了尖锐的峰, 这些峰分别属于 C 1s 和 O 1s. 结果表明, 制备的 BA-CQDs 主要由碳和氧组成. 在  $193\text{ eV}$  出现 B 1s 峰. 图 2(c) 为 BA-CQDs 的高分辨 B 1s 谱, 在  $192.8\text{ eV}$  出峰, 其主要为 B-O. FT-IR 及 XPS 分析结果表明, 成功制备出硼酸功能化碳量子点.

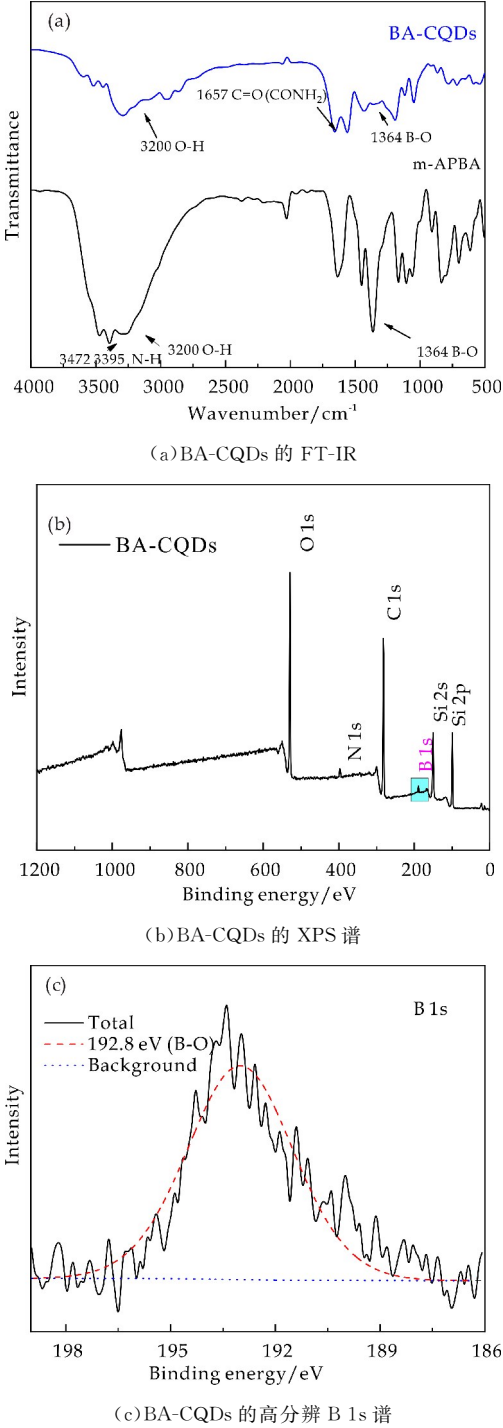
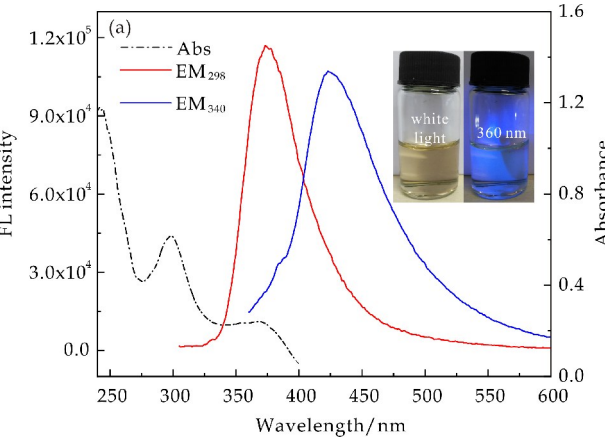


图 2 BA-CQDs 的红外光谱图、XPS 能谱图及高分辨 B 1s 谱。

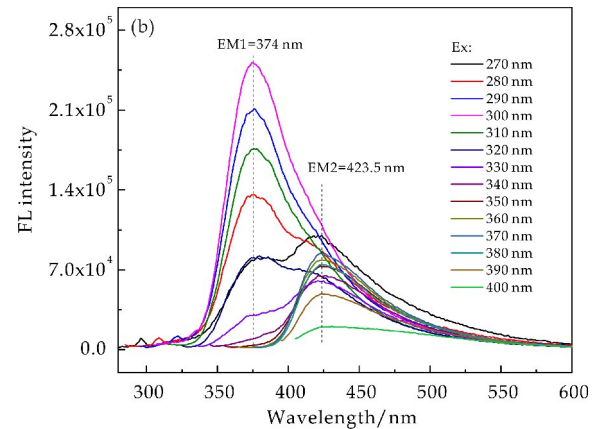


2.2 碳量子点的光学特性

通过紫外吸收光谱和荧光光谱对 BA-CQDs 的光学性质进行表征. 由图 3(a)可知, BA-CQDs 溶液在自然光下呈淡黄色. 在 360 nm 紫外光照下呈现明亮的蓝色. 其紫外吸收光谱在 298 nm 和 340 nm 处有两个明显吸收带, 这与 Tetsuka 等<sup>[30]</sup>报道的水热氧化石墨烯还原法制备碳量子点的方法相似. 通常, 298 nm 处的吸收峰为芳香族化合物  $sp^2$  的  $\pi-\pi^*$  跃迁和  $C=O$  的  $n-\pi^*$  跃迁<sup>[31]</sup>. 340 nm 处的吸收峰是由表面态捕获激发态能量造成的<sup>[32]</sup>. 另外, 研究中分别以 298 nm 和 340 nm 的紫外光为激发源, 测量了 BA-CQDs 的荧光发射光谱, 研究发现 BA-CQDs 的发射波长具有激发相关性. 当激发波长为 298 nm 或 340 nm 时, 最大发射波长为 374 nm 或 435 nm. 为了进一步研究所制备的 BA-CQDs 的光学性能, 研究中测量了激发波长由 270 nm 增加到 400 nm 对应的荧光发射光谱, 结果如图 3(b)所示. 随着激发波长的增加, 374 nm 处的荧光发射峰强度先增加后减小, 435 nm 处的荧光发射峰强度单调减小, 其发射峰位置没有偏移. 这与其他已报道的碳量子点不一致<sup>[33-35]</sup>. 此外, BA-CQDs 的量子产率采用文献报道的方法进行测试<sup>[36]</sup>. 通过计算 BA-CQDs 量子产率为 50.6%, 高于所报道的同类型的量子点<sup>[37,38]</sup>, 这可能是由于 N, B 原子的引入的结果.



(a) BA-CQDs 的荧光及紫外吸收光谱

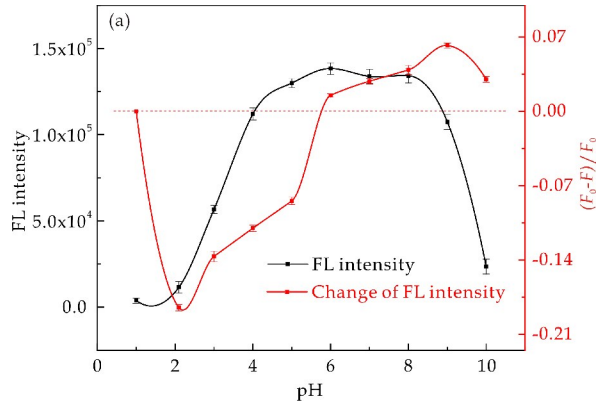


(b) BA-CQDs 不同激发的发射光谱

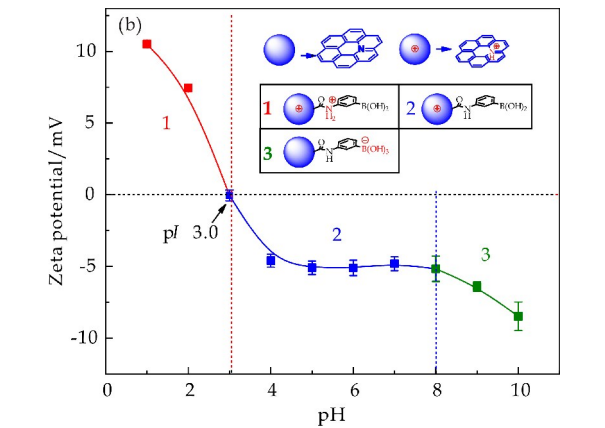
图 3 BA-CQDs 的光学图谱

2.3 pH 对 BA-CQDs 响应的影响

为了建立一种高灵敏度和选择性的葡萄糖测定方法, 本研究首先探讨了溶液 pH、离子类型和葡萄糖浓度等环境因素对识别性能的影响. 图 4(a)展示了不同的 pH 值下 BA-CQDs 的荧光强度关系 (激发和发射波长分别为 298 nm 和 374 nm). 由此可以看出, BA-CQDs 具有 pH 依赖性. 当 pH 介于 4~9 之间, BA-CQDs 展现出强烈的荧光, 而在  $pH < 2$  或  $pH > 10$  条件下, 荧光几乎完全淬灭. 这一现象与之前的报道一致<sup>[39]</sup>. 此外, 葡萄糖淬灭 BA-CQDs 的荧光强度也与 pH 有关. 在低 pH 值下, 葡萄糖的加入能够增强 BA-CQDs 的荧光. 然而, 在高 pH 值下, 其荧光被淬灭. 因此, 所制备的 BA-CQDs 具有两种对葡萄糖的响应模式.



(a) 不同 pH 下 BA-CQDs 及 BA-CQDs+Glu 的荧光强度



(b) 不同 pH 下 BA-CQDs 的 Zeta 电位

图 4 pH 对量子点的荧光强度及 Zeta 电位的影响

为了进一步研究量子点在不同 pH 下对葡萄糖的响应机理, 研究中对 BA-CQDs 的表面电荷进行测试. 由图 4(b)可知, BA-CQDs 的 Zeta 电位随着 pH 的增加而降低. pH 为 1.0~3.0 时, BA-CQDs 表面酰胺基团和吡啶衍生物质子化产生大量正电荷<sup>[40]</sup>. 当 pH 大于 3.0 时, BA-CQDs 的 Zeta 电位为负, 可能是由于 BA-CQDs 表面羧基去质子化. 当 pH 大于 8.0 时, 硼酸基团减少, BA-

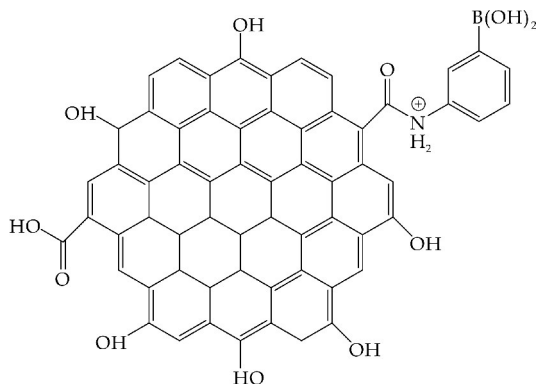
CQDs 的 Zeta 电位进一步降低. 这是由于随着 pH 的升高, 硼酸基团在水中逐渐以非离子三角锥形向具有带负电的四面体硼酸盐形式转化而造成<sup>[41]</sup>. 因此, 单硼酸盐可以与水溶液中的多醇化合物形成显著稳定的共价键<sup>[42]</sup>.

针对 BA-CQDs 对葡萄糖的双响应模式, 通过 DFT 计算对碳量子点的表面的静电势进行了分析, 从而研究不同 pH 值下 BA-CQDs 与葡萄糖之间的电子转移情况. 研究中碳量子点的分子模型采用了典型单层氧化石墨烯结构, 边缘含有大量的—OH 和—COOH. 图 5(a)~(c) 为不同 pH 下 BA-CQDs 最稳定的结构. 图 5(d)~(i) 为 BA-CQDs 结合葡萄糖之前和之后的静电势等值面. 正电性和负电性在等值面上分别用蓝色和红色表示. 同时, 蓝色等值面代表结构中的缺电子区域(红色代表富电子区域). 此外, 颜色越深也表明静电势越高.

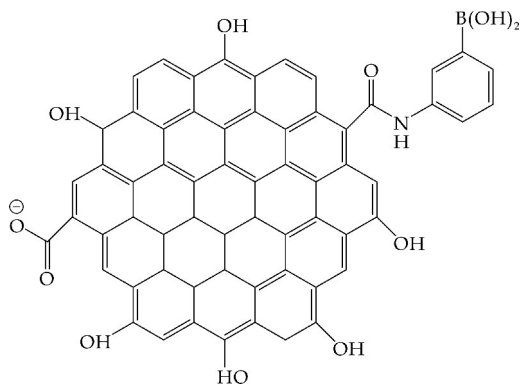
由图 5(d)~(f) 可知, BA-CQDs 在不同 pH 下的静电势等值面差异较大. 随着 pH 的增加, 静电势等值面的颜色由蓝色变为红色. 如表 1 所示, 对应的平均静电势分别为 2.40 eV、-0.50 eV 和 -1.90 eV. 静电势的变化趋势与 Zeta 电位试验结果一致. 结果表明, BA-CQDs 的电子含量逐渐丰富.

同时, 由图 5(g)~(i) 可知, BA-CQDs 结合葡萄糖后在不同 pH 下静电势等值面也有较大的差异. 如表 1 所示, 对应的平均静电势分别为 2.28 eV、-0.46 eV、-1.82 eV.

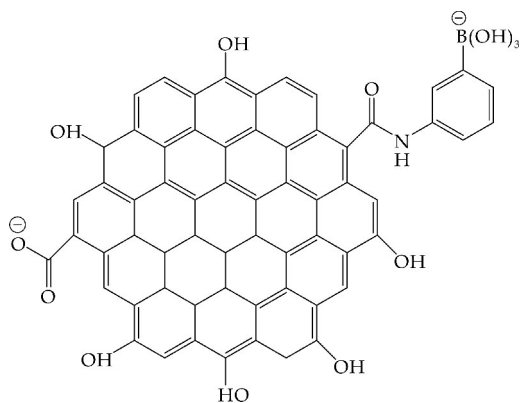
此外, 在相同 pH 条件下, BA-CQDs 结合葡萄糖后静电势等值面的颜色较 BA-CQDs 浅, 表明 BA-CQDs 与葡萄糖之间有较为明显的电荷转移作用. pH<3 时, 平均静电势的差值为 -0.12 eV. 这意味着量子点周围的电子云密度增加, 导致荧光强度增加. 在高 pH 下, 平均静电势之差分别为 0.04 (3<pH<8) 和 0.08 (pH>8) eV. 由于量子点的电子云密度高, 量子点间的电子转移导致荧光强度降低. 由此可能导致 BA-CQDs 对葡萄糖具有两种响应模式.



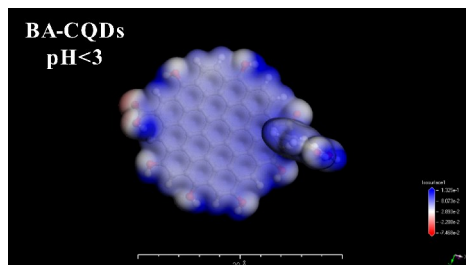
(a) pH<3 时 BA-CQDs 的稳定结构



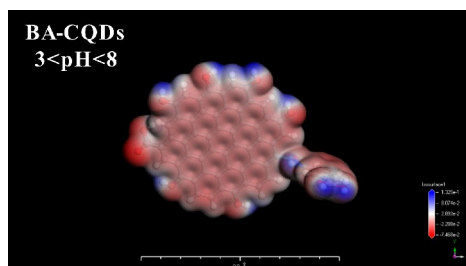
(b) 3<pH<8 时 BA-CQDs 的稳定结构



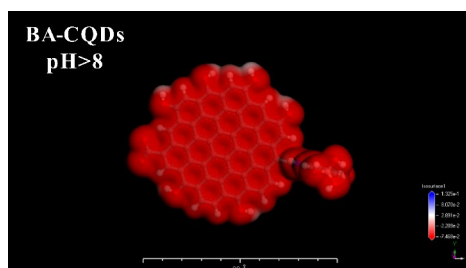
(c) pH>8 时 BA-CQDs 的稳定结构



(d) pH<3 的 BA-CQDs



(e) 3<pH<8 的 BA-CQDs



(f) pH>8 的 BA-CQDs

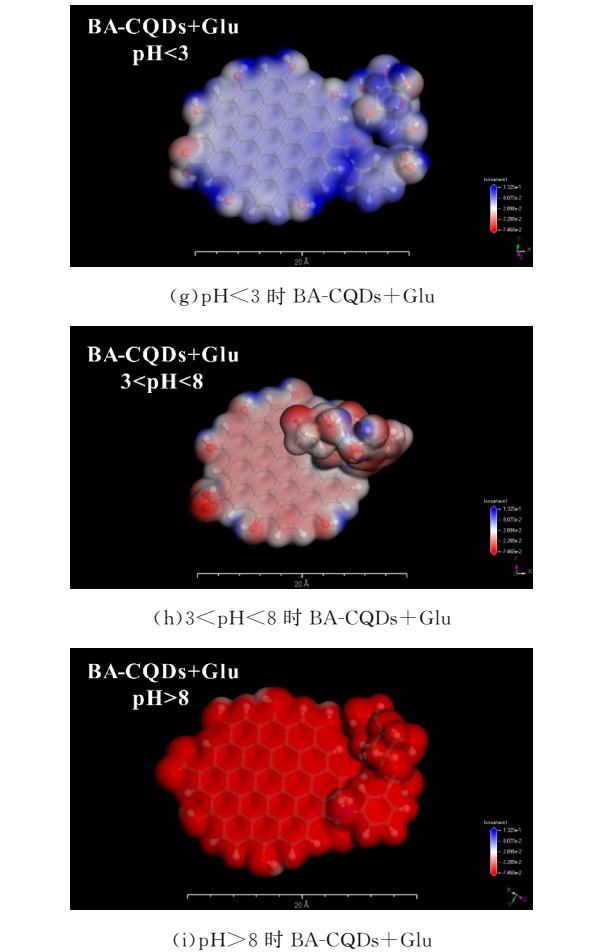


图 5 不同 pH 下,BA-CQDs 的可能结构式及 BA-CQDs 与 BA-CQDs+Glu 静电势等位面

表 1 不同 pH 下,BA-CQDs 和 BA-CQDs+葡萄糖平均静电势

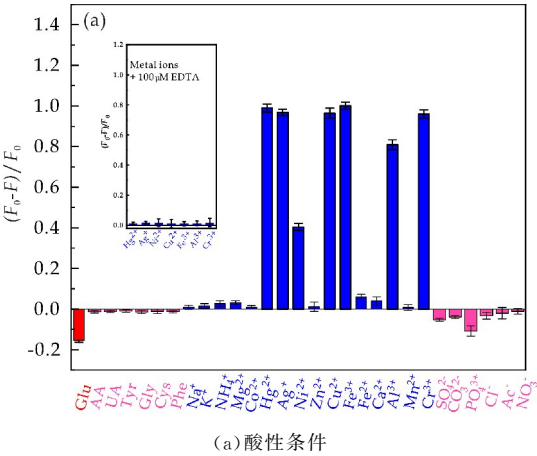
	Mean electrostatic potential /eV		Difference of electrostatic potential/eV
	BA-CQDs	BA-CQDs+Glu	
pH<3	2.40	2.28	−0.12
3<pH<8	−0.50	−0.46	0.04
pH>8	−1.90	−1.82	0.08

2.4 BA-CQDs 对葡萄糖的选择性

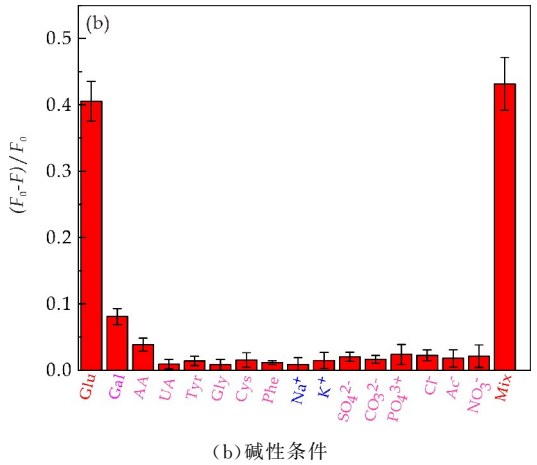
通常,选择性是评估化学传感器性能的一个非常重要的参数,特别是对于在生物医学样本中具有潜在应用的生物传感器<sup>[43]</sup>. 本文研究了在酸性和碱性环境下,BA-CQDs 对葡萄糖的选择性. 图 6(a)为 pH 2.0 下,不同金属离子、阴离子及氨基酸等对 BA-CQDs 荧光强度的淬灭比率 $(F_0 - F)/F_0$ ,其中  $F$  和  $F_0$  分别为葡萄糖存在和不存在下 BA-CQDs 的荧光强度. 选择上述物种是由于这些物质通常与人类血清中的葡萄糖共存<sup>[44]</sup>. 研究表明,几乎所有的金属离子对荧光强度都表现出严重淬灭效果,特别是  $Al^{3+}$  和部分过渡金属离子( $Hg^{2+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ )的淬灭效应. 主要由于这些离子与 BA-CQDs 之间产生强配位作用,从而导致发色团的电子密度降低. 同时,由图 6(a)插图可知,100  $\mu$ M 的 EDTA 可以作为掩蔽剂消除

金属离子对葡萄糖检测的干扰.

考虑到 BA-CQDs 对葡萄糖的双重响应模式,在 pH 8.5 的条件下也进行了选择性评价. 与酸性条件下选择性研究不同,在较高的 pH 下,大多数重金属离子水解沉淀,这对识别更加有利. 图 6(b)显示了不同干扰物对 BA-CQDs 的淬灭效果,其中包括各种氨基酸及离子. 结果表明仅有葡萄糖对荧光强度的淬灭作用最为显著,这可能是由于 BA-CQDs 中的硼酸基团对碳水化合物的邻二羟基具有较高的亲和力. 此外,在含有葡萄糖和其他干扰物的混合物中测试了 BA-CQDs 的选择性和识别效率. 添加各种干扰物质不影响葡萄糖对荧光强度的淬灭作用. 因此,BA-CQDs 具有较高的选择性,可以在高 pH 条件下有效地检测混合物中的葡萄糖.



(a)酸性条件



(b)碱性条件

图 6 BA-CQDs 对相同浓度离子的选择

2.5 检测灵敏度分析

基于以上结果,研究了 BA-CQDs 在酸性和碱性环境下对葡萄糖的检测灵敏度. 在 BA-CQDs 溶液中加入 0~500  $\mu$ M 不同浓度的葡萄糖后,BA-CQDs 溶液的荧光强度变化如图 7 所示. 由图 7(a)可知,在 pH 9.0 时,BA-CQDs 的荧光强度随着葡萄糖浓度的增加而逐渐降低.  $(F_0 - F)/F_0$  与葡萄糖浓度的关系如图 7(b)所示.  $(F_0 - F)/F_0$  在葡萄



糖的低浓度范围内快速增加,当葡萄糖浓度高于 100  $\mu\text{M}$  时,  $(F_0 - F)/F_0$  变化趋于稳定. 在 5 ~ 100  $\mu\text{M}$  范围内,  $(F_0 - F)/F_0$  与葡萄糖浓度呈良好的线性关系. 线性方程为  $(F_0 - F)/F_0 = 821.53 C_{\text{Glu}} + 914.815$ , 相关系数为 0.998 ( $n=5$ ). 检测限为 0.31  $\mu\text{M}$ . 表 2 列出了 BA-CQDs 与一些非酶葡萄糖生物传感器的比较. 结果表明,BA-CQDs 具有良好的灵敏度和选择性,在葡萄糖的检测中具有很好的应用前景.

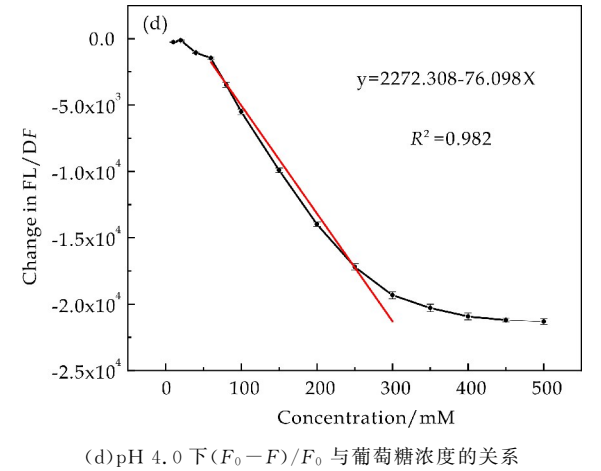
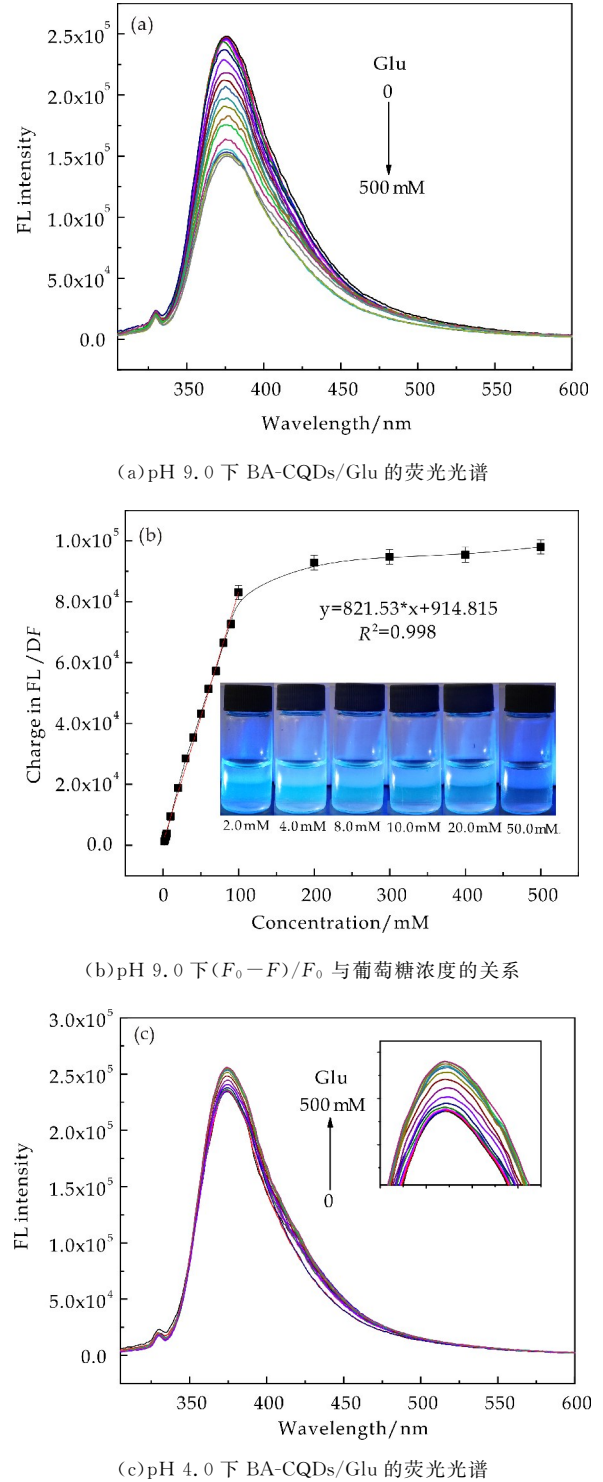


图 7 BA-CQDs 对不同浓度葡萄糖的响应

图 7(c)为 pH 为 4.0 时,BA-CQDs 在不同浓度葡萄糖溶液中的荧光光谱. 荧光强度随着葡萄糖浓度的增加而略有增加. 由图 7(d)可知,当葡萄糖浓度 0~300  $\mu\text{M}$  时,  $(F_0 - F)/F_0$  随葡萄糖浓度的增大出现显著下降,表现出良好的线性关系. 线性方程为:  $(F_0 - F)/F_0 = 2\ 272.308 - 76.098C_{\text{Glu}}$ , 相关系数为 0.982 ( $n=5$ ). 由于线性关系较差,可能会影响葡萄糖分析的准确性. 检测限为 10.7  $\mu\text{M}$ , 远高于表 2 中总结的数据. 结合选择性结果,表明酸性条件不适用 BA-CQDs 对葡萄糖的检测.

表 2 不同传感器的葡萄糖含量分析对比		
Method	System	Detection limit /M
Electrochemical[45]	Diamond nanoparticles	$15.0 \times 10^{-6}$
Electrochemical[46]	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @PANI	$3.8 \times 10^{-7}$
Electrochemiluminescence[47]	CdTe QDs/Au NPs	$5.3 \times 10^{-6}$
Fluorescence[48]	CdSe QDs/Boronic acids	$1.0 \times 10^{-4}$
Fluorescence	CQDs/Boronic acid	$3.1 \times 10^{-7}$

3 结论

本文通过一步水热法热解柠檬酸和 mAPBA, 成功制备了一种新型硼酸功能生物传感器 BA-CQDs. 在 374 nm 处具有较强的荧光、高稳定性和高量子产率. 同时,BA-CQDs 在酸性和碱性条件下对葡萄糖具有双重响应. 通过 DFT 确定了 BA-CQDs 和葡萄糖之间的电子转移机制. 此外,BA-CQDs 在高 pH 条件下,对葡萄糖具有高灵敏度和高选择性,其荧光强度与葡萄糖浓度呈现出良好的线性关系. 在传感、生物医学诊断和环境监控等应用具有潜在的应用价值.

参考文献

[1] Wild S H, Roglic G, Green A, et al. Global prevalence of



- diabetes:Estimates for the year 2000 and projections for 2030;Response to rathman and giani[J]. *Diabetes Care*, 2004,27(10):2 569-2 570.
- [2] Zhang J, Ma J, Zhang S, et al. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015,211:385-391.
- [3] Baghayeri M, Amiri A, Farhadi S. Development of non-enzymatic glucose sensor based on efficient loading Ag nanoparticles on functionalized carbon nanotubes[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016,225(3):354-362.
- [4] Torul H, Ciftci H, Cetin D, et al. Paper membrane-based SERS platform for the determination of glucose in blood samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(27):8 243-8 251.
- [5] Yi X, Dong W, Zhang X, et al. MIL-53(Fe) MOF-mediated catalytic chemiluminescence for sensitive detection of glucose[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(30):8 805-8 812.
- [6] Jin W P, Lee C, Jang J. High-performance field-effect transistor-type glucose biosensor based on nanohybrids of carboxylated polypyrrole nanotube wrapped graphene sheet transducer[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 208(3):532-537.
- [7] Kim D M, Moon J M, Lee W C, et al. A potentiometric non-enzymatic glucose sensor using a molecularly imprinted layer bonded on a conducting polymer[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017,91:276-283.
- [8] Liu L, Ma Q, Li Y, et al. A novel signal-off electrochemiluminescence biosensor for the determination of glucose based on double nanoparticles[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015,63:519-524.
- [9] Fang X, Xiu M, Hu X L, et al. Native carbon nanodots as a fluorescent probe for assays based on the use of glucose oxidase or horseradish peroxidase[J]. *Mikrochimica Acta: An International Journal for Physical and Chemical Methods of Analysis*, 2016,183(10):2 761-2 770.
- [10] Baghayeri M, Amiri A, Farhadi S. Development of non-enzymatic glucose sensor based on efficient loading Ag nanoparticles on functionalized carbon nanotubes[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 225(3):354-362.
- [11] Otsuka H, Uchimura E, Koshino H, et al. Anomalous binding profile of phenylboronic acid with N-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) in aqueous solution with varying pH[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004,125(12):3 493-3 502.
- [12] Xu Z, Uddin K, Ye L. Boronic acid terminated thermo-responsive and fluorogenic polymer: Controlling polymer architecture for chemical sensing and affinity separation[J]. *Macromolecules*, 2012,45(16):6 464-6 470.
- [13] Ouyang J, Chen M, Bao W J, et al. Morphology controlled poly(aminophenylboronic acid) nanostructures as smart substrates for enhanced capture and release of circulating tumor cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015,25(38):6 122-6 130.
- [14] Ciftci H, Alver E, Celik F, et al. Non-enzymatic sensing of glucose using a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles coated with polyethyleneimine and 3-aminophenylboronic acid[J]. *Microchimica Acta*, 2016, 183(4):1 479-1 486.
- [15] Jiang G, Jiang T, Xia L, et al. Boronic acid functionalized N-doped carbon quantum dots as fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination[J]. *Materials Research Express*, 2014,1(2):025 708.
- [16] He J L, Zhang H R, Zou J L, et al. Carbon dots-based fluorescent probe for "off-on" sensing of Hg(II) and I[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016,79:531-535.
- [17] Chan K K, Yap S H K, Yong K T. Biogreen synthesis of carbon dots for biotechnology and nanomedicine applications[J]. *Nano-Micro Letters*, 2018,10(4):268-313.
- [18] Tang J, Zhang Y Y, Kong B, et al. Solar-driven photoelectrochemical probing of nanodot/nanowire/cell interface[J]. *Nano Letters*, 2014,14(5):2 702-2 708.
- [19] Wu W T, Zhan L Y, Fan W Y, et al. Cu-N dopants boost electron transfer and photooxidation reactions of carbon dots[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(22):6 540-6 544.
- [20] Zheng M, Liu S, Li J, et al. Integrating oxaliplatin with highly luminescent carbon dots: An unprecedented theranostic agent for personalized medicine[J]. *Advanced Materials*, 2014,26(21):3 554-3 560.
- [21] Jiang K, Sun S, Zhang L, et al. Red green and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging[J]. *Angewandte Chemie*, 2015,54(18):5 360-5 363.
- [22] Wu X L, Song Y, Yan X, et al. Carbon quantum dots as fluorescence resonance energy transfer sensors for organophosphate pesticides determination[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017,94:292-297.
- [23] Chowdhury A D, Doong R A. Highly sensitive and selective detection of nanomolar ferric ions using dopamine functionalized graphene quantum dots[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016,8(32):21 002-21 010.
- [24] Tang C, Qian Z S, Huang Y Y, et al. A fluorometric assay for alkaline phosphatase activity based on  $\beta$ -cyclodextrin-modified carbon quantum dots through host-guest recognition[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, 83:274-280.
- [25] Qu D, Zheng M, Du P, et al. Highly luminescent S,N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2013,5(24):12 272-12 277.
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996,77(18):3 865-3 868.

- [27] Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. John Wiley & Sons, 2006, 27(15): 1 787-1 799.
- [28] Karabacak M, Kose E, Sas E B, et al. DFT calculations and experimental FT-IR, FT-Raman, NMR, UV-Vis spectral studies of 3-fluorophenylboronic acid[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 136: 306-320.
- [29] Wang Y, Zhou C P, Sun L, et al. One-step synthesis of boronic acid group modified silica particles by the aid of epoxy silanes[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 353-357.
- [30] Tetsuka H, Asahi R, Nagoya A, et al. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots[J]. Advanced Materials, 2012, 24(39): 5 333-5 338.
- [31] Zhu S J, Meng Q N, Wang L, et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning sensors and bioimaging[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(14): 3 953-3 957.
- [32] Loukanov A, Sekiya R, Yoshikawa M, et al. Photosensitizer conjugated ultrasmall carbon nanodots as multifunctional fluorescent probes for bioimaging[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(29): 15 867-15 874.
- [33] Chen L, Wu C L, Du P, et al. Electrolyzing synthesis of boron-doped graphene quantum dots for fluorescence determination of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in water samples[J]. Talanta, 2017, 164: 100-109.
- [34] Duan J X, Yu J, Feng S L, et al. A rapid microwave synthesis of nitrogen-sulfur co-doped carbon nanodots as highly sensitive and selective fluorescence probes for ascorbic acid[J]. Talanta, 2016, 153: 332-339.
- [35] Feng J, Chen Y L, Han Y X, et al. Fluorescent carbon nanoparticles: A low-temperature trypsin-assisted preparation and  $\text{Fe}^{3+}$  sensing[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 926: 107-117.
- [36] Bian S Y, Shen C, Qian Y T, et al. Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for  $\text{Ag}^+$  ions detection[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2017, 242: 231-237.
- [37] Guo R H, Zhou S X, Li Y C, et al. Rhodamine-functionalized graphene quantum dots for detection of  $\text{Fe}^{3+}$  in cancer stem cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(43): 1 481-1 488.
- [38] Moon B J, Oh Y, Shin D H, et al. Facile and purification-free synthesis of nitrogenated amphiphilic graphitic carbon dots[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5): 1 481-1 488.
- [39] Dong Y, Wang R, Li G, et al. Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(14): 6 220-6 224.
- [40] Blanco F, Donovan D H O, Alkorta I, et al. Substitution effects on neutral and protonated pyridine derivatives along the periodic table[J]. Structural Chemistry, 2008, 19(2): 339-352.
- [41] Hidenori O, Uchimura E, Koshino H, et al. Anomalous binding profile of phenylboronic acid with N-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) in aqueous solution with varying pH[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(12): 3 493-3 502.
- [42] Wang S S, Ye J, Bie Z J, et al. Affinity-tunable specific recognition of glycoproteins via boronate affinity-based controllable oriented surface imprinting[J]. Chemical Science, 2014, 5(3): 1 135-1 140.
- [43] Liu L L, Ma Q, Li Y, et al. A novel signal-off electrochemiluminescence biosensor for the determination of glucose based on double nanoparticles[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 63: 519-524.
- [44] Zhang J, Ma J L, Zhang S B, et al. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2015, 211: 385-391.
- [45] Briones M, Casero E, Petit Domínguez M D, et al. Diamond nanoparticles based biosensors for efficient glucose and lactate determination[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2015, 68: 7 419.
- [46] Yu Z Y, Li H J, Zhang X M, et al. Facile synthesis of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @Polyaniline core-shell nanocomposite for sensitive determination of glucose[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 5: 7 920.
- [47] Liu L L, Ma Q, Li Y, et al. A novel signal-off electrochemiluminescence biosensor for the determination of glucose based on double nanoparticles[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 63: 519-524.
- [48] Freeman R, Bahshi L, Finder T, et al. Competitive analysis of saccharides or dopamine by boronic acid-functionalized CdSe-ZnS quantum dots[J]. Chemical Communications, 2009(7): 764-766.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0081-08

# 丝素蛋白气凝胶/聚羟基聚氨酯类玻璃高分子复合材料的制备及其性能研究

邓 依, 冯子昊, 杨正心, 赵 伟\*, 徐永建, 倪永浩

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**类玻璃高分子是一种结合热固性高分子和热塑性高分子特性的新型高分子材料. 近年来已有研究将含有可逆动态键的类玻璃高分子作为基体来制备高性能的新型复合材料. 然而还未有关于类玻璃高分子/天然动物纤维复合材料的报道. 因此, 利用丝素蛋白气凝胶剂本身的多孔结构特性, 结合高效的原位聚合技术, 首次在丝素蛋白气凝胶中原位合成了聚羟基聚氨酯类玻璃高分子(PHU). 实验结果表明, 所得复合材料不仅具有优异的力学性能, 且具有自愈合以及形状记忆等智能特性. 值得注意的是, 复合材料在室温下可实现化学组分全回收再利用. 这一研究不仅扩展了类玻璃高分子在复合材料中的应用范围, 而且为制备高性能丝素蛋白气凝胶复合材料提供一种简单且高效的策略.

**关键词:**丝素蛋白气凝胶; 类玻璃高分子; 形状记忆; 自愈合; 可回收  
**中图分类号:**TQ323.4<sup>+</sup>1 **文献标志码:**A

## Study on preparation and properties of silk fibroin aerogel/polyhydroxyurethane vitrimer composites

DENG Yi, FENG Zi-hao, YANG Zheng-xin, ZHAO Wei\*, XU Yong-jian, NI Yong-hao

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

**Abstract:** Vitrimer is a new type of polymer material that combines the properties of thermosetting and thermoplastic polymers. In recent years, there have been studies using vitrimer polymers containing reversible dynamic bonds as a matrix to prepare new high-performance composite materials. However, there are no reports about vitrimer polymer/natural animal fiber composite materials. Therefore, this article takes advantage of the porous structure characteristics of silk fibroin aerogel itself, combined with efficient in-situ polymerization technology, for the first time, a polyhydroxyurethane(PHU) vitrimer was synthesized in situ in the silk fibroin aerogel. The experimental results show that the obtained composite materials not only have excellent mechanical properties, but also have intelligent characteristics such as self-healing and shape memory. It is worth noting that the composite materials can be fully recycled of chemical components and reused at room temperature This research not only ex-

\* 收稿日期:2021-09-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(21774071); 国家外专局高端外国专家项目(GDT20186100425); 陕西科技大学青年拔尖人才科研启动基金项目(2017QNBj-07)  
作者简介:邓 依(1997—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:生物质化学与材料  
通讯作者:赵 伟(1981—),男,山西临汾人,教授,博士,研究方向:生物质化学与材料,zhwgah1028@126.com

pands the application range of vitrimer in composites, but also provides a simple and efficient strategy for preparing high-performance silk fibroin aerogel composites.

**Key words:** silk fibroin aerogel; vitrimer; shape memory; self-healing; recyclable

## 0 引言

类玻璃高分子(vitrimer)是一种介于热塑性高分子和热固性高分子之间的新型高分子材料<sup>[1]</sup>. 它具有与热固性高分子类似的化学交联网络,但由于网络中含有可逆共价键,使得其在高温下能够发生快速的化学键交换反应,从而使材料展现出热塑性高分子的可再加工特性.

自 2011 年 Leibler 等<sup>[2]</sup>首次以双酚 A 二缩水甘油醚与脂肪酸/酸酐在酯交换催化剂(醋酸锌,乙酰丙酮锌)作用下形成了含有动态共价键交联网络的环氧树脂以来,一系列基于不同化学交换反应体系的 vitrimer 材料,如环氧树脂类玻璃高分子<sup>[3]</sup>、聚羟基聚氨基酯类玻璃高分子<sup>[4]</sup>、聚酰亚胺类玻璃高分子<sup>[5]</sup>和聚碳酸酯类玻璃高分子<sup>[6]</sup>逐渐得到报道.与此同时,许多新型的 vitrimer 基复合材料已经通过使用不同的增强材料如纳米颗粒<sup>[7]</sup>、碳纤维<sup>[8,9]</sup>、玻璃纤维<sup>[10]</sup>以及植物纤维<sup>[11,12]</sup>来得到证明.这些复合材料不仅具有类似于热固性高分子基复合材料的优异力学性能,且具有形状记忆,自愈合以及再加工等特性.然而,以类玻璃高分子为基体,动物纤维为增强材料的绿色智能复合材料还未有研究.

蚕丝是自然界内产量最大的动物天然高分子,其主要由丝素蛋白(70~80 wt%)和丝胶蛋白(20~30 wt%)组成<sup>[13]</sup>.由于丝素具有良好的生物相容性、生物降解性以及易于功能化的特点,已经被广泛应用于生物医药<sup>[14]</sup>、传感器<sup>[15]</sup>以及储能材料<sup>[16]</sup>等领域.丝素蛋白气凝胶是蚕丝通过简单的脱胶处理(尿素水溶液)和冷冻干燥制备而来的生物质气凝胶<sup>[17]</sup>.相比于传统的无机/有机气凝胶<sup>[18]</sup>,丝素蛋白气凝胶不仅具有低密度、高孔隙率以及高比表面积等特性,而且无毒,具有良好的生物相容性以及生物可降解性<sup>[19]</sup>.

目前,丝素蛋白多与增强材料纤维素<sup>[20]</sup>、增塑剂聚乙二醇<sup>[21]</sup>以及功能材料如二氧化硅<sup>[22]</sup>,硅烷耦合剂<sup>[23]</sup>等合成制备出功能性丝素蛋白气凝胶.以赋予气凝胶更优异的机械性以及更广泛的应用范围.但由于其他材料的添加,削弱了丝素蛋白的生物可降解性和生物相容性等优势.因此,将类玻璃高分子与丝素蛋白气凝胶复合,不仅可以保留丝素蛋白气凝胶的原始优势,也可大大提高其应用价值.

基于以上背景,本研究利用丝素蛋白气凝胶本身的多孔结构特性,在无需化学改性和使用催化剂的条件下,以双(六元环碳酸脂)与含不同伯胺数量的三(2-氨基乙基)胺,生物质二胺 Priamine 1 074 为原料,实现了在丝素蛋白气凝胶三维网络结构中原位合成聚羟基聚氨基酯类玻璃高分子(PHU),首次制备了一系列新型的丝素蛋白气凝胶/聚羟基聚氨基酯类玻璃高分子(SFA/PHU)绿色智能复合材料.所得材料不仅具有优异的力学性能,而且具有良好的自愈合和形状记忆特性,此外,在室温条件下能够实现化学组分全回收再利用.这一简单且高效的方法为制备高性能丝素蛋白气凝胶复合材料提供了新的策略,同时也扩展了类玻璃高分子在复合材料中的应用范围.

## 1 实验部分

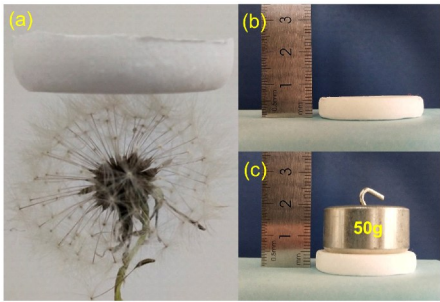
### 1.1 实验药品

蚕茧,购自西北蚕桑基地;碳酸二苯酯(99%),上海麦克林生物化学技术有限公司;二(三羟甲基丙烷)(98%),上海麦克林生物化学技术有限公司;双(六元环碳酸酯)(BCC),自制;生物质二胺(Priamine 1 074),禾大化学品(上海)有限公司;三(2-氨基乙基)胺(97%),上海麦克林生物化学技术有限公司;二氯甲烷(99.5%),天津大茂化学试剂厂;乙醚(99.5%),国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF)(99.5%),天津大茂化学试剂厂;尿素(99%),天津大茂化学试剂厂;无水氯化钙(96%),天津大茂化学试剂厂;无水乙醇(99.7%),天津大茂化学试剂厂;二甲基亚砜(99.5%),天津大茂化学试剂厂;正丁胺(98%),上海阿拉丁生化技术有限公司.

### 1.2 丝素蛋白气凝胶的制备

室温下,称量一定质量的生丝,放入配好的 8 mol/L 的尿素溶液中,缓慢升温至 90 °C 加热 3 h;然后用去离子水充分洗涤脱胶蚕丝,在 40 °C 的烘箱中烘干至质量稳定.利用氯化钙、乙醇和水的三元溶剂(三者的摩尔比为 1 : 2 : 8)溶解脱胶后的蚕丝,用恒温振荡器在 80 °C 下摇动 2 h.将溶解后的丝素蛋白溶液放入透析袋中,透析 3 天以除去氯化钙和乙醇;然后经冷冻干燥制备出丝素蛋白气凝胶(SFA)(如图 1 所示)<sup>[24]</sup>,表明制备出的丝素蛋白气凝胶具有轻质性和一定的强度支撑性.





(a)SFA 放在蒲公英上 (b)、(c)SFA 在承重 50 g 砝码后的前后变化。

图 1 SFA 的宏观表征图

1.3 双(六元环状碳酸酯)(BCC)的合成

在 500 mL 双口圆底烧瓶中装入二(三羟甲基丙烷)(20 g, 79.8 mmol)和碳酸二苯酯(86 g, 400 mmol),在 140 ℃条件下反应 48 h. 反应结束后,将产物冷却至室温,并用乙醚洗涤三次,以除去未反应的碳酸二苯酯,在四氢呋喃(THF)中重结晶后,真空干燥 24 h 以获得 BCC 白色晶体(11.5 g, 57.5%)<sup>[25]</sup>.

1.4 性能测试与表征

1.4.1 傅里叶红外表征

使用德国布鲁克 TENSOR II 进行傅里叶红外表征(FT-IR). 将被测样品与干燥的 KBr 在玛瑙研钵内研磨成粉末,在压片机上压成透明薄膜,放入傅里叶红外光谱仪中测试,波数范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>.

1.4.2 形貌表征

使用扫描电子显微镜(Vega 3 SBH)对材料的平面和截面进行表征,观察截面时,首先将样品在液氮下冷冻,然后从中间脆断. 在测量之前所有样品都需要喷金 60 s.

1.4.3 力学性能测试

采用伺服材料多功能高低温控制试验机进行测量,所有样品的拉伸速度为 20 mm/min. 将所有复合材料裁成矩形(40 mm×5 mm). 为了防止水分破坏氢键,应尽快测量样品,并至少测量 3 个样品.

1.4.4 玻璃化转变温度测试

采用差示扫描量热仪(DSC-Q2 000)对样品进行玻璃化转变温度测试. 将所有样品以 10 ℃/min 的速度加热到 150 ℃,等温 3 min;以 10 ℃/min 的速度冷却至-40 ℃,等温 5 min;然后加热到 150 ℃. 显示的所有数据均取自第二个加热坡道.

1.4.5 动态力学分析

使用动态力学分析仪(DMA Q800)对样品进行动态热力学分析测试. 升温速率是 3 ℃/min 从-50 ℃~100 ℃,样品尺寸为 20 mm×3 mm,测试频率为 1 Hz.

1.4.6 应力松弛实验

采用动态力学分析仪(DMA Q800)对样品进行应力松弛实验. 样品在 60 ℃条件下,恒定应变 3%条件下测试样品应力松弛.

1.4.7 自愈合测试

采用偏光显微镜(Olympus BX51, 日本)观察样品的自愈合程度,用裁刀将样品划一个裂痕在 500 g 砝码的压力下分别热压 5 s,10 s 后观察裂痕的愈合情况.

2 结果与讨论

2.1 聚羟基聚氨酯类玻璃高分子的合成和复合材料的制备及形貌表征

聚羟基聚氨酯类玻璃高分子(PHU)是双六元环碳酸脂(BCC)、生物质二胺 Priamine 1 074 以及交联剂三(2-氨基乙基)胺(TREN),在无催化剂的条件下,通过快速的加聚反应所合成,如图 2 所示.

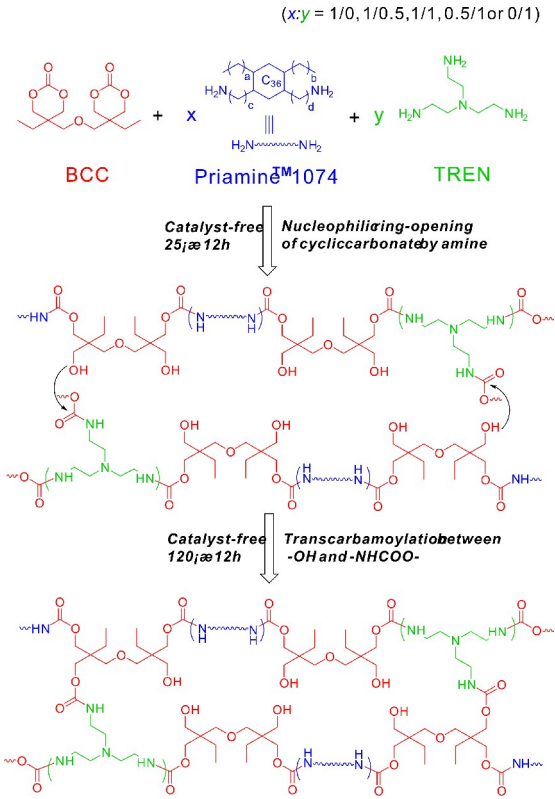


图 2 聚羟基聚氨酯类玻璃高分子的反应机理图

图 3 是丝素蛋白气凝胶/聚羟基聚氨酯类玻璃高分子复合材料(SFA/PHU)的制备流程图. 首先,将单体 BCC,Priamine 1 074 以及 TREN 溶解在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中制备得到均相溶剂,然后将溶剂滴涂在丝素蛋白气凝胶中. 由于丝素蛋白气凝胶的多孔结构特性,使得溶剂快速均匀分散在整个气凝胶中. 将所得材料放在室温下预聚 12 h,随后在热压机上(120 ℃,4 MPa)热压 12 h 以确保完全交联和溶剂去除. 在保持总伯胺浓度不变的情况下,本文

通过改变 Priamine 1 074;TREN 的比例制备得到一系列丝素蛋白气凝胶/聚羟基聚氨酯类玻璃高分子复合材料,并命名为 SFA/PHU<sub>x:y</sub>(x:y=[Priamine 1 074]:[TREN]=1/0,1/0.5,1/1,0.5/1和 0/1).

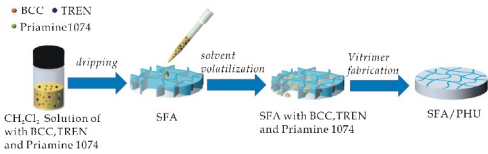
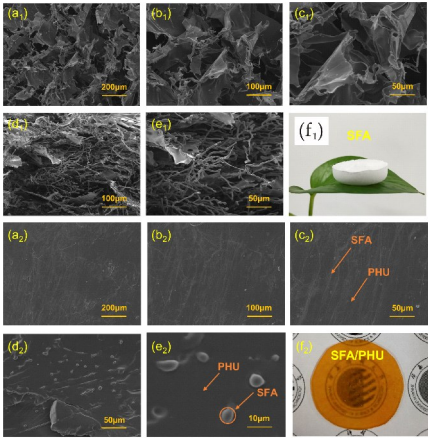


图 3 SFA/PHU 复合材料的制备流程图

图 4 是对 SFA 和 SFA/PHU 复合材料的微观形貌表征.由图 4 可以清楚地看出,SFA 具有高孔隙率且孔径达微米级别(如图 4(a<sub>1</sub>)~(e<sub>1</sub>)所示),这种多孔结构有利于单体的均匀分散.以 SFA/PHU<sub>1:0</sub>复合材料为例,当 BCC 与 Priamine 1 074 单体在 SFA 中原位聚合后,由于 PHU 完全地填充了 SFA 的多孔结构,使样品微观形貌呈密实的内部结构(如图 4(a<sub>2</sub>)~(e<sub>2</sub>)所示).通过平面图上的细长纤维和截面图中的颗粒,能清楚地看出 SFA 在复合材料内均匀分布.



(a<sub>1</sub>)~(c<sub>1</sub>)SFA 的表面图 (a<sub>2</sub>)~(c<sub>2</sub>)SFA/PHU<sub>1:0</sub> 的表面图 (d<sub>1</sub>)~(e<sub>1</sub>)SFA 的截面图 (d<sub>2</sub>)~(e<sub>2</sub>)SFA/PHU<sub>1:0</sub> 的截面图 (f<sub>1</sub>)SFA 样品图 (f<sub>2</sub>)SFA/PHU<sub>1:0</sub> 样品图

图 4 SFA 和 SFA/PHU<sub>1:0</sub> 的 SEM 图

进一步对丝素蛋白气凝胶以及 SFA/PHU 进行了红外谱图分析(如图 5 所示). SFA 在 1 524 cm<sup>-1</sup>和 1 649 cm<sup>-1</sup>处呈现出蛋白质的酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征伸缩峰.随着 PHU 在丝素蛋白气凝胶中的原位合成,所得的 SFA/PHU 复合材料在 1 700 cm<sup>-1</sup>处呈现出氨基甲酸酯键的 C=O 伸缩振动峰以及在 3 310 cm<sup>-1</sup>的游离 O—H 伸缩振动峰.通过红外谱图和 SEM 表征分析,表明了 BCC,Priamine 1 074 以及 TREN 单体在 SFA 孔

隙内成功原位合成了聚羟基聚氨酯类玻璃高分子.

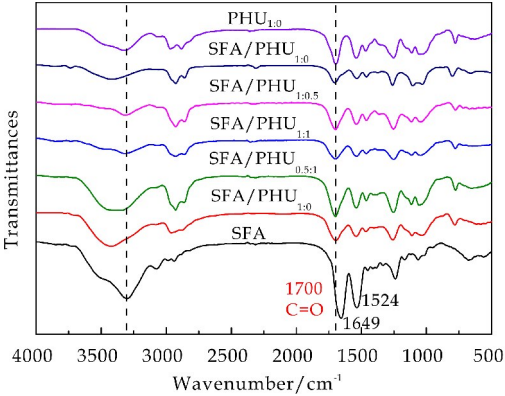
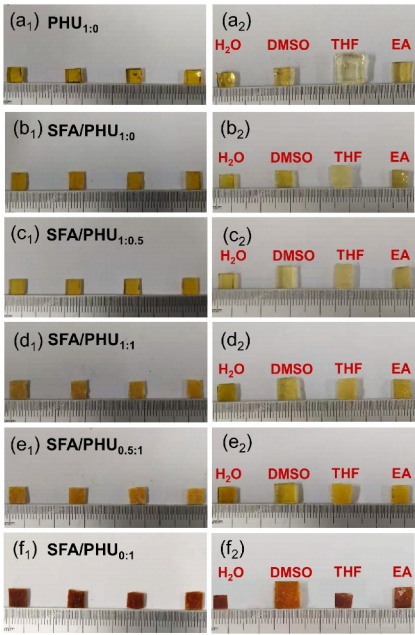


图 5 SFA、PHU<sub>1:0</sub>和 SFA/PHU 的红外光谱图

另外,对所有样品进行化学稳定性测试,将所有 SFA/PHU 复合材料和 PHU<sub>1:0</sub> 浸泡在 H<sub>2</sub>O、二甲基亚砷(DMSO)、四氢呋喃(THF)和乙醇四种不同极性溶剂内.浸泡 24 h 后,其润胀表征结果如图 6 所示.由图 6 可知,PHU<sub>1:0</sub> 在 DMSO、THF、乙醇中均有润胀,特别在 THF 中体积变化率高达 300%.而所有复合材料在 H<sub>2</sub>O 和乙醇中均未出现润胀,在 DMSO 和 THF 中有一定程度的润胀,但样品保持完整且体积变化率较小.通过润胀实验很好地证明了 SFA/PHU 复合材料具有良好的化学稳定性.

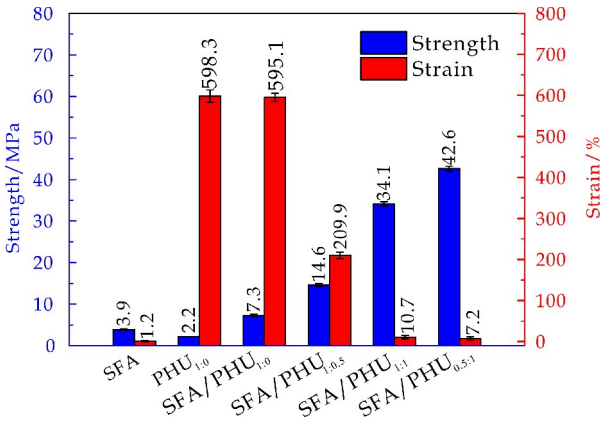
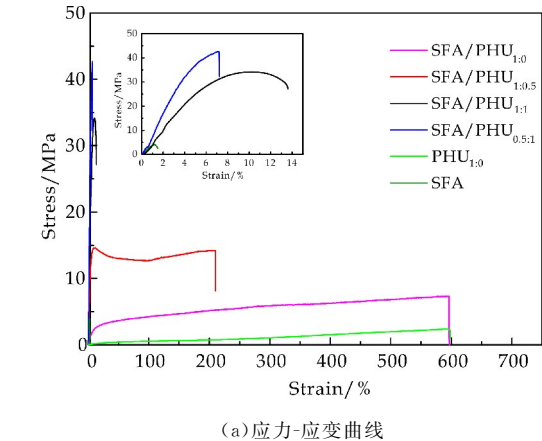


(a<sub>1</sub>)~(a<sub>2</sub>) PHU<sub>1:0</sub> 润胀前后的样品图 (b<sub>1</sub>)~(b<sub>2</sub>) SFA/PHU<sub>1:0</sub> 润胀前后的样品图 (c<sub>1</sub>)~(c<sub>2</sub>)SFA/PHU<sub>1:0.5</sub> 润胀前后的样品图 (d<sub>1</sub>)~(d<sub>2</sub>)SFA/PHU<sub>1:1</sub> 润胀前后的样品图 (e<sub>1</sub>)~(e<sub>2</sub>)SFA/PHU<sub>0.5:1</sub> 润胀前后的样品图 (f<sub>1</sub>)~(f<sub>2</sub>) SFA/PHU<sub>0:1</sub> 润胀前后的样品图

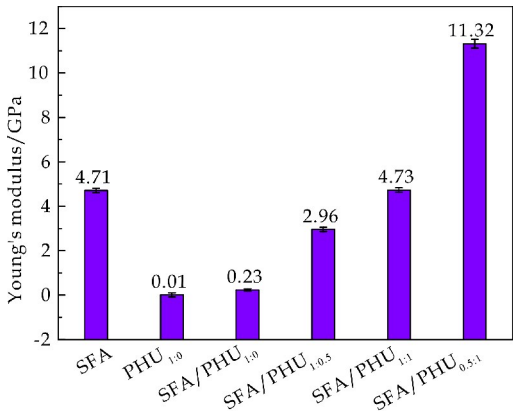
图 6 PHU<sub>1:0</sub>、SFA/PHU 在不同溶剂中的润胀

2.2 复合材料的力学性能

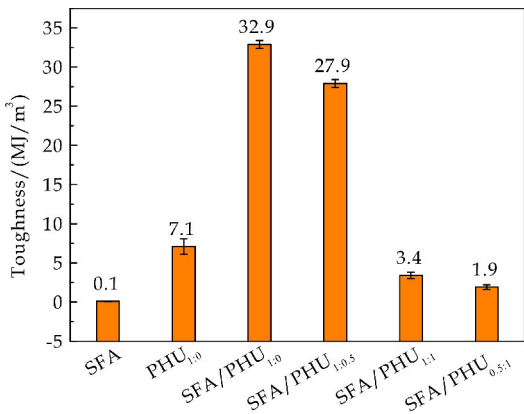
在室温条件下,通过单轴拉伸测试对 SFA/PHU 的力学性能进行了评估,其结果如图 7 所示.相比于丝素蛋白气凝胶,SFA/PHU 均展现出了优异的力学性能.由于蚕丝在脱胶过程中,丝素蛋白肽链会发生断裂以及相对分子质量降低,使丝素蛋白气凝胶的三维网状结构不够稳定,从而导致其力学性能差(拉伸断裂强度仅为 3.9 MPa).同时,随着 PHU 在丝素蛋白气凝胶的多孔结构中原位合成,SFA/PHU<sub>1:0</sub> 相较 PHU<sub>1:0</sub> 强度增加了 5.1 MPa,断裂韧性增加 25.8 MJ/m<sup>3</sup>,杨氏模量增加 0.22 GPa,说明在 PHU 中添加增强材料 SFA 能有效提高 PHU 的力学性能.这是由于 PHU 与丝素蛋白气凝胶之间的氢键相互作用所导致的.随着交联剂 TREN 的添加([Priamine 1 074]/[TREN]的摩尔比从 1/0 到 0.5/1),复合材料的断裂强度从 7.3 MPa 增加至 42.6 MPa,断裂伸长率从 595.1%降低至 7.2%,杨氏模量从 0.23 GPa 增加至 11.32 GPa,而断裂韧性随着 TREN 的增加从 32.9 MJ/m<sup>3</sup> 降至 1.9 MJ/m<sup>3</sup>.当[Priamine 1 074]/[TREN]的摩尔比为 0/1 时,由于复合材料太脆,难以对其进行力学性能表征.当[Priamine 1 074]/[TREN]的摩尔比为 1/1 和 0.5/1 时,SFA/PHU 的机械性能可以与刚性复合材料相媲美,尤其当[Priamine 1 074]/[TREN]的摩尔比为 0.5/1 时,所得复合材料的拉伸断裂强度和杨氏模量达到最大,分别为 42.6 MPa 和 11.32 GPa.这是由于 SFA 三维网络中 PHU 的交联度随着交联剂 TREN 的增加而发生改变,使复合材料从韧性转变为刚性.因此,本文通过改变交联剂的添加量,制备得到了一系列具有不同机械性能得 SFA/PHU 复合材料.



(b) 抗拉强度和断裂伸长率



(c) 杨氏模量



(d) 韧性

图 7 SFA、PHU<sub>1:0</sub> 和 SFA/PHU 的力学性能

动态热力学分析(DMA)和应力松弛测试是检验类玻璃高分子材料粘弹性和流变性的重要参数.本文根据三胺含量的不同,选择三种典型的复合材料 SFA/PHU<sub>1:0</sub>、SFA/PHU<sub>1:0.5</sub> 和 SFA/PHU<sub>0.5:1</sub> 进行动态热力学分析.由图 8(a)的储能模量(E′)、图 8(b)损耗模量(E)和图 8(c)的损耗因子(tanδ)可以看出,交联剂三胺的添加,对复合材料的动态力学性能有很大的影响.三胺含量越多,其复合材料在弹性变化时的储能模量和损耗模量越小,说明加入交联剂后复合材



料由弹性变为刚性,材料的粘性也有所下降.由损耗因子曲线可以看出,复合材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )从 24 ℃增加至 50 ℃.说明加入三胺后,复合材料的交联密度有所增加.

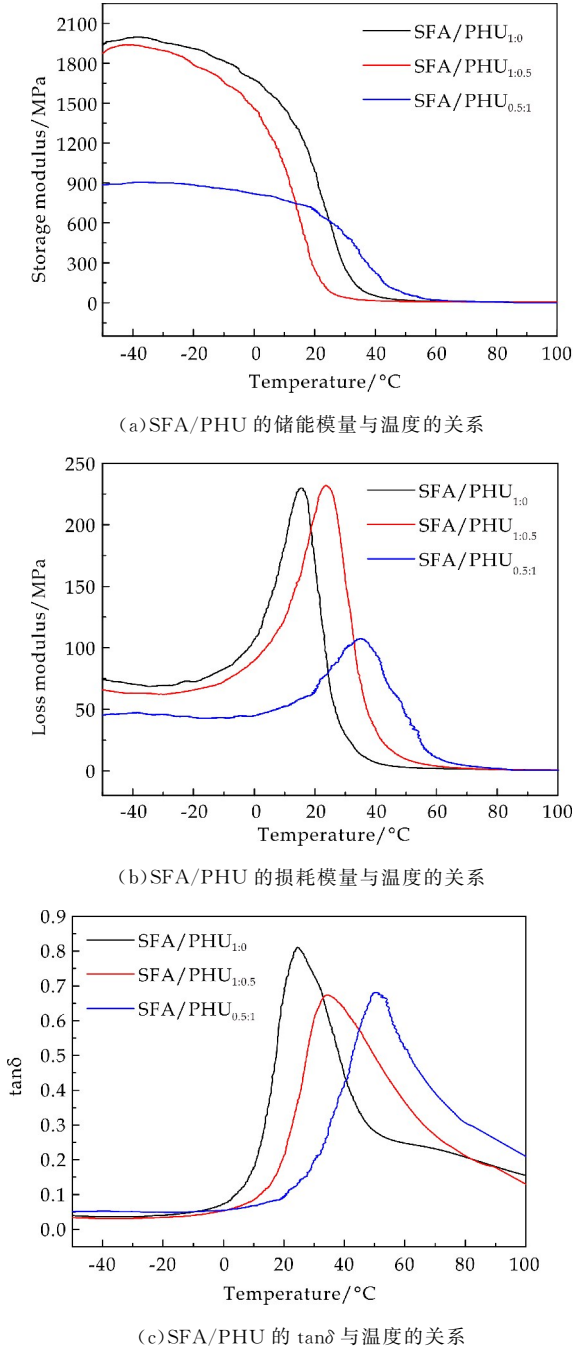
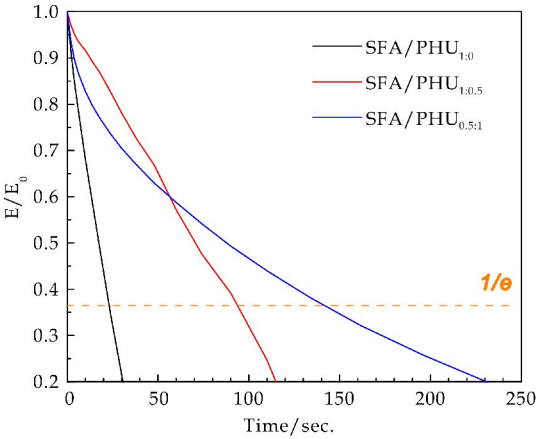
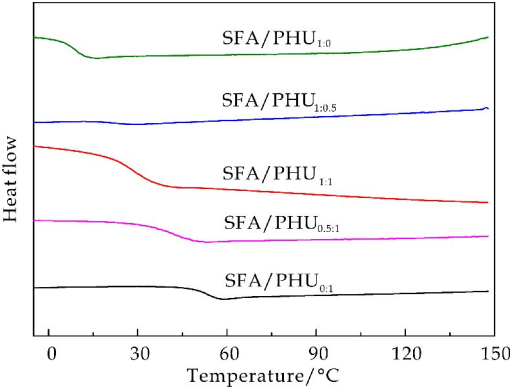


图 8 SFA/PHU 的动态热力学曲线

另外,通过应力松弛实验反映 SFA/PHU 复合材料的酯交换速率.由图 9 可知,复合材料在 60 ℃条件下松弛到初始模量的 1/e 所需要的时间分别为 25 s、100 s、140 s,交联剂三胺含量越多,松弛时间越长,说明随着三胺含量的增加,影响了 PHU 内部的酯交换反应,使复合材料内部应力的释放受到阻碍,增加了应力松弛时间.



随后,通过差示扫描量热(DSC)进一步验证了复合材料玻璃化转变温度( $T_g$ ).由曲线(如图 10 所示)可以看出,随着交联剂 TREN 含量的增加, SFA/PHU 的  $T_g$  从 9 ℃升至 55 ℃,这是交联聚合物网络的典型趋势.这一结论与 DMA 的结果相同,同时也与此前的润胀性实验结果相吻合.



2.3 形状记忆和重塑性表征

由于交联剂 TREN 的添加,促使 SFA/PHU 复合材料的机械性能具有极大改善.同时,使得材料具备了一系列智能性能,例如形状记忆、重塑等特性.以强度和杨氏模量最高(42.6 MPa, 11.32 GPa)的 SFA/PHU<sub>0.5:1</sub> 为例(如图 11 所示),首先将复合材料加热到 120 ℃,在高温状态下固定成“螺旋”形状,当温度降低到室温时形状可以保持不变.当温度再次升高到 120 ℃,“螺旋”快速恢复到其原始的长条状.长条状的复合材料可以进一步重塑为另一种形状(“U”),固定后再通过相同的“加热和冷却”过程进行恢复. SFA/PHU<sub>0.5:1</sub> 复合材料优异的形状记忆特性归因于类玻璃高分子的动态共价网络,使其在受到高温刺激时发生转氨基化反应,使样品在外力作用下容易发生形状变



形.将变形样品冷却至 25 ℃,变形的外应力被“锁定”,促使材料变形后的形状得以固定.当温度再次升高时,复合材料网络通过快速释放锁定应力恢复热力学平衡状态,使变形形状快速恢复到原来形状.

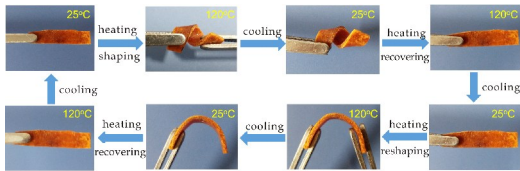
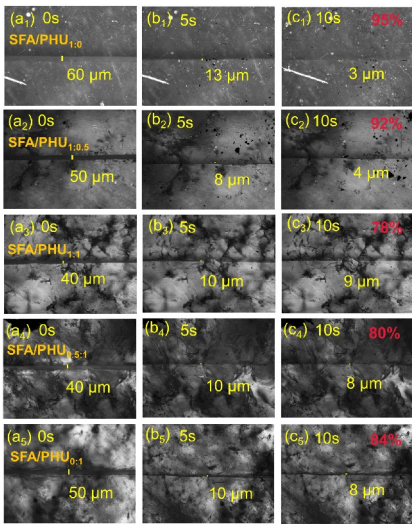


图 11 SFA/PHU<sub>0.5:1</sub> 的形状记忆与重塑特性

2.4 自愈合表征

另外,通过观察所制备样品表面划痕尺寸随时间的变化(如图 12 所示),研究了复合材料的自修复性能.在复合材料的表面划出一个 50 μm 左右裂纹,在 160 ℃ 热压台 500 g 砝码压力下分别热压 5 s、10 s 后,用偏光显微镜观察表面划痕的变化.结果表明,所制备的复合材料在 10 s 后至少可以愈合 78% 的裂缝宽度,表现出良好的自修复性能.这归因于 PHU 内独特的共价交联网络,通过热压加快了裂纹处氨基甲酸酯键与羟基之间快速而有效的转氨基化反应.



(a<sub>1</sub>)~(c<sub>1</sub>) SFA/PHU<sub>1:0</sub> 的自修复图像 (a<sub>2</sub>)~(c<sub>2</sub>) SFA/PHU<sub>1:0.5</sub> 的自修复图像 (a<sub>3</sub>)~(c<sub>3</sub>) SFA/PHU<sub>1:1</sub> 的自修复图像 (a<sub>4</sub>)~(c<sub>4</sub>) SFA/PHU<sub>0.5:1</sub> 的自修复图像 (a<sub>5</sub>)~(c<sub>5</sub>) SFA/PHU<sub>0:1</sub> 的自修复图像

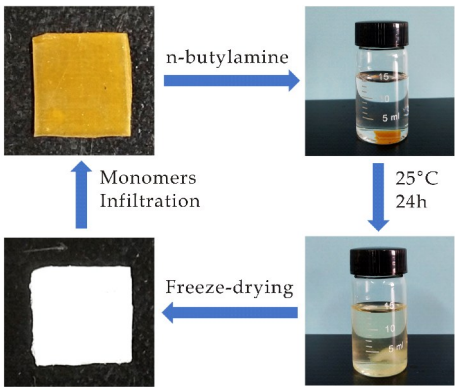
图 12 SFA/PHU 的划痕修复图

2.5 聚羟基聚氨酯类玻璃高分子/丝素蛋白气凝胶复合材料的降解回收及再利用

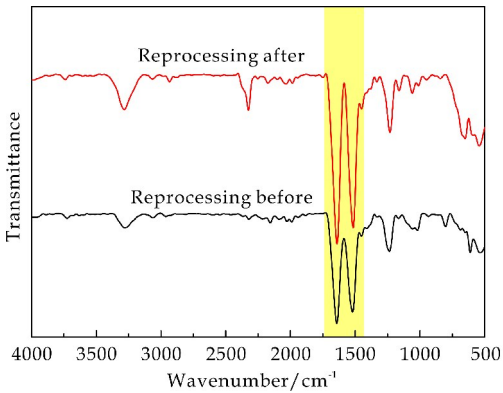
传统高分子难回收且容易造成环境污染,而本文

制备的 SFA/PHU 复合材料可以通过简单的化学浸泡实现组分全回收再利用,以 SFA/PHU<sub>1:0</sub> 复合材料为例,PHU<sub>1:0</sub> 在 24 h 内完全溶解在正丁胺内,而丝素蛋白气凝胶保持完整.这是由于正丁胺为低沸点单官能团伯胺,可以亲核攻击 PHU<sub>1:0</sub> 中氨基甲酸酯的 C=O,并引起 Priamine 1 074 动态胺交换反应,导致交联网络的完全解聚.回收的气凝胶在乙醇中洗涤以除去正丁胺,然后在去离子水中置换多次,经冷冻干燥可以获得完整的 SFA(如图 13(a)所示).

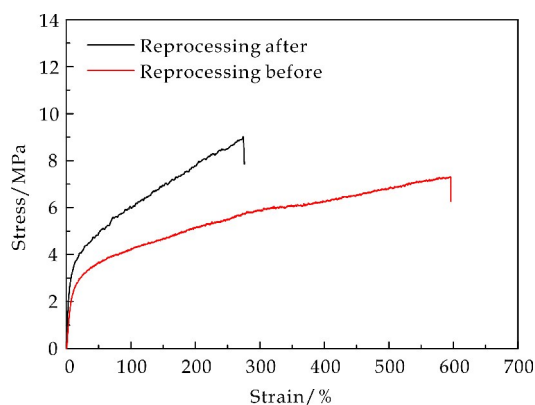
傅里叶红外谱图(如图 13(b)所示)显示回收的 SFA 在 1 524 cm<sup>-1</sup> 和 1 649 cm<sup>-1</sup> 呈现出酰胺带伸缩峰,并且在 1 700 cm<sup>-1</sup> 处没有出现 C=O 峰.表明 SFA/PHU<sub>1:0</sub> 复合材料中的聚合物已被完全去除.回收的 SFA 可以再次浸渍 PHU 得到 SFA/PHU 复合材料,从回收前后复合材料的应力应变曲线(如图 13(c)所示)可以看出,虽然回收后复合材料断裂韧性降低(从 595.1% 降至 274.2%),但其拉伸断裂强度以及杨氏模量略有增加(从 7.3 MPa 增至 8.9 MPa,0.23 GPa 增至 0.69 GPa).这一现象可能是由于回收过程中气凝胶二次冷冻干燥,使得内部孔径塌陷所导致的.



(a) SFA/PHU<sub>1:0</sub> 的化学回收流程图



(b) 样品在再处理前后的 FT-IR 光谱



(c) 样品在再处理前后的应力应变曲线

图 13 SFA/PHU<sub>1,0</sub> 的回收降解

### 3 结论

本文利用丝素蛋白气凝胶的多孔结构特性,在无需化学改性和使用催化剂的条件下,首次制备了一类基于丝素蛋白气凝胶的聚羟基聚氨酯类玻璃高分子复合材料。所得材料不仅具有优异的力学性能,而且还展现出良好的自愈合以及形状记忆等智能特性。此外,复合材料在室温条件下可实现化学组分全回收再利用。该研究不仅拓宽了类玻璃高分子应用领域,而且还为制备高性能丝素蛋白气凝胶复合材料提供一种新的策略。

### 参考文献

- [1] Ciarella S, Biezemans R A, Janssen L M C. Understanding, predicting, and tuning the fragility of vitrimeric polymers[J]. Proceeding of the National Academy of Science, 2019, 116(50): 25 013-25 022.
- [2] Montarnal D, Tournilhac F, Leibler L, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6 058): 965-986.
- [3] Röttger, Max, Domenech, et al. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis[J]. Science, 2017, 356(6 333): 62-65.
- [4] Denissen W, Driesbeke M, Nicola R, et al. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14 857.
- [5] Wime D, Winne J M, Prez F E D. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity[J]. Chemical Science, 2016, 7: 30-38.
- [6] Zhou L, Zhang G, Feng Y, et al. Design of a self-healing and flame-retardant cyclotriphosphazene-based epoxy vitrimer[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 7 030-7 047.
- [7] Huang Z, Yan W, Jing Z, et al. Surface engineering of

nanosilica for vitrimer composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 154: 18-27.

- [8] Wang S, Ma S, Li Q, et al. Facile in situ preparation of high-performance epoxy vitrimer from renewable resources and its application in nondestructive recyclable carbon fiber composite[J]. Green Chemistry, 2019, 21(6): 1 484-1 497.
- [9] Yu L, Zhu C, Sun X, et al. Rapid fabrication of malleable fiber reinforced composites with vitrimer powder[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(9): 2 535-2 542.
- [10] Wang J, Chen S, Lin T, et al. A catalyst-free and recycle-reinforcing elastomer vitrimer with exchangeable links[J]. RSC Advances, 2020, 10(64): 39 271-39 276.
- [11] Zhao W, Liang Z H, Feng Z H, et al. New kind of lignin/polyhydroxyurethane composite: Green synthesis, smart properties, promising applications, and good reprocessability and recyclability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24): 28 938-28 948.
- [12] Zhao W, Feng Z H, Liang Z H, et al. Vitrimer-cellulose paper composites: A new class of strong, smart, green, and sustainable materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(39): 36 090-36 099.
- [13] Wang C, Xia K, Zhang Y, et al. Silk-based advanced materials for soft electronics[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(10): 2 916-2 927.
- [14] Gogurla N, Roy B, Kim S. Self-powered artificial skin made of engineered silk protein hydrogel[J]. Nano Energy, 2020, 77: 05 242.
- [15] Barreiro D L, Moldes Z M, Yeo J, et al. Conductive silk-based composites using biobased carbon materials[J]. Advanced Materials, 2019, 31(44): 1 904 720.
- [16] Zhu B, Wang H, Leow W R, et al. Silk fibroin for flexible electronic devices[J]. Advanced Materials, 2016, 28(22): 4 250-4 265.
- [17] 王宗乾, 杨海伟, 周 剑, 等. 丝素蛋白气凝胶力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2020, 1(4): 9-14.
- [18] Mallepally R R, Marin M A, Surampudi V, et al. Silk fibroin aerogels: Potential scaffolds for tissue engineering applications[J]. Biomedical Materials, 2015, 10(3): 35 002.
- [19] Maleki H, Huesing N. Silica-silk fibroin hybrid (bio)aerogels: Two-step versus one-step hybridization[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, 98: 430-438.
- [20] Chen Z J, Shi H H, Zheng L, et al. A new cancellous bone material of silk fibroin/cellulose dual network composite aerogel reinforced by nano-hydroxyapatite filler[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182(11): 286-297.

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0089-08

# 不同形貌钒酸锌的制备及其电化学性能研究

迟聪聪, 白飞飞, 王 翌, 张 萌, 屈盼盼, 许 馨

(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)

**摘 要:**钒酸锌微纳米材料功能丰富,具有稳定性好、化学活性高、可见光透过率高等特点.而材料的性能及应用领域与其形貌、尺寸息息相关,因此,纳米材料的可控合成尤为重要.本研究以偏钒酸钠、乙酸锌为原料,采用十二烷基硫酸钠(SDS)辅助水热法,制备出纳米盘、纳米棒、微米花结构的钒酸锌.探究了表面活性剂、pH、水热温度及时间对其形貌的影响规律,并以不同形貌钒酸锌为活性物质制备电极,研究不同形貌钒酸锌的电化学性能.结果表明,分散剂的优化结果为 SDS 用量 8%,较低 pH 有利于盘状结构的生成,较高 pH 利于棒状结构的生成,当水热温度升高至 180 ℃时,片状钒酸锌自组装形成微米花结构.通过比较纳米盘、纳米棒以及微米花三种形貌钒酸锌的电化学性能,发现微米花结构的电化学性能最佳,其倍率性能为 64%,经 1 000 次循环后的电容量保持率达 86%.因此,微米花钒酸锌是作为超级电容器的潜在材料.

**关键词:**钒酸锌; 形貌; 水热法; 电化学性能  
**中图分类号:**TB34                      **文献标志码:** A

## Preparation of different morphologies of zinc vanadate and its electrochemical performance

CHI Cong-cong, BAI Fei-fei, WANG Zhao, ZHANG Meng, QU Pan-pan, XU Xin

(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)

**Abstract:** Zinc vanadate micro/nano materials are multifunctional, with good stability, high chemical activity, and high visible light transmittance. The properties and application fields of the materials are closely related to their morphology and size. Therefore, controllable synthesis of zinc vanadate micro/nano materials is particularly important. In this study, zinc vanadate with nano disk, nanorod and micron flower structure was prepared by SDS assisted hydrothermal method with sodium metavanadate and zinc acetate as raw materials. The effect of surfactant, pH, hydrothermal temperature and time on the morphology of zinc vanadate were investigated. The electrochemical properties of zinc vanadate with different morphologies were studied by preparing electrodes with different morphologies as active substances. The results show that the optimal dosage of SDS is 8%, and lower pH is favorable for the

formation of discoïd structure, while higher pH is favorable for rod-like structure. When the hydrothermal temperature is raised to 180 °C, the lamellar zinc vanadate self-assembles to form micron flower structure. Compared to the nano-disk and nanorod morphology, zinc vanadate with flower morphology has the best electrochemical properties, and its rate capability is 64%. After 1 000 cycles, the capacitance retention rate of the micron flower is still 86% of the initial value. Therefore, zinc micron flower vanadate is a potential material for supercapacitors.

**Key words:** zinc vanadate; morphology; hydrothermal method; electrochemical performance

## 0 引言

与二元半导体不同,钒酸盐(MVO)作为重要的三元半导体,因钒元素神奇而多样的化学构造和物理化学特性而广受关注<sup>[1,2]</sup>. MVO中的V—O多面体与M—O多面体互相嵌套在一起形成不同的晶相<sup>[3]</sup>,赋予钒酸盐微纳米半导体材料优异的性能,因而在光学<sup>[4,5]</sup>、电化学传感器<sup>[6-8]</sup>、锂离子电池以及催化等领域展示了性能优势与巨大的应用潜力<sup>[2,9,10]</sup>.

作为金属钒酸盐的一种,钒酸锌微/纳米材料功能丰富,具有稳定性好、化学活性高、可见光透过率高等特点<sup>[11-13]</sup>. 材料的形貌和尺寸直接影响其性能和应用领域,因此,钒酸锌微纳米材料的可控合成尤为重要. 目前,钒酸锌的主要存在形式有: $\text{ZnV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 等<sup>[14,15]</sup>.

曹雪峰等<sup>[16]</sup>通过丁胺辅助水热法制备了 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纳米片,并探讨了其自组装机理. Xia等<sup>[17]</sup>采用微波法快速合成具有多孔晶体骨架的超长 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纳米线,电化学性能良好,且该方法在合成其他金属焦钒酸盐方面具有潜力. Zhang等<sup>[18]</sup>未添加任何模板剂,通过水热法制备了 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纳米带,具有较高的放电容量,可用作锂离子电池阴极材料. Miao W等<sup>[19]</sup>采用简单的甘氨酸辅助水热法,在120 °C下可通过纳米片自组装实现 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微球的可控制备,并初步探讨了其光致发光特性. Zhan等<sup>[20]</sup>利用超声法合成 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,研究发现其具有较好的光催化活性. Butt等<sup>[21]</sup>采用无模板法制备 $\text{ZnV}_2\text{O}_6$ ,比电容380 F g<sup>-1</sup>氢储量1.32% wt,在储能材料和蓝光电器件方面具有应用潜力. Wei等<sup>[22]</sup>采用一锅法将 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 六角形纳米片直接锚固在石墨烯片上,探讨了石墨烯与 $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 重量比对材料电化学性能的影响规律.

本文采用SDS辅助水热法,通过调控工艺条件可制备出纳米盘、纳米棒、微米花结构三种不同形貌的钒酸锌. 探究了表面活性剂、pH、水热温度及时间对其形貌的影响规律,并以不同形貌钒酸锌为活性物质制备电极,研究不同形貌钒酸锌的电化

学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

乙酸锌、十二烷基硫酸钠(SDS)、氢氧化钠,购自天津市有限责任公司;偏钒酸钠、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、二氧化锰、N-甲基吡咯烷酮,购自阿拉丁. 以上试剂均为分析纯试剂. 去离子水采用实验室超纯水/超纯水一体机(Milli-Integral 15,德国)自制.

### 1.2 钒酸锌的制备

按一定物质的量比分别称取偏钒酸钠、乙酸锌. 将偏钒酸钠、乙酸锌和SDS分别溶于去离子水获得溶液A、B、C,待溶解完全后将溶液A与溶液B混合均匀,然后将溶液C慢慢滴加至上述混合液中搅拌均匀,最后转移至反应釜并置于烘箱在一定温度下反应一定时间. 反应结束后取出冷却,样品经6次无水乙醇和去离子水洗涤,离心分离后在60 °C烘箱中干燥12 h,最终获得白色粉末样品保备用.

### 1.3 分析表征

#### 1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)

将试样在无水乙醇中超声分散15 min后,用一次性滴管移取一滴分散好的悬浮液于锡纸上,室温下干燥1 h. 利用VEGA-3-SBH型扫描电子显微镜进行微观结构分析,加速电压为10 kV.

#### 1.3.2 X-射线衍射仪(XRD)

试样晶型分析利用德国Bruker D8-Advance型X-射线衍射仪,测试条件:2θ范围10°~70°,扫描速度0.1°/s.

#### 1.3.3 紫外-可见分光光度计(UV-Vis)

试样分析利用Lambda25型紫外-可见分光光度计,扫描波长范围为200~800 nm.

#### 1.3.4 比表面分析仪(BET)

试样分析用ASAP-2460BET比表面分析仪,高纯N<sub>2</sub>作为吸附媒介,高纯He作为载气,利用气体吸附原理可进行等温吸附和脱附分析,获得样品颗粒的比表面积大小与孔径分布.



1.4 电极的制备及其电化学性能分析

1.4.1 电极的制备

分别称取质量比 8 : 1.5 : 0.5 的钒酸锌、乙炔黑和聚偏氟乙烯,将其混合放入研钵研磨直至混合均匀,再滴加 2 mL N-甲基吡咯烷酮(NMP),调制成浆状,涂于经过前处理的泡沫镍电极基体(浸于无水乙醇中超声 30 min,除去表面的氧化物,然后放入 60 ℃烘箱处理 12 h),涂料面积约 1 cm<sup>2</sup>,质量约 2 mg,置于 80 ℃烘箱干燥 12 h,然后在 5 MPa 下压制 3 min 得到所需电极。

1.4.2 循环伏安测试(CV)

在固定的电压范围 0~1 V 内,确定扫描速率为 5~100 mV s<sup>-1</sup>,获得电流随电极电位变化的曲线,即 CV 曲线,由此可以获得电极材料在电化学反应过程中表现出的氧化还原反应和比电容量等特性。

1.4.3 恒流充放电测试(GCD)

在电极上分别施加 2 mA、4 mA、6 mA、8 mA、10 mA 大小的电流对电极进行充放电循环,得到关于时间与电位变化的曲线,即 GCD 曲线。循环稳定性测试是以 GCD 测试为基础,设置 GCD 的循环次数为 100~1000,通过计算拟合获得电极材料的循环稳定性的曲线,即循环寿命。其中比电容的计算公式为:

$$Cs = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta v} \quad (1)$$

式(1)中:Cs 为质量比电容(F/g),m 为电极材料的质量(g),Δt 为放电时间(s),i 为放电电流(A),Δv 为放电电压窗口范围(V)。

1.4.4 交流阻抗谱测试(EIS)

扫描频率范围为 0.01~10<sup>5</sup> Hz,电流正弦波幅值为 5 mV。在阻抗测试中,电荷转移阻抗(R<sub>ct</sub>)能够比较全面地反映动力学过程,电荷转移阻抗(R<sub>ct</sub>)越小,越有利于充放电的快速完成。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对钒酸锌微观结构的影响

在 pH=5、反应温度 160 ℃、反应时间 24 h 条件下,采用不同分散剂所制备钒酸锌的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a)可以看出,不添加任何分散剂时,钒酸锌在高温高压下生长为片状和球状混合结构;由图 1(b)可以看出,当加入 8% 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)时,生成纳米盘状结构的钒酸锌,并且相互穿插,形成类似于花簇的结构;由图 1(c)可以看出,当散剂为 8% 的十二烷基磺酸钠(SDS)时,生成颗粒尺寸更小的纳米盘,约为 100 nm。考虑到结构的单一选择性与材料尺寸,后续实验选用 SDS

作为形貌控制剂。

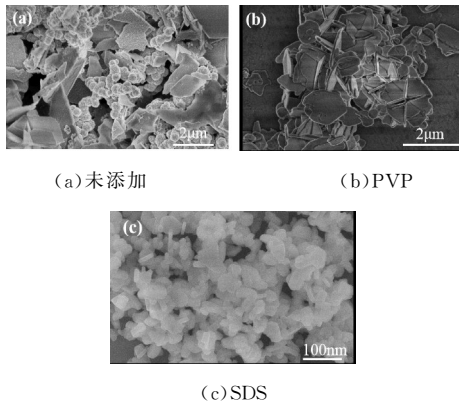


图 1 采用不同分散剂获得钒酸锌的 SEM 图

SDS 用量对钒酸锌微观结构的影响结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,当 SDS 用量为 3% 时,纳米颗粒严重团聚;由图 2(b)可以看出,当用量增加至 5% 时,出现纳米盘结构,同时分散性相比于 3% 有所改观;由图 2(c)可以看出,进一步增加 SDS 用量为 8% 时,纳米盘结构明显,同时分散性也比较良好;由图 2(d)可以看出,继续增加分散剂 SDS 用量至 10% 时,产物中同时存在尺寸较大的片状结构与尺寸较小的颗粒结构,且团聚现象明显。

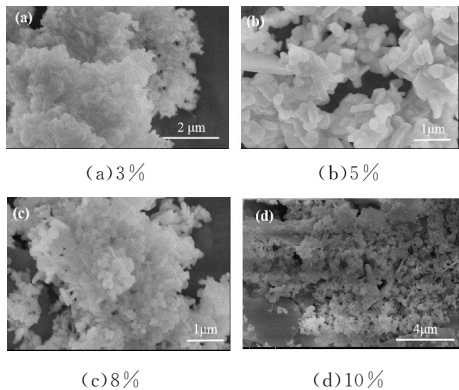


图 2 不同 SDS 用量下获得钒酸锌的 SEM 图

不同 SDS 用量所制备钒酸锌的 XRD 谱图见图 3 所示。由图 3 可知,随着 SDS 用量的增加,产物 Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 的晶相(JCPDS 卡,卡号 50-0570)在 2θ=12.29° 处的衍射峰强度明显增加,且衍射峰越来越尖锐。因此,在 SDS 用量为 8% 时,可形成结晶最高,纯度最好的纳米盘钒酸锌结构。

图 4 为 SDS 加入前后钒酸锌的红外谱图。由图 4 可知,在 480~1 000 cm<sup>-1</sup> 范围内均出现数个强峰,其中 927 cm<sup>-1</sup> 处的峰是 V—O—Zn 的对称振动峰,479 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 V—O—V 对称振动峰;除此之外,3 474 cm<sup>-1</sup> 和 1 618 cm<sup>-1</sup> 处都存在强烈的吸收峰,为 H<sub>2</sub>O 分子中 H—O—H 键的

对称振动峰和弯曲振动峰,所有的吸收峰均与文献[16]一致.由此可以得出,添加 SDS 并未影响样品的结构特征.

综合上述结果,后续研究采用 SDS 用量 8%.

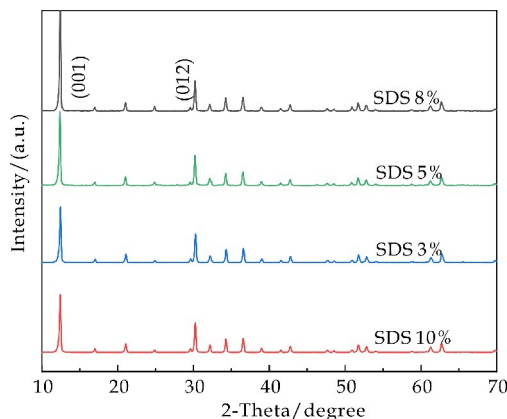


图 3 不同 SDS 用量下获得钒酸锌的 X 射线衍射图

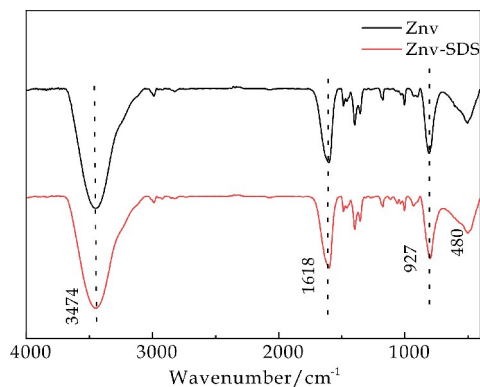


图 4 纳米盘钒酸锌的红外谱图

## 2.2 pH 对钒酸锌结构的影响

pH 值会影响晶核表面的酸碱性质,从而改变沉淀表面的质子分布,导致系统界面张力的变化,从而引起晶体的各向异性生长.在反应温度 160 ℃、时间 24 h、SDS 添加量 8% 条件下,不同 pH 下所制备钒酸锌的 SEM 图如图 5 所示.

由图 5(a)可以看出,反应体系 pH=5 时,可得到分散性良好的纳米盘结构;由图 5(b)可以看出,当加入 NaOH 调节 pH=9 时,产物结构不明显,团聚现象较为显著;由图 5(c)可以看出,pH=11 时,钒酸锌生长为棒状结构,并且呈现放射状黏连在一起.因此,在 pH=11 时,可形成结构致密且直径为 50~100 nm 的棒状结构.综上,在上述其他条件相同的前提下,较低 pH 有利于盘状结构钒酸锌的生成,而较高 pH 更适合棒状结构钒酸锌的生长.

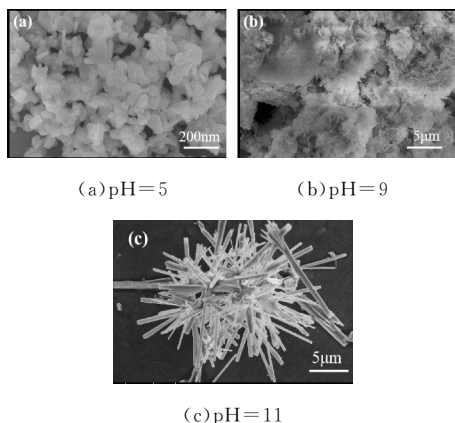
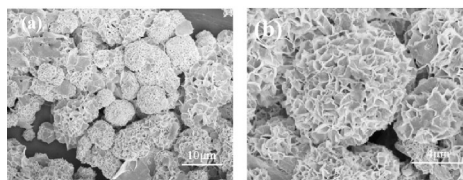


图 5 不同 pH 下获得钒酸锌的 SEM 图

## 2.3 反应温度对钒酸锌结构的影响

在 pH=11、反应时间 24 h、SDS 用量 8% 条件下,控制反应温度.当温度由 160 ℃ 升至 180 ℃ 时,制备钒酸锌的形貌由棒状变为花状(图 6).图 6(a)的 SEM 图放大倍数小,钒酸锌呈现蜂窝状.进一步放大更高倍数后,在图 6(b)中可以清晰观察到栩栩如生的花状结构,由薄片状钒酸锌经拼插自组装而成,且根据需要,片状钒酸锌在自组装过程中会发生变形或弯曲形成花瓣.



(a) 低倍数 (b) 高倍数

图 6 水热温度 180 ℃ 下钒酸锌的 SEM 图

## 2.4 不同形貌钒酸锌的生长机理

在特定条件下,分散剂可以调控微纳米粒子,临界堆积参数(CPP),从而影响其尺寸和形貌.当 CPP 值为 0~0.3 时,主要存在球形胶束,利于球状颗粒物的生成;当 CPP 值为 0.3~0.5 时,表面活性剂会衍变为椭球胶束、扁球胶束以及棒状胶束,易于形成一维结构的纳米颗粒,如纳米棒、纳米线等;当 CPP=1 时,表面活性剂以层状胶束为主,可以诱导形成纳米片;CPP>1 时,一般会组装为反向球形、圆柱形胶束<sup>[23]</sup>.具体如图 7 所示.

SDS 在水溶液里分解形成  $\text{Na}^+$  和  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  基团.在反应体系里, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$  基团在静电作用下吸引溶液中游离的  $\text{Zn}^{2+}$ ,大量  $\text{Zn}^{2+}$  富集在表面活性剂表面成核,生长为纳米盘结构的钒酸锌.当在反应体系里引入氢氧化钠溶液,使 SDS 临界堆积参数降至 1/3~1/2,且溶液中大量羟基累积,抑制 SDS 的水解与电离,钒酸锌成核不再聚集在极性

基团周围,三个氧原子围绕硫原子易于形成四面体结构,处于伸缩状态的十二烷基链,易于生长为棒状胶束<sup>[23]</sup>,引导钒酸锌形成棒状结构.随着温度升高,发生奥斯特瓦尔德熟化,在片状钒酸锌发生自组装形成花状结构的钒酸锌.不同形貌机理示意图如图 8 所示.

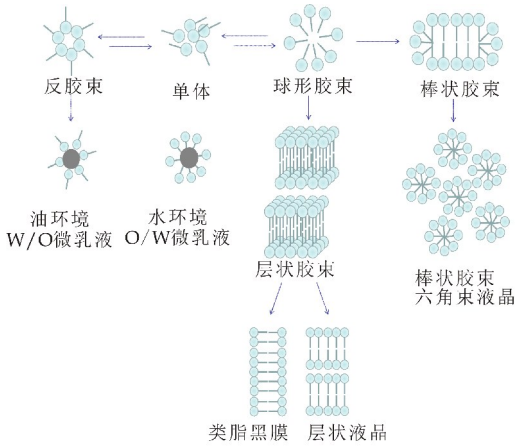


图 7 表面活性剂形成胶束示意图

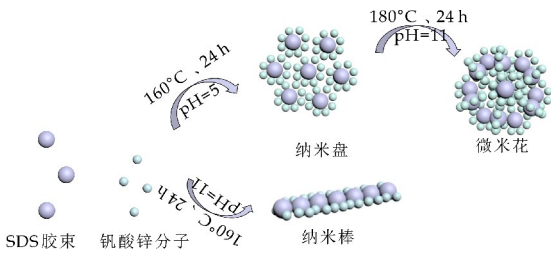


图 8 不同形貌钒酸锌的形成示意图

图 9 所示为纳米盘钒酸锌的紫外-可见光谱.由图 9 可以看出,钒酸锌在 216 nm 和 322 nm 处有两个明显的峰,较宽的峰表明所制备的  $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  具有纳米尺寸.在 216 nm 处的第一个吸收峰是由于电荷从氧到中心金属(V)离子的转变,锌与氧之间的电荷转移导致在 322 nm 处形成第二个吸收峰.上述结果证实了氧和金属(Zn 和 V)离子之间存在相互作用.

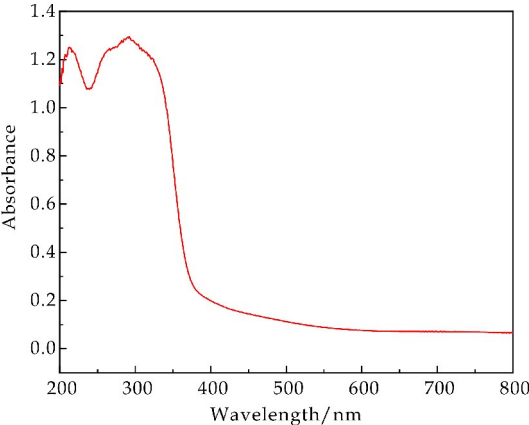
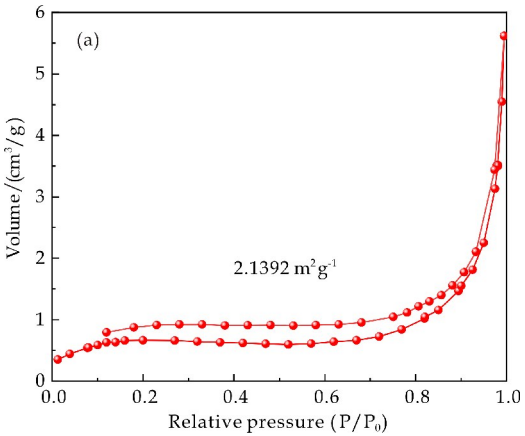


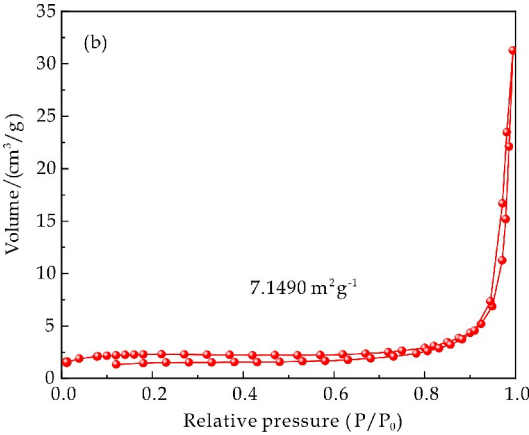
图 9 纳米盘钒酸锌的紫外-可见光谱图

2.5 BET 比表面分析

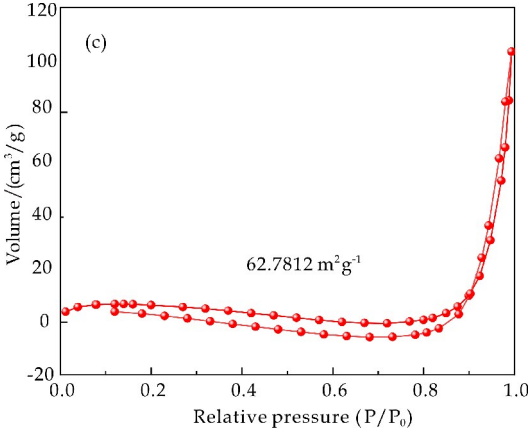
微纳米材料的比表面性能很重要,直接影响材料的应用,因此有必要对所制备纳米盘、纳米棒、微米花三种不同形貌钒酸锌的比表面积进行分析表征. BET 结果如图 10 所示. 图中的吸附-脱附等温曲线均属于 IV 型,其中纳米盘、纳米棒和微米花结构钒酸锌的比表面积依次为  $2.13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $7.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  和  $62.781 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . 可见,微米花的比表面积相比于纳米盘与纳米棒,具备更多的活性位点.



(a) 纳米盘



(b) 纳米棒



(c) 微米花

图 10 不同形貌钒酸锌的吸附-脱附等温曲线



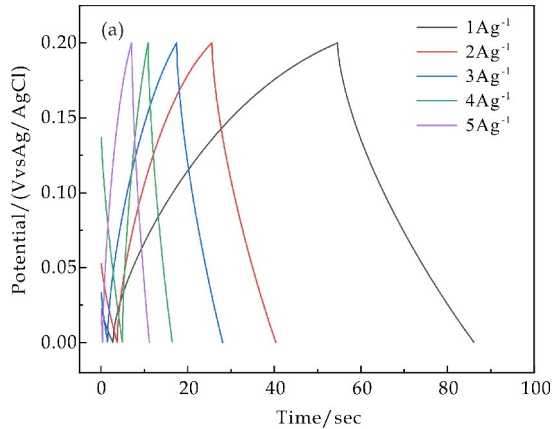
2.6 电化学分析

2.6.1 恒流充放电测试

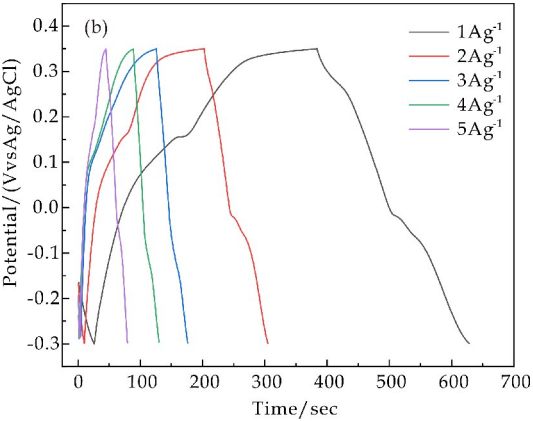
超级电容器电极材料的比电容可以通过恒流充放电(GCD)曲线计算. 不同形貌钒酸锌在电流密度为  $1\sim 5\text{ A g}^{-1}$  时的 GCD 曲线如图 11 所示. 由图 11 (a)可以看出,电压范围为  $0\sim 0.25\text{ V}$ ,当电流密度为  $1\sim 5\text{ A g}^{-1}$ ,计算出纳米盘钒酸锌的比电容值分别为  $225\text{ F g}^{-1}$ 、 $216\text{ F g}^{-1}$ 、 $200\text{ F g}^{-1}$ 、 $180\text{ F g}^{-1}$ 、 $128\text{ F g}^{-1}$ ;由图 11(b)可以看出,电压范围为  $-0.3\sim 0.35\text{ V}$ ,当电流密度为  $1\sim 5\text{ A g}^{-1}$ ,计算出纳米棒钒酸锌的比电容值分别为  $500\text{ F g}^{-1}$ 、 $458\text{ F g}^{-1}$ 、 $405\text{ F g}^{-1}$ 、 $350\text{ F g}^{-1}$ 、 $300\text{ F g}^{-1}$ ;由图 11(c)可以看出,电压范围为  $-0.1\sim 0.4\text{ V}$ ,当电流密度为  $1\sim 5\text{ A g}^{-1}$ ,计算出微米花钒酸锌的比电容值分别为  $620\text{ F g}^{-1}$ 、 $600\text{ F g}^{-1}$ 、 $540\text{ F g}^{-1}$ 、 $480\text{ F g}^{-1}$ 、 $400\text{ F g}^{-1}$ .

通过比较不同形貌钒酸锌电极材料的比电容发现,在电流密度为  $1\text{ A g}^{-1}$  时,花簇结构电极材料的比电容( $620\text{ F g}^{-1}$ )高于纳米棒( $500\text{ F g}^{-1}$ )和纳米盘( $225\text{ F g}^{-1}$ )电极的比电容. 主要原因可能在于,与其他两种形貌相比,微米花结构的钒酸锌具有比较大的比表面积,能够提供的活性位点相对较多,可以充分与电解液接触,从而获得较大的比电容. 而纳米棒结构的比电容远远高于纳米盘的,原因在于棒状结构可以加快离子穿梭距离,从而引起比电容量衰减.

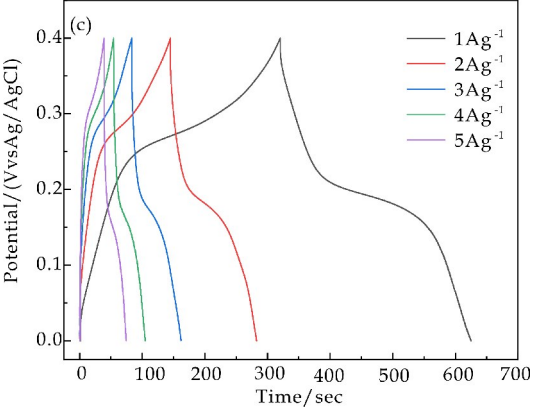
由图 11(d)可以看出,三种材料在电流密度从  $1\text{ A g}^{-1}$  增大到  $5\text{ A g}^{-1}$  时的比电容变化曲线. 当电流密度从  $1\text{ A g}^{-1}$  到  $5\text{ A g}^{-1}$ ,盘状结构电极的比电容保持率为  $56\%$ ,棒状结构电极还有  $60\%$  的比电容,而花状结构电极的比电容相比于初始值保留了  $64\%$ . 因此证实相比于纳米棒、纳米盘结构的钒酸锌电极材料,花簇结构的钒酸锌电极倍率性能较佳.



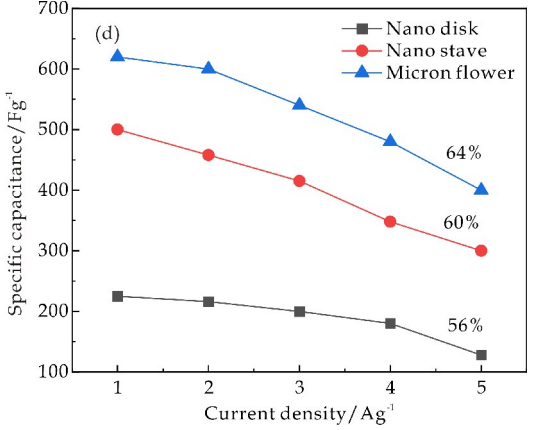
(a) 纳米盘钒酸锌的 GCD 曲线



(b) 纳米棒钒酸锌的 GCD 曲线



(c) 微米花钒酸锌的 GCD 曲线



(d) 不同电流密度下三种形貌钒酸锌的倍率曲线

图 11 三种形貌钒酸锌的 GCD 曲线及不同电流密度下钒酸锌倍率曲线

2.6.2 交流阻抗测试

在  $5\text{ mV}$  交流电压,频率范围为  $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ K Hz}$  条件下,不同形貌钒酸锌的阻抗如图 12 所示. 中频区间的半圆弧的直径反映电荷转移电阻的大小,且中低频区域直线的斜率越大,电解质的扩散速率越高. 由奈奎斯特图辅助可知,纳米盘钒酸锌电极的内阻( $R_b$ )为  $5\text{ }\Omega$ ,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )为  $6\text{ }\Omega$ ;纳米棒钒酸锌电极的内阻( $R_b$ )为  $3\text{ }\Omega$ ,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )为  $5\text{ }\Omega$ ,微米花钒酸锌电极的内阻( $R_b$ )为  $1\text{ }\Omega$ ,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )为  $2\text{ }\Omega$ . 因此进一步证明,微米花结构具有良好的导电性,适合用



作超级电容器电极材料<sup>[24]</sup>.

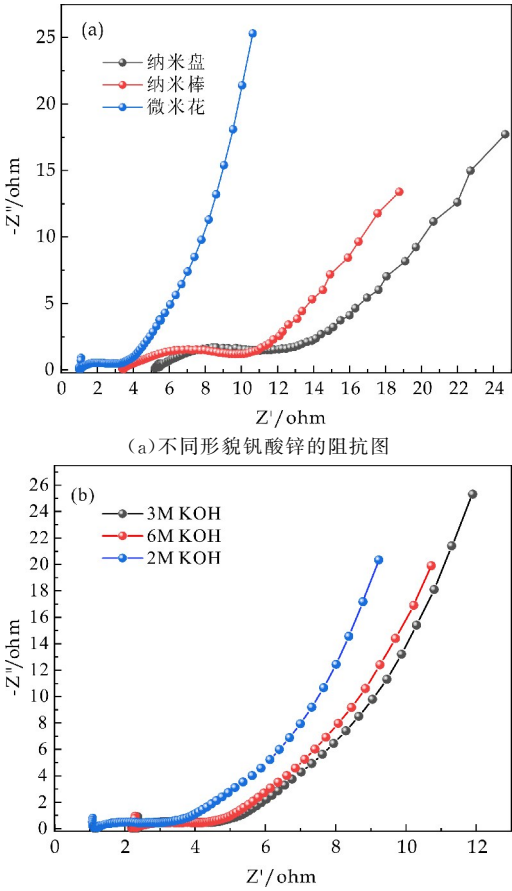


图 12 阻抗图

2. 6. 3 循环性能测试

在工作电极  $3\text{ A g}^{-1}$  下不同形貌钒酸锌的比电容循环性能如图 13 所示. 由图 13 可知, 在经历了 1 000 次的循环下, 微米花电极材料的电容可保持初始值的 86%. 纳米棒钒酸锌电极经过 1 000 次循环后, 比容量保持率约为 81%, 纳米盘钒酸锌电极的保持率为 50%, 可见其稳定性较差. 主要原因是活性物质在循环过程中, 钒酸锌层状结构材料嵌入的水分子大量流失, 导致结构快速坍塌, 而引起比容量衰减的.

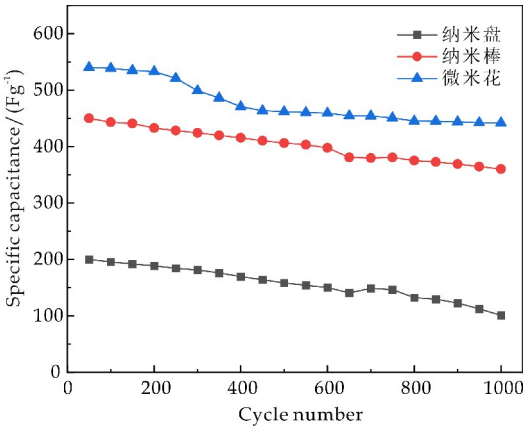


图 13 不同形貌钒酸锌的比电容循环性能图

3 结论

以偏钒酸钠、乙酸锌为原料, 加入 SDS 并控制水热条件, 制备了纳米盘、纳米棒、微米花结构的钒酸锌, 并以不同形貌钒酸锌作为活性材料制备电极, 探究了其电化学性能. 研究发现, 在 pH=5, 反应温度 160 ℃, SDS 用量 8% 时, 形成纳米盘钒酸锌; 在 160 ℃ 下调整 pH=11 时, 钒酸锌从盘状转变为棒状; 在 pH=11 条件下控制水热温度 180 ℃ 时, 片状钒酸锌发生自组装形成微米花结构. 对钒酸锌的电化学性能分析结果表明, 纳米盘、纳米棒、微米花结构的钒酸锌最大比电容值分别为 225 F g<sup>-1</sup>、500 F g<sup>-1</sup>、620 F g<sup>-1</sup>, 且微米花的倍率性能为 64%, 经过 1 000 次循环, 电容量依然保持初始值的 86%, 电化学性能最佳. 因此, 微米花钒酸锌最具有成为电极材料的潜力.

参考文献

[1] 彭 卿, 李亚栋. 功能纳米材料的化学控制合成、组装、结构与性能[J]. 中国科学, 2009, 39(10): 1 028-1 052.  
[2] Jakusch T, ÉA Enyedy, Kozma K, et al. Vanadate complexes of 3-hydroxy-1, 2-dimethyl-pyridinone: Speciation, structure and redox properties[J]. Inorganica Chimica Acta, 2014, 420(16): 92-102.  
[3] 任明松. 3D 花状 Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O 微球的控制合成、改性及光催化性质[D]. 合肥: 安徽大学, 2014.  
[4] Wang J, Hao H, D Zhang, et al. Synthesis of gold/rare-earth-vanadate core/shell nanorods for integrating plasmon resonance and fluorescence[J]. Nano Research, 2015, 8(8): 2 548-2 561.  
[5] Tien L C, Chen Y J. Influence of growth ambient on the surface and structural properties of vanadium oxide nanorods[J]. Applied Surface Science, 2013, 274(1): 64-70.  
[6] 王攀攀. 层状及隧道型钒酸盐锂离子电池正极材料的制备及其改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
[7] Wang J, Pei J, Hua K, et al. Unique H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etching agent synthesis of Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hollow cylinders with enhanced lithium storage properties [J]. Chem. Electro. Chem., 2018, 402(5): 92-102.  
[8] 位登虎. 钒酸银及铁基化合物微纳米复合材料的合成与电化学性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.  
[9] Kaur H, Jayasimhadri M. Color tunable photoluminescence properties in Eu<sup>3+</sup> doped calcium bismuth vanadate phosphors for luminescent devices[J]. Ceramics International, 2019, 45(12): 15 385-15 393.  
[10] 赵 逸. 金属钒酸盐材料的合成及光学应用[J]. 苏州: 苏州大学, 2013.  
[11] Li L, Zhang Y Q, Liu X Y, et al. One-dimension Mn-Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays for electrochemical energy stor-

age[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116(2): 467-474.

[12] Aliabad H R, Parvizi Z. Structural, electronical and thermal properties of  $XVO_4$  ( $X = Y, Gd$ ) vanadate crystals [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 93: 125-132.

[13] Hu F, Li M, Gong F, et al. Synthesis and electrochemical properties of manganese vanadate nanorods as an intercalation anode for lithium-ion batteries [J]. *Science of Advanced Materials*, 2016, 8(6): 1 309-1 313.

[14] Hill V R, Kahler A M, Jothikumar N, et al. Multistate evaluation of an ultrafiltration-based procedure for simultaneous recovery of enteric microbes in 100-liter tap water samples [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2007, 73(13): 4 218.

[15] 魏志文, 李韵雅, 江 威, 等. 无锡地区常见树木根际土壤酸杆菌多样性 [J]. *生态学杂志*, 2018, 37(9): 103-110.

[16] 曹霄峰, 张 雷, 马英丽, 等.  $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$  纳米片的水热制备 [J]. *无机化学学报*, 2010, 26(5): 787-792.

[17] Xia C, Guo J, Lei Y, et al. Rechargeable aqueous zinc-ion battery based on porous framework zinc pyrovanadate intercalation cathode [J]. *Advanced Materials*, 2017, 30(5): 1-7.

[18] Zhang S, Ni L, Ma W, et al. Fabrication of ultralong  $Zn_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$  nanobelts and its application in lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2014, 129 (15): 91-94.

[19] Miao W, Shi Y, Jiang G. 3D hierarchical  $Zn_3(OH)_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$  and  $Zn_3(VO_4)_2$  microspheres; Synthesis, characterization and photoluminescence [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(1): 18-23.

[20] Zhan S, F Zhou, Huang N, et al. Sonochemical synthesis of  $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$  and  $g-C_3N_4/Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$  with high photocatalytic activities [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 401: 41-47.

[21] Butt F K, Idrees F, Tahir M, et al. Fabrication of  $ZnV_2O_6$  nanostructures; Their energy storage and PL properties [J]. *Materials Letters*, 2015, 155(15): 15-17.

[22] Wei H L, Poi S A, Siew S L, et al. Facile synthesis of graphene- $Zn_3V_2O_8$  nanocomposite as a high performance electrode material for symmetric supercapacitor-science direct [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 847-858.

[23] 陈 渊, 刘国聪, 李志友, 等. 柠檬酸辅助水热法制备可见光高效去除甲基橙的  $Bi_2WO_6$  纳米片 [J]. *催化学报*, 2011, 32(10): 1 631-1 638.

[24] 汪 亮. 超级电容器用钒基纳米材料制备及其电化学性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2015.

【责任编辑: 蒋亚儒】

~~~~~  
(上接第 71 页)

[9] 刘 元, 王立恒, 伊 璠. 蛇床子素应用于骨质疏松治疗的研究进展 [J]. *中国中医药现代远程教育*, 2020, 18(4): 133-135.

[10] 陈会良. 蛇床子素药理作用的研究进展 [J]. *当代畜牧*, 2017, 4(18): 56-59.

[11] 徐 燕, 廖建华, 吴龙火. 蛇床子素的生物学活性与作用机制研究进展 [J]. *湖北农业科学*, 2013, 52(18): 4 313-4 318, 4 374.

[12] 宋宜蕾, 侯雪芹, 郝吉福. 蛇床子现代药理学作用及临床应用的研究进展 [J]. *神经药理学报*, 2019, 9(6): 58-63.

[13] 覃小燕, 胡 珍, 张花美, 等. 蛇床子素药理作用及相关机制研究进展 [J]. *天津中医药*, 2018, 35(11): 877-880.

[14] Hanqing Tang, Keming Li, Xibin Dou, et al. The neuroprotective effect of osthole against chronic sleep deprivation (CSD)-induced memory impairment in rats [J]. *Life Sciences*, 2020, 263: 118 524.

[15] 毛佳蕾, 钱晓萍, 刘宝瑞. 蛇床子素的提取及其体外抗肿瘤活性的研究进展 [J]. *现代肿瘤医学*, 2014, 22(3): 726-728.

[16] Zafar S, Sarfraz I, Rasul A, et al. Osthole: A multifunctional natural compound with potential anticancer, antioxidant and anti-inflammatory activities [J]. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 2020, 20: 1-17.

[17] 江东新. 蛇床子素类似物的合成及杀灭鱼类指环虫活性研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.

[18] 赵美荣. 藏药独活中蛇床子素的提取分离及抑菌活性研究 [D]. 兰州: 中国科学院近代物理研究所, 2014.

[19] 朱文娟, 李 欠, 王爱敏, 等. 不同商品独活的蛇床子素含量测定 [J]. *中兽医医药杂志*, 2019, 38(4): 34-37.

[20] 孙 伟, 叶 润, 蔡 静, 等. 桑叶多糖的分离纯化及其抑菌活性研究 [J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(4): 149-155.

[21] 张 沛, 吴 楠, 宋志军, 等. 响应面法优化大孔树脂纯化黄芪毛蕊异黄酮工艺 [J]. *食品工业科技*, 2021, 42(10): 209-214.

【责任编辑: 陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0097-07

# 含芴基 Cardo 环水性聚氨酯的制备 及其热性能研究

赵艳娜<sup>1</sup>, 薛瑜瑜<sup>1</sup>, 叶智<sup>2</sup>, 张 婷<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 中国轻工业轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018)

**摘 要:**以聚己内酯二元醇(PCL)为软段,二羟甲基丙酸(DMPA)为扩链剂,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段,合成了水性聚氨酯预聚体.通过进一步添加双酚芴(BPFL)反应合成一系列含 Cardo 环水性聚氨酯(WPUS).利用傅里叶变换红外光谱、粒径、热重、力学、X-射线衍射、水接触角测定和纸张表面施胶等方法对制备的 WPUS 的结构和性能进行表征.结果表明,当 WPUS 的 BPFL 含量为 3% 时,WPUS 乳液的粒径增大至 95.21 nm;膜的耐热性最大提高 31.36%;水接触角提升 32.13%.不同乳液对纸张表面施胶后与未施胶纸张相比,WPUS3 纸张水接触角提升 887.6%;抗张强度最大可达 57.1 N/mm<sup>2</sup>,提升 46.41%;纸张耐折度最大可达 74 次,比未施胶原纸高出 60 次.

**关键词:**双酚芴;水性聚氨酯;耐热;力学;纸张  
**中图分类号:**TQ314.2 **文献标志码:**A

## Study on preparation and thermal properties of Cardo cyclic waterborne polyurethane containing fluorenyl group

ZHAO Yan-na<sup>1</sup>, XUE Yu-yu<sup>1</sup>, YE Zhi<sup>2</sup>, ZHANG Ting<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Chemical Additives for China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

**Abstract:** In this paper, we synthesized Waterborne polyurethane prepolymer, using Polycaprolactone (PCL) as soft segment, 2,2-Bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA) as chain extender and isophoronediiisocyanate (IPDI) as hard segment. Then, adding bisphenol fluorene (BPFL), We synthesized a series of waterborne polyurethanes (WPUS) containing Cardo rings. Their structures were confirmed by fourier transform infrared spectroscopy, particle size, thermogravimetric analysis, mechanics, X-ray diffraction, water contact angle measurement and paper surface sizing. These results revealed that the BPFL content of WPUS was 3%, the particle size of the WPUS emulsion increases to 95.21 nm, the heat resistance of the film increases by 31.36%, and the water contact angle increases by 32.13%. Compared with unsizing paper, the water contact angle of WPUS3 paper was increased by 887.6% after different emulsions were applied to the paper surface, the maximum tensile strength could reach 57.1 N/mm<sup>2</sup> which is increased by 46.41%, and the maximum folding resistance of pa-

\* 收稿日期:2021-07-27

**基金项目:**陕西省科技厅科技计划项目(2018ZDXM-NY-059); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS011); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202010708133)

**作者简介:**赵艳娜(1979—),女,河南鲁山人,教授,博士,研究方向:功能高分子材料

per could reach 74 times which is 60 times higher than that of unglued base paper.

**Key words:** bisphenol fluorene; waterborne polyurethane; heat resistance; mechanics; paper

## 0 引言

水性聚氨酯(WPU)作为一种功能性环保材料,具有软硬度可调、柔韧性好、粘结强度大等优良性能<sup>[1,2]</sup>,广泛应用于纸张、家具装饰、皮革涂层、染料、汽车内材料粘接等领域<sup>[3-5]</sup>。因此,研究性能较好的WPU已成为一个热门课题。但是当环境温度超过80℃后,WPU材料一些重要的性能,比如拉伸强度、弹性模量都会有不同程度的下降,限制了其作为功能树脂方面的应用<sup>[6,7]</sup>。WPU硬链段和软链段在热力学上具有自发分离的倾向<sup>[8]</sup>。硬链段聚集在一起,形成许多微区,分布于软段相中,形成微相分离结构。可以通过选择不同的嵌段和调节软硬段间的比例对聚氨酯进行设计,从而合成出具有不同机械性能及热性能的聚氨酯以适应不同的应用要求<sup>[9-11]</sup>。

双酚芴是一种含有 Cardo 环骨架结构的双酚类化合物<sup>[12-14]</sup>,常用于合成芴基环氧树脂、芴基苯并噁唑树脂和芴基聚酯树脂等,Cardo 环骨架的引入,可提高大分子的结构规整性和刚性链段占比,提高材料的力学性能和耐热性<sup>[15-17]</sup>。基于此,本文通过聚己内酯二元醇(PCL)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)和双酚芴(BPFL)进行反应,制备了一系列WPUS。通过傅里叶变换红外光谱对样品结构进行表征,同时利用粒径、热重、力学、X-射线衍射、水接触角以及对纸张表面施胶等进行性能测试。并研究了添加不同含量的BPFL对WPU乳液和薄膜结构和性能的影响。以期在耐高温涂料、造纸涂布,耐高温胶黏剂,电子封装材料方面拓展其应用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

#### 1.1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),拜耳(中国)有限公司;聚己内酯二元醇(PCL,  $M_n=2\ 000$ ),济宁华凯树脂有限公司;二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)、双酚芴(BPFL),上海阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和三乙胺(TEA),天津市大茂化学试剂厂;以上均为 AR。

#### 1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruke 公司;Zetasizer Nano-ZS 动态激光光散射仪,英国 Malver 公司;DV-2-PYO 型 BROOKFIELD 粘

度仪,美国 brookfield 公司;D8 Advance 型 X-射线衍射仪,德国 Bruke 公司;AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验机,高特威尔(东莞)有限公司;DSA-20 型视频光学接触角,德国 KRUSS 公司;TGA Q500 型热重分析仪,美国 TA 公司;S4800 型扫描电子显微镜,日本理学公司;JX-X 型纸张可勃吸收性测定仪,杭州研特科技有限公司;DCP-MIT135A 电脑测控耐折仪,四川长江造纸仪器有限公司;L&WSE-062 型抗张强度测定仪,埃登威自动化系统设备有限公司。

### 1.2 WPUS 乳液的合成

采用自乳化法<sup>[18]</sup>合成水性聚氨酯。首先,将 PCL 2000 加入到装有机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中,在真空条件下脱水 2 h,然后将温度冷却至 80℃,再将计量好的 PCL、IPDI 和 DMPA 放入烧瓶中。随后,将 DBTDL 作为催化剂滴入系统中,2 h 后,将计量好的 BPFL 和 TMP 加入烧瓶中,保持温度不变并与预聚物混合以引发扩链反应,反应 1 h 后,将温度降至 40℃,加入计量好的 TEA 开始中和反应 40 min,同时加入 NMP 以降低系统粘度。随后,加入去离子水乳化混合物。最后,制备固含量 25% 的淡蓝色半透明 WPUS 乳液。具体配方如表 1 所示,合成过程如图 1 所示。

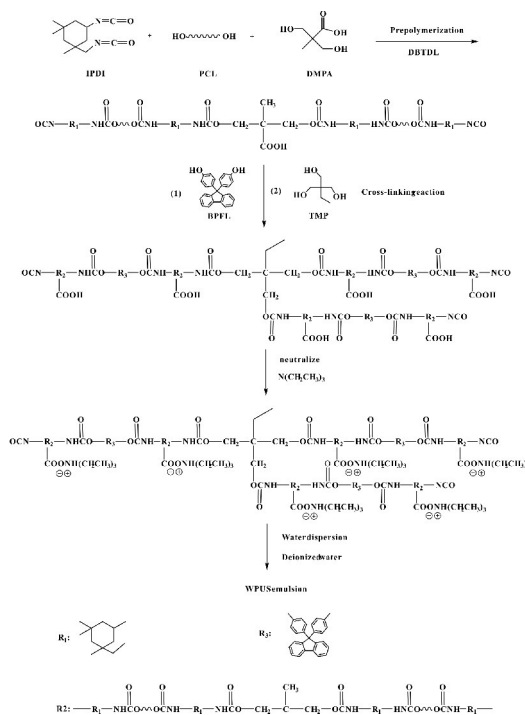


图 1 水性聚氨酯(WPUS)的合成过程



表 1 不同 WPUS 乳液配方表

| 样品    | 原料     |       |        |       |       |         |          |         |     |
|-------|--------|-------|--------|-------|-------|---------|----------|---------|-----|
|       | IPDI/g | PCL/g | DMPA/g | TMP/g | TEA/g | Water/g | m(双酚苕)/g | (双酚苕)/% | R   |
| WPUS0 | 6.00   | 14.08 | 1.0    | 0.5   | 0.8   | 67      | 0        | 0       | 1.3 |
| WPUS1 | 6.00   | 14.08 | 1.0    | 0.5   | 0.8   | 67      | 0.22     | 1.0     | 1.3 |
| WPUS2 | 6.00   | 14.08 | 1.0    | 0.5   | 0.8   | 68      | 0.45     | 2.0     | 1.3 |
| WPUS3 | 6.00   | 14.08 | 1.0    | 0.5   | 0.8   | 69      | 0.67     | 3.0     | 1.3 |

1.3 胶膜的制备

将制备好的乳液(WPUS)分别取 20 g 乳液倒于聚四氟乙烯板中,在黑暗环境下自然干燥 5 d 后,继续在 40 ℃ 的真空烘箱中干燥 4 d,分离取出胶膜,待测.

1.4 表征与测试

1.4.1 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)

采用溴化钾压片法,将 BPFL 单体分子与溴化钾压片进行测试.采用 ATR-FT-IR 方法,将 WPUS 乳液成膜,烘干后直接用于测试,记录 4 000~500 cm<sup>-1</sup> 的红外吸收光谱.

1.4.2 乳液储存稳定性

将相等的分散体放入离心管中,根据 ASTM 1849-80 标准以 3 000 r/min 的速度离心 15 min.如果未发现破乳或沉淀,则认为分散体的保质期超过 6 个月<sup>[19]</sup>.

1.4.3 粒径测试和粘度测试

用去离子水将分散体样品稀释至 1 000 倍,进行粒径测试.分散体(WPUS)的粘度在 BROOKFIELD 粘度计(DV-2-PYO)中以 60 r/min 的速度在 25 ℃ 下测量.

1.4.4 X-射线衍射(XRD)

将胶膜裁剪成一定的形状进行 XRD 测试.测试条件为:扫描速度为 5°/min,扫描角度为 10°~60°.

1.4.5 力学测试

测量哑铃形 WPUS 样品的拉伸性能,样品的尺寸为 50 mm×4 mm,恒定速度设置为 50 mm/min.(所有结果都是在室温下测试不低于五次的平均值).

1.4.6 水接触角测试

将 WPUS 样品裁剪成一定的形状测试其水接触角.用注射器将一滴水滴到 WPUS 表面,然后拍摄瞬时照片并计算水接触角.

1.4.7 热力学测试(TG)

将样品(3~5 mg)放入干净的刚玉坩埚中,在氮气气氛下,以 10 ℃/min 的升温速率从室温加热至 600 ℃ 获得分解数据.

1.4.8 扫描电镜测试(SEM)

先使用液氮对样品进行脆断处理.再用导电胶将其粘贴在样品台上,经过喷金处理后,采用 S4800 扫描电子显微镜对胶膜样品进行断面形貌测试,加速电压为 10 kV.

1.4.9 纸张性能测定

采用手工涂布方式,将定量的乳液稀释至千分

之五对纸张表面施胶.

纸张表面吸水值测定:按照 GB 450 裁取纸样,进行吸水值测定;

水接触角测试:施胶纸张(20 mm×20 mm)的水接触角值是在 DSA-20 型视频光学接触角下测量的(多次测试,取平均值);

耐折度测试:施胶纸张参照 GB/T457-008 进行测试.

抗张强度测试:裁样,使用 L&WSE-062 型抗张强度测定仪测定.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 2 是 WPUS 和双酚苕的红外光谱图.在双酚苕谱图中 3 482 cm<sup>-1</sup> 处是一 OH 的伸缩振动峰,3 023 cm<sup>-1</sup> 处对应 Ar-H 的伸缩振动峰,芳环上 C=C 骨架的伸缩振动峰在 1 593 cm<sup>-1</sup> 附近出现.而在 WPUS0 和 WPUS3 曲线中,3 000 cm<sup>-1</sup> 以上均无特征吸收峰,并且在 2 000~2 500 cm<sup>-1</sup> 之间也无特征吸收峰,表明在 N=C=O 与扩链剂的活性氢反应完全后形成氨基甲酸酯键,说明-NCO 已经反应完全;其次在 1 720 cm<sup>-1</sup> 附近处都出现尖锐的特征吸收峰,为氨基甲酸酯中的-C=O 的伸缩振动吸收;WPUS0 曲线中 1 540 cm<sup>-1</sup> 处为酰胺键的伸缩振动峰,1 161 cm<sup>-1</sup> 是酯基中 C-O 的伸缩振动峰.而 WPUS3 曲线中 1 540 cm<sup>-1</sup>、1 460 cm<sup>-1</sup> 附近对应苯环伸缩振动峰,1 161 cm<sup>-1</sup>、617 cm<sup>-1</sup> 附近分别对应 Ar-H 的面内及面外弯曲振动峰;根据以上分析,因此证实了双酚苕被引入水性聚氨酯中,且成功合成两种不同的乳液.

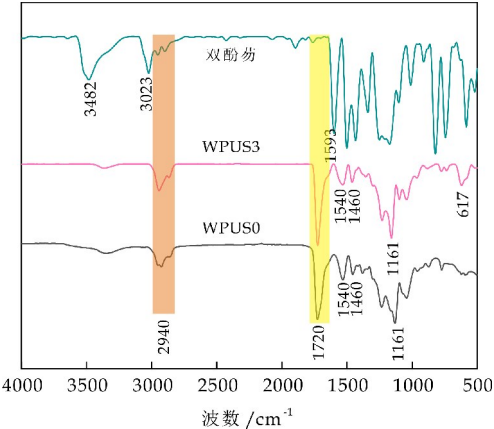


图 2 WPUS 和双酚苕的红外光谱图

2.2 胶体稳定性和外观

表 2 中是不同含量 WPUS 胶体稳定性及外观. 对不同乳液进行了离心试验来判断乳液的稳定性. 分散体经离心实验, 无沉淀现象说明稳定性>6 个月, 反之亦然. 当使用 BPFL 改性 WPU 时, 芳环结构链段被引入 WPUS 乳液中. 由于 BPFL 中羟基数目较少, 分子量因交联和扩链而增加, 对乳液性能有一定影响. 因此, 除 WPUS3 分散体离心测试后, 乳液外观呈现微白色透明外, 其他均呈现白色透明且泛蓝光, 所有分散体在离心前或离心后都没有发现沉淀, 且胶膜外观呈现白色透明, 可以证实其余分散体的稳定性均超过 6 个月.

| 表 2 不同含量 WPUS 胶体稳定性及外观 |         |       |       |
|------------------------|---------|-------|-------|
| 样品                     | 乳液外观    | 乳液稳定性 | 胶膜外观  |
| WPUS0                  | 白色透明 泛蓝 | >6 个月 | 白色透明  |
| WPUS1                  | 白色透明 泛蓝 | >6 个月 | 白色透明  |
| WPUS2                  | 白色透明 泛蓝 | >6 个月 | 白色透明  |
| WPUS3                  | 白色透明 泛蓝 | >6 个月 | 微白色透明 |

2.3 粒度分析

图 3 是不同含量 WPUS 乳液粒径分布图. 一般来说, WPU 乳液的平均粒度受许多因素的影响, 如中和度、亲水基团含量、分子链柔性和交联结构. 随着 WPUS 中 BPFL 含量从 0% 增加到 3%, WPUS 乳液的粒径由 59.68 nm 大幅度增大至 95.31 nm. WPUS 乳液粒度的增加归因于 BPFL 中的 Cardo 环结构, 引入 BPFL 的同时也增加了 WPUS 的分子量, Cardo 环结构会在聚氨酯预聚物中形成交联网络, 导致链与链段之间交联紧密, 抑制聚氨酯分散成更小的颗粒. 因此, 乳液粒径增大. 同时, 从图 4 可以看出, 随着 BPFL 含量的添加, WPUS 的粘度呈先增加后下降的趋势. WPUS2 和 WPUS3 的粘度分别为 30 cP 和 28 cP. 这是因为随着聚合物分散体粒径的增大, 水层与总粒径之比减小. 因此, 随着乳液粒径的增加, 改性 WPUS 的粘度降低.

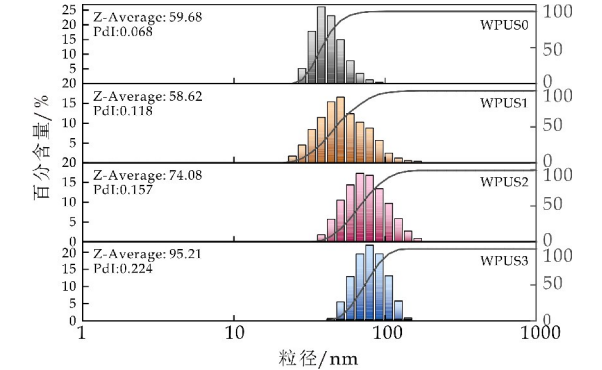


图 3 不同含量 WPUS 乳液的粒径分布图

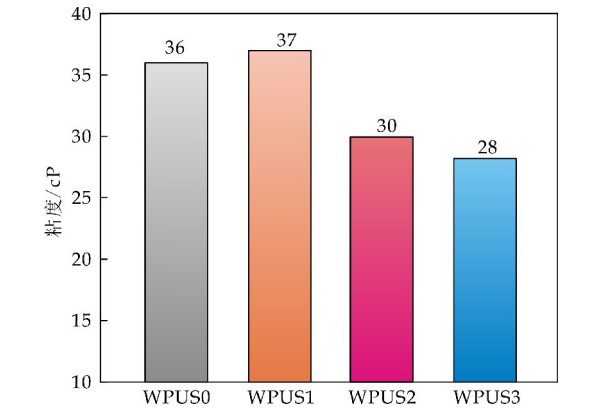


图 4 不同含量 WPUS 乳液的粘度

2.4 力学性能分析

由图 5 和表 3 可以看出, 与 WPUS0 胶膜相比, WPUS 胶膜的力学性能均得到一定程度地提升. 由于双酚茛分子结构中既含有芳环等刚性结构, 也含有羟基等柔性结构. 随着 BPFL 的加入, 与 WPUS0 薄膜相比, WPUS3 薄膜的拉伸强度从 14.29 MPa 上升到 20.77 MPa, 增长 41.68%. 表明 BPFL 的芳环支链结构在线性聚氨酯中形成了高度交联的结构, 增强 WPUS 的交联密度, 从而提高薄膜的拉伸强度. 在拉伸强度增长的同时, WPUS 的断链伸长率也得到提升, 随着 BPFL 含量从 0% 增加到 3%, 断裂伸长率从 710.31% 逐渐提升到 794.93%, 增长 11.91%. 这是由于引入羟基等柔性结构, 柔性结构则使得胶膜的韧性增强, 断裂伸长率增大.

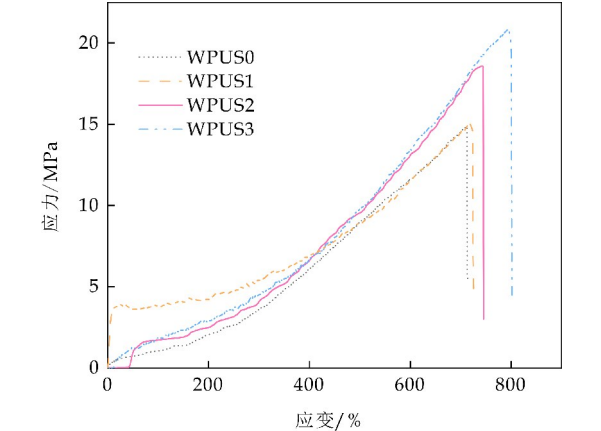


图 5 不同含量 WPUS 胶膜的应力-应变图

| 表 3 不同含量 WPUS 胶膜的力学性能 |         |          |
|-----------------------|---------|----------|
| 样品                    | 断链伸长率/% | 拉伸强度/MPa |
| WPUS0                 | 710.31  | 14.66    |
| WPUS1                 | 722.08  | 14.98    |
| WPUS2                 | 744.61  | 18.55    |
| WPUS3                 | 794.93  | 20.77    |

2.5 水接触角分析

由图 6 可以看出, WPUS 胶膜的水接触角依次呈

现出增长的趋势. 随着改性物含量从 0% 增加到 3%, 薄膜的水接触角从 77.8° 大幅度增长到 102.8°. BPFL 改性对 WPU 的耐水性有两方面的影响. 首先, 随着 BPFL 的引入, 链与链之间的交联密度逐渐增大, WPUS 的相对质量分数增大, 使得体系疏水性增强; 另一方面, 在 WPUS 中引入疏水性芳环链段, 在一定程度上抑制了水分子在 WPU 膜中的扩散, 降低了膜在水中的吸附. 因此, 宏观上表现为 WPUS 的胶膜的水接触角增大, 耐水性增强.

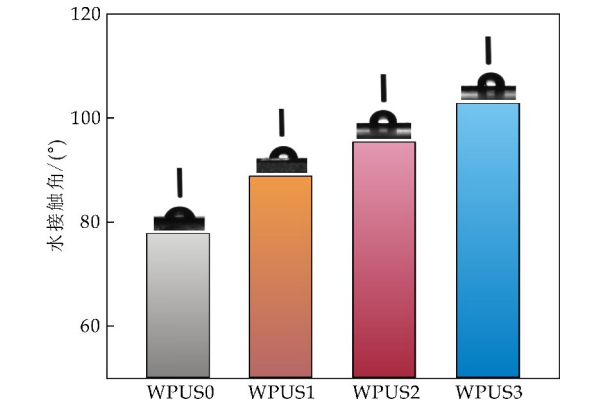


图 6 不同含量 WPUS 胶膜的水接触角图

2.6 X-射线衍射(XRD)分析

由图 7 可以看出, 无论是否有改性, XRD 图谱都显示衍射峰, 衍射峰出现在 10°~30° 之间. 用 BPFL 修饰 WPU 后, 观察到 WPUS 胶膜的 XRD 衍射峰变得更加集中, 出现尖锐的衍射峰, 这是由于水性聚氨酯链段中存在大量非晶态微晶和亚晶态. 因为 BPFL 改性影响了水性聚氨酯的结晶性, 主要表现在: 首先, BPFL 中含有芳环等刚性结构, 从而增强了分子链硬段结构, 提高了 WPUS 的结晶度; 其次, 芳环的空间位阻和改性后形成的交联结构提高了聚氨酯链的有序排列和结晶性. 因此, 在 WPU 中引入芳环链段时, WPUS 结晶性提升.

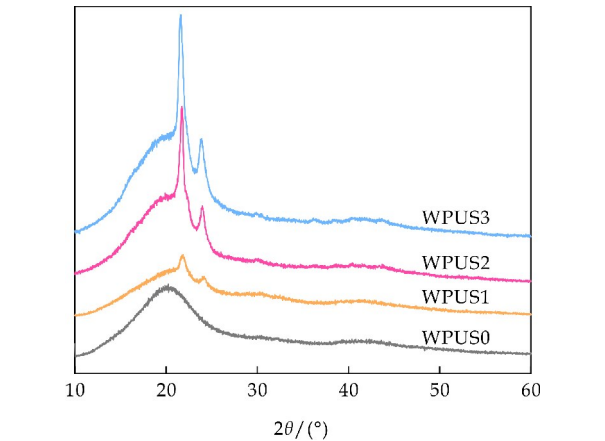


图 7 不同含量 WPUS 的 XRD 谱图

2.7 热力学性能分析

由图 8 可以看出, 不同含量 WPUS 胶膜的热分解过程相似. 热分解过程主要由 3 个失重阶段组成, 第一个阶段为: 在 200 °C 以前主要是胶膜中水分及有机挥发分的流失; 第二个阶段为: 脲键、氨基甲酸酯、苯环等硬段的分解; 第三个阶段为: 聚醚、聚酯等软段的分解. 通过热重分析, 研究了在氮气 (N<sub>2</sub>) 气氛下 WPUS 的热稳定性.

同时, 从表 4 可以看出, 双酚苄的引入明显地提升了 WPUS 纳米复合材料胶膜的热稳定性, WPUS3 胶膜 T<sub>90%</sub> 的分解温度为 377.03 °C, 相比 WPUS0 提高 31.36%. 在氮气气氛下, WPUS 的热稳定性随着双酚苄含量的增加而增加. 这是由于随着改性物含量的增加, 刚性链含量增加, 柔性链的聚氨酯键含量减小. 同时, 随着改性物的加入, 体系的交联密度增强, 导致体系的热稳定性提高.

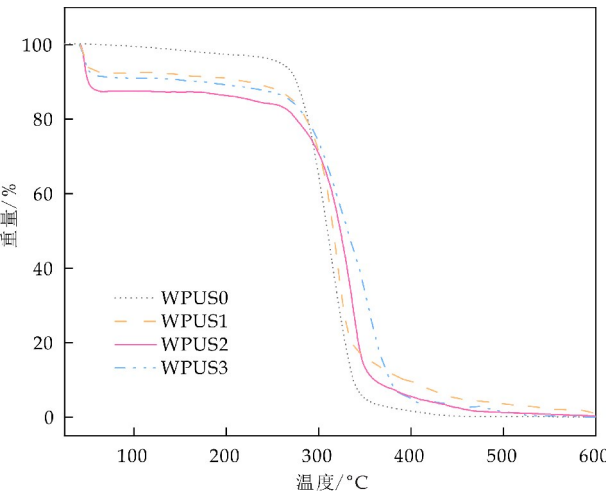


图 8 不同含量 WPUS 胶膜的热分解曲线

表 4 不同含量 WPUS 胶膜的热分解相关数据

| 样品    | 样品分解温度/℃         |                  |                  |
|-------|------------------|------------------|------------------|
|       | T <sub>20%</sub> | T <sub>50%</sub> | T <sub>90%</sub> |
| WPUS0 | 288.29           | 309.46           | 337.61           |
| WPUS1 | 286.66           | 315.65           | 393.66           |
| WPUS2 | 275.34           | 323.34           | 360.34           |
| WPUS3 | 287.53           | 331.53           | 377.03           |

注: T<sub>20%</sub>、T<sub>50%</sub>、T<sub>90%</sub> 分别为 WPUS 胶膜失重 20%、50%、90% 所对应的温度

2.8 扫描电镜断面分析

图 9 为不同含量 WPUS 胶膜的 SEM 断面图. 其中, 图 9(a) 是 WPUS0 的断面图; 图 9(b) 是 WPUS2 的断面图; 图 9(c) 是 WPUS3 的断面图. 由图 9(a) 可以看出, 图胶膜断面出现不规则褶皱, 这说明了聚合物局部出现链段团聚, 最终导致断面变得杂乱无章以及出现小的突起; 图 9(b) 显示胶膜断面规整, 图 9(c) 显示出胶膜断面出现规整的

褶皱,这表明了改性之后的水性聚氨酯胶膜具有一定的机械性能、耐水性以及热稳定性,分子链在空间中排列的更为规整致密。

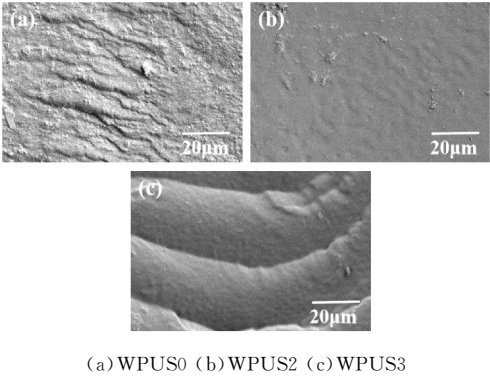


图 9 不同含量 WPUS 胶膜的 SEM 断面图

2.9 应用性能

2.9.1 施胶纸张水接触角分析

由图 10 和表 5 可以看出,原纸是未施胶的原纸,其余是不同 WPUS 乳液施胶后纸张.由图 10 可知,原纸的水接触角为  $12.1^{\circ}$ ,随着 BPFL 含量的增加,水接触角呈现增长的趋势,WPUS3 的水接触角为  $119.5^{\circ}$ .对比 WPUS0 和 WPUS3 的水接触角的变化,这是因为乳液中含有芳环等疏水性基团,使得纸张表面形成一层致密的保护膜,施胶液与纸张纤维间的化学交联作用减少,耐水性提高,疏水效果更持久.同时随着相对质量分数的增大,施胶纸张的 Cobb60 值逐级递减.

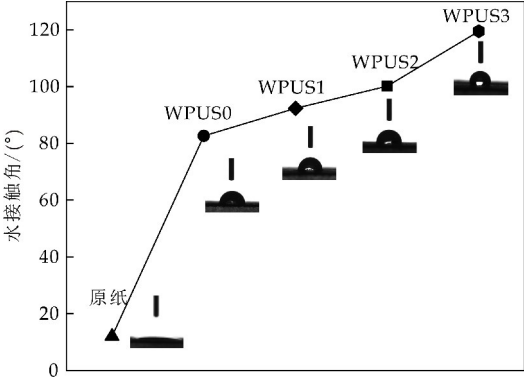


图 10 不同 WPUS 乳液施胶纸张的水接触角图

表 5 不同乳液对纸张施胶度的影响

| 样品                              | 原纸  | WPUS0 | WPUS1 | WPUS2 | WPUS3 |
|---------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| Cobb60<br>/(g·m <sup>-2</sup> ) | 110 | 39    | 35    | 28    | 26    |

2.9.2 施胶纸张耐折度、抗张强度分析

由图 11 可以看出,施胶不同乳液后的纸张的耐折度和抗张强度明显强于未施胶的原纸,而进一步通过改性 WPU 得到的乳液施胶纸张表面,

WPUS3 纸张抗张强度最大可达  $57.1\text{ N/mm}^2$ ,相对于未施胶原纸提升了  $46.41\%$ ,纸张耐折度最大可达 74 次比未施胶原纸高出 60 次.因为改性物中包含多个芳环等刚性基团,随其添加量的增加,造成聚合物中链段之间的聚集,导致施胶后的纸张表面交联密切,增强纸张的韧性.

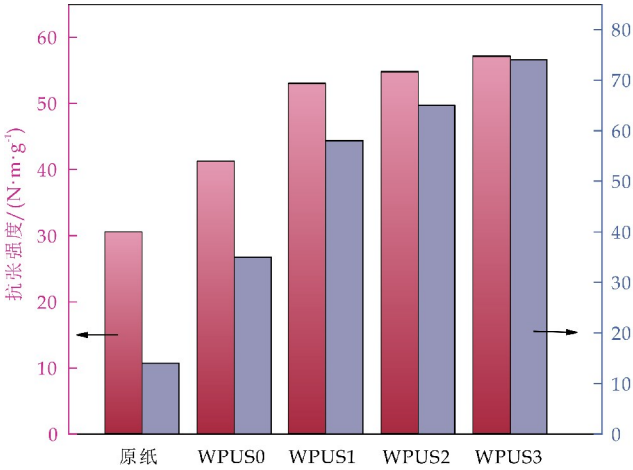


图 11 不同 WPUS 纸张的耐折度和抗张强度

3 结论

本文以 PCL、IPDI、DMPA、TMP 和 BPFL 为主要原料,合成了一系列 Cardo 环水性聚氨酯 (WPUS).随着 BPFL 在 WPU 中含量的增加,改性 WPUS 乳液的粒径显著增大,乳液储存稳定性良好.

同时,BPFL 改性的 WPU 膜表面含有较多的芳环链段,对 WPUS 膜与基体的结合力没有负面影响.BPFL 含量为 3%时,WPUS3 的相对质量分数增加,增大了分子的链段,使胶膜的玻璃态转换温度升高,热稳定性提高,耐水性提高  $57.39\%$ ,易形成结晶区.

此外,将稀释至 0.5%的乳液对纸张进行表面施胶,施胶之后的纸张的耐水性、耐折度和抗张强度均得到提升.因此,WPUS 的力学性能,热性能大大提升,有利于 WPUS 在纸张、纺织品、高温涂料、皮革等领域的工业化应用.

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,2019,33(10):58-61.  
[2] John O Akindoyo,M D H Beg,Suriati Ghazali,et al. Polyurethane types, synthesis and applications-a review [J]. RSC Advances,2016,6(115):114 453-114 482.  
[3] D K Chattopadhyay,K V S N Raju. Structural engineering



- of polyurethane coatings for high performance applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 32(3): 352-418.
- [4] 张 萌, 冀嘉钰, 樊 丽, 等. 聚乳酸-纳米纤维素复合薄膜的制备及应用研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(3): 71-76.
- [5] Aqdas Noreen, Khalid Mahmood Zia, Mohammad Zuber, et al. Recent trends in environmentally friendly waterborne polyurethane coatings: A review[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(2): 388-400.
- [6] Sugano S, Chinwanitcharoen C, Kanoh S, et al. Preparation of aqueous polyurethane dispersions using aromatic diisocyanate[J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 239(1): 51-57.
- [7] El Sayed A, Gabry L K, Allam O G. Application of prepared waterborne polyurethane extended with chitosan to impart antibacterial properties to acrylic fabrics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, 21(2): 507-514.
- [8] Rahman M M, Kim H D. Waterborne polyurethane/oil fly ash composite: A new environmentally friendly coating material[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015, 29(24): 2 709-2 718.
- [9] Liu S, Zhang X Y, Dai J B, et al. Microstructure and properties of triethoxysilyl propylamine capped polyurethane/titania hybrid films[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33(7): 977-982.
- [10] Sugano S, Chinwanitcharoen C, Kanoh S, et al. Preparation of aqueous polyurethane dispersions using aromatic diisocyanate[J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 239(1): 51-57.
- [11] Du H, Zhao Y H, Li Q F, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesive from MDI and HDI[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(3): 1 396-1 402.
- [12] Fang Z H, Shang J J, Huang Y X, et al. Preparation and characterization of the heat-resistant UV curable waterborne polyurethane coating modified by bisphenol A[J]. *Express Polymer Letters*, 2010, 4(11): 704-711.
- [13] 张 杰, 黄毅萍, 许戈文, 等. 双酚 A 型含磷二元醇改性水性聚氨酯的合成及其性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(1): 51-57.
- [14] 宋 丽, 宋 宇, 王亚茜. 双酚 S 耐黄变聚氨酯水性涂料的制备及性能研究[J]. *皮革与化工*, 2016, 33(4): 1-4.
- [15] Oprea S, Potolinca V O, Oprea V. Influence of the hydroquinone ether moieties and bisphenol A glycerolate diacrylate on the UV stability behavior of new polyurethane materials[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(3): 1-11.
- [16] Chung Y C, Jin Cheol Bae, Jae Won Choi, et al. The preparation and characterization of an epoxy polyurethane hybrid polymer using bisphenol A and epichlorohydrin[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(3): 447-455.
- [17] Étienne L M Vermeirssen, Conrad Dietschweiler, Inge Werner, et al. Corrosion protection products as a source of bisphenol A and toxicity to the aquatic environment[J]. *Water Research*, 2017, 123: 586-593.
- [18] 赵艳娜, 林 磊, 牛育华, 等. 腐植酸改性水性聚氨酯的制备及其性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(8): 1 537-1 542.
- [19] Zhao Z, Guo D M, Fu T, et al. A highly-effective ionic liquid flame retardant towards fire-safety waterborne polyurethane (WPU) with excellent comprehensive performance[J]. *Polymer*, 2020, 205: 122 780.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 88 页)

- [21] Yuan J, Yan B, Zhou M, et al. A facile strategy to construct flexible and conductive silk fibroin aerogel for pressure sensors using bifunctional PEG[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 153: 110 513.
- [22] Maleki H, Shahbazi M A, Montes S, et al. Mechanically strong silica-silk fibroin bioaerogel: A hybrid scaffold with ordered honeycomb micromorphology and multi-scale porosity for bone regeneration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17 256-17 269.
- [23] Maleki H, Whitmore L, Hüsing N. Novel multifunctional polymethylsilsesquioxane-silk fibroin aerogel hybrids for environmental and thermal insulation applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 12 598-12 612.
- [24] Yang H, Wang Z, Wang M, et al. Structure and properties of silk fibroin aerogels prepared by non-alkali degumming process[J]. *Polymer*, 2020, 192: 122 298.
- [25] Matsukizono H, Endo T. Reworkable polyhydroxyurethane films with reversible acetal networks obtained from multifunctional six-membered cyclic carbonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 884-887.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0104-06

# 断控岩溶油藏层间差异及分层 产量试井分析方法

尚根华<sup>1</sup>, 魏 操<sup>2</sup>, 曹立迎<sup>1</sup>, 宋佳忆<sup>2</sup>, 尚儒源<sup>2</sup>, 程时清<sup>2\*</sup>

(1. 中国石油化工石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石油大学(北京) 油气田资源与探测国家重点实验室, 北京 102249)

**摘 要:**针对现有试井模型未考虑多层断控岩溶油藏层内纵向流动,难以准确分析各层物性和产量贡献差异的问题,本文扩展 Kazemi 模型提出三重介质油藏物理模型,建立考虑井储和表皮的多层多重介质三维渗流模型,利用有限差分方法数值求解,得到多层断控岩溶油藏试井典型曲线,提出针对多层断控岩溶油藏的层间地层系数比( $\beta_m$ )和层间储容比( $\omega_m$ )分析各层产量贡献的主控因素.结果表明:早期流动阶段的分层产量贡献近似等于  $\beta_m$ ,后期拟稳态流阶段的分层产量贡献近似等于  $\omega_m$ ;表皮系数  $S_m$  的影响导致对应层的产量贡献降低,但不会影响后期拟稳态流阶段各层的产量贡献.最后,将研究成果应用于顺北油田一典型两层合采井压恢资料分析,得到各层物性参数和产量贡献,本文研究内容对制定合理配产方案有一定的指导意义.

**关键词:**断控岩溶油藏;纵向流动;产量贡献;有限差分;多层油藏

中图分类号:TE353

文献标志码:A

## A well test approach for analyzing the interlayer difference and stratified production in thick fault-controlled karst reservoirs

SHANG Gen-hua<sup>1</sup>, WEI Cao<sup>2</sup>, CAO Li-ying<sup>1</sup>, SONG Jia-yi<sup>2</sup>,  
SHANG Ru-yuan<sup>2</sup>, CHENG Shi-qing<sup>2\*</sup>

(1. SINOPEC Petroleum Exploration & Production Research Institute, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** The existing well test models ignore vertical flow in the thick multi-layered reservoirs and cannot analyze the difference in physical properties and production contribution of each layer. This paper extends the Kazemi model to present a physical model for triple-porosity carbonate reservoir, and further establishes a three-dimensional flow model for multi-layer fault-controlled karst reservoirs considering wellbore storage and skin. The finite differ-

\* 收稿日期:2021-09-30

基金项目:国家自然科学基金项目(11872073)

作者简介:尚根华(1964—),男,河北石家庄人,高级工程师,博士,研究方向:碳酸盐岩油藏开发

通讯作者:程时清(1963—),男,湖北大冶人,教授,博士生导师,研究方向:油气田开发,chengsq973@163.com

ence technique is used to numerically solve the proposed model. The typical flow regimes are analyzed. The interlayer formation coefficient ratio ( $\beta_m$ ) and interlayer storage capacity ratio ( $\omega_m$ ) are defined to analyze the main controlling factors of stratified production. Results show that: before the pressure wave propagates to the boundary, the stratified production contribution is approximately equal to  $\beta_m$ ; when the pressure wave propagates to the boundary to form a pseudo-steady flow, the stratified production contribution is approximately equal to  $\omega_m$ ; the skin factor  $S_m$  makes the stratified production contribution approximately equal to  $\beta_m$  no longer, and the layer with the larger  $S_m$  has a lower production contribution. However, the skin and wellbore storage have no effect on the stratified production in the pseudo-steady flow regime. Finally, the proposed model is used to interpret the pressure buildup data of typical wells in Shunbei Oilfield, and to analyze the differences in physical properties and production contribution of each layer, which is of guiding significance for formulating a reasonable production plan.

**Key words:** fault-controlled karst reservoirs; vertical flow; production contribution; finite-difference method; multi-layer reservoirs

## 0 引言

顺北油田是新发现的超深层巨厚断控岩溶油藏, 2015 年 9 月 SHB1-1H 井测试获得日均 100 吨的高产油流, 展现了良好的勘探开发潜力, 目前已建成百万吨产能。该油藏受走滑断裂破碎带控制, 具有“平面分段”和“纵向分层”的特点<sup>[1]</sup>, 断裂破碎带发育大量天然裂缝和溶洞, 层内纵向连通性好, 表现为钻遇放空或规模漏失。针对这类多层多重介质油藏, 分析各层物性及产量贡献差异以便制定合理开采方案是目前油田现场亟需解决的问题<sup>[2-5]</sup>。

自 Lefkovits 等<sup>[6]</sup> 1961 年提出双层油藏的试井分析方法以来, 国内外众多学者开始研究多层油气藏试井问题。Ikoku 等<sup>[7]</sup> 提出考虑井储效应的双层油藏试井模型, Ehlig Economides 等<sup>[8]</sup> 建立解析多层试井模型分析储层物性, 孙贺东等<sup>[9]</sup> 应用最大有效半径的概念, 提出双层封闭油气藏模型, 程时清等<sup>[10-13]</sup> 研究了海上多层油藏聚驱试井分析方法, 刘启国等<sup>[14]</sup> 提出了多层双重介质油藏试井模型, 分析了影响分层产量的因素, 贾英兰<sup>[15]</sup> 建立了一系列多层多重介质油藏的解析试井模型, 应用于青海、新疆和塔里木油田, 郑荣臣等<sup>[16]</sup> 研究了多层压裂碳酸盐岩气藏的压力响应特征, Shi 等<sup>[17]</sup> 建立了混合外边界情况下两层合采气井压力模型。然而, 上述工作均基于经典的 Warren-Root 模型<sup>[18]</sup>, 忽略了多层油藏层内纵向流动。另外, 现场大量生产井采用多层合采, 但部分井合采的开发效果不如分采时好<sup>[14, 15]</sup>。因此, 需要分析多层合采井的不稳定

渗流特征, 找到合采井分层产量的主控因素, 为确定合理生产压差, 进行合理配产提供依据。

综上, 多层断控岩溶油藏试井分析方法存在两点不足: 一是无法处理纵向连通性好的油藏三维流动问题; 二是尚未指明各层产量贡献的主控因素。为此, 本文扩展 Kazemi 模型<sup>[19]</sup>, 建立考虑层内纵向流动的多层断控岩溶油藏三维渗流模型, 分析典型流动阶段和各层产量贡献的主控因素, 提出一种利用压力资料分析多层油藏各层物性差异和产量贡献的方法。

## 1 模型建立

### 1.1 物理模型

如图 1 所示, 油藏呈多层特性, 各层之间均有隔层, 层内纵向连通性好。扩展 Kazemi 模型提出三重介质油藏物理模型, 每一层均简化为多个裂缝层、基质层和溶洞层交错叠置, 这种放置方式会产生许多对称线, 对称线两侧流体不能流动, 因此每一层简化为分析一个重复单元, 单元内基质层和溶洞层向裂缝层供液, 裂缝层向井筒供液。其他基本假设如下:

(1) 各层物性参数为常数: 第  $m$  层厚度为  $h_m$ ; 第  $m$  层压力为  $P_m$ ; 第  $m$  层原始地层压力为  $P_i$ ; 第  $m$  层渗透率为  $k_m$ ; 第  $m$  层孔隙度为  $\varphi_m$ 。

(2) 微可压缩单相原油, 各层黏度和压缩系数为: 第  $m$  层黏度为  $\mu_m$ ; 第  $m$  层综合压缩系数为  $C_{tm}$ 。

(3) 油藏外边界是封闭边界, 第  $m$  层的外边界

距离为  $r_{em}$ .

(4)考虑表皮和井筒储集效应:第  $m$  层表皮系数为  $S_m$ ;井筒储集系数为  $C$ .

(5)流体以定产量  $q$  生产,同时考虑径向和垂向渗流(三维非稳态渗流),流体遵守达西定律,忽略重力和毛管力.

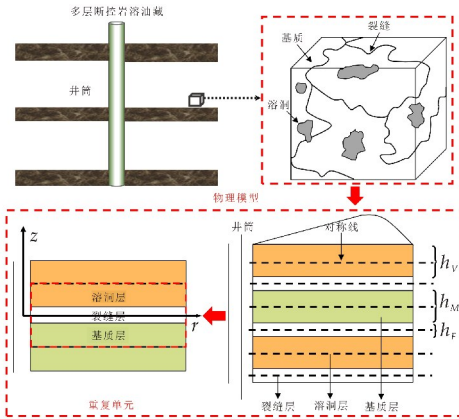


图 1 多层断控岩溶油藏物理模型

## 1.2 数学模型

根据上述假设条件,建立多层多重介质油藏渗流数学模型,第  $m$  层裂缝层渗流微分方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p_{Fm}}{\partial r} \right) + \frac{k_{Vm}}{h_{Fm} K_{Fm}} \left( \frac{\partial p_{Vm}}{\partial z} \right)_{z=\frac{h_{Fm}}{2}} + \frac{k_{Mm}}{h_{Fm} K_{Fm}} \left( \frac{\partial p_{Mm}}{\partial z} \right)_{z=-\frac{h_{Fm}}{2}} = \frac{\varphi_{Fm} \mu_{Fm} c_{tm}}{k_{Fm}} \frac{\partial p_{Fm}}{\partial t} \quad (1)$$

第  $m$  层溶洞层渗流微分方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p_{Vm}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 p_{Vm}}{\partial z^2} = \frac{\varphi_{Vm} \mu_{Vm} c_{tm}}{k_{Vm}} \frac{\partial p_{Vm}}{\partial t} \quad (2)$$

第  $m$  层基质层渗流微分方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p_{Mm}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 p_{Mm}}{\partial z^2} = \frac{\varphi_{Mm} \mu_{Mm} c_{tm}}{k_{Mm}} \frac{\partial p_{Mm}}{\partial t} \quad (3)$$

当考虑井筒储存和表皮效应时,裂缝层、溶洞层和基质层的内边界条件可分别表示为

$$-qB = C \frac{dp_{wf}}{dt} = \sum_{m=1}^m \frac{2\pi k_{Fm} h_{Fm}}{\mu_{Fm}} \frac{\partial p_{Fm}}{\partial r} \Big|_{r=r_w} \quad (4)$$

$$p_{wf} = p_{Fm} \Big|_{r=r_w} - S_m \left( r \frac{\partial p_{Fm}}{\partial r} \right)_{r=r_w} \quad (5)$$

$$\frac{\partial p_{\Phi m}}{\partial r} (r=r_w, z, t) = 0 (\Phi = M, V) \quad (6)$$

裂缝层、溶洞层和基质层的外边界条件可分别表示为

$$\frac{\partial p_{\Phi m}}{\partial r} (r=r_{em}, z, t) = 0 (\Phi = F, M, V) \quad (7)$$

$$\frac{\partial p_{Vm}}{\partial z} \left( r, z = \frac{h_F + h_V}{2}, t \right) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial p_{Mm}}{\partial z} \left( r, z = -\frac{h_F + h_M}{2}, t \right) = 0 \quad (9)$$

裂缝层、溶洞层和基质层的初始条件可分别表示为

$$p_{\Phi m}(t=0) = p_i (\Phi = F, M, V) \quad (10)$$

## 1.3 模型求解

采用有限差分方法求解,在  $z$  方向使用  $(I_v+1)+(I_v+1)$  个网格点,在  $r$  方向使用  $J+1$  个网格点来离散整个油藏.考虑到井底附近压力变化剧烈,引入新变量(公式 11)将径向坐标划分对数网格(在对数空间内等间隔).为了增加计算精度及收敛性,引入“上风模型”离散渗流方程(图 2).

$$x = \ln(r/r_w) \quad (11)$$

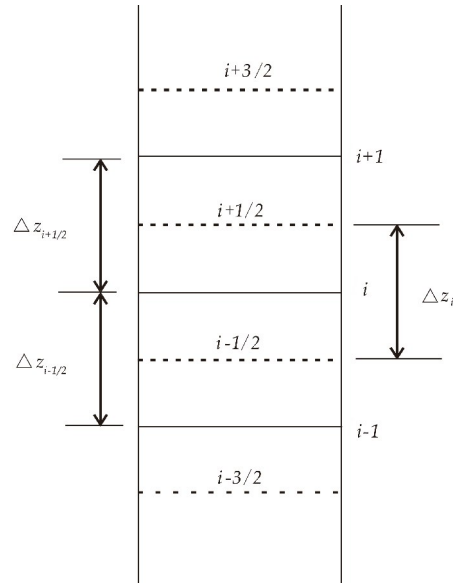


图 2 “上风模型”剖分示意图

将公式(11)代入公式(1),离散后可得

$$\frac{1}{(r_w e^{j\Delta x})^2} \frac{p_{Fm(i,j+1)}^{n+1} - 2p_{Fm(i,j)}^{n+1} + p_{Fm(i,j-1)}^{n+1}}{\Delta x^2} + \frac{k_{Vm}}{h_{Fm} k_{Fm}} \left( \frac{p_{Vm(i+1,j)}^{n+1} - p_{Vm(i,j)}^{n+1}}{\Delta z_{i+1/2}} \right) + \frac{k_{Mm}}{h_{Fm} k_{Fm}} \left( \frac{p_{Mm(i+1,j)}^{n+1} - p_{Mm(i,j)}^{n+1}}{\Delta z_{i+1/2}} \right) = \frac{\varphi_{Fm} \mu_{Fm} c_{tm}}{k_{Fm}} \frac{p_{Fm(i,j)}^{n+1} - p_{Fm(i,j)}^n}{\Delta t_n} \quad (12)$$

化简公式(12),得到第  $m$  层裂缝层渗流方程的统一离散形式.

$$D_{Fmjx} \cdot p_{Fmi,j-1}^{n+1} - (2D_{Fmjx} + 1)p_{Fmi,j}^{n+1} + D_{Fmjx} \cdot p_{Fmi,j+1}^{n+1} + D_{FmzV} (p_{Vm(i+1,j)}^{n+1} - p_{Vm(i,j)}^{n+1}) + D_{FmzM} (p_{Mm(i+1,j)}^{n+1} - p_{Mm(i,j)}^{n+1}) = -p_{Fmi,j}^n \quad (13)$$

式(13)中:

$$D_{Fmjx} = \frac{k_{Fm} \Delta t_n}{\varphi_{Fm} u_{Fm} c_{tm}} \frac{r_w^{-2} \cdot e^{-2j\Delta x}}{\Delta x^2}$$

$$D_{FmzV} = \frac{k_{Vm} \Delta t_n}{\Delta z_{i+1/2} h_{Fm} \varphi_{Fm} u_{Fm} c_{tm}}$$



$$D_{Fmz2} = \frac{k_{Mm} \Delta t_n}{\Delta z_{i+1/2} h_{Fm} \Phi_{Fm} U_{Fm} C_{tm}}$$

相同的方法离散公式(2)得到第  $m$  层溶洞层渗流方程的统一离散形式.

$$\begin{aligned} & D_{Vmz2} \cdot p_{Vmi-1,j}^{n+1} + D_{Vmjr} \cdot p_{Vmi,j-1}^n - \\ & (2D_{Vmjr} + D_{Vmz1} + D_{Vmz2} + 1) p_{Vmi,j}^{n+1} + \\ & D_{Vmjr} \cdot p_{Vmi,j+1}^{n+1} + D_{Vmz1} \cdot p_{Vmi+1,j}^{n+1} = -p_{Vmi,j}^n \end{aligned} \quad (14)$$

式(14)中:

$$\begin{aligned} D_{Vmjr} &= \frac{r_w^{-2} e^{-2j\Delta x}}{\Delta x^2} \frac{k_{Vm} \Delta t_n}{\varphi_{Vm} u_{Vm} c_{tm}} \\ D_{Vmz1} &= \frac{2}{\Delta z_{i+1/2} (\Delta z_{i+1/2} + \Delta z_{i-1/2})} \frac{k_{Vm} \Delta t_n}{\varphi_{Vm} u_{Vm} c_{tm}} \\ D_{Vmz2} &= \frac{2}{\Delta z_{i-1/2} (\Delta z_{i+1/2} + \Delta z_{i-1/2})} \frac{k_{Vm} \Delta t_n}{\varphi_{Vm} u_{Vm} c_{tm}} \end{aligned}$$

相同的办法离散公式(3),得到第  $m$  层基质层渗流方程的统一离散形式.

$$\begin{aligned} & D_{Mmz2} \cdot p_{Mmi-1,j}^{n+1} + D_{Mmjr} \cdot p_{Mmi,j-1}^n - \\ & (2D_{Mmjr} + D_{Mmz1} + D_{Mmz2} + 1) p_{Mmi,j}^{n+1} + \\ & D_{Mmjr} \cdot p_{Mmi,j+1}^{n+1} + D_{Mmz1} \cdot p_{Mmi+1,j}^{n+1} = -p_{Mmi,j}^n \end{aligned} \quad (15)$$

式(15)中:

$$\begin{aligned} D_{Mmjr} &= \frac{r_w^{-2} e^{-2j\Delta x}}{\Delta x^2} \frac{k_{Mm} \Delta t_n}{\varphi_{Mm} u_{Mm} c_{tm}} \\ D_{Mmz1} &= \frac{2}{\Delta z_{i+1/2} (\Delta z_{i+1/2} + \Delta z_{i-1/2})} \frac{k_{Mm} \Delta t_n}{\varphi_{Mm} u_{Mm} c_{tm}} \\ D_{Mmz2} &= \frac{2}{\Delta z_{i-1/2} (\Delta z_{i+1/2} + \Delta z_{i-1/2})} \frac{k_{Mm} \Delta t_n}{\varphi_{Mm} u_{Mm} c_{tm}} \end{aligned}$$

边界条件的离散采用虚拟镜像网格进行处理,以外边界条件为例给出离散结果(其他边界条件类似).

$$p_{\Phi m(I_{\phi}-1, 0 \leq j < J+1)}^{n+1} = p_{\Phi m(I_{\phi}+1, 0 \leq j < J+1)}^{n+1} \quad (\Phi = M, V) \quad (16)$$

$$p_{\Phi m(0 \leq i < I_{\phi}, J-1)}^{n+1} = p_{\Phi m(0 \leq i < I_{\phi}, J+1)}^{n+1} \quad (\Phi = F, M, V) \quad (17)$$

通过对上述渗流方程和边界条件离散,最终得到包含  $(I_V + I_M + 4) \times (J + 3)$  个差分方程的线性方程组,利用公式(13)~(17)构建矩阵方程组,采用高斯消去法或牛顿迭代法求解矩阵,获得储层压力场.

根据储层压力场的结果可计算多层油藏各层的产量贡献.

$$q_m^n = \frac{2\pi h_{Fm} k_{Fm}}{\mu_m} \frac{p_{Fm(0,1)}^n - p_{Fm(0,-1)}^n}{2\Delta x} \quad (18)$$

## 2 模型验证及试井典型曲线

### 2.1 模型验证

Kazemi 模型可以视为本文模型的特例,当  $m$

$=1, h_v=0$  时,本文提出的模型简化为单层双重介质模型(即 Kazemi 模型),此时本文数值模型的计算结果与 Kazemi 模型的计算结果一致,验证了本文模型的正确性(图 3).

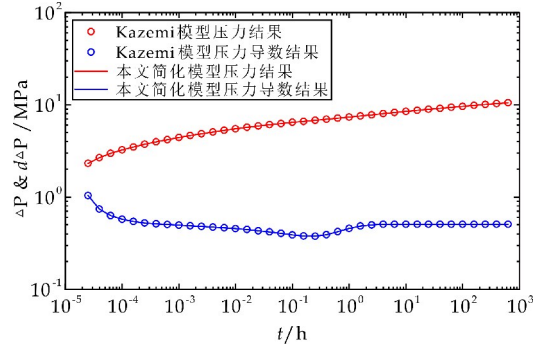


图 3 本文模型与 Kazemi 模型计算结果对比

### 2.2 试井典型曲线

如图 4 所示,多层断控岩溶油藏试井曲线可分为 10 个流动阶段:①井筒储集效应阶段;②过渡阶段,“驼峰”的高低与表皮系数大小有关;③第一径向流段,反映裂缝内流动达到径向流;④溶洞“窜流”阶段,压力导数曲线“下凹”,“凹子”的早晚和深浅与溶洞窜流系数和储容比有关;⑤第二径向流段,反映裂缝和溶洞内流动达到径向流;⑥基质“窜流”阶段,压力导数曲线“下凹”,“凹子”的早晚和深浅与基质窜流系数和储容比有关;⑦第三径向流段,反映某一层裂缝、溶洞和基质内流动达到径向流;⑧第一边界响应段,出现原因一是两层储层的边界距离不同,二是层边界距离相同,但物性差异很大.因此,该特征为识别和划分多层油藏提供依据;⑨系统径向流段,反映多层同时达到径向流段;⑩第二边界响应段,反映另一层流动受到边界控制.

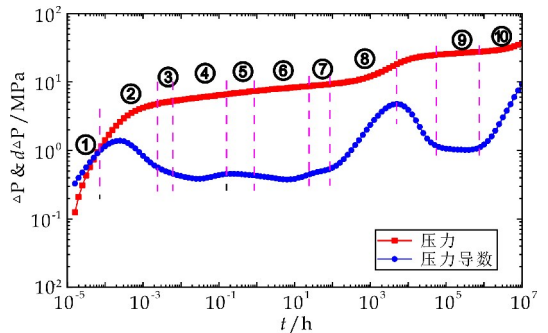


图 4 两层断控岩溶油藏试井典型曲线

## 3 分层产量影响因素分析

本节提出针对多层断控岩溶油藏的层间地层系数比( $\beta_m$ )和层间储容比( $\omega_m$ )来分析各层产量贡献的主控因素.

$$\beta_m = \frac{k_{fm}h_{fm} + k_{Mm}h_{Mm} + k_{Vm}h_{Vm}}{\sum_{m=1}^2 k_{fm}h_{fm} + k_{Mm}h_{Mm} + k_{Vm}h_{Vm}} \quad (19)$$
$$\omega_m = \frac{\phi_{fm}\mu_{fm}c_{fm}h_{fm} + \phi_{Mm}\mu_{Mm}c_{tMm}h_{Mm} + \phi_{Vm}\mu_{Vm}c_{tVm}h_{Vm}}{\sum_{m=1}^2 \phi_{fm}\mu_{fm}c_{fm}h_{fm} + \phi_{Mm}\mu_{Mm}c_{tMm}h_{Mm} + \phi_{Vm}\mu_{Vm}c_{tVm}h_{Vm}} \quad (20)$$

3.1 层间地层系数比(β<sub>m</sub>)的影响

保持两层基本参数一样,设置 3 组不同层间地层系数比(β<sub>1</sub>:β<sub>2</sub> = 2 : 1; 4 : 1; 5 : 1)分析参数影响,图 5 是无表皮效应影响时 β<sub>m</sub> 对分层产量贡献的影响曲线.可以看出早期 ω<sub>m</sub> 对多层合采井分层产量贡献几乎没有影响,此时分层产量贡献主要受到参数 β<sub>m</sub> 的影响,其比近似等于 β<sub>m</sub>. 根据该认识,一旦确定了各层的物性参数,便能确定各层的产量贡献.

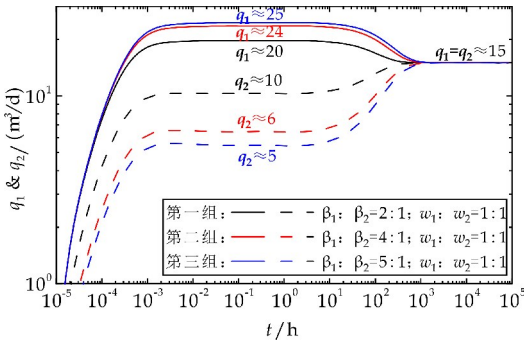


图 5 β<sub>m</sub> 对分层产量的影响曲线

3.2 层间弹性储容比(ω<sub>m</sub>)的影响

保持两层基本参数一样,设置 3 组不同层间弹性储容比(ω<sub>1</sub>:ω<sub>2</sub> = 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4)分析 ω<sub>m</sub> 的影响,图 6 是无表皮效应影响时 ω<sub>m</sub> 对分层产量贡献的影响曲线.可以看出后期压力波传到封闭边界形成拟稳态流后,β<sub>m</sub> 对分层产量贡献几乎没有影响,此时分层产量贡献主要受到参数 ω<sub>m</sub> 的影响,其比近似等于 ω<sub>m</sub>.

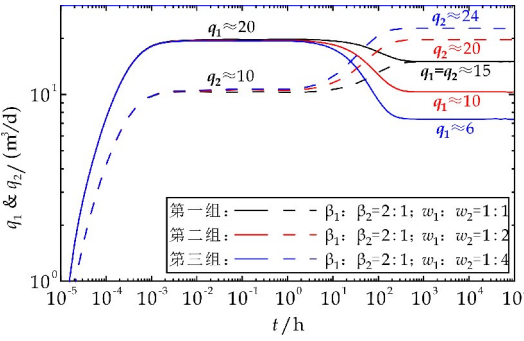


图 6 ω<sub>m</sub> 对分层产量的影响曲线

3.3 表皮系数(S<sub>m</sub>)的影响

保持第一层的表皮系数不变,第二层设置 3 组

不同的表皮系数分析 S<sub>m</sub> 对分层产量贡献的影响,图 7 是 S<sub>m</sub> 对分层产量贡献的影响曲线.表皮效应的影响导致早期阶段的分层产量贡献不再近似等于 β<sub>m</sub>, S<sub>m</sub> 降低了对应层的产量贡献.后期各层的产量贡献近似相等,表明井储和表皮系数对拟稳态流阶段的分层产量贡献没有影响.

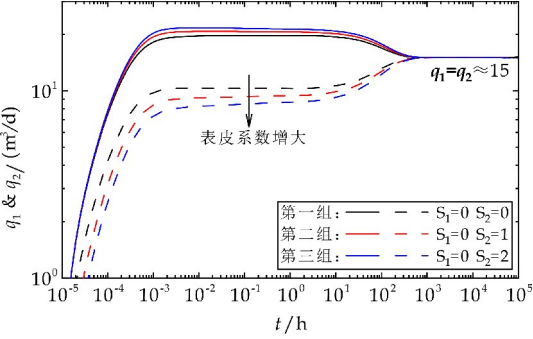


图 7 S<sub>m</sub> 对分层产量的影响曲线

3.4 边界距离(r<sub>em</sub>)的影响

保持第二层的边界距离不变,第一层设置 3 组不同的边界距离分析 r<sub>em</sub> 对分层产量贡献影响,图 8 是 r<sub>em</sub> 对分层产量贡献的影响.可以看出边界大小对其分层产量贡献的影响明显,如果 β<sub>m</sub>/ω<sub>m</sub> 值越大、边界距离 r<sub>em</sub> 越小,压力波越快传到对应层的边界,且该层的产量贡献将降得越低.

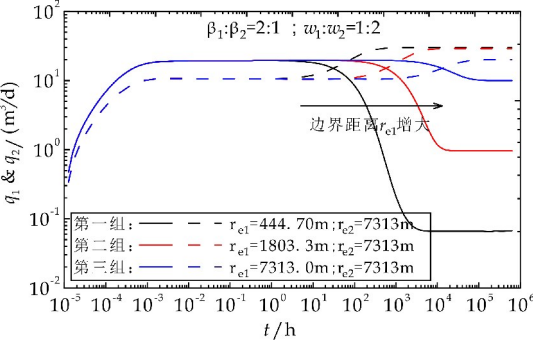


图 8 r<sub>em</sub> 对分层产量的影响曲线

4 实例应用

塔里木盆地顺北油田一口两层合采直井投产, X 井日产油为 75 m³/d,压恢测试时间 126 h. 该井基础参数:井径 0.1 m,储层有效厚度:第一层为 8 m,第二层为 15 m,有效孔隙度:第一层为 0.144,第二层为 0.193,综合压缩系数 0.000 836 MPa<sup>-1</sup>,地层原油体积系数 1.114,地层原油粘度 2.242 mPa · s. 用本文提出的模型解释 X 井的实测压恢数据(图 9),表 1 列出了详细的解释结果,值得说明的表中窜流系数和储容比的结果采用了 Kazemi<sup>[19]</sup>提出计算的方法.此外,利用公式(18)计算得到第一层的产量贡献为 26.2 m³/d,第二层的产量贡献为 48.8 m³/d.

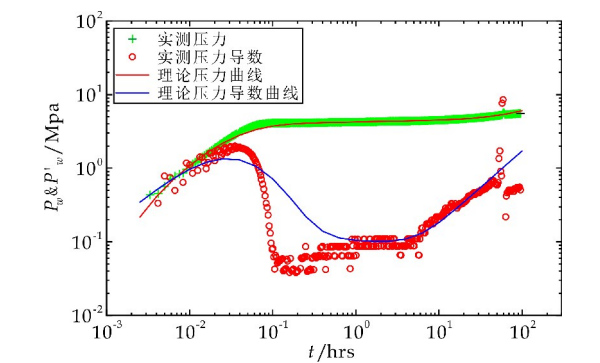


图 9 实测数据与理论模型拟合图

表 1 解释结果表

|     | C<br>/(m <sup>3</sup> /MPa) | S   | k <sub>F</sub><br>/md | k <sub>V</sub><br>/md | h <sub>F</sub><br>/m | h <sub>V</sub><br>/m | 窜流<br>系数 | 储容比   |
|-----|-----------------------------|-----|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------|-------|
| 第一层 | 0.025                       | 0.7 | 133                   | 73                    | 1                    | 7                    | 0.001 7  | 0.087 |
| 第二层 | 0.025                       | 0.4 | 241                   | 83                    | 1                    | 14                   | 0.000 5  | 0.034 |

5 结论

(1)考虑多层断控岩溶油藏层内纵向连通性好,建立了三维数值试井模型,结合压恢测试数据可以反演多层油藏各层的物性参数,计算各层产量贡献,对制定合理的配产方案有指导意义。

(2)提出了针对多层断控岩溶油藏的层间地层系数比( $\beta_m$ )和层间弹性储容比( $\omega_m$ )分析分层产量贡献的主控因素。早期阶段的分层产量贡献近似等于 $\beta_m$ ;后期拟稳态阶段的分层产量贡献近似等于 $\omega_m$ 。

(3)表皮效应的影响导致早期阶段的分层产量贡献不再近似等于 $\beta_m$ , $S_m$ 降低了对应层的产量贡献,但是井储和表皮系数对后期拟稳态流阶段各层的产量贡献没有影响。

(4)使用本文方法解释了顺北油田典型两层合采井的压恢测试数据,得到了各层的物性参数,计算了各层的产量贡献,验证了方法的实用性。

符号说明

$h_m$  为第  $m$  层厚度,  $m$ ;  $P_m$  为第  $m$  层压力,  $Pa$ ;  $P_i$  为第  $m$  层原始地层压力,  $Pa$ ;  $k_{Fm}$  为第  $m$  层裂缝层渗透率,  $m^2$ ;  $k_{Vm}$  为第  $m$  层溶洞层渗透率,  $m^2$ ;  $k_{Mm}$  为第  $m$  层基质层渗透率,  $m^2$ ;  $\varphi_{Fm}$  为第  $m$  层裂缝层孔隙度;  $\varphi_{Vm}$  为第  $m$  层溶洞层孔隙度;  $\varphi_{Mm}$  为第  $m$  层基质层孔隙度;  $\mu_m$  为第  $m$  层流体黏度,  $Pa \cdot s$ ;  $C_{tm}$  为第  $m$  层综合压缩系数,  $Pa^{-1}$ ;  $B$  为原油体积系数,  $Pa^{-1}$ ;  $r_{em}$  为第  $m$  层的外边界距离,  $m$ ;  $r_w$  为井筒半径,  $m$ ;  $C$  为井筒储集系数,  $m^3/Pa$ ;  $S_m$  为第  $m$  层表皮系数;  $t$  为生产时间,  $s$ ;  $q$  为油井产量,  $m^3/s$ ;  $r$  为径向坐标系;  $z$  为纵向坐标系;  $x$  为对数坐标系;  $I$  为纵向网格数;  $J$  为径向网格数。

参考文献

析——以顺北 1 号、顺北 5 号走滑断裂带为例[J]. 中国石油勘探, 2020, 25(3): 83-95.

[2] 贾永禄, 刘涛, 聂仁仕, 等. 涩北气田全气藏关井测试资料特征分析[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(27): 23-28.

[3] 李青, 李小波, 杜春晖, 等. 缝洞型油藏开发流体势数学模型及调控效果影响因素[J]. 油气地质与采收率, 2021, 28(1): 64-71.

[4] 王西强, 万奇锋, 魏婷, 等. 导流能力不均匀的部分压开垂直裂缝试井分析方法[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(19): 7 644-7 649.

[5] 徐静, 王鹏飞, 李俊飞, 等. 基于数字岩心的变质岩裂缝储层微观渗流机理研究——以 JZ 油田潜山为例[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(4): 96-102.

[6] Lefkovits H C, Hazebroek P, Allen E E, et al. A study of the behavior of bounded reservoirs composed of stratified layers[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1961, 1(1): 43-58.

[7] Ikoku C U, Ramey Jr H J. Transient flow of non-Newtonian power-law fluids in porous media[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979, 19(3): 164-174.

[8] Ehlig Economides C A, Joseph J. A new test for determination of individual layer properties in a multilayered reservoir[J]. SPE Formation Evaluation, 1987, 2(3): 261-283.

[9] 孙贺东, 刘磊, 周芳德, 等. 双层封闭油气藏最大有效井径模型井底压力的精确解[J]. 天然气工业, 2003(4): 71-73.

[10] 岳世俊, 程时清, 周游. 考虑扩散和对流的聚合物驱压力响应特征[J]. 石油钻探技术, 2010, 38(1): 16-19.

[11] 程时清, 聂向荣. 聚合物驱复合油藏试井模型与典型曲线[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(4): 110-113.

[12] 朱常玉, 程时清, 唐恩高, 等. 聚合物驱三区复合模型试井分析方法[J]. 大庆石油地质与开发, 2016, 35(3): 106-110.

[13] 朱常玉, 程时清, 唐恩高, 等. 聚合物驱双层窜流复合模型试井分析方法[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 110-114.

[14] 刘启国, 王辉, 王瑞成, 等. 多层气藏井分层产量贡献计算方法及影响因素[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2010, 32(1): 80-84, 196.

[15] 贾英兰. 多层油气藏复杂渗流理论与试井分析方法研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.

[16] 郑荣臣, 严谨, 张郁哲, 等. 多层压裂改造气井椭圆渗流压力动态特征[J]. 断块油气田, 2020, 27(2): 207-212.

[17] Shi W Y, Yao Y D, Cheng S Q, et al. Investigation on the pressure response behavior of two-layer vertical mixed boundary reservoir: Field cases in Western Sichuan XC gas field, China[J]. Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies Nouvelles, 2021, 76: 2-17.

[18] Warren J E, Root P J. The behavior of naturally fractured reservoirs[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1963, 3(3): 245-255.

[19] Kazemi H. Pressure transient analysis of naturally fractured reservoirs with uniform fracture distribution[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1969, 9(4): 451-462.

【责任编辑: 蒋亚儒】

[1] 刘宝增. 塔里木盆地顺北地区油气差异聚集主控因素分



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0110-09

# Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH 纳米线异质结构用于 高效电催化全解水反应

冯亮亮<sup>1</sup>, 付常乐<sup>1</sup>, 李国栋<sup>2</sup>, 黄剑锋<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 吉林大学 化学学院 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:**通过一种温和简便的水热-溶剂热法在泡沫镍上构筑高活性 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH 纳米线异质结构(命名为 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH/NF), 探讨了溶剂热反应温度对样品结构演变与催化活性的影响, 结果表明 160 °C 温度条件下得到的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH 纳米线异质结构表现出优异的催化活性和稳定性, 碱性条件下的 HER 和 OER 活性在 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度分别仅需 205 mV 和 341 mV, 并且能够维持 15 h 的催化稳定性. 此外, 将其同时作为阴极和阳极所组装的碱性电解池在 1.58 V 的电压下可达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 表现出优异的全解水催化活性.

**关键词:**电催化; 双金属氢氧化物; 过渡金属硫化物; 析氢析氧反应

中图分类号:TB332

文献标志码: A

## Heterostructured Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH nanowires as highly efficient electrocatalyst for overall water splitting reaction

FENG Liang-liang<sup>1</sup>, FU Chang-le<sup>1</sup>, LI Guo-dong<sup>2</sup>, HUANG Jian-feng<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry, State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** The high-activity Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH nanowire heterostructure (named Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH/NF) was constructed on the nickel foam by a gentle and simple hydrothermal-solvothermal method. The effect of solvothermal reaction temperature on the structure evolution and catalytic activity of the sample was discussed. The results showed that the heterostructure of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/NiV-LDH nanowires obtained at 160 °C showed excellent catalytic activity and stability. The current density of HER and OER activity at 100 mA/cm<sup>2</sup> only requires 205 mV and 341 mV, respectively, and can maintain catalytic stability for 15 hours. In addition, the al-

\* 收稿日期:2021-10-16

**基金项目:**国家自然科学基金项目(22179074); 陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室开放基金项目(KFKT2020-06); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金项目(2021-14); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201910708023)

**作者简介:**冯亮亮(1988—), 女, 河南鹿邑人, 副教授, 博士, 研究方向:能源转换与催化材料



kaline electrolytic cell assembled as a cathode and anode at the same time can reach a current density of  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  at a voltage of  $1.58 \text{ V}$ , and exhibits excellent catalytic activity for complete hydrolysis.

**Key words:** electrocatalyst; layer double hydroxides; transition metal sulfide; hydrogen evolution and oxygen evolution reaction

## 0 引言

当前全球正面临着能源危机和环境污染两大严峻问题,人们迫切希望开发清洁可持续能源来摆脱对于传统化石燃料的依赖<sup>[1]</sup>. 氢能作为一种绿色、高效的二次能源,能够实现真正意义上的零排放,已被普遍认为是“21 世纪的终极能源”<sup>[2]</sup>. 电解水更被视为是制氢的最佳方案,可以有效解决风-光-水等可再生能源间歇性、波动性的问题,然而在电解水反应过程中,由于阳极析氧反应动力学缓慢成为了制约水分解整体效率的瓶颈<sup>[3-5]</sup>. 目前,贵金属催化剂铂和铱(钌)电解水产氢产氧方面仍占据主体地位,但其稀缺性和高成本阻碍了商业化领域的发展<sup>[6,7]</sup>. 因此,廉价、高效非贵金属催化剂的设计与开发是电催化水裂解发展的必由之路,对于解决能源问题具有非常重要的意义<sup>[8]</sup>.

人们目前对于电催化剂材料的研究主要集中在过渡金属硫化物<sup>[9]</sup>、氧化物/氢氧化物<sup>[10,11]</sup>、碳化物<sup>[12]</sup>、氮化物<sup>[13]</sup>等,其中层状双金属氢氧化物(LDHs)是由主层板和层间阴离子及水分子相互交叠构成的独特二维离子层状化合物,具有组成(层板上金属离子的种类与比例,阴离子种类等)易于调变,结构(层数、层间距等)易于剪裁等优势,成为了电催化领域的研究热点<sup>[14]</sup>.  $\text{NiV-LDH}$  作为典型代表之一已得到广泛研究,较大的比表面积和丰富的活性位点是构建高性能催化剂的理想材料<sup>[15]</sup>. 众所周知,合成复合结构是富有潜力的一种设计电催化剂的方法,不仅可维持各组分优势,甚至可充分发挥其协同作用,表现出的综合性能更为优异<sup>[16,17]</sup>. 过渡金属硫化物以良好的催化稳定性和环境友好性脱颖而出,尤其是金属态  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , 内部  $\text{Ni-S}$  键和  $\text{Ni-Ni}$  键网络体系易于电子传输,从而拥有极好的导电能力,在水分解过程中显示出较低的过电位<sup>[18]</sup>. 因此,构造  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}$  复合结构电催化剂以显著提高水分解产氢产氧效率,存在着巨大的发展潜力.

因此,本工作通过简便的水热-溶剂热法在泡沫镍基底上构筑了一种  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}$  纳米线

异质结构自支撑电极. 电催化测试表明,在碱性条件下  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  电极在  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度分别只需要  $205 \text{ mV}$  和  $341 \text{ mV}$  的过电势用于 HER 和 OER 反应. 此外,将  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  同时作为阴极和阳极组装进行电解池,在低至  $1.58 \text{ V}$  的电压便可产生  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度,且能够保持长久的稳定性. 本研究证明了  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  复合结构催化剂可以在碱性介质中作为 HER、OER 的高效、非贵金属双功能电催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

泡沫镍(NF, 面积为  $1 \times 5 \text{ cm}^2$ , 厚度为  $1.5 \text{ mm}$ ); 六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); 尿素( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ); 氯化钒( $\text{VCl}_3$ ); 硫代乙酰胺( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ); 异丙醇( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ); 铂碳电极( $20 \text{ wt}\% \text{ Pt}/\text{C}$ ); 乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).

### 1.2 样品的制备

(1)  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ : 称取  $0.178 \text{ g}$  六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、 $0.04 \text{ g}$  氯化钒( $\text{VCl}_3$ )及  $0.094 \text{ g}$  尿素( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ )溶解在  $25 \text{ mL}$  水中并用磁力搅拌  $20 \text{ min}$ , 得到黄色均匀溶液. 随后将其转移至  $45 \text{ mL}$  水热釜中, 并放入一片清洁的泡沫镍(NF,  $1 \times 5 \text{ cm}^2$ ), 密封水热釜置于  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中反应  $12 \text{ h}$ . 待自然冷却至室温后取出 NF, 用水和乙醇交替清洗  $3$  次, 于室温下真空干燥  $5 \text{ h}$ , 得到  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ .

(2)  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ : 称取  $25 \text{ mg}$  硫代乙酰胺( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ )溶解在  $25 \text{ mL}$  异丙醇( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ )溶剂中, 磁力搅拌  $10 \text{ min}$  后转移  $45 \text{ mL}$  水热釜中, 并放入所得到的  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ . 密封水热釜置于  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中反应  $10 \text{ h}$ , 待自然冷却至室温后取出, 用水和乙醇交替清洗  $3$  次, 于室温下真空干燥  $5 \text{ h}$ , 得到的样品标记为  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ .

(3)  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ : 采用与  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  相同的合成步骤制备  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  电催化剂, 只是在

合成系统中不添加  $\text{VCl}_3$ , 合成的样品标记为  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ .

### 1.3 样品的表征

(1)样品的物相与晶体结构分析:采用 X 射线衍射仪(Rigaku,D/max-2200 pc)进行测定及分析.

(2)样品的形貌和微观结构分析:利用场发射扫描电子显微镜(FESEM,Hitachi,S4800)和透射电镜(TEM,JEM-3010)进行分析和表征.

(3)样品的元素组成和价态:采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,AXIS Supra)来分析.

### 1.4 电化学测试

采用电化学工作站(CHI 660E B17060, 中国上海 CH 仪器公司)对所制得电极材料进行电化学性能测试,测试系统为包括工作电极、参比电极和对电极在内的典型三电极体系.以饱和甘汞电极(SCE)和碳棒分别作为参比电极和对电极, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  可直接作为工作电极使用(面积为  $\sim 0.25\text{ cm}^2$ ,负载量为  $\sim 0.71\text{ mg}/\text{cm}^2$ ).所有的测试均在  $1.0\text{ M KOH}$  溶液中( $\text{pH } 14$ )进行,线性扫描伏安曲线(LSV)的扫描速率设置为  $5\text{ mV}/\text{s}$ ,Tafel 斜率由 OER 和 HER 的极化曲线得到.电化学阻抗谱(EIS)的频率范围为  $0.01\sim 10\,000\text{ Hz}$ ,使用交流(AC)振幅.长期耐久性测试是通过测量电流  $i-t$  曲线测量进行的.

为了进行比较,当用粉末电催化剂( $20\text{ wt}\%$   $\text{Pt}/\text{C}$  和  $\text{IrO}_2$ )作为工作电极时,其制备过程如下:(1)称取  $1.775\text{ mg}$  催化剂于  $200\text{ }\mu\text{L}$  异丙醇溶液中,并进行超声振荡  $30\text{ min}$ ,形成均匀混合物;(2)吸取  $20\text{ }\mu\text{L}$  溶液滴涂到工作面积区域为  $0.25\text{ cm}^2$  的 NF 上;(3)置于空气中自然干燥后,在负载催化剂表面涂覆一层  $2\text{ }\mu\text{L}$  的  $0.3\%$  Nafion 溶液,以防止催化剂发生脱落.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ 前驱体样品的 XRD 与 SEM 分析

图 1 是  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  前驱体样品的 XRD 图谱.由图 1 可以看到,除了位于  $44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$  和  $76.3^\circ$  泡沫镍典型的衍射峰外,位于  $11.3^\circ$ 、 $23.7^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $45.9^\circ$ 、 $59.9^\circ$  和  $61.2^\circ$  处衍射峰分别对应于  $\text{NiV-LDH}$  (PDF # 38-0715) 的 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 晶面,这表明  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的成功制备,并具有特殊的二维层状结构.

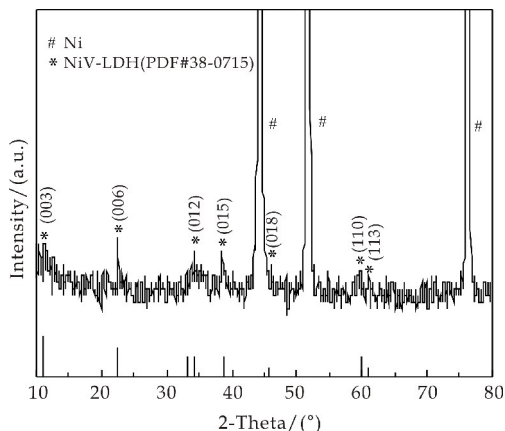


图 1  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 XRD 图谱

图 2 是  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  样品的 SEM 图.由图 2 可以看到,NF 表面完全被  $\text{NiV-LDH}$  纳米片覆盖,纳米片阵列垂直生长在泡沫镍上,均匀规整且在空间上相互交错,由此可以证明前驱体  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  二维纳米片状形貌的成功合成.图 3 是  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 HRTEM 图谱.从图 3 中可以明显看出  $0.390\text{ nm}$  间距的连续晶格条纹,对应于  $\text{NiV-LDH}$  的 (006) 晶面,表明  $\text{NiV-LDH}$  沿垂直于 (006) 晶面方向取向生长,这与图 1 中的 XRD 谱图结果相一致.

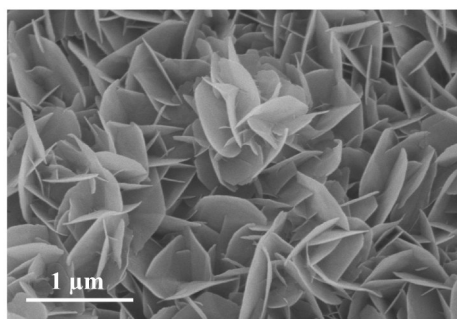


图 2  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 SEM 图

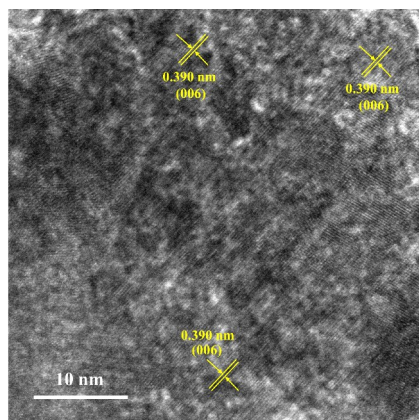


图 3  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 HRTEM 图

### 2.2 样品的物相及微观形貌分析

为了研究温度和时间对于样品微观形貌和电

催化性能的影响,在制备出前驱体的基础上通过改变第二次水热反应的温度和时间来进行实验的优化和调控。

首先在其他条件均相同的条件下分别在  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $140\text{ }^\circ\text{C}$  和  $160\text{ }^\circ\text{C}$  的反应温度制备出了一组样品。图 4 为不同温度下  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  电催化剂的 XRD 图谱。图中 NF 典型的特征峰外,  $21.7^\circ$ 、 $31.1^\circ$ 、 $37.7^\circ$ 、 $49.7^\circ$  和  $55.1^\circ$  处的衍射峰分别对应于  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (PDF # 44-1418) 的 (101)、(110)、(003)、(113) 和 (122) 晶面,而  $22.7^\circ$ 、 $33.4^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $45.9^\circ$  和  $59.9^\circ$  处的衍射峰为  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  的 (006)、(101)、(012)、(015)、(018) 和 (110) 晶面,这表明  $\text{NiV-LDH}$  与  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  同质,具有二维层状结构。另外,由此说明在  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $140\text{ }^\circ\text{C}$  和  $160\text{ }^\circ\text{C}$  成功制备出  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ ,而在  $160\text{ }^\circ\text{C}$  时样品的衍射峰最为尖锐,强度最高,说明在该温度条件下样品的结晶度最高。

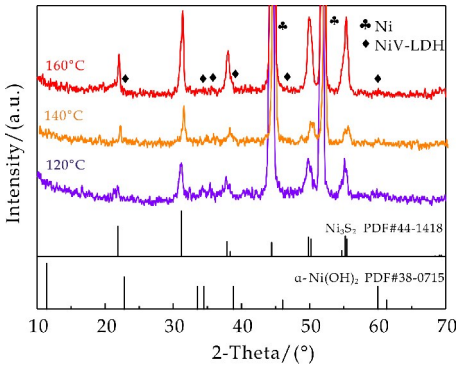


图 4  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 XRD 图谱

为了研究不同温度对  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  形貌与电催化活性的影响,本文通过调整溶剂热反应的温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $140\text{ }^\circ\text{C}$  和  $160\text{ }^\circ\text{C}$ ,分别得到了三组样品并对所合成的样品进行 SEM 表征,如图 5 所示,可以观察到溶剂热反应温度对它们的微观形貌有着较大的影响。由图 5(a)、(b)可以看出,在温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$  条件下获得的  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  是能够很好地保持纳米片状的结构,通过进一步放大观察发现,纳米片边缘较为粗糙且不规整,其厚度约为  $5\text{ nm}$ 。当温度升高至  $140\text{ }^\circ\text{C}$  时,图 5(c)、(d)中所合成的样品出现了纳米棒状的形貌,从进一步地放大图中可以看出纳米棒的长度约为  $500\text{ nm}$ ,且呈现空间上相互交错排列。当温度进一步升高至  $160\text{ }^\circ\text{C}$  时,如图 5(e)、(f)所示,样品呈现出纳米线状的形貌,长度约为  $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。以上分析结果表明,溶剂热反应温度促进了  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  样品由纳米片状向纳米线状的逐渐转化,有利于活性

位点的充分暴露,从而促进电催化性能的提升。

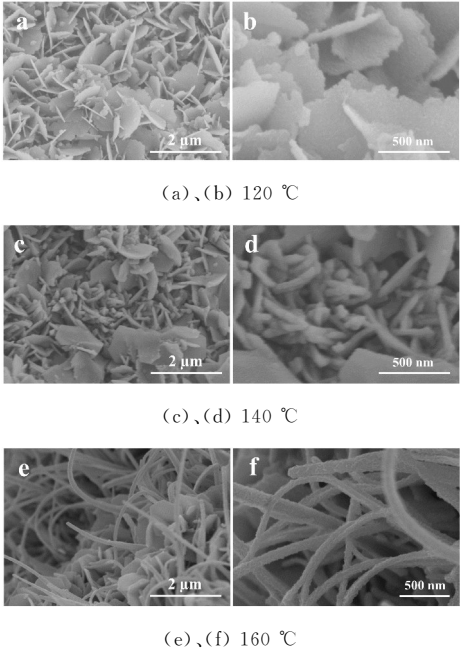


图 5 不同温度下的  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 SEM 图

图 6(a)是  $160\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  样品的 TEM 图,可以观察到纳米线结构的存在。通过进一步地对其放大观察,如图 6(b)的 HRTEM 图,嵌入的图则可以清晰地看出纳米线状结构,另外其显示出间距为  $0.287\text{ nm}$  的晶格条纹对应于  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  的 (110) 晶面,且晶格条纹明显,表明了该纳米线具有高结晶度。而  $0.232\text{ nm}$  的晶格间距的条纹则对应于  $\text{NiV-LDH}$  的 (015) 晶面,且在二者之间能够明显看出有异质界面的存在,证明其形成了异质结构,这有利于发挥二者之间的协同效应,继而能够改善电化学反应动力。

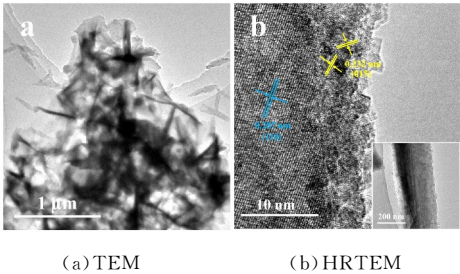
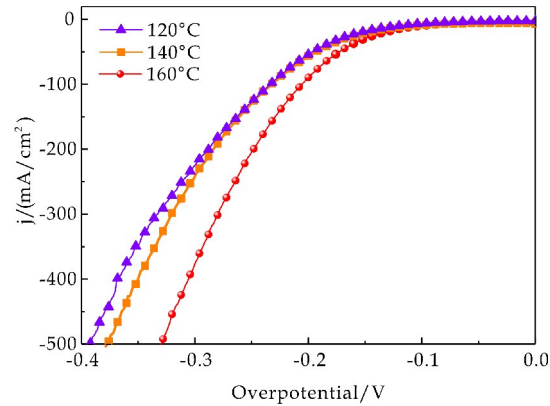


图 6  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的微观形貌图

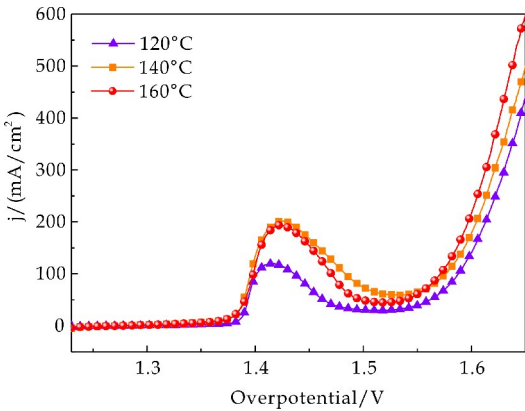
图 7(a)、(b)是在碱性条件下测试不同温度样品所得到的电催化析氢(HER)和析氧(OER)性能测试曲线。结果表明,拥有纳米线异质结构形貌的  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ (溶剂热反应温度为  $160\text{ }^\circ\text{C}$  时)具有最佳的 HER 和 OER 活性,这主要归因于纳米线结构能够使活性位点暴露最大化,且  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  与  $\text{NiV-LDH}$  异质结构的存在,二者之间能够发挥



协同作用极大地增强电导率,以促进电催化活性的提升.



(a)HER 极化曲线



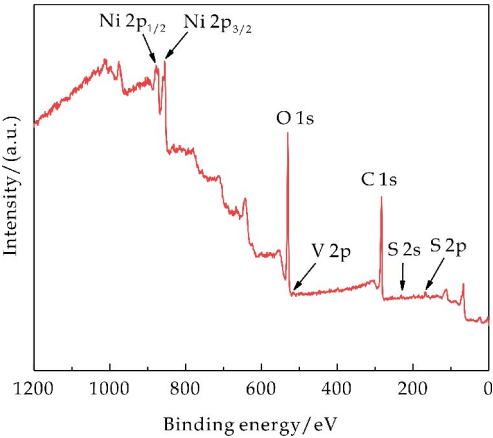
(b)OER 极化曲线

图 7 不同温度下的  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的 LSV 曲线

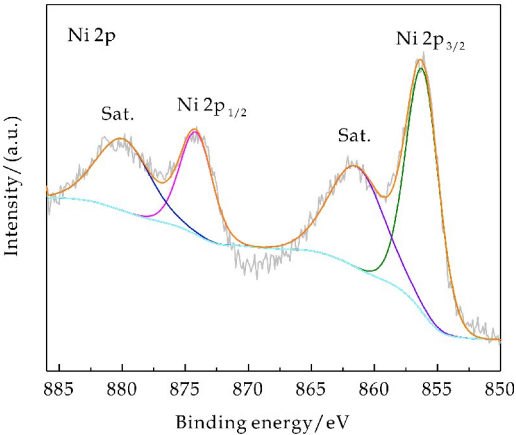
2.3 样品的 XPS 分析

通过 X 射线光电电子能谱(XPS)来进一步分析  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的表面化学状态和元素组成.图 8(a)是  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的 XPS 全谱图,可以看出  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  样品中存在 Ni、S、O 和 V 元素,所有元素的结合能均采用 C 1s 标准峰(284.60 eV)进行校准.图 8(b)为 Ni 2p 的 XPS 图谱,图中显示出位于 856.20 eV 和 874.14 eV 处的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub> 峰,这两个峰对应于  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的 Ni<sup>2+</sup> 峰,以及位于 861.38 eV 和 879.92 eV 处的卫星峰.图 8(c)中 S 2p 的 XPS 图谱显示,在结合能为 161.72 eV 和 164.16 eV 的两个峰分别属于 S 2p<sub>3/2</sub> 和 S 2p<sub>1/2</sub>,而 169.14 eV 处的结合能信号为其所伴随的卫星峰,它们归属于  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  中的 S<sup>2-</sup> 离子<sup>[19]</sup>.图 8(d)中对 O 1s 进行分峰拟合,可将其拟合为四个峰,分别是 530.92 eV 的金属-氧(Ni—O/V—O)键、531.26 eV 的金属-羟基氧(Ni—OH/V—OH)、532.13 eV 的氧空

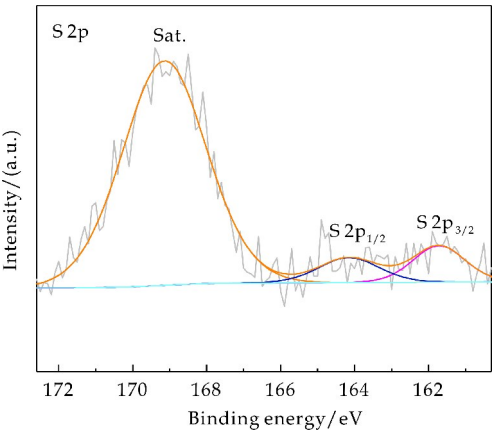
位(V<sub>O</sub>)以及 533.23 eV 处吸附水中氧的特征峰<sup>[20]</sup>.表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  与 NiV-LDH 形成的复合结构产生了大量的氧空位,从而有利于电催化过程中的电荷转移和反应动力学.图 8(e)的 V 2p 的高分辨 XPS 光谱中,823.23 eV 和 817.60 eV 的结合能来自于 V<sup>4+</sup> 的 Ni 2p<sub>1/2</sub> 和 Ni 2p<sub>3/2</sub> 轨道.以上分析结果表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的成功合成.



(a)XPS 全谱



(b)Ni 2p XPS 谱图



(c)S 2p XPS 谱图



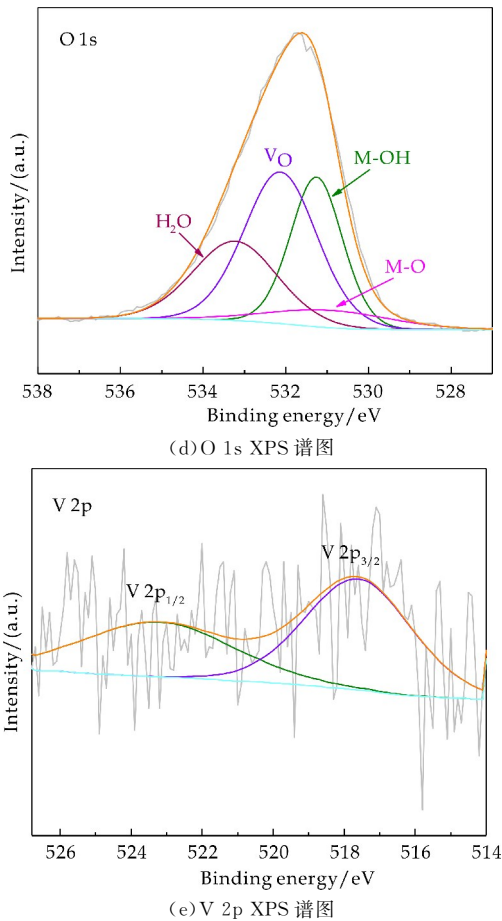


图 8  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 XPS 图谱

2.4 样品的电催化产氢性能分析

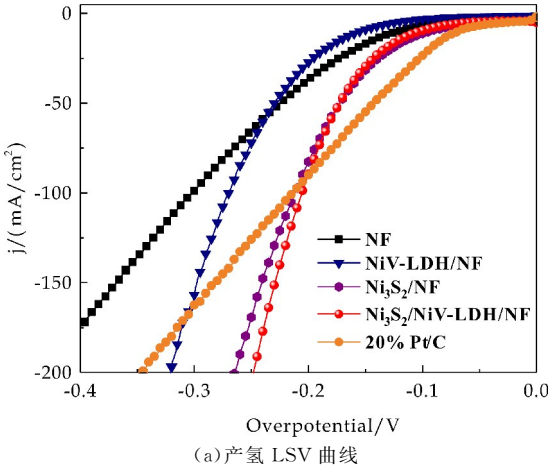
为了研究  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  在碱性条件(pH 14)下的电催化性能,通过搭建标准的三电极装置,  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  可直接作为 HER 测试中的工作电极. 为了进行比较,在相同的工作条件下对 NF、 $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  和 20% Pt/C/NF 的催化性能进行测试.

如图 9(a) 所示,  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  表现出优异的 HER 活性,在电流密度为  $100\text{ mA}/\text{cm}^2$  时过电位仅为 205 mV,这比  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ (270 mV)、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (212 mV)、NF(302 mV)的过电位都小,甚至超过具有相同担载量的 20% Pt/C/NF(214 mV)贵金属催化剂. 这些电极相应的 Tafel 曲线显示在图 9(b)中,  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 Tafel 斜率( $103.8\text{ mV dec}^{-1}$ )相比于  $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ ( $105.8\text{ mV dec}^{-1}$ )、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ ( $135.3\text{ mV dec}^{-1}$ )、NF( $169.7\text{ mV dec}^{-1}$ )都要小,表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的 HER 反应动力学较快.

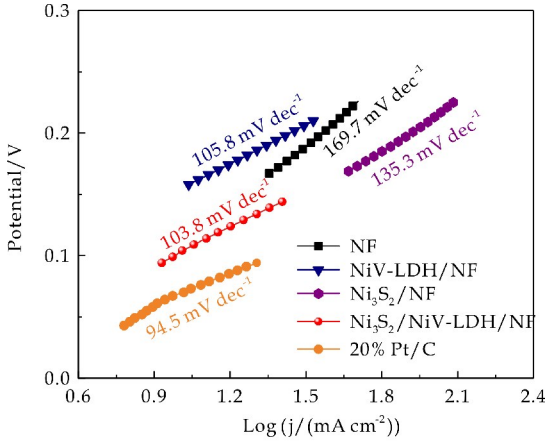
图 9(c)为样品的电化学阻抗(EIS)图谱,从图中可以看出  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ 、 $\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$  和 NF 四个样品的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )值分别为  $13.7\text{ }\Omega$ 、 $113.8\text{ }\Omega$ 、 $53.6\text{ }\Omega$  和  $179.5\text{ }\Omega$ ,这一结果表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  具有较快的电子转移速率. 此外,通过电化学活性面积测试,如图 9(d) 所示,  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ ( $44.2\text{ mF cm}^{-2}$ ) 的 Cdl 远高于于

$\text{NiV-LDH}/\text{NF}$ ( $1.2\text{ mF cm}^{-2}$ ) 和  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ ( $6.6\text{ mF cm}^{-2}$ ),这表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  具有高的电催化活性面积,表面具有丰富的催化活性位点.

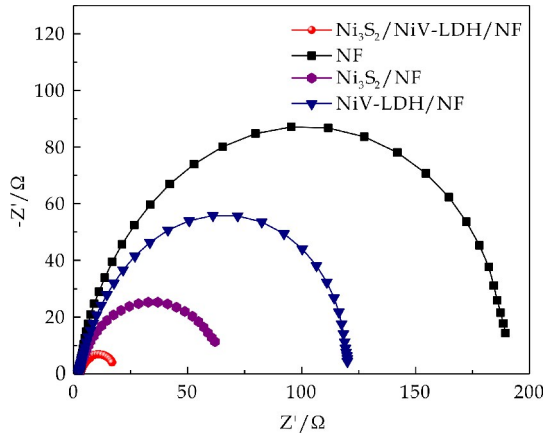
图 9(e)是对  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  的稳定性测试,通过计时电位法检测样品的长期稳定性,可以看出在  $10\text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下至少可以保持 15 h 的稳定性. 另外多步计时电流曲线进一步证明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  电催化剂在相应的电流密度下均能保持良好的催化稳定性. 基于以上结果,表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}/\text{NF}$  具有良好的 HER 催化活性和稳定性.



(a) 产氢 LSV 曲线



(b) Tafel 斜率曲线



(c) EIS 阻抗图

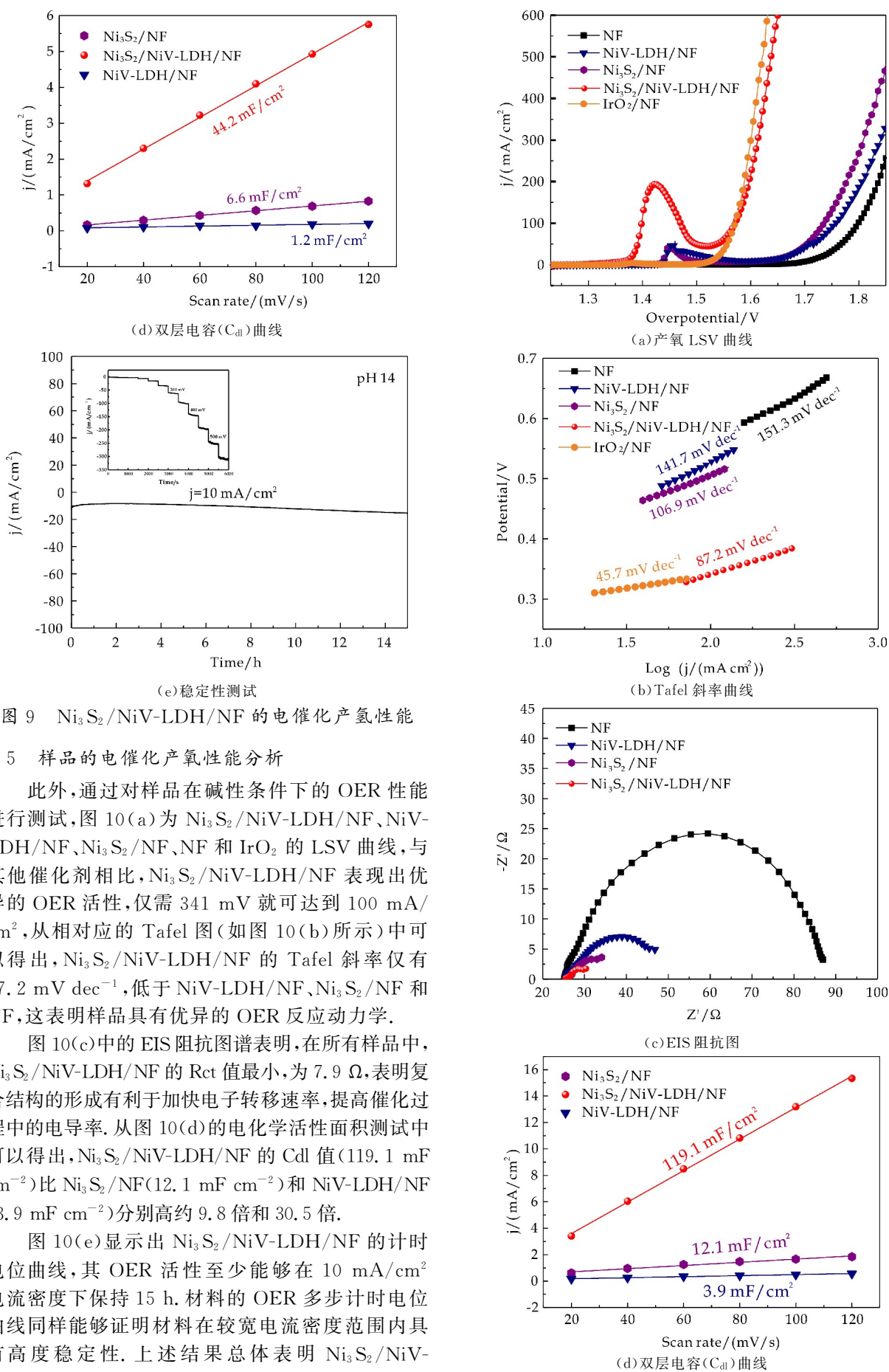


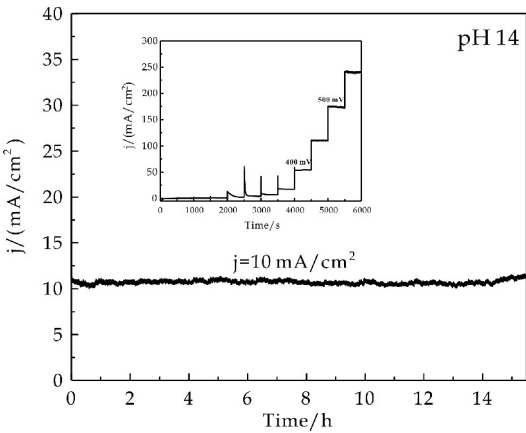
图 9  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  的电催化产氢性能

2.5 样品的电催化产氧性能分析

此外,通过对样品在碱性条件下的 OER 性能进行测试,图 10(a)为  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$ 、 $NiV-LDH/NF$ 、 $Ni_3S_2/NF$ 、 $NF$  和  $IrO_2$  的 LSV 曲线,与其他催化剂相比,  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  表现出优异的 OER 活性,仅需 341 mV 就可达到 100 mA/cm<sup>2</sup>,从相对应的 Tafel 图(如图 10(b)所示)中可以得出,  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  的 Tafel 斜率仅有 87.2 mV dec<sup>-1</sup>,低于  $NiV-LDH/NF$ 、 $Ni_3S_2/NF$  和  $NF$ ,这表明样品具有优异的 OER 反应动力学。

图 10(c)中的 EIS 阻抗图谱表明,在所有样品中,  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  的  $R_{ct}$  值最小,为 7.9 Ω,表明复合结构的形成有利于加快电子转移速率,提高催化过程中的电导率。从图 10(d)的电化学活性面积测试中可以得出,  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  的  $C_{dl}$  值(119.1 mF cm<sup>-2</sup>)比  $Ni_3S_2/NF$ (12.1 mF cm<sup>-2</sup>)和  $NiV-LDH/NF$ (3.9 mF cm<sup>-2</sup>)分别高约 9.8 倍和 30.5 倍。

图 10(e)显示出  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  的计时电位曲线,其 OER 活性至少能够在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下保持 15 h。材料的 OER 多步计时电位曲线同样能够证明材料在较宽电流密度范围内具有高度稳定性。上述结果总体表明  $Ni_3S_2/NiV-LDH/NF$  展示出优异的双功能催化活性。



(e) 稳定性测试

图 10  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的电催化产氧性能

随后,通过接触角测试对电极的表面润湿性进行评估,如图 11 所示. 可以观察到  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  电极表面没有水滴形成,水滴迅速渗入电极表面,具有很强的亲水性. 这表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  电极具有亲水的表面,有利于电解液与催化剂表面的接触,从而增强 HER 和 OER 反应动力学.

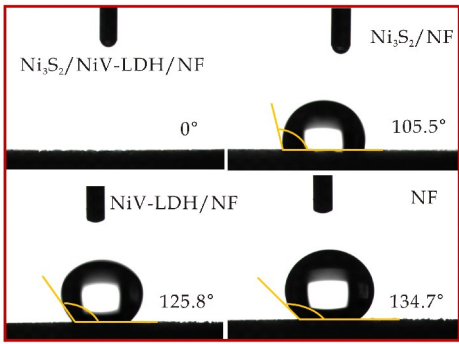
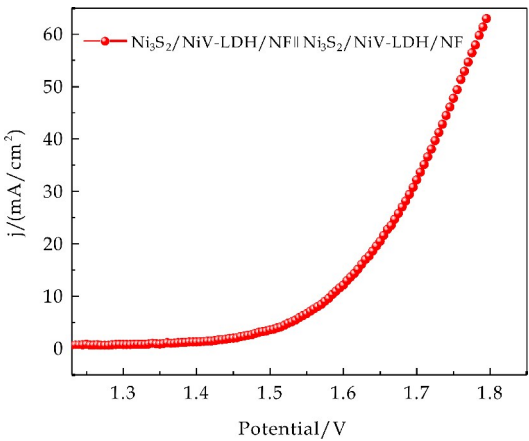


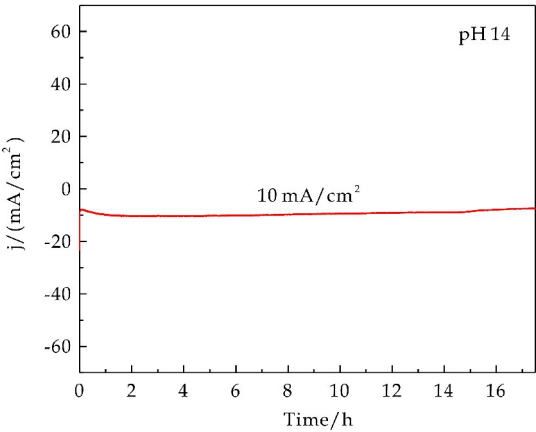
图 11 不同样品的接触角测量

2.6  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的全解水性能分析

鉴于  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  作为 HER 和 OER 电催化剂均显示出出色的催化活性,因此将其同时作为阴极和阳极来组装碱性电解池. 从图 12(a)可以看出,该电解池在仅 1.58 V 的电池电压下可产生  $10\text{ mA/cm}^2$  的电流密度,并且具有至少 17 h 的长期稳定性,如图 12(b)所示. 这表明  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  表现出优异的双功能性,可以作为水分解中两个半反应的有前途的催化剂.



(a) 全解水性能



(b) 稳定性测试

图 12  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  的全解水性能测试

3 结论

本文通过一种温和简便的水热-溶剂热法在泡沫镍基底上构筑  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH}$  纳米线异质结构自支撑电极,且通过研究溶剂热反应温度对于  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  微观形貌及电催化活性的影响,得出溶剂热反应温度对于  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  纳米线结构的调控起着关键的作用,且  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  与  $\text{NiV-LDH}$  之间充分发挥协同效应,有利于材料表面催化活性位点的充分暴露,从而发挥出优异的双功能催化活性.

研究表明, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NiV-LDH/NF}$  在碱性条件下,HER 和 OER 活性在  $100\text{ mA/cm}^2$  的电流密度分别仅需 205 mV 和 341 mV,并且能够维持 15 h 的催化稳定性,同时将其作为阴极和阳极组装碱性电解池,在 1.58 V 的电压下便可达到  $10\text{ mA/cm}^2$  的电流密度. 本研究为开发具有优异催化活性和耐久性地非贵金属双功能电催化剂提供研究思路.

## 参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488: 294-303.
- [2] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 307-326.
- [3] Mccrory C C, Jung S, Ferrer I M, et al. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4 347-4 357.
- [4] Bodhankar P M, Sarawade P B, Singh G, et al. Recent advances in highly active nanostructured NiFe LDH catalyst for electrochemical water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(6): 3 180-3 280.
- [5] Cao L Y, Zhang N, Feng L L, et al. Well-dispersed ultrasmall VC nanoparticles embedded in N-doped carbon nanotubes as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(29): 14 272-14 279.
- [6] Chen Z J, Duan X G, Wei W, et al. Iridium-based nanomaterials for electrochemical water splitting[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105 270.
- [7] Li J J, Banis M N, Ren Z H, et al. Unveiling the nature of Pt single-atom catalyst during electrocatalytic hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. *Small*, 2021, 17(11): 2 007 245.
- [8] Zhou G Y, Wu X M, Zhao M M, et al. Interfacial engineering-triggered bifunctionality of CoS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> nanocubes/nanosheet arrays for high-efficiency overall water splitting [J]. *Chem Sus Chem*, 2021, 14(2): 699-708.
- [9] Huang X K, Xu H X, Cao D, et al. Interface construction of P-substituted MoS<sub>2</sub> as efficient and robust electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105 253.
- [10] Yan P, Liu Q, Zhang H, et al. Deeply reconstructed hierarchical and defective NiOOH/FeOOH nanoboxes with accelerated kinetics for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(28): 15 586-15 594.
- [11] Liu P T, Ran J Q, Xia B R, et al. Bifunctional oxygen electrocatalyst of mesoporous Ni/NiO nanosheets for flexible rechargeable Zn-air batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12: 68.
- [12] Yang C C, Zai S F, Zhou Y T, et al. Fe<sub>3</sub>C-Co nanoparticles encapsulated in a hierarchical structure of N-doped carbon as a multifunctional electrocatalyst for ORR, OER, and HER[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(27): 1 901 949.
- [13] Guan J L, Li C F, Zhao J W, et al. FeOOH-enhanced bifunctionality in Ni<sub>3</sub>N nanotube arrays for water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118 600.
- [14] Fan G L, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20): 7 040-7 066.
- [15] He D Y, Cao L Y, Huang J F, et al. In-situ optimizing the valence configuration of vanadium sites in NiV-LDH nanosheet arrays for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 263-271.
- [16] Shit S, Bolar S, Murmu N C, et al. Minimal lanthanum-doping triggered enhancement in bifunctional water splitting activity of molybdenum oxide/sulfide heterostructure through structural evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131 131.
- [17] Liu W X, Yu L H, Yin R L, et al. Non-3d metal modulation of a 2D Ni-Co heterostructure array as multifunctional electrocatalyst for portable overall water splitting [J]. *Small*, 2020, 16(10): 1 906 775.
- [18] Zhang L, Gao X R, Zhu Y, et al. Electrocatalytically inactive copper improves the water adsorption/dissociation on Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> for accelerated alkaline and neutral hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2 456-2 464.
- [19] Lim D, Oh E, Lim C, et al. Fe-doped Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanoneedles directly grown on Ni foam as highly efficient bifunctional electrocatalysts for alkaline overall water splitting[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 361: 137 080.
- [20] Zhang G G, Yuan J Y, Liu Y, et al. Boosting the oxygen evolution reaction in non-precious catalysts by structural and electronic engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(22): 10 253-10 263.

【责任编辑:陈 佳】





\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0119-05

## 碳化硅晶须生成机理研究

何天颖<sup>1</sup>, 白建光<sup>1\*</sup>, 赵 强<sup>2</sup>, 梁利东<sup>3</sup>, 黄传卿<sup>1</sup>,  
黄 瑞<sup>3</sup>, 王润星<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 卧龙电气南阳防爆集团股份有限公司, 河南 南阳 473000; 3. 中国建筑材料工业地质勘查中心宁夏总队, 宁夏 银川 750021)

**摘 要:**研究了反应温度及时间对宁夏灵武地区煤泥和石英砂反应过程影响,探讨了 SiC 晶须生成机理. 结果发现反应生成 SiC 晶须主要有纳米晶须、珠串状结构、层片堆积状和柱状堆积几种形貌,晶须生成取决于物质传输距离. 烧结温度升高和保温时间的延长促使了纳米 SiC 晶须和珠串状形貌演变为层片堆积状和柱状堆积形貌. 本文研究成果对于煤泥在 SiC 陶瓷方面应用提供了技术依据和理论支持,实现了煤泥在高性能陶瓷方面应用.

**关键词:**SiC 晶须; 烧结温度; 保温时间; 层片堆积状组织; 柱状堆积组织

**中图分类号:**TB321

**文献标志码:**A

## Study on silicon carbide whisker formation mechanism

HE Tian-ying<sup>1</sup>, BAI Jian-guang<sup>1\*</sup>, ZHAO Qiang<sup>2</sup>, LIANG Li-dong<sup>3</sup>,  
HUANG Chuan-qing<sup>1</sup>, HUANG Rui<sup>3</sup>, WANG Run-xing<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Wolong Electric Nanyang Explosion-proof Group Co., Ltd., Nanyang 473000, China; 3. Ningxia Corps, China Building Materials Industry Geological Survey Center, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** This paper studies the effect of reaction temperature and time on the reaction process of coal slime and quartz sand in Lingwu area of Ningxia, and discusses the formation mechanism of SiC whiskers. It was found that the SiC whiskers produced by the reaction mainly had nano whiskers, bead-like structures, stacked-layer and column-like morphologies. The formation of whiskers depends on the distance of material transmission. The increase of the sintering temperature and the extension of the holding time promote the evolution of nano-SiC whiskers and bead-like structures into layered and columnar stacked morphologies. The research results of this paper provide technical basis and theoretical support for the application of slime in SiC ceramics, and realize the application of slime in high-performance ceramics.

**Key words:** SiC whiskers; sintering temperature; holding time; layered stacked structure; columnar stacked structure

\* 收稿日期:2021-10-05

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划项目(2020BFG03003, 2021BEE03009)

作者简介:何天颖(1997—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:SiC 多孔陶瓷

通讯作者:白建光(1982—),男,陕西咸阳人,讲师,博士,研究方向:SiC 多孔陶瓷、固废利用, baijianguang@sust.edu.cn

## 0 引言

SiC 晶须具有较高的抗拉强度、弹性模量等,同时与金属和陶瓷基体具有良好的相容性,因而在机械、化工、国防、能源、环保等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>. SiC 晶须制备方法主要有气相反应法和固体材料法. 采用固体材料法中 VLS 机理制备晶须的方法应用最多. 近几年采用固废类原料制备 SiC 晶须成为研究热点<sup>[2]</sup>. 张颖等<sup>[3]</sup>分别以高岭土和石英砂等为原料,添加石墨制备 SiC 晶须,结果发现反应初始阶段形成的 SiO 在高温阶段在形成的金属液相催化作用下与多孔碳反应生成了 SiC 晶须,液相来源是催化剂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在高温下形成的金属. 张丽娜等<sup>[4]</sup>以煤矸石为主要原料,利用煤矸石主要成分高岭土和石英砂与还原剂焦炭、无烟煤发生反应生成 SiC 晶须,催化剂是煤矸石中氧化铁等重金属氧化物高温形成的金属液相. 煤泥主要成分是高岭土、石英砂及含碳成分,还有一定量重金属. 而目前国内对于利用煤泥类固体废弃物制备 SiC 陶瓷时 SiC 晶须生成机理的研究很少,因而探讨采用宁夏灵武地区梅花井煤泥作为原料制备 SiC 类陶瓷材料,并揭示高温反应过程中 SiC 晶须生成机理对于实现煤泥在高性能陶瓷方面应用意义重大. 本文采用煤泥作为原料添加石英砂制备了 SiC 晶须,研究烧结温度和保温时间对反应生成的 SiC 晶须形貌的影响,探讨 SiC 晶须生成机理,寻求煤泥在高性能陶瓷方面应用.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和实验过程

本文选用宁夏灵武地区梅花井矿区煤泥和石英砂(粒度 $<0.3\text{ mm}$ )作为实验原料,煤泥烧失量为 52.17%,碳含量为 21.49%,1 200  $^{\circ}\text{C}$  保温 2 h 后主要化学成分为 44.87%  $\text{SiO}_2$ 、33.02%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、7.79%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、2.04%  $\text{K}_2\text{O}$ 、6.9%  $\text{CaO}$ 、2.26%  $\text{MgO}$ . 将煤泥干燥后研磨过 100 目筛;按照碳含量计算加入 50% 石英砂,将混合料加入适量水放入行星磨罐中,采用行星磨(QM-WX4,公转速度 50 r/min,自转速度 150 r/min)球磨 1 h;浆料干燥后,加入适量 5% PVB 水溶液造粒后,采用粉末压片机(769YP-15A)压制成型,成型压力为 100 MPa;随后在氩气气氛下烧结,研究不同烧结温度(1 600  $^{\circ}\text{C}$ 、1 700  $^{\circ}\text{C}$ 、1 800  $^{\circ}\text{C}$ )和不同保温时间(0.25 h、0.5 h、1 h、2 h、3 h)对反应生成的 SiC 晶须形貌的影响.

### 1.2 表征测试

采用半自动碳氢测试仪(GB/T15460-1995)对

煤泥中的碳含量进行测定;采用 X 射线荧光光谱仪(ARL PERFORM X,赛默飞世尔科技公司)对原料化学成分及含量进行测定;采用 X 射线衍射仪(Smart Lab 9kW,理学 Rigaku)对反应生成的 SiC 晶须进行物相分析;采用扫描电镜(Supra-55,德国卡尔蔡司公司)对 SiC 晶须微观形貌进行观察分析;采用透射电子显微镜(FEI Tecnai G2 F20S-TWIN,美国 FEI 公司)对 SiC 晶须结构和生长方向进行研究;采用拉曼光谱仪(Renishaw-invia,雷尼绍公司)对 SiC 晶须进行拉曼光谱分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料分析

图 1 为宁夏灵武地区梅花井煤泥原料 XRD 图. 结合 X 射线荧光光谱分析仪测试,可以看出,煤泥主要成分是石英和以高岭石为主的粘土质矿物.

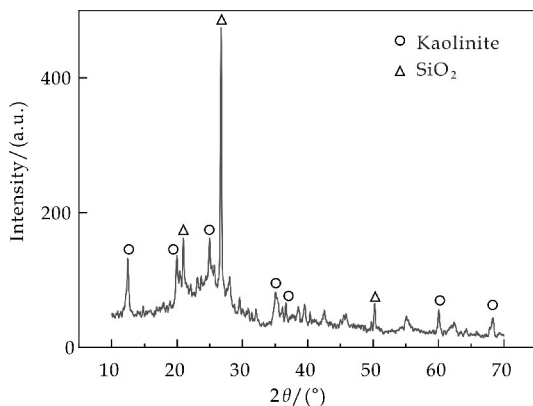


图 1 宁夏灵武地区梅花井煤泥原料 XRD

### 2.2 烧结温度对 SiC 晶须生成影响

图 2 为添加 50% 石英砂样品不同烧结温度保温 2 h 后显微形貌. 其中,图 2(a)~(c)反应温度分别为 1 600  $^{\circ}\text{C}$ 、1 700  $^{\circ}\text{C}$ 、1 800  $^{\circ}\text{C}$ .

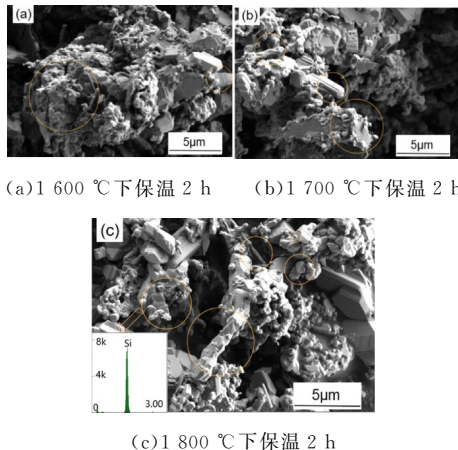


图 2 添加 50% 石英砂样品不同烧结温度保温 2 h 后显微形貌

由图 2 可以看出,随着温度升高,晶须生成量越来越多,尺寸也越来越大. 在图 2(a)中,生成大

量尺寸较小、表面光滑的纳米晶须;在图 2(b)中,随着温度升高,晶须的尺寸逐渐增加,表面由光滑形貌逐渐转变为珠串状结构,外径尺寸与图 2(a)相比大幅增加;在图 2(c)中,当温度升至 1 800 ℃ 时,晶须进一步生长长大,也有部分珠串状 SiC 晶须和尺寸较小的纳米晶须存在,珠串状 SiC 晶须和图 2(b)中形貌和尺寸类似与接近,尺寸较小的纳米晶须和图 2(a)中差别不大.进一步生长的 SiC 晶须外观形貌表现为层片堆积状,外径尺寸约为 1 μm,或依附于晶须形成的柱状堆积形貌,外径尺寸在 5~8 μm 左右.从图 2(a)中可以看出,新生成的 SiC 晶须受到煤泥中大量杂质或低熔点相侵蚀,说明了样品中 SiC 晶须来源于添加石英砂和有机质高温裂解多孔碳之间反应.反应过程中松散的颗粒堆积和反应过程中产生的大量气体导致反应过程中物质传输路径大幅度增加,在一定程度上降低了 SiC 晶须的生成量<sup>[5-7]</sup>.

图 3 为添加 50%石英砂样品不同烧结温度保温 2 h 后的 XRD 图谱.其中,a、b、c 曲线的反应温度分别为 1 600 ℃、1 700 ℃、1 800 ℃.由图 3 可以看出,当烧结温度为 1 600 ℃ 时,主要物相为 α-SiC、β-SiC 和刚玉相,峰值强度随着温度升高变化不大.β-SiC 来源于 SiO<sub>2</sub> 熔体与多孔碳之间的反应,对图 2(c)中块状形貌进行能谱分析,可以看出块状形貌为 β-SiC,α-SiC 来源于 SiO 气体与多孔碳之间反应.在高温金属液体催化作用下,部分 SiC 以晶须形式成核长大<sup>[4]</sup>.

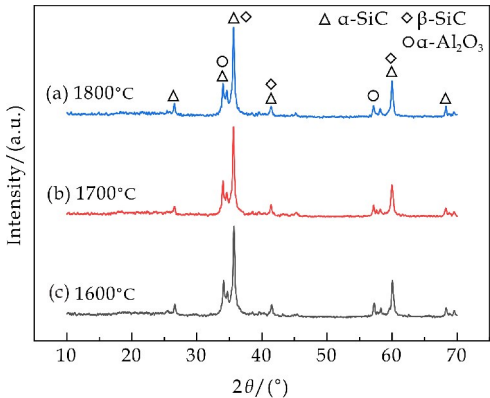


图 3 添加 50%石英砂样品不同烧结温度保温 2 h 后物相分析

图 4 为添加 50%石英砂样品不同烧结温度保温 2 h 后拉曼光谱.其中,a、b、c 曲线的反应温度分别为 1 800 ℃、1 700 ℃、1 600 ℃,1 327~1 350 cm<sup>-1</sup>和 1 579~1 598 cm<sup>-1</sup>为多孔碳的两个特征峰 D 峰和 G 峰,分别对应多孔碳晶格面内键的模式伸缩振动和多

孔碳晶格缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构引起的结构无序峰.

由图 4 可以看出,与 1 600 ℃ 样品相比,1 700 ℃ 制备得到的样品中多孔碳的结构由无序逐渐变为有序,温度进一步提高,大量低熔点相含量增多和反应生成气相量增多导致多孔碳结构又变的逐渐无序.790 cm<sup>-1</sup>和 967 cm<sup>-1</sup>衍峰射分别对应 SiC 键的径向衍射峰和轴向衍射峰<sup>[8]</sup>,当温度升高到 1 800 ℃,衍射峰强度迅速增强,结合显微形貌可以推测反应生成 SiC 晶须量越来越多,晶须结构也越来越趋于有序.

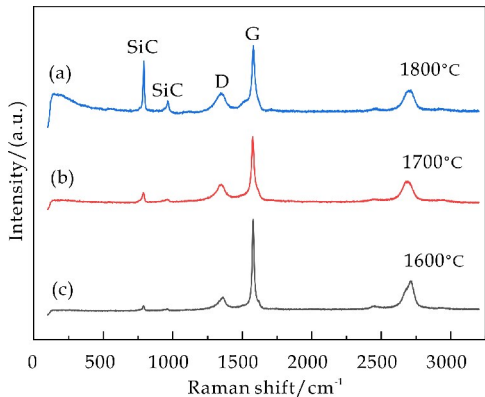
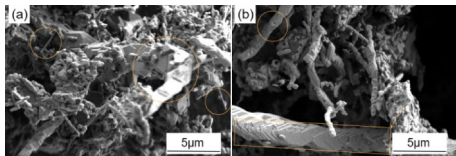


图 4 添加 50%石英砂样品不同烧结温度保温 2 h 后拉曼光谱

### 2.3 保温时间对 SiC 晶须生成影响

图 5 为添加 50%石英砂样品在 1 700 ℃ 不同保温时间后显微形貌.其中,图 5(a)~(e)保温时间分别为 0.25 h、0.5 h、1 h、2 h 和 3 h.与图 2 中显微形貌类似,图 5 中同样出现不同形貌的 SiC 晶须,包括尺寸较小的纳米晶须、珠串状结构、层片堆积状和柱状堆积形貌.不同保温时间均有较为平直且长而细的纳米 SiC 晶须,说明 SiC 晶须的生成取决于物质传输距离,与保温时间关系不大.保温时间的进一步延长,体系内部 SiO 等气态物质在 SiC 晶须的面缺陷上沉积成核,并随着反应时间的增加而长大,最终形成包裹在平直且长而细的 SiC 晶须相上的串珠状组织,进而演变为柱状堆积形貌.或者体系内部 SiO 等气态物质与 CO 反应在 SiC 晶须生长面上不断沉积,随着保温时间的延长,最终演变为层片堆积状组织<sup>[9,10]</sup>.



(a)1 700 ℃ 下保温 0.25 h (b)1 700 ℃ 下保温 0.5 h



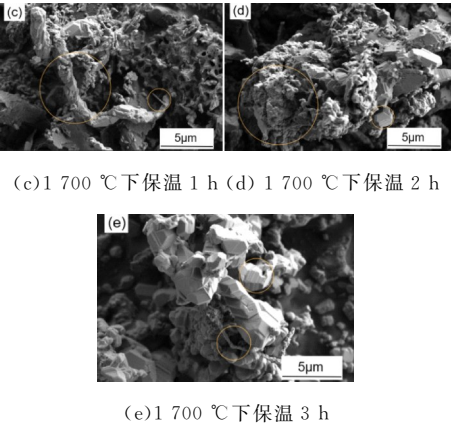


图 5 添加 50%石英砂样品 1700 °C 不同保温时间后显微形貌

图 6 为添加 50%石英砂样品 1700 °C 不同保温时间物相分析. 其中, a、b、c、d、e 曲线的保温时间分别为 3 h、2 h、1 h、0.5 h 和 0.25 h. 由图 6 可以看出, 随着保温时间延长,  $\alpha$ -SiC 相和 SiC 晶须相峰强度值变化不大, 说明反应速度主要取决于 SiO 气态物质的生成和传输.

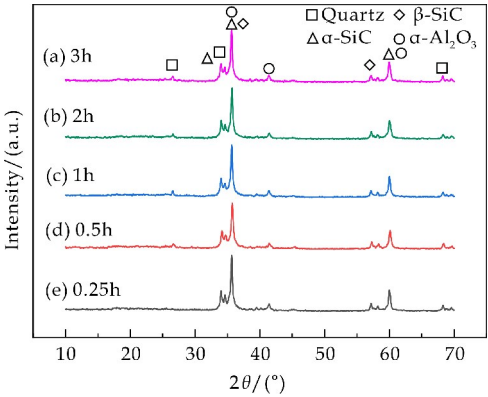


图 6 添加 50%石英砂样品 1700 °C 不同保温时间后物相分析

图 7 为添加 50%石英砂样品 1700 °C 不同保温时间后拉曼光谱. 其中, a、b、c、d、e 曲线的保温时间分别为 3 h、2 h、1 h、0.5 h 和 0.25 h. 由图明显可以看到位于 1 327~1 350  $\text{cm}^{-1}$  的 D 峰和 1 579~1 598  $\text{cm}^{-1}$  的 G 峰两个多孔碳特征峰, 分别对应多孔碳晶格面内键的模式伸缩振动和多孔碳晶格缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构引起的结构无序峰; 790  $\text{cm}^{-1}$  和 967  $\text{cm}^{-1}$  峰分别对应 SiC 晶须径向衍射峰 TO(transverse optical)和轴向衍射峰 LO(longitudinal optical), 2 700  $\text{cm}^{-1}$  对应 CO<sub>2</sub> 的吸收<sup>[11]</sup>. 从图中同样可以看出来, 伴随着保温时间延长, 多孔碳由无序逐渐变为比较有序又变为有序. SiC 晶须径向衍射峰和轴向衍射峰则随着时间延长峰强逐渐增加, 同样保温 3 h 比保温 2 h 相比较变化最大, 说明反应生成 SiC 晶须和  $\beta$ -SiC

相量越来越多, 晶体结构内部越来越趋于有序<sup>[12]</sup>.

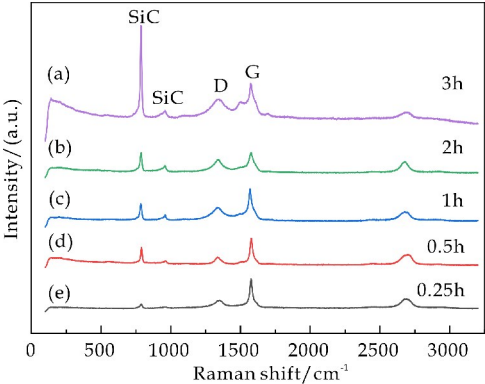


图 7 添加 50%石英砂样品 1700 °C 不同保温时间后拉曼光谱

2.4 SiC 晶须生成机理

SiC 晶须的生长一般有两种模式, 分别是鳞片螺旋状和层片堆积状<sup>[13-16]</sup>. 鳞片螺旋状和层片堆积状 SiC 晶须, 生成都包括以下步骤: (1) 有机质高温裂解生成大量尺寸较小多孔碳, 大量烷烃类或烯烃类小分子气体逸出; (2) 添加的石英砂与多孔碳之间开始在 1 200 °C 以上发生反应, 伴随着 SiO 和 CO 气体生成; (3) 反应过程中, 重金属氧化物被一氧化碳气体还原, 形成金属液滴催化剂, 促使了 SiO 进一步与多孔碳反应生成 SiC 晶须.

煤泥成分中的氧化铁和部分低熔点金属氧化物在 CO 气体的还原下形成金属液相晶须生成催化剂<sup>[4]</sup>, 源源不断的 SiO 生成和远程传输到达多孔碳的表面, 反应形成了 SiC 底层 C 原子面 and 上层 Si 原子面, 上层 Si 原子面中的 Si-O 键吸附 CO 分子发生反应生成一层新的 C 原子面, 新的碳面继续吸附 SiO 并反应形成第二层硅面. 这种 Si 原子面和 C 原子面交替沉积生长即为层片堆积生长模式, 如图 8 所示.

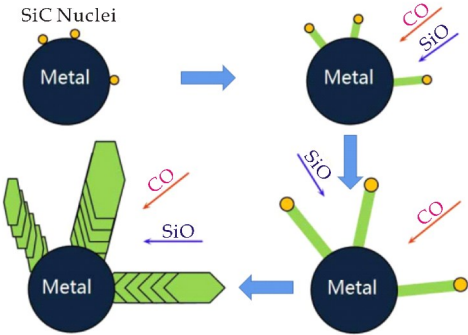
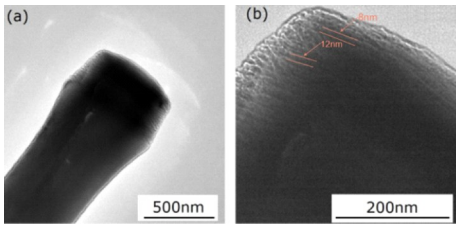


图 8 SiC 晶须层片状生长模型

这种层片状堆积生长 SiC 晶须边缘为明显的锯齿状, 为准周期性孪晶结构, 如图 9 所示. 随着温度升高或保温时间进一步延长, 这种准周期性孪晶

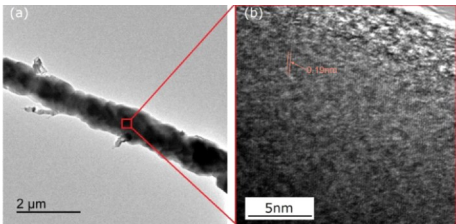


结构逐渐演变成层片堆积结构,最终演变成尺寸较大的片状堆积结构(图 5(b)所示)。



(a) TEM 图片 (b) HRTEM 图片  
图 9 层片状 SiC 晶须透射照片

鳞片螺旋状 SiC 晶须鳞片上的碳原子和硅原子层面规则排列,并围绕着晶须轴向螺旋排列,在晶须边缘有明显的位错和扭转<sup>[17]</sup>,如图 10 所示。鳞片螺旋状生长模式主要原因是应力和低的堆垛层错能的作用,Si-C 双原子层在堆垛过程中很容易形成层错,进而演变成 $[111]$ 方向的周期孪晶以降低应变能<sup>[18,19]</sup>。鳞片螺旋状生长模式下笔直表面光滑的晶须表面开始成核并演变为串珠状形貌<sup>[20]</sup>(图 5(a)所示),随后串珠状形貌演变为形状规则的  $\beta$ -SiC 首尾相连链状形貌(图 5(c)所示),随着 SiO 物质传输量进一步增加,大量  $\beta$ -SiC 在首尾相连链状形貌表面形核并长大,链状形貌直径进一步增加,甚至崩塌(图 5(e)所示)。随着时间进一步延长和温度的进一步提升,大量 SiO 和 CO 气相达到晶须表面并开始生长,最终形成珠串状结构,甚至崩塌,如图 11 所示。



(a) TEM 图片 (b) HRTEM 图片  
图 10 珠串状 SiC 晶须透射照片

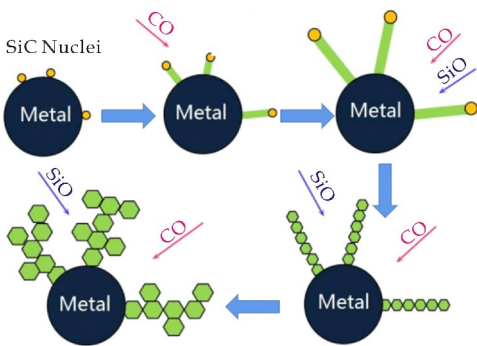


图 11 SiC 晶须顶端螺旋生长模型

3 结论

(1)石英砂与煤泥内部有机质高温裂解生成的多孔碳反应生成 SiC 晶须,主要有尺寸较小的纳米晶须、珠串状结构、层片堆积状和柱状堆积形貌。烧结温度的升高和保温时间的延长促使纳米 SiC 晶须和珠串状形貌进而演变为层片堆积状和柱状堆积形貌。

(2)煤泥成分中的氧化铁和部分低熔点金属氧化物在 CO 气体的还原下形成金属液相,源源不断的 SiO 气体和 CO 气体随着温度的升高和保温时间的延长,部分到达 SiC 晶须的表面,在金属液相催化作用下发生反应生成 SiC 晶相并进行沉积,逐渐形成珠串状形貌,进而演变为柱状堆积形貌,或者 SiO 与 CO 气体在 SiC 晶须生长面上不断反应沉积,随着烧结温度的提高和保温时间的延长,最终演变为层片堆积状形貌。

参考文献

[1] 金新新,林 鹏,刘 峰,等.碳纤维长度以及添加量对碳化硅网状多孔陶瓷性能的影响[J].硅酸盐通报,2021,40(4):1 330-1 337.

[2] Zhang X N,Geng L,Zheng Z Z,et al. Fabrication and evaluation of Al-based hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC nanoparticles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2004,176(1-3):146-151.

[3] 张 颖,蒋明学,崔曦文,等.碳热还原法制备 SiC 晶须试验研究[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2008,40(6):788-791.

[4] 张丽娜,王 淇,房明浩,等.煤矸石碳热还原制备  $Al_2O_3$ -SiC 复相粉体的研究[J].陶瓷学报,2018,39(5):612-615.

[5] Lee J H,Kim W Y,Yang T Y,et al. Fabrication of porous ceramic composites with improved compressive strength from coal fly ash[J]. Advances in Applied Ceramics,2011,110(4):244-250.

[6] 鹿桂花,周恒为,李志鹏,等.不同保温时间对 SiC 复合陶瓷结构与形貌的影响[J].现代盐化工,2018,45(4):33-35.

[7] Wang L,Wada H,Allard L F. Synthesis and characterization of SiC whiskers[J]. Journal of Materials Research,2016,7(1):51-52.

[8] 陈永强,卜景龙,陈嘉庚.  $SiO_2$ -SiC 棚板的性能优化研究[J].耐火材料,2014,48(4):285-287.

[9] Chen C Y,Lin C I,Chen S H. Kinetics of synthesis of silicon carbide by carbothermal reduction of silicon dioxide[J]. British Ceramic Transactions,2000,99(2):57-62.

[10] Claussen N,K L Weisskopf, M Rühle. Tetragonal zirconia polycrystals reinforced with SiC whiskers[J]. Journal of the American Ceramic Society,2010,69(3):288-292.

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0124-09

# 碳纤维增强微孔镁掺杂羟基磷灰石生物陶瓷的制备及其性能

魏森森, 赵雪妮\*, 刘 傲, 范 强, 杨 智, 马林林, 赵振洋

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**生物活性多孔羟基磷灰石(HA)基陶瓷无法满足大段骨部位力学性能需求,也是骨修复材料领域亟待解决的世界性难题.本文创新性地使用不同表面改性处理碳纤维(CF)作为增强剂和造孔剂,制备兼具优良力学性能和生物学性能的微孔 CF 增强 Mg 掺杂 HA(CF/Mg-HA)生物陶瓷.分别对碳纤维进行酸处理和热处理(T-CF)和采用磁控溅射法在 CF 表面构筑厚度可控 Si 涂层(Si-CF),获得造孔 T-CF 和增强体 Si-CF;进而通过热处理和气氛保护烧结制备了具有优异力学性能和生物学性能的微孔 CF/Mg-HA 生物陶瓷.结果表明:微孔 CF/Mg-HA(0.2 wt%T-CF+0.3 wt%Si-CF)的压缩强度比微孔 Mg-HA(0.2 wt%T-CF)提高了 13.5%.且由于  $Mg^{2+}$  的掺杂和微孔的共同作用,微孔 CF/Mg-HA 能够快速诱导磷灰石形成,具有优异的生物活性.制备的微孔 CF/Mg-HA 生物陶瓷在骨修复领域具有很大应用前景.

**关键词:**微孔生物陶瓷; CF/Mg-HA; 强度; 生物活性; 骨修复

**中图分类号:**TB332      **文献标志码:**A

## Preparation and properties of carbon fiber reinforced microporous magnesium doped hydroxyapatite bioceramics

WEI Sen-sen, ZHAO Xue-ni\*, LIU Ao, FAN Qiang,  
YANG Zhi, MA Lin-lin, ZHAO Zhen-yang

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

**Abstract:**Bioactive porous HA-based ceramics can not meet the requirements of mechanical properties of large segments of bone. And it is also a worldwide problem to be solved in the field of bone repair materials. In this paper,carbon fiber (CF) with different surface modification was creatively used as reinforcer and pore-forming agent. Microporous CF-reinforced Mg-doped hydroxyapatite (CF/Mg-HA) bioceramics with excellent mechanical and biological properties was prepared. The carbon fiber was treated with acid and heat treatment (T-

\* 收稿日期:2021-09-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51772179,51072107);陕西省科技厅重点研发计划项目(2018GY-168);陕西高校青年创新团队计划项目(2019);陕西省教育厅青年创新团队建设科研计划项目(21JJP018);西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSPP201823)

作者简介:魏森森(1995—),女,陕西商洛人,在读硕士研究生,研究方向:医用多孔陶瓷材料

通讯作者:赵雪妮(1974—),女,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:先进复合材料制备成型技术及产业化、多层耐腐蚀金属板材及工业化, zhaoxuenni@sust.edu.cn

CF) and the thickness-controllable Si coating (Si-CF) was fabricated on the surface of CF by magnetron sputtering, respectively. The pore forming T-CF and reinforcement Si-CF were obtained. Furthermore, microporous CF/Mg-HA bioceramics with excellent mechanical and biological properties were prepared by heat treatment and atmosphere protective sintering. The results show that the compressive strength of microporous CF/Mg-HA (0.2 wt% T-CF + 0.3 wt% Si-CF) is 13.5% higher than that of microporous Mg-HA (0.2 wt% T-CF). Microporous CF/Mg-HA can quickly induce the formation of apatite and has excellent biological activity due to the combined action of  $Mg^{2+}$  doping and micropore. The prepared microporous CF/Mg-HA bioceramic has a great application prospect in the field of bone repair.

**Key words:** microporous bioceramic; CF/Mg-HA; strength; biological activity; bone repair

## 0 引言

通过离子掺杂可以调节纯羟基磷灰石(HA)的力学性能、生物活性、骨诱导性和抗菌性能<sup>[1]</sup>.在这些微量元素中, $Mg^{2+}$ 对骨骼有重要作用,它的存在能够刺激成骨细胞增值,有利于骨的形成和再吸收.骨骼缺乏镁元素时,则会出现骨细胞活性和数量降低,进而导致骨量减少及骨骼变脆<sup>[2]</sup>.

随着骨组织工程的不断发展,多孔 HA 的制备引起了人们的极大关注.多孔 HA 陶瓷具有有利于骨细胞迁移、增殖分化的足够的表面积,有利于骨骼的生长和诱导早期新骨的形成,因此更适合于骨缺损的修复<sup>[3-5]</sup>.制备多孔材料的方法有海绵浸渍法、发泡法、3D 打印法、添加造孔剂法等<sup>[6,7]</sup>,其中添加造孔剂法制备方法简单,能通过造孔剂的种类、形状和添加量来调节多孔材料的孔隙率及孔结构<sup>[8]</sup>.碳纤维(CF)在空气中 400 ℃~600 ℃左右时会出现明显的氧化分解,生成与基体无反应也无害的 CO 与 CO<sub>2</sub> 气体<sup>[9]</sup>.利用纤维(丝瓜、尼龙)作为造孔剂制备的多孔生物陶瓷具有鲜明的优势,制备过程中不产生有毒产物,所制备的多孔生物陶瓷生物相容性好,且具有合适力学性能和孔隙率,孔隙之间高度互联的完整孔结构<sup>[10]</sup>.

理想的多孔材料不仅要有合适的孔隙结构,还需足够的力学性能满足植入初期的支撑作用<sup>[11]</sup>.孔隙率是影响支架的力学性能和生物性能的关键因素.孔隙率越大,材料的渗透性会升高,更有利于成骨,但会大幅度降低力学性能<sup>[12]</sup>.研究表明,孔隙率为 50%~60%的骨移植材料能够有效的促进骨愈合,但力学性能较差,不能满足植入部位力学性能的需要<sup>[13]</sup>.因此,骨支架的力学性能和孔隙率之间很难达到平衡,而纯 HA 陶瓷材料本身就脆性大、强度低,抗折强度和断裂韧性指标均不满足

人体密质骨的要求<sup>[14,15]</sup>.CF 作为一种具有优异的力学性能和良好的生物相容性的纤维增强材料,已被成功应用于增强 HA 生物材料.但由于 HA 烧结过程中对 CF 氧化损坏,并未达到预期的增强效果<sup>[16]</sup>.仍然不能满足承重部位使用要求.在 CF 表面构筑保护层是减少纤维损伤的有效方法之一.具有较好生物相容性和抗氧化性能的硅(Si)涂层被广泛地应用于生物材料表面涂层的制备<sup>[16]</sup>.磁控溅射法在 CF 表面制备了连续致密的 Si 涂层,保证了在烧结阶段纤维的完整性,力学性能显著提高<sup>[17]</sup>.

本研究采用处理后的 CF 为造孔剂和增强体,制备了微孔 CF 增强 Mg 掺杂 HA(CF/Mg-HA).以酸处理和热处理后的短 CF(T-CF)为造孔剂,在 CF 表面构筑抗氧化 Si 保护层(Si-CF)作为增强体,通过热处理造孔和惰性气氛保护烧结获得具有优异力学性能和生物学性能的微孔 CF/Mg-HA 生物陶瓷材料,作为骨缺损修复材料,具有巨大应用潜质.

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料

直径 5~7 μm 的 CF,购自日本东邦泰纳克斯有限公司;六水硝酸镁( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、四水硝酸钙( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )和磷酸氢二铵( $(NH_4)_2HPO_4$ )、氨水( $NH_4OH$ ),购自国药集团化学试剂有限公司;盐酸(HCl)、浓硫酸( $H_2SO_4$ )、浓硝酸( $HNO_3$ ),购自国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 仪器设备

GSL-1700X 型高温气氛保护管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),KSL-1100X-S 小型马弗炉

(合肥科晶材料技术有限公司),300 mL 不锈钢反应釜(西安仪贝尔有限公司),KQ-100DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),JCP-450 型磁控溅射设备(中国科学院沈阳科学仪器有限公司).

1.3 实验前 CF 的处理

(1)酸处理:在室温条件下,依次采用蒸馏水、无水乙醇、丙酮和蒸馏水在数控超声波清洗器中对 CF 清洗除胶;然后将清洗后的 CF 放入由 20 wt% 的 HNO<sub>3</sub>、HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以 1 : 1 : 1 比例组成的混合酸溶液中,室温下静置 2 h 后,最终浸泡在 3.0 mol/L 的 NaOH 溶液中,在 80 ℃ 下酸碱中和反应 24 h,获得酸处理 CF(NHS-CF).

(2)热处理:将 NHS-CF 在有氧条件的马弗炉中,600 ℃ 处理 1 h. 升温速率为 10 ℃ /min,降温时随炉冷却.

(3)水热合成 Mg-HA: 分别以 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 为 Ca、P 和 Mg 的来源,保证(Ca+Mg)/P 的摩尔比为 1.67. 采用去离子水分别配置 0.167 mol/L Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O、0.05 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 0.1 mol/L 的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液,将 100 mL 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液逐滴加入到 90 mL 的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 和 16.67 mL 的 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 的混合溶液中. 用 NH<sub>4</sub>OH 调节溶液 pH 值到 10±0.02,然后将溶液倒入反应釜内,在 170 ℃ 下反应 24 h,获得白色沉淀产物用去离子水清洗 3 次,于 80 ℃ 左右干燥 12 h,研磨成粉即得 Mg-HA 粉末.

(4)磁控溅射 Si-CF 的制备:CF 分散的缠绕在 100×100 mm 的铝板上,采用 JCP-450 型磁控溅射设备利用电场发射出的电子来轰击纯度为 99.99% 的多晶 P 型 Si 靶材,利用电场和磁场的相互作用,使被轰击出的 Si 粒子沉积在 CF 上. 溅射功率 160 W,溅射时间 2 h. 为了保证 Si 粒子均匀附着到 CF 上,样品架以 20 r/min 的速度旋转,测试表征 CF 表面涂层,确保获得均匀致密 Si 涂层涂覆 CF 的稳定工艺,进行 Si-CF 的下一步实验.

1.4 微孔 CF/Mg-HA 的制备

将 2~3 mm 短切 Si-CF(0.3 wt%) 和 T-CF(0.2 wt%) 纤维,与 Mg-HA 粉体均匀混合,然后在 2 MPa 压力下保压 10 min,压制成 φ10 mm×2 mm 的圆片坯体. 将预制坯体放入小型马弗炉中加热去除造孔剂,温度达到 600 ℃,保温 180 min. 升温速率

为 10 ℃ /min,随炉冷却. 获得微孔复合材料. 然后将得到的微孔复合材料放置于具有氮气气氛保护的高温管式炉中进行烧结,烧结温达到 850 ℃,保温 30 min,加热和冷却速率都设置为 10 ℃ /min. 最终获得微孔 CF/Mg-HA 陶瓷材料. 热处理和烧结的工艺曲线如图 1 所示. 样品名称及相应制备条件如表 1 所示.

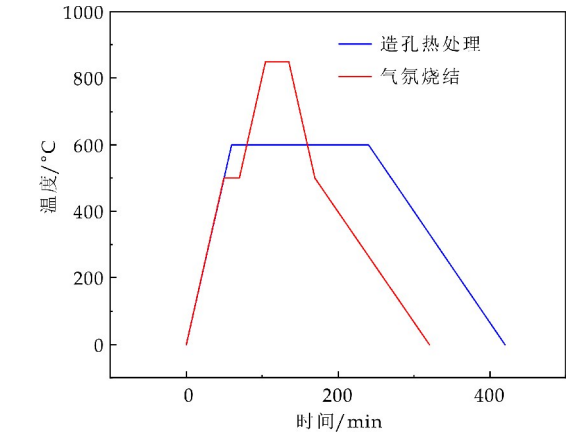


图 1 热处理和烧结工艺曲线

表 1 样品名称及相应的制备条件

| 样品             | (T-CF/Si-CF)<br>/wt% | 制备条件                           | 材料               |
|----------------|----------------------|--------------------------------|------------------|
| T-CF/Mg-HA     | —                    | —                              | T-CF/Mg-HA<br>坯体 |
| 0.1 wt% T-CF   | 0.1/—                | 600 ℃,180 min+<br>850 ℃,30 min | 微孔 Mg-HA         |
| 0.2 wt% T-CF   | 0.2/—                |                                |                  |
| 0.3 wt% T-CF   | 0.3/—                |                                |                  |
| T-CF+<br>Si-CF | 0.2/0.3              |                                | 微孔 CF<br>/Mg-HA  |

1.5 表征与测试

采用 JSM66460F 场发射扫描电镜(SEM)对改性前后的 CF、磁控溅射 Si 涂层 CF、微孔 CF/Mg-HA 的微孔结构和纤维的微观组织结构进行分析. 采用日本理学的 X 射线衍射仪(XRD:D/max2200PC)对微孔 CF/Mg-HA 复合材料的物相组成进行表征. 采用阿基米德排水法测定多孔复合材料的密度. 采用浸泡介质法和阿基米德排水法对样品孔隙率进行测定. 采用 1036PC 万能试验机对微孔样品的压缩性能进行表征,压头加载速度为 0.5 mm/min. 采用体外模拟体液(SBF)法来评定材料的生物活性. 在 37 ℃、pH=7.4 的 SBF 溶液中浸泡 1 和 3 天,取出样品,用蒸馏水清洗,计算浸泡前后样品的质量变化,用 SEM 观察表面形貌.

2 结果与讨论



2.1 酸处理 CF 和 Si 涂层 CF

本研究为了后续在 CF 表面有效构筑 Si 涂层,改善涂层与纤维之间的界面性质,减小涂层的剥落,另一方面对 CF 进行一定腐蚀破坏,增大氧气接触面积,有利于造孔纤维的清除,因此对 CF 进行混合酸处理.如图 2(a)、(b)所示,酸处理前的清洗 CF 表面比较光滑,直径为 7~9  $\mu\text{m}$ .图 2(c)、(d)是酸处理后的 CF 形貌图,CF 表面有明显的纳米级腐蚀凹坑,这增大了 CF 的比表面积,为 Si 离子的沉积提供较大的空间,同时酸处理后的 CF 表面会产生大量的活性含氧官能团,为后续 Si 涂层的黏附提供大量活性位点,能有效防止涂层脱落<sup>[16]</sup>.采用磁控溅射法在 CF 表面构筑了 Si 涂层,微观形貌如图 2(e)、(f)所示,CF 表面沉积了 0.5~1  $\mu\text{m}$  的 Si 涂层,溅射的涂层均匀致密,且光滑平整,纤维与涂层之间有较强的结合力,没有涂层严重脱落的现象.

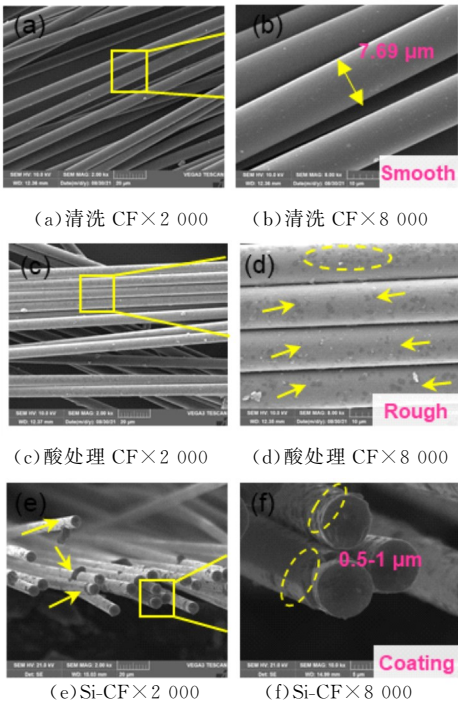


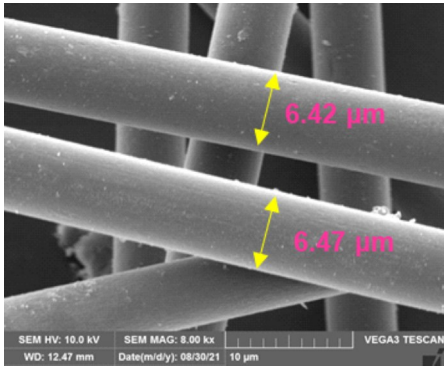
图 2 清洗 CF、酸处理 CF 和 Si 涂层 CF 的微观形貌图

2.2 热处理 CF 和等温抗氧化实验

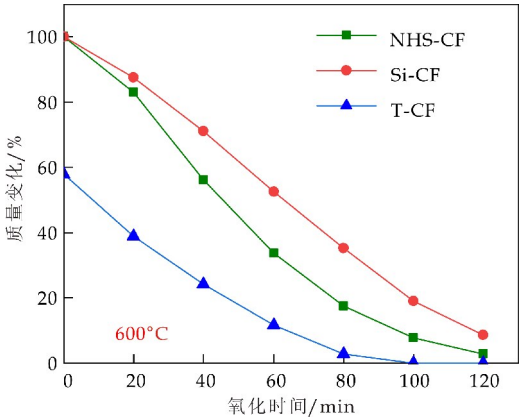
已有研究表明,CF 在温度 500  $^{\circ}\text{C}$  时纤维几乎没有氧化损伤,而到达 600  $^{\circ}\text{C}$  时会发生明显的氧化损伤,随温度升高 CF 的氧化速率越快,但含抗氧化保护涂层的 CF 也氧化损伤严重<sup>[18]</sup>.因此本研究选取 600  $^{\circ}\text{C}$  作为热处理温度,将 NHS-CF 在 600  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化 1 h,质量损失约为 40%,其热处理后纤维的微观形貌如图 3(a)所示,T-CF 的直径有少量减少,约

为 6.42  $\mu\text{m}$ .

为了检测 Si-CF 的抗氧化性能,以及 T-CF 的氧化性能,进行等温抗氧化实验.图 3(b)为 NHS-CF、T-CF 和 Si-CF 在 600  $^{\circ}\text{C}$  下的氧化失重曲线,时间间隔为 20 min,氧化总时长为 2 h.氧化失重过程可分为三个阶段:0~20 min 为第一阶段 NHS-CF 与 Si-CF 的质量损失速率较小,质量损失百分比分别为 16.36% 和 12.45%,而 T-CF 由开始的 42% 直接增加到 61.18%,氧化速率是整条曲线的最大阶段.20~80 min 为第二阶段,NHS-CF 的氧化速率明显提高,而 Si-CF 的氧化速率较第一阶段没有明显的差距,因此两条曲线出现了氧化损失最大差值点,60 min 时 NHS-CF 与 Si-CF 的质量损失差值最大.T-CF 的氧化速率有所减小,80 min 时质量接近于 0.80~120 min 为第三阶段,80~100 min 时 NHS-CF 与 T-CF 都开始大幅度减小,因此两条曲线越来越接近.而在 100 min 时 T-CF 已经被完全氧化.由此可以看出 Si-CF 表现出良好的抗氧化性能,但随着氧化时间的延长,氧化损伤严重.而 T-CF 由于热处理阶段就已经有较大损伤,因此表现出较快的氧化损伤速率.



(a) T-CF 的微观形貌



(b) 氧化失重曲线

图 3 T-CF 的微观形貌图和氧化失重曲线

2.3 微孔 Mg-HA 的微观形貌

T-CF/Mg-HA 坯体在 600 ℃ 下热处理 180 min 后,T-CF 大部分被氧化损坏,而部分残留 CF 在 850 ℃ 下烧结 30 min 后完全被氧化去除得到微孔 Mg-HA. 图 4 和图 5 为微孔结构的微观形貌以及在复合材料中分布孔隙尺寸统计图.

图 4(a)、(b)为 T-CF 含量为 0.1 wt% 的微孔 Mg-HA 材料,孔隙含量较少,孔隙之间的距离较大. 图 4(c)、(d) T-CF 的含量为 0.2 wt%,孔隙含量随造孔剂的增加而增多,且在基体中均匀分布. 图 4(e)、(f) T-CF 含量为 0.3 wt%,孔含量明显增多,孔均匀分布. 此外,可以清晰地看出孔的微观结构,纤维已被完全氧化去除,留下孔洞,孔径大小都约为 5~8 μm 左右,孔的形状都为规则的圆孔,没有团聚现象出现. 随着纤维含量的增多孔材料的孔的数量明显增多,对所有孔的尺寸进行统计,结果如图 5 所示,孔径基本与 T-CF 纤维原始尺寸相近,0.1 wt% 的 Mg-HA 材料的孔径在 6~8 μm (图 5(a)),而随着孔数量的增多就相继出现了 5~6 μm 的孔(图 5(b)、(c)). 孔径略有减小,这可能与多孔复合材料在气氛烧结过程中晶粒的相互融合和小孔隙的缩小有关.

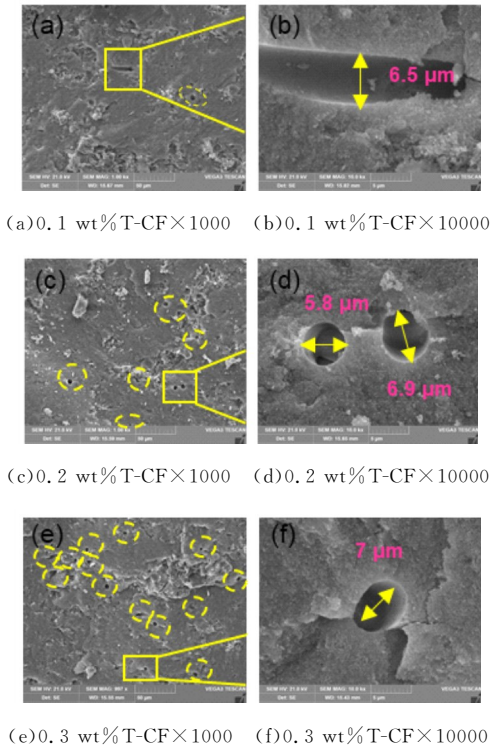


图 4 不同 T-CF 含量制备的微孔 Mg-HA 的微观形貌图

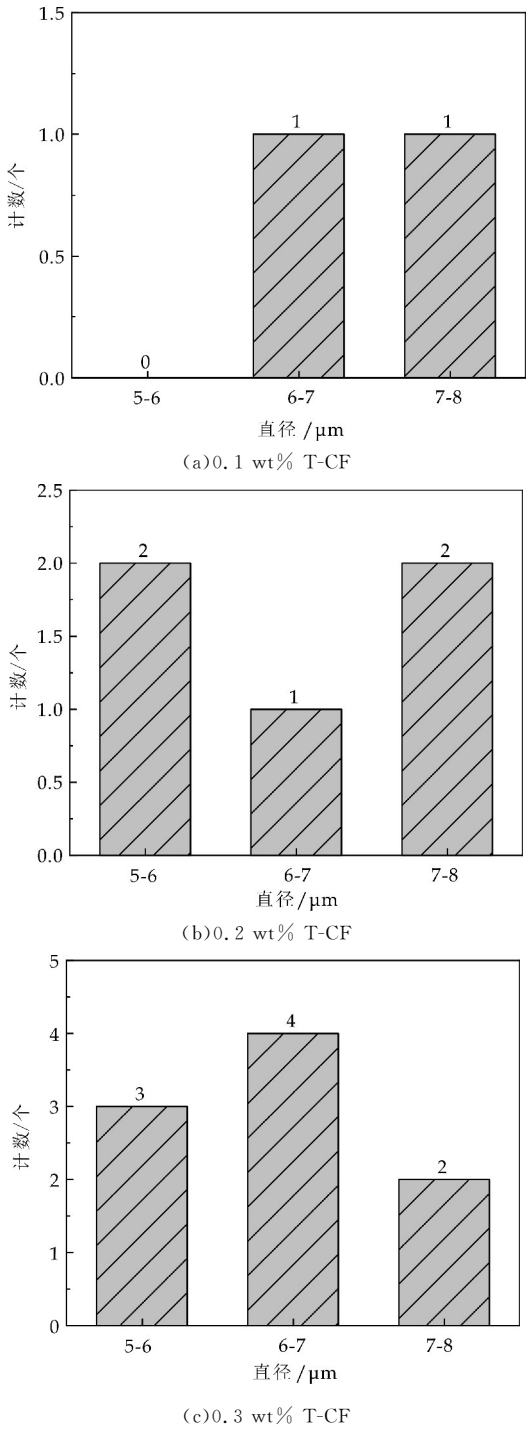


图 5 不同 T-CF 含量制备的微孔 Mg-HA 的孔径统计

2.4 微孔 CF/Mg-HA 的物相组成

为了探究微孔 CF/Mg-HA 的基本物相组成,对复合材料行了 XRD 测试. 如图 6 所示,从 XRD 的衍射峰可以看出微孔 CF/Mg-HA 复合材料的主要包含 Mg-HA、Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 MgSiO<sub>3</sub> 这三种主要成分. Mg-HA 是主相,随着温度的升高 Mg-HA 会发生分解. MgSiO<sub>3</sub> 的生成是少量 Mg 元素的掺杂与 Si 涂层之间存在反应导致的. 而 Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的

峰值的三强峰比较杂,其结晶性不好, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  生成是因为  $\text{Si-CF}$  的存在形成了  $\text{SiO}_2$ . 复合材料中没有  $\text{CF}$  的衍射峰,这可能是由于复合材料  $\text{CF}$  的含量较低,同时存在大量的孔隙. $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Mg-SiO}_3$  相存在说明各组分之间发生了化学反应. 高温下  $\text{Mg-HA}$  可能分解生成了  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$ <sup>[19]</sup>. 氧化产物  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  之间反应生成了  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,而  $\text{MgO}$  与  $\text{SiO}_2$  之间反应生成了  $\text{MgSiO}_3$ ,因为  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  含量低,没有检测到.

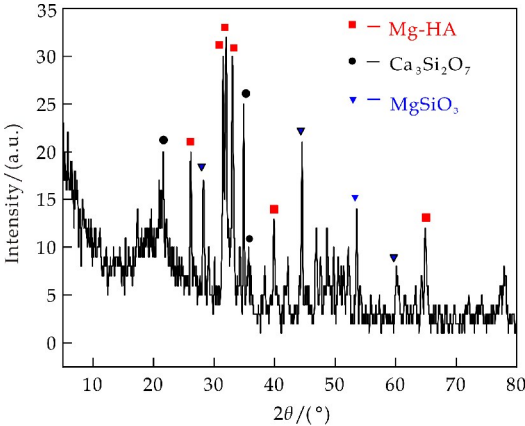


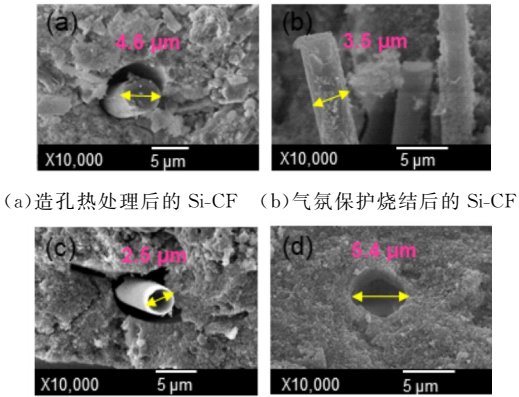
图 6 微孔 CF/Mg-HA 复合材料 XRD 图谱

2.5 微孔 CF/Mg-HA 的微观形貌及物理变化

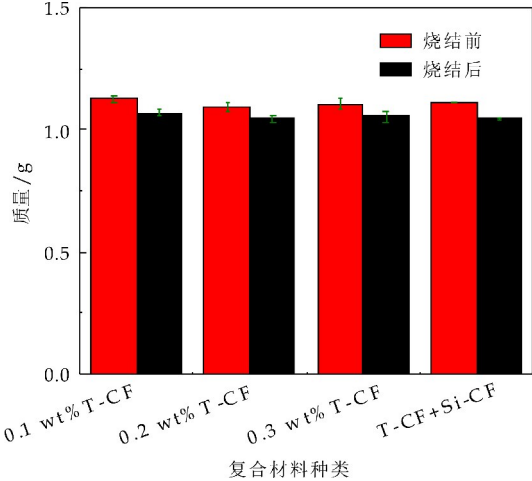
图 7 为在 600 °C 造孔热处理 180 min 后,和在 850 °C 烧结 30 min 后得到微孔 CF/Mg-HA 复合材料 SEM 图. 如图 7(a)、(c) 所示,在低温 600 °C 热处理 180 min 后, $\text{Si-CF}$  氧化损伤程度较小,表现出良好的抗氧化效果. 而  $\text{T-CF}$  表面和内部显然均受到严重氧化损伤, $\text{T-CF}$  大概被氧化 2/3 左右,残留纤维直径约为 2.5  $\mu\text{m}$ . 在氮气保护下在 850 °C 烧结 30 min 后,如图 7(b)、(d) 所示. 得到的复合材料的  $\text{T-CF}$  基本被完全氧化,留下约为 5.4  $\mu\text{m}$  的孔洞,微孔为规则圆孔与图 4 一致. 而  $\text{Si-CF}$  在此阶段也有一定的氧化损伤直径变为 3.5  $\mu\text{m}$ ,为原始  $\text{Si-CF}$  的 1/2 左右. 显然,纤维在两个阶段都发生了氧化分解, $\text{CF}$  的氧化分解主要发生在有氧的造孔热处理阶段,而在 850 °C 烧结阶段,有气氛保护作用,空气中的氧气对纤维的影响很小,但  $\text{Mg-HA}$  在 800 °C 以上就会发生分解,生成氧气<sup>[2,20]</sup>. 因此, $\text{CF}$  在该阶段有一定的氧化现象.

在微孔材料的制备过程中,造孔剂的去除和材料致密化,相继引起了一些物理变化,如烧结前后的质量、密度、体积的变化. 图 7(e) 为复合材料烧结前后质量变化. 多孔复合材料在烧结后的质量都变小了,主要是由于材料在造孔时纤维的氧化去除,另一方面可能由于在致密化烧结过程中,伴随

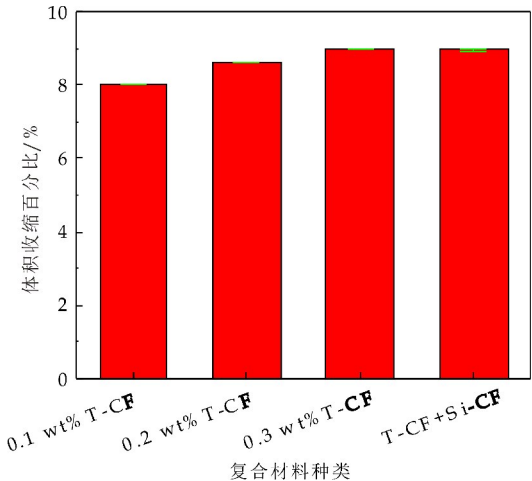
着水分的蒸发与化学反应所引起的. 图 7(f) 所示的复合材料烧结后的体积都有收缩,因为晶粒的相互融合使材料实现致密化的过程,进而体积变小. 微孔  $\text{Mg-HA}$  随着  $\text{T-CF}$  混入量的增多,其收缩率越大,这说明孔隙率越大收缩率越大.



(a) 造孔热处理后的  $\text{Si-CF}$  (b) 气氛保护烧结后的  $\text{Si-CF}$   
(c) 造孔热处理后的  $\text{T-CF}$  (d) 气氛保护烧结后的  $\text{T-CF}$



(e) 烧结前后复合材料的质量



(f) 烧结后复合材料的体积收缩百分比

图 7 造孔热处理后和气氛保护烧结后的  $\text{CF/Mg-HA}$  复合材料( $\text{T-CF}$  和  $\text{Si-CF}$ )的微观形貌、烧结前后质量变化以及烧结后的体积收缩



2.6 复合材料的密度、孔隙率和力学性能

本研究采用排水法测量多孔复合材料的体积密度,得到的相关实验数据如图 8(a)所示.复合材料的密度是随着材料的孔隙率升高而降低的,但由于孔隙率对收缩率也有一定影响.因此当 T-CF 含量大于 0.2 wt% 时,材料的密度并没有继续下降.采用排水法测量了多孔材料的孔隙率.同时对于此法进行改进,采用浸泡介质法,通过加热介质使充满整个开孔孔隙,来测定孔隙率.图 8(b)为两种测量方法所得数据的对比.排水法测量测得的材料孔隙率大致分布在 30%~40% 之间.使用浸泡介质法测量的数据比较大,孔隙率大约为 40%~50%.但两组曲线的趋势是一致的,随着 T-CF 含量的增多,材料的孔隙率是增大的.

压缩强度测试结果如图 8(c)、(d)所示,随着孔隙率的增加,压缩强度先上升后下降,0.2 wt% T-CF 样品获得了较高的压缩强度.这可能是因为,均匀微孔在孔隙率较低的情况下可能起到增强作用.已有研究表明,微孔材料在承受载荷时,载荷会被分解到 Mg-HA 基体上,基体网格形变会产生一定的形变阻力<sup>[21]</sup>.此外,微孔的形状与分布也会对材料力学性能产生较大影响.微孔的不均匀分布会造成应力集中,导致材料的局部强度降低<sup>[22]</sup>.因此采用 CF 为造孔剂获得均匀分布的微孔,对力学性能影响不大.微孔 CF/Mg-HA 的压缩强度比微孔 Mg-HA(0.2 wt% T-CF)提高了 13.5%.由于烧结过程中 Si 和 O<sub>2</sub> 通过化学反应生成致密的 SiO<sub>2</sub>,这可以防止 CF 与 O<sub>2</sub> 的直接接触,保证了纤维的增强效果.微孔 CF/Mg-HA 的压缩强度为 45.04 MPa,满足于松质骨的压缩性能指标<sup>[23]</sup>.

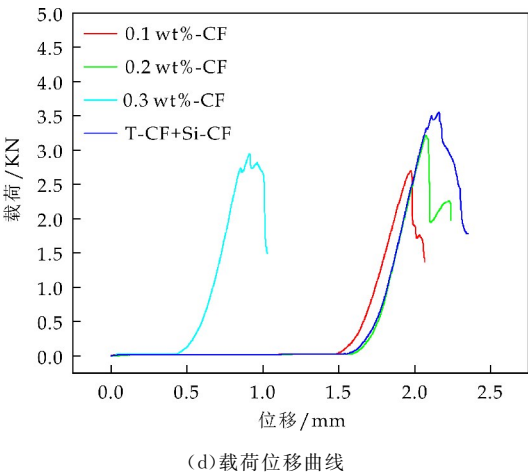
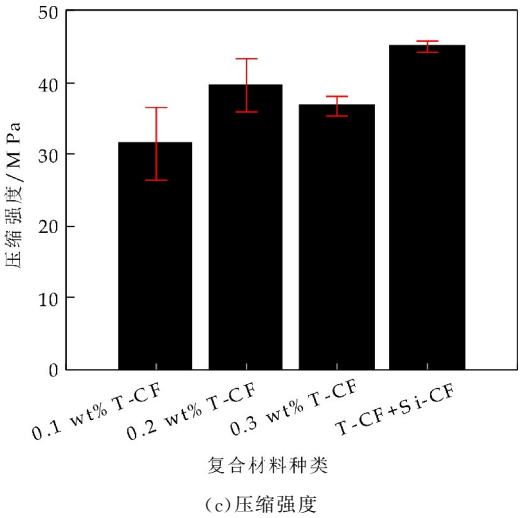
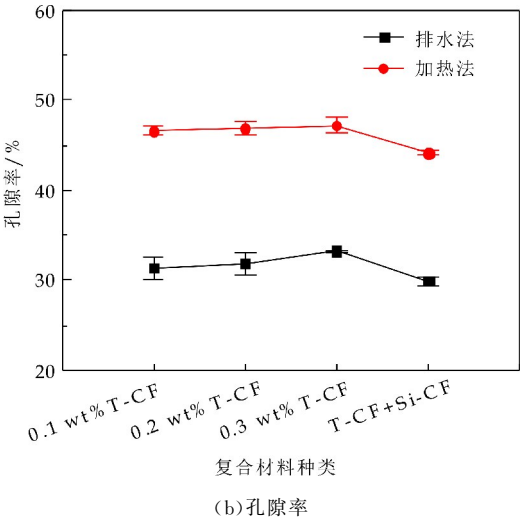
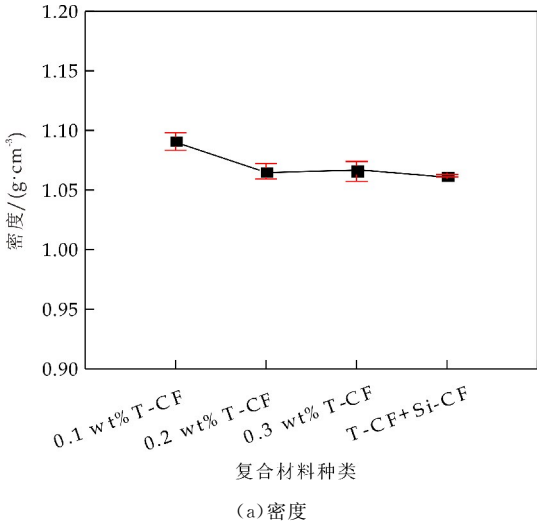


图 8 复合材料的密度、孔隙率、压缩强度及载荷位移曲线

2.7 微孔 CF/Mg-HA 的生物活性

微孔 CF/Mg-HA 在 SBF 中浸泡 1 天和 3 天的质量增加分别为 0.009 g 和 0.015 g,随着浸泡时间的延长,质量在不断增加.这可能是由于样品表面形成了磷灰石层.浸泡 1 天和 3 天后的微观形



貌图(图 9(a)~(d)),与浸泡前相比(图 7(d)),浸泡 1 天和 3 天后的材料的表面形态发生了明显的变化。随着浸泡时间的延长,沉积在样品表面的磷灰石变得越来越致密,在微孔中也观察到磷灰石层的形成,且到 3 天后孔洞就被磷灰石完全覆盖。结果表明,微孔 CF/Mg-HA 样品具有良好的磷灰石诱导能力,在体外表现出良好的生物活性。这可能是由于在浸泡初期溶液对材料表面的侵蚀,溶解出大量的  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$ <sup>[24,25]</sup>,  $Ca^{2+}$  与溶液中的  $H^+$  进行交换,在其表面形成羟基,SBF 溶液内的  $Ca^{2+}$  浓度增加。然后,这些羟基将与液体中  $Ca^{2+}$  的离子结合,在样品表面形成无定形沉淀<sup>[26]</sup>。在此过程中,  $Mg^{2+}$  使得材料表面的正离子增多,吸引液体中的  $PO_4^{3-}$  与沉淀结合形成无定型磷酸钙。  $Mg^{2+}$  促使更多磷灰石的成核点的形成,提高磷灰石的生长机率和效率<sup>[27]</sup>。另一方面微孔也为磷灰石层的沉积提供更大的表面积,且微孔的毛细血管力可以吸附液体到孔道中,提高磷灰石矿化能力<sup>[28]</sup>。

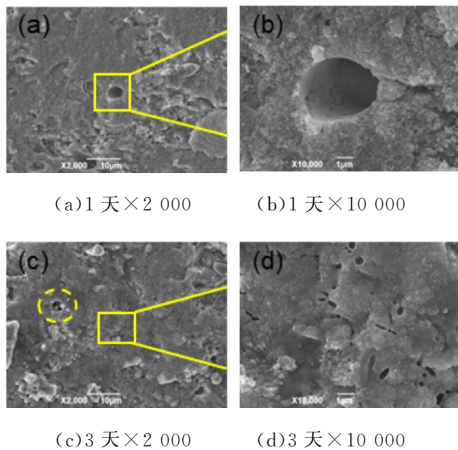


图 9 微孔 CF/Mg-HA 在 SBF 中浸泡不同时间的微观形貌

### 3 结论

采用 T-CF 为造孔剂, Si-CF 为增强体,通过热处理和气氛保护烧结,创新性地制备了兼具优异力学性能和生物学活性的微孔 CF/Mg-HA 生物陶瓷。获得的微孔分布均匀,随着孔隙率的增加,材料的压缩强度先升高后下降。由于 Si-CF 表现出良好的抗氧化性能,在复合材料中具有显著的增强效果。微孔 CF/Mg-HA 比微孔 Mg-HA 的压缩强度提高了 13.5%。且由于  $Mg^{2+}$  的掺杂和微孔的共同作用,浸泡 7 天后,微孔 CF/Mg-HA 材料具有优良的诱导磷灰石形成的能力,显著提高了微孔 CF/Mg-HA 材料的生物活性。

### 参考文献

- [1] Uysal I, Severcan F, Tezcaner A, et al. Co-doping of hydroxyapatite with zinc and fluoride improves mechanical and biological properties of hydroxyapatite[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2014, 24(4): 340-349.
- [2] 张宏泉,李萧艳,文进. 镁离子掺杂羟基磷灰石晶须的制备及热稳定性研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(7): 1 220-1 226.
- [3] Elbadawi M, Mosalagae M, Reaney I M, et al. Guar gum: A novel binder for ceramic extrusion[J]. Ceramics International, 2017, 43(18): 16 727-16 735.
- [4] Yi Z C, Wang K, Tian J R, et al. Hierarchical porous hydroxyapatite fibers with a hollow structure as drug delivery carriers[J]. Ceramics International, 2016, 42(16): 19 079-19 085.
- [5] 樊光尧,苏海军,郭敏,等. 生物陶瓷支架促进再生组织血管生成和骨生成的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(1): 01 096-01 104.
- [6] 蒋浩然,林硕,张康飞,等.  $ZrO_2/Al_2O_3$  多孔陶瓷的制备与力学性能[J]. 材料工程, 2021, 49(5): 157-162.
- [7] Chen R Y, Jia W B, Hei D Q, et al. Toward excellent performance of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  reticulated porous ceramics: New insights based on residual stress[J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 21 478-21 485.
- [8] 马莉,周科朝,李志友,等. 生物玻璃增强多孔羟基磷灰石生物陶瓷的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1 885-1 892.
- [9] 李承高. 高温处理对 PAN 基碳纤维结构与拉伸性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [10] Mocanu A C, Miculescu M, Machedon Pisu T, et al. Internal and external surface features of newly developed porous ceramics with random interconnected 3D channels by a fibrous sacrificial porogen method[J]. Applied Surface Science, 2019, 489: 226-238.
- [11] Feng S L, He F P, Ye J D. Fabrication and characterization of honeycomb  $\beta$ -tricalcium phosphate scaffolds through an extrusion technique[J]. Ceramics International, 2017, 43(9): 6 778-6 785.
- [12] Zhang K, Fan Y B, Dunne N, et al. Effect of microporosity on scaffolds for bone tissue engineering [J]. Regenerative Biomater, 2018, 5(2): 115-124.
- [13] Kang H J, Makkar P, Padalhin A R, et al. Comparative study on biodegradation and biocompatibility of multi-channel calcium phosphate based bone substitutes [J]. Materials Science and Engineering: C, 2020, 110: 110 694.
- [14] Zhao J, Guo L Y, Yang X B, et al. Preparation of bioactive porous HA/PCL composite scaffolds[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2 942-2 946.
- [15] 张金灿,庄海,张怡雯,等. 3D 打印多孔磷酸镁生物陶瓷支架的制备及其体外骨诱导能力的研究[J]. 口腔生物医学, 2021, 12(1): 26-29.
- [16] 张伟刚. CF 表面 C-Si- $Al_2O_3$ -nHA 复合涂层的制备及其增强 HA 复合材料的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.

[17] Zhao X N,Zheng J M,Zhang W G,et al. Preparation of silicon coated-carbon fiber reinforced HA bio-ceramics for application of load-bearing bone[J]. Ceramics International,2020,46(6):7 903-7 911.

[18] Zhao X N,Wang X D,Xin H,et al. Controllable preparation of SiC coating protecting carbon fiber from oxidation damage during sintering process and SiC coated carbon fiber reinforced hydroxyapatite composites[J]. Applied Surface Science,2018,450:265-273.

[19] Nath S N,Biswas K,Wang K,et al. Sintering, phase stability, and properties of calcium phosphate-mullite composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010,93(6):1 639-1 649

[20] 刘庆瑶. CF 及 MF 增强(Mg 掺杂)HA 复合材料的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2019.

[21] 何 力,张 纯,廖永灵,等. 微孔结构对聚合物材料力学性能的影响[C]//2008 年全国高分子材料科学与工程研讨会. 贵阳:国家复合改性聚台物材料工程技术研究中心,2008:96-101.

[22] 范志庚,陈常青,胡文军,等. 泡孔微结构对弹性泡沫材料宏观压缩力学性能的影响分析[J]. 机械强度,2015,37 (5):892-897.

[23] Choudhary R,Chatterjee A,Venkatraman S K,et al. Antibacterial forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) scaffold: A promising bioceramic for load bearing applications [J]. Bioactive Materials,2018,3(3):218-224.

[24] Arul K T,Kolanthai E,Manikandan E,et al. Green synthesis of magnesium ion incorporated nanocrystalline hydroxyapatite and their mechanical, dielectric and photoluminescence properties[J]. Materials Research Bulletin,2015,67:55-62.

[25] 王明辉,钟洪彬,范宇驰,等. SPS 烧结制备生物活性镁黄长石陶瓷[J]. 无机材料学报,2017,32(8):825-830.

[26] Lei Y,Rai B,Ho K H,et al. In vitro degradation of novel bioactive polycaprolactone-20% tricalcium phosphate composite scaffolds for bone engineering[J]. Materials Science and Engineering:C,2007,27(2):293-298.

[27] 赵雪妮,王婉英,王旭东,等. 镁掺杂羟基磷灰石的制备及其生物活性研究[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(2): 61-65.

[28] Oh D S,Kim Y J,Hong M H,et al. Effect of capillary action on bone regeneration in micro-channeled ceramic scaffolds[J]. Ceramics International,2014,40(7):9 583-9 589.

【责任编辑:蒋亚儒】



(上接第 123 页)

[11] Zhang X N,Geng L,Wang G S. Microstructure and tensile properties of Al hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC nanoparticles[J]. Key Engineering Materials,2003,249:277-282.

[12] 孔文龙,傅肃嘉,刘东旭,等. SiC 纳米纤维增强碳化硅陶瓷的性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版),2019,41 (4):421-426.

[13] Peng L G,Wang X G,Yang X F,et al. Study on preparation and characterization of  $\beta$ -Silicon carbide(SiC) whiskers and particles[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2006,2 014(2):1-6.

[14] 卢雪峰. 原位生长纳米纤维改性 C/C 复合材料的微观结构及性能研究[D]. 长沙:中南大学,2012.

[15] 白 朔,成会明,苏 革,等. 哑铃形碳化硅晶须的微观结构分析[J]. 材料研究学报,2000,14(5):469-474.

[16] Zhang Zhenyan,Yan Wen,Li Nan,et al. Mullite-corundum gas-permeable refractories reinforced by in-situ formed SiC whiskers[J]. Ceramics International,2020, 46(16PA):1-9.

[17] 何江锋,张海军,葛胜涛,等. SiC 多孔陶瓷制备方法研究进展[J]. 耐火材料,2020,54(2):163-171.

[18] Yage Li,Xinbin Lao,Tao Wang,et al. Effects of aggregate/matrix-phase ratio on the in-situ synthesis of SiC whiskers and properties of reaction-bonded SiC[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology,2020, 17(5):1-28.

[19] Artyom Plyushch,Jan Macutkevič,Polina Kuzhir,et al. Synergy effects in electromagnetic properties of phosphate ceramics with silicon carbide whiskers and carbon nanotubes[J]. Applied Sciences,2019,9(20):1-8.

[20] 宿金栋. 碳化硅纤维及其复合材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京科技大学,2020.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0133-07

# Ni、Y 复合石墨烯作为润滑油添加剂对 GCr15 钢摩擦学行为的影响

师 晶<sup>1,2,3</sup>, 赵润强<sup>2</sup>, 王琬蓉<sup>2</sup>, 徐颖强<sup>1\*</sup>

(1. 西北工业大学 机电学院, 陕西 西安 710072; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:**以高定向热解石墨为原料,采用高能球磨法制得多层石墨烯,以及 Ni、Y 金属颗粒复合多层石墨烯.通过扫描电子显微镜、拉曼光谱、X 射线衍射光谱对上述多层石墨烯及 Ni、Y 复合多层石墨烯进行形貌和结构表征.分别将上述多层石墨烯及 Ni、Y 复合多层石墨烯加入聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中,系统考察分散液对 GCr15 自配副界面摩擦学行为的影响.结果表明:利用球磨法能够制备多层石墨烯,同时, Ni、Y 金属颗粒能够与多层石墨烯形成纳米复合结构. GCr15 钢自配副在聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 油润滑条件下,向油中添加多层石墨烯及 Ni、Y 复合多层石墨烯后,摩擦系数降低至 0.03~0.05.

**关键词:**多层石墨烯; Ni、Y 复合多层石墨烯; 高能球磨法; 润滑油添加剂; 摩擦学行为

**中图分类号:**TE624.82      **文献标志码:**A

## The effect of graphene wrapped Ni、Y nano-particles as lubricant additive on the friction behavior of GCr15 steel

SHI Jing<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Run-qiang<sup>2</sup>, WANG Wan-rong<sup>2</sup>, XU Ying-qiang<sup>1\*</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:**In this study,highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) was used as raw material to fabricate multi-layer graphene (ML-Gr) via high energy ball milling. Further,Ni/Y nano-particles were composited into the as-fabricated multi-layer graphene to get Ni/Y@Gr composition. Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction were employed to characterize the morphology and nano-structures. Then the ML-Gr and Ni/Y@Gr were added as lubricant additive to poly alpha olefins 6 (PAO6). And the solid-liquid lubricant was dropped on self-mated GCr15 steel counterpart interface to improve its tribological property. Results indicate that the friction coefficient of self-mated GCr15 steel was reduced to 0.03~0.05 by adding the as-prepared solid-liquid lubricant.

**Key words:**multi-layered graphene; Ni/Y@Gr; high energy ball-milling; PAO oil additive; friction behavior.

\* 收稿日期:2021-06-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51905326); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金项目(SKLTkf19A02)

作者简介:师 晶(1988—),女,甘肃临洮人,讲师,博士,研究方向:碳基固体润滑材料

通讯作者:徐颖强(1961—),男,陕西蓝田人,教授,博士生导师,研究方向:机械系统振动、噪声及其控制技术,xuyngqng@nwpu.edu.cn

## 0 引言

据统计,汽车发动机由于摩擦磨损引起的能耗占汽车总能耗的 16.5%<sup>[1]</sup>. 润滑油能够大幅降低发动机摩擦磨损,然而不足的是,润滑油基础油在某些特定工况下无法满足使用要求,故通常需要添加剂来改性<sup>[2]</sup>. 常见的润滑油添加剂二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)虽然能有效降低摩擦磨损,但是含有硫、磷等对环境有害的元素<sup>[3]</sup>. 因此,发展低磷、低硫的环保型润滑油添加剂成为了降低汽车发动机能耗的研究热点之一<sup>[4]</sup>.

纳米金属、石墨烯、碳量子点以及富勒烯 C60 等作为润滑油添加剂能够显著提升润滑油的摩擦学性能,近年来获得广泛关注<sup>[5-11]</sup>. 石墨烯是以  $sp^2$  杂化键连接的六元蜂窝状碳结构材料,通常为单层或若干层,层间存在范德华力,从而可以表现出极低的层间剪切应力<sup>[12]</sup>. 与石墨相比,多层石墨烯由于纳米效应,极易产生层内翘曲、折叠,而纳米金属颗粒能够诱导该过程,并能够与石墨烯形成类“豆荚”状纳米复合结构. 与石墨烯相比,这种类“豆荚”状纳米复合结构能够有效减少摩擦过程中的真实接触面积<sup>[13-17]</sup>,同时能避免金属纳米颗粒在润滑油中的团聚现象,降低黏着磨损.

本研究以高定向热解石墨和 Ni、Y 金属颗粒为原料,通过高能球磨机制备多层石墨烯,以及 Ni、Y 复合多层石墨烯,同时考察两者在低粘度基础油(聚  $\alpha$  烯烃 PAO6)中作为添加剂的分散性、稳定性及润滑性能. 系统考察了高能球磨机转速对高定向热解石墨的剥离效果,同时考察了多层石墨烯,以及 Ni、Y 复合多层石墨烯作为聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 添加剂对 GCr15 钢自配副系统摩擦磨损性能的影响规律.

## 1 实验部分

### 1.1 球磨法制备多层石墨烯及 Ni、Y 复合多层石墨烯

以高定向热解石墨和 Ni、Y 金属颗粒为原料,通过高能球磨法制备多层石墨烯以及 Ni、Y 复合多层石墨烯. 分别称取 5 克高定向热解石墨、5 克高定向热解石墨和 5 克 Ni 金属颗粒、5 克高定向热解石墨和 5 克 Y 金属颗粒放入高能行星式球磨机球磨罐中,取球料比 20:1 的  $\Phi 5$ 、 $\Phi 10$ (1:1) 不锈钢球进行球磨,球磨时长为 10 小时,在转速分别为 100 转/分钟、200 转/分钟、300 转/分钟、400 转/分钟和 500 转/分钟. 球磨结束后,将产物用去离子水和无水乙醇洗涤三次并烘干.

### 1.2 结构表征及性能测试

采用型号为 SU8100 HITACHI 的扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行观察,采用型号为 Smart Lab 9Kw Rigaku 的 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶体结构进行检测,采用型号为 Renishaw-invia 的显微共焦激光拉曼光谱仪对样品的键振动信息进行检测,采用型号为 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 的透射电子显微镜对样品的纳米结构进行观察. 采用型号为 Agilent 5100AFM 的原子力显微镜(AFM)对石墨烯的微观表面形貌进行检测.

将制备所得多层石墨烯取少量分散于无水乙醇中形成分散液,将分散液在(111)单晶 Si 表面进行旋涂,然后利用原子力显微镜(AFM)对其形貌进行检测. 将制备所得多层石墨烯,以及 Ni、Y 金属颗粒复合多层石墨烯以质量分数为 0.5% 添加到聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中,利用超声波发生器将油样进行均匀分散 30 min. 利用球盘式旋转摩擦磨损试验机(MS-T3000)进行摩擦学性能测试,球、盘摩擦副分别为  $\Phi 5$  的 GCr15 钢球和厚度 3 mm 的 GCr15 钢片,将 0.5 wt% 的润滑油分散液滴于 GCr15 钢片表面进行摩擦实验. 摩擦实验参数为:旋转半径 5 mm,载荷 20 N,转速 100 转/分钟、300 转/分钟、400 转/分钟、500 转/分钟,时间 60 分钟. 用光学显微镜观察钢片表面磨痕形貌,并测量磨痕宽度.

## 2 结果与讨论

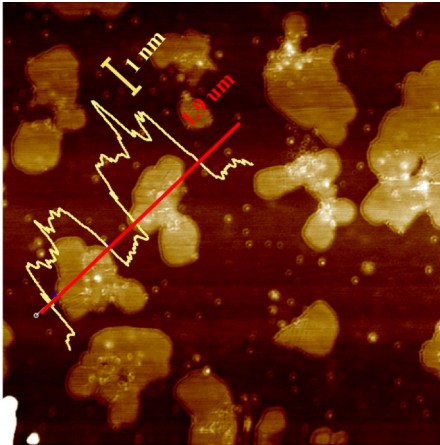
### 2.1 多层石墨烯及 Ni、Y 复合多层石墨烯结构特征

高能球磨能够将高定向热解石墨逐层剥离,从而形成多层甚至单层石墨烯<sup>[18]</sup>. 将剥离的石墨烯在无水乙醇中分散,旋涂在单晶硅基体上通过原子力显微镜进行形貌观察,结果如图 1(a)、(b)所示. 可以得知,石墨烯片层尺寸约为 3  $\mu\text{m}$ ,层数约为 5~7 层. 此外,通过扫描电子显微对未经球磨的 Ni、Y 金属颗粒进行观察, Ni 金属颗粒呈球形,直径约 0.5~1.5  $\mu\text{m}$ ,颗粒之间较为疏松,颗粒之间呈少量网状团聚;而 Y 金属颗粒呈多面体,径分布跨度较大,直径约 0.4~8.6  $\mu\text{m}$ ,没有团聚现象.

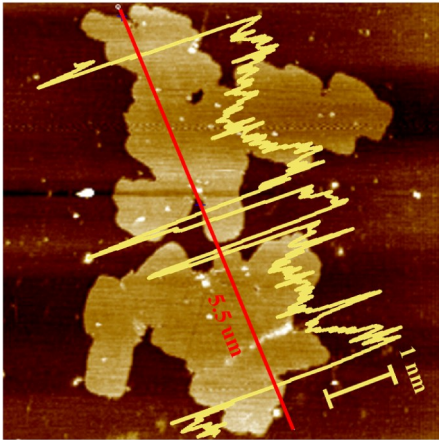
拉曼光谱是基于测量分子振动能级变化的散射光谱,被用于广泛研究各种碳键合材料<sup>[19]</sup>. 对于碳材料,其拉曼峰的位置(即拉曼位移)、强度、形状代表着化学和结构方面的重要信息. 热裂解石墨经过球磨前后的拉曼光谱图如图 1(c)、(d)所示,可以发现, D 峰、G 峰峰位未发生变化,分别位于 1355  $\text{cm}^{-1}$  和 1580  $\text{cm}^{-1}$  处<sup>[20]</sup>. 对于石墨的振动



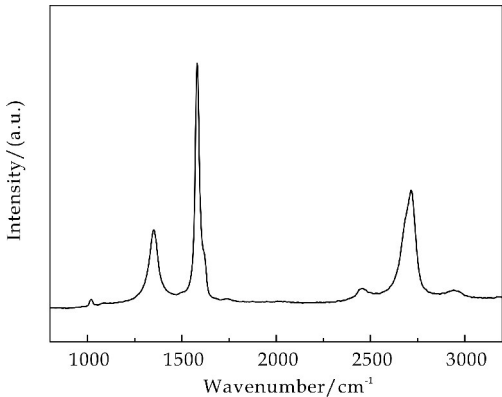
模式,只有  $2E_{2g}$  模式是拉曼激活的,因此热裂解石墨观察到的拉曼峰可以归为这两个  $2E_{2g}$  模式,即 G 峰.而小晶粒或大晶粒边界的  $A_{1g}$  振动模式,即 D 峰,通常与碳结构的无序程度以及石墨片层的尺寸有关.有明显变化的是,D 峰强度增大,G 峰强度减小,峰强比  $I_D/I_G$  从 0.13 增大至 1.30.同时,热裂解石墨经球磨后,其拉曼光谱出现 2D 峰( $2700\text{ cm}^{-1}$ )和 D+D'( $2950\text{ cm}^{-1}$ ),两者均为多层石墨烯的特征峰<sup>[15]</sup>.



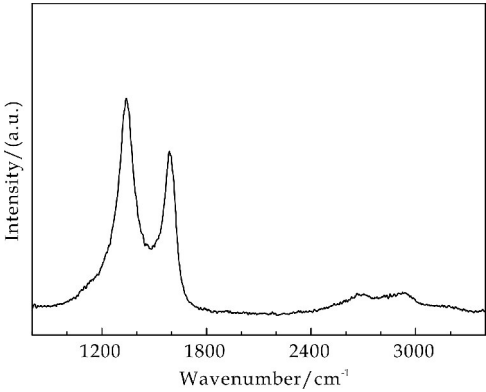
(a)单晶硅基体上单层石墨烯形貌图



(b)单晶硅基体上多层石墨烯形貌图



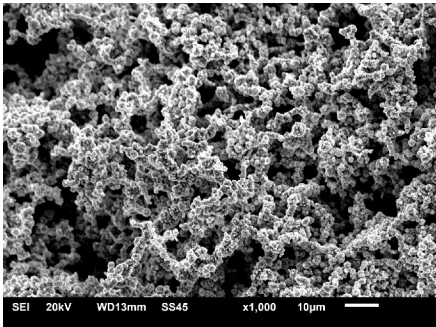
(c)球磨前拉曼光谱图



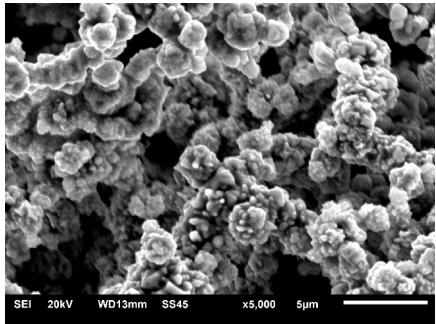
(d)球磨后拉曼光谱图

图 1 单晶硅基体上单层石墨烯和多层石墨烯形貌图及热裂解石墨球磨前、后拉曼光谱图

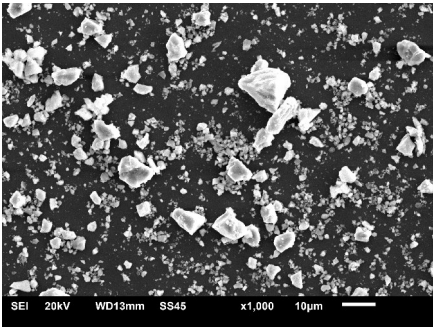
在球磨前,Ni、Y 金属颗粒呈颗粒状,平均径约  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,如图 2 所示.经过球磨后,Ni、Y 金属颗粒弥散分布于石墨烯片层间或片层褶皱处,形成类“豆荚”状形貌,如图 3 所示.同时,对比不同转速所制备的复合物,发现对于 Ni 复合多层石墨烯而言,400 r/min、500 r/min 球磨均能使金属颗粒与多层石墨烯形成类“豆荚”状复合物.区别是,较大转速(500 r/min)球磨后的石墨反而发生了团聚现象,如图 3(b)、(d)所示,石墨烯层数较多,且多层石墨烯之间有较为明显的团聚现象<sup>[21]</sup>.Ni 与石墨烯在 400 r/min 球磨条件下形成的类“豆荚”状复合结构还通过透射电子显微镜进行了观察,如图 4 所示,可以看到,多层石墨烯包裹着大量 Ni 纳米颗粒,形成了“豆荚”状复合结构.



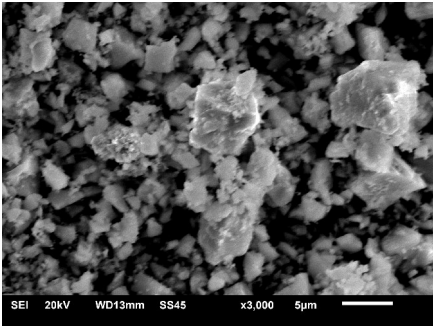
(a)未经球磨的 Ni 金属颗粒



(b)未经球磨的 Ni 金属颗粒

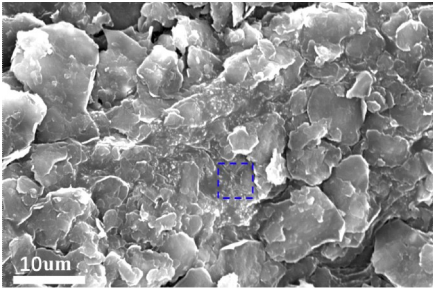


(c) 未经球磨的 Y 金属颗粒

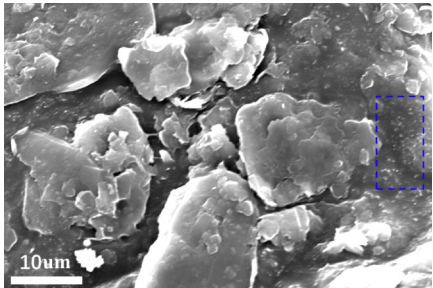


(d) 未经球磨的 Y 金属颗粒

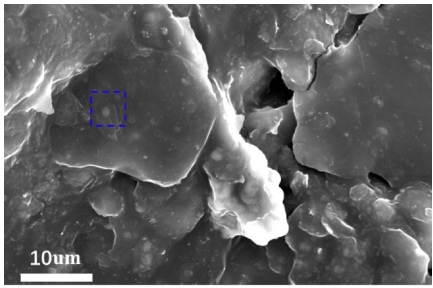
图 2 未经球磨的 Ni、Y 金属颗粒扫描电子显微镜图



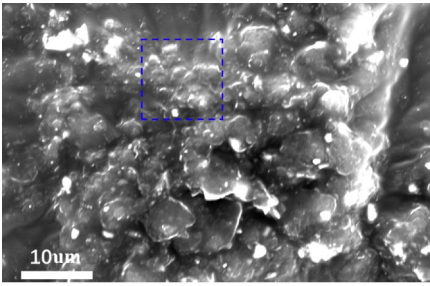
(a) 400 转/分钟 Ni 复合多层石墨烯



(b) 500 转/分钟 Ni 复合多层石墨烯

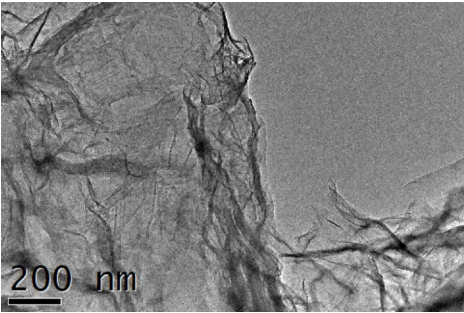


(c) 400 转/分钟 Y 复合多层石墨烯

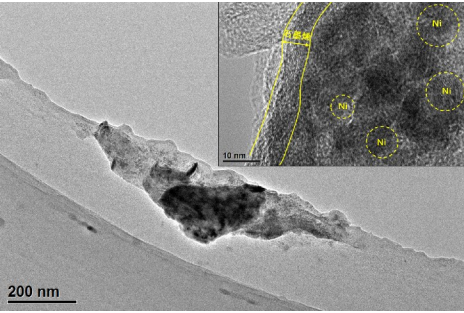


(d) 500 转/分钟 Y 复合多层石墨烯

图 3 400 转/分钟和 500 转/分钟球磨制备 Ni、Y 复合多层石墨烯扫描电子显微镜图



(a) 多层石墨烯



(b) Ni 复合多层石墨烯

图 4 400 转/分钟球磨所制备多层石墨烯及 Ni 复合多层石墨烯透射电子显微镜图

为进一步获得球磨石墨烯的结构信息,对其进行 XRD 光谱分析.实验选取原始热裂解石墨,经 400 r/min、500 r/min 球磨后热裂解石墨,分别进行测试.由 XRD 图谱(如图 5 所示)可知,未经球磨的 HOPG 在  $2\theta$  约为  $26^\circ$  和  $55^\circ$  处有明显衍射峰,对比标准卡片可知,两者分别对应石墨晶体结构的(002)和(004)晶面,这表明,未经球磨的 HOPG 具有典型的石墨-2H 晶型结构<sup>[22]</sup>.同时,经过 400 r/min、500 r/min 高能球磨后 HOPG 的 X 射线衍射峰均出现  $26^\circ$  和  $55^\circ$  处的衍射峰,与原始 HOPG 相比,峰强降低,同时峰位略有红移.说明球磨能使 HOPG 晶粒尺寸降低,但不改变球磨后多层石墨烯的晶粒取向<sup>[23]</sup>.



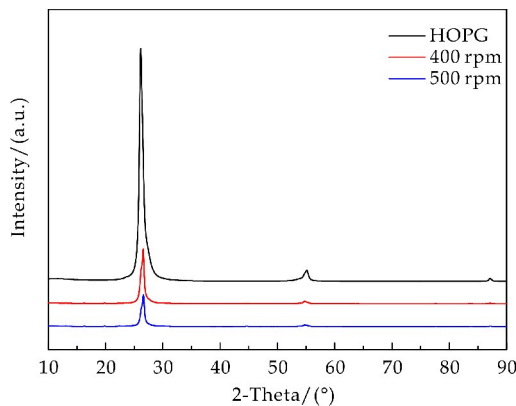


图 5 原始热裂解石墨(HOPG)以及径 400 r/min、500 r/min 高能球磨后 HOPG 的 X 射线衍射谱

2.2 摩擦学行为及摩擦机理

用上文制备的多层石墨烯、Ni 复合多层石墨烯、Y 复合多层石墨烯分别配制浓度为 0.5 wt% 的聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液,以 GCr15 自配副为摩擦配偶,在相同载荷、不同转速(100 转/分钟、300 转/分钟、400 转/分钟、500 转/分钟)下进行摩擦系数测试(摩擦曲线见图 6 所示)。四种转速下,三种分散液对应的摩擦曲线均出现跑合期,100 转/分钟、300 转/分钟、400 转/分钟、500 转/分钟分别对应约 600 转、1 500 转、2 000 转、6 000 转的跑合期。

从图 7 中稳态平均摩擦系数可以看出,加入三种分散液后,GCr15 自配副的稳态平均摩擦系数均降低至  $\sim 0.046$  以下,而纯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 对应的摩擦系数为  $\sim 0.064$ 。同时,在 300 转/分钟、400 转/分钟、500 转/分钟三种转速下,加入 Ni、Y 能够明显降低 Gr 作为聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 添加剂的摩擦系数;100 转/分钟下呈相反现象。根据前期研究基础可知,这可能与 Ni、Y 与多层石墨烯形成的类壳核结构的滚动剪切速率阈值有关<sup>[24]</sup>,从摩擦系数来看,高的剪切速率下,类壳核结构更易在摩擦界面上发生滚动摩擦,而低剪切速率下为滑动摩擦。研究表明,宏观上的“单点接触”(Single asperity contact)在微观上呈现为“多点接触”(Multi-asperity contact)<sup>[25]</sup>。因此,当 Ni、Y 与多层石墨烯形成类壳核结构时,能够在微观上减小摩擦界面的真实接触面积。

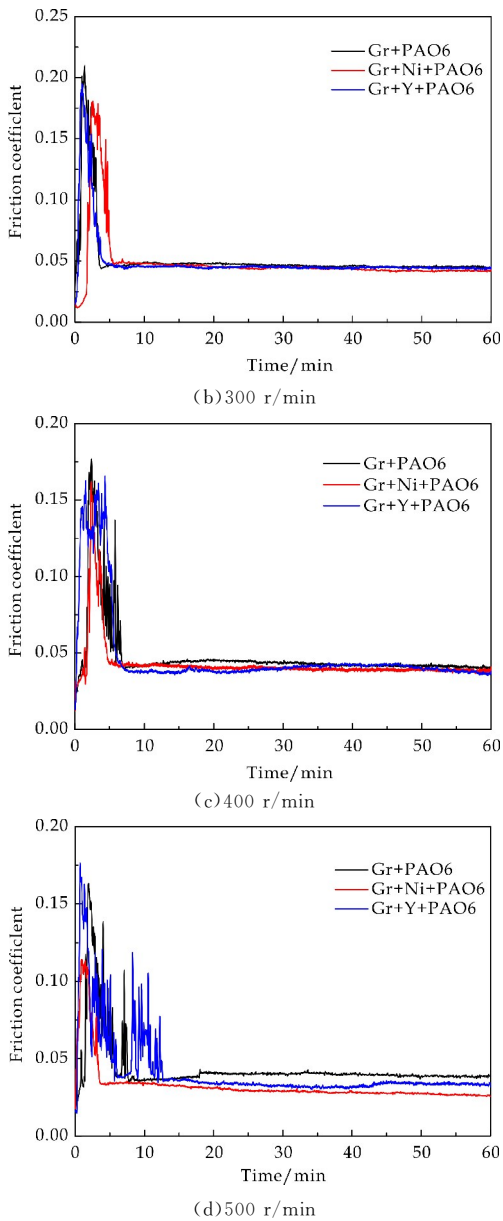
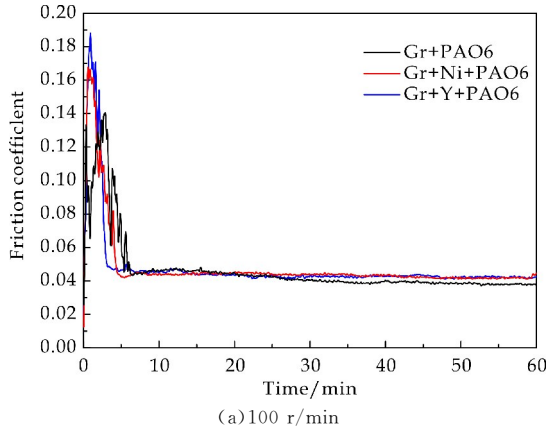


图 6 不同转速下 GCr15 钢自配副分别加入多层石墨烯、Ni 复合多层石墨烯、Y 复合多层石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液之后摩擦曲线

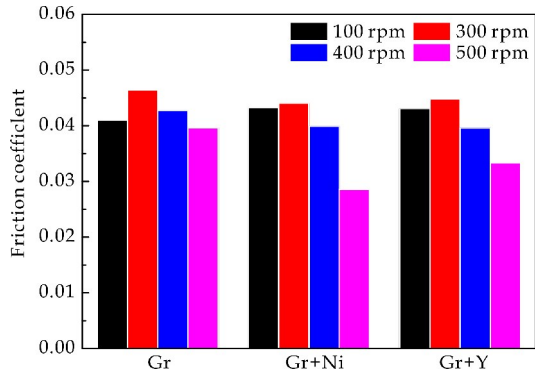
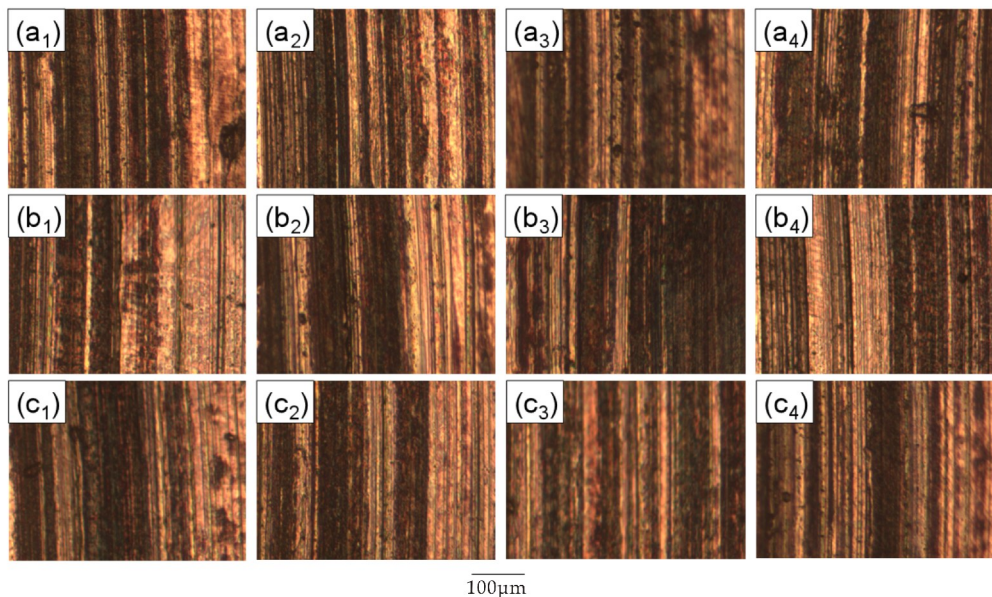


图 7 不同转速下 GCr15 钢自配副分别加入多层石墨烯、Ni 复合多层石墨烯、Y 复合多层石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液之后稳态平均摩擦系数柱状图

对磨痕表面形貌进行观察(如图 8 所示),发现磨痕处聚集有大量金属/石墨烯复合物,磨痕呈黑色,这显然是由于石墨烯在 GCr15 表面形成摩擦膜所致. 根据文献报道,石墨烯摩擦膜能够有效降低摩擦磨损,这是由石墨烯片层间弱的范德华力所决定的. 除此之外, Ni、Y@石墨烯外层的石墨烯与未形成壳核结构的石墨烯之间极易形成非公度接触,能够极大地降低摩擦. 同时,加入多层石墨烯、石墨烯@Ni、石墨烯@Y 之后, GCr15 钢磨痕宽度明显减小,这说明在聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中加入润滑油添加剂后可以起到润滑效果. 其中,如图 5(a4)石

墨烯作为润滑油添加剂加入聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中,在转速为 500 r/min 时磨痕宽度最小,该转速下对于摩擦系数也最低,说明该转速下对应的石墨烯片层尺寸最合适,在聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中分散性最好,故润滑效果最好. 而石墨烯与 Ni 金属颗粒复合、与 Y 金属颗粒复合后作为 AO6 添加剂时,在转速 500 r/min 下磨痕宽度却最宽,这是因为该转速下石墨烯片层尺寸已经与金属颗粒尺寸相当,无法完整包裹在金属颗粒表面,故无法形成核壳结构或者无法形成更多的核壳结构,在实验过程中金属颗粒也参与摩擦,故加剧了钢片表面磨损.



(a<sub>1</sub>)~(a<sub>4</sub>)分别是 100 r/min、300 r/min、400 r/min、500 r/min 球磨制备多层石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液作为润滑剂时对应磨痕形貌图 (b<sub>1</sub>)~(b<sub>4</sub>)分别是 100 r/min、300 r/min、400 r/min、500 r/min 球磨制备 Ni 复合多层石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液作为润滑剂时对应磨痕形貌图 (c<sub>1</sub>)~(c<sub>4</sub>)分别是 100 r/min、300 r/min、400 r/min、500 r/min 球磨制备 Y 复合多层石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液作为润滑剂时对应磨痕形貌图

图 8 不同转速球磨法制备石墨烯及 Ni、Y 复合多层石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 分散液作为润滑剂时对应磨痕光学电子显微镜形貌图

为了更好地解释不同片层尺寸下石墨烯与 Ni 金属颗粒复合、与 Y 金属颗粒复合时效果不同,在低转速下(300 r/min 以下)由于球磨剥离效果不明显,石墨烯片层尺寸仍然比较大,此时石墨烯可以包裹在金属颗粒表面形成核壳结构,在摩擦过程中核壳结构使滑动摩擦变为滚动摩擦,而降低摩擦系数. 在高转速下(300 r/min 以上),由于石墨烯片层尺寸急剧减小,与 Ni、Y 金属颗粒尺寸相当或更小,此时石墨烯已经无法包裹而形成核壳结构,所以加剧钢片表面磨损. 而 300 r/min 作为过渡转速,球磨后石墨烯片层尺寸不均匀,故形成的核壳结构可能不够完整或者不够多. 同时由于石墨烯尺寸差异较大,在聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中分散性相对于低转速下较好,相对于高转速下却最差,故在摩擦

过程中摩擦系数最大.

### 3 结论

(1)在氩气环境下,以相同时间不同转速球磨高定向热解石墨,随着转速的增大,石墨烯晶粒逐渐变小,在聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 中的分散性逐渐变好. 实验条件下,球料比为 20 : 1,转速为 500 r/min 时对应石墨烯片层尺寸最小.

(2)按质量浓度为 5% 配制石墨烯聚  $\alpha$  烯烃 PAO6 溶液,随着加入的石墨烯球磨转速不同, GCr15 钢自配副系统摩擦系数由 0.342 4 降低至 0.1 以下,且摩擦系数变化曲线在 300 r/min 时出现转折点,在 500 r/min 时摩擦系数最低.

(3)按石墨烯与 Ni、Y 质量比为 10 : 1 复合后



配置相同质量浓度(0.5%)的聚 $\alpha$ 烯烃 PAO6 纳米溶液, GCr15 钢自配副系统摩擦系数均低于单纯加入石墨烯之前, 但摩擦系数变化规律与单纯加入石墨烯时相同。

参考文献

[1] Schwarz U. D. Tracking antiwear film formation[J]. Science, 2015, 348(6 230): 40-41.

[2] Wang B B, Zhong Z D, Qiu H, et al. Nano serpentine powders as lubricant additive: Tribological behaviors and self-repairing performance on worn surface[J]. Nanomaterials, 2020, 10(5): 922.

[3] Okubo H, Watanabe S, Tadokoro C, et al. Effects of concentration of zinc dialkyldithiophosphate on the tribological properties of tetrahedral amorphous carbon films in presence of organic friction modifiers[J]. Tribol Int, 2016, 94: 446-457.

[4] Murakami T, Kaneda K, Nakano M, et al. Tribological properties of Fe(7) Mo(6)-Based-Alloy lubricated with Poly-Alpha-Olefin containing Pn additive[J]. Tribol Int, 2010, 43(1-2): 312-319.

[5] Mura A, Cura F, Adamo F. Evaluation of graphene grease compound as lubricant for spline couplings[J]. Tribol Int, 2018, 117: 162-167.

[6] Jinjin Li, Jianfeng Li, Jianbin Luo, et al. Superlubricity of graphite sliding against graphene nanoflake under ultrahigh contact pressure[J]. Advanced Science, 2018, 5(11): 1 800 810.

[7] Androulidakis C, Koukaras E N, Paterakis G, et al. Tunable macroscale structural superlubricity in two-layer graphene via strain engineering[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1 595.

[8] Kumar A. Advancements in emerging superlubricity: A review of the atomistic models, simulation techniques and their applications to explore the state of ultra-low friction[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 42(4): 884-892.

[9] Yaniv R, Koren E. Robust superlubricity of gold-graphite heterointerfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 30(18): 1 901 138.

[10] Zhai W, Zhou K. Nanomaterials in superlubricity[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(28): 1 806 395.

[11] Li P, Ju P, Ji L, et al. Toward robust macroscale superlubricity on engineering steel substrate[J]. Advanced Materials, 2020, 32(36): e2 002 039.

[12] You Zuo, Tianlu Li, Peihang Yu, et al. Effect of graphene oxide additive on tribocorrosion behavior of mao coatings

prepared on Ti6al4v alloy[J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 480: 26-34.

[13] Li S, Li Q, Carpick R W, et al. The evolving quality of frictional contact with graphene[J]. Nature, 2016, 539(7 630): 541-545.

[14] Lee C, Li Q, Kalb, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets[J]. Science, 2010, 328(5 974): 76-80.

[15] A Fasolino, J H Los, M I Katsnelson. Intrinsic ripples in graphene[J]. Nature Mater., 2007, 6(11): 858-861.

[16] Gigli L, Kawai S, Guerra R, et al. Detachment dynamics of graphene nanoribbons on gold[J]. ACS Nano, 2018, 13(1): 689-697.

[17] Gong P, Li Q, Liu X Z, et al. Adhesion mechanics between nanoscale silicon oxide tips and few-layer graphene[J]. Tribology Letters, 2017, 65(2): 61.

[18] Cheng Lin, Lingli Yang, Liuzhang Ouyang, et al. A new method for few-layer graphene preparation via plasma-assisted ball milling[J]. J. Alloy Compd, 2017, 728: 578-584.

[19] Liliane Bokobza, Jean Luc Bruneel, Michel Couzi. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (Highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites[J]. Vib Spectrosc, 2014, 74: 57-63.

[20] Sara D Costa, Johan Ek Weis, Otakar Frank, et al. Addressing raman features of individual layers in isotopically labeled bernal stacked bilayer graphene[J]. 2d Mater, 2016, 3(2): 5 022.

[21] Vaclav Vales, Petr Kovaricek, Michaeal Fridrichova, et al. Enhanced raman scattering on functionalized graphene substrates[J]. 2d Mater, 2017, 4(2): 5 087.

[22] Carotenuto G, Altamura D, Giannini C, et al. Xrd characterization of bulk graphene-based material[J]. Acta Crystallogr, 2011, 67: C558-C558.

[23] Junghwan Park, Sung Soo Park, Yong Son Won. In situ xrd study of the structural changes of graphite anodes mixed with siox during lithium insertion and extraction in lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 107: 467-472.

[24] Zhenbin Gong, Jing Shi, Bin Zhang, et al. Graphene nano scrolls responding to superlow friction of amorphous carbon[J]. Carbon, 2017, 116: 310-317.

[25] Suzhi Li, Qunyang Li, Robert W Carpick, et al. The evolving quality of frictional contact with graphene[J]. Nature, 2016, 539: 541-545.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0140-07

# LLC 谐振变换器模糊自抗扰控制

张方辉<sup>1</sup>, 邱惠敏<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**谐振类变换器通常采用变频调制方式稳定输出电压,针对模型电路寄生参数变化、输入电压变化、负载突变会造成变换器输出电压不稳定这一问题,采用一种将模糊控制与自抗扰控制结合的控制方法稳定输出电压,提高系统鲁棒性.研究了 LLC 谐振变换器的小信号增益受负载和开关频率影响的变化规律,引入模糊逻辑对自抗扰控制器参数进行实时推理,将系统模型的未知部分和外部干扰定义为总扰动,然后通过扩张状态观测器估计出总扰动,设计自抗扰控制器将总扰动消除.搭建了仿真模型验证模糊自抗扰控制的可行性,当输入电压叠加幅值为 30 V 的随机干扰时,输出电压纹波小于 0.7%,由半载切换到满载后,模糊自抗扰控制的输出电压超调为 PID 控制下的 50%,解决了 PID 控制下谐振变换器输出鲁棒性差、动态恢复时间长等问题.

**关键词:**LLC 谐振变换器;变频调制;模糊控制;自抗扰控制;鲁棒性

**中图分类号:**TM64

**文献标志码:**A

## Fuzzy active disturbance rejection control for LLC resonant converter

ZHANG Fang-hui<sup>1</sup>, QIU Hui-min<sup>2</sup>

(1. School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**For resonant converters, the output voltage is adjusted by changing the frequency. But the operating frequency of the resonant converter deviates from the resonant frequency due to parasitic parameter fluctuation, input voltage variation and load mutation. The combined effect of these factors makes the output voltage of the converter unstable. To cope with the issue mentioned above, a fuzzy active disturbance rejection control is adopted to stabilize the output voltage and improve the system robustness. According to the variation of small signal gain of LLC resonant converter under the influence of load and switching frequency, fuzzy logic is introduced to deduce the parameters of active disturbance rejection control (ADRC) in real time. Then the unknown section of the system model and external disturbances is defined as the total disturbances, eliminated by extended state observer. Finally, a

\* 收稿日期:2021-07-19

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项计划项目(17JF006)

作者简介:张方辉(1966—),男,山西曲沃人,教授,博士,研究方向:半导体照明新技术、高电压与绝缘技术

simulation model is built to verify the feasibility of the control strategy. When the input voltage is superposed with random disturbance with amplitude of 30 V, the output voltage ripple is less than 0.7%. After the switch from half-load to full load, the output voltage overshoot of fuzzy active disturbance rejection control (Fuzzy-ADRC) is 50% of that of PID control, which solves the difficulty of poverty output robustness and long dynamic recovery time of resonant converter under PID control.

**Key words:** LLC resonant converter; pulse frequency modulation; fuzzy control; active disturbance rejection control; robustness

## 0 引言

LLC 谐振变换器是一种软开关拓扑, 能实现初级开关管的零电压开通 (zero voltage switching, ZVS) 和次级整流管零电流 (zero current switching, ZCS) 关断, 有利于提高开关电源效率和功率密度<sup>[1-4]</sup>. 考虑到输入电压波动、负载突变、寄生参数扰动等因素影响输出电压的稳定, 对后级负载造成不利影响甚至使其不能正常工作, 需要通过闭环控制对 LLC 的开关频率进行实时调节以保证输出电压的稳定<sup>[5-7]</sup>. 由于 LLC 系统是非线性、强耦合系统, 当电路工况发生变化时, 传统 PID 控制不能时刻保持良好的稳定性和动态性能. 针对此问题, 梁光耀等<sup>[8]</sup>将模糊 PID 控制方法应用于 LLC 谐振变换器, 当开关频率或负载变化时, LLC 开环增益会呈一定规律变化, 依据此规律生成模糊规则对 PID 参数进行实时调整, 抑制了 LLC 开环增益漂移对 LLC 工作特性的影响, 但文中没有考虑零极点的漂移特性对系统的影响, 且控制性能一定程度上取决于模糊规则的制定; 刘宇博等<sup>[9]</sup>将滑模控制 (sliding mode control, SMC) 应用到 LLC 谐振变换器中, 设计全局积分滑模面, 并通过滑模控制律切换工作频率, 提高了系统的鲁棒性, 但滑模控制方法存在抖振现象, 这会使输出产生较大的电压纹波; 文献[10]在滑模控制的基础上引入扩张状态观测器 (linear extended state observer, LESO), 降低了控制器设计对数学模型的依赖程度, 但没有将提出的控制方法用到 LLC 变换器中<sup>[10]</sup>.

自抗扰控制 (active disturbance rejection control, ADRC) 是韩京清研究员提出的一种摆脱模型论的控制思想, ADRC 使系统适应未知的情况或系统参数变化的情况<sup>[11,12]</sup>. 但 ADRC 结构比较复杂, 待整定参数多, 不利于工程应用. Gao 等<sup>[13]</sup>提出线性自抗扰控制 (linear active disturbance rejection control, LADRC), 并且将参数整定简化为对扩张状态观测器的带宽与控制器带宽的选取; 周蓉

等<sup>[14]</sup>在保留带宽整定形式的基础上, 提出将 PID 参数映射到自抗扰参数的方法; Jin 等<sup>[15]</sup>的文章从 PID 角度出发解释了 LADRC 的普适性; 张超等<sup>[16]</sup>将 LADRC 控制器等效为 PID 控制器串联低通滤波器, 能更好地抵抗高频未建模动态和高频观测噪声. 自抗扰控制技术被广泛应用到电力电子领域并表现出良好的抗干扰能力和动态性能<sup>[17-20]</sup>.

为降低输入电压变化、模型参数扰动及负载突变等扰动对输出电压稳定性的影响, 增强系统鲁棒性, 本文设计一种基于模糊自抗扰控制 (fuzzy linear active disturbance rejection control, Fuzzy-LADRC) 的 LLC 谐振变换器, 并通过设计模糊控制器整定自抗扰控制器参数.

## 1 LLC 谐振变换器基本原理

### 1.1 LLC 谐振变换器拓扑分析

LLC 谐振变换器由开关网络、LLC 谐振腔、高频变压器、全波整流网络以及输出滤波电容组成, LLC 半桥谐振变换器的拓扑如图 1 所示.

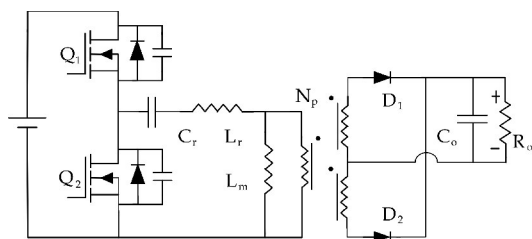


图 1 LLC 半桥谐振变换器拓扑

在图 1 中,  $Q_1$ 、 $Q_2$  为 MOS 管, 其内部存在体二极管及等效寄生电容,  $C_r$ 、 $L_r$ 、 $L_m$  分别为谐振电容、谐振电感和励磁电感,  $N_p$  为带有中心抽头的高频变压器,  $D_1$ 、 $D_2$  为整流二极管,  $C_o$  为输出滤波电容.

LLC 谐振腔包括  $C_r$ 、 $L_r$ 、 $L_m$  三个谐振元件, 形成两个谐振频率, 当励磁电感不参与谐振时, 励磁电感电压被后级输出电压钳位, LLC 变换器谐振频率为式 (1), 称为第一谐振频率.

$$f_{r1} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_r C_r}} \quad (1)$$

当励磁电感参与谐振时,电路不给后级传送能量,谐振腔的电感等效为谐振电感和励磁电感的串联,此时变换器的固有谐振频率为式(2),称为第二谐振频率。

$$f_{r2} = \frac{1}{2\pi\sqrt{C_r(L_r + L_m)}} \quad (2)$$

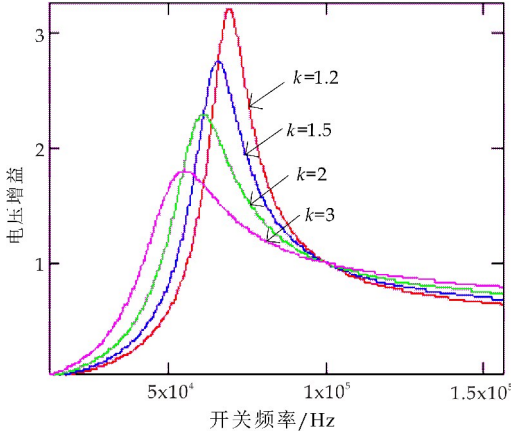
LLC 工作频率必须大于第二谐振频率以满足 ZVS 条件。

LLC 变换器通过调整谐振腔的阻抗调节电压,由分压定理可得谐振腔的增益,如式(3),并画出对应的电压增益曲线图,如图 2 所示。

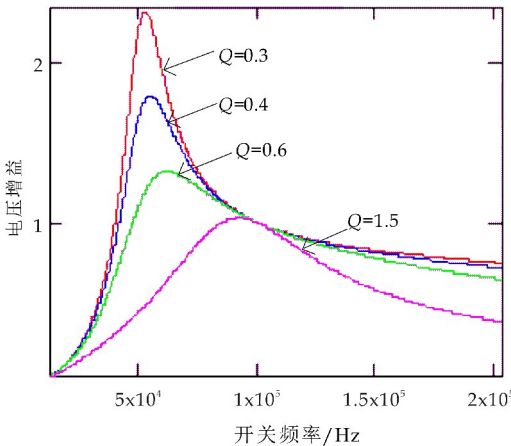
$$M = \frac{k f_n^2}{\sqrt{[f_n^2(1+k) - 1]^2 + [kQ[f_n^2 - 1]^2]^2}} \quad (3)$$

$$\text{式(3)中: } k = \frac{L_m}{L_r}; f_n = \frac{f_s}{f_{r1}}; R_{eq} = \frac{8n^2 V_o}{\pi^2 I_o};$$

$Q = \frac{\sqrt{L_r/C_r}}{R_{eq}}$ ,  $k$  为电感比,  $f_n$  为归一化频率,  $Q$  为品质因数,  $R_{eq}$  为等效负载。



(a)  $Q=0.4$ ,  $K$  取不同值对应的电压增益



(b)  $k=3$ ,  $Q$  取不同值对应的电压增益

图 2 电压增益曲线

由图 2(a)可知,  $k$  值越小, 获得相同电压增益的频率变化范围越窄, 控制器调节越灵敏, 但  $k$  过小, 则意味着励磁电感  $L_m$  很小, 通过  $L_m$  的电流会增大, 为维持输出电压不变, 增大的电流会导致励磁电感损耗增大从而降低转换效率。同样, 通过图 2(b)可知,  $Q$  值越小, 电压增益峰值越大, 然而变换器的开关频率变化范围也对应越宽, 因此需要对电感比和品质因数的取值进行权衡。

## 1.2 LLC 谐振变换器的小信号模型分析

建立小信号模型是设计控制器的前提, 不同于脉宽调节变换器, LLC 采用变频方式调节输出电压, 需采用扩展描述函数法进行小信号建模。设  $\mathbf{x} = (\hat{i}_{rs}, \hat{i}_{rc}, \hat{v}_{ors}, \hat{v}_{orc}, \hat{i}_{ms}, \hat{i}_{mc}, \hat{v}_o)^T$  分别代表谐振电流正余弦分量、谐振电容电压正余弦分量、励磁电流正余弦分量以及输出滤波电容电压的小信号扰动量, 输出  $y = [\hat{v}_o]$  为负载电压波动量, 输入  $u = [f_s]$  为开关频率扰动量, 由扩展描述函数法得到的小信号模型表达式为:

$$\frac{d\hat{i}_{rs}}{dt} = -\frac{r_s + H_{is}}{L_r} \hat{i}_{rs} + \frac{L_r \Omega_s - H_{ic}}{L_r} \hat{i}_{rc} - \frac{1}{L_r} \hat{v}_{ors} + \frac{H_{is}}{L_r} \hat{i}_{ms} + \frac{H_{ic}}{L_r} \hat{i}_{mc} - \frac{H_{xo}}{L_r} \hat{v}_o + \omega_r I_{rs} \hat{f}_{sn} \quad (4)$$

$$\frac{d\hat{i}_{rc}}{dt} = -\frac{L_r \Omega_s + G_{is}}{L_r} \hat{i}_{rs} - \frac{r_s + G_{ic}}{L_r} \hat{i}_{rc} - \frac{1}{L_r} \hat{v}_{orc} + \frac{G_{is}}{L_r} \hat{i}_{ms} + \frac{G_{ic}}{L_r} \hat{i}_{mc} - \frac{G_{xo}}{L_r} \hat{v}_o + \omega_r I_{rs} \hat{f}_{sn} \quad (5)$$

$$\frac{d\hat{v}_{ors}}{dt} = \frac{1}{C_r} \hat{i}_{rs} + \Omega_s \hat{v}_{orc} + \omega_r v_{orc} \hat{f}_{sn} \quad (6)$$

$$\frac{d\hat{v}_{orc}}{dt} = \frac{1}{C_r} \hat{i}_{rc} - \Omega_s \hat{v}_{ors} - \omega_r v_{ors} \hat{f}_{sn} \quad (7)$$

$$\frac{d\hat{i}_{ms}}{dt} = \frac{H_{is}}{L_m} \hat{i}_{rs} + \frac{L_m \Omega_s - H_{ic}}{L_m} \hat{i}_{mc} + \frac{H_{xo}}{L_m} \hat{v}_o + \frac{H_{ic}}{L_m} \hat{i}_{rc} - \frac{H_{is}}{L_m} \hat{i}_{ms} + \omega_r I_{mc} \hat{f}_{sn} \quad (8)$$

$$\frac{d\hat{i}_{mc}}{dt} = \frac{G_{is}}{L_m} \hat{i}_{rs} + \frac{G_{ic}}{L_m} \hat{i}_{rc} - \frac{L_m \Omega_s + G_{is}}{L_m} \hat{i}_{ms} - \frac{G_{ic}}{L_m} \hat{i}_{mc} + \frac{G_{xo}}{L_m} \hat{v}_o - \omega_r I_{ms} \hat{f}_{sn} \quad (9)$$

$$\frac{d\hat{v}_o}{dt} = \frac{K_{is} r'_c}{C_o r_c} \hat{i}_{rs} + \frac{K_{ic} r'_c}{C_o r_c} \hat{i}_{rc} - \frac{K_{is} r'_c}{C_o r_c} \hat{i}_{ms} - \frac{K_{ic} r'_c}{C_o r_c} \hat{i}_{mc} - \frac{r'_c}{C_o R_{Lr} r_c} \hat{v}_o \quad (10)$$

$$\hat{v}_o = K_{is} r'_c \hat{i}_{rs} + K_{ic} r'_c \hat{i}_{rc} - K_{is} r'_c \hat{i}_{ms} - K_{ic} r'_c \hat{i}_{mc} + \frac{r'_c}{r_c} \hat{v}_o \quad (11)$$

$$\text{式(4)~(11)中: } H_{is} = \frac{4nV_o I_{pc}^2}{\pi I_{pp}^3}; H_{ic} = G_{is} = -\frac{4nV_o I_{pc} I_{pc}}{\pi I_{pp}^3}; H_{xo} = \frac{4nI_{ps}}{\pi I_{pp}}; G_{ic} = \frac{4nV_o I_{ps}^2}{\pi I_{pp}^3}; G_{xo} = \frac{4nI_{pc}}{\pi I_{pp}}; K_{is} = \frac{2nI_{ps}}{\pi I_{pp}}; K_{ic} = \frac{2nI_{pc}}{\pi I_{pp}}; I_{pp} = \sqrt{I_{ps}^2 + I_{pc}^2};$$



$\hat{f}_{ai} = \hat{\omega}_s / \omega_r$ , 其中  $I_{ps}, I_{pc}$  为变压器原边电流的正余弦分量,  $n$  为变压器匝数比,  $V_o$  为输出电压,  $R_L$  为负载,  $r_c$  为滤波电容寄生电阻,  $r'_c = r_c \cdot R_L$ ,  $\omega_r$  为谐振频率,  $\hat{\omega}_s$  为开关频率的小信号扰动。

设计控制器前需要对小信号特性进行分析, 对高阶系统降阶处理, 利用扩展描述函数法建立的 LLC 小信号模型是 7 阶方程组, 模型复杂且不利于控制器的设计, 将其转化为状态空间表达式的形式, 在 MATLAB 软件中得出小信号模型的零极点分布图。由于开关变换器的带宽通常被设计在数十 KHz, 高频段零极点对系统的影响在带宽以外被衰减, 故认为系统只有在左半平面上的一对极点和一个零点, 在忽略高频零极点的情况下可将对象模型简化为二阶模型。

## 2 模糊自抗扰控制器的设计

### 2.1 线性自抗扰控制

多因素扰动会造成 LLC 变换器输出电压不稳定, 并且简化的小信号模型存在一定的偏差, 故引入自抗扰控制策略用于稳定 LLC 变换器的输出电压, 其结构框图如图 3 所示。自抗扰控制器的设计不依赖被控对象精确数学模型, 且能对扰动进行实时观测和追踪。

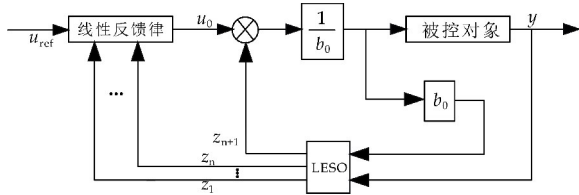


图 3 线性自抗扰控制结构图

一般地, 考虑  $n$  阶系统微分方程为:

$$y^{(n)} = f(t, y, y', \dots, y^{(n-1)}, \omega, b, b_0) + b_0 u \quad (12)$$

式(12)中:  $y$  为系统输出,  $u$  为系统输入,  $b_0$  为对模型增益的估计值,  $\omega$  为外部扰动,  $f$  为包含外部扰动和系统未知的部分, 称之为总扰动。将上述模型用状态空间描述为:

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu + Eh \\ y = Cx \end{cases} \quad (13)$$

式(13)中:

$$h = \dot{f}$$

$$x = [x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1}]^T = [y, y', \dots, y^{(n-1)}, f]^T$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}_{(n+1) \times (n+1)}$$

$$B = [0 \quad 0 \quad \cdots \quad b_0 \quad 0]^T_{(n+1) \times 1}$$

$$C = [1 \quad 0 \quad \cdots \quad 0 \quad 0]_{1 \times (n+1)}$$

$$E = [0 \quad 0 \quad \cdots \quad 0 \quad 1]^T_{(n+1) \times 1} \quad (14)$$

为了观测系统状态变量及总扰动, 引入扩张状态观测器, 对  $n$  阶系统, 设  $L = [l_1, l_2, \dots, l_n, l_{n+1}]^T$  为扩张状态观测器的增益,  $z = [z_1, z_2, \dots, z_n, z_{n+1}]^T$  为观测器状态变量, 分别对应  $[y, y', \dots, y^{(n-1)}, f]^T$  的观测量, 则  $n$  阶系统所对应的扩张观测器的状态空间表达式为:

$$\dot{z} = (A - LC)z + Ly + Bu \quad (15)$$

LLC 变换器从控制到输出的传递函数可近似为二阶系统, 故设计(16)所示三阶扩张状态观测器对系统状态和系统总扰动进行观测。

$$\begin{cases} \dot{z}_1 = z_2 + l_1(y - z_1) \\ \dot{z}_2 = z_3 + b_0 u + l_2(y - z_1) \\ \dot{z}_3 = l_3(y - z_1) \end{cases} \quad (16)$$

扩张状态观测器对应的系统矩阵为:

$$\bar{A} = (A - LC) = \begin{bmatrix} -l_1 & 1 & 0 \\ -l_2 & 0 & 1 \\ -l_3 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (17)$$

扩张状态观测器对应的特征多项式为:

$$|sI - \bar{A}| = s^3 + l_1 s^2 + l_2 s + l_3 \quad (18)$$

参考文献[13]提出的带宽法, 设置理想特征方程为:

$$s^3 + l_1 s^2 + l_2 s + l_3 = (s + \omega_0)^3 \quad (19)$$

称  $\omega_0$  为观测器带宽, 为恒大于零的值, 将扩张状态观测器的全部极点配置在左半平面的  $-\omega_0$  处, 参数整定问题就简化为对观测器带宽的选取问题。对应的观测器增益为:

$$\begin{cases} l_1 = 3\omega_0 \\ l_2 = 3\omega_0^2 \\ l_3 = \omega_0^3 \end{cases} \quad (20)$$

设计控制器:

$$u = \frac{(u_0 - z_3)}{b_0} \quad (21)$$

将式(21)代入式(12)所表示的微分方程中, 简化后的系统为二阶模型, 故取  $n=2$ , 得系统模型:

$$y = b_0 \frac{(u_0 - z_3)}{b_0} + f \approx u_0, z_3 \rightarrow f \quad (22)$$

式(22)表示在总扰动被完全观测的情况下, 系统被简化为串联积分型, 设计式(23)所示的 PD 控制器:

$$u_0 = k_p(r - z_1) + k_d(\dot{r} - \dot{z}_2) \quad (23)$$

式(23)中:  $r, \dot{r}, k_p, k_d$  分别为给定输入、输入的微分、控制器比例系数和微分系数, 得到给定到输出的闭环传递函数:

$$G_d(s) = \frac{k_d s + k_p}{s^2 + k_d s + k_p} \quad (24)$$

选取增益值使系统闭环极点均分布在平面的左半

平面,保证系统稳定.

2.2 模糊控制

LLC 谐振变换器模型是强非线性的,模型低频增益随负载和开关频率不同而变化,模型低频增益可表示为:

$$\frac{2f_n^{-3}(1+k-f_n^{-2})+k^2Q^2(1+f_n^{-2})(f_n-f_n^{-1})}{2kV_{in}f_{r1}[(1+k-f_n^{-2})^2+k^2Q^2(f_n-f_n^{-1})^2]^{\frac{3}{2}}}$$
 (25)

这相当于自抗扰控制器的参数  $b_0$  会随开关频率和负载大小变化,因此需对其进行实时调整,直流输入电压  $V_{in}$ 、谐振频率  $f_{r1}$  均为固定不变的量,因此被控对象低频增益只与电压增益曲线的斜率有关,电压增益变化率与开关频率和负载大小关系如图 4 所示.

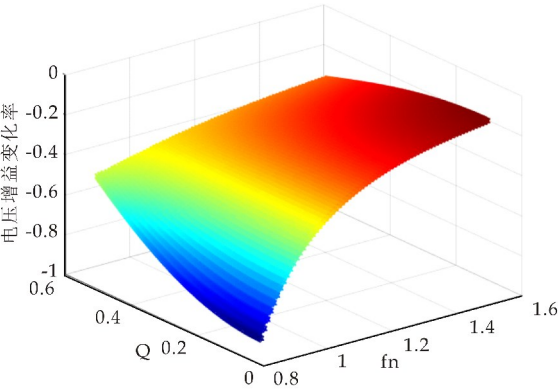


图 4 电压增益变化率随负载和开关频率的变化关系

当负载恒定,低频增益与开关频率呈负相关的关系;当开关频率给定,若开关频率大于谐振频率,低频增益与负载呈正相关,若开关频率小于谐振频率,低频增益与负载呈负相关.

根据上述规律设计模糊控制来调整对  $b_0$  估计,设品质因数  $Q$  和开关频率  $f_s$  为模糊控制器的

输入,调整因子  $\Delta b_0$  为输出,模糊集合 {NB, NM, NS, ZO, PS, PM, PB} 分别代表 {负大, 负中, 负小, 零, 正小, 正中, 正大},表示开关频率偏离谐振频率的程度和负载偏离额定负载的程度,模糊规则如表 1 所示.

表 1 模糊规则

| $\Delta b_0$ | $f_s$ |    |    |    |    |    |    |
|--------------|-------|----|----|----|----|----|----|
|              | NB    | NM | NS | ZO | PS | PM | PB |
| $Q$          | NB    | PB | PB | PM | ZO | NM | NB |
|              | NM    | PB | PB | PM | ZO | NM | NB |
|              | NS    | PB | PB | PM | ZO | NM | NB |
|              | ZO    | PM | PM | PM | ZO | NS | NM |
|              | PS    | PM | PM | PS | ZO | ZO | ZO |
|              | PM    | PS | PS | PS | ZO | ZO | ZO |
|              | PB    | PS | PS | PS | ZO | ZO | ZO |

定义输入  $Q$  的论域为  $[0.1, 0.7]$ ,  $f_s$  的论域为  $[0.7, 1.3]$ ,输出  $\Delta b_0$  的论域为  $[0.7, 1.3]$ ,调整后的增益为式(26),图 5 为总控制框图.

$$b_0' = b_0 \times \Delta b$$
 (26)

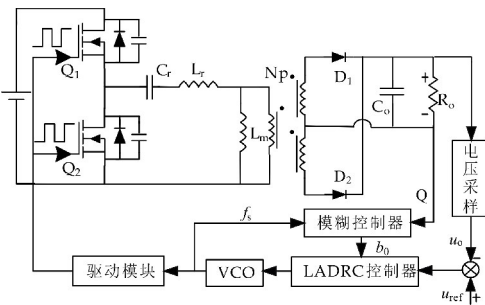


图 5 模糊自抗扰控制框图

3 仿真结果与分析

在 SIMULNK 中搭建基于模糊自抗扰控制的 LLC 仿真模型,分别模拟输入电压宽范围变化、电路寄生参数扰动以及突增负载情况下,不同控制策略对输出电压的调节作用,仿真模型如图 6 所示.

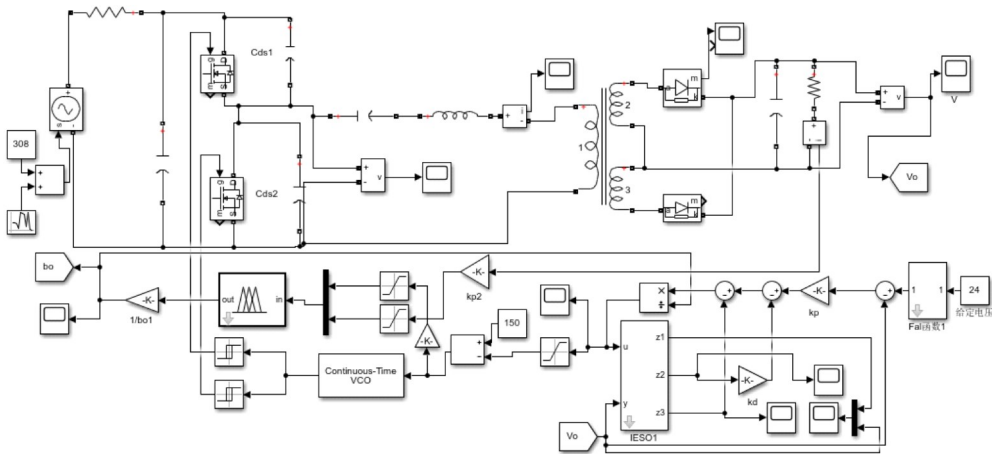


图 6 模糊自抗扰控制仿真模型

自抗扰控制器的核心是扩张状态观测器,扩张状态对扰动的追踪效果对控制器的性能造成直接

影响,为简化参数整定,参考文献[8]中的带宽法,将扩张状态观测器的极点全部配置  $z$  在  $-\omega_0$  处,通过试验法得  $\omega_0=20\ 000\ \text{Hz}$  时有较好的控制效果.图 7 所示仿真结果显示,扩张状态观测器对输出具有较好的跟踪效果.

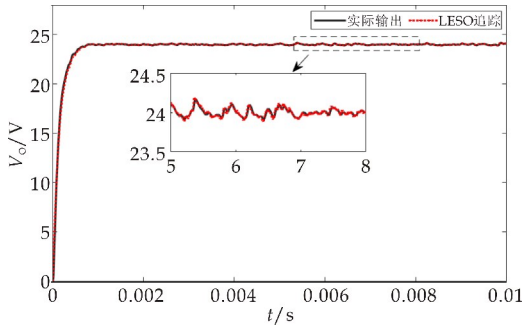


图 7 线性扩张状态观测器跟踪输出电压

图 8 显示了宽范围输入电压下模糊自抗扰控制和 PID 控制的开关频率调节波形,当输入电压不断变化时,可以看出模糊自抗扰控制器具有更加灵敏的调节作用.两种控制方法下的输出电压如图 9 所示,模糊自抗扰控制相较于 PID 控制有更小的输出电压纹波.

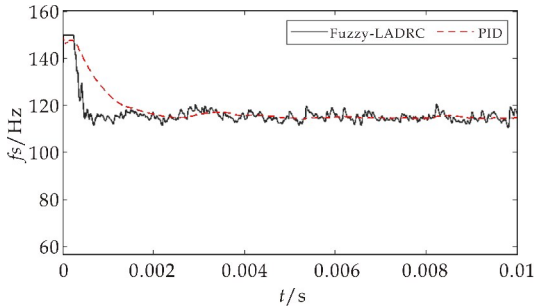
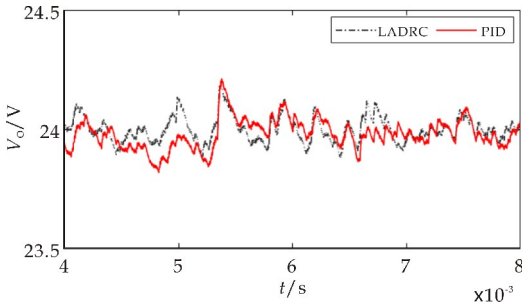
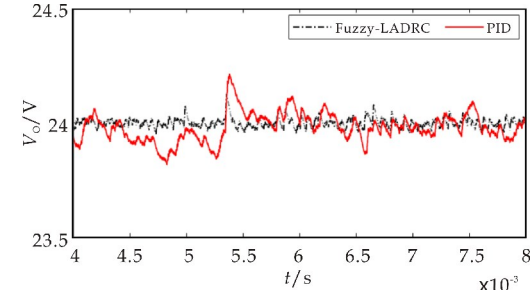


图 8 开关频率调节



(a)LADRC 与 PID 控制效果对比图



(b)Fuzzy-LADRC 与 PID 控制效果对比图

图 9 宽范围输入电压下的输出电压

在  $t=5\ \text{ms}$  时从半载运行切换到满载运行,仿真结果如图 10 所示.可以看出,模糊自抗扰控制比 PID 具有更小的电压下冲和更短的恢复时间.

轻载运行模式下寄生参数会对输出电压产生的影响不可忽略,5 ms 时刻将变换器由满载切换为半载运行,并考虑寄生电容的影响,输出电压如图 11 所示.可以看出,模糊自抗扰控制比 PID 具有更小的电压过冲和更短的动态调节时间.

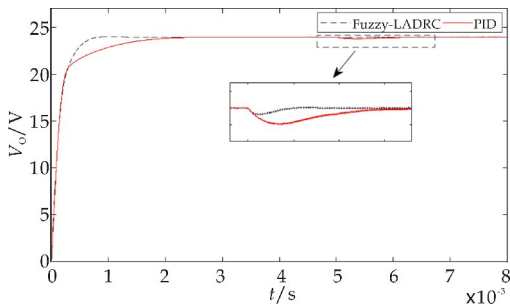


图 10 负载突变时输出电压

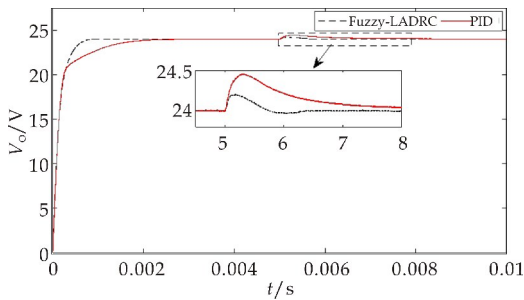
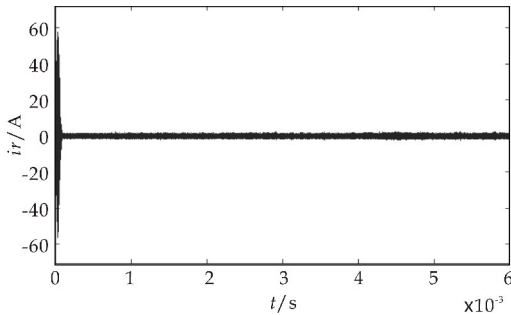
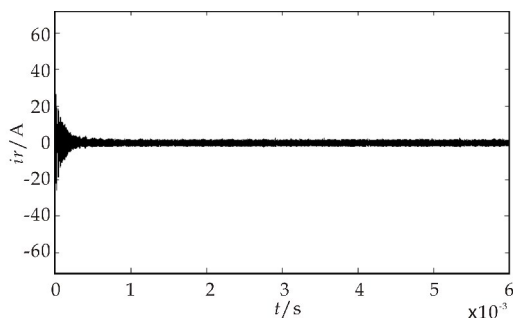


图 11 寄生参数对输出电压的影响

在启动瞬间,大容量输出电容相当于短路,造成谐振腔的冲击电流  $i_r$  非常大,会对器件造成冲击或引起保护误动作,采用降频启动得方式可限制启动过程的冲击电流,由电压增益曲线图可知,LLC 电压增益随开关频率的增大而减小,高频时的电路相当于轻载运行,LLC 传输给二次侧的能量小,故电路中的电流冲击小,启动完成后,控制器调节开关频率至额定运行状态.对冲击电流的抑制效果如图 12 所示,启动冲击电流降低为原来的 1/3.



(a)直接启动



(b) 软启动

图 12 软启动对冲击电流的抑制

#### 4 结论

分析了 LLC 谐振变换器的工作特性和设计难点,在此基础上设计了模糊自抗扰控制器,仿真与实验结果显示,对比传统 PID 控制,通过模糊控制自整定的 LADRC 的增益能有效抑制工作频率和负载变化对输出电压产生的影响,具有更好的动态性能和抗扰动性能,同时,采用降频启动方式限制启动过程中谐振腔的冲击电流,减缓了冲击电流对器件造成的冲击,文章未对控制器和观测器带宽整定规则做深入研究,是今后工作的方向。

#### 参考文献

- [1] 吕征宇,李佳晨,杨 华. 新型 LLC 谐振变换器数字同步整流驱动方式[J]. 电机与控制学报,2018,22(1):16-22.
- [2] 李晓明,史永胜,雷怀光,等. 基于 MC33067 的高效率全桥 LLC 谐振变换器的研制[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(5):178-182.
- [3] 陶文栋,王玉斌,张丰一,等. 双向 LLC 谐振变换器的变频-移相控制方法[J]. 电工技术学报,2018,33(24):5 856-5 863.
- [4] Choi H S. Design consideration of half-bridge LLC resonant converter[J]. Journal of Power Electronics,2007,7(1):13-20.
- [5] 孟繁荣,李 鹏,刘永伟,等. 一种三电平 LLC 谐振变换器的自抗扰控制方法[P]. 中国专利:CN110855148A,2020-

02-28.

- [6] 严雨阳,庄建军,司峻峰. 基于负载变化的全桥 LLC 谐振变换器优化设计[J]. 电力电子技术,2020,54(7):7-10,14.
- [7] 俞 珊,徐志望,董纪清. 寄生电容对 LLC 谐振变换器的影响分析[J]. 电源学报,2018,16(2):124-130.
- [8] 梁光耀,杜贵平,刘源俊. 宽工作范围 LLC 谐振变换器模糊 PID 控制策略[J]. 电源学报,2020,18(2):138-144.
- [9] 刘宇博,王旭东. 电动汽车车载电源 LLC 谐振变换器滑模控制[J]. 电机与控制学报,2020,24(3):131-137.
- [10] 王军晓,戎佳艺,俞 立. 直流降压变换器的降阶扩张状态观测器与滑模控制设计与实现[J]. 控制理论与应用,2019,36(9):1 486-1 492.
- [11] 韩京清. 自抗扰控制及其应用[J]. 控制与决策,1998,13(1):19-23.
- [12] Han J Q. From PID to active disturbance rejection control[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2009,56(3):900-906.
- [13] Gao Z Q. Scaling and bandwidth-parameterization based controller tuning[C]//Proceedings of the American Control Conference. Denver, Colorado: IEEE,2003:4 989-4 996.
- [14] 周 蓉,韩文杰,谭 文. 线性自抗扰控制的适用性及整定[J]. 控制理论与应用,2018,35(11):1 654-1 662.
- [15] Jin H Y,Song J C,Lan W Y,et al. On the characteristics of ADRC: A PID interpretation[J]. Science China(Information Sciences),2020,63(10):209 201.1-209 201.3.
- [16] 张 超,朱纪洪,高亚奎. 自抗扰控制器的阶次与参数的选取[J]. 控制理论与应用,2014,31(11):1 480-1 485.
- [17] 王孝洪,吴 丰,Hoang Thi Thu Giang,等. 线性自抗扰控制在全桥 DC-DC 变换器中的应用[J]. 控制理论与应用,2018,35(11):1 610-1 617.
- [18] Sun B,Gao Z. A DSP-based active disturbance rejection control design for a 1-kW H-bridge DC-DC power converter[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2005,52(5):1 271-1 277.
- [19] 高志强,李 松,周雪松,等. 线性自抗扰在光伏发电系统 MPPT 中的应用[J]. 电力系统保护与控制,2018,46(15):52-59.
- [20] 李 乔,吴 捷. 自抗扰控制及其在 DC-DC 变换器中的应用[J]. 电工技术学报,2005,20(1):83-88.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0147-07

# 400 Hz 飞机地面供电系统线缆参数在线辨识与 DVR 补偿控制策略

陈鹏宇<sup>1</sup>, 刘宝泉<sup>1\*</sup>, 吴泉兵<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安睿诺航空装备有限公司, 陕西 西安 710117)

**摘 要:**飞机地面供电系统为飞机检查、维护和发动机起动提供三相 115 V/400 Hz 电能, 一般采用集中式供电方式. 由于供电电压低、负载电流大、保障距离远, 线缆中频阻抗明显, 导致飞机负载侧电压出现跌落及不平衡, 超出国军标相关要求, 需要使用动态电压补偿器(DVR)进行压降补偿. 传统的 DVR 需要直接检测飞机供电插头处电压并远距离传输至控制器进行数据处理来计算补偿量, 存在信号延时且易受机场复杂电磁环境干扰, 可靠性较低, 有待改进. 本文提出一种基于间接电压检测的 DVR 控制策略, 通过非对称电压增量的方法实现线缆参数在线辨识, 从而根据识别结果和本地装置输出电流计算压降损失, 实现 DVR 的动态压降补偿控制. 所提方案具有更高的精度和可靠性, 适用于在机场复杂电磁环境下使用. 最后通过 Matlab/Simulink 仿真验证了该方案的有效性.

**关键词:**线缆压降; 线缆参数在线辨识; 非对称电压增量法; 间接电压检测 DVR 控制

**中图分类号:**TM762      **文献标志码:**A

## 400 Hz aircraft ground power system cable line parameter identification and DVR compensation control strategy

CHEN Peng-yu<sup>1</sup>, LIU Bao-quan<sup>1\*</sup>, WU Quan-bing<sup>2</sup>

(1. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Ruinuo Aviation Equipment Co. Ltd., Xi'an 710117, China)

**Abstract:** The aircraft ground power supply system provides three-phase 115 V/400 Hz power for aircraft inspection, maintenance and engine starting, and generally adopts centralized power supply mode. Due to the low power supply voltage, large load current, long guarantee distance, and obvious intermediate frequency impedance of the cable, the voltage on the load side of the aircraft has fallen and unbalanced, which exceeds the relevant requirements of the national military standard. Therefore, it is necessary to use dynamic voltage compensator (DVR) for voltage drop compensation. The traditional DVR needs to directly detect the volt-

\* 收稿日期:2021-10-11  
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2020GY-042)  
作者简介:陈鹏宇(1997—),男,河北黄骅人,在读硕士研究生,研究方向:机场地面电源供电技术与微电网智能控制  
通讯作者:刘宝泉(1986—),男,河北保定人,副教授,博士,研究方向:微电网自稳与致稳能力提升、多轴运动控制技术, Liubq@sust.edu.cn

age at the power supply plug of the aircraft and transmit it to the controller for data processing to calculate the compensation amount. It has signal delay and is vulnerable to the interference of the complex electromagnetic environment of the airport, so its reliability is low and needs to be improved. In this paper, a DVR control strategy based on indirect voltage detection is proposed to realize online identification of cable parameters through asymmetric voltage increment method. In this paper, a DVR control strategy based on indirect voltage detection is proposed to realize the online identification of cable parameters by means of asymmetric voltage increment. The voltage drop loss is calculated according to the identification results and the output current of the local device, and the dynamic voltage drop compensation control of the DVR is realized. The proposed scheme has higher accuracy and reliability, and is suitable for use in the complex electromagnetic environment of the airport. Finally, the effectiveness of the scheme is verified by Matlab/Simulink simulation.

**Key words:** cable voltage drop; online cable parameter identification; asymmetrical voltage increment method; indirect voltage detection DVR control

## 0 引言

由于空军在现代战争中对战争态势的决定性作用, 大力发展空军成为我国新世纪以来国防发展的重点. 伴随着作战需求的不断提高带来的各类先进机载电子航空装备的列装, 以及越来越多的飞机逐步向多电/全电方向发展的趋势, 都对当前我国军用机场的飞机地面供电系统的供应能力及供应质量提出了更高要求<sup>[1-5]</sup>. 根据国标 GJB572A-2006 和 MH/T6018-2014 规定<sup>[6,7]</sup>, 中频地面电源的供电有如下要求: (1) 输出额定电压 115 V/400 Hz, 三相四线 Y 型连接; (2) 输出频率范围 395 ~ 405 Hz, 电压幅值有效值范围为 113 ~ 118 V.

然而随着供电容量需求的不断增大以及线缆传输保障距离要求的不断增加, 高负载电流在中频 400 Hz 供电频率下于线缆上会产生较高压降, 导致负载端口电压产生显著的电压跌落, 严重影响负载端机载设备的安全稳定运行<sup>[8]</sup>.

为了保证飞机负载端的供电品质, 满足国家规定的供电标准要求, 通常选择在电源侧加入动态电压补偿器(DVR)来实现对电压跌落的补偿作用. 目前的动态电压补偿器一般采用逆变装置实现对主线路电压的无级叠加补偿, 需要直接检测供电插头处(负载端)实时负载电压, 之后传输采样信号返回控制中心进行数据处理以完成补偿控制<sup>[9,10]</sup>. 具体如: 文献[11]提出基于复合控制的最小能量补偿式控制策略; 文献[12]提出基于 RBF\_PID 控制的补偿控制方式; 文献[13]提出的考虑零序分量的补偿控制策略等等. 但均极少考虑实际工程应用中的插头处电压信号采集和与控制器的远距离通信问

题. 实际军用机场的电磁环境较为复杂, 信号容易受干扰. 此外传输距离通常较远, 信号在传输过程中需要使用中继设备, 存在较大延时问题. 因此, 难以满足机场复杂电磁干扰的使用环境条件和稳定性优先的要求, 有待继续研究改进. 为了更好的满足机场的使用需求, 从实际工程的应用角度出发, 本文采用间接检测的方法完成对 DVR 补偿控制策略的设计.

本文去除了直接检测供电插头处实时负载电压的环节, 采取间接的方式获取电压补偿量. 通过提出的一种线缆参数在线辨识方法, 可以于工作准备阶段利用负载测试器在线测试自动辨识各相中频传输网络的阻抗参数. 在此基础上, 提出了基于该线缆参数辨识结果的 DVR 补偿控制策略, 根据本地装置输出侧的实时电流数据, 通过运算间接获取各相所需的实时电压补偿量, 从而控制 DVR 实现对各相电压的无级动态补偿. 该方案具有较高的精度和可靠性以及环境适用性, 适用于在机场复杂的电磁干扰环境下使用.

## 1 飞机地面中频供电系统模型

以西部某机场的 400 Hz 飞机地面供电系统为例说明, 如图 1 所示. 其供电系统采用集中式供电, 即中频电源远距离为多架飞机提供电能供应. 其供电系统主要由供电单元、中频输电网络、航空器负载 3 部分组成. 供电单元部分负责提供中频电能供应, 以 380 V/50 Hz 市电为输入, 经过电能变换后为后级单元提供 400 Hz/115 V 三相电能; 中频输电网络部分负责供电单元与航空器负载间的连接, 主要由航空供电线缆组成, 输送电能至飞机侧, 长

度一般在百米至千米之内;航空器负载部分为用电负载,具体包括飞机机载设备与发动机装置等。

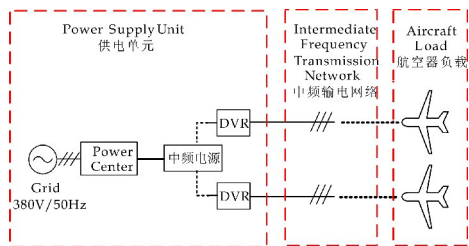


图 1 西部某机场的 400 Hz 飞机地面供电系统图

随着传输保障范围的增加,其中频输电网络上的压降会逐渐增大,如图 2 所示,具体需要根据实际使用线缆以及环境温度决定。以使用的 Interflex 公司的航空线缆为例,15 °C 使用温度条件下线缆参数为 0.027 Ω/km 和  $1.2 \times 10^{-4}$  H/km,在额定 180kVA 供电容量、保障范围 200 米的满载条件下工作,航空负载末端供电电压跌落可达 12 V 至 15 V 左右,违反国家规定的供电标准要求。因此,通常需要在供电单元部分增设 DVR 装置以实现动态压降补偿。

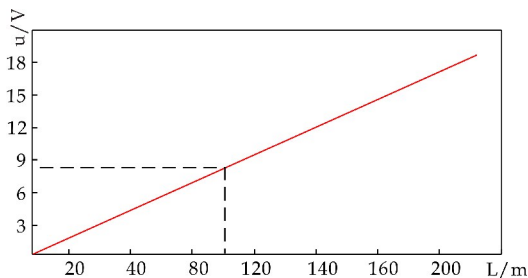


图 2 线缆压降与传输保障范围的关系

为了对本文提出的基于线缆参数在线辨识的 DVR 补偿控制策略进行整体说明,以单个航空负载供电网络为例建立 400 Hz 飞机地面供电系统的简化电路模型,如图 3 所示。在图 3 中,  $Z_A$ 、 $Z_B$ 、 $Z_C$ 、 $Z_N$  为各相线及中线的线缆阻抗;  $Z$  为飞机负载阻抗;  $U_A$ 、 $U_B$ 、 $U_C$  分别为三相输出电压;  $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$  为 A、B、C 三相电流,可通过本地在线测量获得,  $I_N$  为中线电流。其中  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$  分别为动态电压补偿器装置的各相电压补偿单元的安装位置。

根据图 3,可列出 400 Hz 飞机地面供电系统模型的电路方程(1):

$$\begin{cases} \dot{U}_A = \dot{I}_A \cdot (Z_A + Z) + \dot{I}_N \cdot Z_N \\ \dot{U}_B = \dot{I}_B \cdot (Z_B + Z) + \dot{I}_N \cdot Z_N \\ \dot{U}_C = \dot{I}_C \cdot (Z_C + Z) + \dot{I}_N \cdot Z_N \\ \dot{I}_N = \dot{I}_A + \dot{I}_B + \dot{I}_C \end{cases} \quad (1)$$

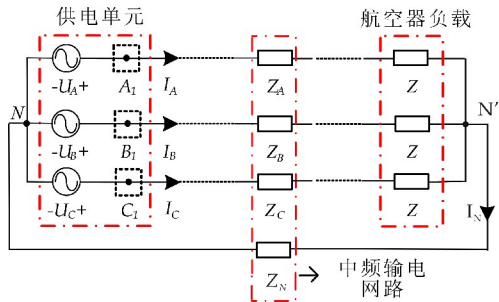


图 3 400 Hz 飞机地面供电系统模型

## 2 线缆压降在线辨识与 DVR 控制策略

### 2.1 主电路拓扑结构与 DVR 控制策略

目前的动态电压补偿器(DVR)装置一般采用逆变装置利用串联在主电路中的变压器来实现对主线路电压的无级叠加补偿。根据应用场合的不同,具有不同的电路结构。400 Hz 飞机地面电源根据规定采用三相四线制供电,因此适用于 DVR 的逆变电路结构主要有三相四桥臂电路、分裂电容形成中点电路以及三个独立的单相全桥逆变电路三种<sup>[14]</sup>。考虑到波形质量与控制的复杂程度,本文选择使用三个独立的单相全桥逆变电路作为主电路,实现三相的独立动态电压补偿。具体的拓扑结构如图 4 所示。

整体控制方案分为两阶段:

(1)首先完成飞机地面供电系统的整体连接工作。接着连接负载测试器,进行线缆参数在线辨识。

(2)撤除负载测试器,正常连接航空负载。控制中心基于辨识结果控制 DVR 进行压降补偿工作。

详细的补偿控制策略部分亦可见图 4 所示。该控制方案主要由三部分组成。第一部分是线缆参数在线识别部分,负责在线辨识获取传输网络各相阻抗参数。通过获取线缆参数辨识结果,才能继续完成整体的控制方案;第二部分为线缆压降计算。该部分主要是利用辨识结果通过计算间接获取各相所需电压补偿量<sup>[15,16]</sup>;第三部分为 PWM 控制部分。该部分负责在完成闭环控制后对三相的全桥单元分别发出相应的 PWM 控制信号。

在假设完成第一部分线缆参数的在线辨识基础上,通过第二部分进行线缆压降计算。利用 DVR 装置输出侧电压  $U_{oa}$ 、 $U_{ob}$ 、 $U_{oc}$  的实时电压 RMS 有效值减去计算所获得的线缆压降幅值的有效值作为电压有效值反馈量,与目标 115 V 电压值经过数字 PI 单闭环输出后,其结果通过与使用 PLL 锁相环所得的相位进行运算后得到三相 PWM 逆变输出的理论调制量,从而对每个全桥逆变单元发出相应开通与关断信号。通过该动态电压器装置的补偿控制策略,避开了传统控制方案所需要的直接获取

负载端口电压  $U_{la}$ 、 $U_{lb}$ 、 $U_{lc}$  的需求,避免了信号在传输过程中存在的较大延时问题及机场复杂电磁

环境下的电磁环境干扰的问题,且具有更高的控制精度和稳定可靠性,满足机场的使用环境。

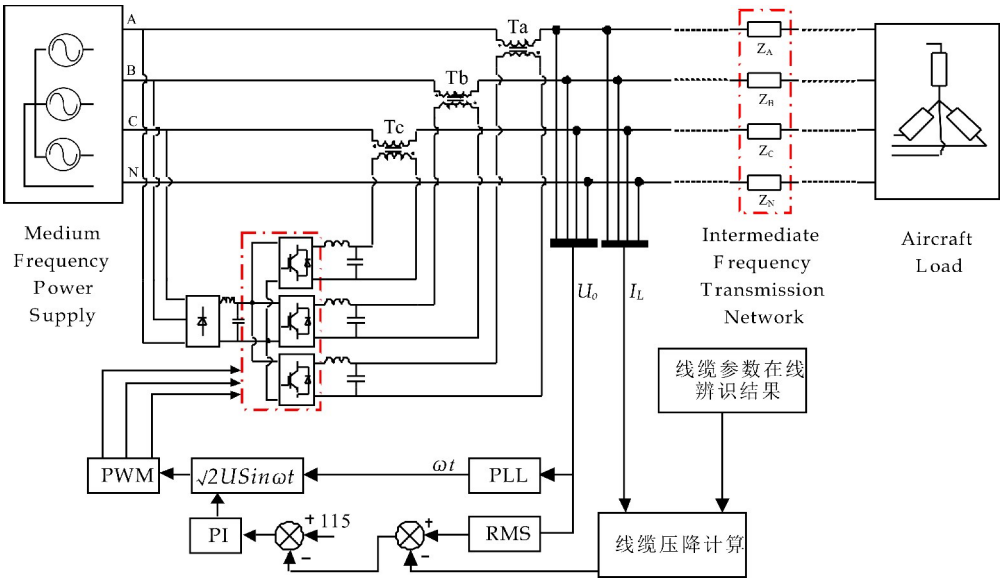


图 4 基于线缆参数在线辨识的 DVR 控制方案

2.2 线缆参数在线自动辨识方法

有前文可知,本文所提出的 DVR 补偿控制策略中关键基础为第一部分的线缆参数的在线辨识.由供电系统模型的电路方程式(1)可知,无法通过三个独立方程求解得到 4 个未知的线缆阻抗参数.因此本文通过提出一种非对称的“电压增量法”来实现系统的线缆参数在线自动辨识.“电压增量”是指利用 DVR 在各相上产生的人为设定的叠加测试电压,而“非对称”是指增加测试电压后系统输入电压不再对称.通过增加测试电压,可得到新的系统方程组,进一步进行综合求解可得出线缆参数.

以下为该线缆参数在线自动辨识方法的详细介绍.首先由 DVR 的控制中心控制产生固定的单相电压补偿量来作为叠加的单相测试电压.三相中选取任意一相均可,本文以 A 相叠加测试电压来进行分析说明.如图 5 所示,A 相电源  $U_A$  与测试电源  $U_{A1}$  串联作为 A 相总电源.

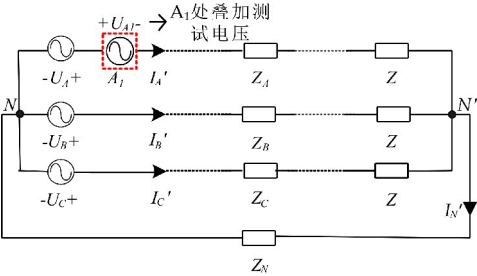


图 5 单相叠加测试电压

此时各相及中线电流均发生改变,电路方程式(2), $I'_A$ 、 $I'_B$ 、 $I'_C$  分别为此工况下的各相电流, $I'_N$

为新的中线电流,上述电流数据均可通过 DVR 装置中的电流霍尔传感装置进行本地数据采集,求解时均作为已知量.

$$\begin{cases} I'_N = I'_A + I'_B + I'_C \\ \dot{U}_A + \dot{U}_{A1} = I'_A \cdot (Z_A + Z) + I'_N \cdot Z_N \\ \dot{U}_B = I'_B \cdot (Z_B + Z) + I'_N \cdot Z_N \\ \dot{U}_C = I'_C \cdot (Z_C + Z) + I'_N \cdot Z_N \end{cases} \quad (2)$$

联合式(1)、(2),定义  $k$  为增加测试电压前后供电系统中线电流之比,采用消元法求解可得式(3).进一步计算可得线缆阻抗参数,如式(4)所示,其中  $Z_A$ 、 $Z_B$ 、 $Z_C$ 、 $Z_N$  分别为三相线及  $N$  线的阻抗.

$$\begin{cases} k = \frac{I'_N}{I_N} \\ \dot{U}_A - k(\dot{U}_A + \dot{U}_{A1}) = (I'_A - kI'_A) \cdot (Z_A + Z) \\ \dot{U}_B - k\dot{U}_B = (I'_B - kI'_B) \cdot (Z_B + Z) \\ \dot{U}_C - k\dot{U}_C = (I'_C - kI'_C) \cdot (Z_C + Z) \\ Z_A = \frac{\dot{U}_A - k(\dot{U}_A + \dot{U}_{A1})}{I'_A - kI'_A} - Z \\ Z_B = \frac{\dot{U}_B - k\dot{U}_B}{I'_B - kI'_B} - Z \\ Z_C = \frac{\dot{U}_C - k\dot{U}_C}{I'_C - kI'_C} - Z \\ Z_N = \frac{\dot{U}_A - I'_A \cdot (Z_A + Z)}{I'_N} \end{cases} \quad (3)$$
$$\begin{cases} Z_A = \frac{\dot{U}_A - k(\dot{U}_A + \dot{U}_{A1})}{I'_A - kI'_A} - Z \\ Z_B = \frac{\dot{U}_B - k\dot{U}_B}{I'_B - kI'_B} - Z \\ Z_C = \frac{\dot{U}_C - k\dot{U}_C}{I'_C - kI'_C} - Z \\ Z_N = \frac{\dot{U}_A - I'_A \cdot (Z_A + Z)}{I'_N} \end{cases} \quad (4)$$

为了提高线缆参数识别的准确度,在单相叠加测试电压的基础上采用双相叠加测试电压的方法再次进行阻抗计算.任取两相叠加相同的测试电



源,系统结构如图 6 所示。

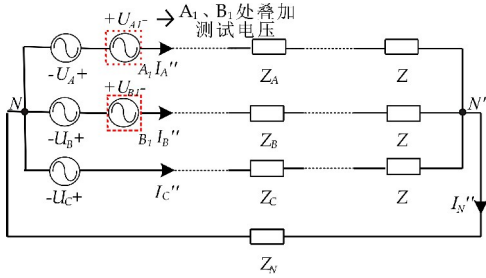


图 6 双相叠加测试电压

根据图 6,可列如下电路方程(5),式(5)中  $I_A''$ 、 $I_B''$ 、 $I_C''$  分别为 A、B 相输入电压增大后的各相电流,  $I_N''$  为新的中线电流,均通过 DVR 中的电流霍尔传感装置进行本地数据采集。

$$\begin{cases} I_N'' = I_A'' + I_B'' + I_C'' \\ \dot{U}_A + \dot{U}_{A1} = I_A'' \cdot (Z_A + Z) + I_N'' \cdot Z_N \\ \dot{U}_B + \dot{U}_{B1} = I_B'' \cdot (Z_B + Z) + I_N'' \cdot Z_N \\ \dot{U}_C = I_C'' \cdot (Z_C + Z) + I_N'' \cdot Z_N \end{cases} \quad (5)$$

采用消元法联立求解得(6),  $k'$  为增加测试电压前后供电系统的中线电流之比。进一步计算可得线缆阻抗参数,如式(7)中所示,其中  $Z_A$ 、 $Z_B$ 、 $Z_C$ 、 $Z_N$  分别为各相线以及中线阻抗。

$$\begin{cases} k = \frac{I_N''}{I_N} \\ \dot{U}_A - k(\dot{U}_A + \dot{U}_{A1}) = (I_A'' - kI_A'') \cdot (Z_A + Z) \\ \dot{U}_B - k(\dot{U}_B + \dot{U}_{B1}) = (I_B'' - kI_B'') \cdot (Z_B + Z) \\ \dot{U}_C - k\dot{U}_C = (I_C'' - kI_C'') \cdot (Z_C + Z) \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} Z_A = \frac{\dot{U}_A - k(\dot{U}_A + \dot{U}_{A1})}{I_A'' - kI_A''} - Z \\ Z_B = \frac{\dot{U}_B - k(\dot{U}_B + \dot{U}_{B1})}{I_B'' - kI_B''} - Z \\ Z_C = \frac{\dot{U}_C - k\dot{U}_C}{I_C'' - kI_C''} - Z \\ Z_N = \frac{\dot{U}_A - I_A'' \cdot (Z_A + Z)}{I_N''} \end{cases} \quad (7)$$

通过改变 DVR 装置产生的测试电压的值,分别对单相叠加测试电压和双相叠加测试电压两种方法进行测试以获取平均值,综合求解结果和平均值确定最终结果,得到精准的线缆阻抗参数,以便完成基于该线缆参数辨识结果的 DVR 控制策略。

### 2.3 补偿控制计算

通过前文提出的线缆参数在线辨识方法,在工作准备阶段利用负载器完成在线测试后,基于 DVR 输出侧的电流数据在线辨识各相的线缆阻抗参数。辨识工作结束后处理器获得参数结果,可以正式开始工作,进入第二部分线缆压降计算。

负载电压补偿的目标是使飞机插头处即负载侧三相电压有效值保持为 115 V 左右,其波动范围及最大允许的不平衡电压符合国家规定的标准要求。理想情况下加入补偿电压后的系统电路模型如图 7 所示。此时线缆压降与 DVR 补偿电压幅值相同,相位相反,负载端电压幅值为 115 V,负载电流平衡,中线无电流产生。

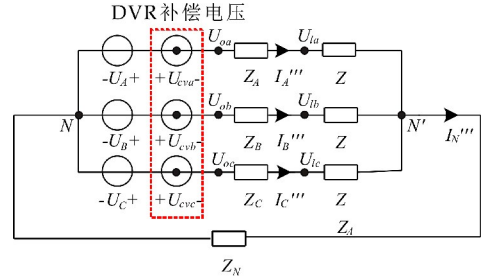


图 7 补偿线缆压降后的机场地面电源供电系统

在图 7 中,  $U_{va}$ 、 $U_{vb}$ 、 $U_{vc}$  分别为 A、B、C 三相理论上各自应该补偿的电压。  $I_A''$ 、 $I_B''$ 、 $I_C''$  分别为三相各自的线电流。  $U_{va}$ 、 $U_{vb}$ 、 $U_{vc}$  为 DVR 输出端电压。  $U_{la}$ 、 $U_{lb}$ 、 $U_{lc}$  为负载端电压。补偿线缆压降后各变量间关系为:

$$\begin{cases} \dot{U}_A + \dot{U}_{va} = I_A'' \cdot (Z_A + Z) \\ \dot{U}_B + \dot{U}_{vb} = I_B'' \cdot (Z_B + Z) \\ \dot{U}_C + \dot{U}_{vc} = I_C'' \cdot (Z_C + Z) \end{cases} \quad (8)$$

由前文已知本文选择的补偿方法为同相补偿,此时理论应补偿的电压幅值为式(9)。各相补偿电压相位同输出端电压  $U_{va}$ 、 $U_{vb}$ 、 $U_{vc}$ ,通过 PLL 数字锁相环获取。

$$\begin{cases} |\dot{U}_{la}| = Z_A \cdot |I_A''| = \\ \sqrt{(R_{LA} \times |I_A''|)^2 + (2\pi f L_{LA} \times |I_A''|)^2} \\ |\dot{U}_{lb}| = Z_B \cdot |I_B''| = \\ \sqrt{(R_{LB} \times |I_B''|)^2 + (2\pi f L_{LB} \times |I_B''|)^2} \\ |\dot{U}_{lc}| = Z_C \cdot |I_C''| = \\ \sqrt{(R_{LC} \times |I_C''|)^2 + (2\pi f L_{LC} \times |I_C''|)^2} \end{cases} \quad (9)$$

### 3 仿真实验分析

利用 Matlab/Simulink 搭建机场地面电源供电系统仿真模型,以验证本文所提出整体方案的正确性。仿真参数如下:

(1)三相对称电源电压为 115 V/400 Hz,电源容量为 150 kVA。

(2)DVR 装置采用三相独立式补偿,自输入侧整流取电。补偿变压器原副边变比 135 : 30。

(3)线缆辨识阶段由 DVR 产生叠加测试所需

电源,测试电压设为 10 V/400 Hz(处于 DVR 电压补偿范围均可). 负载测试器三相对称,阻抗  $Z=0.27\ \Omega$ . 传输线缆 100 米,线缆参数具体设定值见后文.

(4)航空器负载设为三相对称负载,有功功率 70 kW,无功功率 50 kvar,功率因数 0.814.

3.1 线缆参数在线辨识

首先,对单相叠加测试电源的方法进行验证. 线缆参数设定值和计算结果见表 1 所示. 由表 1 可知,线缆参数辨识结果与仿真模型设定值基本一致,线缆阻抗模最大误差为 0.154 1%,最小误差为 0.001 3%. 图 8 为各相线缆参数随时间变化的辨识结果(单相叠加). 由图 8 可知,辨识结果随时间趋于稳定.

表 1 线缆参数设定值和辨识结果(单相叠加)

| 阻抗           | 设定值/ $\Omega$          | 辨识结果/ $\Omega$         | 误差(模)/%   |
|--------------|------------------------|------------------------|-----------|
| $Z_A/\Omega$ | $0.027\ 00+j0.030\ 16$ | $0.026\ 94+j0.030\ 21$ | -0.006 6% |
| $Z_B/\Omega$ | $0.028\ 00+j0.029\ 91$ | $0.028\ 07+j0.029\ 94$ | +0.170 2% |
| $Z_C/\Omega$ | $0.029\ 00+j0.030\ 41$ | $0.028\ 99+j0.030\ 33$ | -0.154 1% |
| $Z_N\Omega$  | $0.028\ 00+j0.030\ 16$ | $0.028\ 01+j0.030\ 15$ | -0.001 3% |

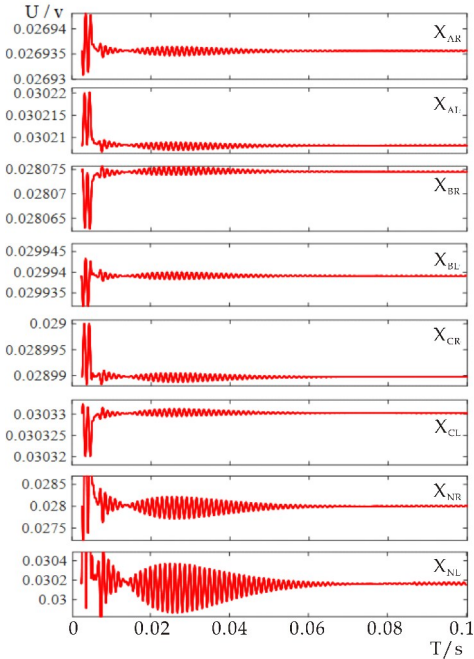


图 8 各相线缆参数辨识结果(单相叠加)

然后,对双相叠加测试电源的方法进行验证. 此时取 A、B 两相叠加相同的测试电源. 验证结果如表 2 所示. 由表 2 可知,线缆参数计算结果与仿真模型设定值基本一致,线缆阻抗模最大误差为 0.155 8%,最小误差为 0.001 3%. 图 9 为各相线缆参数随时间变化的辨识结果(双相叠加). 由图 9 可知,辨识结果随时间趋于稳定.

表 2 线缆参数设定值和计算结果(双相叠加)

| 阻抗           | 设定值/ $\Omega$          | 辨识结果/ $\Omega$         | 误差(模)/%   |
|--------------|------------------------|------------------------|-----------|
| $Z_A/\Omega$ | $0.027\ 00+j0.030\ 16$ | $0.027\ 06+j0.030\ 15$ | +0.080 5% |
| $Z_B/\Omega$ | $0.028\ 00+j0.029\ 91$ | $0.027\ 96+j0.029\ 86$ | -0.155 8% |
| $Z_C/\Omega$ | $0.029\ 00+j0.030\ 41$ | $0.028\ 98+j0.030\ 47$ | +0.070 6% |
| $Z_N/\Omega$ | $0.028\ 00+j0.030\ 16$ | $0.028\ 01+j0.030\ 15$ | -0.001 3% |

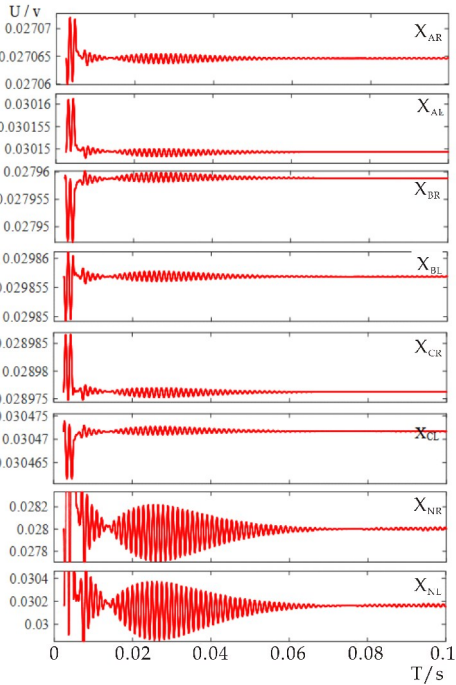


图 9 各相线缆参数辨识结果(双相叠加)

最后,将两次辨识结果进行平均,得到的最终辨识结果见表 3 所示.

表 3 线缆参数辨识结果(平均值)

| 阻抗/ $\Omega$ | 设定值/ $\Omega$          | 平均值/ $\Omega$          |
|--------------|------------------------|------------------------|
| $Z_A$        | $0.027\ 00+j0.030\ 16$ | $0.027\ 00+j0.030\ 18$ |
| $Z_B$        | $0.028\ 00+j0.029\ 91$ | $0.028\ 02+j0.029\ 90$ |
| $Z_C$        | $0.029\ 00+j0.030\ 41$ | $0.028\ 99+j0.030\ 40$ |
| $Z_N$        | $0.028\ 00+j0.030\ 16$ | $0.028\ 01+j0.030\ 15$ |

3.2 DVR 动态电压补偿验证

基于线缆参数的在线辨识结果,完成 DVR 装置的动态压降补偿验证. 改变 DVR 工作模式,此时不再产生测试电压. 连接航空负载,设定 1s 时断路器闭合,负载开始工作.

首先对未启动 DVR 的情况进行仿真验证分析. 在 DVR 没有工作的情况下,负载装置侧(即飞机插头端口处)的各相输出电压在负载正式工作前后如图 10(a)所示. 可以看出 1s 前负载装置侧三相电压均为 115 V 左右,而当 1s 后负载装置开始工作,此时电能经过远距离的中频传输线缆后其负载装置侧电压迅速跌落. 由于各相阻抗参数的细微区别,此时各相电压有效值跌落至 105.97 V、105.86 V、105.64 V,如图 10(b)所示,跌落幅值超出国军标的相关要求. 因此,需要对负载端口电压进行压降补偿.

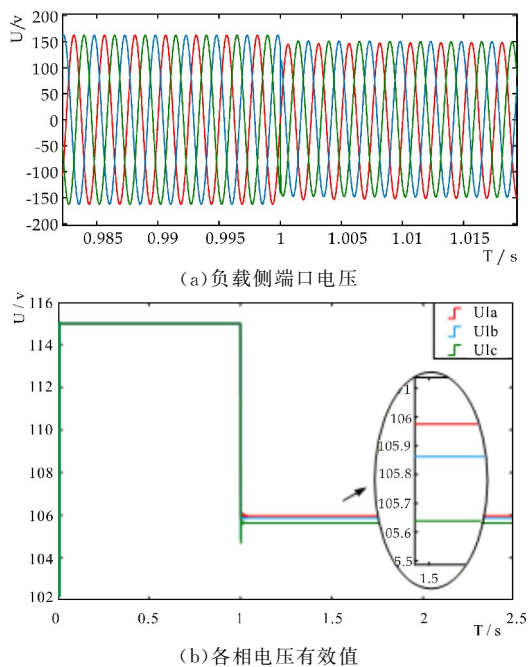


图 10 DVR 未工作时负载端口电压

接着对启动 DVR 装置后的情况进行仿真验证分析. 在 DVR 工作的情况下, 负载装置侧(即飞机插头端口处)的各相输出电压在负载正式工作前后如图 11 所示. 可以看出 1 s 前负载装置侧三相电压均为 115 V 左右, 而当 1 s 后负载装置开始工作, 电压跌落的同时 DVR 开始对各相进行独立电压补偿. 在经历约 0.02 s 左右的时间后, DVR 开始进行稳定补偿, 负载端口电压稳定维持在 115 V 左右, 达到国军标供电标准要求.

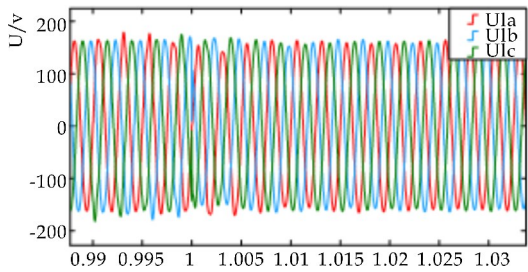


图 11 DVR 工作前后负载端口电压变化

图 12 为补偿变压器的原边电压示意图, 具体变比见前文. 当 1 s 后负载开始工作, 此时 DVR 同时展开降压补偿工作. 通过本文提出的基于线缆参数辨识的控制策略, 逆变装置在补偿变压器原边产生所需的电压. 通过原边电压在副边感压出的补偿电压, 实现主电路电压的叠加补偿.

负载端口电压的补偿效果对比如图 13 所示, 具体补偿过程压降变化详见图 11. 在 DVR 开始降压补偿工作后, 约 0.5 s 后完成补偿电压的输出调整工作, 负载侧电压有效值恢复至 115 V 左右. 通过 DVR 是否工作的电压输出有效值对比可看出本文所提出的整体方案达到了良好的压降补偿效果.

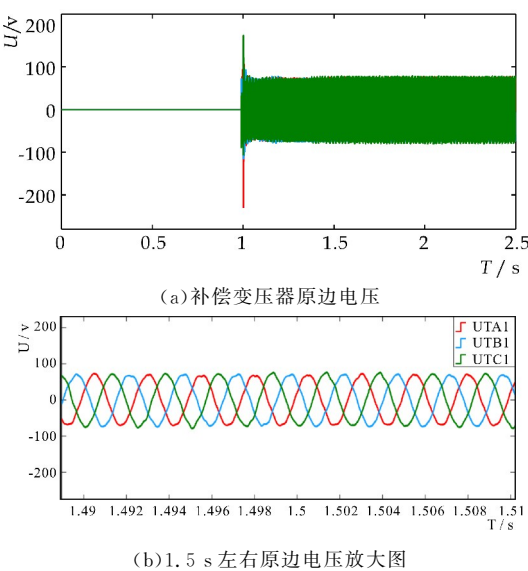


图 12 补偿变压器电压示意图

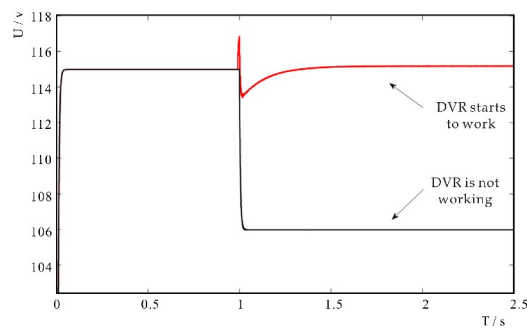


图 13 DVR 补偿效果对比图(RMS)

4 结论

本文对 400 Hz 飞机地面供电系统现状展开研究, 通过对当前所提出的 DVR 控制方案进行分析, 结合实际工程应用发现了其存在的信号干扰与传输延迟等问题, 并因此提出了基于线缆参数在线辨识的中频 DVR 控制策略解决方案. 该控制策略通过本文提出的一种线缆参数在线辨识方法, 可利用负载器在线测试获得各相的阻抗参数. 基于辨识结果, 利用 DVR 输出侧的实时电流数据, 通过运算间接获取各相所需的实时电压补偿量, 从而控制 DVR 完成对各相的动态压降补偿. 该方案解决了直接检测带来的远距离传输信号的干扰与延迟问题, 并具有较高的精度和可靠性, 适用于在军用机场复杂的电磁环境下使用.

参考文献

[1] 张卓然, 于立, 李进才, 等. 飞机电气化背景下的先进航空电机系统[J]. 南京航空航天大学学报, 2017, 49(5): 622-634.

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0154-07

# 基于改进的 ResNet 网络的中餐图像识别方法

王海燕, 张 渺, 刘虎林, 陈 晓

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**食品图像识别是计算机视觉、数据挖掘以及食品科学与技术等领域的研究热点. 基于卷积神经网络(CNN)方法的中餐食品图像识别技术在直接提取图像的视觉特征时, 由于食品图像类间差异小、类内差异大等属性, 而导致识别率不高. 为此对 CNN 进行优化设计提出一种适用于中餐食品图像识别的 FoodResNet18 模型, 该模型融合非对称卷积增强局部骨架信息学习, 同时嵌入深浅层共用的注意力模块, 解决整张图像信息的无差别化特征提取, 从局部到全局提升了特征提取的效率. 选用本领域典型的 VIREO Food-172 中餐基准数据集进行多次实验, 结果验证了 FoodResNet18 模型的有效性, 在平衡识别精度与模型占用空间关系的基础上, 基于动态变化的固定步长学习率衰减策略加快了模型收敛速度, 按照图像识别性能的 top1、top5 方式获得识别率, 最终使食品图像识别精度达到 85.26% 和 96.21%, 且比流行的 ResNet101、ResNet-18、ResNet-34 模型方法提升 10.06%、9.89%、16.33%, 进一步表明本文的食品图像识别方法在中小规模的食品图像识别系统将具有较好的应用前景.

**关键词:**CNN; 增强块; 注意残差模块; 食品分类

**中图分类号:**TP391.41      **文献标志码:**A

## Chinese food image recognition method based on improved ResNet

WANG Hai-yan, ZHANG Miao, LIU Hu-lin, CHEN Xiao

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Food image recognition is a research hotspot in the fields of computer vision, data mining, and food science and technology. When the Chinese food image recognition technology based on the convolutional neural network (CNN) method directly extracts the visual features of the image, the recognition rate is not high due to the small differences between the food images and the large differences within the categories. For this reason, this article optimizes the design of CNN and proposes a FoodResNet18 model suitable for Chinese food image recognition. This model integrates asymmetric convolution to enhance local skeleton information learning, and at the same time embeds the attention module shared by the deep and shallow layers to solve the problem of the entire image information. Differentiated feature extraction improves the efficiency of feature extraction from local to global. The typical VIREO Food-172 Chinese food benchmark data set in this field is selected for multiple experiments, and the results verified the effectiveness of the FoodResNet18 model. On the basis of balancing the recognition accuracy and the model occupation space, the learning rate attenuation

\* 收稿日期:2021-10-28

基金项目:国家自然科学基金项目(62031021)

作者简介:王海燕(1965—),男,山东单县人,教授、博士生导师,研究方向:复杂环境智能感知、人工智能技术



strategy based on dynamic changes is accelerated by a fixed step size. In order to achieve the model convergence speed, the recognition rate is obtained according to the top1 and top5 methods of image recognition performance, and finally the food image recognition accuracy reaches 85.26% and 96.21%, which is 10.06%, 9.89% and 16.33% higher than the popular ResNet101, ResNet-18, and ResNet-34 model methods. It is further shown that the food image recognition method designed in this paper will have a good application prospect in small and medium-sized food image recognition systems.

**Key words:** CNN; enhanced block; attention-residual module; food classification

0 引言

食品图像识别是计算机视觉<sup>[1]</sup>、数据挖掘<sup>[2]</sup>以及食品科学与技术等<sup>[3]</sup>领域的研究热点方向之一,在食品自动化检测、食品管理、食品安全、个性化医疗健康<sup>[4]</sup>以及智能家居中有着广泛的应用<sup>[5]</sup>。

传统的食品图像识别技术使用基于统计学的方法如 HOG、SIFT 等计算食品图像特征,将提取到的特征输入分类器实现图像识别任务. Lukas Bossard 等<sup>[6]</sup>提出用随机森林的方法同时提取所有类别中的局部视觉特征,解决了对菜肴图像的自动识别. 这种基于统计学方法获取的特征本质上是人为设定的,对特定数据规模不大的识别任务有效,但整体泛化能力较差,在实际应用中受限。

深度学习方法与传统方法相比,能通过深层的网络结构提取更精确的特征. 随着计算机视觉的发展,迁移学习被广泛应用于食物图像识别领域. 例如,Keiji Yanai 等<sup>[7]</sup>从深度卷积神经网络(DCNN)提取深层特征在 ImageNet 上进行训练,并在食物图像上进行微调,最终在 UEC-FOOD100 和 UEC-FOOD256 数据集上获得 78.77% 和 67.57% 的准确率. M. Islam 等<sup>[8]</sup>开发并训练了一个 CNN 模型,对 Food-11 数据集中的食物进行识别,在训练 100 轮后准确率达到 74.70%. 然而,由于食品图像的多样性导致以上模型的识别精度较低,且泛化性有限. 为了进一步提升识别精度,Raza Yunus 等<sup>[9]</sup>使用 VGG-16、VGG-19、ResNet、Inception V3 和 Inception V4 的预训练模型针对西餐图像在 Food-101 数据集上进行食品图像识别,结果表明 Inception V3 和 Inception V4 在基于迁移学习的西餐图像识别任务中有较好的表现,识别精度提升至 80% 和 79.22%. 除此之外,研究人员根据不同数据集的特点,有针对性地解决食品图像识别任务<sup>[10,11]</sup>. 例如,Al-Selwi Metwalli 等<sup>[10]</sup>和廖恩红等<sup>[11]</sup>针对中餐图像类间相似度大等特点,分别提出了一种基于密集连接结构的食品图像识别模型 DenseFood 和基于 caffe 框架的 China Food-CNN 模型. 前者结合 Softmax 损失和中心损失,以最小

化同一类别内的差异,最大化不同类别之间的差异,最终在 VIREO Food-172 数据集上准确率达 81.23%,后者利用最大类间损失函数,在 ChinaFood482 数据集上对中餐图像识别,解决了食品图片类间相似度大所导致的识别误差,识别精度比 ResNet 模型提升 3.6%。

尽管随着网络模型的改进,食品图像识别技术逐步提升,但由于卷积在提取图像特征时会丢失细节信息,且中餐食品图像具有类间差异小、类内差异大等属性,从而导致识别率仍不理想. 针对以上问题,为了进一步提升中餐图像识别精度,本文对 CNN 方法进行了优化设计提出了一种适用于食品图像识别的 FoodResNet18 模型,基于固定步长衰减策略的特性加快了模型收敛速度;融合非对称卷积增强卷积骨架信息的学习,引入深-浅层共用的注意力模块,既注重局部细节特征又关注全局特征,期望提升食品图像识别性能。

1 基于 CNN 的食品图像识别

1.1 CNN 基本原理

卷积神经网络(CNN)是深度学习的代表算法之一,在图像识别等众多领域表现出先进性. 其网络结构如图 1 所示,主要分为五个层级结构,分别是输入层、卷积层、池化层、全连接层和输出层。

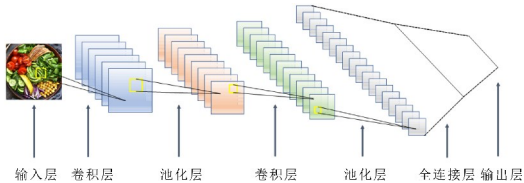


图 1 CNN 的层级结构

通常在卷积操作之后引入激活函数,使网络结构具备良好的非线性表达能力. 常用的激活函数有 Sigmoid 函数、Tanh 函数和 ReLU 函数,为了避免梯度爆炸和梯度消失问题,本文使用 ReLU 函数,其数学表达如式(1)所示:

$$f(x) = \max(0, x) \tag{1}$$

卷积层的输出  $F(x)$  可以表示为:

$$F(x) = \sum_i^N f(\text{conv}(w_i x + b)) \quad (2)$$

式(2)中:输入为  $x$ ,  $N$  表示卷积核个数,  $w_i$  表示卷积核,  $b$  表示偏置值,  $f$  为激活函数。

池化层在提高模型泛化能力的同时保持特征不变性,使提取到的特征值能泛化到更普遍的数据中。本文方法使用了最大值池化函数。

经过若干卷积层和池化层输出的特征图在全连接层的处理后,输出识别结果。需要强调的是,在 CNN 向后传播调整参数的过程中,通过最小化损失函数来使预测值和真实值逼近,本文使用的交叉熵损失函数(3)。

$$L = -[y \log \hat{y} + (1 - y) \log(1 - \hat{y})] \quad (3)$$

## 1.2 CNN 的优化设计

学者们不断对神经网络的模型结构进行优化,希望在特定的学习任务下使用更少的参数取得更优的效果,主要做法是对卷积神经网络模型与多种方法结合来提升性能。本文结合食品图像识别技术需求,基于三种方法对 CNN 模型优化。

### 1.2.1 融合非对称卷积的 AC 块

文献[12]通过实验论证了一个  $n \times n$  的卷积核中骨架位置上的权重比边角的权重更重要,并且加强骨架学习的方法总是能增强整个网络结构的学习效果。融合非对称卷积的 AC 块由三个平行层组成,分别使用  $d \times d$ 、 $1 \times d$  和  $d \times 1$  的卷积核来滑动提取特征,并在三个分支的卷积后进行 Batch Normalization 操作得到每各分支的输出,将各层输出相加以丰富特征空间。其中  $1 \times d$  和  $d \times 1$  这样的非方形核,称为非对称卷积层。通过将每个 AC 块中的非对称核添加到正方形核的相应位置来增强卷积核的骨架信息。由卷积的可加性推导公式(4):如果  $p$  个大小兼容的 2D 核  $K_p$  在同一输入  $C$  上以相同的步长操作,并产生相同分辨率的输出,假设这些输出相加的结果为  $A$ ,那么可以将相应位置上的核相加,得到一个可以产生相同输出  $A$  的等价核  $K$ 。

$$A = C * K_1 + C * K_2 + \dots + C * K_p = C * (K_1 \oplus K_2 \oplus \dots \oplus K_p) = C * K \quad (4)$$

### 1.2.2 基于食品图像识别性能提升的注意力模块

CNN 的核心是卷积操作,它能在局部感受野内融合空间和通道信息来构造特征。骨架增强的卷积核能提升局部的特征提取效果,但对全局信息没有进行更智能的特征选择。通过大量的文献显示,目前注意力机制广泛的用在 CNN 模型中来强调更深层、更丰富的特征[13]。因此本文引入一个深浅层共用的注意力模块以通过通道之间的相互依赖关系来自适应地重新校准全局通道特征响应,激

发食品图像中更重要的图像特征,提升识别性能。

图 2 描述了注意力模块的结构。对于任意层的特征图  $M$  输入注意力模块,将得到一个经过注意力机制选择的输出  $U$ ,特征  $U$  由三个步骤得到,首先通过压缩操作,在每层通道的空间维度上做全局平均池化,得到全局信息  $R$ 。第二步是激励操作,即使用 ReLU 函数和 Sigmoid 函数对  $R$  进行两次激励,学习通道之间的非线性依赖关系,激励有价值的特征,抑制不重要的特征。最后将学习到的权重作用于输入  $M$  得到重新校准后的特征图  $U$ 。且特征图  $U$  可以直接馈送到网络的下一层。

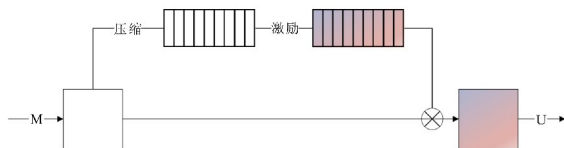


图 2 注意力模块结构

### 1.2.3 提升学习效果的残差结构设计

CNN 中的非线性转换使数据映射到高维空间以便更好的完成识别任务。但随着网络层数的增加,数据被映射到更加离散的空间,难以实现线性转换,出现退化现象[14]。残差结构如图 3 所示,它是 ResNet 网络的核心,可以很好的解决上述问题,使网络中线性转换和非线性转换达到平衡,同时防止梯度消失,加强信息的传递和特征复用。

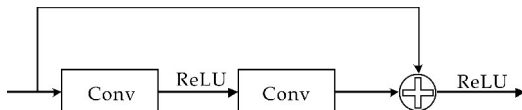


图 3 残差结构

由于 ResNet101 网络层数多,占用空间大,因此选择网络层数较少的 ResNet-18 网络进行优化,在网络中融合非对称卷积的 AC 块、嵌入注意力模块优化网络,提出了适用于食品图像识别的 FoodResNet18 模型。

## 2 FoodResNet18 模型结构

中餐图像类间差异小、类内差异大等特点决定了其识别过程中细节特征的重要性,为解决由该特点导致的识别精度难以提升的问题,本文提出一种能增强细节特征的中餐食品图像识别模型 FoodResNet18。FoodResNet18 模型根据中餐图像的特点,旨在从局部到全局增强提取特征能力,由深浅层共用的注意力模块和增强块构成。深浅层共用的注意力模块通过学习中餐图像不同通道的权重提升特征提取效果,由浅至深地嵌入网络,实现最大化增强全局特征;增强块用来提升对中餐图像局部细节的特征提取能力,它融合非对称卷积构造





时,注意力模块趋于专业化,并以特定于类的方式响应不同的输入. FoodResNet18 将上述注意力模块和增强块 4 次交替连接,使网络的深浅层都嵌入注意力模块,在激励有价值的特征,提升学习效果的同时,降低 CNN 的退化现象.

3 食品图像数据预处理

3.1 食品图像数据集

VIREO Food-172 数据集<sup>[15]</sup>是目前食品识别研究领域公认度较高的中餐基准数据集,如图 9 所示,包含食品类别和成分标签,有来自 172 个类别的 110 241 张食物图片,涵盖了 8 大类食物,其中肉类菜品最多,并根据 353 种食材手工标注.



图 9 VIREO Food-172 中食品图像示例

3.2 食品图像预处理

由于原始数据集的单张样本平均占用存储空间约 45 kb,在输入模型前须将图片尺寸压缩为 256×256,然后采用随机遮挡、裁剪、旋转和随机亮度、对比度、饱和度等增强数据集,使模型训练和测试时能匹配复杂的图像,避免过拟合. 图 10 给出图像预处理后的示例.

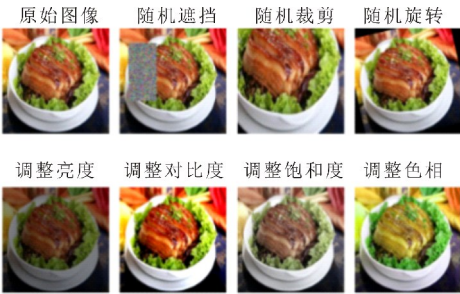


图 10 图像预处理示例

在数据集划分上采用简单交叉验证的方法,对经过预处理的数据集首先随机将每一类别的图像分为两部分,其中 85% 作为训练集,15% 作为测试集,然后通过调整网络参数训练模型.

4 食品图像数据分析

4.1 模型训练

本文使用 PyTorch 作为深度学习框架,处理

器为 Intel(R) Core(TM) i7-9700K @ 3.60 GHz, 内存为 32 GB, 显卡为 NVIDIA GeForce RTX 3070,显存为 8 GB.

在对 FoodResNet18 训练时,选择随机梯度下降(SGD)优化模型中需要被更新的可学习参数,初始学习率为 0.2,动量值为 0.9,这样即使偏导数为 0 时,参数仍会得到较大的更新,同时加入 L2 正则化避免过拟合,经过多次实验选择权重衰减系数为 1e-4.

梯度下降算法需要指定一个学习率作为权重更新步长的控制因子,本文模型基于动态变化的固定步长衰减策略在训练初期保持 0.2 的学习率,使网络迅速收敛,训练过程中按照式(14)间隔 5 次动态更新学习率,使模型随着轮次的增加收敛到最优解.

$$\eta = \gamma \times \eta_i \tag{14}$$

式(14)中: $\eta$  表示更新后学习率, $\eta_i$  表示当前学习率, $\gamma$  为学习率衰减的乘法因子,经过多次实验, $\gamma$  值设置为 0.8.

训练数据总量约 9.4 万,每次随机选择 32 个样本作为输入,即 mini-batch 的大小是 32,通常在 imagenet 上的训练轮次为 90<sup>[14]</sup>,由于数据均匀分布,不存在长尾效应,因此该网络的训练轮次为 150,可以使模型收敛到最佳.

图 11 显示了 FoodResNet18 在训练过程中,随着训练轮数的增加,网络精度和收敛过程的变化情况. 可以很明显的看出,在前 40 轮训练过程中,训练准确率和测试准确率提升迅速,之后训练准确率趋于 100%,而测试准确率也基本稳定在 85.26% 以上;损失函数在前 60 次下降较快,之后缓慢下降,直至 120 次时损失值趋于 0;根据训练准确率、测试准确率和交叉熵值变化,可以看出本文模型是有效的.

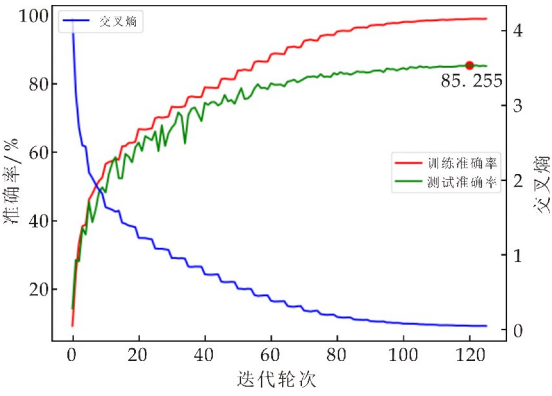


图 11 FoodResNet18 模型训练结果

4.2 对比性分析

表 1 选择了目前常用的 Arch-D<sup>[15]</sup>、DenseFood<sup>[9]</sup>、ResNet101、ResNet-18、ResNet-34 和本文



方法优化的 FoodResNet18、FoodResNet34 在识别精度、模型占用空间的对比。

表 1 基于 VIREO Food-172 数据集的食品分类网络模型精度对比

| Method                   | Top-1/% | Top-5/% | Size/MB |
|--------------------------|---------|---------|---------|
| Arch-D <sup>[15]</sup>   | 82.06   | 95.88   | \       |
| DenseFood <sup>[9]</sup> | 81.23   | 95.44   | \       |
| ResNet101                | 75.2    | 91.2    | 136     |
| ResNet-18                | 75.37   | 91.89   | 43      |
| ResNet-34                | 68.93   | 89.81   | 81.6    |
| FoodResNet18             | 85.26   | 96.21   | 71.1    |
| FoodResNet34             | 86.35   | 96.81   | 138     |

由表 1 可以看出,在 VIREO Food-172 数据集上,本文模型在识别精度上均优于现有 CNN 中餐图像识别网络。对比 FoodResNet18 模型和 FoodResNet34 模型,虽然 FoodResNet34 较 FoodResNet18 的 top-1 和 top-5 精度更高,但相差仅不到 1%,占用空间却多出近一倍。综合分析,FoodResNet18 模型平衡了识别精度和资源消耗,识别精度比 ResNet-18 提升 9.89%,且比 ResNet101、ResNet-34 分别提升 10.06%、16.33%。实验结果验证了本文模型的有效性,相比其他网络,本文提出的改进方案能够有针对性的解决中餐图像由于细节丢失和类间差异小、类内差异大等属性所导致的识别率不高的问题,使用增强块和深浅层共用的注意力模块分别提升中餐图像局部和全局的特征提取能力,使中餐图像识别在占用空间不大的同时错误率下降 5.12%,由此看出本文方法在边缘设备上具有较好的应用前景。

4.3 消融实验

为了验证 FoodResNet18 模型各个模块的有效性,对基于 ResNet-18 网络仅使用增强块改进的模型(ResNet18+E)和基于 ResNet-18 网络仅使用注意力模块改进的模型(ResNet18+A)分别实验,实验结果如表 2 所示。

表 2 消融实验对比

| Method       | Top-1/% | Top-5/% | 参数量/M |
|--------------|---------|---------|-------|
| ResNet-18    | 75.37   | 91.89   | 11.26 |
| ResNet18+E   | 84.07   | 95.27   | 18.6  |
| ResNet18+A   | 83.2    | 95.14   | 14.79 |
| FoodResNet18 | 85.26   | 96.21   | 19.34 |

从表 2 可以看出,增强块和注意力模块都能有效提升网络的识别性能,识别精度相比 ResNet-18 分别提升 8.7%和 7.83%,增强块和注意力模块都增加了网络的参数量,FoodResNet18 模型有效融合以上两个模块使得参数量比 ResNet-18+E 仅增加 3.9%,且 Top-1 识别进度进一步提升到 85.26%,Top-5 精度达 96.21%。

5 结论

为了提升食品图像识别性能,本文对 CNN 方法进行了优化设计,提出了一种适用于中餐图像识别的 FoodResNet18 模型,模型使用深-浅层共用的注意力模块最大化增强全局特征,使用增强块在降低退化现象的同时实现局部特征增强。最后,经过实验验证了模型的有效性,在保证识别性能不降低的同时,FoodResNet18 模型比层数更多的 ResNet101、FoodResNet34 模型资源消耗节省了 47.7%和 48.5%,表明本文提出的 FoodResNet18 模型在中小规模的食品图像识别系统中有较好的应用前景。

参考文献

[1] Min W, Jiang S, Liu L, et al. A survey on food computing [J]. ACM Computing Surveys (CSUR), 2019, 52(5): 1-36.

[2] Ao S, Ling C X. Adapting new categories for food recognition with deep representation[C]//2015 IEEE International Conference on Data Mining Workshop (ICDMW). Washington: IEEE Computer Society, 2015: 196-1 203.

[3] Jiang S, Min W, Liu L, et al. Multi-scale multi-view deep feature aggregation for food recognition[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2019, 29: 265-276.

[4] Nag N, Pandey V, Jain R. Health multimedia: Lifestyle recommendations based on diverse observations[C]//Proceedings of the 2017 ACM on International Conference on Multimedia Retrieval. New York: Association for Computing Machinery, 2017: 99-106.

[5] 罗正东. 大规模食品图像数据集构建及识别方法研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院人工智能学院), 2020.

[6] Bossard L, Guillaumin M, Van Gool L. Food-101-mining discriminative components with random forests[C]//European Conference on Computer Vision. Cham: Springer, 2014: 446-461.

[7] Yanai K, Kawano Y. Food image recognition using deep convolutional network with pretraining and fine-tuning [C]//2015 IEEE International Conference on Multimedia & Expo Workshops (ICMEW). Torino: IEEE Computer Society, 2015: 1-6.

[8] Islam M T, Siddique B M N K, Rahman S, et al. Food image classification with convolutional neural network[C]//2018 International Conference on Intelligent Informatics and Biomedical Sciences (ICIIBMS). Bangkok: IEEE, 2018: 257-262.

[9] Yunus R, Arif O, Afzal H, et al. A framework to estimate the nutritional value of food in real time using deep learning techniques[J]. IEEE Access, 2018, 7: 2 643-2 652.

[10] Metwalli A S, Shen W, Wu C Q. Food image recognition based on densely connected convolutional neural networks[C]//2020 International Conference on Artificial Intelligence in Information and Communication (ICAI-IC). Fukuoka; IEEE, 2020; 027-032.

[11] 廖恩红, 李会芳, 王 华, 等. 基于卷积神经网络的食品图像识别[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019, 51(4): 113-119.

[12] Ding X, Guo Y, Ding G, et al. Acnet: Strengthening the kernel skeletons for powerful cnn via asymmetric convolution blocks[C]//Proceedings of the IEEE/CVF International Conference on Computer Vision. Seoul; IEEE, 2019; 1 911-1 920.

[13] Hu J, Shen L, Sun G. Squeeze-and-excitation networks [C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. San Juan; IEEE, 2018; 7 132-7 141.

[14] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Las Vegas; IEEE, 2016; 770-778.

[15] Chen J, Ngo C W. Deep-based ingredient recognition for cooking recipe retrieval [C]//Proceedings of the 24th ACM International Conference on Multimedia. Amsterdam; IEEE, 2016; 32-41.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 153 页)

[2] 张栋善, 谭 涛. 基于多电机概念下的飞机电气发展方向[J]. 电子测试, 2018(6): 125, 124.

[3] 包鸿飞, 黄 榕. 浅谈电动飞机现状及发展[J]. 中国设备工程, 2020(24): 215-216.

[4] 赵徐成, 刘章龙, 赵 辉, 等. 航空地面电源发电机励磁系统仿真设计与实现[J]. 计算机测量与控制, 2016, 24(4): 178-180.

[5] 曹剑坤. 基于 400Hz 电力系统的飞机外部供电关键技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.

[6] GJB572A-2006, 飞机外部供电特性及一般要求: 中华人民共和国国家军用标准[S].

[7] MH/T 6018-2014, 飞机地面静态电源: 中华人民共和国民用航空行业标准[S].

[8] Uffe Borup, Bo Vork Nielsen, Frede Blaabjerg. Compensation of cable voltage drops and automatic identification of cable parameters in 400 Hz ground power units[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2004, 40(5): 1 281-1 286.

[9] Ali Moghassemi, Sanjeevikumar Padmanaban. Dynamic voltage restorer (DVR): A comprehensive review of topologies, power converters, control methods, and modified configurations[J]. Energies, 2020, 13(16): 4 152-4 186.

[10] 薛广业, 孟祥萍, 纪 秀. 动态电压恢复器控制策略的研究综述[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2020, 21(4): 17-22.

[11] 关虎昌. 动态电压恢复器控制策略研究[J]. 自动化与仪器仪表, 2017(6): 26-27.

[12] 任宝森, 姜雪菲, 李立伟. 基于 RBF\_PID 控制的三相动态电压恢复器[J]. 电气工程学报, 2017, 12(8): 28-33.

[13] 聂晓华, 胡方亮, 万 良, 等. 考虑零序分量的 DVR 智能补偿策略[J]. 实验室研究与探索, 2020, 39(4): 6-10, 41.

[14] 刘海春, 徐立智, 谢少军. 中频动态电压恢复器研究[J]. 电力自动化设备, 2010, 30(3): 53-57, 63.

[15] 周星宏, 曹太强, 郭筱瑛, 等. 飞机地面电源线缆压降的补偿控制策略[J]. 电力电子技术, 2020, 54(10): 103-106, 116.

[16] 克长宾, 李永丽. 动态电压恢复器的电压跌落综合补偿策略研究[J]. 电力系统保护与控制, 2012, 40(17): 94-99.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0161-06

# 基于压缩与激励机制和残差连接的 SRG 古陶瓷器形分类

杨 云, 史雯倩, 宋清漪

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为实现基于器型的古陶瓷入库器型分类并节约计算成本,提高分类精度,提出基于 GoogLeNet 的改进算法 SRG(SE-Res-GoogLeNet).将压缩与激励机制(Squeeze-and-Excitation)和优化后 Inception 块结合,通过对整个输入特征信息进行嵌入压缩,并自适应的重新校准通道方向的特征响应,来加强 CNN 提取图像特征能力.针对改进后网络层数加深导致的网络退化问题,结合残差思想,加入跳跃连接,提高模型感知能力,带来性能优化.最后将 SRG 算法应用于古陶瓷器型分类问题中,实验表明,SRG 算法在自制古陶瓷器型数据集上,Top-5 分类准确率由 91.23%提高至 95.15%.

**关键词:**GoogLeNet; 压缩与激励机制; 残差连接

**中图分类号:**TP183      **文献标志码:**A

## SRG ancient ceramic shape classification based on squeeze-and-excitation and residual connection

YANG Yun, SHI Wen-qian, SONG Qing-yi

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In order to realize the classification of ancient ceramic storage device based on device type, save the calculation cost and improve the classification accuracy, an improved algorithm SRG (SE-Res-GoogLeNet) based on GoogLeNet is proposed. The Squeeze-and-Excitation block and the optimized Inception block are combined to enhance the ability of CNN to extract image features by embedding and compressing the whole input feature information and adaptively recalibrating the feature response of the channel direction. Aiming at the problem of network degradation caused by the deepening of network layer, residual connection is added to improve the model perception ability and bring performance optimization. Finally, SRG algorithm is applied to the classification of ancient ceramics. The experiment shows that the accuracy of Top-5 classification is improved from 91.23 % to 95.15 % by SRG algorithm on the homemade ancient ceramics dataset.

**Key words:** GoogLeNet; squeeze-and-excitation; residual connect

\* 收稿日期:2021-10-19  
基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1520204)  
作者简介:杨 云(1965—),女,山东青岛人,教授,博士,研究方向:智能信息处理、数据挖掘

## 0 引言

古陶瓷器型是判断古陶瓷年代来源的重要特征之一,鉴定专家也通常以器型作为鉴定的重点考量因素,但是各个朝代、窑口所烧制古陶瓷器型的类别之间差别较小,例如瓶、罐、尊等,需要考量多方面因素,才能准确分辨古陶瓷器型类别。

对于古陶瓷器型识别分类,翁政魁等<sup>[1]</sup>通过机器学习手段,提取古陶瓷器形的边缘信息,再利用差分链码<sup>[2]</sup>获取器形结构以及特征。罗宏杰等<sup>[3]</sup>采用多元统计分析方法分析古陶瓷的结构信息,实现器形分类,但实验参数对最终结果影响十分大。Juan Wu 等<sup>[4]</sup>利用曲线拟合方法提取器形的边缘信息,但是准确度不够高。还有其他学者将统计学习方法应用到了器型分类中<sup>[5-7]</sup>。

以上所提均是提取古陶瓷器型的外形特征,像器形高度、器形口径、器形的边缘信息等,但是这类特征比较简单,不能很好的描述古陶瓷的器形特征,对于多种多样的古陶瓷外形结构没有办法全面的描述,并且传统方法学习特征过程中参数调节对分类结果影响较大,而深度学习可以对图像数据进行整体性特征学习,从大量的数据集样本中学习得到更深层次的、更加丰富的数据集特征表示矩阵,对数据的表达更加高效准确,近些年来,深度学习也逐渐成为医学<sup>[8]</sup>、人脸<sup>[9]</sup>、工业<sup>[10]</sup>等图像识别领域中重要的方法之一,应用十分广泛。

因此,为构建基于器型的古陶瓷主要成分-结构-工艺-功能等信息对比展示的特色古陶瓷多元信息管理体系,提出将深度学习图像分类算法应用于古陶瓷文物保护领域,尝试利用卷积神经网络实现古陶瓷器型分类,研究适用于古陶瓷数据集分类的卷积神经网络模型,最终实现基于器形的古陶瓷多元信息管理体系入库按器形自动分类。

## 1 图像分类相关算法

古陶瓷器型分类应用于古陶瓷多元信息管理体系中,选择基础算法要求在节约计算成本的条件下,分类准确率尽可能高,其次网络模型不宜过深, AlexNet<sup>[11]</sup>、NIN<sup>[12]</sup>、ENet<sup>[13]</sup>、GoogLeNet<sup>[14]</sup>、ResNet-18<sup>[15]</sup>网络模型相对简单,并且计算量以及参数利用率高。但是 AlexNet 和 NIN 分类准确率相对较低, ENet、ResNet-18、GoogLeNet 中 GoogLeNet 静态参数分配和相应内存小。结合各网络参数量、分类准确率、参数利用率、内存占用、操作数量、推理时间、功耗等各方面因素,参考实验对比<sup>[16]</sup>,选取 GoogLeNet 算法作为基础分类网络。

### 1.1 GoogLeNet 网络模型

2014 年 Google 公司,打破常规卷积神经网络的堆叠卷积层的结构,提出 22 层的 GoogLeNet<sup>[14]</sup>网络结构,从增加网络的宽度,而不是增加网络深度出发来构建网络模型。利用逐层构建的思想,并在每层嵌入具有高相关性的单元组 Inception 块,块内结构如图 1 所示。

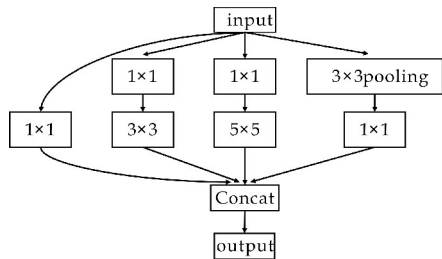


图 1 Inception 结构图

Inception 块内部考虑到网络方便对齐,卷积之后可以得到相同维度的特征,采用  $1 \times 1$ 、 $3 \times 3$  和  $5 \times 5$  大小的卷积核和  $3 \times 3$  池化。块内各通道设置不同大小的感受野,由于块内存在大卷积核,考虑到计算成本,采用  $1 \times 1$  卷积核来进行降维,以输入  $28 \times 28 \times 192$  为例(此处参数量计算忽略偏置值),若第三条支路为  $5 \times 5$  卷积,则所需参数量为  $5 \times 5 \times 192 \times 32 = 153\ 600$ ,而加入  $1 \times 1$  卷积进行降维后,所需参数量为  $1 \times 1 \times 192 \times 16 + 5 \times 5 \times 16 \times 32 = 158\ 72$ ,极大的减少了参数数量,加快了计算速度。最后四条支路进行拼接操作,使不同尺度特征相融合。

### 1.2 压缩与激励

2017 年, Momenta 公司在图像分类大赛上提出了 SENet<sup>[17]</sup>,通过设计压缩与激励机制,来提升网络模型对通道特征的敏感性,其原理如图 2 所示。

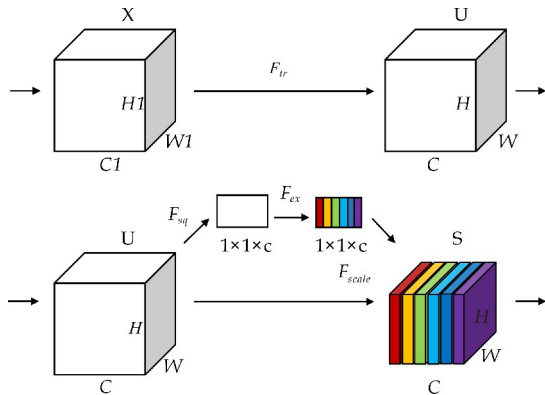


图 2 压缩与激励机制原理图

首先,通过已经给定的映射条件  $F_{tr}$ ,将输入特征  $X$  映射到  $U$ ,其中  $X \in R(H_1 \times W_1 \times C_1)$ ,  $U \in R(H \times W \times C)$ 。然后,将特征  $U$  经过压缩 (Squeeze) 操作  $F_{sq}$  和激励 (Excitation) 操作  $F_{ex}$ ,生成特征图



像每个通道的权重集合,得到输出  $S, S \in R(H \times W \times C)$ . 最后,将输出  $S$  应用于  $U$ ,即  $F_{scale}$  操作,生成 SE 块的输出,其可直接后向反馈给网络的后续层.

考虑到输出特征图中各通道特征数量的关系,由于每个通道的卷积核各自拥有不同的感受野,从而输出不同数据单元的特征信息,数据单元以外的信息未被很好的利用. 因此,加入压缩操作. 过滤器在输出特征中的每个通道上进行操作,利用通道之间的依赖关系,让  $U$  的每个单元更好的利用输入输出信息,利用压缩操作将全局信息进行压缩. 统计信息  $Z \in R_c$  由压缩  $U$  实现,具体计算如式(1)所示.

$$Z_c = F_c(U_c) = \frac{1}{H \times W} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^W u_c(i, j) \quad (1)$$

压缩操作后,特征图中不同位置的特征信息相互融合,用其统计数据来表现整个图像,池化操作使用全局池化,实现最后特征信息统计.

激励操作面向压缩操作所得的特征信息,实现通道信息压缩后的再校准,其中,式(2)中  $\delta$  为激活函数,  $W_1 \in R^{\frac{c}{r} \times c}$ ,  $W_2 \in R^{c \times \frac{c}{r}}$ , 并使用两个全连接层降低模型复杂性,提高泛化能力. SE 块的最终输出使用激活  $S$  重新缩放  $U$  得到,如式(3)所示.

$$s = F_{ex}(z, W) = \sigma(g(z, W)) = \sigma(W_2 \delta(W_1 z)) \quad (2)$$

$$F_{scale}(u_c, s_c) = s_c u_c \quad (3)$$

### 1.3 残差结构

2015 年图像分类大赛中,何凯明提出 ResNet 网络结构,利用残差结构,减轻了由于网络层数加深和权重矩阵退化导致的网络退化问题. 在残差结构中,使用非线性变化函数来描述一个网络的输入输出,图 3 为残差结构原理图,其中  $F(x)$  中包括卷积、激活等操作.

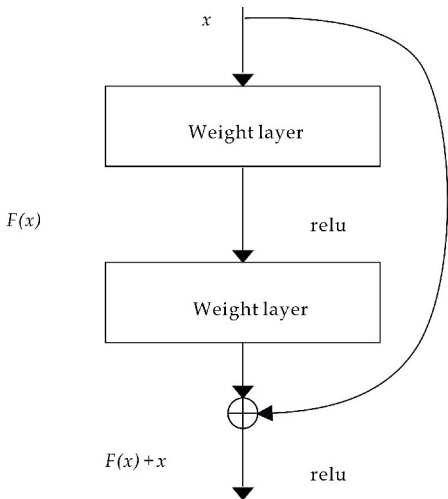


图 3 残差结构原理图

## 2 SE-Res-GoogLeNet 算法结构

### 2.1 SE-Inception 结构

图 4 为加入压缩与激励机制后的网络结构. 将其称为 SE-Inception 块,和原有 Inception 块相比,从两方面对其进行改进:

第一部分为 Inception 块内结构调整,在新的 Inception 块中,原 Inception 块内第三条支路中,第一层  $1 \times 1$  降维卷积保持不变,第二层  $5 \times 5$  大卷积核,将其替换为  $3 \times 3$  卷积核<sup>[18]</sup>,以此简化计算. 池化部分采用最大池化方式,网络宽度得以增加,优化后 Inception 块内网络结构,当输入图像尺度变化时,训练网络计算复杂度降低,在提取特征的同时,节约计算成本.

第二部分加入压缩与激励机制,在上述调整 Inception 块内结构后加入压缩与激励机制,提取更深层古陶瓷图像特征,具体结构为全局池化后面连接两个全连接层:第一个全连接层为  $1 \times 1 \times c/r$ ,使用激活函数为 Relu 函数,此处  $r$  值取 16 时网络模型训练效果最好, $r$  取值对模型训练结果的影响分析见后续实验部分;第二个全连接层为  $1 \times 1 \times c$ ,使用激活函数为 Sigmoid 函数.

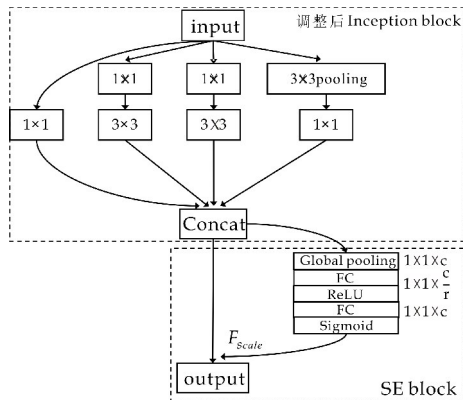


图 4 SE-Inception 结构图

### 2.2 SE-Res-Inception 结构

在 Inception 块后加入压缩与激励机制能够提取更深层次特征信息,但是加入挤压与激励机制,即加入 SE block 后,得到的 SE-Inception 块相较调整后 Inception block 网络层数有所增加. 网络层数增加带来的问题就是信息损失和梯度损失加大,而残差思想却可以很好地缓解这些问题. 因此,提出在各 SE-Inception 块间添加跳线,在性能相同的前提下,添加层间的旁路,将 SE-Inception 上一层特征信息和本层特征输出进行线性叠加,减轻训练深度神经网络时权重矩阵的退化,具体连接方式如图 5 所示. 另外,在各层进行残差连接时,可以根据实际各层输入输出图像大小,添加不同数量的  $1 \times$

1 卷积核对输入输出特征图进行调整.

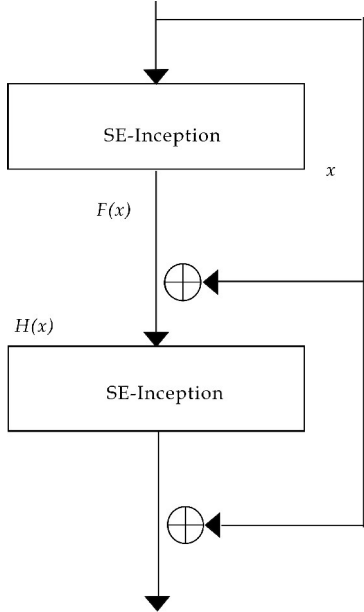


图 5 SE-Res-Inception 结构图

2.3 SE-Res-GoogLeNet 网络结构

最终改进后的 SRG (SE-Res-GoogLeNet) 网络结构如图 6 所示,网络结构在 GoogLeNet 的基

础上对其 Inception 块内结构进行调整,另外,在 Inception 块后加入压缩与激励机制,提取更高层次特征信息,用 SE-Inception 块,替换掉原本网络中部分 Inception 块.其次,为更大程度上减弱网络退化,参考残差思想,在 SE-Inception 块和 Inception 块间增加残差连接.

图 6 第一部分为网络初始输入 Input block,保持原网络结构不变,7×7 卷积层提取输入图像整体特征图,池化层简化参数矩阵的尺寸,后接 1×1 和 3×3 卷积核,在池化层和 3×3 卷积核后接归一化层,统一输入数据分布性.

第二部分为调整 Inception 块内结构后并加入残差连接的 Res-Inception block,在调整后 Inception 块间增加残差连接,实现特征线性叠加,增强模型特征提取能力.

第三部分为 SE-Res-Inception block,以加入压缩与激励机制后的 SE-Inception 块为基础,并加入残差连接,提取深层特征,减轻权重矩阵的退化问题.

第四部分为输出部分 Output block,保持原网络不变.分别为平均池化层,后接 7×7 全连接层,最后为 SoftMax 层.

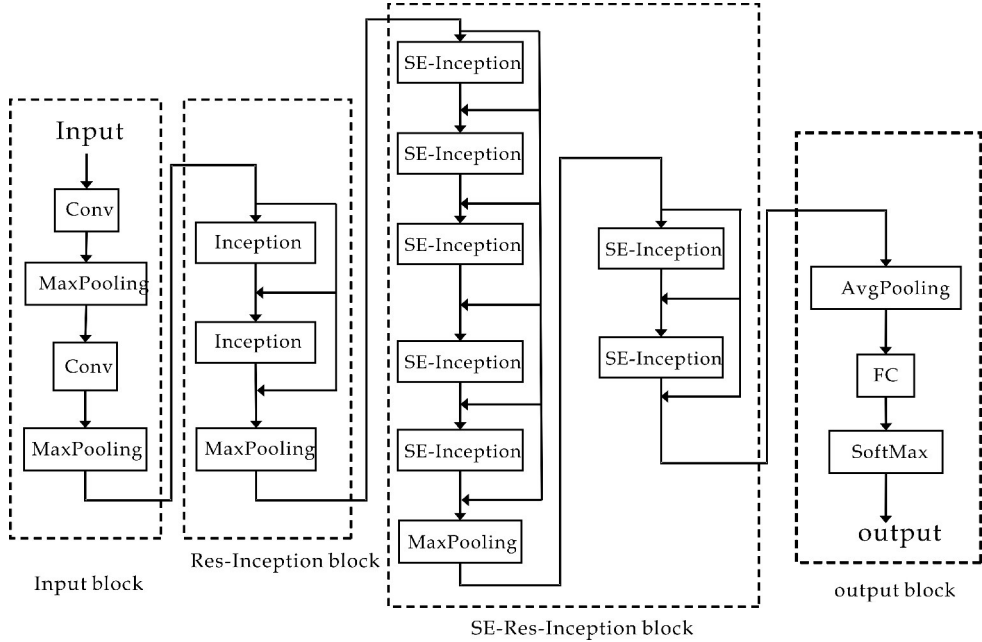


图 6 SE-Res-GoogLeNet 网络结构图

3 古陶瓷特征图像数据集建立

3.1 数据来源

古陶瓷特征图像实验数据集为自制数据集,考虑到文物信息缺失等其他情况,古陶瓷文物图像数据集数量较少,为了提高模型泛化能力和模型训练效果,测试数据集以及实验数据集来源若仅包含数据库中存储的古陶瓷文物图像样本,在进行网络训练的时候

模型很可能很快就会出现过拟合的情况.因此,采用数据增强操作扩充已有古陶瓷图像数据集.

3.2 数据集设定和标签

实验使用自制古陶瓷器型图像数据集,提取该数据集中古陶瓷器型生活类的器型图片,包含瓶、碗、盘、壶、罐、盆、杯、炉、洗、尊十类古陶瓷器型 JPG 格式图像.原始数据集包含杯、罐、壶、炉、盘、盆、瓶、碗、洗、尊各 353、332、422、251、450、297、

391、415、262、250 张,总计 3 423 张,对该原始数据集进行扩充。

采用数据增强扩充数据集,包括翻转、旋转、随机颜色、对比度增强、亮度增强、颜色增强、椒盐噪声、高斯模糊共计八种处理方法,为保证数据集各类样本数量均衡,对各类随机选取数据增强操作中的 6、6、5、8、5、7、5、5、8、8 种处理方法对十类原始数据集进行处理,去除扩充数据集过程中出现损坏的图片数量,得到包含总图像数 20 623 张的古陶瓷器形数据集。按照 6 : 1 比例划分训练集和测试集图像,其中训练集包括古陶瓷图像 17 678 张,测试集 2 945 张,样本数量统计如表 1 所示。

表 1 古陶瓷数据集各类样本数量统计

| 类别 | 标签 | 训练样本数 | 测试样本数 | 总计    |
|----|----|-------|-------|-------|
| 杯  | 0  | 1 812 | 302   | 2 114 |
| 罐  | 1  | 1 707 | 284   | 1 991 |
| 壶  | 2  | 1 807 | 301   | 2 108 |
| 炉  | 3  | 1 719 | 286   | 2 005 |
| 盘  | 4  | 1 914 | 319   | 2 233 |
| 盆  | 5  | 1 780 | 296   | 2 076 |
| 瓶  | 6  | 1 674 | 279   | 1 953 |
| 碗  | 7  | 1 777 | 296   | 2 073 |
| 洗  | 8  | 1 784 | 297   | 2 081 |
| 尊  | 9  | 1 713 | 285   | 1 998 |

4 实验分析

4.1 超参数调节

在调整训练深度神经网络时,学习速率是十分重要的超参数。使用周期性学习率而不是固定值的学习率训练网络,可以提高分类精度和网络收敛速度。经过实验调参,本次实验使用的超参数如下:

参数空间中存在的大多是鞍点或者表现较差的极小值点,前者会严重影响模型的学习效率,后者会使得模型的最终表现变差<sup>[19]</sup>。因此,本次实验中使用循环学习率(Cyclical Learning Rates)<sup>[20]</sup>中 triangular2 方法,使学习率在合理的边值之间周期性地变化。初始学习率设置为 0.008,最大学习率设置为 0.01,使用循环学习率之后,学习率变化曲线如图 7 所示。

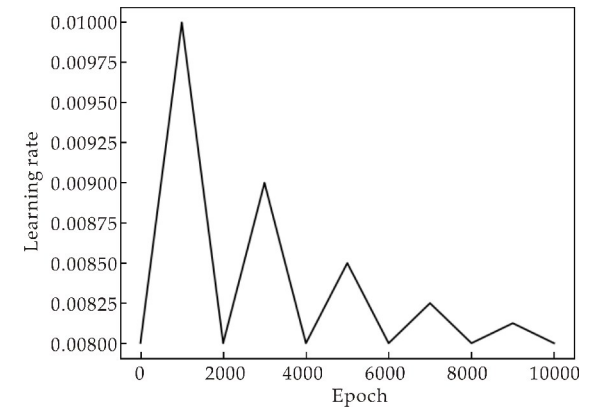


图 7 循环学习率变化曲线图

4.2 训练测试过程和结果

实验使用 TF\_Slim 深度学习框架,数据预处理使用批量归一化处理数据集图片,生成 train. tfrecords 和 val. tfrecords 数据格式文件,进行网络训练,并测试最终结果。

SRG 算法从调整 Inception 块内结构、加入压缩与激励机制、加入残差连接三方面进行改进。GoogLeNet 原网络结构为重复的 Inception 块的组合,因此实验对比各类型 Inception 块的参数量(params)以及计算量(ops),便可以得出最终改进后的 SRG 网络 and 原 GoogLeNet 网络的参数量和计算量变化情况。

将输入分别为  $28 \times 28 \times 192$  和  $28 \times 28 \times 256$  的 Inception 块参数进行对比,数据对比如表 2 所示。由表 2 可以看出,调整后 Inception 块参数量和计算量明显减少,加入压缩与激励机制后,虽然参数量和计算量有所增加,但和原 Inception 块相比仍然相对较小。因此,SRG 网络模型内采用 SE-Inception 块,可以在提高特征提取能力的同时,节省计算成本。

表 2 各类 Inception 参数量分析

| Input size<br>/H * W * C | Inception Type | params<br>/K | ops<br>/M |
|--------------------------|----------------|--------------|-----------|
| 28 * 28 * 129            | 原 Inception    | 159          | 128       |
|                          | 调整后 Inception  | 151          | 122       |
|                          | SE-Inception   | 158          | 127       |
| 28 * 28 * 256            | 原 Inception    | 380          | 304       |
|                          | 调整后 Inception  | 330          | 259       |
|                          | SE-Inception   | 365          | 289       |

SE-Inception 块内第三条支路卷积核大小由  $5 \times 5$  调整为  $3 \times 3$  时的训练结果对比如表 3 所示。由表 3 可以看出,修改卷积块大小后,训练总时长明显减少,分类准确率变化不大,因此,模型综合考虑训练时长和训练分类准确率两方面因素,最终使用  $3 \times 3$  卷积核。

表 3 SE-Inception 块内卷积核大小对训练结果的影响对比

| Conv         | 训练总时长/h | Top1 err/% | Top5 err/% |
|--------------|---------|------------|------------|
| $3 \times 3$ | 6.8     | 16.72      | 4.85       |
| $5 \times 5$ | 9.2     | 16.54      | 4.95       |

SRG 算法中加入压缩与激励机制,在第一层全连接层,特征压缩时选择  $1 \times 1 \times c/r$  全连接层,实验针对此处 r 分别取四个不同的值,测试 SRG 网络在古陶瓷数据集上的分类准确率,其结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,r 取 16 时,SRG 网络在古陶瓷数据集上表现较好。

表 4 r 取值对模型的影响分析

| r  | Top1 err/% | Top5 err/% |
|----|------------|------------|
| 4  | 19.45      | 6.32       |
| 8  | 18.69      | 5.67       |
| 16 | 16.72      | 4.85       |
| 32 | 17.63      | 5.23       |

对 SRG 网络模型进行训练时,分别采用不变的学习率和循环学习率进行对比,统计训练集损失变化数据,实验结果如图 8 所示.由图 8 可以看出,网络训练采用循环学习率时,模型收敛速度加快.因此,SRG 网络模型超参数最终决定采用循环学习率方法.

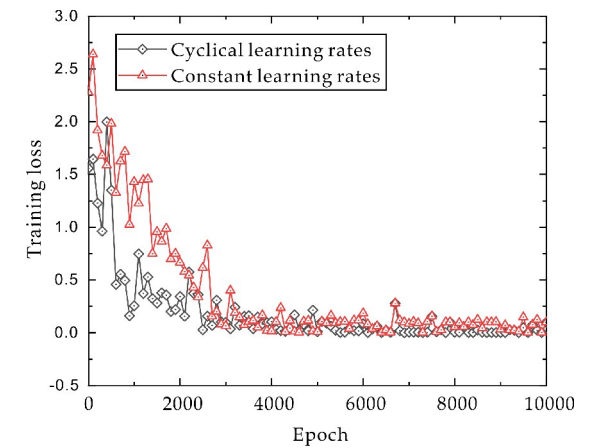


图 8 学习率对训练模型的影响对比

现在对各分类网络结构的分类准确率进行对比.第一部分为原 GoogLeNet 网络;第二部分中将原 GoogLeNet 网络内部的 Inception 块替换为 SE-Inception 块,更改后的网络称为 SE-GoogLeNet 网络;第三部分为在 SE-GoogLeNet 网络的基础上,在其 Inception 块和 SE-Inception 块间加入残差连接后的 SRG 网络.

将制作好的 tfrecords 格式古陶瓷数据集进行训练,计算最终分类准确率和错误率.表 5 为各网络 Top1 和 Top5 的错误率对比分析.图 9 为各网络的测试集分类准确率和网络训练迭代次数的准确率变化曲线图.

表 5 分类错误率分析

|                  | Top1 err/% | Top5 err/% |
|------------------|------------|------------|
| GoogLeNet        | 18.56      | 8.77       |
| SE-GoogLeNet     | 17.35      | 7.41       |
| SE-Res-GoogLeNet | 16.72      | 4.85       |

由表 5 和图 9 实验结果可以看出,SRG 网络模型在古陶瓷器型数据集上分类表现最好,最终测试集 Top5 分类准确率可达到 95.15%.另外,在上述实验部分,经过各类型 Inception 块的参数量和计算量对比,得出 SRG 网络模型内采用 SE-Inception 块时,可以节省计算成本.因此,SRG 网络在

分类精度和计算成本两方面都可以满足古陶瓷器形分类需求.

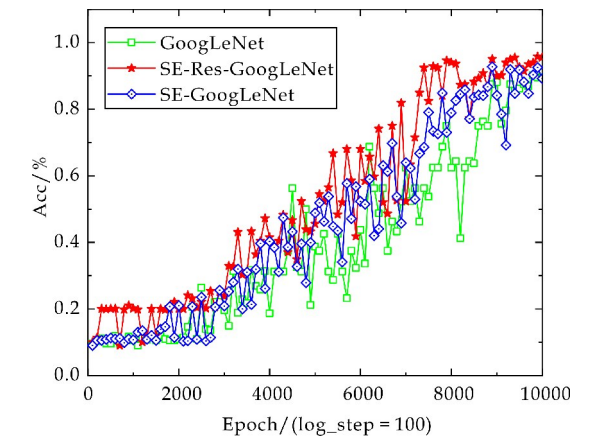


图 9 测试集准确率变化曲线图

5 结论

针对 GoogLeNet 网络在古陶瓷器型数据集上的分类问题,提出基于压缩与激励机制和残差连接的改进 SRG 算法,实现古陶瓷器型分类,得到结论如下:

通过加入压缩与激励机制,得到 SE-Inception 块,可以更好的提升网络对图像特征的深层特征提取能力.经过实验,SRG 算法在古陶瓷数据集上得到 95.15% 的 Top-5 分类准确率,效果优于 GoogLeNet 和 SE-GoogLeNet.从计算成本考虑,SRG 网络也表现最佳,成本最小,达到分类要求.在古陶瓷器型识别问题上,SRG 网络适用性更佳.

参考文献

[1] 翁政魁,管业鹏,罗宏杰.基于机器视觉古陶瓷无损分类识别[J].硅酸盐学报,2017,45(12):1 833-1 842.

[2] Al-Asadi, Tawfiq A, Kareem K A, et al. Determine blocks of image for hiding operation based on quad Chain code and DCT[J]. Ear, 2015, 11(10): 12 678-12 689.

[3] 罗宏杰,杨云,王芬,等.不同历史时期耀州窑碗器型结构特征之研究[J].中国陶瓷工业,2003(6):1-4.

[4] Juan Wu, Yingchun Liu, Lu Xiong, et al. Identification of ancient ceramics by digital shape characterization[J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(9): 2 441-2 446.

[5] 周少华,付略,梁宝鑫.基于 SOM 神经网络的古代青瓷聚类分析[J].中国科学(E 辑:技术科学),2008(7):1 089-1 096.

[6] 余庆.基于多变量样本图片方法的古陶瓷分类研究[D].景德镇:景德镇陶瓷学院,2012.



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0167-07

# 基于多尺度分组卷积 ResNet34 的岩石识别模型

符甲鑫, 汪 琦

(河海大学 理学院, 江苏 南京 211100)

**摘 要:**岩石分类有效提升地质风险评估的效率,为提高岩石粒度特征的识别精度,提出基于多尺度分组卷积 ResNet34 网络的岩石识别方法,在残差模块中添加多尺度分组卷积和空洞卷积,提升网络的特征表达能力.采用多尺度分组卷积特征提取的方式,将特征图按通道方向分为四部分,分别采用不同大小的卷积核进行并行运算和拼接,在更细粒度上提取岩石特征,同时减少了模型训练参数,进而采取空洞卷积增加感受野大小,提升岩石粒度识别精度.实验表明,该方法不仅有效提升了网络训练的收敛速度,而且在 2021 年第九届“泰迪杯”数据挖掘挑战赛七类岩石数据集上识别准确率达到 97.6%.

**关键词:**ResNet34; 多尺度分组卷积; 空洞卷积; 细粒度; 岩石识别  
**中图分类号:**TP391.41      **文献标志码:** A

## Rock recognition based on multi-scale grouped convolution ResNet34

FU Jia-xin, WANG Qi

(School of Science, Hohai University, Nanjing 211100, China)

**Abstract:**Rock classification effectively improves the efficiency of geological risk assessment. In order to improve the recognition accuracy of rock particle size characteristics, a rock identification method based on the multi-scale grouped convolution ResNet34 network is proposed, and multi-scale grouped convolution and cavity convolution are added to the residual module to improve the feature expression ability of the network. Using multi-scale grouped convolution feature extraction, the feature map is divided into four parts according to the channel direction, and convolution kernels of different sizes are used for parallel operation and splicing, and rock features are extracted at a finer granularity. At the same time, the model training parameters are reduced; then the cavity convolution is used to increase the size of the receptive field and improve the accuracy of rock particle size recognition. Experiments show that this method not only effectively improves the convergence speed of network training, but also achieves a recognition accuracy of 97.6% on the seven types of rocks for the 9th "Teddy Cup" Data Mining Challenge in 2021.

**Key words:** ResNet34; multi-scale grouped convolution; dilated convolution; fine-grained; rock recognition

\* 收稿日期:2021-08-11  
基金项目:国家自然科学基金项目 (61773152)  
作者简介:符甲鑫(1998—),男,山东聊城人,在读硕士研究生,研究方向:深度学习与强化学习

0 引言

岩石是地球上基本组成部分之一,是现代建筑必不可缺的原材料.不同的岩石种类可根据其特定的化学成分和晶体结构区分<sup>[1]</sup>,目前地质研究员主要通过目测、显微镜、分析化学成分等传统方法判别岩石的种类,但是这些方法耗时、耗力,且识别率较低.随着计算机和人工智能的发展,许多研究者利用图像处理和模式识别的技术对岩石图像进行分析,可以快速有效地识别不同种类的岩石.

Mlynarczu 等<sup>[2]</sup>运用最近邻、KNN 和最优球面邻域算法对九类岩石进行识别分类. Chatterjee<sup>[3]</sup>提出了基于支持向量机(SVM)的方法对岩石图像进行分类. Patel 等<sup>[4]</sup>提出了一种基于计算机视觉和概率神经网络的岩石分类方法,通过直方图特征对不同种类的石灰岩进行分类. 伴随着深度学习的快速发展,卷积神经网络在图像识别和分割领域应用越来越广泛,同样在岩石种类识别也非常受用. Zhang 等<sup>[5]</sup>基于 Inception-v3 深度学习模型对花岗岩、千枚岩和角砾岩图像进行识别,准确率达到 90%. Ran 等<sup>[6]</sup>提出了基于深度卷积网络的岩石分类模型,对六类岩石(花岗岩,石灰岩,砾岩,砂岩,页岩,糜棱岩)进行识别,准确率达到 97.96%. Jialun 等<sup>[7]</sup>提出基于迁移深度学习方法的火星岩石图像分类模型,采用 VGG-16 网络对火星岩石图像进行分类.

尽管深度网络模型在岩石识别任务上取得了优异表现,但目前的研究主要是对颜色、纹理特征较明显的岩石进行分类,在粒度特征上无法有效提取岩石细节特征<sup>[8]</sup>. 针对相似种类的岩石(例如,深灰色泥岩和深灰色粉砂质泥岩),它们的颜色、纹理特征相似,但是粒度上存在些许差别,上述方法均不能有效地提取粒度信息,无法它们进行精准识别分类. 因此,本文提出了一种基于多尺度分组卷积 ResNet34 的岩石识别方法,在残差模块中通过对输入特征图按通道均等划分为四部分,对这四部分的特征图采用 Inception<sup>[9]</sup>模块的四个分支分别进行特征提取,不仅能融合不同尺度的特征,且能在更细粒度上有效地提取特征,进而采用空洞卷积层替换残差模块中最后一个卷积层的方式扩大感受野,提升识别精度. 实验表明,相比于 ResNet34 网络,该方法加快模型训练的收敛速度,在测试集上达到更高的分类准确率.

1 ResNet

1.1 ResNet34

AlexNet 在 ImageNet 大赛上夺冠后,卷积神经网络进入了飞速发展的阶段,伴随 VGG 和 In-

ception 网络的出现,其采用更小的卷积核与更深的网络结构,在粗粒度图像分类任务中取得了优异的表现. 但随着网络的加深,网络难以训练,很容易产生梯度消失现象,2015 年微软实验室提出 ResNet<sup>[10]</sup>,通过引入残差模块的思想,解决了深层神经网络中梯度消失的问题. ResNet 主要有 5 种不同网络层数的版本,即 ResNet-18, ResNet-34, ResNet-50, ResNet-101 和 ResNet-152,数字代表网络的层数. 网络层数的增加伴随着参数和计算量的增加,使得网络训练速度变慢,同时层数最少的网络缺乏一定的特征表达能力. 在具有一定特征表达能力的前提下,为清晰地反映多尺度分组卷积具有更细粒度特征提取和收敛速度提升的优点,本文选用 ResNet-34 作为岩石分类模型框架,其网络结构如图 1 所示.

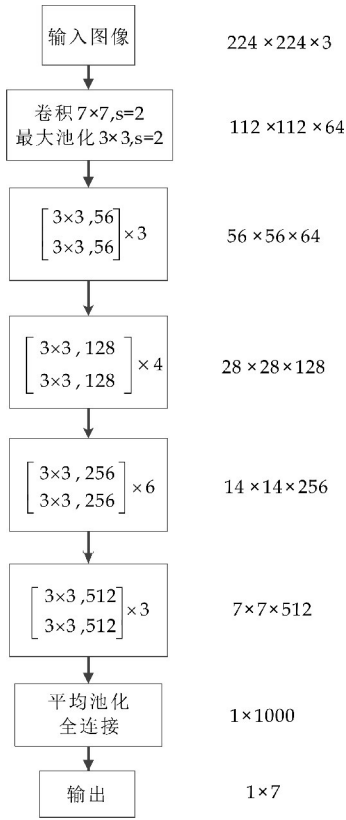


图 1 ResNet34 基本结构

同时表明,倘若多尺度分组卷积在 ResNet-34 上能够提升模型的收敛速度,则在更深层数的网络中提升效果更加显著. ResNet-34 网络首先对输入图像进行五个卷积组操作,最重要的部分在于最后四个卷积组,它们分别包含了 3、4、6 和 3 个残差模块(BasicBlock),然后通过平均池化层下采样改变特征图的大小,最后连接全连接层输出类别得分. 虽然 ResNet34 解决了梯度消失问题,但在复杂的细粒度岩石识别场景下,无法对粒度特征进行有效提取,且模型训练过程中收敛速度较慢.

## 1.2 损失函数

ResNet 分类网络采用交叉熵损失函数<sup>[11]</sup>,用于衡量模型学习到的分布和真实分布的差异.交叉熵损失函数的曲线是凸曲线,曲线整体呈单调性,loss 越大,梯度越大,便于反向传播时的快速优化,函数公式为:

$$\text{Loss} = - \sum_j c_{ij} \log(a_{ij}) \quad (1)$$

式(1)中: $c_{ij}$ 表示第*i*个样本属于类*j*的真实概率, $a_{ij}$ 表示第*i*个样本属于类*j*的预测概率.

## 1.3 学习率衰减

学习率衰减<sup>[12]</sup>是指在训练初期学习率大一些,使得网络收敛迅速,在训练后期学习率小一些,使得网络更好的收敛到最优解.本文采用固定步长衰减,学习率每隔  $\tau$  个步长(epoch)就减少为原来的  $\lambda$  倍,其公式如下所示:

$$a \leftarrow a \cdot \lambda, m \bmod \tau = 0 \quad (2)$$

式(2)中: $a$ 表示学习率, $\lambda$ 为衰减系数,位于区间(0,1)内, $m$ 表示 epoch, $\tau$ 为固定步长.

## 1.4 评价指标

岩石识别为多分类识别任务,可认为多个二分类任务的组合,因此本文采用混淆矩阵、精确率、召回率、特异度、准确率以及 F1-Score 作为结果评价指标<sup>[13]</sup>.以二分类任务为例,评价指标公式如下所示:

TP:将正类样本预测为正类的个数;

FN:将正类样本预测为负类的个数;

FP:将负类样本预测为正类的个数;

TN:将负类样本预测为负类的个数;

精确率:

$$P = \frac{TP}{TP + FP} \quad (3)$$

召回率:

$$R = \frac{TP}{TP + FN} \quad (4)$$

特异度:

$$\text{specificity} = \frac{TN}{TN + FP} \quad (5)$$

准确率:

$$\text{accuracy} = \frac{TN + TP}{FP + TN + TP + FN} \quad (6)$$

F1-Score:

$$F = \frac{2P * R}{P + R} \quad (7)$$

## 2 改进 ResNet34

由于不同通道的特征图具有其独特的表征信息,为学习更加丰富的岩石粒度特征,本文提出了

一种多尺度分组卷积 ResNet34 网络结构,主要在残差模块做两方面的改进,一方面,借鉴 Inception<sup>[9]</sup>网络不同尺度卷积特征提取的思想,在残差模块引入多尺度分组卷积核进行特征提取,并对输出部分进行特征图拼接,构成多尺度特征提取模块,其可以在更细粒度级别上学习图像表征信息.另一方面,为扩大岩石图像感受野的检测范围,对拼接的特征图进行空洞卷积,在分辨率不变的情况下增加感受野,进而提升识别准确率.该方法显著提升了网络对粒度特征的提取效果和加快模型的收敛速度.

### 2.1 多尺度分组卷积

ResNet34 的残差模块主要由两个  $3 \times 3$  的卷积层和 1 个  $1 \times 1$  的卷积分支构成,其中  $3 \times 3$  的卷积用于提取特征图中的特征信息, $1 \times 1$  卷积分支用于避免网络深度带来的梯度消失问题,其结构图如图 2(a)所示,输入特征图以直线分支和捷径分支同时进入残差模块<sup>[14]</sup>,在直线分支中,经过两个卷积层产生输出特征矩阵,在捷径分支中,经过  $1 \times 1$  卷积核的卷积层,增加通道数量和直线分支的通道数匹配,然后对两个分支的输出矩阵进行相加得到残差模块输出特征图,进而放入 ReLu 激活函数中.但由于岩石图像复杂多样,存在不同种类的岩石特征相似难以分辨,例如深灰色粉砂质泥岩和深灰色泥岩的颜色、纹理特征相似,但是粒度特征存在差别,灰色泥质粉砂岩和浅灰色细砂岩的颜色相似,但是粒度特征分别是粉砂与细砂,肉眼难以辨别.

针对该问题,借鉴 Inception 网络中按图像通道方向设置多尺度卷积提取更加丰富表征信息的特性,本文在残差模块的直线分支中并行执行多个大小不同的卷积运算与池化,进行多尺度特征提取,最后按通道方向拼接,如图 2(b)所示.通过对输入特征图按通道方向均等划分为四部分特征图,它们的通道数均为输入特征图的四分之一,为更加形象化表示划分过程,本文使用粉色、绿色、蓝色和灰色部分分别代表不同部分的特征图,不同部分特征图设置不同尺度的分组卷积运算.在第一部分特征图(粉色)上采用  $1 \times 1$  的卷积保持分支信息完整性避免梯度消失现象,在第二部分特征图(绿色)上采用  $1 \times 1$  和  $3 \times 3$  的卷积,在第三部分特征图(蓝色)上采用  $1 \times 1$  和  $5 \times 5$  的卷积,在第四部分特征图(灰色)上采用  $3 \times 3$  最大池化和  $1 \times 1$  卷积,其中第二和第三部分特征图均采用了  $1 \times 1$  卷积用于降低特征图通道数以减少参数量和  $3 \times 3$  卷积用于还原通道数保持特征图通道数不变.对这四个分支的输出矩阵按通道方向进行拼接<sup>[9]</sup>,得到多尺度的图像表征信息,其可以在更细粒度上提取岩石特征;

同时在输入特征图划分和并行运算时,该方法减少了训练参数,加快了模型的收敛速度,假设输入特征图的通道为  $n$ ,原始残差模块和改进残差模块的参数数量如式(8)和式(9)所示。

原始残差模块参数量:

$$\underbrace{3 \times 3 \times n \times n}_{\text{第一个 } 3 \times 3 \text{ 卷积}} + \underbrace{3 \times 3 \times n \times n}_{\text{第二个 } 3 \times 3 \text{ 卷积}} + \underbrace{1 \times 1 \times n \times n}_{1 \times 1 \text{ 卷积}} = 19n^2 \quad (8)$$

改进残差模块参数量:

$$\underbrace{1 \times 1 \times \frac{n}{4} \times \frac{n}{4}}_{\text{第一部分 } 1 \times 1 \text{ 卷积}} + \underbrace{1 \times 1 \times \frac{n}{8} \times \frac{n}{4} + 3 \times 3 \times \frac{n}{8} \times \frac{n}{4}}_{\text{第二部分 } 1 \times 1 \text{ 卷积与 } 3 \times 3 \text{ 卷积}} + \underbrace{1 \times 1 \times \frac{n}{8} \times \frac{n}{4} + 5 \times 5 \times \frac{n}{8} \times \frac{n}{4}}_{\text{第三部分 } 1 \times 1 \text{ 卷积与 } 5 \times 5 \text{ 卷积}} + \underbrace{1 \times 1 \times \frac{n}{4} \times \frac{n}{4}}_{\text{第四部分 } 1 \times 1 \text{ 卷积}} + \underbrace{3 \times 3 \times n \times n + 1 \times 1 \times n \times n}_{\substack{3 \times 3 \text{ 空洞卷积} \\ 1 \times 1 \text{ 卷积分支}}} = \frac{45}{4}n^2 \quad (9)$$

式(9)中: $\frac{n}{8}$ 表示第二、三部分特征图  $1 \times 1$  卷积降低的通道数, $\frac{n}{4}$ 表示部分特征图原始通道数。

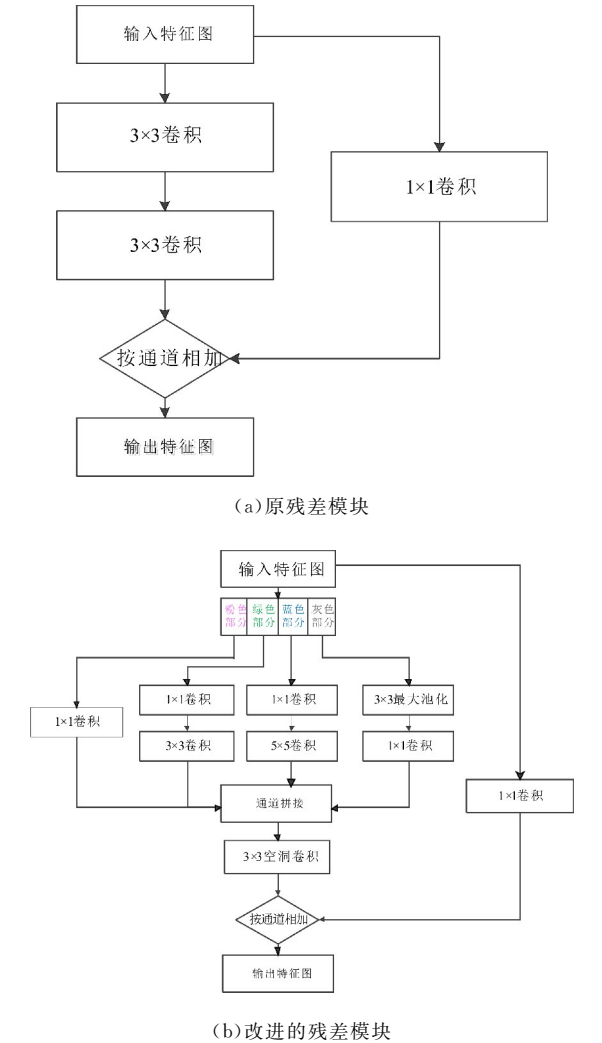


图 2 原始与改进的残差模块

2.2 空洞卷积

在传统的图像识别和分割中通常使用池化层

增加感受野缩小特征图尺寸,然后通过上采样还原到原尺寸,该过程会造成了一定的信息损失,对预测结果的精度产生一定的影响.而空洞卷积<sup>[15]</sup>在增加感受野的同时维持特征图尺寸不变,不会造成信息损失等问题.在改进的残差模块中,本文将原来的第二个  $3 \times 3$  卷积变为  $3 \times 3$  的空洞卷积,如图 3 所示,卷积核仍为  $3 \times 3$ ,空洞数为 2,目的是在保持与原始残差模块第二个  $3 \times 3$  卷积的参数一致的前提下,合理增加感受野范围,因为如若空洞数较大导致感受野内的特征失去一定的关联性.对多尺度提取后的特征图进行空洞卷积运算,在不添加参数的情况下,扩大感受野的检测范围,使得岩石识别更加精准。

如果空洞卷积的卷积核大小为  $k \times k$ ,空洞数为  $d$ ,则空洞卷积的卷积核大小等效于  $k' \times k'$ ,公式如下所示。

$$k' = k + (k - 1) \times (d - 1) \quad (10)$$

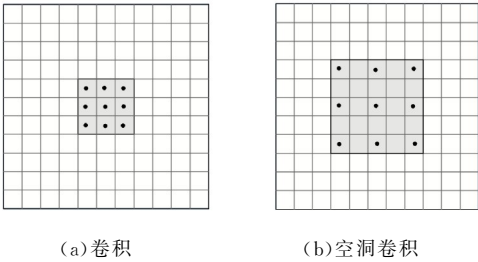
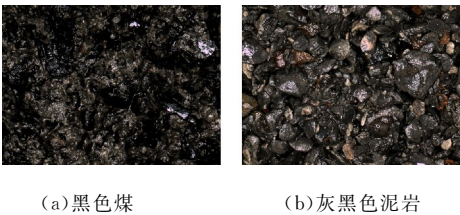


图 3 卷积与空洞卷积

3 实验结果与分析

3.1 数据预处理

本文采用了 70 张  $4\ 096 \times 3\ 000$  分辨率的 RGB 岩石图像,其来源于 2021 年第九届“泰迪杯”数据挖掘挑战赛,其中包括七类岩石(黑色煤、灰黑色泥岩、灰色泥质粉砂岩、灰色细砂岩、浅灰色细砂岩、深灰色粉砂质泥岩和深灰色泥岩),如图 4 所示.由于不同类别的岩石图像样本数量不均匀,需对原始数据集进行数据增强.首先采用上下采样将岩石图像分别转化为  $1\ 024 \times 1\ 024$ 、 $2\ 048 \times 2\ 048$ 、 $3\ 072 \times 3\ 072$  和  $4\ 096 \times 4\ 096$  分辨率图像,进而采用裁剪的方式生成  $512 \times 512$  的 RGB 图像,构成实验数据集,最后按照 4 : 1 的比例随机划分训练集和验证集,每一个数据集的数量如表 1 所示。



(a)黑色煤 (b)灰黑色泥岩



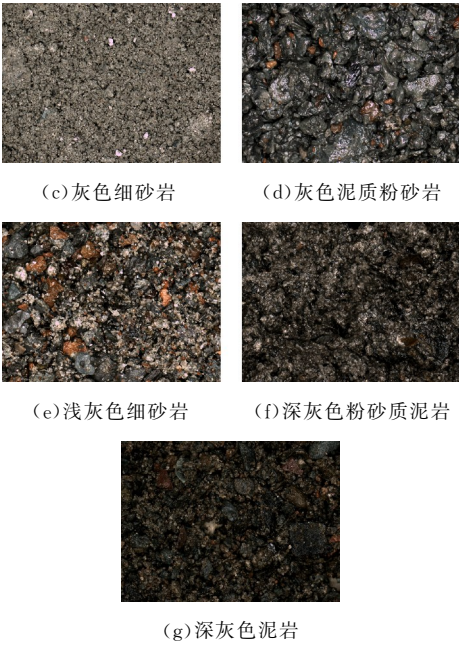


图 4 七类岩石图像示例

表 1 数据集构成

|          | 原数据集 | 实验数据集 | 训练集 | 验证集 |
|----------|------|-------|-----|-----|
| 黑色煤      | 8    | 595   | 476 | 119 |
| 灰黑色泥岩    | 7    | 595   | 476 | 119 |
| 灰色泥质粉砂岩  | 9    | 585   | 468 | 117 |
| 灰色细砂岩    | 7    | 600   | 480 | 120 |
| 浅灰色细砂岩   | 16   | 559   | 448 | 111 |
| 深灰色粉砂质泥岩 | 9    | 585   | 468 | 117 |
| 深灰色泥岩    | 14   | 580   | 464 | 116 |

3.2 实验设置

在 Windows、GeForce RTX 2080 GPU 和 Pytorch 框架环境下,本文设计了多尺度分组卷积 ResNet34 和 ResNet34 的岩石识别对比实验,在实验训练阶段,两种模型均训练 500 epoch;采用交叉熵损失函数和 Adam 优化器,隐藏层激活函数为 ReLu 函数,batch size 为 16;采用学习率衰减的方式,初始学习率为 0.0005,每隔 50 epoch 学习率乘以衰减参数 0.3. 多尺度分组卷积 ResNet34 和 ResNet34 岩石识别在对行训练期间,均保留模型最好的训练权重,以对验证集进行测试.

3.3 实验结果与分析

在训练阶段,将训练图像随机裁剪到 448×448 输入到网络,目的是增加训练样本的随机性,弱化数据噪声使模型对缺失值不敏感,增强模型的稳定性. 在测试阶段,将图像中心裁剪到 448×448 输入到网络,提取中心区域的图像特征,准确刻化数据的特征分布. 多尺度分组卷积 ResNet34 和 ResNet34 的损失值随着训练轮数变化曲线对比效果如图 5 所示,在验证集上准确率变化曲线对比效果如图 6 所示.

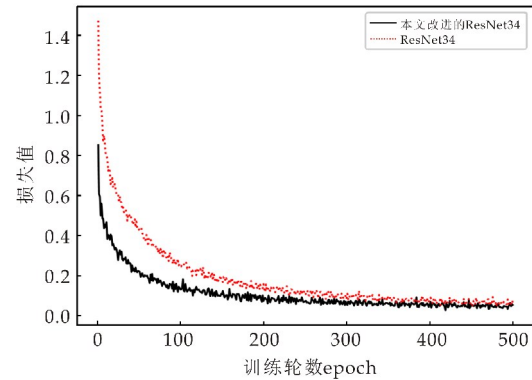


图 5 训练过程损失变化曲线对比

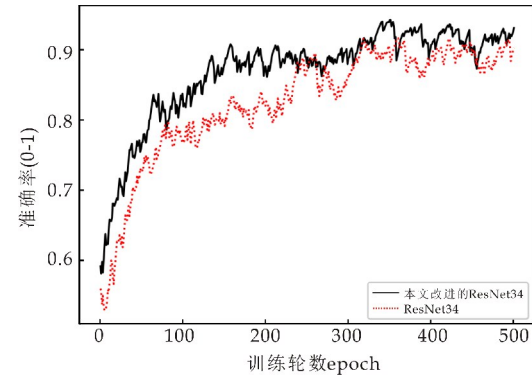


图 6 训练过程验证集准确率对比

图 5 表明,在同样的训练轮数下,多尺度分组卷积 ResNet34 的训练损失小于 ResNet34 网络,并逐步收敛到相同水平;且在第 450epoch 时,两者损失值近似,多尺度分组卷积 ResNet34 累积耗时 6.69 h,每一轮数平均耗时 53.535 s,而 ResNet34 累积耗时 9.22 h,每一轮数平均耗时 76.766 s,表明该方法在训练时加快了网络的收敛速度. 图 6 表明,在训练阶段,虽然两种模型在验证集上的准确率均有波动,但相较于 ResNet34,本文方法的准确率一直处于领先水平,表明该方法提升岩石识别精度.

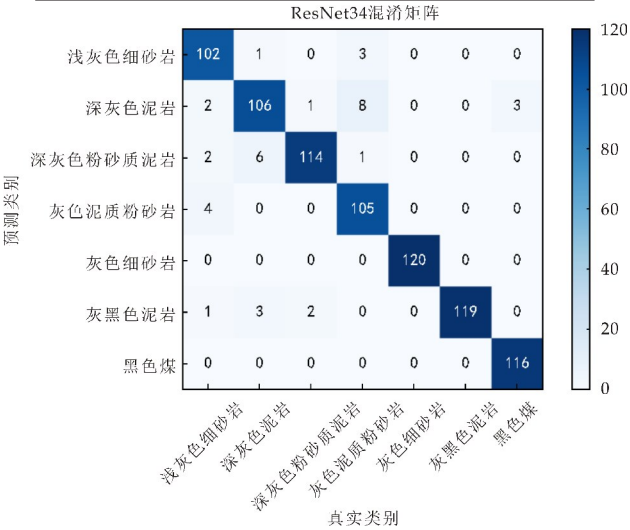
基于模型最好的训练权重对验证集进行测试,本文方法和 ResNet34 在每类岩石上的识别精确率、召回率、特异度以及总体准确率和 F1-Score 评价指标对比结果,如表 2 所示,两种模型在验证集上的混淆矩阵如图 7 所示.

表 2 岩石识别评价指标对比表

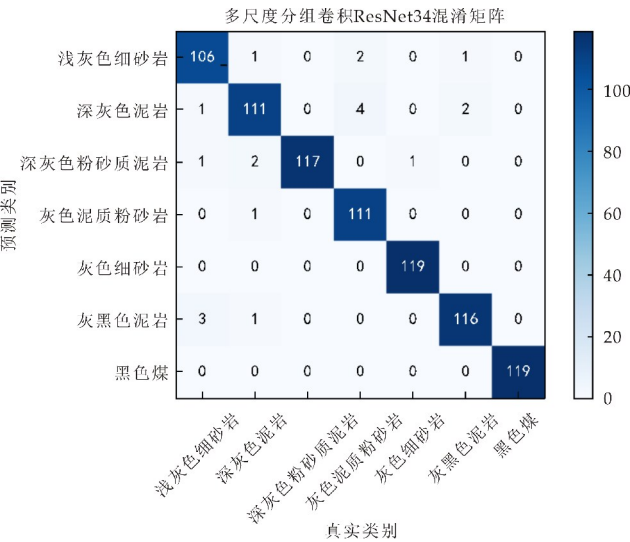
| 岩石类别    | 多尺度分组卷积 ResNet34 |           |           | ResNet34  |           |           |
|---------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|         | 精确率<br>/%        | 召回率<br>/% | 特异度<br>/% | 精确率<br>/% | 召回率<br>/% | 特异度<br>/% |
| 黑色煤     | 100              | 100       | 100       | 100       | 97.5      | 100       |
| 灰黑色泥岩   | 96.7             | 97.5      | 99.4      | 95.2      | 100       | 99.1      |
| 灰色泥质粉砂岩 | 99.1             | 94.9      | 99.9      | 196.3     | 88.7      | 99.4      |
| 灰色细砂岩   | 100              | 99.2      | 100       | 1100      | 100       | 100       |
| 浅灰色细砂岩  | 96.4             | 95.5      | 99.4      | 196.2     | 91.9      | 99.4      |

续表 2

| 岩石类别     | 多尺度分组卷积 ResNet34 |        |        | ResNet34 |        |        |
|----------|------------------|--------|--------|----------|--------|--------|
|          | 精确率 /%           | 召回率 /% | 特异度 /% | 精确率 /%   | 召回率 /% | 特异度 /% |
| 深灰色粉砂质泥岩 | 96.7             | 100    | 99.4   | 192.7    | 97.4   | 98.7   |
| 深灰色泥岩    | 94.1             | 95.7   | 99     | 188.3    | 91.4   | 98     |
| 总体平均     | 97.5             | 97.5   | 99.6   | 195.5    | 95.3   | 99.2   |
| 准确率 / %  |                  | 97.6   |        |          | 95.5   |        |
| F1-Score |                  | 97.5   |        |          | 95.4   |        |



(a)ResNet34 混淆矩阵



(b)多尺度分组卷积 ResNet34 混淆矩阵图

图 7 混淆矩阵图

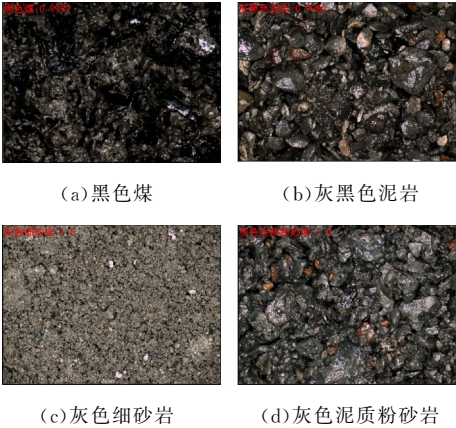
本文方法的验证集岩石识别精确率为 97.5%、召回率为 97.5%、特异度为 99.6%、准确率为 97.6%和 F1-Score 为 97.5%；ResNet34 的精确率为 95.5%、召回率为 95.2%、特异度为 99.2%、准确率为 95.5%和 F1-Score 为 95.4%。在四种指标上，多尺度分组卷积 ResNet34 岩石识别模型相较于 Res-Net34 网络均有显著提升。

针对不同种类岩石进行详细分析，在黑色煤、

灰黑色泥岩和灰色细砂岩三种颜色、纹理特征较明显的岩石上，本文方法和 ResNet34 的识别精确率、召回率和特异度相差无几，但在颜色特征相似的灰色泥质粉砂岩与浅灰色细砂岩中，该方法相对于 ResNet34 模型分别提升 2.8%和 0.2%的精确率，6.2%和 3.6%的召回率；在颜色、纹理相似的深灰色粉砂质泥岩与深灰色泥岩中，该方法相对于 ResNet34 模型分别提升 4.0%和 5.8%的精确率，2.6%和 4.3%的召回率，0.7%和 1%的特异度。

从验证集上的混淆矩阵进一步论证，相对于 ResNet34 岩石识别模型，本文方法在对浅灰色细砂岩识别时，正确识别数量增加 4 个，消除了识别为灰色泥质粉砂岩的误判；在对灰色泥质粉砂岩识别，正确识别数量增加 6 个，误判为深灰色泥岩的数量减少 4 个；在对深灰色粉砂质泥岩识别时，本文方法全部识别正确；在对深灰色泥岩识别时，正确识别数量增加 3 个，误判为深灰色粉砂质泥岩的数量减少 4 个。因此，本文通过在 ResNet34 的残差模块引入多尺度分组卷积特征提取和空洞卷积的方法，能够在相似却不同类别的岩石识别任务中，更细粒度学习岩石图像细节和全局特征信息，使模型在岩石识别中具有更高的精度。

最后对每类的岩石未做数据预处理前的原始图像进行测试，测试结果如图 8 所示，左上角的汉字与阿拉伯数字分别表示岩石图像的预测类别和预测为该类别的概率。由于文献[5]和文献[6]使用纹理、岩石和粒度特征均具有明显区分的岩石图像，本文使用特征区分难度更高且具有更细粒度特征的岩石图像，相比之下，多尺度分组卷积 Res-Net34 模型的准确率一致甚至更高，表明本文方法比文献[5]和文献[6]具有更细粒度的特征表达和识别能力。综上结果表明，本文方法对细粒度岩石图像具有优异的识别性能。



(a)黑色煤

(b)灰黑色泥岩

(c)灰色细砂岩

(d)灰色泥质粉砂岩

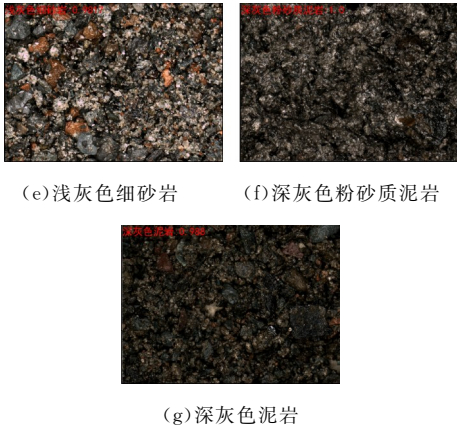


图 8 测试结果

4 结论

本文根据岩石颜色、纹理和粒度等特征对其进行分类,使用了多尺度分组卷积 ResNet34 网络,继承 ResNet 网络中残差模块的优点,进一步对残差模块进行改进,通过借鉴 Inception 网络中局部特征结构,在残差模块中引入了多尺度特征提取,使得感受野在更细粒度级别上捕获岩石细节和全局特征,同时对多尺度特征提取后的特征图进行空洞卷积,增加卷积层的感受野,提取岩石的全局特征.相较于 ResNet34,本文方法加快了网络的收敛速度,提升了岩石识别问题的分类准确率.缺点为该方法需要一定程度的计算量,不能直接部署在移动设备,因此未来的工作将改进方法运用到轻量级网络,进而嵌入到移动设备实现更加便携性实用性的岩石识别.

参考文献

[1] Cheng G, Yang J, Huang Q, et al. Rock image classification recognition based on probabilistic neural networks [J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(31): 9 231-9 235.

[2] Mlynarczyk M, Gorszczyk A, Slipek B. The application of pattern recognition in the automatic classification of microscopic rock images[J]. Computers and Geosciences, 2013(60):126-133.

[3] Chatterjee S. Vision-based rock-type classification of lime-

stone using multi-class support vector machine[J]. Applied Intelligence, 2013, 39(1):14-27.

[4] Patel A K, Chatterjee S. Computer vision-based limestone rock-type classification using probabilistic neural network [J]. Geoscience Frontiers, 2016, 7(1):53-60.

[5] Zhang Y, MingChao L, Han S. Automatic identification and classification in lithology based on deep learning in rock images [J]. Acta Petrologica Sinica, 2018, 34(2): 333-342.

[6] Ran X, Xue L, Zhang Y, et al. Rock classification from field image patches analyzed using a deep convolutional neural network[J]. Mathematics, 2019, 7(8):755.

[7] Jialun Li, Li Zhang, Zhongchen Wu, et al. Autonomous Martian rock image classification based on transfer deep learning methods[J]. Earth Science Informatics, 2020(13):951-63.

[8] 程国建, 范鹏召. 基于深度信念网络的岩石粒度分类[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2018, 33(3):107-112.

[9] Szegedy C, Liu W, Jia Y, et al. Going deeper with convolutions [C]//Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Boston: IEEE Computer Society, 2015:1-9.

[10] He K, Zhang X, Ren S, et al. Spatial pyramid pooling in deep convolutional networks for visual recognition[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2015, 37(9):1 904-1 916.

[11] Dunne R A, Campbell N A. On the pairing of the softmax activation and cross-entropy penalty functions and the derivation of the softmax activation function [C]//Conference on the Neural Networks. Melbourne: Citeseer, 1997:181-185.

[12] You K, Long M, Wang J, et al. How does learning rate decay help modern neural networks? [DB/OL]. <https://arxiv.org/pdf/1908.01878.pdf>, 2019-09-26.

[13] Goutte C, Gaussier E. A probabilistic interpretation of precision, recall and F-score, with implication for evaluation [C]//European Conference on Information Retrieval. Berlin: Springer, 2005:345-359.

[14] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition [C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Las Vegas: IEEE Computer Society, 2016:770-778.

[15] Fisher Y, Vladlen K. Multi-scale context aggregation by dilated convolutions [DB/OL]. <https://arxiv.org/pdf/1511.07122.pdf>, 2016-04-30.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0174-08

# 基于 MoblieNet v2 的图像语义分割网络

王改华<sup>1,2</sup>, 翟乾宇<sup>1</sup>, 曹清程<sup>1</sup>, 甘鑫<sup>1</sup>

(1. 湖北工业大学 电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430068; 2. 湖北工业大学 太阳能高效利用协同创新中心, 湖北 武汉 430068)

**摘 要:**语义分割是计算机视觉重要的一环,其核心是对图像中的每个像素进行分类与定位,需要耗费巨量计算资源. 针对经典网络参数多且分割速度慢的问题,本文基于 MobileNet v2 提出一种轻量级的图像语义分割网络. 首先,将轻量级网络 MobileNet v2 与空洞卷积相结合作为语义分割的特征提取网络. 其次,提出条形注意力模块以捕获更多上下文信息,并利用池化来降低计算成本. 最后,以类内与类间关系作为约束条件设计了新的辅助损失函数,提升网络的判别能力. 建议的网络能够权衡计算量与分割精度之间的关系,并能以较小的计算成本捕获更多的全局信息. 在公共数据集 PASCAL VOC 2012 和遥感数据集 DLRSD、WHDLD 上进行了大量的测试表明,建议的方法能够有效提升分割效果,在三个数据集上分别取得了 71.7%、60.8% 和 59.3% 的平均交并比.

**关键词:**卷积神经网络; 图像语义分割; 轻量级; 遥感图像; 辅助损失

**中图分类号:**TP391.4      **文献标志码:**A

## Image semantic segmentation network based on MobileNet v2

WANG Gai-hua<sup>1,2</sup>, ZHAI Qian-yu<sup>1</sup>, CAO Qing-cheng<sup>1</sup>, GAN Xin<sup>1</sup>

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Key Laboratory for High-efficiency Utilization of Solar Energy and Operation Control of Energy Storage System, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

**Abstract:**Semantic segmentation is an important part of computer vision,and its core is to classify and locate each pixel in the image,which requires a huge amount of computing resources. Aiming at the problem of the classical network with many parameters and slow segmentation speed,a lightweight image semantic segmentation network based on MobileNet v2 is proposed. Firstly,combine the lightweight network MobileNet v2 with hole convolution as a feature extraction network. Secondly,strip position attention modules are introduced to capture more contextual information,and pooling is used to reduce computing costs. Finally, with the relationship between inner-classes and inter-classes as constraints,a new auxiliary loss function is proposed,which improves the discriminative ability of the network. The proposed network can trade off the relationship between computation amount and segmentation accuracy. The PASCAL VOC 2012 and the remote sensing datasets DLRSD and WHDLD have been subjected to numerous tests. The experimental results show that the proposed method can effectively improve the segmentation effect,and the proposed method obtained

\* 收稿日期:2021-09-13  
基金项目:国家重点研发计划专项项目子课题(2017YFB1302400)  
作者简介:王改华(1979—),女,新疆乌苏人,副教授,研究方向:深度学习



mIoU (Mean Intersection over Union) 71.7%,60.8%,and 59.3% respectively.

**Key words:**convolutional neural network; image semantic segmentation; lightweight; remote sensing image; auxiliary loss

### 0 引言

语义分割是计算机视觉中最基础的任务,其目标是解析图像中每个像素的类别,并以不同的颜色标记.语义分割可以广泛应用于自动驾驶<sup>[1]</sup>、医疗图像诊断<sup>[2]</sup>、遥感图像分析<sup>[3]</sup>等领域.

早期,研究者采用边缘检测<sup>[4]</sup>的方法,希望通过观察相邻像素的依赖关系来分割图像,但是在大数据集上并没有取得较好的效果.近年来,FCN<sup>[5]</sup> (Fully Convolutional Neural Network) 的出现开创了使用卷积神经网络对图像进行分割的先河.但是由于卷积算子和网络结构的局限性,其分割效果并不理想.为了解决这些问题,不同的研究者提出了不同的解决方案.这些方法包括:

(1)融合多尺度的空间信息方法.例如:PSP-Net<sup>[6]</sup>,DeepLab 系列<sup>[7,8]</sup>,LedNet<sup>[9]</sup>等网络,利用不同尺度的池化层或空洞卷积构成空间池化金字塔获得不同尺度的上下文信息.

(2)增加注意力机制的方法.例如:DFNet<sup>[10]</sup>,EncNet<sup>[11]</sup>等网络受 SENet<sup>[12]</sup> 启发,通过给网络的每个通道增加自适应的权值来使网络更加关注通道维度的信息.DANet<sup>[13]</sup>,TANet<sup>[14]</sup> 通过并行的位置和通道注意力模块,自动提取位置和通道维度的信息,希望解决网络长期依存问题.

(3)对称的编码-解码的方法.如 U-Net<sup>[15]</sup>,SegNet<sup>[16]</sup>,ENet<sup>[17]</sup> 和 LSPNet<sup>[18]</sup>,通过对称的建模来引入更多低维信息弥补下采样过程中带来的位置信息的丢失.

(4)在监督上下文学习方面,CPNet 提出了 Affinity Loss<sup>[19]</sup>,选择性地捕获类内和类间上下文相关性.

这些方法在一定程度上能够有效聚合更多上下文信息,提高分割精度.但在推理速度和训练上需要耗费大量时间,无法部署在移动端设备上.同时,忽略了非常重要的一点,即如何让网络通过学习自动区分不同类别之间的联系,而这正是决定语义分割效果的关键.如图 1 所示,如果忽略不同类别像素点之间的关系,就容易出现红框中将“人”错分为“马”的情况.

为了降低网络的复杂度,减少网络的推理时间,本文提出一种轻量级的语义分割网络,称为 MPNet (Mobile-Pyramid Net).它最大程度的平衡了分割精度和推理速度之间的关系,较低的参数量使其应用

在移动端成为可能.本文的主要贡献如下:

(1)为了实现对图像的快速分割,放弃使用 ResNet50<sup>[20]</sup>作为主干网络,使用特征提取更加高效的 MobileNet v2<sup>[21]</sup>作为主干网络(参数量只有同层级 ResNet50<sup>[20]</sup>的十分之一),并利用空洞卷积来帮助网络获得更大的感受野.

(2)引入一个新的条形位置注意力模块来捕获上下文信息,并利用条形池化来降低计算成本.

(3)提出一种新的损失函数,以类内与类间关系进行建模,让网络自动区分不同像素点之间的关系,监督网络进行准确分割.

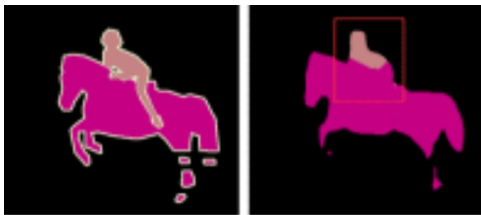


图 1 语义分割示意图

### 1 相关工作

MobileNets 是一个专注于移动端或嵌入式设备中的轻量级 CNN (Convolutional Neural Network),它在保持模型性能的前提下尽可能减少模型参数量.通过将传统卷积替换为深度可分离卷积(如图 2 所示),可将参数量降为普通卷积的九分之一.深度可分离卷积虽然可以降低参数量,但也会导致特征损失. Google 公司在 MobileNet 的基础上提出了 v2<sup>[21]</sup>和 v3<sup>[22]</sup>版本,有效的解决了这一问题.通过 1x1 卷积对通道进行升维,然后进行 3x3 的深度离卷积提取特征,最后再通过 1x1 卷积进行降维构成残差结构.

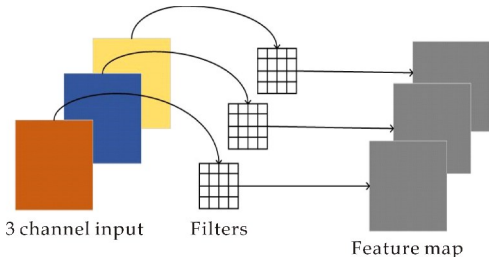


图 2 深度可分离卷积示意图

这样巧妙利用 1x1 卷积调整通道数,即弥补了深度可分离卷积造成特征提取的不足,又降低了参数.对于深度网络梯度消失问题,MobileNet v2<sup>[21]</sup>通过加入 Shortcut(残差连接)使其有效缓解.按一

定规律将倒残差结构进行堆叠得到的 MobileNet v2<sup>[21]</sup>与 ResNet50<sup>[20]</sup>在 ImageNet 图像分类上数据集上取得了近似的结果。

注意力机制 是对重要的特征赋予更大的权重,使网络通过学习更加关注这些特征. 注意力机制能够有效解决卷积神经网络存在的长期依存问题,使网络获得丰富的全局信息. 2017 年, Jie Hu 团队<sup>[12]</sup>将注意力机制运用到卷积神经网络中,提出 SE 模块,通过全局平均池化和两层神经网络来自适应的使网络关注通道的信息. 同年, Wang 等<sup>[23]</sup>提出 Non-Local 模块,它对特征图中每个位置进行加权求和来捕获像素点之间的关系,使得网络能够对全局信息进行建模. 虽然 Non-Local 能够有效解决长期依存问题,但计算成本十分高昂, Huang 等<sup>[24]</sup>通过两个重复的 CC 模块降低了捕获全局信息所需的计算量. DANet<sup>[13]</sup>和 DRANet<sup>[25]</sup>

利用通道注意力模块和位置注意力模块来对通道和位置进行建模,使网络能够更加全面的捕获全局信息。

2 实验方法

建议的网络总体结构如图 3 所示,主要在三个方面进行了改进. 首先,以 MobileNet v2<sup>[21]</sup>作为特征提取网络,对输入图像进行特征提取,并以空洞卷积代替普通卷积来获得更大的感受野. 其次,采取了计算简单,参数相对较少的金字塔模块来捕获上下文信息同时,以 SPA (Strip Position Attention)模块对全局信息进行建模,整合位置信息,弥补下采样过程中位置信息的丢失. 最后,通过辅助损失函数来监督整个网络,保证网络能够通过学习自动区分不同类别之间的关系.

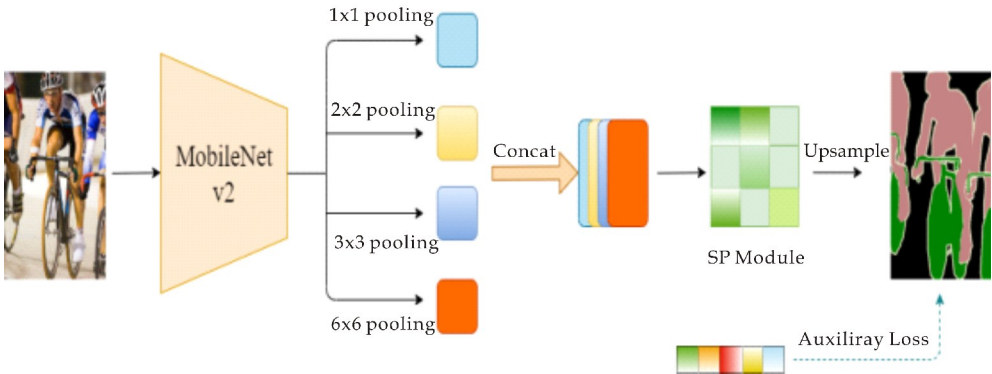


图 3 网络总体结构图

2.1 主干网络

在 CNN 中,卷积核的尺寸越大,网络获得的感受野就越大,分割的结果就越精确. 但是,更大卷积核会带来更多参数量,造成网络体积庞大且难以训练. 空洞卷积的出现很好的解决了这一问题,它能在不增加参数量的情况下扩大网络的感受野. 原始网络与修改后网络对比如表 1 所示。

表 1 主干网络修改结果

| Layer Name  | Stride(before) | Stride   |
|-------------|----------------|----------|
| Bottleneck0 | 1              | 1        |
| Bottleneck1 | 2              | 2        |
| Bottleneck2 | 2              | 2        |
| Bottleneck3 | 2              | 2        |
| Bottleneck4 | 1              | 1        |
| Bottleneck5 | 2              | Dilate=2 |
| Bottleneck6 | 1              | Dilate=4 |

对于主干网络 MobileNet v2<sup>[21]</sup>,将最后的 Bottleneck5,Bottleneck6 模块的步长修改为 1,同时使用空洞率为 2 和 4 的空洞卷积来提取特征,使最后输出特征图的大小变为输入尺寸的 1/8. 这样

能让网络保留更多的细节信息的同时获取更大的感受野。

2.2 条形位置注意力模块

由于使用 MobileNet v2<sup>[21]</sup>作为主干网络,势必会带来特征提取能力的不足,为了缓解这个问题,提出了一种新的条形位置注意力模块来增强网络捕获上下文信息的能力,如图 4 所示。

SPA 模块主要分为三个部分,依次为水平和垂直信息提取分支及特征融合部分. 假设通过池化金字塔模块后局部特征图  $F$  的尺寸为  $B \times C \times H \times W$ ,其中  $B$  为 batch 数, $C$  为通道数, $H$ 、 $W$  分别是特征图的高和宽. 首先,对输入特征图  $F$  进行  $1 \times W$  的条形平均池化,然后通过 BN, ReLu 做归一化和激活处理,得到尺寸为  $B \times C \times 1 \times W$  的行向量  $Q$ ,  $Q$  向量的每一点融合了原始特征图每一行的信息,然后对其进行  $1 \times 3$  的条形卷积,获得行向量  $Q'$ . 同理,对输入特征图  $F$  进行  $H \times 1$  的条形平均池化, BN, ReLu 激活,得到尺寸为  $B \times C \times W \times 1$  的列向量  $K$ ,  $K$  向量的每一点融合了原始特征图

中每一列的所有信息,然后对其进行  $3 \times 1$  的条形卷积获得列向量  $K'$  最后,将  $K'$  与  $Q'$  进行矩阵乘法,并通过 softmax 激活函数获得每个位置的分数,得到  $B \times C \times H \times W$  的注意力矩阵.注意力矩阵中的每一个像素点,都是输入特征图中某一行像

素的平均值与某列像素平均值的乘积,表征特征图中的局部信息.如第  $i$  行第  $j$  列的像素点表征输入特征图的  $i$  行  $j$  列的所有信息,将所有像素点组合起来就能获得上下文信息.

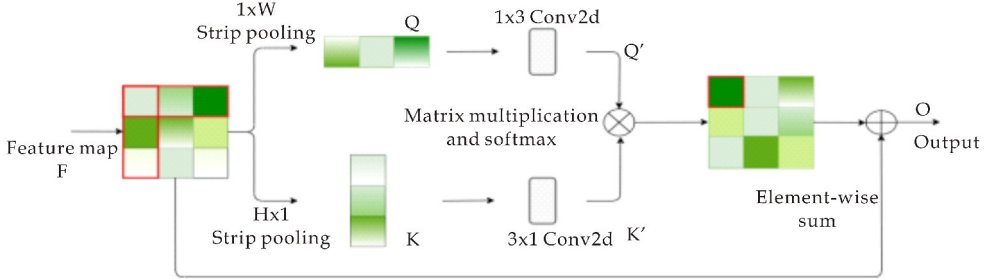


图 4 条形位置注意力模块示意图

在得到注意力矩阵之后,与原始输入的特征图依据注意力矩阵的分数进行特征融合,使网络获得更加丰富的上下文信息.值得注意的是,在实验过程中,发现将特征矩阵与输入特征图做加法的结果要好于它们之间做元素相乘.

### 2.3 辅助损失函数

为了进一步提升网络的分割效果,并且不增加网络参数量,以类内距离与类间距离作为约束条件设计了一个损失函数.它由类内损失和类间损失两部分组成.

类间损失定义为:

$$\varphi = \frac{1}{\omega} \sum_{c=1}^N \|C_i - C_j\| \quad (1)$$

式(1)中: $\omega$  为该批次所有像素点的总数, $N$  为网络输出的预测特征图的个数, $i, j$  分别表示第  $i, j$  张特征图, $C_i, C_j$  分别表示将网络的预测结果进行 Softmax 函数之后再行全局平均池化得到的两个点,它们代表着该特征图的全部信息.以任意两个特征图全局平均池化后的差值为约束条件来最大化类间距离.

类内损失定义为:

$$\varphi = \frac{1}{\omega} \sum_{c=1}^N \|S_{mn} - C_i\| \quad (2)$$

式(2)中: $\omega, N, C_i$  的含义与式(1)相同, $S_{mn}$  代表第  $i$  张特征图的第  $m$  行,第  $n$  列的像素点.以每个像素点与平均池化的差值为约束条件来最小化类内距离.

原始的语义分割网络使用的损失函数为交叉熵函数,因此,总的损失函数可以表示为:

$$L = CE\_loss + \varphi - \tau \quad (3)$$

## 3 实验结果与分析

### 3.1 实验环境

整个实验过程在 GPU(GTX 950M) 设备上进行,Python 版本为 3.6.3,网络框架为 Pytorch1.1,实验主要参数见表 2 所示.优化器为带动量的 SGD(Stochastic Gradient Descent),其中 Momentum 为 0.9,Weight decay 为 0.0001. PASCAL VOC 2012 数据集输入图像的大小设定为  $400 \times 400$ ,裁剪到  $380 \times 380$  大小. DLRSD 和 WHDLTD 遥感图像数据集,则直接裁剪到  $224 \times 224$ ,并对其进行了翻转,旋转,缩放,随机打乱等操作进行数据增强.基础的学习分别率设置为 0.005,0.0008 和 0.001, VOC 迭代次数为 180, DLRSD 和 WHDLTD 迭代次数为 120 次.本次实验的损失函数均为交叉熵,且主干网络都采用预训练的权重,其中 PSPNet<sup>[6]</sup> 和 SPNet<sup>[26]</sup> 都有辅助损失,它的权重设置为默认值 0.4.

本次实验的主要性能指标为 mIoU(Mean Intersection over Union)和 PA(Pixel accuracy).它们能够比较简单直观的衡量分割的效果,是语义分割任务中最广泛的性能指标.它们的定义式如下:

$$mIoU = \frac{1}{k+1} \sum_{i=0}^K \frac{TP}{FN + FP + TP} \quad (4)$$

$$PA = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (5)$$

式(4)、(5)中:TP(True Positive)指的是预测为正例,实际也为正例;TN(True Negative)指的是预测为负例,实际也为负例;FP(False Positive)指的是预测为正例,实际为负例;FN(False Negative)指的是预测为负例,实际为正例; $k+1$  为类别



数量.

表 2 实验参数

| 参数名称       | 参数取值     |
|------------|----------|
| 输入图片尺寸     | 400/224  |
| 学习率调整      | “Poly”策略 |
| Batch size | 4        |
| 迭代次数       | 180/120  |

3.2 数据集

3.2.1 Passal VOC 2012 数据集

Pascal VOC 2012 数据集可以用于分类、检测和分割,是常用的公共数据集.它包含背景总共 21 个类别.实验中使用的是增强型的 PASCAL VOC 2012,其中包含训练图片共 10 582 张,验证图片共 1 449 张.

3.2.2 DLRSD 数据集

DLRSD 数据集是武汉大学制作的遥感图像分割和分类数据集.它包含遥感图像中常见的耕地、河流、公路等 21 个类别,每个类别共 100 张图像,共 2 100 张图像,每张图像的大小为 256×256.数据集的分割部分共 17 个类别,每个类别配有不同颜色的标签.在本次实验中,按照训练集和验证集 0.8 : 0.2 的比例划分数据集.

3.2.3 WHDL D 数据集

WHDL D 数据集是武汉大学专门制作的遥感图像分割数据集.它包含耕地、建筑、地面、马路、植被、水面六个类别,总共 4950 张 遥感图像,每张图像大小为 256×256. WHDL D 数据集中的图像分辨率较低,且整体偏暗,是十分具有挑战性的数据集.本次实验随机选取 3952 张作为训练集,998 张作为验证集.

3.3 消融实验

为了验证提出模块的有效性,分别对每个模块在 PASCAL VOC 2012 数据集上进行了单独的测试,将它们与只替换主干网的 PSPNet<sup>[6]</sup> 进行比较.对比结果如表 3 所示.

表 3 消融实验结果

| MobileNet | SP | Loss | mIoU | PA   |
|-----------|----|------|------|------|
| ✓         |    |      | 67.9 | 91.1 |
| ✓         | ✓  |      | 69.4 | 91.8 |
| ✓         |    | ✓    | 70.9 | 92.1 |
| ✓         | ✓  | ✓    | 71.7 | 92.5 |

其中,由于条形位置注意力模块能帮助网络获得更多的上下文信息,在进行分割时会考虑不同像素之间的关系,使 mIoU 从 67.9% 上升到 69.4%. 建议的损失函数能够监督模型区分类内与类间的关系,为 mIoU 带来 3.0 % 的提升.将两个方法结合起来会将 mIoU 从 67.9% 提升到 71.7%.

3.4 对比实验

3.4.1 PASCAL VOC 2012 实验结果

为了进一步的验证建议方法的有效性,在 PASCAL VOC 2012 数据集上进行了对比试验.对比网络使用的主干网络均为加深的 ResNet50<sup>[20]</sup>,并且用带网格的空洞卷积替换 layer3, Layer4 的卷积层,其中每个 block 的空洞率分别为 2、4. Res-Net50<sup>[20]</sup> 在网络层数上与 MobileNet v2<sup>[21]</sup> 相近,并且为了加快网络的训练,全部都使用在 ImageN- et 上的预训练权重.

实验结果如表 4 所示.在 mIoU 方面,建议的网络在 VOC 数据集上的 mIoU 指标为 71.7%,相比于原来的网络有 3.8% 的提升.相比于 PSP-Net<sup>[6]</sup>,在使用 MobileNet v2<sup>[21]</sup> 为主干网络的前提下,还得到了 0.9% 的提升.由于网络本身参数数量的限制,与 DANet<sup>[13]</sup> 相比,PA 还存在着 0.5% 的差距.在参数量方面,建议的网络参数总量仅为 18.7 MB,不到 DRANet<sup>[25]</sup> 参数量的十分之一.本文在相同设备上测试了不同网络的推理时间,建议的网络 FPS(Frame Per Second)为 18,是 DRA-Net<sup>[25]</sup> 推理速度的 3.8 倍.

表 4 VOC 数据集对比试验结果

| Network                 | Weights | mIoU | PA   | FPS  |
|-------------------------|---------|------|------|------|
| FCN8s <sup>[5]</sup>    | 180 MB  | 64.4 | 90.8 | 8.0  |
| PSPNet <sup>[6]</sup>   | 392 MB  | 70.8 | 92.0 | 5.7  |
| DeepLab <sup>[8]</sup>  | 309 MB  | 71.8 | 92.3 | 6.0  |
| UperNet <sup>[27]</sup> | 817 MB  | 69.4 | 91.8 | 2.2  |
| CCNet <sup>[24]</sup>   | 363 MB  | 71.0 | 92.5 | 5.2  |
| DANet <sup>[13]</sup>   | 363 MB  | 73.2 | 93   | 5.3  |
| DRANet <sup>[25]</sup>  | 400 MB  | 73.8 | 93.8 | 4.7  |
| SPNet <sup>[26]</sup>   | 346 MB  | 69.2 | 91.4 | 6.5  |
| Ours                    | 18.7 MB | 71.7 | 92.5 | 18.0 |

不同网络的可视化结果如图 5 所示.可以发现,所有网络都存在一定程度的误分,但建议的方法整体分割效果更好.对于图像中的“马”和“瓶子”,建议的方法能够自动聚合同类,相比于其它方法分割的结果更加连续.在第三行的图像中,“椅子”是该数据集中数量较少,面积较小,不易分割的部分.第四行图像表明对比网络都存在将“人”当成“牛”,或者“马”当成“牛”的情况.这都是因为网络无法有效区分不同类别之间的关系而造成的误分,而建议的模型使用了辅助损失函数,分辨不同类别像素的能力得到了加强,所以分割效果较好.每个类别的分割情况如表 5 所示.对于数据集中数量较少类别如“椅子(chair)”、“盆栽(potted)”、“电视(tv)”,建议的方法取得了 34.6%、56.4%、69.8% 的最高 IoU(Intersection over Union).



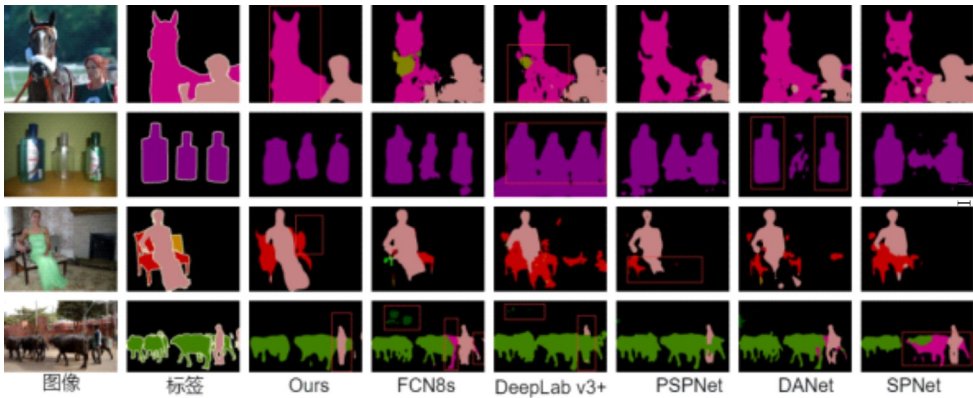


图 5 VOC 数据集实验结果图

表 5 每个类别的 IoU (%) 结果

| Method     | PSPNet | DeepLab | DANet | DRANet | Ours |
|------------|--------|---------|-------|--------|------|
| background | 91.8   | 91.6    | 92.6  | 92.3   | 91.6 |
| airplane   | 86.2   | 88      | 87.3  | 88.6   | 80.9 |
| bicycle    | 53.8   | 51.9    | 54.8  | 56.4   | 44.3 |
| bird       | 86.3   | 84.4    | 87.5  | 85.8   | 78.5 |
| boat       | 65.6   | 66.3    | 66.8  | 71.7   | 64.6 |
| bottle     | 74.1   | 61.6    | 79.6  | 76     | 71.9 |
| bus        | 83.4   | 87.2    | 86.6  | 86     | 92.3 |
| car        | 81     | 81.8    | 87.2  | 85.1   | 85   |
| cat        | 86.1   | 88.6    | 85.6  | 90.6   | 85.2 |
| chair      | 27.3   | 30.7    | 29.4  | 31.2   | 34.6 |
| cow        | 83.1   | 81      | 82    | 80.1   | 84.2 |
| dining     | 48.7   | 59      | 56.4  | 58.5   | 51.8 |
| dog        | 78.5   | 81.7    | 76.5  | 83.1   | 78   |
| horse      | 79     | 74.2    | 79.4  | 74.7   | 77.9 |
| motorcycle | 82     | 74.7    | 79.3  | 80.2   | 77.1 |
| person     | 80.3   | 82.9    | 83.8  | 82.7   | 81.5 |
| potted     | 46.4   | 51.5    | 56.1  | 55.1   | 56.4 |
| sheep      | 83.9   | 69.5    | 78.1  | 81.8   | 77.4 |
| sofa       | 42.6   | 47.2    | 42.3  | 41.9   | 41.7 |
| train      | 74.6   | 84.3    | 78.8  | 82.6   | 80.8 |
| tv         | 63.5   | 69.3    | 69.3  | 66.3   | 69.8 |

3.4.2 DLRSD 实验结果

由于建议的网络设计的应用场景是无人机等嵌入式设备,为了检验其复杂场景的分割效果,故在 DLRSD 遥感图像数据集上进行对比测试,结果见表 6 所示。

遥感图像中的物体尺度变化十分剧烈,非常考验网络的特征提取能力。从测试结果可以发现, UperNet<sup>[27]</sup>、PSPNet<sup>[6]</sup>使用了金字塔模块来提取不同尺度的特征获得了相对较好的成绩,但它们都使用 ResNet<sup>[20]</sup>作为主干网络,增加了图像分割的计算开销,对嵌入无人机等移动端设备是十分不利的。相比之下,建议模型在 FLOPs(Floating Point Operations)上仅为 DeepLab v3+<sup>[8]</sup> 的 10.2%,但在 mIoU 上仅比 DeepLab v3+<sup>[8]</sup> 低 0.2%。Led-Net<sup>[9]</sup>通过将较大的卷积分解为 1×3 和 3×1 的卷积极大的降低了计算量,但与建议的方法相比,在 mIoU 上有着 5.6% 的差距。

表 6 DLRSD 数据集对比结果

| Method                  | Publication | FLOPs                 | mIoU | PA   |
|-------------------------|-------------|-----------------------|------|------|
| FCN8s <sup>[5]</sup>    | CVPR2015    | $6.4 \times 10^9$     | 52.7 | 71.8 |
| U-Net <sup>[15]</sup>   | MICCAI2015  | $1.38 \times 10^{10}$ | 59.3 | 74.1 |
| PSPNet <sup>[6]</sup>   | CVPR2017    | $4.33 \times 10^{10}$ | 59.9 | 77.6 |
| DeepLab <sup>[8]</sup>  | ECCV2018    | $4.46 \times 10^{10}$ | 61   | 77.4 |
| UperNet <sup>[27]</sup> | ECCV2018    | $1.11 \times 10^{11}$ | 60.3 | 77.6 |
| DANet <sup>[13]</sup>   | CVPR2019    | $4.81 \times 10^{10}$ | 59.1 | 77.2 |
| LedNet <sup>[9]</sup>   | ICIP2019    | $1.26 \times 10^{10}$ | 56.6 | 75.7 |
| SPNet <sup>[26]</sup>   | CVPR2020    | $3.78 \times 10^{10}$ | 55.2 | 74.6 |
| Ours                    | —           | $4.57 \times 10^9$    | 60.8 | 77.6 |

3.4.3 WHDL D 实验结果

为了进一步验证建议方法的泛化能力,本文在 WHDL D 遥感图像数据集上进行了对比实验,其结果见表 7 所示。由于该数据集的图像拍摄光线较暗,导致所有测试的网络在该数据集中分割效果有所下降。但建议的网络在 mIoU 上的下降幅度不大,说明建议的网络有着较强的泛化能力来应对输入图像的变化。与其它网络相比,建议的方法取得了 59.3% 和 82.7% 最高的验证 mIoU 和 PA。与轻量级分割网络 Led-Net<sup>[9]</sup>相比,建议的网络在 mIoU 上领先 12.4% 的同时,每轮训练时间仅上升 1.4 分钟。与多尺度网络 DeepLab v3+<sup>[8]</sup> 和 PSPNet<sup>[6]</sup> 相比,建议的网络使用轻量级的 MoblieNet v2<sup>[21]</sup> 作为特征提取网络,每轮训练耗时大幅度减少,约是它们的四分之一。由于采用了高效的条形位置注意力模块和辅助损失函数,使得网络能够在保证分割精度的前提下极大的提升了网络的分割速度。

表 7 WHDL D 数据集对比结果

| Network                | mIoU | PA   | Epoch/time |
|------------------------|------|------|------------|
| SegNet <sup>[16]</sup> | 41.6 | 71.9 | 16 m       |
| LedNet <sup>[9]</sup>  | 46.9 | 76.4 | 6.1 m      |
| SPNet <sup>[26]</sup>  | 51.2 | 78.5 | 30.2 m     |
| DANet <sup>[13]</sup>  | 56.4 | 80.7 | 33.9 m     |
| PSPNet <sup>[6]</sup>  | 57.2 | 81.3 | 34.5 m     |
| DeepLab <sup>[8]</sup> | 58.3 | 82   | 34.7 m     |
| Ours                   | 59.3 | 82.7 | 7.5 m      |

验证集曲线如图 6 所示。可以发现,由于加载了预训练权重,所有网络都能在短时间内快速收

收敛,但建议的模型约在第 20 次迭代完成收敛,开始震荡调整,在第 90 个 epoch 分割准确率基本保持不变,并维持了最好成绩.通过 120 个 epoch 的训练,可以发现 SPNet<sup>[26]</sup>在第 30 个 epoch 后基本维持不变,说明网络泛化能力较弱. DeepLab v3+<sup>[8]</sup>凭借着参数量的优势,在 WHDL 数据集上能够获得较高的 mIoU,但是与建议的网络存在着 1% 的差距.

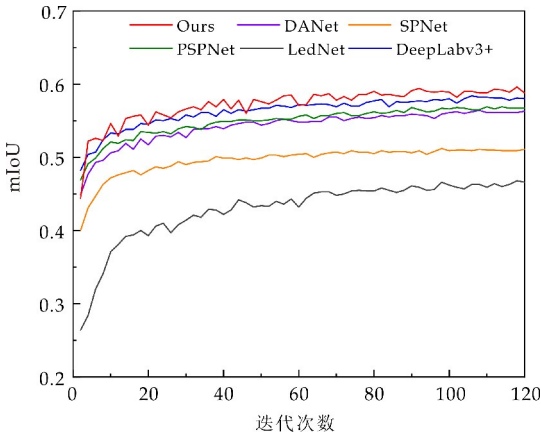


图 6 WHDL 验证集 mIoU 曲线

#### 4 结论

本文基于 MobileNet v2,提出了一个轻量级的语义分割网络,在保证准确率的前提下能够极大程度的减少网络的预测时间.特别地,提出全新的注意力模块和辅助损失函数.大量实验表明建议的网络能够以较少的计算成本获取相对较好的分割结果.但是与传统的网络对比,建议的模型在分割准确度上还存在着一定的差距.在只考虑分割效果的场景应使用传统的模型.建议的模型能够在 PASCAL VOC 2012 数据集上以 18 FPS 的推理速度取得 71.7% 的 mIoU.因此,建议的方法适合应用在对推理速度有要求的场景.在后续研究中,应着重致力于轻量级网络分割准确性的研究,探索更加高效简洁的特征提取方式.

#### 参考文献

[1] 吴燕如, 珠杰, 管美静. 基于神经网络的目标检测技术研究综述及应用[J]. 电脑知识与技术, 2019, 15(33): 181-184.

[2] 林岚, 吴玉超, 王婧璇, 等. 基于卷积神经网络的语义分割技术及其在脑神经影像应用中的研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2021, 47(1): 85-92.

[3] 陈景文, 周鑫, 张蓉, 等. 基于 U-net 网络的航拍绝缘子检测[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(4): 153-157.

[4] Deriche R. Using Canny's criteria to derive a recursively

implemented optimal edge detector[J]. International Journal of Computer Vision, 1987, 1(2): 167-187.

[5] Long J, Shelhamer E, Darrell T. Fully convolutional networks for semantic segmentation[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Boston: IEEE Computer Society, 2015: 431-440.

[6] Zhao H, Shi J, Qi X, et al. Pyramid scene parsing network [C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Honolulu: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2017: 6 230-6 239.

[7] Chen L C, Zhu Y, Papandreou G, et al. Encoder-decoder with atrous separable convolution for semantic image segmentation[C]//15th European Conference on Computer Vision. Munich: Springer Verlag, 2018: 833-851.

[8] Chen L C, Papandreou G, Kokkinos I, et al. DeepLab: Semantic image segmentation with deep convolutional nets, atrous convolution, and fully connected CRFs[J]. IEEE T Pattern Anal, 2018, 40(4): 834-848.

[9] Wang Y, Zhou Q, Liu J, et al. Lednet: A lightweight encoder-decoder network for real-time semantic segmentation[C]//2019 IEEE International Conference on Image Processing. Taipei: IEEE, 2019: 1 860-1 864.

[10] Yu C, Wang J, Peng C, et al. Learning a discriminative feature network for semantic segmentation [C]//31st Meeting of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Salt Lake City: IEEE Computer Society, 2018: 1 857-1 866.

[11] Zhang H, Dana K, Shi J, et al. Context encoding for semantic segmentation[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. New York: IEEE, 2018: 7 151-7 160.

[12] Hu J, Shen L, Albanie S, et al. Squeeze-and-excitation networks[J]. IEEE T Pattern Anal, 2020, 42(8): 2 011-2 023.

[13] Fu J, Liu J, Tian H, et al. Dual attention network for scene segmentation [C]//32nd IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Long Beach: IEEE Computer Society, 2019: 3 141-3 149.

[14] Gaihua W, Tianlun Z, Yingying D, et al. A serial-parallel self-attention network joint with multi-scale dilated convolution[J]. IEEE Access, 2021, 9(5): 71 909-71 919.

[15] Ronneberger O, Fischer P, Brox T. U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation[C]//18th International Conference on Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention. Munich: Springer Verlag, 2015: 234-241.

[16] Badrinarayanan V, Kendall A, Cipolla R. SegNet: A deep convolutional encoder-decoder architecture for image segmentation[J]. IEEE T Pattern Anal, 2017, 39(12): 2 481-2 495.

[17] Lee J, Lee Y. A deep neural network architecture for real-time semantic segmentation on embedded board[J]. Journal of Kiise, 2018, 45(1): 94-98.

- [18] 张春森,葛英伟,蒋 萧.基于稀疏约束 SegNet 的高分辨率遥感影像建筑物提取[J].西安科技大学学报,2020,40(3):441-448.
- [19] Yu C, Wang J, Gao C, et al. Context prior for scene segmentation[C]//Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Online: IEEE Computer Society, 2020: 12 413-12 422.
- [20] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//29th IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Las Vegas: IEEE Computer Society, 2016: 770-778.
- [21] Sandler M, Howard A, Zhu M, et al. MobileNetV2: Inverted residuals and linear bottlenecks[C]//31st Meeting of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Salt Lake City: IEEE Computer Society, 2018: 4 510-4 520.
- [22] Howard A, Sandler M, Chen B, et al. Searching for mobileNetV3[C]//17th IEEE/CVF International Conference on Computer Vision. Seoul: Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc, 2019: 1 314-1 324.
- [23] Wang X, Girshick R, Gupta A, et al. Non-local neural networks[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Salt Lake: IEEE, 2018: 7 794-7 803.
- [24] Huang Z, Wang X, Huang L, et al. Ccnet: Criss-cross attention for semantic segmentation[C]// International Conference on Computer Vision. Long Beach: IEEE, 2019: 603-612.
- [25] Fu J, Liu J, Jiang J, et al. Scene segmentation with dual relation-aware attention network[J]. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems, 2020, 32(6): 2 547-2 560.
- [26] Hou Q, Zhang L, Cheng M M, et al. Strip pooling, Rethinking spatial pooling for scene parsing[C]//2020 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Online: IEEE Computer Society, 2020: 4 002-4 011.
- [27] Xiao T, Liu Y, Zhou B, et al. Unified perceptual parsing for scene understanding[C]// European Conference on Computer Vision. Munich: Springer Science, 2018: 418-434.

【责任编辑:蒋亚儒】

~~~~~  
(上接第 166 页)

- [7] 宁发艳.基于多元统计和智能算法的古陶瓷分类研究[D].景德镇:景德镇陶瓷大学,2019.
- [8] 凌 语,孙自强.基于卷积神经网络的乳腺病理图像识别算法[J].江苏大学学报(自然科学版),2019,40(5):573-578.
- [9] 景晨凯,宋 涛,庄 雷,等.基于深度卷积神经网络的人脸识别技术综述[J].计算机应用与软件,2018,35(1):223-231.
- [10] 韩要昌,王 洁,史 通,等.基于改进 GoogLeNet 的遥感图像分类方法[J].弹箭与制导学报,2019,39(5):139-142,153.
- [11] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G E, et al. ImageNet classification with deep convolutional neural networks[J]. Communications of the ACM, 2012, 60: 84-90.
- [12] Lin M, Chen Q, Yan S. Network in network[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1312.4400>, 2014-03-04.
- [13] Paszke A, Chaurasia A, Kim S, et al. ENet: A deep neural network architecture for real-time semantic segmentation[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1606.02147v1>, 2016-06-07.
- [14] Szegedy C, Liu W, Jia Y, et al. Going deeper with convolutions[C]//2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). Boston, MA: IEEE, 2015: 1-9.
- [15] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR). Seattle, WA: IEEE, 2016: 770-778.
- [16] Canziani A, Paszke A, Culurciello E. An analysis of deep neural network models for practical applications[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1605.07678>, 2017-04-14.
- [17] Hu J, Li S, Albanie S, et al. Squeeze-and-excitation networks[J]. IEEE Computer Society, 2020, 42(8): 2 011-2 023.
- [18] Szegedy C, Vanhoucke V, Ioffe S, et al. Rethinking the inception architecture for computer vision[C]//2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition(CVPR). Seattle, WA: IEEE, 2016: 2 818-2 826.
- [19] Pavel I, Podoprikin D, Garipov T, et al. Averaging weights leads to wider optima and better generalization[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1803.05407>, 2018-03-04.
- [20] Smith L. Cyclical learning rates for training neural networks[C]//2017 IEEE Winter Conference on Applications of Computer Vision (WACV). Santa Rosa, CA: IEEE, 2017: 464-472.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0182-06

# 基于加权网格运动统计的改进 ORB 算法

党宏社, 李俊达, 张选德

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对传统 ORB 算法存在特征点分布集中,在光照条件变化的情况下特征点提取不稳定,匹配准确率下降的问题,提出一种改进 ORB 算法. 首先构建高斯差分金字塔,然后将各层图像划分成多个区域,根据区域内像素值的中位数计算每个区域的阈值,提取每个区域的特征点,之后采用双向匹配算法对特征点进行粗匹配,最后提出一种加权网格运动统计(Weighted Grid Motion Statistics, WGMS)算法对粗匹配结果进行优化. 实验结果表明改进 ORB 算法可以使特征点提取更为均匀,在光照变化的情况下,可以稳定地提取特征点,算法耗时较传统 ORB 算法慢了 10.7%,匹配准确率提高了 41.7%.

**关键词:**ORB; 区域划分; 自适应阈值; 加权网格运动统计; 特征匹配

**中图分类号:**TP391.41      **文献标志码:**A

## Improved ORB algorithm based on weighted grid motion statistics

DANG Hong-she, LI Jun-da, ZHANG Xuan-de

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

**Abstract:** Aiming at the problems of traditional orb algorithm, such as the distribution of feature points is concentrated, the feature point extraction is unstable and the matching accuracy is decreased when the illumination condition changes, an improved orb algorithm is proposed. Firstly, the Difference of Gaussian is constructed, and then each layer image is divided into several regions. According to the median value of pixels in the region, the threshold value of each region is calculated, and the feature points of each region are extracted. Then, the feature points are roughly matched by bidirectional matching algorithm. Finally, a weighted mesh motion statistics algorithm is proposed to optimize the coarse matching results. The experimental results show that the improved ORB algorithm can make the feature points extraction more uniform, and it can extract feature points stably under the condition of changing illumination. The time-consuming of the algorithm is 10.7% slower than the traditional ORB algorithm, and the matching accuracy is improved by 41.7%.

**Key words:** ORB; regionalization; adaptive threshold; WGMS; feature matching



0 引言

图像特征匹配是计算机视觉领域的一项关键技术,通常用于视觉 SLAM<sup>[1,2]</sup>、三维重建<sup>[3]</sup>、图像检索<sup>[4]</sup>、目标跟踪<sup>[5]</sup>等领域。提高图像特征提取的鲁棒性,特征匹配的准确性和快速性是该领域的研究重点<sup>[6]</sup>。图像特征匹配的方法大致可分两个步骤,首先提取两幅待匹配图的特征点,并用描述子对特征点进行描述,然后根据描述子比较特征点之间的相似程度,判断是否匹配。

特征点提取算法,有经典的尺度不变特征转换(Scale-Invariant Feature Transform, SIFT)、SURF(Speeded Up Robust Features)、ORB(Oriented FAST and Rotated BRIEF)、AKAZE(Accelerated-KAZE)<sup>[7-10]</sup>等算法。ORB 算法是由 Rublee 等在 2011 年提出的,该算法计算速度是 SURF 的 10 倍,是 SIFT 的 100 倍<sup>[7,11]</sup>,能满足大部分场景对实时性的要求,但是其提取的特征点较集中,且鲁棒性不如 SIFT。孙浩等<sup>[12]</sup>提出了区域划分的方法,将图像分成多个小区域,在每个区域上提取一定数量的特征点,使得特征点能够更加均匀地分布,但其使用人为设定的阈值提取特征点,并未根据图像像素特点自适应调整,光照变化时,提取特征点鲁棒性较差。杨弘凡等<sup>[13]</sup>提出了自适应阈值的 ORB 算法,根据某像素周围的其他像素亮度,计算该像素的阈值,但依然存在特征点重叠的问题,且逐像素计算阈值非常耗时,影响实时性。

特征点描述子粗匹配通常采用暴力匹配(Brute-Force)与快速最近邻搜索库(Fast Library for Approximate Nearest Neighbors, FLANN)<sup>[14]</sup>。常用的误匹配去除方法有 RANSAC、松弛迭代法、最小中值法以及基于视差的滤波算法<sup>[15]</sup>。粗匹配得到的结果效果较差,存在大量误匹配,而常用误匹配剔除方法需要多次迭代,计算量大,耗时长。

针对以上问题,本文提出一种基于加权网格运动统计的改进 ORB 算法。采用区域划分的方法使特征点分布均匀,使用自适应阈值提取特征点,降低亮度变化的影响,利用加权网格运动统计剔除误匹配,提高算法运行速度。

1 ORB 算法原理

ORB 算法主要分两个步骤,FAST 特征点检测和 Rotated Brief 描述子计算。特征点即图像中突出的部分,其周围像素具有像素值急剧由浅色变为深色的特征。以图 1 为例,FAST 特征点提取过程如下:

- (1)从图中选择像素点 P,设其灰度值为  $V_p$ 。
- (2)设定阈值  $t$ 。

(3)比较以像素 P 为圆心的圆周上 16 个像素的灰度值,若连续  $q$  个点的灰度值都大于  $V_p + t$  或都小于  $V_p - t$ ,则认为 P 是一个特征点。

(4)获得特征点后,使用 Rotated Brief 计算特征描述子。首先用高斯核对图像进行平滑处理,然后以特征点 P 为圆心划定邻域,在邻域中随机选择一对像素  $a$  和  $b$ ,根据式(1)计算这一位的值。

$$\tau(V;x,y)=\begin{cases}1 & V(a)<V(b) \\ 0 & V(a)\geq V(b)\end{cases}\tag{1}$$

式(1)中: $\tau$  是描述子这一位的值, $V(a)$  和  $V(b)$  分别为像素  $a$  与  $b$  的灰度值,从像素 P 的邻域中总共选择  $n$  个像素对,最终构成  $n$  维 Brief 描述子:

$$f_n(p)=\sum_{i=1}^n2^{i-1}\tau(V;x,y)\tag{2}$$

(5)FAST 提取的特征点本身不具备旋转不变性,使用灰度质心法给特征点赋予方向<sup>[16]</sup>。

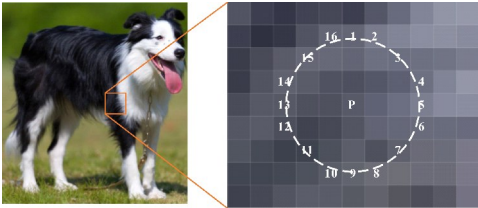


图 1 FAST 特征点提取示意图

2 改进 ORB 特征点匹配算法

改进 ORB 的图像匹配算法流程如图 2 所示。

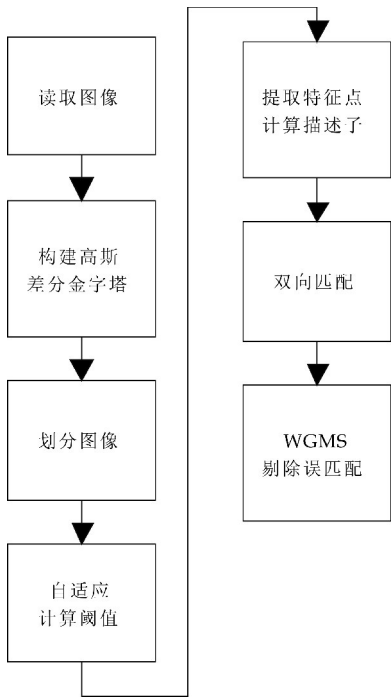


图 2 改进 ORB 的特征点匹配算法流程图

首先构建待匹配图片和模板图片的高斯差分金字塔,其次将金字塔各层图像划分成等大的几个小区域,使用改进自适应阈值算法计算每个区域的阈值,然后提取每个区域的特征点并计算特征描述子,使用双向匹配算法进行粗匹配,最后使用 WGMS 算法剔除误匹配特征点对。

## 2.1 构建高斯差分金字塔

ORB 算法提取到的特征点不具备尺度不变性,在匹配过程中会造成误匹配或漏匹配的问题,因此,需构建高斯差分金字塔 (DoG),过程如图 3 所示。

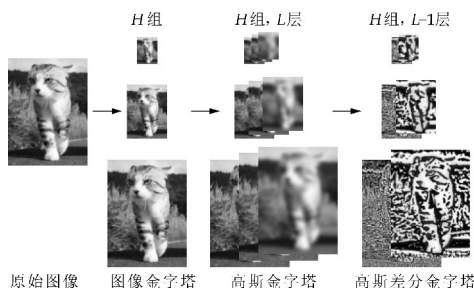


图 3 高斯差分金字塔构建过程

首先将读取的图像做  $H$  次下采样,获得  $H$  组不同大小的图,构成图像金字塔。然后使用式(3)所示的高斯函数对图像金字塔的各层图像做高斯滤波,式(3)中  $x, y$  为像素坐标,  $\sigma$  是平滑因子。

$$G(x, y, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$$

以第一组为例,选取固定的  $\sigma$  对第一层图像做滤波,获得第二层图像,然后将  $\sigma$  乘以比例系数  $k$ ,获得新的平滑因子  $k\sigma$ ,用它对第二层图像滤波,结果作为第三层图像,以此类推,最终得到  $L$  层图像,每层图像尺寸相同,平滑因子不同,平滑因子计算如式(4)所示。对图像金字塔各组图像执行以上操作,最终获得  $H$  组,每组  $L$  层的高斯金字塔。

$$\sigma(L) = k^{L-2} \sigma \quad L \geq 2 \quad (4)$$

最后构建高斯差分金字塔,其第一组第一层是由高斯金字塔的第一组第二层减第一层得到的,以此类推,第  $H$  组  $L$  层图像是由高斯金字塔的第  $H$  组  $L+1$  层减第  $H$  组  $L$  层得到的,最终获得  $H$  组,每组  $L-1$  层的高斯差分金字塔。

## 2.2 特征提取

通常,特征点越多,图像匹配准确率越高,但 FAST 算法提取的图像特征点存在分布密集、重叠的问题,对特征描述十分不利,而且会影响匹配精度<sup>[12]</sup>。此外在传统的 FAST 算法中,特征提取的阈值由人为设定,固定不变的全局阈值无法兼顾图像的不同区域,也无法消除光照影响,会出现特征点误提取和误匹配的问题。针对以上问题,本文提出一种区域划分自适应阈值的 ORB 算法,将图像划

分为多个区域,采用自适应阈值在每个区域上提取特征点,提高特征点的鲁棒性。

首先,将高斯差分金字塔中的每幅图像均匀地划分为  $M \times N$  个相同大小的区域,  $M$  是分割的行数,  $N$  是分割的列数。然后,根据式(5)计算各个区域的阈值  $t$ 。式中  $m$  为区域内像素个数,为区域内每个像素的灰度值,  $V_{\text{mid}}$  为区域内像素灰度值的中位数,此处不采用平均值是为了防止亮斑或暗斑导致灰度值出现极值,对阈值计算结果产生不利影响。最后,根据阈值使用 FAST 算法提取每个图像区域的特征点,然后计算 Brief 描述子,使用灰度质心法计算特征点的方向,差分金字塔所有特征点的集合即为图片的特征点。

$$t = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [V(x_i) - V_{\text{mid}}]^2 \quad (5)$$

## 2.3 特征点粗匹配

使用改进 ORB 算法对模板图和目标图进行特征点提取,获得两幅图像的特征点描述子集合。若采用暴力匹配算法进行特征点粗匹配,会引入大量的错误匹配,增大剔除误匹配的工作量,故本文采用一种双向匹配算法进行粗匹配,降低误匹配率,提高匹配算法的准确率。算法步骤如下:

(1)选择模板图中的一个特征点  $P_{mi}$ ,根据式 6 计算其与目标图所有特征点之间的汉明距离  $d, c(i)$  和  $d(i)$  表示特征描述子每一位的值。

$$d(x, y) = \sum_{i=1}^n c(i) \oplus d(i) \quad (6)$$

(2)选取目标图中汉明距离到特征点  $P_{mi}$  最近的前两个特征点,即最近邻点  $P_{ti}$  和次近邻点  $P_{tj}$ ,记他们到  $P_{mi}$  的距离为  $d_1$  和  $d_2$ 。若  $d_1/d_2 \leq T$ ,则认为  $P_{mi}$  和最近邻点  $P_{tj}$  是一对匹配点,其中  $T$  是人为设定的阈值。

(3)遍历模板图中的特征点,执行(1)、(2)两步操作,得到匹配对集合  $C_m$ 。反过来遍历目标图中的特征点,获得匹配对集合  $C_t$ 。判断集合  $C_m$  中的某一对匹配对  $(P_{mi}, P_{tj})$  与集合  $C_t$  的一对匹配对  $(P_{ti}, P_{mi})$  是否相同,如果满足则保留该匹配对,否则删除,最终获得匹配对集合  $C = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ ,其中  $c_n = (P_{mn}, P_{tn})$ 。

## 2.4 加权网格运动统计剔除误匹配

通常采用随机抽样一致性(RANSAC)算法剔除粗匹配中的误匹配点,但该方法需要多次迭代才能获得较好的结果,存在运算量大的问题。RANSAC 的改进算法渐进一致采样(PROgressive SAmple Consensus, PROSAC)从不断更新的最佳对应点集中进行采样,节省了一定的计算量,但仍需多次迭代才能得到较好结果。GMS 算法将运动

平滑约束转换为剔除错误匹配的统计量,采用基于网格的得分估计器,提高了算法的实时性.该算法基于贝叶斯法则,即两幅图像正确匹配对的邻域内应该有多个支持它的匹配对,而错误匹配对的邻域内支持它的匹配对很少甚至没有<sup>[17]</sup>.

2.4.1  网格运动统计算法原理

首先将模板图和目标图网格化如图 4 所示.图中 3×3 加粗网格代表的是网格  $a_5$  的邻域,点划线表示一个正确的匹配对  $c_i$ ,实线表示该匹配对领域内正确的匹配对,虚线表示错误匹配对.

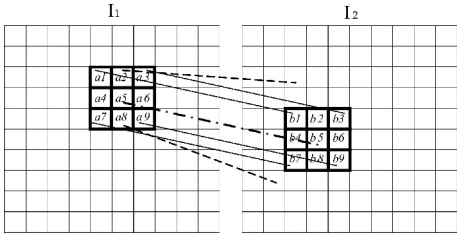


图 4  网格化示意图

然后计算该匹配对的邻域支持度  $S$ ,设  $c_i$  是匹配对,网格  $a_5$  和  $b_5$  邻域 9 个网格中匹配对数量为  $n_i$  ( $i=1,2,\cdots,9$ ),则:

$$S = \sum_{i=1}^9 n_i - 1 \tag{7}$$

式(7)中:减一表示从总数中减去匹配对自身.由于匹配对是独立分布的, $S$  服从二项分布:

$$S < \begin{cases} B(N, p_t) & c_i \text{ is correct} \\ B(N, p_f) & c_i \text{ is wrong} \end{cases} \tag{8}$$

式(8)中: $N$  表示邻域总匹配对数量, $p_t$  和  $p_f$  分别表示正确和错误匹配率.式(8)的期望和方差为:

$$E = \begin{cases} E_t = N \cdot p_t & c_i \text{ is correct} \\ E_f = N \cdot p_f & c_i \text{ is wrong} \end{cases} \tag{9}$$

$$V = \begin{cases} V_t = N \cdot p_t \cdot (1 - p_t) & c_i \text{ is correct} \\ V_f = N \cdot p_f \cdot (1 - p_f) & c_i \text{ is wrong} \end{cases} \tag{10}$$

由此可得概率评估函数  $P$ :

$$P = \frac{E_t - E_f}{V_t + V_f} = \frac{\sqrt{N}(p_t - p_f)}{\sqrt{p_t(1 - p_t)} + \sqrt{p_f(1 - p_f)}} \tag{11}$$

由式(11)可看出  $P \propto \sqrt{N}$ ,可通过设置合适阈值有效判断匹配是否正确:

$$\tau = \alpha \sqrt{N} \tag{12}$$

式(12)中: $\alpha$  是超参数,用于调节阈值,经验值选择 4~6.当  $S$  大于  $\tau$  时, $c_i$  是正确匹配,将其保留,否则为错误匹配,将其删除.

2.4.2  加权网格运动统计算法

GMS 算法的问题在于网格大小选取,如果网格很小,则仅仅考虑了很少的领域信息,算法性能降低,如果网格很大,则将包括很多不正确的对应关系,影响筛选结果.本文提出加权网格运动统计

算法,将距离影响引入支持度计算中,使用泊松函数对网格进行加权,使得中心网格的权值最大,外围网格的权值较小,可推导出其二维函数为:

$$P(x, y, \lambda) = \begin{cases} \frac{\lambda^{|x|}}{|x|!} e^{-\lambda} & |x| < |y| \\ \frac{\lambda^{|y|}}{|y|!} e^{-\lambda} & |x| \geq |y| \end{cases} \tag{13}$$

以  $a_5$  为中心点根据式(13)计算各网格的权值并作归一化处理,得到 3×3 权系数矩阵,式(13)中  $\lambda$  要取非整数,以保证最大值唯一.

$$W = \begin{bmatrix} W_{a1} & W_{a2} & W_{a3} \\ W_{a4} & W_{a5} & W_{a6} \\ W_{a7} & W_{a8} & W_{a9} \end{bmatrix} \tag{14}$$

式(14)中:  $\sum_{i=1}^9 W_{ai} = 1$ ,则网格  $a_5$  的支持度为:

$$S = 9 \times \sum_{i=1}^9 W_{ai} \cdot n_i - 1 \tag{15}$$

当  $S$  大于  $\tau$  时, $c_i$  是正确匹配,将其保留,否则为错误匹配,将其删除.

3  实验与结果分析

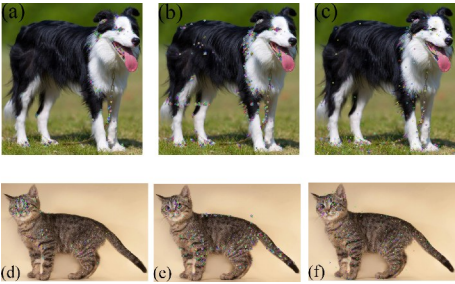
为验证本文提出算法的有效性,采用 Kaggle 平台的 Cat Vs Dog 数据集以及自然场景下拍摄的图像进行实验,猫狗图像各 5 000 张,所有实验均在 Intel® Core™ i5-10400F CPU@2.9 GHz, 32GB RAM 硬件环境中,Windows10 PyCharm Community Edition 2020 软件环境中完成.

3.1  特征点提取实验

对猫和狗的图片使用传统 ORB 算法和本文算法提取特征点,实验结果如图 5 所示.从图 5(a)可以看出,传统 ORB 算法在提取特征点时出现了 4 处大量聚集,分别为狗耳朵、眼睛、牙齿以及狗的链子,而且没有在狗腰臀部分提取到特征点.从图 5(b)可以看出,改进 ORB 消除了狗耳朵、牙齿和链子上的特征点聚集,狗眼睛部分的聚集也明显缓解,同时在狗腰臀部分提取了一定数量的特征点,与图 5(c)中 SIFT 算法提取效果相近.从图 5(d)可以看出,特征点聚集在猫面部的眼睛和鼻子处,而图 5(e)中消除了猫面部大量重叠的特征点,同时在猫尾部提取到了一定数量的特征点,较图 5(f)提取了更多的特征点.综上,本文算法使用的区域划分方法,使得特征点分布更加均匀,避免了特征点聚集重叠,同时采用了自适应阈值的方法,使得固定阈值无法提取特征点的部位也能有效提取,提取效果与 SIFT 相近.

表 1 统计了三种算法的特征提取时间.可以看出本文算法特征提取时间较传统 ORB 算法平均慢了 13.86%,较 SIFT 算法快了 399.19%.





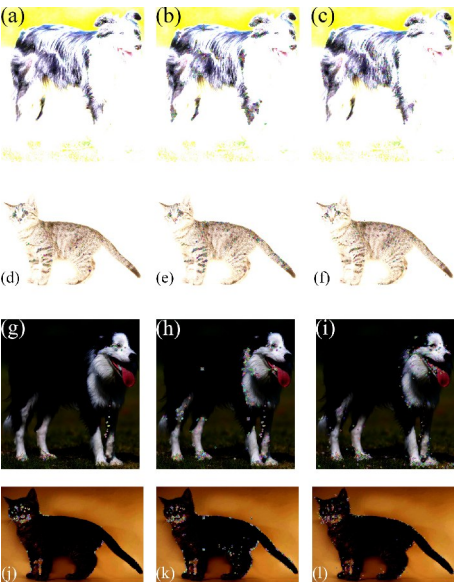
(a)、(d)传统 ORB 算法提取效果(b)、(e)改进 ORB 算法提取效果(c)、(f)SIFT 算法提取效果

图 5 算法特征提取效果对比

表 1 特征提取时间

图片尺寸 (pixel × pixel)	ORB /ms	SIFT /ms	本文算法 /ms
1 920×1 080	180.86	1262.73	223.27
1 280×720	137.03	908.88	162.69
640×480	119.29	715.63	137.76
480×360	113.45	523.07	120.77
320×240	112.36	502.71	118.20

为进一步验证自适应阈值的有效性,人为调整图片,在原图的基础上增加和减少亮度,实验结果如图 6 所示. 图片亮度变化后,传统 ORB 算法提取的特征点依然存在大量重叠问题,亮度调暗的情况下在大部分区域无法提取到特征点,而改进 ORB 算法和 SIFT 算法在光线变换情况下依然可以稳定提取特征点,且特征点分布均匀,从图 6(k)、(l)中可以看出,改进 ORB 算法在较暗的区域可以提取到特征点,效果优于传统 ORB 算法和 SIFT 算法.



(a)、(d)、(g)、(j)传统 ORB 算法提取效果(b)、(e)、(h)、(k)改进 ORB 算法提取效果(c)、(f)、(i)、(l)SIFT 算法提取效果

图 6 亮度变化后特征提取效果对比

3.2 特征匹配实验

改变数据集中图片的亮度,对传统 ORB 算法、ORB + RANSAC 算法、ORB + GMS 算法、SIFT 算法、本文算法、文献[12]和文献[13]中算法

进行测试比较. 七种算法匹配结果如图 7 所示. 从图 7(a)和图 7(f)可以看出,传统 ORB 和文献[12]算法在光照改变的情况下,误匹配对较多,左图部分特征点与右图另一只猫的特征点匹配上了,同一只猫身上也存在较多的误匹配对,图 7(b)、(c)、(d)、(e)中误匹配较少,只有少量特征点误匹配到了另一只猫身上,同一只猫身上的误匹配数量也明显较少.

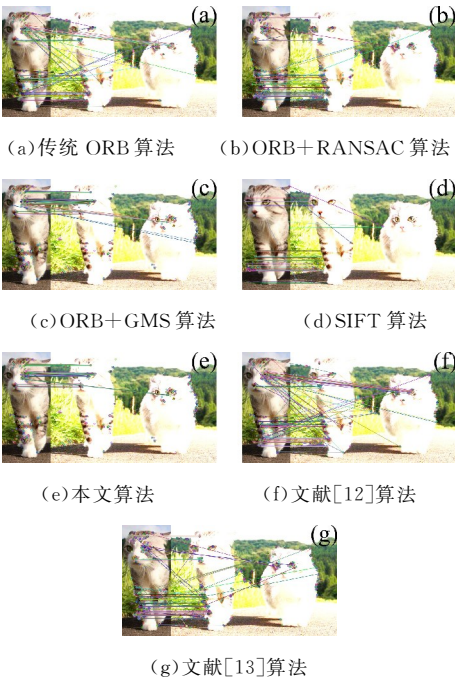


图 7 特征匹配结果

表 2 统计了七种算法特征点匹配耗时以及匹配准确率. 可以看出本文算法耗时较传统 ORB 算法慢 10.7%,较 ORB+GMS 算法慢 1.1%,快于其他四种算法,算法实时性高,匹配准确率高于其他六种算法,较传统 ORB 算法提高 41.7%,较 ORB+GMS 算法提高 5.5%.

表 2 特征点匹配结果对比

算法	总耗时 /ms	匹配时间 /ms	匹配对数 /对	准确率 /%
ORB	124.39	16.93	87	68.9
ORB+RANSAC	225.73	81.74	54	88.9
ORB+GMS	136.15	18.69	84	92.5
SIFT	727.06	17.51	53	90.6
本文算法	137.66	19.94	83	97.6
Paper[12]算法	161.47	20.43	93	66.7
Paper[13]算法	257.76	68.62	87	82.8

4 结论

本文针对 ORB 特征点过于集中重叠的问题,提出了区域划分的方法,使特征点分布更为均匀. 针对 ORB 算法在亮度变化情况下特征点提取不



稳定,匹配准确率低的问题,提出了一种自适应阈值的方法提取特征点,提高了特征点提取的鲁棒性.针对粗匹配结果差的问题,提出 WGMS 算法剔除误匹配,提高了匹配准确率.实验结果表明本文算法可以有效对抗光照干扰,在保证实时性的情况下提高特征匹配的准确率,对图像识别,图像拼接等领域研究具有良好的实用价值.

参考文献

[1] Raul Mur Artal, J M M Montiel, Juan D Tardos. ORB-SLAM: A versatile and accurate monocular SLAM system [J]. IEEE Transactions on Robotics, 2015, 31(5): 1 147-1 163.

[2] Raul Mur Artal, Juan D Tardos. ORB-SLAM2: An open-source SLAM system for monocular, stereo and RGB-D cameras[J]. IEEE Transactions on Robotics, 2017, 33(5): 1 255-1 262.

[3] Chen J, Bautembach D, Izadi S. Scalable real-time volumetric surface reconstruction[J]. Acm Transactions on Graphics, 2013, 32(4): 1-16.

[4] Vadivukarassi M, Puviarasan N, Aruna P. A frame-work of keyword based image retrieval using proposed Hog\_Sift feature extraction method from Twitter dataset[J]. Procedia Computer Science, 2018, 132: 1 422-1 431.

[5] 钟华民, 王伟, 张慧华. 结合 ORB 特征和色彩模型的视觉跟踪算法[J]. 模式识别与人工智能, 2015, 28(1): 90-96.

[6] Jia K, Chan T H, Zeng Z, et al. ROML: A robust feature correspondence approach for matching objects in a set of images[J]. International Journal of Computer Vision, 2016, 117(2): 173-197.

[7] Monika Bansal, Munish Kumar, Manish Kumar. 2D object recognition: A comparative analysis of SIFT, SURF and

ORB feature descriptors[J]. Multimedia Tools and Applications, 2021, 80(12): 18 839-18 857.

[8] Md Majharul Haque, Anowar Hossain, Abu Sadat Mohammed Yasin, et al. Localization of autonomous robot in an urban area based on SURF feature extraction of images[J]. International Journal of Technology Diffusion, 2020, 11(4): 18-45.

[9] Rublee E, Rabaud V, Konolige K, et al. ORB: An efficient alternative to SIFT or SURF [C]//IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV 2011). Barcelona: IEEE, 2011: 2 564-2 571.

[10] Pablo Fernández Alcantarilla. Fast explicit diffusion for accelerated features in nonlinear scale spaces [C]//British Machine Vision Conference, Bristol, UK: BMVA, 2013: 335-339.

[11] 刘伟, 钱莉. 基于 OpenCV 环境的 SIFT、SURF、ORB 算法比较分析[J]. 化工自动化及仪表, 2018, 45(9): 714-716.

[12] 孙浩, 王朋. 一种基于区域划分的改进 ORB 算法[J]. 北京航空航天大学学报, 2020, 46(9): 1 763-1 769.

[13] 杨弘凡, 李航, 陈凯阳, 等. 基于改进 ORB 算法的图像特征点提取与匹配方法[J]. 图学学报, 2020, 41(4): 548-555.

[14] 冯亦东, 孙跃. 基于 SURF 特征提取和 FLANN 搜索的图像匹配算法[J]. 图学学报, 2015, 36(4): 650-654.

[15] Barath D, Matas J. Graph-cut RANSAC[C]//2018 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway: IEEE, 2018: 6 733-6 741.

[16] 周坤, 谷晨鹏, 张东, 等. SIFT 和 ORB 特征检测算法在地形三维重建中的研究与应用[J]. 测绘与空间地理信息, 2021, 44(3): 44-48.

[17] Bian J, Lin W Y, Matsushita Y, et al. GMS: Grid-based motion statistics for fast, ultra-robust feature correspondence[C]// IEEE Conference on Computer Vision & Pattern Recognition. Honolulu: IEEE, 2017: 2 828-2 837.

【责任编辑: 陈佳】



\* 文章编号:2096-398X(2022)01-0188-08

# 基于多混沌系统的图像加密算法

刘海峰, 周雪飞, 梁星亮, 汪丽华

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对信息传输过程中图像信息容易被窃取、篡改等恶意破坏的问题,构建一个新的超 Chen 混沌系统,并将其与二维 Chebyshev-Sine 混沌系统相结合,提出了一种新的图像加密算法.该算法首先对明文图像像素坐标位置进行 Arnold 变换,其次将超混沌序列应用于图像的扩散,最后运用二维 Chebyshev-Sine 混沌映射产生的混沌序列对扩散后的图像进行分块扩散与置乱,获得最终加密图像.对实验结果经多方面分析得出该算法的密钥空间大,且可以有效抵御多种恶意攻击,有足够的安全性.

**关键词:**超 Chen 混沌系统; Arnold 变换; 2D Chebyshev-Sine 混沌系统; 图像加密

**中图分类号:**TP309.7

**文献标志码:**A

## Image encryption algorithm based on multiple chaotic systems

LIU Hai-feng, ZHOU Xue-fei, LIANG Xing-liang, WANG Li-hua

(College of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Aiming at the problem that the image information is easy to be stolen, modified and deleted in the process of information transmission, a new improved hyper Chen chaotic system is constructed, which is combined with the two-dimensional Chebyshev-Sine chaotic system, and a new image encryption algorithm is proposed. Firstly, Arnold transformation was performed on the pixel coordinates of the plaintext image. Secondly, the hyperchaotic sequence is used to diffuse the scrambled image. Finally, the chaotic sequence generated by the two-dimensional Chebyshev-Sine chaotic mapping is used to divide the image into blocks and then diffuse and scramble the image to obtain the final encrypted image. The experimental results show that the algorithm has large key space, and can resist multiple malicious attacks effectively, with sufficient security.

**Key words:** Chen hyperchaotic system; Arnold transform; 2D Chebyshev-Sine chaotic system; image encryption

## 0 引言

随着计算机技术的迅猛发展,数字图像是一种被广泛采用的数据格式,因具有快捷方便、信息量大等特点,其在各个领域都具有广泛的应用;同时

对数字图像的安全保护变得越来越重要<sup>[1]</sup>. 针对图像加密有许多学者对其进行研究,主要方法包括置乱与扩散两个方面.

常规的 Arnold 变换具有周期性,其加密安全性不高,有学者对该变换进行了适当的改进. 其次,

\* 收稿日期:2021-09-24

基金项目:国家自然科学基金项目(12001345)

作者简介:刘海峰(1964—),男,陕西泾阳人,副教授,硕士生导师,研究方向:密码学与网络信息安全

将混沌系统应用到图像加密中成为一个研究热点.混沌系统具有良好的混沌特性,将其应用于图像加密中可以很好地提高加密效果.而超混沌系统具有更高的混沌特性,其伪随机性强和密钥空间巨大,非线性动力学行为更加复杂和难以预测,在加密过程中无疑会提高算法的复杂度,增强安全性<sup>[2,3]</sup>.因此,基于混沌系统的图像加密算法得到了广大学者的研究<sup>[4-8]</sup>.

韩雪娟等<sup>[9]</sup>为解决 Arnold 变换的弊端,运用分块置乱和动态 Arnold 变换进行置乱,消除了该变换的周期性,然后借助 Tent 映射、Sine 映射对图像加密,但低维的混沌系统对图像进行加密的安全性已经不够.陈宝文等<sup>[10]</sup>对每幅二进制图像用 Arnold 变换进行置乱,再利用混沌序列进行线性扩散完成加密,该算法没有消除置乱的周期性且扩散算法相对简单.林青等<sup>[11]</sup>用混沌序列生成与明文图像相关的动态可选序列,并产生与该序列相关的密钥去加密图像,该算法中只运用到单一的混沌系统,这对图像加密的安全性有待提高.李付鹏等<sup>[12]</sup>将 Tent 映射用于图像加密,用混沌序列对图像置乱,该算法仅对图像进行置乱的操作,并没有进行扩散处理,安全性相对不高.

针对图像加密中容易出现的问题,本文首先提出一个新的改进超 Chen 混沌系统,进而设计一种基于多个混沌系统的图像加密方法,运用 Arnold 变换置乱后,将改进的超 Chen 混沌系统应用于图像的扩散处理,再应用二维 Chebyshev-Sine 混沌系统产生的混沌序列对图像进一步分块扩散与置乱完成图像的加密,使得图像的安全性得到提高.

## 1 混沌系统

### 1.1 超 Chen 混沌系统

经典 Chen 混沌系统<sup>[13]</sup>的状态方程如下:

$$\begin{cases} \dot{x} = a(y - x) \\ \dot{y} = (c - a)x - xz + cy \\ \dot{z} = xy - bz \end{cases} \quad (1)$$

当  $a=35, b=3, c=28$  时,该系统的 Lyapunov 指数为  $\lambda_1=2.012\ 2, \lambda_2=0, \lambda_3=-12.010\ 4$ ,该系统为混沌系统.

本文在系统(1)的基础上增加一个微分项  $\dot{w}$ ,构造出如系统(2)所示的新的超混沌系统,

$$\begin{cases} \dot{x} = a(y - x) + w \\ \dot{y} = bx - xz + cy \\ \dot{z} = xy - dz \\ \dot{w} = fx^2 + yz + ew \end{cases} \quad (2)$$

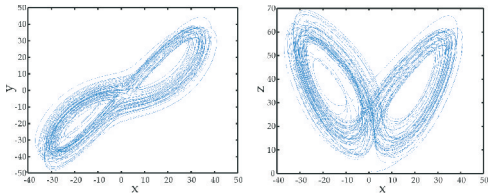
式(2)中: $a, b, c, d, e, f$  为该系统的参数.

相较于传统 Chen 混沌系统中的 3 个系统参数,改进的超混沌系统含有 6 个参数,且每项变量的参数都是独立的、互不依赖的,参数的增多也使得系统更加复杂;且新系统是一个四维的超混沌系统,而传统的 Chen 混沌系统是一个三维的混沌系统.新系统增加了系统参数个数,加大了系统的维度,相应的系统复杂度得以提升.

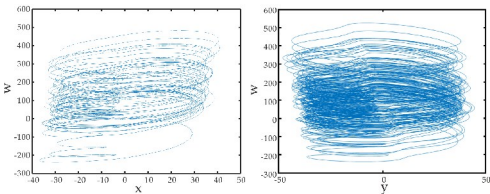
### 1.2 改进超 Chen 混沌系统的动力学特性分析

#### (1)相图

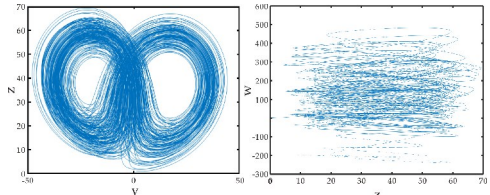
当  $a=35, b=30, c=7, d=9, e=0.4, f=0.6$  时,选择系统初值为  $(1, 1, 1, 1)$ ,图 1 是新的混沌系统  $x-y, x-z, x-w, y-w, y-z, z-w, x-y-z, x-y-w$  的吸引子相图,相图可以直观反映出混沌系统的动力学行为特征的复杂程度.由图 1 可以直观地看出,该系统产生的序列有很强的随机性,不稳定性.



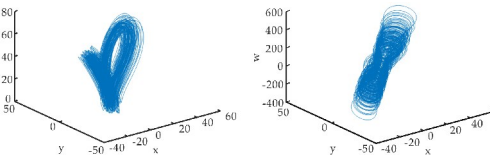
(a)超混沌系统  $x-y$  相图 (b)超混沌系统  $x-z$  相图



(c)超混沌系统  $x-w$  相图 (d)超混沌系统  $y-w$  相图



(e)超混沌系统  $y-z$  相图 (f)超混沌系统  $z-w$  相图



(g)超混沌系统  $x-y-z$  相图 (h)超混沌系统  $x-y-w$  相图

图 1 超混沌系统的吸引子相图

#### (2)Lyapunov 指数(谱)与 Lyapunov 维数

当初值为  $(1, 1, 1, 1)$  时,系统的 Lyapunov 指数为  $\lambda_1=24.324\ 0, \lambda_2=0.660\ 0, \lambda_3=-9.252\ 3, \lambda_4=-52.348\ 5$ .当参数  $a \in (30, 50)$ ,绘制该系统的 Lyapunov

punov 指数谱,如图 2 所示.

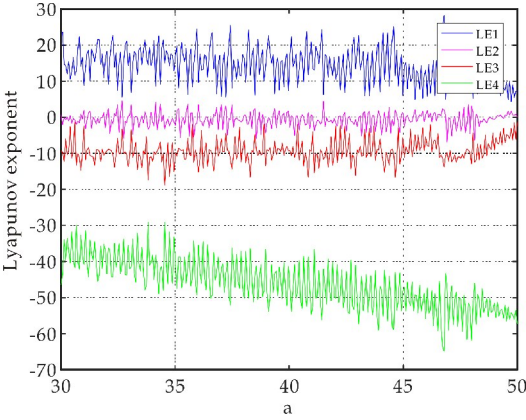


图 2 参数  $a$  变化的 Lyapunov 指数谱

当参数  $e \in (0, 2)$  时,绘制该系统的 Lyapunov 指数谱,如图 3 所示.

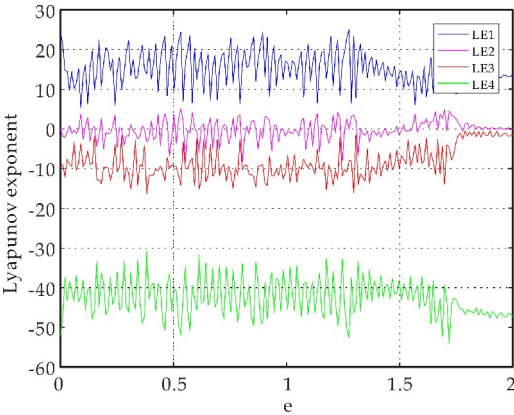


图 3 参数  $e$  变化的 Lyapunov 指数谱

由图 2 与图 3 可知,在改变系统参数的大小时,该系统的 Lyapunov 指数也随之不断变化,系统对于参数极为敏感.

计算该系统的 Lyapunov 维数:

$$D_L = j + \frac{1}{|\lambda_{j+1}|} \sum_{i=1}^j \lambda_i = 3 + \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{|\lambda_4|} = 3.300\ 5 \quad (3)$$

式(3)中: $j$  是满足  $\sum_{i=1}^j \lambda_i > 0$  的最大整数.

新混沌系统的四个 Lyapunov 指数中有两个大于 0,其次, Lyapunov 维数为 3.300 5,不是整数.因此,这个改进的新系统是超混沌的.

相较于原始 Chen 混沌系统的最大 Lyapunov 指数( $\lambda_1 = 2.012\ 2$ ),改进 Chen 混沌系统的最大 Lyapunov 指数( $\lambda_1 = 24.324\ 0$ )更大,这表明新系统的混沌特性更强.根据计算所得新系统的 Lyapunov 指数中有两个大于 0 的,该系统具有超混沌特性,超混沌系统的非线性动力学特性复杂,运动轨迹多变,密钥空间更大,混沌序列的随机性更强<sup>[14]</sup>.其次,改进的 Chen 混沌系统为四维混沌系

统,维数较高的混沌系统所呈现的混沌特性相较于低维混沌系统的混沌特性更强,因此,将所提出的新系统应用到图像加密中,能够有效提高加密算法安全性和图像信息的保密性.

(3)耗散性与吸引子的存在性分析

对该系统的耗散性与吸引子的存在性进行分析,对于改进的超 Chen 混沌系统,

$$\begin{aligned} \nabla v &= \frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} + \frac{\partial \dot{w}}{\partial w} = \\ &= -a + c - d + e = -36.6 < 0 \end{aligned} \quad (4)$$

因此,该系统具有耗散性,且其以  $e^{-36.6}$  不断收敛为 0,整个系统的运动轨迹的空间不断缩小到一个极限集,这也能够反映出该系统存在吸引子.

(4)平衡点及稳定性分析

计算改进的超混沌系统的平衡点,根据平衡点判断该系统的稳定性.

令系统(2)中式子的左边为 0,得到

$$\begin{cases} a(y-x) + w = 0 \\ bx - xz + cy = 0 \\ xy - dz = 0 \\ fx^2 + yz + ew = 0 \end{cases} \quad (5)$$

通过计算得出该系统的平衡点为  $O(0, 0, 0, 0)$ ,在该点处的 Jacobi 矩阵为

$$J = \begin{bmatrix} -a & a & 0 & 1 \\ b & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e \end{bmatrix} \quad (6)$$

计算在平衡点  $O$  处该矩阵的特征值,分别为  $-52.613\ 5, 24.613\ 5, -9.000\ 0, 0.400\ 0$ ,在该系统平衡点处矩阵的四个特征值中有两个正实部的特征值,因此在该平衡点是不稳定的.

1.3 二维 Chebyshev-Sine 混沌系统

将一维映射 Chebyshev 映射和 Sine 映射进行结合,可以构造出一种新的二维混沌映射,称为 2D Chebyshev-Sine 映射<sup>[15]</sup>,其表达式如式(7)所示:

$$\begin{cases} x(t+1) = \text{mod}(u \cos(k \arccos(y(t))) + 3) + \\ \quad (4-u)(\sin(\pi x(t))), 1 \\ y(t+1) = \text{mod}(u \cos(k \arccos(x(t+1))) + 3) + \\ \quad (4-u)(\sin(\pi y(t))), 1 \end{cases} \quad (7)$$

式(7)中: $u$  和  $k$  为系统参数,且  $u \in [0, 4], k \in [0, 1]$ ,当  $k=0.162, u=1.5$  时,该系统呈现混沌状态.

2 图像加密算法



## 2.1 算法原理

经过对明文图像进行置乱、扩散、分块扩散与置乱的方法进行加密,使得加密效果更好,安全性更高.首先,运用 Arnold 变换对图像像素坐标位置进行置乱,其次,运用超混沌序列对图像再进行扩散,从而提高图像数据信息的保密性,最后,运用 2D Chebyshev-Sine 混沌系统分别对图像分块扩散并置乱,从而得到最终密文图像,具体的加密流程图如图 4 所示.

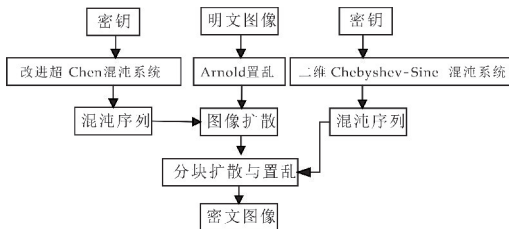


图 4 图像加密流程图

## 2.2 加密过程

### 2.2.1 基于 Arnold 变换的首次置乱

选择一个大小为  $m \times n$  的图像  $A$  作为明文图像,运用二维 Arnold 变换对像素点位置坐标进行首次置乱.

二维 Arnold 变换可表示为:

$$\begin{pmatrix} x_{n+1} \\ y_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & c \\ d & dc+1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} \bmod \begin{pmatrix} m \\ n \end{pmatrix} \quad (8)$$

式(8)中: $d, c$  是控制参数,  $x_n, y_n$  是图像加密前的像素位置坐标,  $x_{n+1}, y_{n+1}$  是置乱后图像像素位置坐标.

考虑对 Arnold 变换后图像信息的还原,对公式(8)求出其逆变换,具体表达式如式(9)所示:

$$\begin{cases} y_n = (y_{n+1} - dx_{n+1}) \bmod n \\ x_n = (x_{n+1} - cy_n) \bmod m \end{cases} \quad (9)$$

运用二维 Arnold 变换对图像  $A$  进行 Arnold 变换后,图像的像素坐标混乱,明文图像失去原有的视觉效果,变为杂乱无章的图像,该操作对明文图像进行了简单的置乱效果,使得明文图像达到首次加密,将经过首次加密后的图像记为  $A_1$ .

### 2.2.2 基于改进超 Chen 混沌系统的扩散算法

#### (1) 四维混沌序列的产生

选取超混沌系统的参数值  $a=35, b=30, c=7, d=9, e=0.4, f=0.6$ ,运用超 Chen 混沌系统进行混沌映射,经过  $1\,000+m \times n$  次迭代产生四组超混沌序列,为了保证混沌序列具有良好的随机性,将前 1 000 次迭代序列值去除,对剩余的序列

值其进行数据处理,处理后的四组混沌序列分别记为  $X, Y, Z, W$ ,具体的处理步骤如下:

$$\begin{cases} X = \bmod(\lfloor x_i \times 10^5 \rfloor, 256) \\ Y = \bmod(\lfloor y_i \times 10^5 \rfloor, 256) \\ Z = \bmod(\lfloor z_i \times 10^5 \rfloor, 256) \\ W = \bmod(\lfloor w_i \times 10^5 \rfloor, 256) \end{cases} \quad (10)$$

式(10)中: $\lfloor x \rfloor$  表示小于等于  $x$  的最大整数.

经过量化处理后的混沌序列值都在  $[0, 255]$  范围内,以便应用于后续图像像素值的扩散加密.

#### (2) 扩散算法

在对图像进行首次置乱后图像像素坐标发生变化,再对图像进行扩散处理改变图像原有的像素值,使得图像信息完全发生变化,增强图像信息的保密性.

经过 1.1 节中的四维超混沌映射得出四组长为  $m \times n$  的混沌序列  $X, Y, Z, W$  将图像  $A_1$  的像素值按列优先转化成长度为  $m \times n$  的一维序列,记为  $P=(p_1, p_2, \dots, p_{m \times n})$ ,运用混沌序列  $X, Y, Z, W$  对像素值进行扩散,扩散后的像素值序列记为  $C=(c_1, c_2, \dots, c_{m \times n})$ ,具体扩散方法如下:

先运用序列  $X$  和  $Y$  进行第一次扩散,将扩散后的像素序列记为  $P'=(p'_1, p'_2, \dots, p'_{m \times n})$ ,具体扩散方式如式(11)所示:

$$p'_i = ((x_i + p_i + p'_{i-1}) \bmod 256) \oplus y_i \quad (11)$$

式(11)中: $i=1, 2, 3, \dots, m \times n$ ,且  $p_0$  为  $[0, 255]$  内的任意一个整数.

对首次扩散后  $P'$  运用序列  $Z$  和  $W$  再进行一次扩散,得到最终扩散序列  $C$ ,经过此次扩散使得图像加密效果更好,扩散方式如式(12)所示:

$$c_i = ((z_i + p'_i + c_{i+1}) \bmod 256) \oplus w_i \quad (12)$$

经过以上方法对图像  $A_1$  进行两次扩散,这两次扩散包括了双向扩散,即向前扩散和向后扩散,这种扩散方式对任意一个像素位置的像素值进行很小的改变,也会使得其他所有位置像素值的加密效果变得不同,提高了明文与密文之间的相关性,使得加密效果更好.

经过对图像进行扩散处理后,将所得的一维序列  $C$  按列优先转化为  $m \times n$  的矩阵,此时该矩阵中的数值为加密后的像素值,将矩阵转化为灰度图像得到新的加密图像记为  $A_2$ .

### 2.2.3 基于 2D Chebyshev-Sine 混沌系统的扩散与置乱

#### (1) 二维混沌序列的产生

针对二维 Chebyshev-Sine 混沌系统,选择参数  $u=1.5, k=0.162$ ,对初值  $x(1)=1, y(1)=1$  迭代  $i$  次得到两组长度为  $i(i>\max\{m,n\})$  的混沌序列,将这两组混沌序列进行数据处理并截取需要的长度,处理后的两组长度为  $m\times n$  的序列记作  $M, N$ ,具体处理方式如下式:

$$\begin{cases} M = \text{mod}(\lfloor (x(t) + t) \times 10^5 \rfloor, 256) \\ N = \text{mod}(\lfloor (y(t) + t) \times 10^5 \rfloor, 256) \end{cases} \quad (13)$$

式(13)中:  $t>m\times n$ .

(2)基于 Chebyshev-Sine 混沌系统的扩散与置乱

将首次扩散后图像  $A_2$  进行分块,将分块后的图像分别按列优先转化为一维数组记为  $A_{2i}$ ,对每组数组选择不同的混沌序列进行扩散,扩散方式如下:

$$S_i = (M_i + N_i + A_{2i}) \bmod 256 \quad (14)$$

将分块扩散后的数组进行合并,再转化为  $m\times n$  的矩阵,得到二次扩散后的图像,对该图像再进行置乱处理.

经过 Chebyshev-Sine 混沌映射后得到序列  $M$ ,图像  $A_2$  共有  $m$  行,对像素矩阵每一行的像素值进行行移位,第 1 行右移  $M_1$  位,第 2 行右移  $M_2$  位, ..., 以此类推,第  $m$  行右移  $M_m$  位.

经过对图像像素坐标的行移位处理后,运用混沌序列再对其进行列移位,第 1 列下移  $N_1$  位,第 2 列下移  $N_2$  位, ..., 以此类推,第  $n$  列下移  $N_n$  位.

对图像  $A_2$  分别进行分块扩散与行列移位置乱后得到最终加密图像  $A_3$ .

3 实验结果与分析

本文选择  $256\times 256$  的 Lena 图像作为明文图像,在 MATLAB2016 的环境下进行实验仿真,选择超混沌系统(2)的参数为  $a=35, b=30, c=7, d=9, e=0.4, f=0.6$ ,初值为  $(1, 1, 1, 1)$ ,Chebyshev-Sine 混沌系统的参数为  $k=0.162, u=1.5$ ,初值为  $(1.001, 1)$ ,运用 2.2 节中的加解密算法得到的加解密图像如图 5 所示.



(a)明文图像 (b)加密图像



(c)解密图像

图 5 加解密图像

3.1 密钥空间与敏感性分析

3.1.1 密钥空间分析

密钥空间是衡量一个算法是否可以抵抗穷举攻击的重要特征,加密过程中应用到两个混沌系统,其中改进的超 Chen 混沌系统具有 6 个参数,二维 Chebyshev-Sine 混沌系统有 2 个参数,每个系统的参数与初值的精度均可以达到  $10^{-14}$ ,则本文包含的 8 个系统参数的密钥空间就可以达到  $10^{14\times 8}=10^{112}$ ,其次,这两个混沌系统的初值共有 6 个数,其空间达到  $10^{14}\times 10^{14}\times 10^{14}\times 10^{14}\times 10^{14}\times 10^{14}=10^{84}$ ,因此,该算法的密钥空间远超过了安全密钥空间  $2^{100}$ ,说明该算法完全可以抵抗暴力攻击.

3.1.2 密钥敏感性分析

密钥敏感性是指对密钥进行非常微小的改变,也能使加解密结果产生巨大的差异.为了验证该算法的密钥敏感性,分别采用正确密钥和差异微小的错误密钥对密文图像进行解密,在这里对混沌系统的某个初值减小  $10^{10}$  作为差异密钥,用两种密钥对密文图像的解密结果如图 6 所示,正确密钥解密能够得到原始图像,而错误密钥解密则无法还原出原本的明文图像.



(a)正确密钥解密图像 (b)错误密钥解密图像

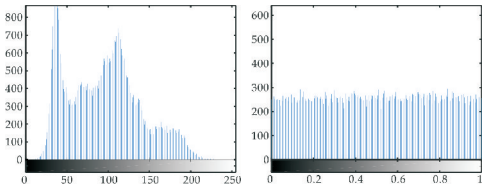
图 6 不同密钥解密图像

3.2 统计特性分析

3.2.1 直方图分析

图像的像素值直方图能够精确地、直观地反映出图像整体像素值的分布情况.绘制原始 Lean 图与加密图像的像素值直方图如图 7 所示,加密前图像像素分布特征明显,相反地,加密后图像像素值

基本没有明显的频率波动,改变了灰度值的统计特性,说明加密后的图像信息更加隐秘,具有一定的安全性.



(a) Lena 明文图像直方图 (b) Lena 密文图像直方图

图 7 直方图分析

3.2.2 相关性分析

图像相邻像素值相关系数的大小能够很好地反映算法的加密效果是否良好,相关性越低说明运用加密算法得到的密文图像加密效果越好. 分别计算加密前后图像在水平、垂直和对角三个方向的相关系数,计算方法如下:

$$r_{xy} = \frac{\text{Cov}(x,y)}{\sqrt{D(x)D(y)}} \tag{15}$$

$$E(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \tag{16}$$

$$D(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i - E(x_i)]^2 \tag{17}$$

$$\text{Cov}(x,y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i - E(x_i)][y_i - E(y_i)] \tag{18}$$

式(15)~(18)中: $x_i, y_i$  代表图像相邻像素值,  $E(x)$ 代表像素均值,  $D(x)$ 为方差,  $\text{Cov}(x,y)$ 为协方差,  $r_{xy}$ 为相关性系数,  $r_{xy}$ 的值越大说明相关性越强.

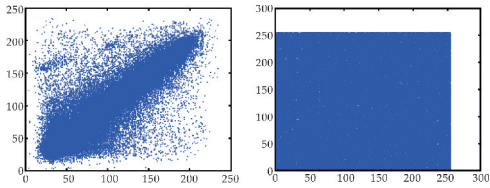
通过上述式子计算分别得到明密文 Lena 图像的相关系数,具体数据见表 1. 表中数据显示明文图像的相邻像素的相关性计算结果都基本接近 1,说明相邻像素对之间的关联度很高,相反地,密文图像相邻像素之间的相关性计算结果近似于 0,即密文图像相邻像素之间基本没有关联,这也说明了运用该算法对图像加密后大大地破坏了原图相邻像素之间的相关性,算法具有良好的加密效果,从而达到了抵抗统计攻击这一目的. 将该算法与文献[10,11,16]中加密算法加密所得的相关系数进行比较如表 1 所示.

经过比较得出,对明文图像运用该算法加密后的图像计算结果更接近 0,说明密文图像已经成为毫无规律的、混乱的图像,原本的图像信息已经被很好地掩盖,具有更高的保密性.

表 1 明密文图像不同方向的相关系数

算法	图像	水平	垂直	对角
本文算法	明文	0.972 8	0.973 0	0.972 7
	密文	0.004 8	0.003 3	0.001 6
文献[10]	明文	0.946 2	0.952 1	0.929 8
	密文	-0.010 7	-0.055 1	0.039 8
文献[11]	明文	0.975 4	0.986 3	0.947 9
	密文	-0.003 2	-0.006 3	0.008 6
文献[16]	明文	0.968 4	0.939 4	0.917 2
	密文	0.006 0	0.003 8	-0.003 3

分别绘制在垂直方向上明密文图像相邻像素值之间的相关性分布图,如图 8 所示,可以直观地观察到明文图像在垂直方向的邻域像素值基本集中在像素区域的对角线上,意味着其相邻像素值之间息息相关,而密文图像相邻像素对在整个像素值的区域内均匀地分散,其相关性非常小.



(a)明文图像分布图 (b)密文图像分布图

图 8 垂直方向邻域像素值分布图

3.2.3 信息熵分析

信息熵可用来表示状态的混乱程度,信息熵越大说明混乱程度越高,其计算方式如下:

$$H(s) = - \sum_{i=0}^L P(x_i) \log_2(P(x_i)) \tag{19}$$

式(19)中: $P_{(x_i)}$ 表示  $x_i$  出现的概率,  $L$  是图像灰度等级数.

计算加密后图像的信息熵为 7.997 3,而理论值为 8,对比文献[11,12,16,17]中的信息熵,结果如表 2 所示. 经过对比得出本文算法加密后图像的信息熵值相较其他四种算法加密后图像的信息熵更接近 8,说明该算法加密后的图像更无规律可循,且可以抵抗统计分析攻击,从而说明该算法的安全性较高.

表 2 信息熵对比

算法	本文算法	文献[11]	文献[12]	文献[16]	文献[17]
信息熵	7.997 3	7.996 7	7.938 0	7.989 7	7.997 3

3.3 差分攻击分析

对一幅明文图像任意一个位置的像素值进行很小的改变,攻击者运用相同的算法加密两幅明文图像,获得相应的密文图像,再对其分析得出明密文图像的关系,即为差分攻击. 通常运用像素改变率(Number of Changing Pixel Rate, NPCR)和归一化改变强度(Unified Averaged Changed Intensity, UACI)反映图像的抗差分能力,通过下式进



行计算:

$$NPCR = \frac{1}{m \times n} \times \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n C(i, j) \times 100\% \quad (20)$$

$$UACI = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |P_1(i, j) - P_2(i, j)|}{255 \times m \times n} \times 100\% \quad (21)$$

式(20)、(21)中: $m=n=256$ ,  $P_1(i, j)$ 为原始明文加密后的像素值,  $P_2(i, j)$ 为改变明文对应位置的像素后密文图像像素值, NPCR 的理论值为 99.609 4%, UACI 的理论值为 33.463 5%。

将明文图像原始(1,1)位置的像素 135 变为 136, 计算得出 NPCR=99.65%, UACI=33.49%。通过与文献[10,11,12,18]中的算法进行对比, 结果如表 3 所示, 本文算法加密后图像的 NPCR 和 UACI 的值更加理想, 也能够进一步说明本文所提加密算法能够有效地抵御选择明文攻击。

表 3 NPCR 和 UACI 对比

算法	本文	文献[10]	文献[11]	文献[12]	文献[18]
NPCR/%	99.65	98.50	99.72	99.37	99.60
UACI/%	33.49	33.08	33.74	31.73	34.63

3.4 已知明文攻击分析

通常对于已知明文攻击, 攻击者主要是选择一些具有特殊性质的图像进行加密, 尝试从中找到规律, 从而获取密钥。文中选用尺寸为 256×256 的纯黑和纯白图像进行加密, 加密图像和密文图像直方图如图 9 所示。

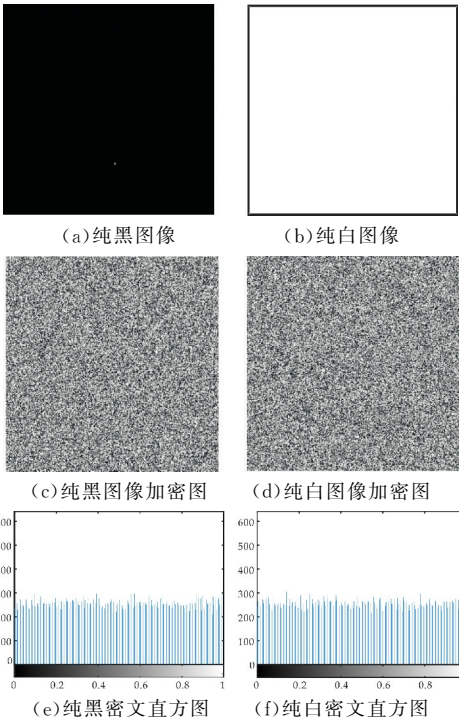


图 9 特殊图像加密图像及其密文直方图

从图中看出两幅图像加密后, 其特殊的像素特征被很好地隐藏起来, 经过计算得到纯黑图像经过加密后的密文图像在水平、垂直、对角三个方向的相邻像素相关性分别为 0.026 2、-0.106 5、-0.003 4, 纯白图像经过加密后的密文图像在三个方向的相邻像素相关性分别为 0.029 4、-0.059 6、0.001 1, 其相关性都接近于 0。因此, 若想通过在两幅特殊图像及其密文图像中尝试获取密钥是困难的, 该算法可以有效地抵抗已知明文攻击。

3.5 抗噪声与剪切攻击分析

3.5.1 抗噪声分析

在图像传输中经常受椒盐噪声与高斯噪声的影响, 其中椒盐噪声也称为脉冲噪声, 它的呈现方式为在亮的区域有黑色像素或是在暗的区域有白色像素, 也可两者皆有。高斯噪声即噪声的概率密度函数服从高斯分布。为了验证该算法抗噪声攻击的能力, 分别给密文图像添加强度为 1% 的椒盐噪声与均值为 0, 方差为 0.001 的高斯噪声再对其进行解密, 图 10 是对算法抗噪声攻击的测试结果。可以得出, 虽然对添加噪声后的密文图像进行解密不能得到原始的明文图像, 但是还是可以清楚地得到图像的基本特征, 因此该算法能够抵抗噪声攻击。

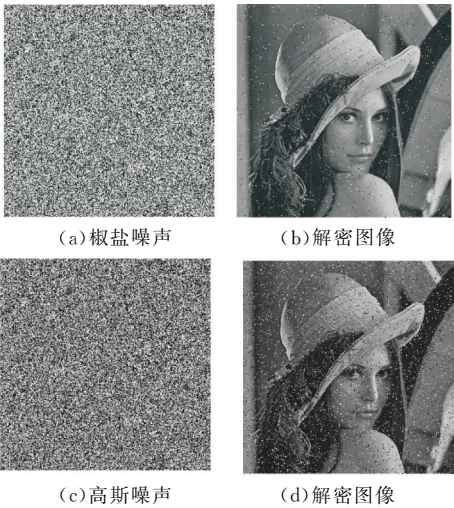
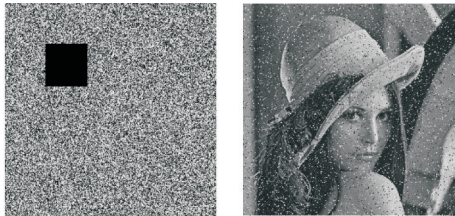


图 10 抗噪声攻击测试结果

3.5.2 抗剪切分析

在图像传输过程中, 图像信息可能会丢失部分数据。本文通过检验该算法的抗剪切攻击能力验证算法的安全性。图 11(a)是对密文图像中某个位置的 50×50 个像素点进行剪切后的图像, 图 11(b)是对剪切密文图像进行解密后的图像。从图 11 中可以看出, 部分数据丢失的密文图像经过解密仍然能够还原出大致的明文图像, 尽管不是原始的明文图像, 但仍然可以观察到图像的基本信息特征。





(a)剪切图像 (b)解密图像

图 11 抗剪切攻击测试结果

3.6 计算复杂度分析

对于算法计算复杂度的分析文中主要从时间复杂度的角度去进行测试,在保证加密安全性的前提下,能够尽可能地提高加密速度对于图像加密非常重要.本文分别选取分辨率为  $256 \times 256$ 、 $512 \times 512$ 、 $1\,024 \times 1\,024$  的图像运用该算法进行加密,加密环境在处理器为 Intel Core(TM) 1.60GHz,内存为 8.00 GB 的设备上,运用 MATLAB2016 实现该算法程序,统计加密时间如表 4 所示,从表中数据可以得出图像的时间随着图像分辨率的增大而增大,两者基本成线性关系.

表 4 不同分辨率图像加密时间

不同分辨率图像	加密时间/s
256×256	1.203
512×512	4.034
1 024 ×1 024	9.863

4 结论

本文提出了一个改进的四维超 Chen 混沌系统,并且将其与 2D Chebyshev-Sine 混沌系统应用到图像加密中,加密过程主要采用 Arnold 变换,改进超 Chen 混沌系统以及 2D Chebyshev-Sine 混沌系统对图像进行置乱、整体扩散、分块扩散与置乱四个步骤的加密算法,获得最终加密图像.该算法充分利用混沌序列所具有的良好混沌特性,大大地提高了加密效果与安全性.经过实验仿真与分析得出该算法能够很好地抵抗几种常见的攻击,将该图像加密方案应用到实际通信过程中具有很高的安全性与保密性.

参考文献

[1] 田军锋,彭静静,左宪禹,等.基于循环移位和多混沌映射的图像加密算法[J].计算机科学,2020,47(10):327-331.  
[2] 王 勇,方小强,王 瑛.超混沌系统和 AES 结合的图像加密算法[J].计算机工程与应用,2019,55(8):164-170,243.

[3] 王 勇,杨 锦,王 瑛.改进 Henon 超混沌系统与 AES 结合的图像加密算法[J].计算机工程与应用,2019,55(22):180-186.  
[4] 邢开云,冯小虎,韩 琦.基于 DNA 序列和多混沌系统的遥感彩色图像加密算法[J].电子测量技术,2020,43(11):117-126.  
[5] Liping Chen, Hao Yin, Liguoy Yuan, et al. A novel color image encryption algorithm based on a fractional-order discrete chaotic neural network and DNA sequence operations[J]. Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering, 2020, 21(6): 866-879.  
[6] Feifei Yang, Jun Mou, Yinghong Cao, et al. An image encryption algorithm based on BP neural network and hyperchaotic system[J]. China Communications, 2020, 17(5): 21-28.  
[7] 魏连锁,胡现成,陈 炜.基于广义三阶 Fibonacci 混沌系统设计与特性分析[J].计算机应用与软件,2020,37(7):281-286,319.  
[8] 王志超,王红涛,冯连强,等.基于 Logistic 映射和 Sine-Sine 映射的图像加密算法[J].自动化应用,2020(8):65-68.  
[9] 韩雪娟,李国东.动态猫变换和混沌映射的图像加密算法[J].计算机工程与设计,2020,41(8):2 381-2 387.  
[10] 陈宝文,陈彦安.基于 Arnold 变换与混沌系统的位级图像加密[J].信息通信,2020(10):36-39.  
[11] 林 青,王延江,王 珺.基于超混沌系统的图像加密算法[J].中国科学:技术科学,2016,46(9):910-918.  
[12] 李付鹏,刘敬彪,王康泰.基于 Tent 映射的图像加密算法及其实验研究[J].杭州电子科技大学学报(自然科学版),2020,40(3):38-43.  
[13] 廖晓峰,陈 勇,肖 迪,等.混沌密码学原理及其应用[M].北京:科学出版社,2009.  
[14] 沈 超.基于改进超混沌系统的数字图像加密算法研究[D].兰州:兰州大学,2019.  
[15] 钟艳如,刘华役,孙希延,等.基于 2D Chebyshev-Sine 映射的图像加密算法[J].浙江大学学报(理学版),2019,46(2):131-141,160.  
[16] 张勋才,刘奕杉,崔光照.基于 DNA 编码和超混沌系统的图像加密算法[J].计算机应用研究,2019,36(4):1 139-1 143.  
[17] Bin Ge, Haibo Luo. Image encryption application of chaotic sequences incorporating quantum keys[J]. International Journal of Automation and Computing, 2020, 17(1): 123-138.  
[18] Kaur G, Agarwal R, Patidar V. Chaos based multiple order optical transform for 2D image encryption[J]. Engineering Science and Technology: An International Journal, 2020, 23(5): 998-1 014.

【责任编辑:蒋亚儒】

# 陕西科技大学 2021 年获批 3 个一级博士学科点

2021 年 11 月,国务院学位委员会下发了《关于下达 2020 年审核增列的博士、硕士学位授权点名单的通知(学位〔2021〕14 号)》,陕西科技大学化学、机械工程、食品科学与工程等 3 个学科成功获批一级学科博士学位授权点. 截至目前,该校拥有一级学科博士学位授权点 7 个,一级学科硕士学位授权点 21 个,初步形成了优势突出、特色鲜明、结构合理、协调发展的学科体系.

据美国 ESI(Essential Science Indicators,基本科学指标数据库)数据库 2021 年 1 月 21 日发布的最新数据显示,陕西科技大学工程(Engineering)学科进入 ESI 全球排名前 1%. 这是该校继 2017 年 1 月材料科学学科、2019 年 9 月化学学科进入 ESI 全球排名前 1%之后,第三个进入国际高水平行列的学科. 至此,该校共有 3 个学科进入

ESI 全球排名前 1%.

近些年来,陕西科技大学坚持以一流创建为目标,坚定不移走“学科兴校、人才强校、质量立校”之路,在学科建设、科学研究、师资队伍、人才培养等方面积极探索,整体办学水平不断提升. 本次学位授权点的大幅增加,是该校学科建设发展中的历史性突破,对优化学科专业结构、加强基础学科建设、增强办学活力、实现轻工转型及增强服务地方经济发展能力具有重大意义.

陕西科技大学将以此为契机,按照“强基础、固特色、开新局、创一流”的学科建设思路,坚持“四个面向”,聚焦国家战略和地方经济社会发展,以结构调整为主线,以改革创新为动力,持续深化“双一流”建设,为把学校早日建成特色鲜明的高水平教学研究型大学而努力奋斗.

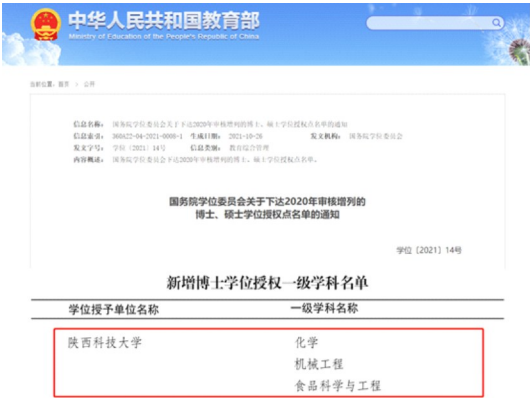


图 1 陕西科技大学获批 3 个一级博士学科点文件

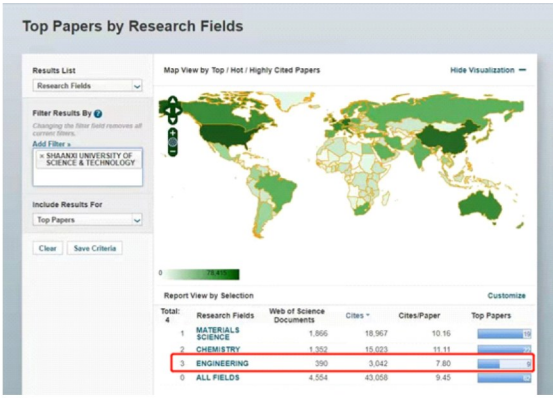


图 2 陕西科技大学工程学科进入 ESI 全球排名前 1%