

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0001-05

淀粉基生物胶乳在铜版纸涂料中的应用研究

林 涛, 张希娟, 殷学风, 邹 娟

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:制备了一种绿色淀粉基生物胶乳,用以部分替代丁苯胶乳作为涂料胶黏剂,并在铜版纸涂料中得以成功应用.将生物胶乳以不同比例(0%、10%、20%、30%、40%)部分替代丁苯胶乳应用于涂料配方中,进而在铜板原纸上进行涂布实验,对涂料和成纸的性能进行检测与分析,确定了最佳涂料配方.实验结果表明,生物胶乳可以部分替代丁苯胶乳作为涂料中的胶黏剂来使用.

关键词:生物胶乳; 丁苯胶乳; 胶黏剂; 铜版纸
中图分类号:TS727⁺.5 **文献标志码:**A

Study on application of starch based biological latex in coated paper

LIN Tao, ZHANG Xi-juan, YIN Xue-feng, ZOU Juan

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

Abstract:A green starch-based bio-latex was prepared and used as a coating adhesive for partially replacing styrene butadiene latex, which have been successfully applied in the coated Art Paper. In the study, different proportion of starch-based bio-latex(0%、10%、20%、30%、40%) was used to replace the styrene-butadiene latex in the coating formulation, and then the coating experiment was carried out on the base paper. Through testing and analyzing the performance of the coating color and coated paper, the best coating color formulation has been determined. And the results indicated that the biological latex could partially replace the SBR latex as an adhesive in the coating.

Key words:biological latex; styrene-butadiene latex; adhesive; Art Paper

0 引言

铜版纸又称 Art Paper,是印刷厂主要使用的纸张之一.这种纸是 19 世纪中叶,由英国人首先研制出来,在现实生活中普遍被应用在印刷高级书刊

的封面和插图、彩色画片、各种精美的商品广告、样本、商品包装、商标等.铜版纸以铜版原纸和涂料为主要原料,而涂料主要由优质的白色颜料(也称白土,如高岭土、滑石粉、碳酸钙、二氧化钛等)、胶黏剂(聚乙烯醇、干酪素、改性淀粉、合成胶乳等)及辅

* 收稿日期:2017-12-26
基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2012BAD23B02O1); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS014)
作者简介:林 涛(1974—),男,湖北京山人,副教授,博士,研究方向:造纸化学品

助添加剂(如光泽剂、硬化剂、塑化剂、分散剂、润湿剂、乳白剂、荧光增白剂、调色剂等)等组成^[1].

胶黏剂是涂料的重要组成部分,其作用是使颜料相互粘合,同时使颜料与原纸表面粘合,其次,胶黏剂还可调节印刷油墨的吸收,以取得油墨凝固和油墨光泽的平衡,此外胶黏剂在涂料中还起到保护胶体的作用,控制着涂料的稳定性和流动性^[2].造纸涂布主要使用羧基丁苯胶乳作为胶黏剂,其原料价位不断上涨,市场售价上升较快,这使的涂料成本大大提高,也使得涂布纸在市场中面临更大的竞争力.为此,研究人员对生物胶乳(与丁苯胶乳相比较,市场售价可降低约 50%)做了一些应用研究^[3,4].淀粉基生物胶乳是以淀粉为主要原料,添加少量化学助剂改性而成的一种新型涂布纸用胶黏剂^[5,6].

由于淀粉及其改性产物无毒无害、价格低廉、制备过程中不添加有机溶剂、可生物降解、对环境友好、可再生并且质量稳定,被广泛作为纸张涂料的胶黏剂使用^[7].仇如全等人主要做了生物胶乳部分替代丁苯胶乳的研究,实验过程中将生物胶乳替代 30%的丁苯胶乳用于底涂涂料,采用两次涂布的方式进行涂布分析了它对涂料及成纸物理性能的影响^[8].通过将实验室自制的生物胶乳作为涂布胶黏剂部分替代丁苯胶乳应用于纸张涂布底涂和面涂中,研究淀粉基生物胶乳作为胶黏剂对涂料及纸张性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

高岭土(粒径<2 μm),河北省灵寿县权达矿业加工厂;重质碳酸钙(GCC),江西永发化工有限公司;轻质碳酸钙(PCC),武汉兴和化工有限公司;自制生物胶乳;丁苯胶乳(固含量 30%),衡水新安泰化工有限公司;聚丙烯酸钠,分析纯,天津市科密化学试剂有限公司;羧甲基纤维素,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;硬脂酸钙,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;磷酸三丁酯,天津永晟精细化工有限公司;荧光增白剂(ABO),天津市静海县远海精细化工有限公司.

1.2 实验设备

高速分散机(MXD-E1100),上海沐轩实业有限公司;粘度计(SNB-AI),上海精天电子仪器有限公司;涂料保水值测定仪(AA-GWR250),美国生产;刮棒涂布机(BK275),无锡市浩帆涂布设备有限公司;三辊压光机,芬兰制造;白度测定计(WS\SD),温州仪器仪表有限公司;纸和纸板油墨吸收

性测定仪(YM-20),长春市纸张实验机厂;光泽度测定仪(GMB),杭州轻通仪器开发公司;PPS 表面粗糙度仪,荷兰生产;印刷适应性测定仪(YQ-2-28),四川长江造纸仪器厂;电子天平(TD10001B),赛多利斯科学仪器有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 生物胶乳的制备方法

参考专利^[9]的方法,取一定量的淀粉及其淀粉衍生物,加入增塑剂、消泡剂、交联剂等助剂与水均匀混合制成预混料,在 80℃~100℃条件下,低速搅拌熟化,制成半熟料,将半熟料在高剪切力作用下进行高速分散,分散完成后,降温出料.自制生物胶乳产品参数如表 1 所示.

表 1 自制生物胶乳产品参数

| 产品 | 表面强度 /(m/s) | 内结合强度 /(N·m) | 固含量 /% | 粘度 /(mPa·s) | pH 值 |
|--------|----------------|-----------------|-----------|----------------|------|
| 自制生物胶乳 | 1.7 | 0.116 | 33 | 70.9 | 7~8 |

1.3.2 涂料的制备方法

在分散剂的用量为 0.075 份(相对于每 100 份的绝干颜料质量)情况下,实验所用的高岭土、GCC 用实验室分散搅拌砂磨多用机(转速为 4 000 r/min,时间为 50 min)制备浓度为 70%的分散液,按照生物胶乳、氢氧化钠、消泡剂、抗水剂、润滑剂及补加水的顺序逐步添加到分散机,且底涂、面涂涂料配比如表 2 和表 3 所示.待添加完毕后,以搅拌速度在 3 000 r/min 左右继续搅拌 30 min 即可.

表 2 底涂涂料配方

| 底涂涂料 | 高岭土 /g | GCC /g | 生物胶乳/% | 丁苯胶乳/% | 硬脂酸钙/g | 磷酸三丁酯/g |
|------|-----------|-----------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 20 | 80 | 0 | 100 | 0.8 | 2 |
| 2 | 20 | 80 | 10 | 90 | 0.8 | 2 |
| 3 | 20 | 80 | 20 | 80 | 0.8 | 2 |
| 4 | 20 | 80 | 30 | 70 | 0.8 | 2 |
| 5 | 20 | 80 | 40 | 60 | 0.8 | 2 |

注:底涂涂料中胶黏剂的总用量为 15%,用 4 份生物胶乳的用量(0%、10%、20%、30%、40%)来混合替代 4 份丁苯胶乳用量在涂料中使用,底涂涂料的固含量为 50%左右.

表 3 面涂涂料配方

| 面涂涂料 | 高岭土 /g | GCC /g | 生物胶乳/% | 丁苯胶乳/% | CMC /g | 硬脂酸钙/g | ABO /g | 磷酸三丁酯/g |
|------|-----------|-----------|--------|--------|-----------|--------|-----------|---------|
| 1 | 30 | 70 | 0 | 100 | 0.8 | 0.19 | 0.3 | 1.5 |
| 2 | 30 | 70 | 10 | 90 | 0.8 | 0.19 | 0.3 | 1.5 |
| 3 | 30 | 70 | 20 | 80 | 0.8 | 0.19 | 0.3 | 1.5 |
| 4 | 30 | 70 | 30 | 70 | 0.8 | 0.19 | 0.3 | 1.5 |
| 5 | 30 | 70 | 40 | 60 | 0.8 | 0.19 | 0.3 | 1.5 |

注:面涂涂料中胶黏剂的总用量为 15%,用 4 份生物胶乳的用量(0%、10%、20%、30%、40%)来混合替代 4 份丁苯胶乳用量在涂料中使用,面涂涂料的固含量为 50%左右.

1.3.3 涂布、干燥与压光方法

手工用刮棒涂布机的 4 号刮棒将对原纸进行

单面双涂布,底涂和面涂的每次涂布量均控制在 6~7 g/m²,涂布后立即放入 105 ℃ 的烘箱中干燥 30 s. 采用实验室的压光机在压力为 3 MPa、温度为 60 ℃ 的条件下对涂布纸进行两次软辊压光.

1.3.4 涂布纸性能检测的标准

对涂布纸的光学性能和印刷适性进行测试,所依据标准如表 4 所示.

表 4 涂布纸性能检测的标准

| 检测项目 | 测试依据 |
|-------|----------------|
| 白度 | GB/T7974-2013 |
| 光泽度 | GB/T8941.3-88 |
| 油墨吸收性 | GB/T12911-1991 |
| 不透明度 | GB/T1543-2005 |
| 表面粗糙度 | GB/T22363-2008 |

2 结果与讨论

将生物胶乳不同比例替代丁苯胶乳,研究了生物胶乳对涂料性能(如 pH、保水值、粘度)和铜版涂布纸的性能(如白度、不透明度、光泽度、表面粗糙度、油墨吸收性)的影响,以确定生物胶乳的最佳替代率.

2.1 生物胶乳对涂料性能的影响

2.1.1 pH 值

经过检测,加入生物胶乳对涂料的 pH 没有影响,通过加入一定浓度的氢氧化钠溶液来调节涂料的 pH,使得涂料最终成为弱碱性,pH 值最终在 7~8 之间,使得涂料的粘度适中,且具有较好的流动性、稳定性、粘结力及涂布纸质量.若 pH 较低,不利于颜料分散液的稳定,会使得涂料的粘度增大,导致涂料的流动性变差.

2.1.2 保水值

保水度仪通过在一定压力下测得涂料的失水情况,而失水值与保水值呈反比^[10],生物胶乳替代丁苯胶乳比例下,涂料失水值越低,游离水的逃逸就越少,其保水性能越好^[11].涂料的保水值决定了涂料与原纸的结合状态和脱水速率,直接影响到涂布机的运转状况和涂布纸质量,是涂料的一个重要的质量指标.生物胶乳对涂料保水值的影响如图 1 所示.

面涂涂料的保水性能普遍比底涂涂料高,是因为面涂涂料中,添加了 CMC 做保水剂,CMC 通过形成氢键结合水来实现保留水的聚合物;并且面涂涂料配方中,亲水高岭土的用量比底涂涂料高了 10%,因此保水性能会好.

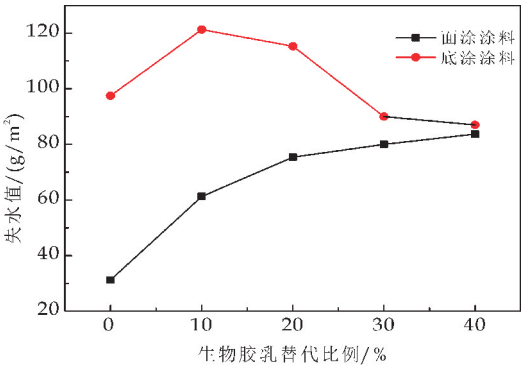


图 1 生物胶乳对涂料保水值的影响

2.1.3 粘度

生物胶乳不同比例替代丁苯胶乳作为胶黏剂使用制备的涂料的粘度变化趋势如图 2 所示.

当生物胶乳的取代量为 0%~30% 时,涂料的粘度逐渐降低,主要是由于当生物胶乳的取代量较低时,生物胶乳中有添加剂二氧化钛,二氧化钛粒子挤进胶粒之间,使胶粒之间产生空隙,胶粒之间的致密排列被分开,从而导致粘度下降.当生物胶乳的取代量高于 30% 时,生物胶乳的低剪切粘度通常随粒径的减小而增大,因为粒径越小比表面积越大,颗粒间的平均距离越小,颗粒之间的相互作用越强,粘度从而又继续增大.

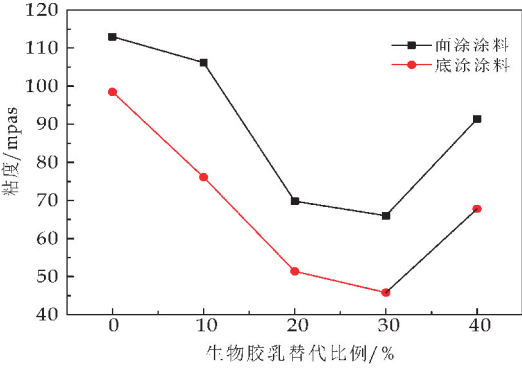


图 2 生物胶乳对涂料粘度的影响

2.2 生物胶乳对涂布纸光学性能的影响

2.2.1 白度

使用实验室的白度测定仪进行检测涂布纸白度,白度在一定范围内,应该越大越好.结果如图 3 所示.

当底涂涂料相同时,随着面涂涂料中生物胶乳比例增大,涂布纸的白度先下降后上升的趋势;面涂涂料相同时,随着底涂涂料中生物胶乳比例增大,成纸的白度呈下降趋势.因为固态生物胶乳是黄色颗粒,液态生物胶乳为深棕色乳液,故当底涂生物胶乳的替代量增大时,其白度逐渐降低.涂布纸的白度受到颜料性质、胶黏剂的种类和用量、压光条件等的影响^[12],当面涂替代率大于 20% 时,随

着面涂替代率越来越高时,其白度逐渐提高,应该是面涂涂料中加入生物胶乳的量发生改变,造成了生物胶乳的分布随之变化,从而使白度有所上升,但对成纸白度影响不大.生物胶乳对铜版纸白度的影响主要是涂料中的(OBA)和生物胶乳中二氧化钛的作用,用来提高纸品的白度和亮度.荧光增白剂主要是通过对二苯乙烯的作用来增白纸张.在干燥过程中,生物胶乳随水分迁移,并与 OBA 结合,作为 OBA 的载体,减少其迁移,从而提高增白效率^[13].二氧化钛的加入使颗粒间产生一定距离,提高光散射效率,从而达到提高白度的作用^[14].

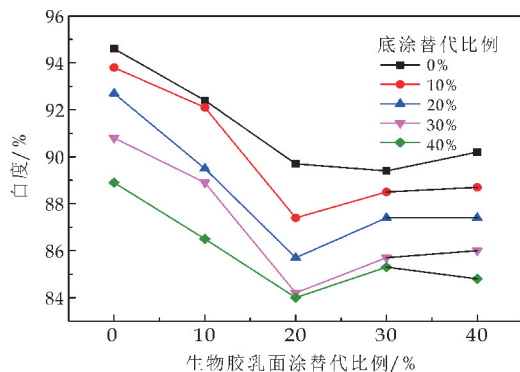


图 3 生物胶乳对涂布纸白度的影响

因此,生物胶乳底涂替代丁苯胶乳的比例越大,丁苯胶乳越少,涂布纸的白度越低.分析可知,底涂替代 10%,面涂替代 40%时,白度下降了约 9%,但依然可达到要求.

2.2.2 不透明度

不透明度对铜版纸特别重要,其应用大多需要双面印刷,若是不透明度差,就会产生透印现象,影响印刷效果.使用白度测定仪检测涂布纸的不透明度,可得结果如图 4 所示.

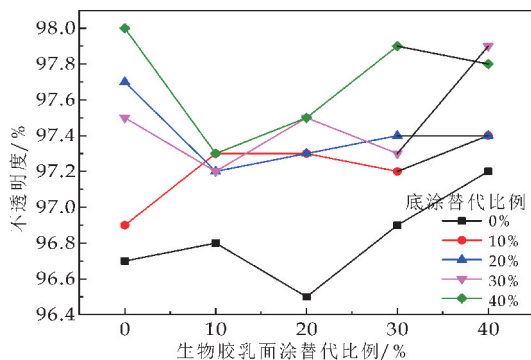


图 4 生物胶乳对涂布纸不透明度的影响

添加生物胶乳有利于提高纸张的不透明度,如底涂中无生物胶乳时,随着面涂涂料中的生物胶乳替代比例增加,不透明度有一定程度的提高;面涂中生物胶乳是 0%时,可以看出随着底涂涂料中的替代比例增加,不透明度有所提高.加入生物胶乳

后,铜版纸不透明度显著提高的主要原因是生物胶乳制备过程中加入了 TiO_2 作为功能添加剂,使生物胶乳具有一定的覆盖能力^[15],但由于添加剂的用量很少,所以,不透明度变化不明显.

从图 4 还可看出,当底涂涂料中生物胶乳替代 30%、40%,面涂替代 40%、30%时,不透明度升高了约 2%.

2.2.3 光泽度

光泽度是反映纸张表面镜面反射能力的一种性质.使用 GMB 光泽度测定仪测得涂布纸光泽度结果如图 5 所示.

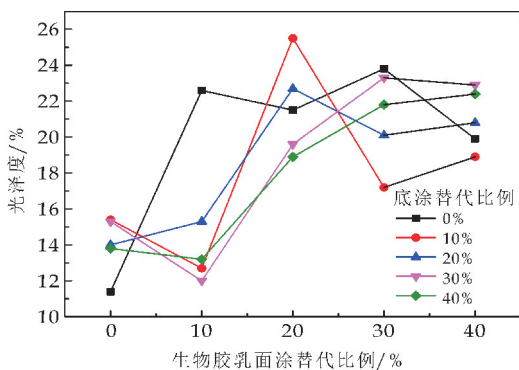


图 5 生物胶乳对涂布纸光泽度的影响

生物胶乳胶黏剂的用量对成纸的光泽度有较大的影响,在涂料固含量和涂布量一定的条件下,生物胶乳胶黏剂在涂层内保留的较多时,生物胶乳胶黏剂填充于丁苯胶乳和颜料之间,并固化成膜,提供了良好的光泽度.由于涂布后进行了压光,所以整体的光泽度比较高.软压光操作使涂布纸表面的光泽度提高.颜料颗粒填补了原纸表面凹凸不平的现象,纸张表面的整饰度提高,所以涂布纸的光泽度有所提高.根据亚光铜版纸对光泽度的要求,底涂替代比例为 10%、30%,面涂替代比例为 20%、0%时,涂布纸的光泽度最佳,相对无生物胶乳时增加了 100%.

2.3 涂布纸的印刷性能

2.3.1 表面粗糙度

表面粗糙度反映了成纸在印刷过程中的实际粗糙度,同时也能反映成纸对网点的还原能力,印刷表面粗糙度越低,平滑度越高,则成纸对网点的还原能力越强,实验中用 PPS 粗糙度仪测得,结果如图 6 所示.

由图 6 可直观看出,涂布纸的表面粗糙度总体呈现下降的趋势,这是因为生物胶乳的固含量为 33%时,相对固含量较低的情况下涂料中的胶黏剂和细小颜料粒子向纸面迁移和渗透,导致涂层中留下来形成涂层的颜料粒子相对粗大,而生物胶乳属

于水溶性胶黏剂,其比例增大,促进颜料粒子间的粘结,减少涂层中剩下的相对较大的颜料粒子,使得成纸粗糙度降低。分析该图可得,底涂涂料中替代 20%、40%,面涂替代 20%、30%时,粗糙度降低了约 12%,比较符合铜版纸要求。

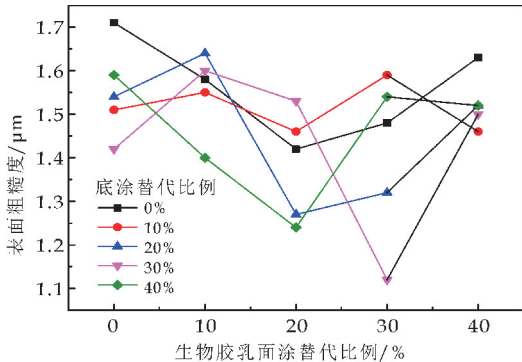


图 6 生物胶乳对涂布纸表面粗糙度的影响

2.3.2 油墨吸收性

使用 YM-20 纸张油墨吸收性测定仪测得的本次涂布纸的油墨吸收性结果如图 7 所示。将生物胶乳不同比例替代丁苯胶乳能够不同程度的影响涂布纸的油墨吸收性,随着生物胶乳比例的增加,涂布纸的油墨吸收性总体上呈上升趋势,这是因为相比丁苯胶乳,水溶性胶黏剂形成的涂层表面的孔隙率更大,涂层表面孔隙率增大,油墨吸收性随之增大。当生物胶乳仅用于底涂涂料中,生物胶乳替代率为 30%时,涂布纸的油墨吸收性效果最佳。当生物胶乳仅用于面涂涂料中,其替代率为 40%时,涂布纸的油墨吸收性效果最佳。当生物胶乳同时应用于底涂和面涂涂料中,仍然是面涂替代率为 40%时,涂布纸的油墨吸收性效果最佳。

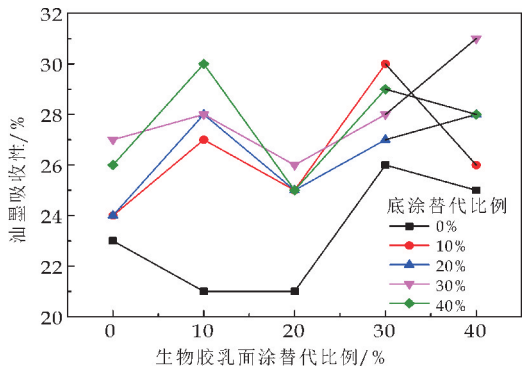


图 7 生物胶乳对涂布纸油墨吸收性的影响

3 结论

(1)随着生物胶乳替代丁苯胶乳比例的上升,涂料的粘度先下降而后上升,而失水值逐渐上升,在替代比例为 30%时达到最佳的涂料性能。

(2)随着生物胶乳替代丁苯胶乳比例的增大,涂

布纸的白度,表面粗糙度都有逐渐减小的趋势,同时,其光泽度和印刷光泽度都呈上升趋势;当底涂涂料中生物胶乳为 10%、面涂为 40%时,相对于未使用生物胶乳来替代,涂布纸的白度降低了 6.24%,表面粗糙度降低了 14.6%,不透明度略有提高,同时光泽度与印刷光泽度都有一定程度的提高;底涂为 30%,面涂为 40%时,白度降低 9.09%,表面粗糙度降低了 12.3%,从成纸性能及经济、环境多方面考虑,底涂替代 30%、面涂替代 40%最佳。

(3)随着生物胶乳替代丁苯胶乳比例的增大,涂布纸的油墨吸收性基本上呈明显的上升趋势。生物胶乳对纸张的表面强度和印刷性能影响较大,当底涂生物胶乳替代 30%,面涂替代 40%时,油墨吸收性与表面强度分别增加了 34.8%和 33.3%。

参考文献

[1] 张 竞,褚庭亮. 环保胶黏剂发展现状的研究分析[J]. 中国印刷与包装研究,2011,3(3):9-14.

[2] 李 群. 加工纸(现代纸生产技术丛书)[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[3] 王 保,张彩虹,王 倩,等. 生物胶乳在铜版纸涂料中的应用研究[J]. 江苏造纸,2011(4):38-41.

[4] 危志斌,尤 芳,刘 超,等. 使用生物胶乳代替丁苯胶乳能有效降低涂布纸生产成本[J]. 造纸化学品,2013,25(1):24-30.

[5] 潘 恒,刘 婷,郑海兵,等. 纸用改性淀粉胶黏剂的制备及性能研究[J]. 粘接,2016,37(8):34-38.

[6] 张 恒,张岩冲,韩洪燕. 新型纸涂布胶黏剂—生物胶乳的研究及应用进展[J]. 造纸科学与技术,2012,31(3):61-65.

[7] 任清渊,韩 君,王益平. 生物胶乳替代丁苯胶乳在预涂涂料中的应用[J]. 中华纸业,2013,34(20):51-53.

[8] 李 涛,张美云,严 伟. 铜版纸高固含涂料配方和印刷性能的研究[J]. 造纸科学与技术,2010,29(3):41-43.

[9] 林 涛,邹 娟. 一种淀粉基生物胶乳及其制备方法[P]. 中国专利:CN105696412A,2016-10-24.

[10] 逢锦江,赵传山,韩文佳. 涂料保水值测量及其对涂料性能和成纸性能的影响[J]. 江苏造纸,2009(4):26-29.

[11] Liu H, Ramsden L, Corke H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch [J]. Starch-Stärke,1999,51(7):249-252.

[12] 仇如全,张东生,杨 丽,等. 生物胶乳在涂布白卡纸中的应用[J]. 造纸科学与技术,2011,30(6):105-107.

[13] 顾丽丽,臧永华,刘泽华,等. 生物质胶乳部分取代羧基丁苯胶乳对铜版纸性能的影响[J]. 纸和造纸,2015,34(1):50-53.

[14] Bloembergen S, Vanegdom E, Wildi R, et al. Biolatex binders for paper and paperboard applications[J]. Journal of Pulp & Paper Science,2010,36(3):151-161.

[15] 邹 娟,林 涛. 生物胶乳对彩喷纸性能的影响[J]. 中国造纸学报,2017,32(2):22-27.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0006-04

阳离子淀粉用量对 PCC 絮聚体稳定性的影响

李 涛^{1,2}, 张美云¹, 郝 伟²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西国防工业职业技术学院 化学工程学院, 陕西 西安 710300)

摘 要:采用阳离子淀粉(CS)与沉淀碳酸钙(PCC)进行预絮聚,对不同 CS 用量下絮聚体的形貌进行了观察比较.预絮聚后的絮聚体在湿部的尺寸及稳定性直接影响到成纸后填料聚集体在纤维网络中分布进而影响到纸张性能.研究了不同 CS 用量下 PCC 絮聚体在不同剪切模式下的抗剪切与再絮聚行为,并对其絮聚机理进行了分析.研究表明,随着 CS 用量增大,CS 大分子桥连对絮聚体稳定性有所改善,但经超声波处理后,以桥连机理形成的絮聚体再絮聚能力较弱.

关键词:阳离子淀粉; PCC; 预絮聚; 剪切
中图分类号:TS753 **文献标志码:** A

Effect of the dosage of cationic starch on the stability of PCC flocs

LI Tao^{1,2}, ZHANG Mei-yun¹, XI Wei²

(1. 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; 2. Chemical Engineering Department, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract: Precipitated calcium carbonate (PCC) were preflocculated by cationic starch (CS). The morphology of flocs at different CS dosages was observed and compared. The size and stability of flocs in the wet end directly affect the distribution of the filler aggregates in the fiber network after paper forming, thereby affecting the properties of the paper. The shear resistance and reflocculation behavior of PCC flocs under different shear modes at different CS dosages was studied, and the mechanism of flocculation was also analyzed. The results showed that the stability of flocs was improved with the increase of CS dosage, however, after ultrasonic treatment, the reflocculation ability of flocs formed by the bridging mechanism is weaker.

Key words: cationic starch; PCC; preflocculation; shear

* 收稿日期:2017-11-13
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(17JK0067); 陕西国防工业职业技术学院科研基金项目(GFY17-20)
作者简介:李 涛(1984—),男,陕西西安人,讲师,在读博士研究生,研究方向:加工纸与特种纸

0 引言

在纸张中添加无机矿物填料可节省原料、降低蒸汽消耗、改善纸张的光学性能、表面性能、印刷适性等^[1,2]。然而提高填料含量,然而提高填料含量,对纸张强度和施胶度以及留着率均会造成不利影响^[3]。填料含量高还会导致纸张内结合强度和表面强度的下降,在使用过程中会出现掉毛掉粉的现象^[4,5]。填料预絮聚技术是指在抄纸过程中将填料和所用助剂提前混合絮聚,获得絮聚体后加入纸浆中抄纸。因絮聚体粒径显著大于填料本身粒径,大大增加了被纤维网络截留的机率,对填料留着有利。填料粒径越小对纸张强度负面影响越大,大粒径的絮聚体减少了填料对纤维间结合的破坏,对纸张强度破坏减小^[6,7]。

淀粉是绿色植物进行光合作用的产物,是一种高分子碳水化合物类高聚物。在淀粉分子中引进阳离子取代基而得到阳离子淀粉,其本身带有正电荷,能较好的吸附在带负电荷的填料、纤维表面^[8],被广泛应用于纸张表面施胶^[6]、填料预絮聚^[9,10]等。填料经预絮聚后是以絮聚体的形式加填入纤维网络经干燥压光后以聚集体为单元存在于纸张纤维网络结构中,聚集体过大或过小都影响着纸张的每一项宏观力学和光学行为。在湿部成型过程中絮聚体稳定性及尺寸大小最终会以聚集体分布的差异性来影响纸张力学和光学性能。

为了得到适宜粒径及稳定性的填料絮聚体,以合成聚合物为絮凝剂,Rasteiro M. G. 等^[11]研究了不同剪切环境下以阳离子聚丙烯酰胺 CPAM 为絮凝剂填料絮聚体的再絮聚能力及不同剪切力对填料絮聚体的抗剪切性能的影响。Seo Dongil 等^[12]对不同预絮聚工艺下 GCC 絮聚体粒径和纸张性能的变化之间的关系进行了探索。Blanco Angeles 等^[13]对 CPAM 用量和不同剪切力下的填料絮聚机理以及絮聚体抗剪切和再絮聚能力进行了研究。

淀粉作为天然可降解聚合物,目前研究主要集中在淀粉与填料预絮聚后纸张性能的改善方面,而对淀粉预絮聚填料所得絮聚体研究较少,本实验对不同用量阳离子淀粉与 PCC 进行预絮聚所得絮聚体抗剪切性能及再絮聚行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与设备

1.1.1 实验原料

沉淀碳酸钙(PCC),由山东某造纸厂提供;阳离子淀粉(CS),取代度 0.028~0.035,由山鹰纸业

提供。

1.1.2 实验设备

BT9300H 激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;RW20 Digital 数显式搅拌器, IKA; DMB5-223IPL-5 型多媒体电子显微镜。

1.2 实验方法

1.2.1 填料预絮聚

取 2 g 绝干 PCC 粉末分散于 200 g 水中,配制质量分数为 1% PCC 悬浊液,采用 RW20 Digital 数显式搅拌器在 600 rpm 下搅拌 30 min 后再 50 kHz 超声处理 15 min,采用 BT9300H 激光粒度分布仪测定 PCC 原始粒径。阳离子淀粉糊化浓度 5%,后稀释至 1%(质量分数),然后升温至 95 ℃,保温 20 min 完成糊化。加入与 PCC 质量比为 0.005、0.01、0.015、0.02 的糊化淀粉进行填料预絮聚。

取一定量糊化淀粉注入 PCC 悬浊液中,玻璃棒搅拌 1 min,完成预絮聚并取样进行粒径测试。

1.2.2 絮聚体粒径分析

预絮聚后絮聚体粒径与粒径分布采用 BT9300H 激光粒度分布仪进行测定,搅拌转速 250 rpm/min,泵循环体积流量 4 000 mL/min,超声波频率 25 KHz。单独采用泵循环模式和泵循环与搅拌剪切协同模式对絮聚体的抗剪切性能进行了测试。超声波处理后,仅在泵循环模式下对絮聚体再絮聚能力进行了测试。每分钟测定一次,总的测量持续时间为 8 min。

2 结果与讨论

2.1 PCC 填料粒径分析

采用激光粒度仪对 PCC 原始粒径及分布进行了分析,结果如图 1 所示。本实验采用 PCC 填料中值粒径 D50 为 6.09 μm,跨度 1.51。

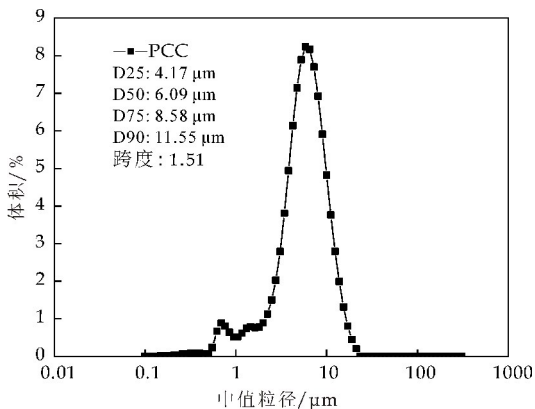


图 1 PCC 原始粒径分布

2.2 絮聚体形貌观察

阳离子淀粉是一种优良的湿部添加剂,在 PCC 填料粒子之间可起到离子桥的作用,对 PCC 有着较强的亲和力.采用不同用量淀粉对填料进行预絮聚,絮聚体的光学显微镜图像如图 2 所示.随着淀粉用量增多,絮聚体聚集程度越来越高,粒径也愈来愈大.

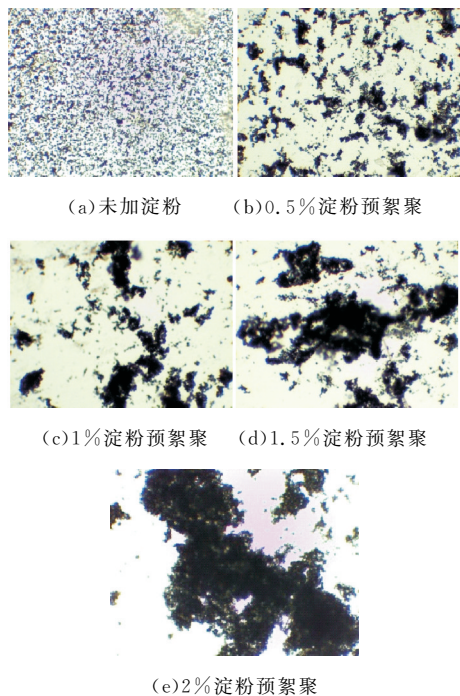


图 2 不同淀粉用量预絮聚 PCC 的絮聚体形貌(100×)

2.3 淀粉用量对 PCC 絮聚体抗剪切性能的影响

本研究采用激光粒度仪的泵循环模式与剪切搅拌模式,模拟填料絮聚体在造纸湿部的湍流环境,研究了阳离子淀粉用量对 PCC 填料絮聚体抗剪切性能的影响,其结果如图 3~4 所示.

由图 3 可知,在单独的泵循环模式下,絮聚体粒径随着淀粉添加量增多而增大,当淀粉用量大于 1% 时,随着泵循环时间的推移,絮聚体尺寸变化较小,且都维持在 30~45 μm 左右.当淀粉用量为 0.5% 时,絮聚体整理粒径较小,且随着泵循环剪切的进行逐渐靠近 PCC 原始粒径大小.

絮聚体的强度取决于絮聚体内填料粒子的聚集状态,或者说絮凝剂对粒子的黏合力,填料粒子间包裹的越紧密,絮聚体的抗剪切能力就越强^[14].淀粉是由葡萄糖组成的天然碳水化合物类高聚物,其可以以桥连机理将 PCC 絮聚在一起,而阳离子淀粉是在淀粉分子中引进阳离子取代基,本身具有正电荷,能被吸附在带负电荷的纤维或填料上,生成电化学键.因此除淀粉大分子对 PCC 粒子间桥

连作用外,与带负电的 PCC 生成电化学键也改善了絮聚体的聚集状态,增强了粒子间的黏合力,使得絮聚体抗剪切能力增强.

在泵循环模式与搅拌双剪切模式下,淀粉用量对 PCC 填料絮聚体抗剪切能力的影响见图 4 所示.当剪切力较大时,所有淀粉用量下的絮聚体粒径均有所减小,相比之下高淀粉用量所得絮聚体稳定性较好.在造纸湿部复杂湍流环境下,离心泵所带来的高剪切环境会给絮聚体带来不确定性破坏,进而影响成纸性能.实验表明,高絮凝剂用量下絮聚体稳定性较好.填料含量一定时,适宜的絮聚体尺寸可降低加填对纸张物理性能的影响^[15],这对在采用絮凝剂用量调控絮聚体尺寸方面提供了一些参考.

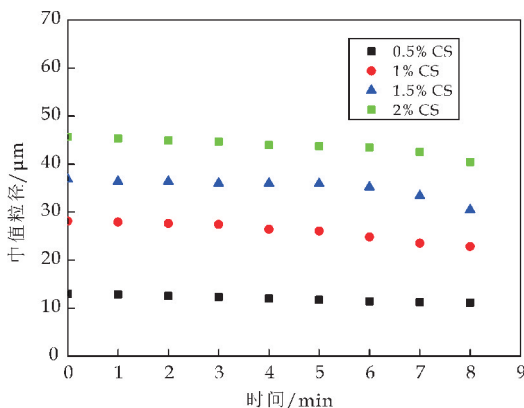


图 3 泵循环模式下时间对絮聚体粒径的影响

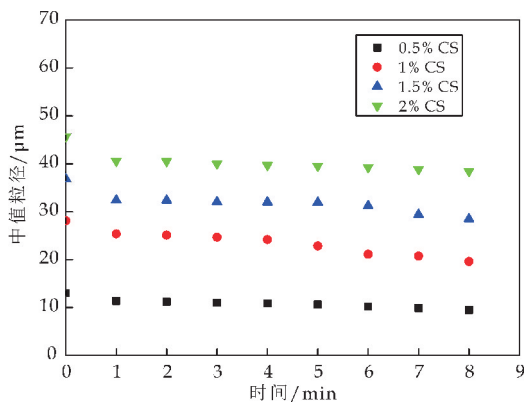


图 4 泵循环与搅拌剪切模式下时间对絮聚体尺寸的影响

2.4 淀粉用量对 PCC 絮聚体再絮聚能力的影响

将预絮聚后的絮聚体采用超声波处理 1 min,其结果如图 5 所示.经超声处理后的絮聚体粒径快速减小至接近填料原始粒径大小,超声波关闭后粒子间有一定的再絮聚行为.搅拌剪切仅从絮聚体外部边缘开始对絮聚体进行破坏,使得絮聚体粒径减小,而超声波剪切可以迅速对整个絮聚体从内到外进行破坏,使得淀粉与 PCC 之间的桥连作用及电

化学键被摧毁,超声波关闭后再絮聚的絮聚体粒径有所上升但较超声波处理前要小,这可能是因为淀粉分子链断裂,桥连作用被破坏后再难恢复。而填料粒子在淀粉分子较弱电化学键作用下重新絮聚,粒子间以电中和机理能够快速形成新的絮聚体。

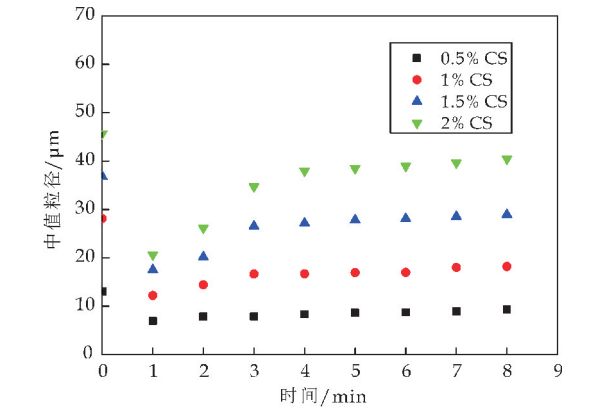


图 5 超声波处理后絮聚体再絮聚

3 结论

- (1)阳离子淀粉可以有效的以架桥机理和电中和机理对 PCC 填料进行预絮聚,随着淀粉用量增多,絮聚体粒径越大。
- (2)以阳离子淀粉为絮凝剂,以架桥机理形成的絮聚体抗剪切能力较强;经超声波处理后絮聚体被破坏,超声波关闭后再絮聚的絮聚体粒径有所上升但较超声波处理前要小,这可能是填料粒子在淀粉分子较弱电化学键作用下重新絮聚,粒子间以电中和机理形成了新的絮聚体。

参考文献

[1] Dong Chunxu, Song Delong, Patterson Timothy, et al. Energy saving in papermaking through filler addition[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(21): 8 430-8 435.

[2] 宋顺喜,郝 宁,张美云,等. 粉煤灰硅酸钙-细小纤维-CPAM 共絮聚改善加填纸张物理性能的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(6): 6-9.

[3] Shen Jing, Song Zhanqian, Qian Xueren. Research progress in strength improvement of the paper containing calcium

carbonate filler[J]. China Pulp & Paper, 2007, 26(5): 47-51.

[4] Shen Jing, Song Zhanqian, Qian Xueren, et al. Modification of papermaking grade fillers: A brief review[J]. BioResources, 2009, 4(3): 1 190-1 209.

[5] Peng Jinyong, Liu Hongbin. The research progress of increasing filler content in paper[J]. China Pulp & Paper, 2015, 34(5): 59-63.

[6] Chauhan Vipul Singh, Bhardwaj Nishi Kant. Effect of particle size and preflocculation of talc filler on sizing characteristics of paper[J]. Appita J, 2013, 66(1): 66-72.

[7] Pan Cheng, Fu Jiansheng, Yuan Shiju, et al. Influence of preflocculation of filler and wet end additives on filler retention and paper strength[J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(11): 30-33.

[8] 安郁琴,刘 忠. 制浆造纸助剂[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2012.

[9] Chauhan Vipul Singh, Bhardwaj Nishi Kant. Cationic starch preflocculated filler for improvement in filler bondability and composite tensile index of paper[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(29): 11 622-11 628.

[10] Hubbe Martin A, Gill Robert A. Fillers for papermaking: A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role[J]. BioResources, 2016, 11(1): 2 886-2 963.

[11] Rasteiro M G, Garcia F A P, Ferreira P, et al. Evaluation of flocs resistance and reflocculation capacity using the LDS technique[J]. Powder Technol, 2008, 183(2): 231-238.

[12] Seo Dongil, Im Wan Hee, Youn Hye Jung, et al. The effects of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties[J]. Nordic Pulp Paper Res J, 2012, 27(2): 382-387.

[13] Blanco Angeles, Negro Carlos, Fuente Elena, et al. Effect of shearing forces and flocculant overdose on filler flocculation mechanisms and floc properties[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(24): 9 105-9 112.

[14] Wang Y, Gao B Y, Xu X M, et al. Characterization of floc size, strength and structure in various aluminum coagulants treatment[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 332(2): 354-359.

[15] Li Tao, Zhang Meiyun, Song Shunxi. Importance of pre-flocculated precipitated calcium carbonate (PCC) floc size on paper strength[J]. Appita J, 2017, 70(2): 133-138.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0010-05

响应面法优化阳离子聚丙烯酰胺 絮凝剂的制备条件

王学川¹, 代春吉², 强涛涛¹, 王建华³

(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 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 浙江永泰纸业集团股份有限公司, 浙江 富阳 311421)

摘要:采用丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)与丙烯酰胺(AM)为原料,以叔丁基过氧化氢和焦亚硫酸钠为引发剂,通过水溶液聚合法合成阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂 P(DAC-AM). 以絮凝剂对油田模拟废水浊度去除率为指标,探讨 DAC 与 AM 摩尔比、反应温度、反应时间及引发剂用量对絮凝效果的影响,通过响应面法优化的阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂 P(DAC-AM)最佳合成条件为: $n(\text{DAC}):n(\text{AM})$ 为 2.11:1,反应温度 59.8℃,反应时间 7 h,引发剂用量 0.022 mol/L. 在此条件下,絮凝剂对模拟废水浊度去除率为 91.4%.

关键词:阳离子聚丙烯酰胺; 共聚合; 絮凝剂; 响应面法; 优化条件

中图分类号:TQ317 **文献标志码:**A

Optimization of preparation conditions of cationic polyacrylamide flocculant by response surface methodology

WANG Xue-chuan¹, DAI Chun-ji², QIANG Tao-tao¹, WANG Jian-hua³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Zhejiang Yongtai Paper Industry Group Co. Ltd., Fuyang 311421, China)

Abstract: Cationic polyacrylamide flocculant P(DAC-AM) was synthesized by aqueous solution polymerization using acryloyl oxyethyl trimethyl ammonium chloride (DAC) and acrylamide (AM) as raw materials. Meanwhile, the synthesis reaction was initiated with tert buty hydroperoxide and focal sulfite sodium. The influences of the molar ratio of acryloyl oxyethyl trimethyl ammonium chloride (DAC) and acrylamide (AM), reaction temperature, reaction time and initiator dosage on flocculation effects to the oilfield simulated wastewater were investigated. The synthesis conditions of P(DAC-AM) were optimized by response surface methodology, and the optimum conditions were as follows: the molar ratio of DAC and AM of 2.11:1, reaction temperature of 59.77℃, reaction time of 7 h, and initiator dosage of

* 收稿日期:2017-12-12
基金项目:国家自然科学基金项目(51403120); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)
作者简介:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,杭州市钱江特聘专家,研究方向:生物质资源化学品制备

0.022 mol/L. Under these conditions, the turbidity removal rate was 91.4%.

Key words: cationic polyacrylamide; copolymerization; flocculant; response surface methodology; optimization conditions

0 引言

近年来,随着油田开采力度越来越大,各种作业废水的排放量急剧增加。油田作业废水含有油、氨、硫、砷和挥发酚等污染物,具有污染成份复杂、浓度高、变化大且难以溶解等特点。油田作业废水所产生的问题已成为制约社会经济可持续发展的重要因素^[1,2]。对于大量排放的油田废水进行有效处理,达到排放标准和利用要求,是增加水资源利用率的极为重要的途径,也是保护生态环境与人类生存、促进社会进步的必要措施^[3,4]。由于阳离子聚丙烯酰胺具有正电荷密度高、水溶性好、相对分子质量易控制等优点,目前在油田废水处理等领域得到广泛应用,但多采用进口产品,价格较高。因此研究和开发性能优异的油田废水絮凝剂,有利于降低处理成本和提高处理效果,具有良好的应用前景^[5,6]。

由于丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)比甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)少一个疏水的-CH₃支链,其与AM的共聚物絮凝剂具有更好的亲水性和柔顺性,有利于溶解性和絮凝效果的提高,因此国内外关于丙烯酰胺(AM)和丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)共聚物絮凝剂的研究较多。但是国内外研究者主要采用的是单一的引发剂,或多或少存在一些缺陷,例如无机引发剂易发生链转移,有机引发剂分解温度高,使合成的产物分子质量低、稳定性差。本文采用有机引发剂叔丁基过氧化氢和无机引发剂焦亚硫酸钠复合引发剂,制备阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂P(DAC-AM),并采用响应面法系统地优化P(DAC-AM)制备条件。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

(1)主要试剂:丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)水溶液,质量分数80%(工业品);丙烯酰胺(AM),AR,国药集团化学试剂有限公司;叔丁基过氧化氢,AR,国药集团化学试剂有限公司;焦亚硫酸钠,AR,天津市津北精细化工有限公司;其他均为常规试剂。

(2)油田模拟废水:根据油田废水的主要成分,本文油田模拟废水组成为NaHCO₃ 550 mg/L,

Na₂SO₄ 240 mg/L, KCl 205 mg/L, CaCl₂ 240 mg/L, 油田污泥 20 000 mg/L, 十二烷基硫酸钠 5 830 mg/L, 十二烷基磺酸钠 280 mg/L, 石油醚 3 mL/L, 用前配制, 静置 1 h。

(3)主要仪器:电子天平(BSA224S),北京赛多利斯天平股份公司;恒温水浴锅(201D),西安予辉仪器有限公司;数显搅拌机(DSX-90),杭州仪表电机有限公司;浊度仪(WGZ-2型),上海听瑞仪器仪表有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂 P(DAC-AM) 的制备

在装有搅拌器、温度计的四口烧瓶中加入定量的DAC水溶液、AM和蒸馏水,混合均匀,通入氮气排出体系内的空气后调节氮气通入量使得体系压力恒定,水浴加热升温,加入引发剂叔丁基过氧化氢和焦亚硫酸钠(摩尔比为1:1),继续通氮气一定时间,密闭聚合,反应一段时间后取出胶体,用丙酮浸泡24 h,再用无水乙醇浸泡24 h,将白色固体65℃真空干燥箱中干燥4 h,烘干粉碎,得到粉末状阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂P(DAC-AM)。DAC与AM化学反应示意式如图1所示。

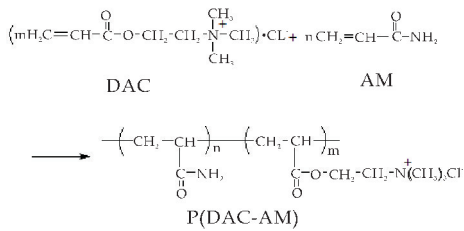


图 1 DAC 与 AM 化学反应示意式

1.2.2 浊度去除率的测定

将50 mL油田模拟废水置于100 mL具塞量筒中,加入0.5 g P(DAC-AM),混匀后静置30 min,利用浊度计测定上清液浊度。根据公式(1)计算浊度去除率(T):

$$T = \frac{T_0 - T_s}{T_0} \times 100\%$$
 (1)

式(1)中:T₀-油田模拟废水原液浊度;T_s-絮凝处理后油田模拟废水浊度。

1.2.3 单因素实验设计

以P(DAC-AM)对油田模拟废水浊度去除率为指标,分别以n(DAC):n(AM)(4:1、3:1、2:

: 1、1 : 1、1 : 2)、反应温度(50 ℃、55 ℃、60 ℃、65 ℃、70 ℃)、反应时间(5 h、6 h、7 h、8 h、9 h)、引发剂用量(0. 005 mol/L、0. 01 mol/L、0. 02 mol/L、0. 03 mol/L、0. 04 mol/L)为单因素进行实验,考察单因素对絮凝效果的影响。

1. 2. 4 响应面实验设计

响应面法的优点是在试验条件优化过程中可以连续地对试验因素的各个水平进行分析,克服了正交试验只能对一个个孤立的试验点进行分析和不能给出直观图形的缺陷,所以响应面法被广泛应用于试验设计与工艺优化研究。本研究在单因素实验中发现,反应时间在 7 h 后浊度去除率基本不变(如图 4 所示),因而在多因素设计中将时间因素定为 7 h,不作为变量来考虑。以 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ (A)、反应温度(B)、引发剂用量(C)为自变量,P(DAC-AM)对油田模拟废水浊度去除率为响应值,采用 Design Expert 8. 0. 6 软件进行三因素三水平的响应面实验设计,对数据进行分析处理,建立 Box-Behnken 数学模型,确定最佳合成条件。Box-Behnken 实验因素与水平设计如表 1 所示。

表 1 Box-Behnken 实验因素与水平设计

| 水平 | 因素 | | |
|----|-------------------------------------|----------|--------------------|
| | A $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ | B 反应温度/℃ | C 引发剂用量 (mol/L) |
| -1 | 1 : 1 | 55 | 0. 005 |
| 0 | 2 : 1 | 60 | 0. 020 |
| 1 | 3 : 1 | 65 | 0. 035 |

2 结果与讨论

2. 1 单因素实验结果与分析

2. 1. 1 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ 对 P(DAC-AM)絮凝效果的影响

固定反应温度 55 ℃、反应时间 6 h、引发剂用量 0. 03 mol/L,考察 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ 对絮凝效果的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着 AM 含量的增加,絮凝效果明显增加,当 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ 小于 2 : 1 时,絮凝效果又逐渐降低。这是因为 AM 含量增多,生成的 P(DAC-AM)相对分子质量不断增大,吸附架桥作用增强,从而使其与油田模拟废水中固体粒子的碰撞几率增大,絮凝效果增加;随着 AM 含量逐渐增多,生成的 P(DAC-AM)分子质量增大,但所带电荷密度降低,电中和作用减弱^[7,8],从而絮凝效果降低。

2. 1. 2 反应温度对 P(DAC-AM)絮凝效果的影响

固定反应时间 6 h、引发剂用量 0. 03 mol/L、 n

(DAC) : $n(\text{AM})$ 为 1 : 1,考察反应温度对絮凝效果的影响,结果如图 3 所示。

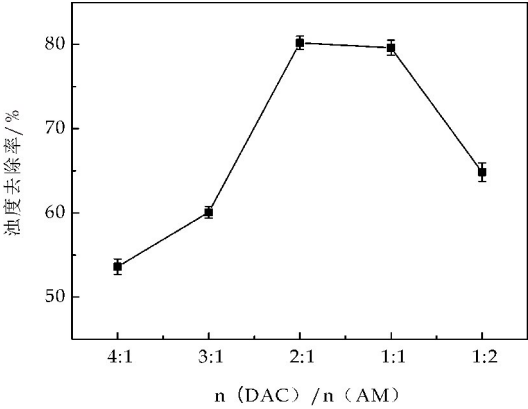


图 2 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ 对絮凝效果的影响

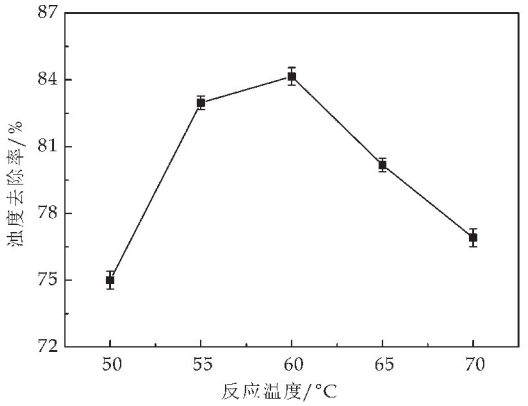


图 3 反应温度对絮凝效果的影响

从图 3 可以看出,随着反应温度的升高,絮凝效果先增大后减小,这是因为自由基聚合中反应温度过低,自由基的半衰期长、活性低,链传递往往不能顺利进行,体系中单体只有部分聚合;随着反应温度的升高,引发剂半衰期缩短,活性提高,体系反应完全。当反应温度过高时,反应速率过快,聚合度减低,产物分子质量变小^[9,10],絮凝效果降低。

2. 1. 3 反应时间对 P(DAC-AM)絮凝效果的影响

固定反应温度 55 ℃、引发剂用量 0. 03 mol/L、 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ 为 1 : 1,考察反应时间对絮凝效果的影响,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着反应时间的增加,在 7 h 前絮凝效果明显增强,之后絮凝效果无明显增加。这是因为反应时间太短,聚合不充分^[11],单体残留含量高,絮凝效果差;随着反应时间的延长,单体基本反应完毕,絮凝效果无明显提高。

2. 1. 4 引发剂用量对 P(DAC-AM)絮凝效果的影响

固定反应温度 55 ℃、反应时间 6 h、 $n(\text{DAC}) : n(\text{AM})$ 为 1 : 1,考察引发剂用量对絮凝效果的

影响,结果如图 5 所示.

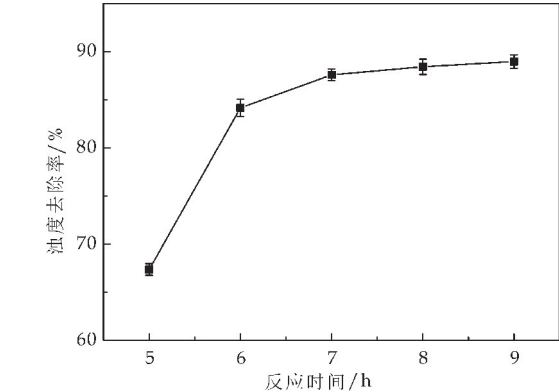


图 4 反应时间对絮凝效果的影响

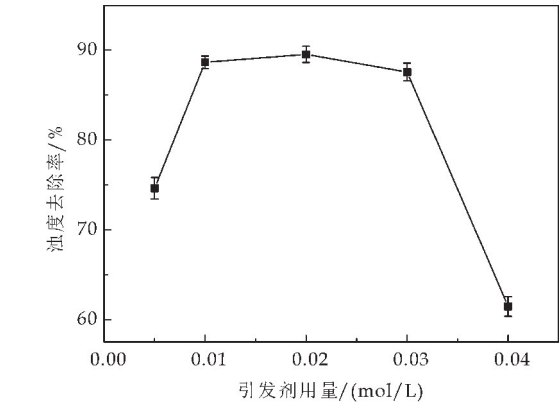


图 5 引发剂用量对絮凝效果的影响

从图 5 可以看出,随着引发剂用量的增加,P(DAC-AM)絮凝效果先增大后减小.这是因为当引发剂的浓度较低时,聚合反应速率慢,活性自由基少,链增长不能顺利进行,导致生成的阳离子聚丙烯酰胺 P(DAC-AM)少,絮凝效果差;随着引发剂浓度的增大,反应活性中心增加^[12,13],聚合反应完全,絮凝效果增加.但当引发剂用量超过 0.02 mol/L 时,自由基含量高,引发速率增加过快,导致升温速率过大,反应热不易散开,聚合物分子质量降低,絮凝效果降低.

2.2 响应面实验结果与分析

在单因素实验基础上,根据 Box-Behnken 实验设计原理,以 $n(\text{DAC}):n(\text{AM})$ (A)、反应温度 (B)、引发剂用量 (C) 为因子,P(DAC-AM)对油田模拟废水浊度去除率(Y)为响应值,设计三因素三水平的响应面实验,结果如表 2 所示.采用 Design Expert 8.0.6 软件,对表 2 中的实验数据进行处理,得到回归方程方差分析,结果如表 3 所示.用软件进行非线性回归的二次多项式拟合,得到的预测模型如下:

$$Y(\%) = -364.284\,17 + 18.649\,08A + 14.523\,15B + 164.533\,33C + 0.314\,50AB -$$

$$373.666\,67AC + 33BC - 6.951\,75A^2 - 0.133\,07B^2 - 30\,930C^2$$
 (2)

从式(2)可以看出,因素 A 、 B 、 C 对于响应值 Y 的影响大小为 $C>A>B$.

表 2 响应面实验设计及结果

| 实验号 | A | B | C | 浊度去除率/% |
|-----|-------|----|-------|---------|
| 1 | 3 : 1 | 65 | 0.020 | 83.54 |
| 2 | 2 : 1 | 60 | 0.020 | 90.20 |
| 3 | 2 : 1 | 60 | 0.020 | 92.18 |
| 4 | 3 : 1 | 55 | 0.020 | 82.76 |
| 5 | 3 : 1 | 60 | 0.035 | 75.25 |
| 6 | 1 : 1 | 65 | 0.020 | 75.25 |
| 7 | 2 : 1 | 60 | 0.020 | 89.25 |
| 8 | 2 : 1 | 55 | 0.005 | 80.63 |
| 9 | 2 : 1 | 60 | 0.020 | 90.35 |
| 10 | 1 : 1 | 60 | 0.005 | 67.43 |
| 11 | 1 : 1 | 60 | 0.035 | 82.65 |
| 12 | 2 : 1 | 65 | 0.035 | 85.46 |
| 13 | 2 : 1 | 65 | 0.005 | 74.92 |
| 14 | 1 : 1 | 55 | 0.020 | 80.76 |
| 15 | 2 : 1 | 60 | 0.020 | 92.30 |
| 16 | 2 : 1 | 55 | 0.035 | 81.27 |
| 17 | 3 : 1 | 60 | 0.005 | 82.45 |

由表 3 可知,二次多项式回归方程预测模型极显著($p<0.000\,1$),失拟项不显著($p=0.626\,5>0.05$),说明该模型可靠.决定系数 $R^2=98.62\%$,这说明试验数据与方程拟合度好,可用该方程根据 $n(\text{DAC}):n(\text{AM})$ 、反应温度和引发剂用量对粘度去除率进行预测. $n(\text{DAC}):n(\text{AM})$ (A)和引发剂用量(C)的 p 值均小于 0.05,说明其对浊度去除率的影响显著;同时 A 平方项及交互项的 p 值均 <0.05 ,表明其对模型的贡献亦显著.

表 3 回归方程的方差分析

| 项目 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F 值 | p 值 | 显著性 |
|----------------|--------|-----|--------|--------|----------|-----|
| 模型 | 752.33 | 9 | 83.59 | 55.56 | <0.000 1 | ** |
| A | 40.10 | 1 | 40.10 | 26.65 | 0.001 3 | ** |
| B | 4.88 | 1 | 4.88 | 3.25 | 0.114 6 | |
| C | 46.08 | 1 | 46.08 | 30.63 | 0.000 9 | ** |
| AB | 9.89 | 1 | 9.89 | 6.57 | 0.037 3 | * |
| AC | 125.66 | 1 | 125.66 | 83.53 | <0.000 1 | ** |
| BC | 24.50 | 1 | 24.50 | 16.29 | 0.005 0 | ** |
| A ² | 203.48 | 1 | 203.48 | 135.25 | <0.000 1 | ** |
| B ² | 46.60 | 1 | 46.60 | 30.97 | 0.000 8 | ** |
| C ² | 203.92 | 1 | 203.92 | 135.55 | <0.000 1 | ** |
| 残差 | 10.53 | 7 | 1.50 | | | |
| 失拟项 | 3.43 | 3 | 1.14 | 0.64 | 0.626 5 | |
| 误差 | 7.10 | 4 | 1.78 | | | |
| 总变异 | 762.86 | 16 | | | | |

注: * 表示差异显著 ($p<0.05$), ** 表示差异极显著 ($p<0.01$).

从图 6 可以看出,实际测量值和预测值偏差较小,说明模型基本能够反映实际情况^[14].

由图 7 可知,二维等高线为接近椭圆形,且 p

$(AB)<0.05$,说明摩尔比和温度交互作用对浊度去除率影响比较显著,随着两者值的增加,浊度去除率先升高再降低,当两者的值达到中心点时,浊度去除率达最大值.

由图 8 可知,二维等高线为接近椭圆形,且 $p(AC)<0.0001$,说明摩尔比和引发剂用量交互作用对浊度去除率影响极其显著,随着两者值的增加,浊度去除率先升高再降低,当两者的值达到中心点时,浊度去除率达最大值.

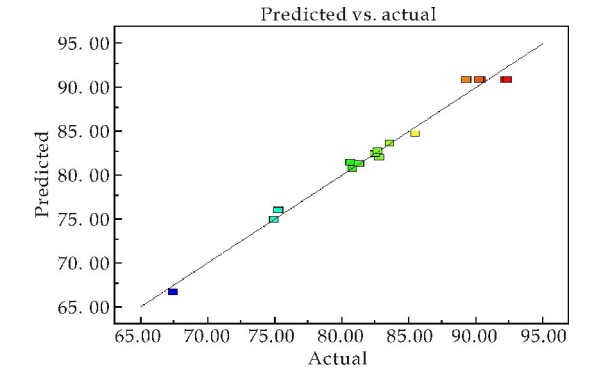


图 6 预测值与实际值的偏差

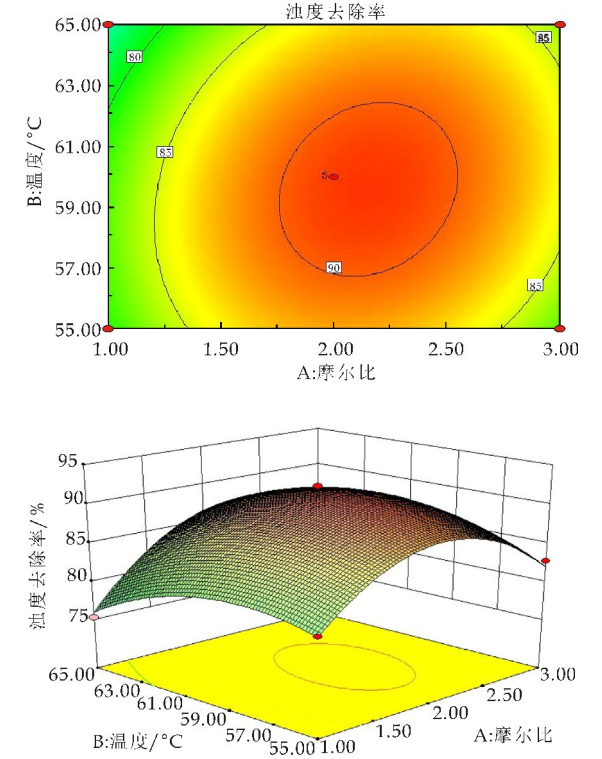


图 7 摩尔比和温度交互作用对浊度去除率的影响

由图 9 可知,二维等高线为接近椭圆形,且 $p(BC)<0.05$,说明温度和引发剂用量交互作用对浊度去除率影响较为显著,随着两者值的增加,浊度去除率先升高再降低,当两者的值达到中心点时,浊度去除率达最大值.

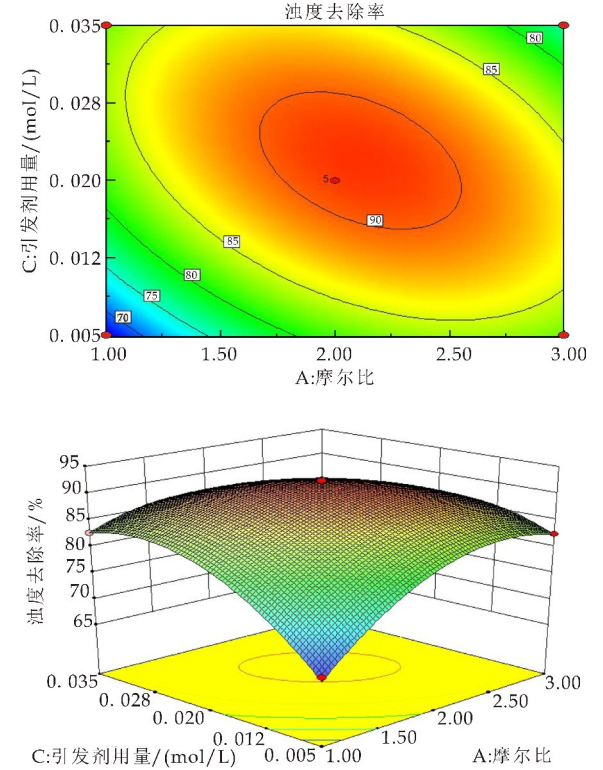


图 8 摩尔比和引发剂用量交互作用对浊度去除率的影响

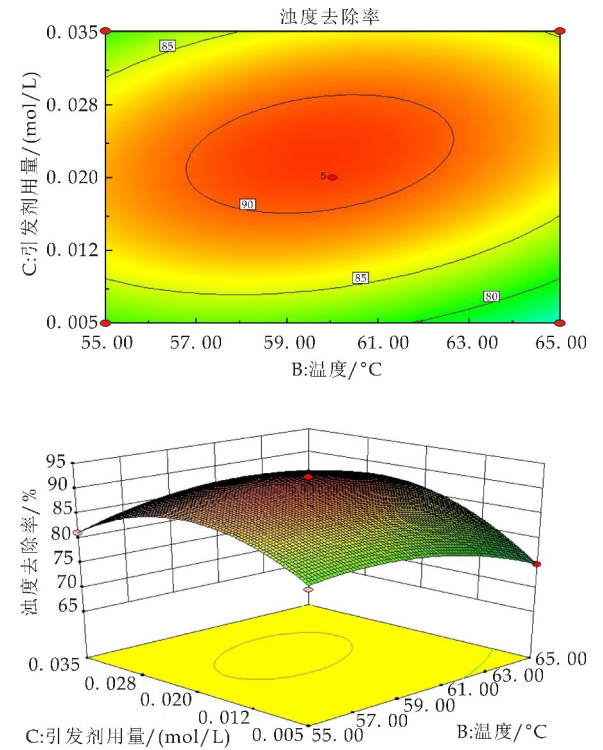


图 9 引发剂用量和温度交互作用对浊度去除率的影响

3 结论

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0015-06

酶促 Fenton 法处理造纸废水的研究

张安龙¹, 张佳晔¹, 罗 清², 谢 飞¹, 侯雪丹²,
马 蕊¹, 程丙军³, 任革健⁴

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 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; 3. 陕西科技大学 造纸环保研究所, 陕西 西安 710021; 4. 西安渭丰纸业有限公司, 陕西 西安 710301)

摘 要:探讨了采用酶促-Fenton 法工艺联合处理废纸浆废水的技术方案,即主要利用造纸工业中常见的纤维素酶、木聚糖酶,酶分别和 Fenton 试剂作用对废纸浆废水进行处理,研究了酶投加量,反应温度,反应时间,pH 等因素对废水处理效果最佳时的工艺条件.通过对添加纤维素酶、木聚糖酶和 Fenton 试剂处理造纸废水的工艺研究表明:纤维素酶和 Fenton 试剂共同处理废水时,COD 去除率最大达到 67.78%;木聚糖酶和 Fenton 试剂共同处理造纸废水时,COD 去除率最大达到 67.18%.最终得出:当纤维素酶、木聚糖酶和 Fenton 试剂一起作用时,COD 去除率最大达到 68.22%.

关键词:废纸浆废水; Fenton 试剂; 纤维素酶; 木聚糖酶
中图分类号:X793 **文献标志码:**A

Treatment of wastewater from pupling and papermaking with biological enzymatic Fenton oxidation process

ZHANG An-long¹, ZHANG Jia-ye¹, LUO Qing², XIE Fei¹, HOU Xue-dan²,
MA Rui¹, CHENG Bing-jun³, REN Ge-jian⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. 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; 3. The Paper Environmental Protection Institute, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 4. Weifengzhiye Co., Ltd., Xi'an 710301, China)

Abstract: This study considered the enzymatic-Fenton jointly process to deal with the waste paper pulp wastewater. Cellulase and xylanase, as the common enzymes in papermaking industry, were combined with Fenton reagent to treat reclaimed pulp wastewater, separately. The aim of the research was to explore the optimal condition with the enzyme dosage, reaction temperature, reaction time, pH and other factors on wastewater treatment. The technology of treating paper mill wastewater by adding cellulase, xylanase and Fenton reagent was investigated. When the wastewater was treated with cellulase and Fenton reagent, COD removal rate

* 收稿日期:2017-12-09
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017ZDXM-SF-096); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-05)
作者简介:张安龙(1963—),男,陕西延安人,教授,研究方向:工业废水生物处理技术

was the highest, reaching 67.78%. With the co-treatment of xylanase and Fenton reagent of paper mill wastewater, COD removal rate was the highest, reaching 67.18%. While the highest removal rate of COD reaching 68.22% by the co-effect of cellulase, xylanase and Fenton reagent. At this point, the best effect of waste paper pulp wastewater treatment achieved with minimizing the processing costs.

Key words: waste paper pulp wastewater; Fenton reagent; cellulose; xylanase

0 引言

根据环保部公布的数据显示,2015年,造纸废水排放量为23.67亿吨,占全国工业废水总排放量的13.0%。排放废水中化学需氧量(COD)为33.5万吨,占全国工业COD总排放量的13.1%。排放量大,污染物高使得对造纸废水的高效处理成为了研究热点。生物处理法作为造纸废水处理技术较早的处理方法其应用较为成熟^[1,2],但环境因素,本身污染物特性等对其影响过大,尤其是难降解物质和重金属等会破坏工艺的稳定性。另一方面,“十三五”期间,国家规划中仍将污水治理列为整治重点,并指出此阶段是遏制污染物排放增量、实现总量减排及环境质量改善的关键时期^[3]。因此,越来越多的造纸企业开始在污水处理中引入深度处理工艺。

在深度氧化技术中,Fenton氧化法相对于其它深度氧化技术来说,具有抗干扰能力强、降解有机污染物速度快、适用范围广以及分解产物环保绿色等优点^[4,5]。郭小熙等^[6]分别采用超声(US)-Fenton氧化和紫外光(UV)-Fenton氧化技术处理含油废水生化出水,在确定最佳药品投加量后,COD去除率分别达76.77%和80.23%。而罗志刚^[7]在Fenton氧化的基础上,提出了Fenton氧化-曝气生物滤池(BAF)的深度联合处理工艺。将氧化条件设置为最优时,最终出水的色度低于20倍,COD低于50 mg/L。周志明、时孝磊等^[8,9]采用Fenton法对造纸厂二级出水进行深度处理,最终出水都稳定达标排放。

但Fenton试剂由于价格较高,单独使用Fenton试剂处理废水,成本过高,在实际中,通常与其他方法联合使用。如光-Fenton试剂、电-Fenton试剂、酶促-Fenton法、超声-Fenton法和配体-Fenton试剂^[10-13]。近年来,随着国内外生物技术的飞速发展,生物酶处理技术在造纸工业中得到了越来越广泛的应用,如纤维素酶、木聚糖酶和果胶酶等^[14]。酶促Fenton法的优点在于降低了 Fe^{2+} 的用量,减少了污泥产生量,节约了调碱量,提高了双氧水的

利用率。酶促Fenton技术在温和条件下即可将有机污染物降解矿化为无害物质,本文主要阐述酶促Fenton法对造纸废水的处理性能,以期在实际生产提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 实验原料与药品

(1)实验废水:水样取自陕西省某造纸厂二沉池废水。废水指标为:pH为6,COD为180 mg/L。

(2)实验药品: FeSO_4 (分析纯)和PAM, H_2O_2 溶液(30%)和NaOH(分析纯);纤维素酶和木聚糖酶;连华COD专用试剂。

1.1.2 实验仪器

5B-6C(V8)型COD快速测定仪;电热恒温水浴锅;移液枪;pH精密试纸。

1.2 实验方法

1.2.1 实验药品配置方法

(1)纤维素酶:本次实验所选取的纤维素酶的活性是700 U/g。称取0.1 g纤维素酶粉末溶于蒸馏水,移入1 000 mL容量瓶,用蒸馏水稀释至标准线,摇匀。将其储存在冰箱中备用。

(2)木聚糖酶:本次实验所选取的木聚糖酶的活性是700 U/g。称取0.1 g木聚糖酶粉末溶于蒸馏水,移入1 000 mL容量瓶,用蒸馏水稀释至标准线,摇匀。将其储存在冰箱中备用。

(3) FeSO_4 溶液:称取 FeSO_4 粉末5 g溶于蒸馏水中,移入50 mL容量瓶,用蒸馏水稀释至标准线,摇匀,配置浓度为10%的 FeSO_4 溶液。

(4) H_2O_2 溶液:取浓度为30%的 H_2O_2 溶液溶于盛有10 mL蒸馏水的烧杯中,摇匀,配置浓度为2%的 H_2O_2 溶液。

(5)PAM溶液:称取0.1 g PAM粉末溶于100 mL蒸馏水中,配置成浓度为0.1%的PAM溶液。

1.2.2 常规Fenton法条件下处理废水

此次实验主要从 FeSO_4 溶液的投加量, H_2O_2 溶液的投加量这两个变量来考察常规 Fenton 条件下对废纸浆废水的处理效果. 在 H_2O_2 溶液添加量恒为 0.02 mL 的条件下, 将 10% 的 FeSO_4 溶液, 分成 0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL、0.6 mL 四个变量. 在常温下反应 1 h, 分别测量样品反应后的水质的 COD 值, 确定出处理废水效果最佳时 FeSO_4 溶液的投加量.

在 FeSO_4 溶液添加量为最佳值的条件下, 将 2% 的 H_2O_2 溶液, 分成 0.01 mL、0.015 mL、0.02 mL、0.025 mL 四个变量. 在常温下反应 1 h, 分别测量样品反应后的水质的 COD 值, 确定出处理废水效果最佳时 H_2O_2 溶液的投加量.

综上所述, 通过确定出处理废水效果最佳时 FeSO_4 溶液的投加量和 H_2O_2 溶液的添加量, 即可得出常规 Fenton 试剂处理废纸浆废水的最佳工艺条件.

1.2.3 纤维素酶和木聚糖酶分别与 Fenton 试剂协同处理废水

将纤维素酶(或木聚糖酶)配成不同浓度的溶液, 选取 6 个不同的浓度溶液加入废水样品中, 然后将废水样品放入温度为 50 °C 的恒温水浴振荡器中, 反应 1 h, 通过测量 COD 值确定出处理废水效果最佳时的投加量; 控制纤维素酶的投加量为最佳值, 将恒温水浴振荡器的温度分别设为 40 °C ~ 65 °C, 以 5 °C 为增量条件下反应 1 h, 通过测量 COD 值确定出处理废水效果最佳时的温度; 控制纤维素酶的投加量在最佳值, 将恒温水浴振荡器的温度控制在最佳温度, 控制反应时间为变量, 从 40 min 开始依次增长, 以 10 min 为增量, 最后 90 min, 通过测量 COD 值确定出处理废水效果最佳时的反应时间; 控制纤维素酶的投加量在最佳值, 将恒温水浴振荡器的温度控制在最佳温度, 反应时间处于最佳值. 分别调节水样的 pH 值由 3 ~ 6, 以 1 为增量, 反应 1 h 后通过测量 COD 值确定出处理效果最佳时的 pH 值.

综上所述, 可以确定出处理废水效果最佳时纤维素酶(或木聚糖酶)的投加量、反应温度、时间、pH 值, 即可得出纤维素酶(或木聚糖酶)和 Fenton 试剂共同作用处理废纸浆废水的最佳工艺条件.

1.2.4 两种酶和 Fenton 试剂协同处理废水

根据这两种酶分别和 Fenton 试剂混合作用下处理废纸浆废水所得到的最佳效果和工艺条件下, 然后将两种酶和 Fenton 试剂共同处理废纸浆废

水, 并通过相关分析检测手段来探索两种酶和 Fenton 试剂共用后对废纸浆废水处理后的最佳效果和工艺条件.

2 结果与讨论

2.1 常规 Fenton 法条件下处理废水的研究

2.1.1 FeSO_4 溶液的投加量对 COD 值的影响

Fe^{2+} 的含量是影响 Fenton 反应速率的主要影响因素. 由图 1 可知, 当 FeSO_4 溶液用量为 0.4 mL 时, COD 数值最低, 为 61.70 mg/L, 处理效果最好. 此后, 继续增加的 FeSO_4 溶液用量, COD 去除率反而降低, 这是由于添加过量的 FeSO_4 溶液释放更多的 Fe^{2+} , Fe^{2+} 过高时, 会使 H_2O_2 分解过快, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 来不及与废水中的有机污染物反应, 最后生成 H_2O 和 O_2 使得 H_2O_2 效率下降^[15]. 因此, FeSO_4 溶液最佳添加量为 0.4 mL/L 废水.

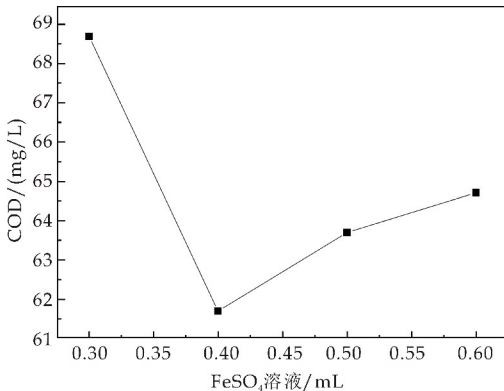


图 1 FeSO_4 溶液用量对 COD 值的影响

2.1.2 H_2O_2 溶液的投加量对 COD 值的影响

H_2O_2 的含量是影响 Fenton 反应速率的又一影响因素. 由图 2 可知, 当 H_2O_2 溶液用量为 0.02 mL 时, COD 数值最低, 为 62.80 mg/L, 处理效果最好. 在最初 H_2O_2 溶液加入过低时, $\cdot\text{OH}$ 生成量不足; 继续添加直至 H_2O_2 溶液用量为 0.02 mL 时, $\cdot\text{OH}$ 也随之逐渐增多. 此后, 继续增加的 H_2O_2 溶液用量, COD 去除率反而降低, 这是由于添加过量的 H_2O_2 溶液会将 Fe^{2+} 快速氧化成 Fe^{3+} , 抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[15]. 因此, H_2O_2 溶液最佳添加量为 0.02 mL/L 废水.

2.1.3 两种温度对常规 Fenton 影响

由图 3 可知, 常规 Fenton 在最佳工艺条件(硫酸亚铁溶液用量恒为 0.4 mL/L 废水, H_2O_2 溶液用量恒为 0.02 mL/L 废水)下的 50 °C 时实验所测 COD 值为 63.1 mg/L, 高于常温下的 COD 值 62.8 mg/L, 两者 COD 值相差不大, 故温度对常规 Fen-

ton 实验处理效果的影响不显著.

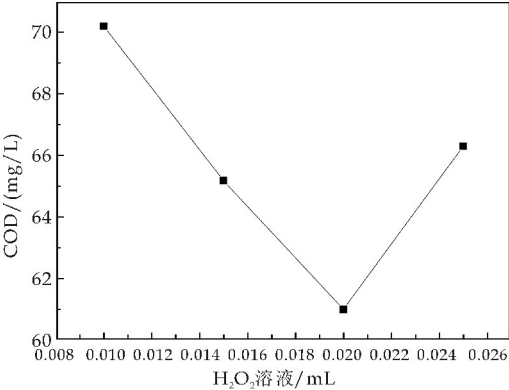


图 2 H₂O₂ 溶液用量对 COD 值的影响

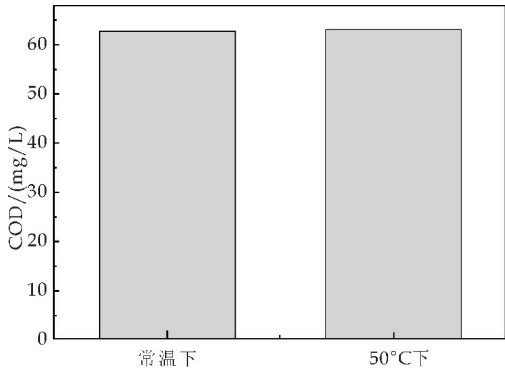


图 3 两种温度下对常规 Fenton 的 COD 值的影响

2.2 酶和 Fenton 试剂协同处理废水的研究

本次实验中硫酸亚铁溶液用量恒为 0.4 mL/L 废水,双氧水用量恒为 0.02 mL/L 废水.(纤维素酶单独作用时测出的 COD 记为 COD₁ 木聚糖酶单独作用时测出的 COD 记 COD₂).

2.2.1 酶投加量对 COD 值的影响

(1)恒温 50℃下,使用纤维素酶和木聚糖酶分别投加进行对比,每种酶选取 6 组废水样,纤维素酶(或木聚糖酶)用量分别为 0 U/L、1 U/L、2 U/L、3 U/L、4 U/L、5 U/L,反应时间 1 h,进行实验处理并测定废水样中的 COD,其实验结果如图 4 所示.

由图 4 可知,随着纤维素酶的投加量的增大 COD 去除效率随之提高,空白组反应 1 h 后, COD₁ 降低至 66.30 mg/L, 当纤维素酶用量为 4 U/L 时,COD 数值最低,为 60.45 mg/L. 此后,继续增加纤维素酶的用量,COD₁ 去除率反而降低,这是由于添加过量的酶中含有的酶、有机酸等成分没有发挥作用. 所以加入一定量的纤维素酶是可以提高废水的可生化性. 当木聚糖酶用量较小时,木聚糖酶快速催化降解半纤维素,促使沉淀在纤维表

面上的木聚糖溶解. 空白组反应 1 h 后, COD₂ 降低至 67.50 mg/L. 木聚糖酶用量为 4 U/L 时, COD 数值最低,为 62.43 mg/L,这个时候水中能被其催化分解的物质已经反应完全,继续增大投加量,过量的酶液可能使水中 COD 变大. 因此,两种酶单独投加时最佳投加量为 4 U/L.

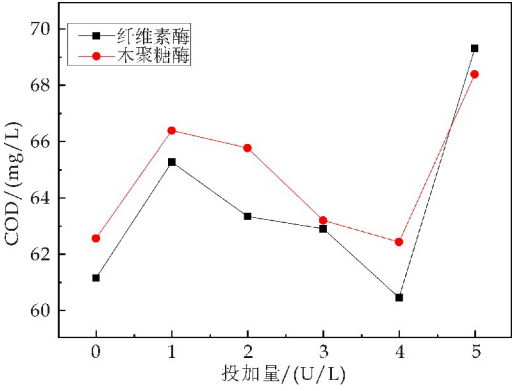


图 4 酶的投加量对 COD 值的影响

(2)温度为常温时,同样使用纤维素酶和木聚糖酶分别投加进行对比,其实验结果如图 5 所示.

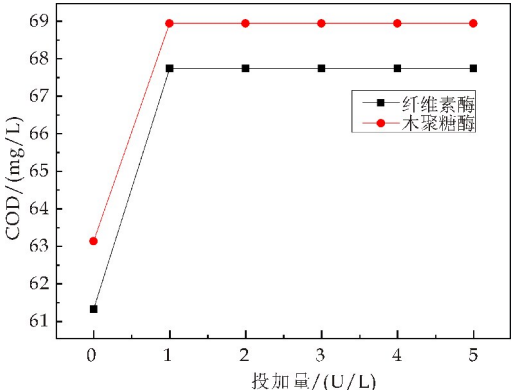


图 5 酶的投加量对 COD 值的影响

由图 5 可知,COD 值随两种酶用量的增加呈现不变的趋势,空白组反应 1 h 后 COD 分别降低至 70.7 mg/L(纤维素酶单独投加)和 71.2 mg/L(木聚糖酶单独投加). 由此可知常温下酶的作用效果不如恒温 50℃时的作用效果.

2.2.2 温度对 COD 值的影响

12 组废水样, 4 U/L 纤维素酶和 4 U/L 木聚糖酶各 6 组废水样,反应时间 1 h,调整反应温度分别为 40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃,进行实验处理.

由图 6 可知,温度对于酶处理废水有一定的影响,随着温度逐渐增高,处理效果随之增强. 而在 50℃左右时达到最高,说明这个温度是酶在水样体系中的最适反应温度,从而反应更完全,更彻底,处理效果也最好. 因此,添加酶进行废水处理最适

温度为 50 ℃.

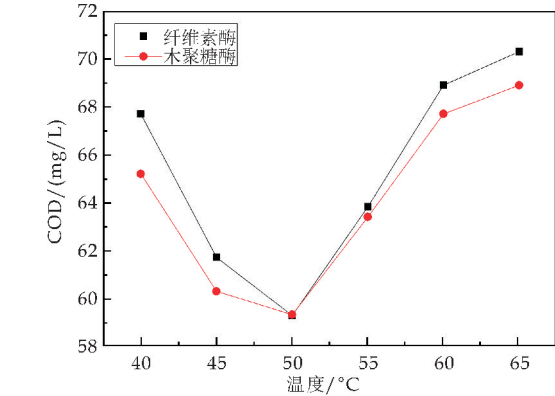


图 6 温度对 COD 值的影响

2.2.3 反应时间对 COD 值的影响

12 组废水样, 4 U/L 纤维素酶和 4 U/L 木聚糖酶各 6 组废水样, 在 50 ℃进行反应, 调整反应时间分别为 40 min、50 min、60 min、70 min、80 min、90 min, 进行实验处理. 其实验结果如图 7 所示.

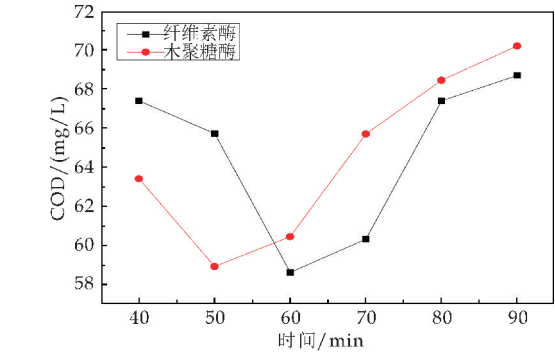


图 7 反应时间对 COD 去除率的影响

由图 7 可知,随着反应时间的增加,处理 COD 效率不管提高,纤维素酶单独作用时,反应 60 min 后 COD 数值最低,为 58.6 mg/L,此时处理效果最好,而木聚糖酶单独作用时,反应 50 min 后 COD 数值最低,为 58.9 mg/L,此时处理效果最好.此后,继续增加反应时间,COD 去除率反而降低.另外,反应时间过长会增加企业运行成本.因此,纤维素酶处理废水的最佳反应时间为 60 min,而木聚糖酶处理废水的最佳反应时间为 50 min.

2.2.4 pH 值对 COD 值的影响

8 组废水样, 4 U/L 纤维素酶和 4 U/L 木聚糖酶各 4 组废水样,反应温度 50 ℃,反应时间 60 min,调节 pH 分别为 3、4、5、6,并进行实验处理,其实验结果如表 1 所示.

| 表 1 pH 值对 COD 值的影响 | | | | |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|
| pH | 3 | 4 | 5 | 6 |
| COD ₁ /(mg/L) | 65.2 | 60.43 | 58 | 62.8 |
| COD ₂ /(mg/L) | 65.3 | 61.78 | 59.07 | 61.29 |

由表 1 可知,在两种酶单独作用下,随着 pH 值的增加,COD 值随 pH 值的增加而降低,而只有在最适的 pH 值范围内,酶才会发挥最大作用.而超出一定的 pH 值范围酶很可能会失活,从而不发挥作用.相比于偏碱性的环境,酸性环境下酶的活性更好,所以 pH 值在 5 时,使用效果最好,当废水中含有可以被酶催化降解的物质时,酶会与其发生作用,废水的可生化性得到善.

2.3 纤维素酶和木聚糖酶分别对 Fenton 试剂用量的影响

由上述实验可知,纤维素酶投加量为 4 U/L,反应温度为 50 ℃,反应时间为 60 min,pH 值为 5 时即为纤维素酶处理造纸废水的最佳工艺条件.而木聚糖酶投加量为 4 U/L,反应温度为 50 ℃,反应时间为 50 min,pH 值为 5 时即为木聚糖酶处理造纸废水的最佳工艺条件.在最佳工艺条件下来探索 FeSO₄ 溶液和 H₂O₂ 溶液用量的变化.

(1)FeSO₄ 溶液添加量对 COD 值的影响

8 组废水样,每种酶选取 4 组废水样,H₂O₂ 用量恒为 0.02 mL/L 废水,FeSO₄ 溶液加入量分别为 0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL,反应时间 1 h,进行实验处理,其实验结果如表 2 所示.

表 2 最佳工艺条件下 FeSO₄ 溶液添加量对 COD 值的影响

| FeSO ₄ 溶液/mL | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
|--------------------------|------|------|-------|-------|
| COD ₁ /(mg/L) | 68.4 | 57.2 | 65.3 | 67.42 |
| COD ₂ /(mg/L) | 69.3 | 59 | 65.82 | 68.40 |

由表 2 可知,随着 FeSO₄ 溶液用量的增加,COD 值随 pH 值的增加呈现先降低后增高的趋势,FeSO₄ 溶液用量为 0.3 mL 时,纤维素酶和木聚糖酶分别作用下的 COD 数值最低,分别为 57.2 mg/L 和 59 mg/L,此时的处理效果最好.比不加两种酶时硫酸亚铁溶液用量减少,由 0.4 mL 变为 0.3 mL.此后,继续增加 FeSO₄ 溶液用量,COD 去除率反而降低.因此,纤维素酶和木聚糖酶分别处理废水的最佳工艺条件下,FeSO₄ 溶液用量为 0.3 mL/L 废水.

(2)H₂O₂ 溶液的添加量对 COD 值的影响

由表 3 可知,随着 H₂O₂ 溶液用量的增加,COD 值随 pH 值的增加呈现先降低后增高的趋势,在纤维素酶作用下,H₂O₂ 溶液用量为 0.015 mL 时,COD₁ 数值最低,为 57.06 mg/L,处理效果最好.在木聚糖酶作用下,H₂O₂ 溶液用量为 0.015 mL 时,COD₂ 数值最低,为 58 mg/L,处理效果最好.比不加酶时 H₂O₂ 溶液用量减少,由 0.02 mL 变为 0.015 mL.此后,继续增加 H₂O₂ 溶液用量,

COD 去除率反而降低。因此,在纤维素酶和木聚糖酶分别处理的废水最佳工艺条件下 H_2O_2 溶液用量为 0.015 mL/L 废水。

表 3 最佳工艺条件下 H_2O_2 溶液添加量对 COD 值的影响

| H_2O_2 溶液/mL | 0.01 | 0.015 | 0.02 | 0.025 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{COD}_1/(\text{mg/L})$ | 61.4 | 57.06 | 63.2 | 65.43 |
| $\text{COD}_2/(\text{mg/L})$ | 63.45 | 58.07 | 64.78 | 68.2 |

2.4 两种酶和 Fenton 试剂协同处理废水

最佳工艺条件下不同酶处理废水的 COD 值如图 8 所示。从图 8 可以看出,两种酶的投加量各为 4 U/L,反应温度为 50 ℃,反应时间为 60 min, pH 值为 5,四个方面处于最佳值的条件下和 Fenton 试剂共同作用对废纸浆废水进行处理,此时的 COD 数值最低,为 57.2 mg/L,处理效果最好。

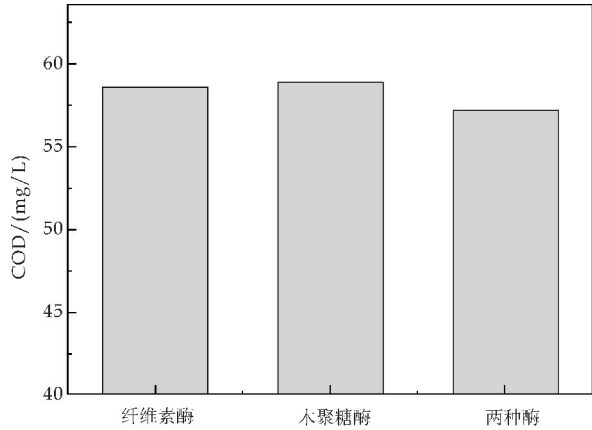


图 8 三种实验类别的最佳工艺条件下废水的 COD 值

3 结论

- (1)当 FeSO_4 溶液用量恒为 0.4 mL/L 废水, H_2O_2 溶液用量恒为 0.02 mL/L 废水时为常规 Fenton 在常温下的最佳的工艺条件。当温度为 50 ℃时所测得 COD 值与常温下所测得 COD 值相差不大。
- (2)当用纤维素酶处理化学浆废水,投加量为 4 U/L,反应温度为 50 ℃,反应 60 min, pH 为 5 时处理废水效果最佳。相比未处理的水样,略有提高。说明纤维素酶对化学浆废水有一定作用。
- (3)当木聚糖酶处理化学浆废水时,木聚糖酶的投加量为 4 U/L,反应温度为 50 ℃,反应时间为 50 min, pH 值为 5 时处理废水效果最佳。相比未处理的水样,略有提高。说明木聚糖酶在处理化学浆废水时起到了一定作用。
- (4)所选用的纤维素酶和木聚糖酶在处理废水的最佳工艺条件下,生物酶和 Fenton 试剂协同处

理废水时的 Fenton 试剂用量时,相比常规 Fenton 实验,硫酸亚铁溶液用量由 0.4 mL 减少为 0.3 mL, H_2O_2 溶液用量由 0.02 mL 减少至 0.015 mL。故生物酶对 Fenton 试剂用量的多少有影响。

(5)实验选用纤维素酶和木聚糖酶共同处理废纸浆废水时,两种酶的投加量各为 4 U/L,反应温度为 50 ℃,反应时间为 60 min, pH 值为 5,四个方面处于最佳值的条件下和 Fenton 试剂共同作用对废纸浆废水进行处理,此时的 COD 数值为 57.2 mg/L,处理效果最好。

参考文献

[1] 刘俊超. 浮动载体生物膜活性污泥工艺——国外现代造纸污水处理技术[J]. 造纸科学与技术, 2003, 22(1): 58-61.

[2] 蒋忠道. 英国深层曝气法处理造纸废水获得应用[J]. 造纸信息, 2004(2): 24-24.

[3] 王金南, 王蒋春来, 张文静. 关于“十三五”污染物排放总量控制制度改革思考[J]. 环境保护, 2015, 43(21): 21-24.

[4] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing wastewater[J]. Water Research, 1997, 31(8): 2 050-2 056.

[5] 秦雅鑫. $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类 Fenton 体系中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 循环调控及其降解除草剂甲草胺性能的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2016.

[6] 郭小熙, 张进岭, 谢 岩, 等. Fenton 氧化法处理石化含油废水生化出水[J]. 化工环保, 2017, 37(2): 207-211.

[7] 罗志刚. Fenton 氧化-BAF 联合工艺深度处理印染废水二级出水的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(15): 209-211.

[8] 周志明, 莫立煊, 王玉峰. Fenton 氧化法深度处理苇浆造纸废水研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(2): 127-132.

[9] 时孝磊, 李锋民, 胡洪营. 水解酸化-好氧-Fenton 氧化工艺处理制浆造纸废水工程实例[J]. 给水排水, 2012, 38(7): 47-51.

[10] McGinnis B D, Adams V D, Middlebrooks E J. Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems[J]. Water Research, 2000, 34(8): 2 346-2 354.

[11] Panizza M, Cerisola G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent[J]. Water Research, 2001, 35(16): 3 987-3 992.

[12] Lin S H, Chang C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4 243-4 249.

[13] Mazellier P, Sulzberger B. Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: The rate-determining step[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(16): 3 314-3 320.

[14] 郭 星. 生物酶提高制浆造纸废水可生化性的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.

[15] 王 翼, 吴昌永, 周岳溪, 等. Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2 597-2 603.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0021-05

丁二酸改性磁性复合吸附剂的制备及表征

王家宏, 张 丹

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用高温溶剂热法制备了 Fe_3O_4 纳米粒子,通过碱性条件下正硅酸乙酯(TEOS)的水解和缩聚反应实现外层 SiO_2 的包覆,利用丁二酸酐改性核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$,制备了一种表面具有羧基的磁性复合吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$.通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、X-射线衍射仪(XRD)、热重分析(TGA)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)对吸附剂的组成和结构特性进行了研究,结果表明:氨基和羧基成功修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 表面,未改变晶型结构,且材料具有良好的磁特性和磁分离性能.

关键词:磁性吸附剂;羧基改性;XPS
中图分类号:TQ424.3 **文献标志码:**A

Preparation and characterization of succinic acid modified magnetic composite adsorbent

WANG Jia-hong, ZHANG Dan

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

Abstract: The Fe_3O_4 nanoparticles were prepared via a solvothermal method, then coated with SiO_2 by the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) under alkaline conditions, the carboxyl-functionalized magnetic composite adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$) was developed by modification of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ with succinic acid. The composition and structural characteristics were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that amino and carboxyl groups successfully modified onto the surface of the $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$, the crystal structure is well maintained after modification, and the adsorbent has good magnetic and magnetic separation properties.

Key words: magnetic adsorbent; carboxyl-modified; XPS

0 引言

传统吸附剂如活性炭、黏土、天然沸石等选择性低、不易与吸附质分离、可再生性能差,限制了吸附法的实际应用^[1]. 因此,越来越多的研究集中于开发和应用新型、有效、高选择性的吸附材料. 近年来,磁性复合吸附剂因其高效、节能、可循环利用以及易于磁性分离的特点而受到广泛关注. 磁性复合吸附剂通常由磁性内核和非磁性外壳组成, Fe_3O_4 具有优越的磁学特性,被广泛作为吸附剂的磁性内核以达到磁性分离的目的,其制备原料来源广泛,价格低廉,是应用最多的磁性纳米材料之一^[2]. 但 Fe_3O_4 粒子表面裸露,具有极强的表面能和反应性,容易团聚和氧化,因此有必要对其进行表面包覆以提高材料的化学稳定性. 在 Fe_3O_4 的包覆中使用最为广泛的无机材料之一是 SiO_2 , 用 SiO_2 包覆可以在 Fe_3O_4 表面形成致密的保护层,有效防止 Fe_3O_4 的团聚、腐蚀和氧化^[3-5].

此外,包覆 SiO_2 的颗粒表面带有丰富的硅羟基,有利于后续氨基、羧基等表面活性基团的修饰^[6,7]. 经过对吸附剂进行表面修饰,引入活性反应基团,重金属离子等特定污染物间可以通过静电、螯合、离子交换、配位等方式与活性基团特异性结合,从而达到选择性吸附去除废水中的目标污染物的目的^[8].

本研究在制备 SiO_2 包覆的 Fe_3O_4 磁性核壳材料的基础上,在其表面通过硅烷偶联剂引入氨基,进一步通过丁二酸进行化学改性引入羧基基团,成功制备出一种带有羧基功能基团的磁性复合吸附剂.

1 实验部分

1.1 实验材料与主要仪器

(1)实验材料:三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙酸钠、乙二醇、正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司);3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);丁二酸酐(分析纯,百灵威试剂有限公司);去离子水等.

(2)主要仪器:Vector-22 傅里叶红外光谱仪(FT-IR,德国 Bruker 公司);D/max2200PC X-射线衍射仪(XRD,日本理学公司),TGAQ500 型热

重分析仪(TGA,美国 TA 公司),AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱分析(XPS,英国 Kratos 公司).

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 Fe_3O_4 的制备

采用高温溶剂热法制备 Fe_3O_4 ,以无机金属盐 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,乙二醇作为还原剂,无水乙酸钠作为防止粒子团聚的静电稳定剂,制备 Fe_3O_4 纳米颗粒^[9]. 具体制备过程为:将 10.8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 28.8 g 无水乙酸钠混合后溶解在 400 mL 乙二醇中,磁力搅拌 40 min,形成黄色均一溶液,然后全部转入反应釜中,在鼓风干燥箱中 190 °C 的条件下反应 12 h,冷却至室温,倒出上清液,将反应釜底部黑色磁性颗粒沉淀通过充氮气的去离子水充分洗涤至上清液澄清,之后在 50 °C 条件下真空干燥 20 h,得到磁性 Fe_3O_4 粒子.

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的制备

采用改进的 stöber 水解法,以 Fe_3O_4 为内核、TEOS 为包覆剂,在碱性条件下通过 TEOS 的水解和缩聚反应制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ ^[10],具体操作步骤如下:称取 1 g 磁性 Fe_3O_4 粒子加入到 50 mL 0.1 mol/L 盐酸中浸泡 8 min,采用磁铁收集,然后转入装有 320 mL 无水乙醇和 80 mL 去离子水组成的混合溶液的三口烧瓶中,室温下加入氨水调节 pH 值稳定到 11,水浴将反应体系加热到 50 °C,在氮气保护,机械搅拌下,逐滴加入 2 mL 正硅酸乙酯(TEOS),继续反应 12 h,冷却到室温,将反应产物磁铁分离,去离子水反复冲洗到中性,之后在 50 °C 条件下真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 粒子.

1.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的制备

参考 Wang 等^[6]的合成方法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$,具体过程为:称取 2 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 粒子溶于 50 mL 甲苯中,超声 15 min 后逐滴加入 4 mL 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS),在氮气保护,机械搅拌下,110 °C 油浴反应 12 h. 冷却至室温,将反应物磁性分离,用无水乙醇和丙酮反复清洗,50 °C 条件下真空干燥 12 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子.

1.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的制备

将 2 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 粒子与 10 %溶于 N,N-二甲基甲酰胺的丁二酸酐(10 g 丁二酸酐溶于 100 mL DMF 中)混合后,在氮气保护,机械搅拌下,室温搅拌 5 h 后磁性分离,用去离子水反复清洗,50 °C 条件下真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-}$

NH-COOH 粒子.

材料的具体合成路线如图 1 所示.

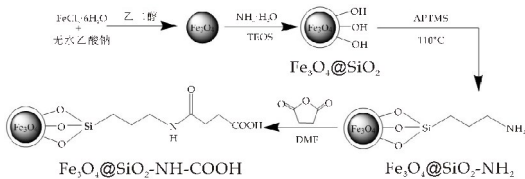


图 1 磁性复合吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的合成路线

1.3 吸附剂的表征

采用傅里叶红外光谱仪,利用溴化钾(KBr)压片法对材料改性前后进行红外分析表征;采用 X-射线衍射仪对材料改性前后晶体结构进行分析表征;采用热重分析仪对材料进行热重分析;采用 X 射线光电子能谱对材料表面元素和价态进行定性和半定量分析.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 四种材料的红外光谱分析如图 2 所示.由图 2 可知,在 580 cm^{-1} 处四种材料均出现特征吸收峰,这主要是由于 Fe-O 键的伸缩振动作用^[11]. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在 456 cm^{-1} 、 798 cm^{-1} 和 $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 处也均出现明显的特征吸收峰,这是由于 Si-O 伸缩振动键的作用^[12],表明 SiO_2 成功包覆在 Fe_3O_4 表面.对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$,图 2 中 $1\,498\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 N-H 键的弯曲和伸缩振动特征峰.对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$,在 $1\,401\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{COO}-$ 上 C-O 的特征吸收峰,在 $1\,557$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{NHCO}-$ 特征峰^[13-15],表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 上的氨基与丁二酸酐发生开环反应,以酰胺键的形式结合,氨基和羧基成功修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面.

2.2 XRD 分析

图 3 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 XRD 分析图.从图 3 可以看出, Fe_3O_4 在 $2\theta = 30.22^\circ$ 、 35.5° 、 43.26° 、 53.4° 、 57.38° 、 62.84° 处均出现特征衍射峰,分别对应反尖晶石型面心立方相 (220)、(331)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面位置,符合标准 Fe_3O_4 特征峰,未出现杂峰,验证了

磁性材料为 Fe_3O_4 . 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 谱图上观察到了相同的特征衍射峰,说明改性过程是对 Fe_3O_4 进行了包裹,并未改变其晶型结构.

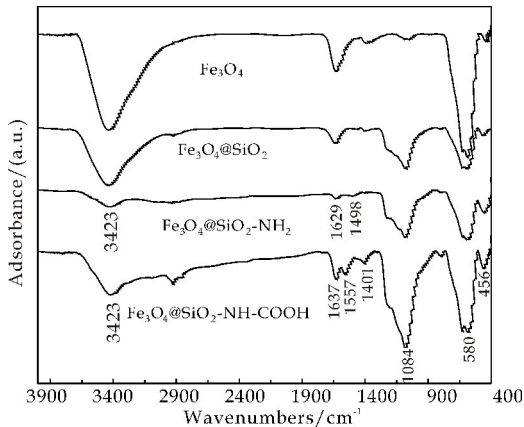


图 2 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的红外光谱图

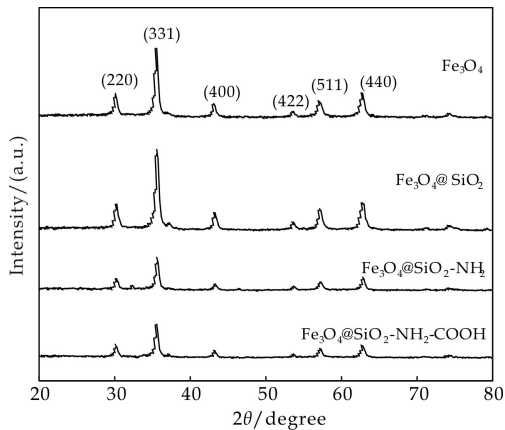


图 3 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 XRD 图

2.3 TGA 分析

对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 四种材料的热重分析结果如图 4 所示.由图 4 可知,四种材料的热重均随温度的升高而降低.主要热重损失发生在 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 和 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 这两个阶段.对于 Fe_3O_4 来说,在温度低于 600°C 时, Fe_3O_4 的热重损失率为 3.49% ,这主要是来源于物理吸附水和结构水的逸出^[15];对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$,在温度低于 200°C 时的热重损失率为 1.81% ,这是由于 SiO_2 表面水的释放^[6],在 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内的热重损失是因为结构水的析出^[6,15],大约为 4.92% ;对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 来说,除过在温度低于 200°C 时表面水和

结构水的析出以外,在 200 ℃~600 ℃ 范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 表面的有机物分解失重,热重损失率为 10.03%, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 表面的有机物开始分解,热重损失率为 11.91%。对比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 三种材料在 200 ℃~600 ℃ 时的热重损失率,可以估算 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的热重损失率高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的热重损失率, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 的热重损失率高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的热重损失率,说明氨基和羧基成功修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面。

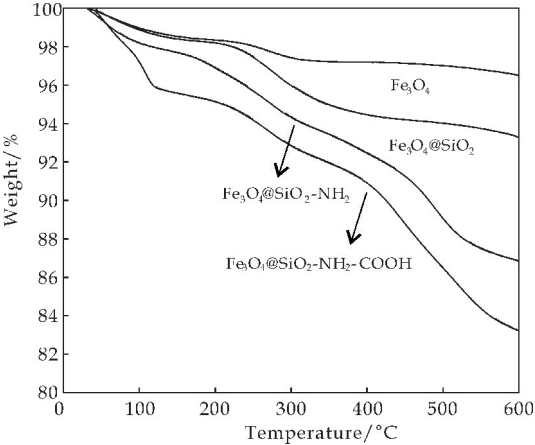


图 4 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的热重分析图

2.4 磁性能分析

图 5 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 磁性复合吸附剂分散在水中和磁性分离后的效果图。可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 吸附剂具备良好的分散特性,在外加磁场下,30 s 内可以实现从均匀分散体系中快速分离,去除外加磁场,轻微振荡后吸附剂又能够重新均匀分散在体系中。实验结果表明吸附剂具有良好的磁特性和磁分离功能,在吸附剂应用方面具备潜在价值和优势。

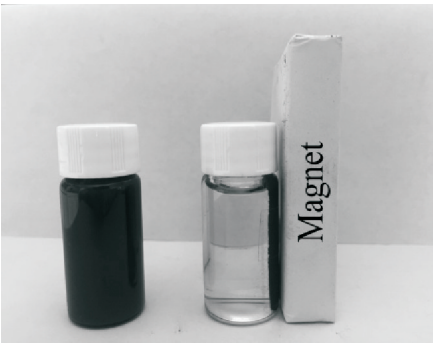


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的磁分离效果图

2.5 XPS 分析

XPS 谱图可以分析材料表面的化学组成,图 6 为吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 XPS 全谱图。从图 6 可以观察到,在 101 eV,284 eV,398 eV,531 eV 和 709 eV 分别出现了 Si 2p,C 1s,N 1s,O 1s 和 Fe 2p 的特征峰,说明 Fe_3O_4 磁性内核表面成功包覆了 SiO_2 ,并且成功引入了氨基和羧基官能团。

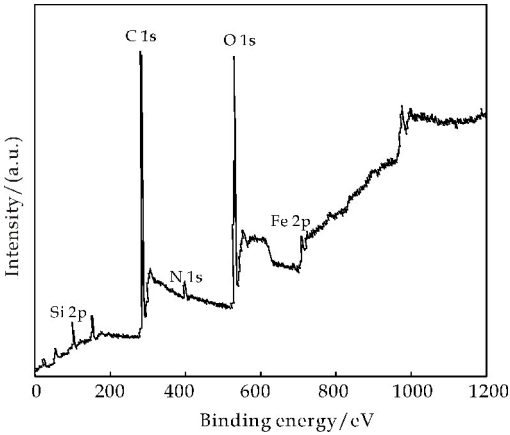


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 XPS 全谱图

四种材料的 XPS 元素含量分析结果见表 1 所示。对比表 1 中 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 Fe 2p 及 Si 2p 元素含量可知, Fe_3O_4 的 Fe 2p 元素含量为 4.49%,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 Si 2p 元素含量为 22.46%,Fe 2p 元素含量减少至 0.83%,可以证明 SiO_2 的成功包覆。而四种材料的 Fe 2p、Si 2p 元素含量依次减少, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 N 1s 元素含量逐渐降低,也证明了氨基和羧基的成功包覆,表明材料为多层包覆的核壳结构。

表 1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 XPS 元素含量分析

| Nanoparticles | Surface element content/% | | |
|---|---------------------------|-------|------|
| | Fe 2p | Si 2p | N 1s |
| Fe_3O_4 | 4.49 | 0 | 0 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ | 0.83 | 22.64 | 0 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ | 0.68 | 9.33 | 4.21 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ | 0.4 | 7.53 | 2.4 |

为了进一步探究材料表面官能团的种类,对 C 1s 进行分峰拟合,结果如图 7 所示。由图 7 可知,C 1s 分别在结合能为 284.51 eV,285.91 eV 和 288.34 eV 出现峰值,对应 $\text{C-C}^{[16]}$, C-N 和 $\text{O-C=O}^{[17]}$,表明利用丁二酸酐的开环反应成功实现了对磁性材料表面的羧基改性。

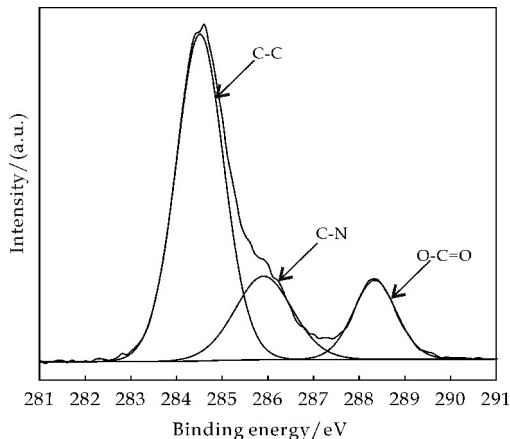


图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 的 $\text{C}1\text{s}$ 分峰

3 结论

- (1)利用丁二酸酐实现了对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面的羧基改性,成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH-COOH}$ 磁性复合吸附剂。
- (2)FT-IR 和 XRD 结果表明氨基和羧基的成功修饰,并且改性过程未改变材料的晶型结构。
- (3)磁分离实验表明吸附剂具有良好的磁特性和磁分离性能,方便回收,操作简单。
- (4)TGA 热重分析和 XPS 谱图分析结果表明, SiO_2 成功包覆在 Fe_3O_4 表面,氨基和羧基成功修饰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面。

参考文献

[1] 薛 君. 功能化磁性纳米材料的制备及其在废水污染治理中的应用研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学,2014.

[2] 庄福强,谭瑞琴,杨 晔,等. 磁性纳米材料在污水中重金属离子吸附应用中的研究进展[J]. 材料导报,2014,28(5):24-29.

[3] 刘 畅,赵雪松,潘学军,等. Fe_3O_4 基多功能磁性纳米颗粒吸附重金属研究进展[J]. 水处理技术,2014,40(12):5-10.

[4] 张 立,张 剑,张祖磊,等. 磁性纳米材料的制备及其吸附重铬酸根离子的性能[J]. 应用化学,2013,30(8):927-931.

[5] 储 旭,丁丽丽,宋慧波,等. $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及制药废水的深度处理[J]. 化工环保,2016,36(3):293-298.

[6] Wang J, Zheng S, Shao Y, et al. Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel

adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. Journal of Colloid & Interface Science,2010,349(1):293-299.

[7] Gawande M B, Monga Y, Zboril R, et al. Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications[J]. Coordination Chemistry Reviews,2015,288:118-143.

[8] 熊 雷,姜宏伟,王迪珍. Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面修饰研究进展[J]. 材料导报,2008,22(5):31-34.

[9] Deng H, Li X, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. Angewandte Chemie, 2005,44(18):2 842-2 845.

[10] Jang J H, Lim H B. Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles[J]. Microchemical Journal,2010,94(2):148-158.

[11] Shen X C, Fang X Z, Zhou Y H, et al. Synthesis and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane-modified superparamagnetic magnetite nanoparticles[J]. Chemistry Letters,2004,33(11):1 468-1 469.

[12] Sayin S, Yilmaz M. Synthesis of a new calixarene derivative and its immobilization onto magnetic nanoparticle surfaces for excellent extractants toward Cr(VI) , As(V) , and U(VI) [J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2011,56(5):2 020-2 029.

[13] Fatehi M H, Shayegan J, Zabihi M, et al. Functionalized magnetic nanoparticles supported on activated carbon for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) ions from saline solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2017,5(2):1 754-1 762.

[14] Zhu Y T, Ren X Y, Liu Y M, et al. Covalent immobilization of porcine pancreatic lipase on carboxyl-activated magnetic nanoparticles: Characterization and application for enzymatic inhibition assays[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2014,38(38):278-285.

[15] Ren Y, Abbood H A, He F, et al. Magnetic EDTA-modified chitosan/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption[J]. Chemical Engineering Journal,2013,226(12):300-311.

[16] Lim S F, Zheng Y M, Zou S W, et al. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS, and mathematical modeling study[J]. Environmental Science & Technology,2008,42(7):2 551-2 556.

[17] Huang J, Ye M, Qu Y, et al. Pb(II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15[J]. Journal of Colloid & Interface Science,2012,385(1):137-146.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0026-05

应用可渗透反应墙修复模拟 Cd 污染 地下水的回归分析研究

范春辉,高雅琳,赖 苗,董婉清

(陕西科技大学 环境科学与工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:将秸秆、粉煤灰、合成沸石和黄土源铁锰结核作为可渗透反应墙(Permeable Reactive Barrier,PRB)复合填料,以原子吸收光谱法和回归分析法为切入点探讨其对模拟 Cd 污染水体的修复特性.结果发现:PRB 系统支持的较优 Cd 溶液浓度为 1 mg/L,此时水体 Cd 的去除率相对较高(75%以上).两因素和偏相关性分析结果证实:Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速具有相关性,其与流速的相关性更高.二元线性回归模型标准化残差的极大值为 1.698,说明样本数据没有奇异值;拟合方程为 $Y=(-3.272X_1-8.221X_2+117.722)\times 100\%$,优度系数 R^2 为 0.956,表明 Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速的线性关系高度显著,样本确实来自正态总体.回归分析能够为修复过程的机制剖析提供重要参考和支持证据.

关键词:可渗透反应墙;回归分析;Cd;原子吸收光谱法
中图分类号:X523 **文献标志码:**A

Regression analysis on the remediation behavior of simulated cadmium contaminated groundwater by permeable reactive barrier (PRB)

FAN Chun-hui, GAO Ya-lin, LAI Miao, DONG Wan-qing

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

Abstract: Agricultural straw, fly ash, synthesized zeolites and ferromanganese nodules derived from loess were selected as mixed fillers of permeable reactive barrier (PRB), and the atomic absorption spectrometry (AAS) and regression analysis method were used to explore the remediation characteristics of simulated cadmium contaminated aqueous solution. The results showed; the PRB system used supports a preferable cadmium concentration of 1 mg/L, and the removal rate of cadmium is relatively higher (more than 75%). The analysis of two factors and partial correlations revealed; the removal rate of cadmium appears a correlation with its concentration and flow rate, higher with flow rate. The maximum value of standardized residuals of two linear regression models is 1.698, indicating the sample data has no singular value. Meanwhile, the fitting equation is $Y=(-3.272X_1-8.221X_2+117.722)\times 100\%$ ($R^2=0.956$), showing that the linear relationship of cadmium removal rate between its concentration and flow rate are highly significant, and the sample is from the normal population. The

* 收稿日期:2017-11-10
基金项目:教育部中国博士后科学基金面上项目(2012M511968);陕西科技大学校级基金项目(2014xhbz-06).
作者简介:范春辉(1982—),男,黑龙江汤原人,副教授,博士,研究方向:污染环境生态修复技术

regression analysis can provide important evidence for the investigation of remediation mechanism.

Key words: permeable reactive barrier (PRB); regression analysis; cadmium; atomic absorption spectrometry (AAS)

0 引言

随着经济社会的不断发展和人类活动的日益频繁,水生态系统面临的压力和挑战与日俱增^[1]. 据长江水利委员会的公开资料显示,仅 2015 年长江流域废污水排放总量就达 346.7 亿 t (其中不含火电厂直流式冷却水和矿坑排水 368.5 亿 t,不含西藏废污水排放量). 放眼全国,这个数据量将相当惊人. 这种大体量的废污水不仅严重威胁地下水水质安全,对于整个水环境生态系统的正常运转也将产生不良影响^[2,3]. 开发地下水污染防控和修复新技术、明确修复过程行为机制已成为相关领域的重要任务.

可渗透反应墙 (Permeable Reactive Barrier, PRB) 是 20 世纪 90 年代发展起来的新型地下水原位修复技术,具有处理效果稳定、环境风险低、性价比高等特点,是未来最具推广应用潜力的修复技术之一^[4,5]. 现阶段,美国环保署、美国海军工程服务中心等机构已制定并发布了 PRB 技术工程设计手册,该技术在纽约、堪萨斯、科罗拉多等地已有成功应用案例;但国内的深度研究和工程应用才刚刚起步,仅有国土资源部中国地质调查局、环境保护部南京环境科学研究所等少数单位有过系统理论研究和实际应用案例. PRB 技术的理论完善和技术提升十分必要^[6].

回归分析法以大量观察数据为基础,建立因变量与自变量间的回归关系函数^[7];作为一种重要的统计学方法,其在工农业生产、分析检测、环境保护等领域应用广泛. 本文基于课题组前期研究^[8],以秸秆、粉煤灰、合成沸石和黄土源铁锰结核为复合填料,构建 PRB 反应体系并用于含 Cd 废污水的净化处理;引入原子吸收光谱法和回归分析法揭示修复过程行为特性,以期为后续研究提供理论参考和技术支撑.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高速冷冻离心机 (HC-3018R, 安徽中科中佳), pH 计 (PB-10, SARTORIUS), 电热鼓风干燥箱 (WGL-125B, TAISITE), 电子分析天平 (TE124S, SARTORIUS), 偏振塞曼原子吸收光谱仪 (Z-2000, HITACHI). 实验用水为桶装纯净水,

镉粉等化学试剂均为优级纯.

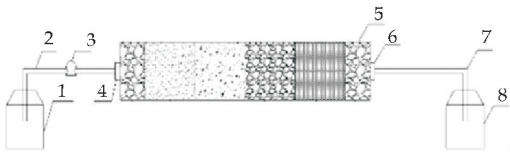
1.2 实验方法

1.2.1 填料制备

基于前期研究基础,并综合考虑填料来源和成本、PRB 体系性质、重金属去除机制等因素,选取秸秆 (大宗农业固废)、粉煤灰 (大宗工业固废)、粉煤灰基沸石 (资源化产品) 和黄土源铁锰结核 (地区特色材料) 为 PRB 填料,力图通过其协同效应达到模拟地下水 Cd 污染的深度修复. 其中:玉米秸秆取自山西省交城县,将秸秆烘干 (60 ℃) 后去皮得到秸秆芯,粉碎后过 1 mm 筛保存备用;粉煤灰预处理及沸石合成方法参照文献^[8];黄土源铁锰结核采自陕西科技大学校园内,首先获取深度为 0~30 cm 的表层土样,挑出砂砾、石块、植物根茎等杂物,之后用纯净水反复冲洗样品,风干、研磨,过 60 目筛后保存备用.

1.2.2 反应装置

PRB 装置为有机玻璃材质的圆柱形反应器,反应柱长度 20 cm,内径 5 cm,如图 1 所示. 反应柱内填料按照石英砂、粉碎秸秆、合成沸石、黄土源铁锰结核、粉煤灰和石英砂的顺序 (由左至右) 排列,其中石英砂 (过滤、缓冲和保护作用) 的填充厚度为 2 cm,其余每种填料的填充厚度均为 4 cm. 为了模拟 PRB 工程化应用过程,首先向水平放置的反应柱内注入纯净水,使柱内填料润湿并排出间隙空气;之后在特定条件下完成实验反应,定期取水样并评估体系运行效能.



1. 储水瓶 2. 进水管 3. 蠕动泵 4. 进水口 5. 反应柱 6. 出水口 7. 出水管 8. 取样瓶

图 1 PRB 体系反应装置

1.2.3 操作流程

使用 Cd 粉和纯净水配制实验用含 Cd 溶液母液. PRB 体系运行时,溶液 pH 值调控为 6.0 ± 0.1 ,反应时间为 12 h, Cd 溶液浓度分别为 0.50 mg/L、0.75 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L 和 3.00 mg/L 六个梯度,流速分别取 4 mL/min、6 mL/min、8 mL/min 和 10 mL/min 四组对

照,进行混合正交试验并定时取样测定,探讨 Cd 溶液浓度和流速对其去除率的影响.

1.3 分析方法和质量控制

所有玻璃器皿均经 8% HNO₃ 溶液浸泡 12 h,经纯净水洗净后烘干备用. 溶液中镉含量采用本课题组建立的湿法消解-火焰原子吸收光谱法^[9]检测,测定波长为 228.8 nm,气体流量为 2.0 L/min. 每个样品测定 3 次,采用 Origin 8.0 软件和 SPSS 统计软件进行数据处理和绘图.

2 结果与讨论

2.1 Cd 溶液浓度和流速对 PRB 反应效能的影响

本部分 Cd 溶液浓度和流速的设置充分考虑了典型地区的水土特性及可能存在的污染水平,混合正交试验结果如图 2 和图 3 所示. 总体上看,PRB 体系对溶液中 Cd 的去除效果较好. 在一定 Cd 浓度范围内,随着溶液流速的增加,Cd 的去除率逐渐下降;当溶液流速恒定时,初始浓度的升高亦导致 Cd 去除率的降低. 比如,当 Cd 溶液浓度为 0.5 mg/L 时,不同流速对 Cd 去除率影响不明显,总体去除率均在 85% 以上;当 Cd 溶液浓度达到 3 mg/L 时,不同流速条件下溶液 Cd 的去除率都不高.

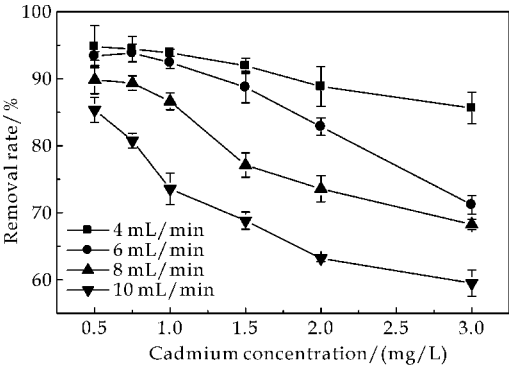


图 2 不同流速下 Cd 去除率随溶液浓度变化曲线

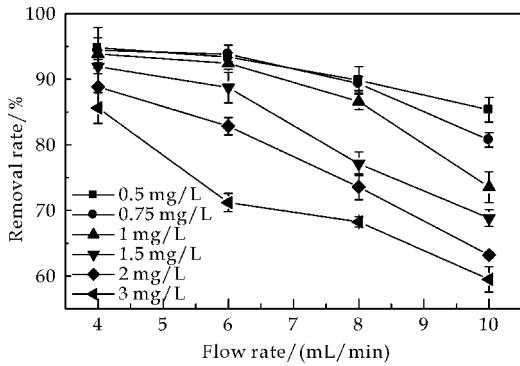


图 3 不同溶液浓度下 Cd 去除率随流速变化曲线

推测原因可能在于:反应初始阶段填料表面活

性位点较多,这为 Cd 离子的结合和高效去除提供了有利条件^[10];随着 Cd 溶液浓度和流速的不断升高,溶液中待结合的 Cd 离子总量增加,但在可供结合的填料活性位点总量恒定的情况下,一部分 Cd 离子没有机会与活性位点结合,导致出水 Cd 离子浓度升高,Cd 的整体去除率不断下降. 可以认为,本研究采用的 PRB 体系对于中低浓度 Cd 溶液的净化效果较好,这也基本符合地下水污染的实际情况,预期能够在重金属污染地下水修复过程发挥重要作用.

2.2 PRB 反应效能与 Cd 溶液浓度和流速相关性

2.2.1 两因素相关性

为了明确 Cd 去除率、Cd 溶液浓度和流速三者之间的相关性,引入 SPSS 软件进行两因素相关性分析,结果如表 1 所示. 研究发现:Cd 去除率和溶液浓度的相关系数 P 为-0.659 **,具有一定的负相关性,说明当 Cd 溶液浓度增加时,Cd 的去除率呈下降趋势;而 Cd 去除率和流速相关性系数 P 为-0.692 **,则表明 Cd 去除率和流速具有高度显著的负相关关系. 此外,Cd 溶液浓度和流速相关性系数 P 为 0,说明 Cd 溶液浓度和流速完全无关.

表 1 Cd 去除率与溶液浓度和流速的相关性分析

| | | Cd 溶液浓度 | 流速 | 去除率 |
|---------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| Cd 溶液浓度 | Pearson 相关性 | 1 | 0.000 | -0.659 ** |
| | 显著性 (双侧) | | 1.000 | 0.000 |
| | 平方与叉积的和 | 17.208 | 0.000 | -141.466 |
| | 协方差 | 0.748 | 0.000 | -6.151 |
| | N | 24 | 24 | 24 |
| 流速 | Pearson 相关性 | 0.000 | 1 | -0.692 ** |
| | 显著性 (双侧) | 1.000 | | 0.000 |
| | 平方与叉积的和 | 0.000 | 120.000 | -392.600 |
| | 协方差 | 0.000 | 5.217 | -17.070 |
| | N | 24 | 24 | 24 |
| Cd 去除率 | Pearson 相关性 | -0.659 ** | -0.692 ** | 1 |
| | 显著性 (双侧) | 0.000 | 0.000 | |
| | 平方与叉积的和 | -141.466 | -392.600 | 2 680.480 |
| | 协方差 | -6.151 | -17.070 | 116.543 |
| | N | 24 | 24 | 24 |

注: ** 在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关.

2.2.2 偏相关性

本研究中 Cd 去除率受 Cd 溶液浓度和流速的

共同影响,可能因为其中一个变量的作用使得相关系数不能真实反映两个变量间的相关性^[11].为了深度揭示变量间的线性相关程度,有必要进行偏相关性分析.

在控制流速的情况下,分析 Cd 溶液浓度和 Cd 去除率的相关性,结果如表 2 所示. Cd 溶液浓度和 Cd 去除率的相关性系数 P 为 -0.913 ,比通过两因素相关性分析得到的相关性系数($P=-0.659$)大很多,偏相关性分析表明 Cd 溶液浓度和 Cd 去除率具有很高的负相关关系.在控制 Cd 溶液浓度的情况下,探讨流速和 Cd 去除率的相关性,结果如表 3 所示.研究发现:流速和 Cd 去除率的相关性系数 P 为 -0.920 ,与通过两因素相关性分析得到的相关性系数($P=-0.692$)相比差异较大,偏相关性分析证实 Cd 去除率和流速具有一定的负相关关系.综上表明,Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速都有一定的相关性,其中 Cd 去除率和流速的相关性比其与 Cd 溶液浓度的相关性高.

表 2 Cd 溶液浓度的偏相关性分析 (控制流速)

| 控制变量 | | Cd 溶液浓度 | Cd 去除率 |
|---------|----------|----------|----------|
| Cd 溶液浓度 | 相关性 | 1.000 | -0.913 |
| | 显著性 (双侧) | | 0.000 |
| | df | 0 | 21 |
| 流速 | 相关性 | -0.913 | 1.000 |
| | 显著性 (双侧) | 0.000 | |
| | df | 21 | 0 |

表 3 溶液流速的偏相关性分析 (控制 Cd 溶液浓度)

| 控制变量 | | 流速 | Cd 去除率 |
|---------|----------|----------|----------|
| 流速 | 相关性 | 1.000 | -0.920 |
| | 显著性 (双侧) | | 0.000 |
| | df | 0 | 21 |
| Cd 溶液浓度 | 相关性 | -0.920 | 1.000 |
| | 显著性 (双侧) | 0.000 | |
| | df | 21 | 0 |

2.3 二元线性回归

为了进一步明确 Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速的内在关系,运用 SPSS 软件对其进行二元线性回归分析,掌握 Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速的估算方程和拟合度,结果如表 4 所示.通常认为, R^2 越接近于 1,说明其拟合效果越好^[12];本研究中模型的拟合优度系数 R^2 为 0.956,反映出 Cd

去除率与 Cd 溶液浓度和流速的线性关系高度显著.通过表 5 的方差分析结果可知,模型的设定检测 F 统计量值为 110.260,显著性水平的 P 值为 0,说明模型通过了设定检验^[13],Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速间的线性关系显著.

表 4 线性回归模型整体拟合效果

| 模型 | R | R^2 | 调整 R^2 | 标准估计的误差 | Durbin-Watson |
|--------|--------------------|-------|----------|----------|---------------|
| 二元线性模型 | 0.956 ^a | 0.913 | 0.905 | 3.331 42 | 0.962 |

注:a-预测变量:(常量),Cd 溶液浓度,流速.表 5 同.

表 5 线性回归模型方差分析

| 模型 | 平方和 | df | 均方 | F | Sig. |
|--------|-----|-----------|----|-----------|----------------------------|
| 二元线性模型 | 回归 | 2 447.415 | 2 | 1 223.708 | 110.260 0.000 ^a |
| | 残差 | 233.065 | 21 | 11.098 | |
| | 总计 | 2 680.480 | 23 | | |

表 6 是回归系数表和变量显著性检验的 T 值表.利用回归系数可以表达出二元线性回归方程,表达式为 $Y=(-3.272X_1-8.221X_2+117.722)\times 100\%$,其中 Y 代表 Cd 去除率($\%$), X_1 为流速(mL/min), X_2 表示 Cd 溶液浓度(mg/L).此外,由表 7 可以看出,标准化残差的绝对值最大为 1.698;根据概率的 3σ 原则^[14],标准化残差的绝对值小于 3 时样本数据中就没有奇异值,本样中标准残差极大值 $1.698<3$,所以本样本数据中没有奇异值.

表 6 线性模型的回归系数

| 模型 | | 非标准化系数 | 标准系数 | | t | Sig. |
|--------|------|----------|-------|----------|-----------|-------|
| | | B | 标准误差 | 试用版 | | |
| 二元线性模型 | 常量 | 117.722 | 2.523 | | 46.658 | 0.000 |
| | 流速 | -3.272 | 0.304 | -0.692 | -10.758 | 0.000 |
| | 初始浓度 | -8.221 | 0.803 | -0.659 | -10.237 | 0.000 |

表 7 线性回归模型的残差分析

| | 极小值 | 极大值 | 均值 | 标准偏差 | N |
|-------|-------------|-----------|----------|-----------|----|
| 预测值 | 60.343 0 | 100.524 9 | 82.831 7 | 10.315 49 | 24 |
| 残差 | $-5.724 91$ | 5.657 03 | 0.000 00 | 3.183 28 | 24 |
| 标准预测值 | -2.180 | 1.715 | 0.000 | 1.000 | 24 |
| 标准残差 | -1.718 | 1.698 | 0.000 | 0.956 | 24 |

图 4 和图 5 为模型残差的直方图和正态概率 $P-P$ 图.结果表明:图中的散点密切地散布在这条斜线附近,说明随机变量残差服从正态分布^[15],从而证明样本确实是来自正态总体.综上可知:采用二元线性回归模型拟合 PRB 体系 Cd 去除率随 Cd 溶液浓度和流速变化规律是可行的.

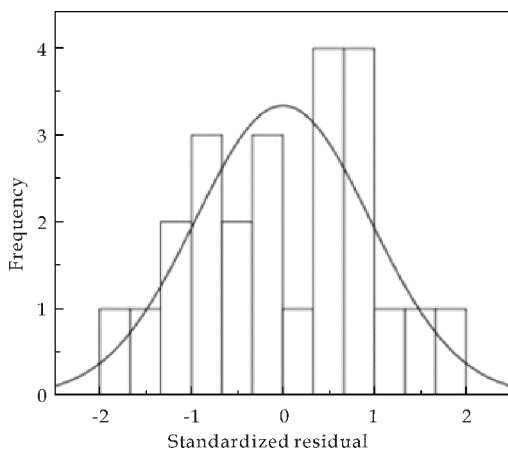


图 4 线性回归模型直方图

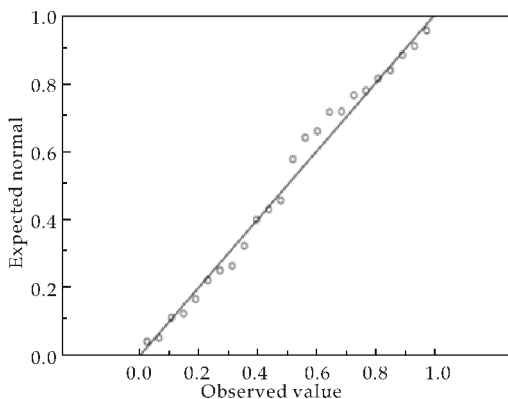


图 5 线性回归标准化残差的标准 P. P 图

3 结论

以秸秆、粉煤灰、合成沸石和铁锰结核为复合填料的 PRB 系统修复模拟 Cd 污染水体是可行的。两因素相关性分析表明: Cd 去除率与 Cd 溶液浓度和流速都有一定相关性, 其与流速的相关性更高 ($P = -0.692^{**}$)。偏相关性研究也证实了这一点。拟合过程的二元线性回归方程为 $Y = (-3.272X_1 - 8.221X_2 + 117.722) \times 100\%$, 标准化残差的极大值为 1.698, 说明本样本数据中没有奇异值。修复过程的回归分析结果能够有效保障本研究的科学性和可信性。

参考文献

[1] Sang Y M, Li F S, Gu Q B, et al. Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane[J]. Desalination, 2008, 223(1-3): 349-360.
[2] 唐朝春, 陈惠民, 叶鑫, 等. 地下水除铁除锰方法的研究进展[J]. 水处理技术, 2016, 42(3): 7-12, 19.

[3] 井柳新, 程丽. 地下水污染原位修复技术研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(7): 6-9.
[4] Sulaymon A H, Faisal A A H, Khaliefa Q M. Cement kiln dust (CKD)-filter sand permeable reactive barrier for the removal of Cu (II) and Zn (II) from simulated acidic groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 297: 160-172.
[5] Araujo R, Castro A C M, Baptista J S, et al. Nanosized iron based permeable reactive barriers for nitrate removal-Systematic review[J]. Physics & Chemistry of the Earth, 2016, 94: 29-34.
[6] Huang G X, Liu F, Yang Y Z, et al. Ammonium-nitrogen-contaminated groundwater remediation by a sequential three-zone permeable reactive barrier (multibarrier) with oxygen-releasing compound (ORC)/clinoptilolite/spongy iron: column studies[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22(5): 3 705-3 714.
[7] Chantana J, Kamei A, Minemoto T. Influences of environmental factors on Si-based photovoltaic modules after longtime outdoor exposure by multiple regression analysis[J]. Renewable Energy, 2017, 101: 10-15.
[8] 范春辉, 马宏瑞, 花莉, 等. FTIR 和 XPS 对沸石合成特性及 Cr(III) 去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 324-329.
[9] 范春辉, 杜波, 张颖超, 等. 湿法消解火焰原子吸收法测定黄土复合污染修复植物金盏菊幼苗中的铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(8): 2 625-2 628.
[10] Omondi B A, Nguele R, Okabe H, et al. Multicomponent adsorption of benzene and selected borderline heavy metals by poly (butadiene-co-acrylic acid) hydrogel[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(3): 3 385-3 392.
[11] Mesquita D P, Dias O, Dias A M A, et al. Correlation between sludge settling ability and image analysis information using partial least squares[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 642(1-2): 94-101.
[12] Khademi F, Jamal S M, Deshpande N, et al. Predicting strength of recycled aggregate concrete using artificial neural network, adaptive neuro-fuzzy inference system and multiple linear regression[J]. International Journal of Sustainable Built Environment, 2016, 5(2): 355-369.
[13] Liu R X, Kuang J, Gong Q, et al. Principal component regression analysis with spss[J]. Computer Methods & Programs in Biomedicine, 2003, 71(2): 141-147.
[14] 李继红, 杨亮, 张敏. 高强度低合金钢焊接工艺性能的 SPSS 分析[J]. 热加工工艺, 2013, 42(17): 157-160.
[15] Naumoski A, Mitreski K. Novel algorithm for diatom classification in lake prespa using log-normal distribution[J]. Ecohydrology & Hydrobiology, 2011, 11(1-2): 23-34.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0031-08

响应面法优化乳酸菌冻干保护剂配方

杨 辉, 闫晓哲, 杜姣姣, 荆 雄, 董腾达

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以复合乳酸菌发酵果渣浸提液的副产物-乳酸菌泥为原料,以冻干粉的菌存活率(R1),单位质量菌粉活菌数(R2)为评价指标,通过单因素实验、Plackett-Burman 试验、爬坡实验和响应面实验设计方案优化冻干保护剂配方.实验发现当保护剂为低聚木糖、菊糖、NaHCO₃且添加量分别为 14.5%、6.28%、0.92%时,乳酸菌冻干粉菌存活率为(82.87±4.28)%,与空白组相比存活率提高了 68.27%,结果表明试验所得保护剂制备乳酸菌冻干粉是可行的,为乳酸菌饲料等产品的制备提供技术支撑.

关键词:乳酸菌菌泥; 保护剂; 活菌率

中图分类号:TS201.3 **文献标志码:** A

Optimization of cryoprotectant formulation of *lactobacillus* powder by response surface methodology

YANG Hui, YAN Xiao-zhe, DU Jiao-jiao, JING Xiong, DONG Teng-da

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

Abstract: In this paper, some lactic acid bacteric (LAB) mud, the by-product from LAB fermented pomace extract, was used as a raw material to prepare a kind of *lactobacillus* freeze-dried powder. A single factor experiment, Plackett-Burman design, climbing experiment and response surface experiment were used to optimize the cryoprotectant formulation with the dry survival rate (R1) and viable counts of freeze-dried (R2) as the evaluation index. The results showed that when the protective agents were xylo-oligosaccharides, inulin, NaHCO₃, and the addition amounts of them were 14.5%, 6.28% and 0.92% respectively, the freeze-dried survival rate of lactic acid bacteria mud was(82.87±4.28)%, compared with the blank group, the survival rate was increased by 68.27%. It can be concluded that it is feasible to use the resultant protective agent to prepare the LAB freeze-dried powder, and also provides technical support for the preparation of lactobacillus products.

Key words: lactic acid bacteric(LAB) mud; cryoprotectant; survival rate

* 收稿日期:2017-09-27
基金项目:陕西省科技厅技术成果推广引导项目(2017CG-003)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:生物材料和发酵工程

0 引言

近年来人们对于乳酸菌的认识不断深入,其产品种类逐渐多样化^[1],其中乳酸菌粉剂被广泛用作直投式发酵剂^[2]、医药^[3]和饲料^[4]等产品的生产。本实验利用复合乳酸菌^[5]发酵果渣浸提液过程中产生一定量副产物-乳酸菌泥^[6],如果将其弃之则是浪费资源、污染环境,现通过冷冻干燥的方法将其冻干成粉,既对资源进行了有效利用也避免造成环境污染。

真空冷冻干燥是保护工业乳酸菌的存活率和功能活性的有效方法之一^[7-9],它将预冻样品中的冰在真空条件下直接升华,达到低温条件下除去样品中水分的目的^[10]。水分的损失必然导致细胞的损伤,进而影响到菌种的活力^[11,12]。在冻干过程中乳酸菌细胞损伤主要包括机械损伤和溶质损伤^[13],而其损伤的程度取决于细胞的生长条件、生长状态、技术参数及冻干保护剂等,其中冻干保护剂可以通过在细胞外形成蛋白膜,降低相变温度^[14],增加细胞膜刚性和流动性等功效来预防或者减少在冻干期间细胞的损伤和死亡。根据保护剂能否通过细胞壁或细胞膜,可将其细分为:(1)能透过细胞壁和细胞膜的保护剂;(2)只能透过细胞壁的保护剂;(3)不能透过细胞壁和细胞膜的保护剂^[13];不同保护剂其功能作用有所不同,所以通常将多种类型的保护剂复合使用来提高对菌种保护效果^[15]。

现在的冻干保护剂主要针对单一乳酸菌^[16,17],有学者也研究复合乳酸菌冻干保护剂,陈贺佳等^[18]将嗜热链球菌、保加利亚乳杆菌、嗜酸乳杆菌以 3:2:1 比例直接混合并冻干,使混合乳酸菌的冻干存活率达到 89.1%;张炎等^[19]将 *Lactococcus lactis subsp. Lactis Q8* 和 *Lactobacillus casei G5* 以 2:1 的比例接入到改良 MRS 培养基中生长并冻干,使混合乳酸菌的冻干存活率达到 90.55%;本实验中采用的混合乳酸菌泥是乳酸菌发酵果渣浸提液的副产物,并不是 5 种菌种简单混合,也并未给菌种生长提供特殊的培养基,而是以处理混合乳酸菌发酵的副产物——5 种乳酸菌菌泥为目的。在参考前人实验^[16,17]的基础上选取了 8 种常用冻干保护剂,通过一系列试验对冻干保护剂配方进行优化,进而最大程度的保护冻干菌种,从而为乳酸菌饲料制备奠定技术基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 菌株

嗜酸乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、植物乳杆菌、双歧杆菌、嗜热链球菌:由陕西科技大学食品与生物工程学院研究室保存。

1.1.2 活化培养基

(1)MRS 肉汤(北京陆桥技术有限责任公司):蛋白胨 10.0 g/L、牛肉浸粉 5.0 g/L、酵母浸粉 4.0 g/L、葡萄糖 20.0 g/L、磷酸氢二钾 2.0 g/L、柠檬酸三铵 2.0 g/L、乙酸钠 5.0 g/L、硫酸镁 0.2 g/L、硫酸锰 0.05 g/L、吐温 80 1.0 g/L、pH 值 6.2±0.1;

(2)M17 培养基(青岛高科园海博生物技术有限公司):大豆胨 5.0 g/L、蛋白胨 2.5 g/L、酪蛋白胨 2.5 g/L、酵母浸粉 2.5 g/L、牛肉浸粉 5.0 g/L、乳糖 5.0 g/L、抗坏血酸钠 0.5 g/L、β-甘油磷酸钠 19.0 g/L、硫酸镁 0.25 g/L、pH 值 7.2±0.2。

1.1.3 发酵培养基

调配的果渣浸提液^[6]。

1.1.4 计数培养基

MRS 培养基(北京陆桥技术有限责任公司):蛋白胨 10.0 g/L、牛肉浸粉 8.0 g/L、酵母浸粉 4.0 g/L、葡萄糖 20.0 g/L、磷酸氢二钾 2.0 g/L、柠檬酸氢二铵 2.0 g/L、乙酸钠 5.0 g/L、硫酸镁 0.2 g/L、硫酸锰 0.04 g/L、琼脂 14.0 g/L、吐温 80 1.0 mL/L、pH 值 6.5±0.2。

1.1.5 试剂

低聚果糖、低聚木糖、低聚半乳糖、菊糖、磷酸氢二钾、蔗糖、海藻糖:北京嘉康源科技发展有限公司;NaHCO₃:天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

恒温培养箱(山东潍坊医疗器械厂),电子分析天平(赛多利斯(北京)科技有限公司),pHS-4C+酸度计(成都市方舟科技开发公司),DK-S24 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司),超净工作台(苏州净化设备工作厂),榨汁机(广东美的精品电器制造有限公司),YX-24LDJ 型灭菌锅(江阴滨江医疗设备有限公司),LGJ-15D 型冷冻干燥机(北京四环科学仪器厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 菌泥产生、收集及冻干

菌泥产生、收集及冻干的工艺流程如图 1 所示.

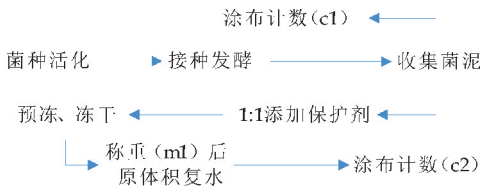


图 1 工艺流程图

1.3.2 冻干存活率、单位质量菌粉活菌数的测定

本实验以冻干存活率为主要指标,其计算公式如式(1)所示;单位质量菌粉活菌数为次要指标,其计算公式如式(2)所示.

冻干存活率 $R1(\%) = \frac{\text{冻干菌粉复水至原体积后单位体积活菌数}(c2)}{\text{冻干前原菌液单位体积活菌数}(c1)} \times 100\%$ (1)

单位质量菌粉活菌数 $R2(\text{CFU/mL}) = \frac{\text{冻干菌粉复水至原体积后单位体积活菌数}(c2) \times \text{原菌液体积}}{\text{冻干粉质量}(m1)} \times 100\%$ (2)

1.4 保护剂配比的优化

1.4.1 单因素实验

如表 1 所示,实验共选择 8 种常用保护剂进行三组平行单因素实验,其中包含了益生元(A、B、C、D);无机盐(E、F);糖(G、H);共 3 类,依据文献中给出的浓度范围,分别设置浓度梯度进行单因素实验.测定 $c1$ 、 $c2$ 、 $m1$,计算 $R1$ 、 $R2$.

表 1 单一保护剂质量浓度表

| 种类 | 添加量/%wt | | | | | |
|-----------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| A-低聚果糖 | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
| B-低聚木糖 | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
| C-低聚半乳糖 | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
| D-菊糖 | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
| E- NaHCO_3 | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| F- K_2HPO_4 | 0 | 1 | 1.4 | 1.8 | 2.2 | 2.6 |
| G-蔗糖 | 0 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |
| H-海藻糖 | 0 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |

1.4.2 筛选实验

本实验的冻干对象是由 5 种乳酸菌混合的菌泥,其细胞表面的官能团、蛋白质存在一定的差异,导致了单一冻干保护剂不能满足高存活率的要求.针对复合乳酸菌,复配的冻干保护剂在满足保护单一乳酸菌的基础上,也能对其他种类的乳酸菌进行保护.对单一乳酸菌而言,复配的保护剂之间可能存在协调作用,可以在很大程度上提高冻干保护的效率.因此,通过单因素实验确定冻干保护剂适宜添加量,在此基础上筛选出对于存活率影响显著的保护剂种类,并对其进行响应面优化.

1.4.3 爬坡实验

响应面拟合方程在考察的临近领域内能够最

大程度接近真实值,故在筛选实验基础上进行爬坡实验.在爬坡实验中,选取筛选实验中对于存活率影响显著的前三种保护剂的低水平为最后一步,选取适宜步长进行爬坡实验.

1.4.4 响应面优化

根据爬坡实验确定响应面中心点,选取各因素高低水平进行响应面实验,并在得到较佳结果的基础上进行验证实验.

1.4.5 使用软件

本实验所使用的软件主要有 Design-Expert、Excel、Spss 等.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 糖类单因素实验

蔗糖和海藻糖在冻干保护中的作用机理可以解释为以下两种原因:

(1)水置换假说^[20].在冷冻干燥过程中,由于水分子除去导致磷脂分子间范德华力作用增强,使细胞膜处于凝胶状态,脂质高度有序而且紧密,导致细胞膜通透性增大,更易损伤^[21].蔗糖和海藻糖可以直接与干燥状态的脂质膜相互作用取代水分子,维持了相变温度的稳定,从而保持磷脂双分子层的通透性,防止细胞在脱水干燥、贮存期间泄漏和融合^[22].Samuel B 等^[23]利用 FTIR,通过 1 550 波数处的酰胺 II 带,监测蛋白质的一般状态发现,在没有添加蔗糖和海藻糖干燥的细菌中,酰胺 II 带向较低波数移动,表明这些细胞中蛋白质构象的变化,当存在海藻糖或蔗糖时,酰胺 II 带没有变化,说明了海藻糖或蔗糖在一定程度上保证了细胞膜上蛋白质结构的稳定性. Adriana M 等^[24]研究发现蔗糖可以推迟或者阻止膜结合蛋白的变性,海藻糖或蔗糖可能代替水分子结合到蛋白质的亲水结构域^[11]来防止干燥和在水化期间蛋白质内和蛋白质间氢键断裂以保护干燥过程中细胞的完整性.

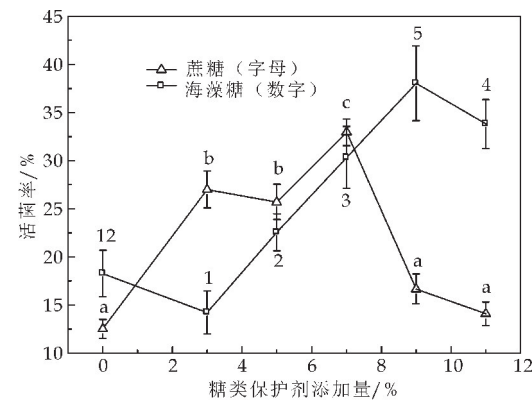
(2)“玻璃化”假说^[23].在冻干时海藻糖和蔗糖可以避免结晶,从而减少损伤,此外,在冻干时海藻糖和蔗糖将包裹住生物分子,由于玻璃体粘度高,使分子运动和分子变性非常微弱,从而保护生物分子的空间结构^[25].

图 2 显示了糖类保护剂添加量对冻干菌粉的影响.由图 2(a)可以看出,此菌泥的蔗糖适宜添加量为 7%,海藻糖添加量为 9%.

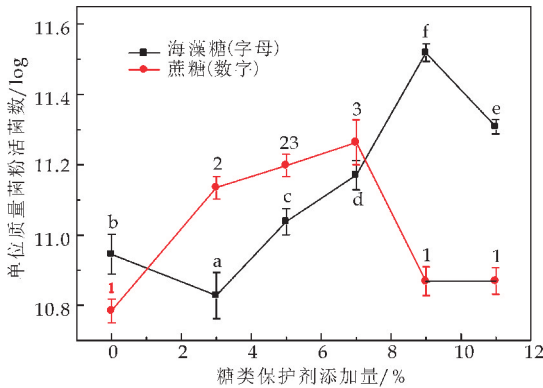
2.1.2 益生元类单因素实验

低聚半乳糖、低聚木糖、低聚果糖以及菊糖都具有益生元活性^[26].益生元对于乳酸菌具有很好的保护作用,从化学角度来说,这四种益生元

是多羟基化合物,它们对菌体的保护作用可以用水置换假说、玻璃化假说等来解释(在 2.1.1 已经说明).



(a)糖类保护剂添加量对冻干菌粉存活率的影响



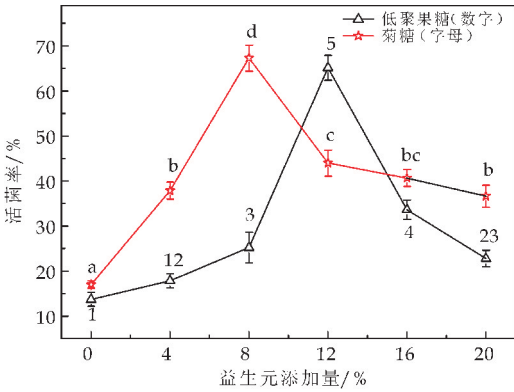
(b)糖类保护剂添加量对单位质量菌粉活菌数的影响

图 2 糖类保护剂添加量对冻干菌粉的影响

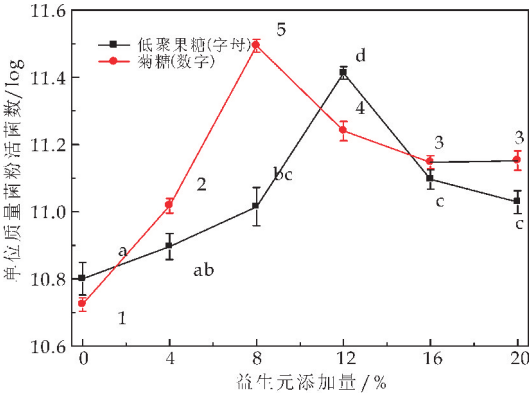
此外,还有第三种机制提出:在水存在的条件下,益生元将会覆盖在生物分子表面,在一定程度上保持细胞表面的溶剂化和天然性质.这样益生元可以维持冷冻干燥的乳酸菌细胞中水的含量,从而适度保存和避免其不受到伤害^[27],研究发现试验中分子量最大为 6 179.36 的菊糖对菌体的保护效果最佳,而分子量分别为 300、300.28 的小分子量的低聚半乳糖、低聚木糖保护效果较差,在一定程度上说明了不同低聚糖的保护效果与其结构特征和链长有一定的关系. Tymczyszyn E E 等^[12]发现益生元的结构差异不仅在其与生物分子相互作用的能力中发挥重要作用,而且在其形成生物分子嵌入玻璃体的能力方面也至关重要. Tymczyszyn E E 等^[28]还发现益生元浓度对乳酸菌冻干和存储有一定影响,冻干所需浓度高,而存储所需浓度低.

图 3 结果表明:低聚半乳糖、低聚果糖、低聚木糖、菊糖添加量分别为:8%、12%、16%、8%,菊糖的保护作用最好,与上述分析的一致,不过本研究表明低聚半乳糖和低聚木糖对乳酸菌也具有较好的保护作用,对此还需做进一步的研究.

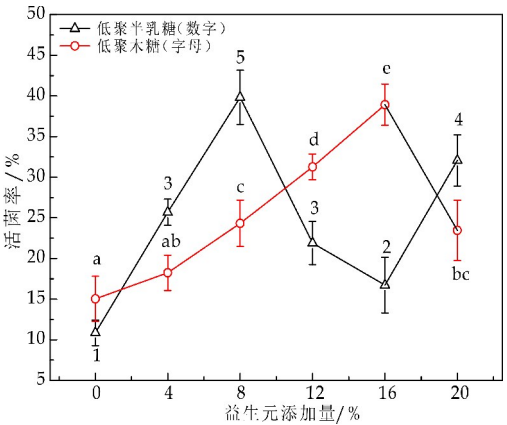
2.1.3 无机盐类单因素实验



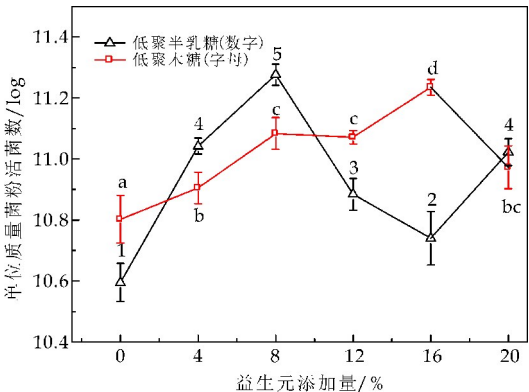
(a)低聚果糖、菊糖添加量对活菌率的影响



(b)低聚果糖、菊糖添加量对单位质量菌粉活菌数的影响



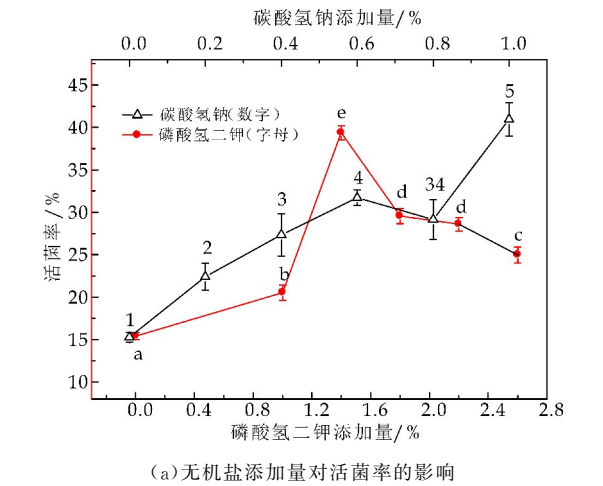
(c)低聚半乳糖、低聚木糖添加量对活菌率的影响



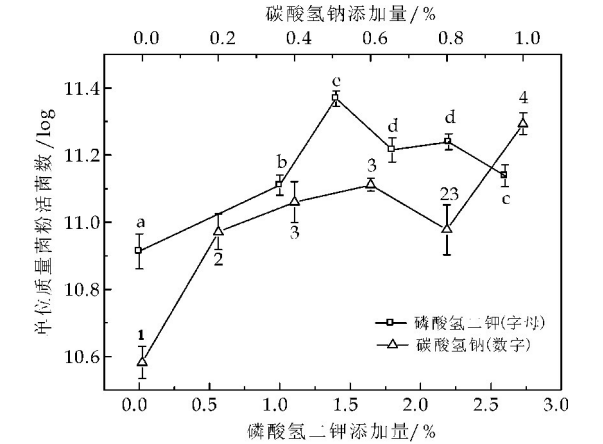
(d)低聚半乳糖、低聚木糖添加量对单位质量菌粉活菌数的影响

图 3 益生元类保护剂添加量对冻干菌粉的影响

由图 4 可知,无机盐类单因素实验所选无机盐类都含有单价金属阳离子,Adriana M 等^[24]研究发现,单价金属阳离子盐能够降低细胞膜的相变温度,使细胞膜保持液体状态,并增强细胞对于压力的抵抗性,同时,乳酸菌处于高渗条件下,使细胞内相容性溶质浓度提高,增强乳酸菌对高渗环境的适应性,也增加了对干燥、冷冻的耐受性,所以单因素实验中所选盐浓度较高.但盐浓度过高,渗透平衡会被打破,尽管单价金属阳离子不影响磷脂双分子层特性,但细胞膜上的蛋白质将发生不可逆变性,使细胞膜受损,进而导致细胞的亚致死损伤或死亡.故根据单因素实验结果选择碳酸氢钠添加浓度 1.0%,磷酸氢二钾添加浓度 1.4%.不同的盐离子对细胞内的离子浓度的提高程度不同,对细胞的保护作用不同,单一的无机盐保护效果并不是很理想,因此要配合其他种类保护剂共同使用.



(a)无机盐添加量对活菌率的影响



(b)无机盐添加量对单位质量菌粉活菌数的影响

图 4 无机盐添加量对活菌率的影响

2.2 筛选实验

依据 2.1 单因素实验结果,进行筛选实验,其中保护剂各因素水平如表 2 所示;保护剂 PB 设计及结果如表 3 所示;保护剂对 R1(冻干存活率)的方差分析如表 4 所示;保护剂对 R2(单位质量菌粉活菌数)的方差分析如表 5 所示.

表 2 保护剂各因素水平表

| 保护剂 | 水平 | | |
|--|-----|---|-----|
| | +1 | 0 | -1 |
| A-低聚果糖/%wt | 14 | 0 | 10 |
| B-低聚木糖/%wt | 18 | 0 | 14 |
| C-低聚半乳糖/%wt | 10 | 0 | 6 |
| D-菊糖/%wt | 10 | 0 | 6 |
| E-NaHCO ₃ /%wt | 1.1 | 0 | 0.9 |
| F-K ₂ HPO ₄ /%wt | 1.6 | 0 | 1.2 |
| G-蔗糖/%wt | 8 | 0 | 6 |
| H-海藻糖/%wt | 10 | 0 | 8 |

表 3 保护剂 PB 设计及结果

| 组别 | A | B | C | D | E | F | G | H | R1/(×100%) | R2(CFU/g) |
|----|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|------------|--------------|
| 1 | 10.00 | 18.00 | 10.00 | 10.00 | 0.90 | 1.20 | 6.00 | 10.00 | 0.78±0.038 | 11.30 +0.021 |
| 2 | 10.00 | 18.00 | 10.00 | 6.00 | 1.10 | 1.60 | 8.00 | 8.00 | 0.70±0.049 | 11.30+0.030 |
| 3 | 10.00 | 18.00 | 6.00 | 10.00 | 1.10 | 1.20 | 8.00 | 10.00 | 0.60±0.055 | 11.29+0.040 |
| 4 | 10.00 | 14.00 | 6.00 | 6.00 | 0.90 | 1.20 | 6.00 | 8.00 | 0.82±0.045 | 11.31+0.024 |
| 5 | 14.00 | 18.00 | 6.00 | 6.00 | 0.90 | 1.60 | 6.00 | 10.00 | 0.75±0.048 | 11.31+0.027 |
| 6 | 14.00 | 14.00 | 10.00 | 10.00 | 1.10 | 1.20 | 6.00 | 8.00 | 0.66±0.034 | 11.30+0.022 |
| 7 | 14.00 | 18.00 | 6.00 | 10.00 | 1.10 | 1.60 | 6.00 | 8.00 | 0.57±0.046 | 11.29+0.036 |
| 8 | 14.00 | 14.00 | 10.00 | 10.00 | 0.90 | 1.60 | 8.00 | 10.00 | 0.70±0.081 | 11.30+0.052 |
| 9 | 10.00 | 14.00 | 10.00 | 6.00 | 1.10 | 1.60 | 6.00 | 10.00 | 0.81±0.070 | 11.32+0.038 |
| 10 | 12.00 | 16.00 | 8.00 | 8.00 | 1.00 | 1.40 | 7.00 | 9.00 | 0.71±0.083 | 11.30+0.051 |
| 11 | 10.00 | 14.00 | 6.00 | 10.00 | 0.90 | 1.60 | 8.00 | 8.00 | 0.71±0.060 | 11.29+0.038 |
| 12 | 14.00 | 14.00 | 6.00 | 6.00 | 1.10 | 1.20 | 8.00 | 10.00 | 0.76±0.045 | 11.32+0.026 |
| 13 | 14.00 | 18.00 | 10.00 | 6.00 | 0.90 | 1.20 | 8.00 | 8.00 | 0.78±0.051 | 11.32+0.028 |

注:表 3 中的 A~H 分别对应表 2 中对应的保护剂,保护剂添加量单位(%wt).

表 4 保护剂对 R1 的方差分析

| 因素 | 平方和 | 均方 | F | P | 重要性排序 |
|----|------------------------|------------------------|-------|---------|-------|
| A | 3.196×10 ⁻³ | 3.196×10 ⁻³ | 3.47 | 0.136 0 | 5 |
| B | 6.648×10 ⁻³ | 6.648×10 ⁻³ | 7.22 | 0.054 9 | 3 |
| C | 3.823×10 ⁻³ | 3.823×10 ⁻³ | 4.15 | 0.111 3 | 4 |
| D | 0.031 | 0.031 | 33.39 | 0.004 5 | 1 |
| E | 0.016 | 0.016 | 17.06 | 0.014 5 | 2 |
| F | 2.338×10 ⁻³ | 2.338×10 ⁻³ | 2.54 | 0.186 3 | 6 |
| G | 1.538×10 ⁻³ | 1.538×10 ⁻³ | 1.67 | 0.265 9 | 8 |
| H | 2.199×10 ⁻³ | 2.199×10 ⁻³ | 2.39 | 0.197 2 | 7 |

注:表 4 中的 A~H 分别对应表 2 中对应的保护剂.

表 5 保护剂对 R2 的方差分析

| 因素 | 平方和 | 均方 | F | P | 重要性排序 |
|----|-----------------------|-----------------------|-------|---------|-------|
| A | 4.37×10 ⁻⁵ | 4.37×10 ⁻⁵ | 2.76 | 0.171 9 | 7 |
| B | 1.53×10 ⁻⁴ | 1.53×10 ⁻⁴ | 9.69 | 0.035 8 | 2 |
| C | 1.27×10 ⁻⁴ | 1.27×10 ⁻⁴ | 8.05 | 0.047 0 | 3 |
| D | 7.86×10 ⁻⁴ | 7.86×10 ⁻⁴ | 49.65 | 0.002 1 | 1 |
| E | 7.01×10 ⁻⁷ | 7.01×10 ⁻⁷ | 0.044 | 0.843 6 | 9 |
| F | 5.17×10 ⁻⁵ | 5.17×10 ⁻⁵ | 3.27 | 0.145 1 | 5 |
| G | 2.98×10 ⁻⁵ | 2.98×10 ⁻⁵ | 1.88 | 0.242 1 | 8 |
| H | 5.17×10 ⁻⁵ | 5.17×10 ⁻⁵ | 3.27 | 0.145 1 | 5 |

注:表 5 中的 A~H 分别对应表 2 中对应的保护剂.

由表 4 方差分析可知, *D*-菊糖、*E*-碳酸氢钠和 *B*-低聚木糖的 *F* 值较大, 且 *D* 的 $p=0.004\ 5<0.01$, 为极显著性因素; *E* 的 $p=0.014\ 5<0.05$, 为显著性因素; *B* 的 $p=0.054\ 9<0.1$, 为重要因素, 其它因素对混合乳酸菌泥冻干存活率的影响均不显著; 由表 5 方差分析可知, *B*-低聚木糖、*C*-低聚半乳糖、*D*-菊糖的 *F* 值较大, 且 *D* 的 $p=0.002\ 1<0.01$, 为极显著性因素; *B* 的 $p=0.035\ 8<0.05$, *C* 的 $p=0.047\ 0<0.5$, 为显著性因素, 故选取 *D*-菊糖、*E*-碳酸氢钠和 *B*-低聚木糖为保护剂组成分。

2.3 爬坡实验

在筛选实验中发现 *D*、*E*、*B* 都是负效应, 故应该选取其低水平作为爬坡实验的高水平, 设置步长进行爬坡实验. 其实验设计及结果如表 6 所示.

表 6 爬坡试验设计及结果

| 组别 | <i>B</i> -低聚木糖 /%wt | <i>D</i> -菊糖 /%wt | <i>E</i> -碳酸氢钠 /%wt | <i>R</i> 1 |
|----|------------------------|----------------------|------------------------|------------|
| 1 | 10 | 2 | 0.5 | 0.46±0.025 |
| 2 | 11 | 3 | 0.6 | 0.52±0.046 |
| 3 | 12 | 4 | 0.7 | 0.61±0.061 |
| 4 | 13 | 5 | 0.8 | 0.65±0.053 |
| 5 | 14 | 6 | 0.9 | 0.76±0.053 |

根据表中实验结果可知, 随着保护剂浓度的增大, *R*1 逐渐增大, 因此选择第 5 组为响应面中心点, 分别为: *B*-低聚木糖 14%; *D*-菊糖 6%; *E*-碳酸氢钠 0.9%.

2.4 响应面优化实验

中心组合设计因素与水平如表 7 所示; 中心组合设计实验结果如表 8 所示; 响应面二次模型的方差分析如表 9 所示.

表 7 中心组合设计因素与水平

| 保护剂 | 水平 | | |
|--------------------|------|-----|------|
| | +1 | 0 | -1 |
| <i>B</i> -低聚木糖/%wt | 14.5 | 14 | 13.5 |
| <i>D</i> -菊糖/%wt | 6.5 | 6 | 5.5 |
| <i>E</i> -碳酸氢钠/%wt | 0.95 | 0.9 | 0.85 |

对表 7 的实验结果建立回归模型并进行数据分析, 得到以下回归模型方程:

$$R1 = +0.80 + 0.022 \times B + 0.026 \times D + 0.019 \times E + 0.027 \times B \times D + 0.013 \times B \times E - 4.250 \times 10^{-3} \times D \times E - 0.049 \times B^2 - 0.047 \times D^2 - 0.033 \times E^2$$

表 8 中心组合设计实验结果

| 组比 | <i>B</i> -低聚木糖 /%wt | <i>D</i> -菊糖 /%wt | <i>E</i> -碳酸氢钠 /%wt | <i>R</i> 1 |
|----|------------------------|----------------------|------------------------|------------|
| 1 | 14.00 | 6.00 | 0.90 | 0.79±0.028 |
| 2 | 14.00 | 6.00 | 0.90 | 0.82±0.078 |
| 3 | 13.50 | 5.50 | 0.90 | 0.68±0.064 |
| 4 | 13.50 | 6.00 | 0.85 | 0.69±0.062 |
| 5 | 13.50 | 6.50 | 0.90 | 0.70±0.049 |
| 6 | 14.00 | 5.50 | 0.95 | 0.73±0.078 |
| 7 | 14.50 | 5.50 | 0.90 | 0.66±0.074 |
| 8 | 13.50 | 6.00 | 0.95 | 0.70±0.011 |
| 9 | 14.00 | 6.50 | 0.95 | 0.75±0.042 |
| 10 | 14.50 | 6.00 | 0.95 | 0.78±0.050 |
| 11 | 14.00 | 6.00 | 0.90 | 0.81±0.072 |
| 12 | 14.00 | 6.50 | 0.85 | 0.73±0.069 |
| 13 | 14.00 | 6.00 | 0.90 | 0.78±0.048 |
| 14 | 14.50 | 6.00 | 0.85 | 0.72±0.010 |
| 15 | 14.50 | 6.50 | 0.90 | 0.79±0.050 |
| 16 | 14.00 | 5.50 | 0.85 | 0.69±0.039 |
| 17 | 14.00 | 6.00 | 0.90 | 0.81±0.023 |

表 9 响应面二次模型的方差分析

| 因素 | 平方和 | 自由度 | 均方 | <i>F</i> | <i>P</i> | 显著性 |
|-----------------------|-----------------------|-----|-----------------------|----------|----------|-----|
| 模型 | 0.043 | 9 | 4.76×10 ⁻³ | 13.14 | 0.001 3 | ** |
| <i>B</i> 低聚木糖 | 3.78×10 ⁻³ | 1 | 3.78×10 ⁻³ | 10.45 | 0.014 4 | * |
| <i>D</i> 菊糖 | 5.57×10 ⁻³ | 1 | 5.57×10 ⁻³ | 15.37 | 0.005 7 | ** |
| <i>E</i> 碳酸氢钠 | 2.93×10 ⁻³ | 1 | 2.93×10 ⁻³ | 8.08 | 0.024 9 | * |
| <i>BD</i> | 3.03×10 ⁻³ | 1 | 3.03×10 ⁻³ | 8.36 | 0.023 3 | * |
| <i>BE</i> | 6.76×10 ⁻⁴ | 1 | 6.76×10 ⁻⁴ | 1.87 | 0.214 0 | |
| <i>DE</i> | 7.23×10 ⁻⁵ | 1 | 7.23×10 ⁻⁵ | 0.2 | 0.668 5 | |
| <i>B</i> ² | 0.01 | 1 | 0.01 | 28.3 | 0.0011 | ** |
| <i>D</i> ² | 9.33×10 ⁻³ | 1 | 9.33×10 ⁻³ | 25.78 | 0.001 4 | ** |
| <i>E</i> ² | 4.47×10 ⁻³ | 1 | 4.47×10 ⁻³ | 12.34 | 0.009 8 | ** |
| 误差 | 2.53×10 ⁻³ | 7 | 3.62×10 ⁻⁴ | | | |
| 失拟项 | 1.52×10 ⁻³ | 3 | 5.06×10 ⁻⁴ | 1.99 | 0.258 0 | |
| 纯误差 | 1.02×10 ⁻³ | 4 | 2.54×10 ⁻⁴ | | | |
| 总和 | 0.045 | 16 | | | | |

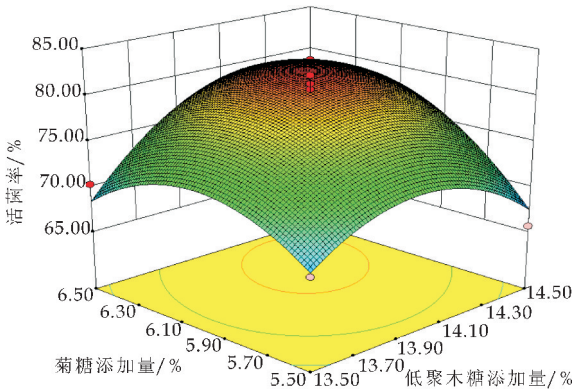
注: “**”表示对结果影响非常显著($P<0.01$); “*”表示对结果影响显著($P<0.05$)

方程模型的 p 值为 0.001 3, 表明模型显著, 失拟项 $p>0.1$, 表明失拟项不显著, 无失拟因素存在, 该模型有效, 可用模型对数据进行分析. $R^2=0.944\ 1$, 说明回归方程的拟合程度较好, 回归分析有效, 因此, 用此回归方程来预测乳酸菌泥冻干存活率.

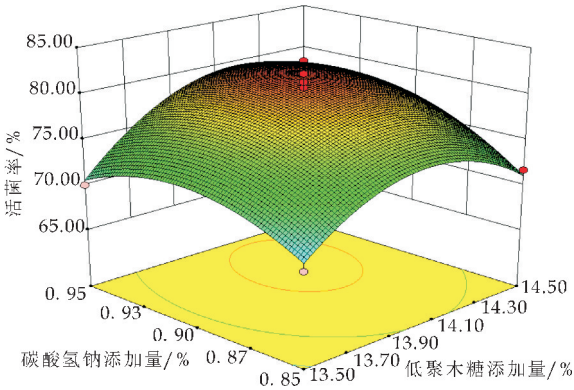
图 5 显示了低聚木糖、菊糖、碳酸氢钠交互作用对冻干存活率影响的响应面及等高线. 图 5(a)表明低聚木糖和菊糖的交互作用等高线近似圆形, 且 $p=0.023\ 3<0.05$, 说明低聚木糖和菊糖对混合乳酸菌冻干菌粉剂交互作用显著. 由水置换假说可知, 低聚木糖和菊糖可以取代磷脂分子和蛋白质分子上的结合水, 而低聚木糖和菊糖的相对分子量差距较大, 当磷脂分子凝胶化, 大分子的菊糖对于凝胶体内部水的取代效率降低, 而分子量较小的低聚木糖可以与菊糖提供互补作用^[12], 起到保护作用.

图 5(b)可知, 低聚木糖和碳酸氢钠的交互作用等高线为椭圆形, 且 $p=0.214\ 0>0.05$, 说明低聚木糖和碳酸氢钠对混合乳酸菌冻干菌粉剂交互作用不显著. 图 5(c)可知, 菊糖和碳酸氢钠的交互作

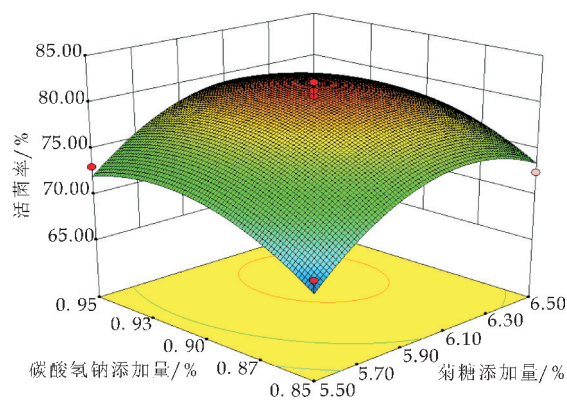
用等高线为椭圆形,且 $p=0.668\ 5>0.05$,说明菊糖和碳酸氢钠对混合乳酸菌冻干粉剂交互作用不显著.综合图 5(b)、图 5(c),盐类的保护作用主要在于使细胞内相容性溶质积累,增强乳酸菌对高渗、干燥、冷冻环境的适应性,而益生元只对于细胞外部膜和蛋白质的保护,所以益生元 and 无机盐类的交互作用不显著.



(a)低聚木糖和菊糖的交互作用



(b)低聚木糖和碳酸氢钠的交互作用



(c)菊糖和碳酸氢钠的交互作用

图 5 低聚木糖、菊糖、碳酸氢钠交互作用对冻干存活率影响的响应面及等高线

通过响应面分析可知,当低聚木糖添加量为 14.5%、菊糖添加量为 6.28%、碳酸氢钠添加量为 0.92% 时,预测乳酸菌菌泥的冻干存活率为 79.80%.

2.5 验证实验

将嗜酸乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、植物乳杆菌、双歧杆菌、嗜热乳杆菌,以 4% 的接种量,接种比例 2 : 1 : 2 : 3 : 4,接种到果渣浸提液中,在 37 ℃ ~ 39 ℃ 下培养 36~40 h,将菌液在 5 000 r/min 下离心 10 min 得到菌泥,将添加保护剂的菌泥在 -20 ℃ 下预冻 2 h 后冻干 24 h.冻干得到最终存活率为 $(82.87\pm4.28)\%$ 与预测值接近,与空白组(添加磷酸缓冲液,pH=7.4)相比乳酸菌菌泥的存活率提高了 68.27%,表明响应面法优化乳酸菌泥冻干保护剂是可行的.

2.6 冻干菌粉活力验证

保持发酵培养基,发酵条件不变,以产酸量为指标,将继代培养菌种、复水冻干菌粉进行对比发酵实验.继代培养菌种接种量 4 mL/100 mL,由于 $R1$ 约为 82.87%,则复水冻干菌粉的接种量为 4.83 mL/100 mL,其发酵结果如图 6 所示.

由图 6 可知,继代培养菌种发酵 39 h 与复水冻干菌粉发酵 45 h 的产酸量基本接近,说明采用实验中复合保护剂进行冻干处理可以保护乳酸菌的发酵活性.继代培养菌种发酵 3 h 的产酸量接近复水冻干菌粉发酵 9 h 的产酸量,可能是因为在冻干过程中由于温度的变化以及水分子的失去,对于乳酸菌细胞造成了一定的损伤,在复水以及发酵前期需要进行修复,从而延长了发酵周期.

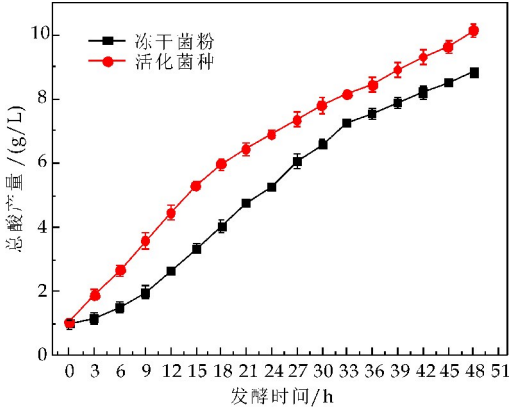


图 6 冻干菌粉活力验证

3 结论

在复合乳酸菌发酵产生的乳酸菌菌泥中添加低聚木糖、菊糖、碳酸氢钠且添加量分别为 14.5%、6.28%、0.92% 时,可使菌泥中乳酸菌的存活率达到 $(82.87\pm4.28)\%$,较单一添加磷酸缓冲液提高了 68.27%,表明响应面法优化复合乳酸菌冻干保护剂配方是可行的,冻干保护剂在保护乳酸菌粉的

活性和功能活性方面将发挥重要作用.

参考文献

[1] 白春杨. 微生物制剂对家禽免疫作用研究现状[J]. 国外畜牧学(猪与禽), 2016, 36(4): 70-71.

[2] 杨 洋, 高 航. 国内直投式乳酸菌发酵剂研究进展[J]. 中国奶牛, 2016(6): 44-47.

[3] Agnieszka W, Patrycja K, Jacek B, et al. Lactic acid bacteria-20 years exploring their potential as live vectors for mucosal vaccination[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2015, 99(10): 2 967-2 977.

[4] 韦 刚, 刘军义, 莫伟媛, 等. 农副产品废弃物资源化利用生产乳酸菌饲料添加剂的研究[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(5): 36-40.

[5] 杨 辉, 闫晓哲, 杜娇娇. 苹果渣乳酸菌发酵工艺条件优化[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(3): 138-142.

[6] 杨 辉, 闫晓哲, 蒲鹏飞, 等. 苹果渣浸提液乳酸发酵剂的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(5): 139-144.

[7] Fonseca F, Cenard S, Passot S. Freeze-drying of lactic acid bacteria[J]. Methods in Molecular Biology, 2015(1 257): 477-488.

[8] Meng X C, Stanton C, Fitzgerald G F, et al. Anhydrobiotics: The challenges of drying probiotic cultures[J]. Food Chemistry, 2008, 106(4): 1 406-1 416.

[9] Morgan C A, Herman N, White P A, et al. Preservation of micro-organisms by drying: A review[J]. Journal of Microbiological Methods, 2006, 66(2): 183-193.

[10] 刘彩虹, 邵玉宇, 任 艳, 等. 高密度发酵和真空冷冻干燥工艺对乳酸菌抗冷冻性的影响[J]. 微生物学通报, 2013, 40(3): 492-499.

[11] Nelson R, Carolina S, Pablo M, et al. Role of mono and oligosaccharides from FOS as stabilizing agents during freeze-drying and storage of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. bulgaricus[J]. Food Research International, 2016, 90: 251-258.

[12] Tymczyszyn E E, Gómez Zavaglia A, Disalvo E A. Effect of sugars and growth media on the dehydration of *Lactobacillus delbrueckii* ssp. bulgaricus [J]. Journal of Applied Microbiology, 2016, 102(3): 845-851.

[13] 蒲丽丽, 刘 宁, 张英华, 等. 乳酸菌冻干保护剂及保护机理的研究进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(1): 147-153.

[14] Schwab C, Vogel R, Gänzle M G. Influence of oligosaccharides on the viability and membrane properties of *Lactobacillus reuteri* TMW1. 106 during freeze-drying [J]. Cryobiology, 2007, 55(2): 108-114.

[15] 陈 合, 齐康儒, 李铁超, 等. 响应面法优化两歧双歧杆菌益生元类冻干保护剂[J]. 中国酿造, 2017, 36(5): 81-84.

[16] 马振兴. 嗜酸乳杆菌冻干菌粉的制备及应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.

[17] 陈世伟. 产 ACE 抑制肽保加利亚乳杆菌冻干菌粉制备及应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

[18] 陈贺佳, 牟光庆. 混合乳酸菌复合冻干保护剂的研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(18): 133-136.

[19] 张 炎, 张卫兵, 宋雪梅, 等. 冻干保护剂对复合低温乳酸菌发酵剂的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(7): 144-147, 153.

[20] Milhaud J. New insights into water-phospholipid model membrane interactions[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2004, 1 663(1-2): 19-51.

[21] Cyril J, Powell G L, Duncan R R, et al. Changes in membrane polar lipid fatty acids of seashore paspalum in response to low temperature exposure[J]. Crop. Sci., 2002, 42(6): 2 031-2 037.

[22] Oldenhof H, Wolkers W F, Fonseca F, et al. Effect of sucrose and maltodextrin on the physical properties and survival of air-dried *Lactobacillus bulgaricus*: An in situ fourier transform infrared spectroscopy study[J]. Biotechnology Progress, 2005, 21(3): 885-892.

[23] Samuel B, Eitan I, Bruce L, et al. Trehalose and sucrose protect both membranes and proteins in intact bacteria during drying[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61(10): 3 592-3 597.

[24] Adriana M, Wolfgang D, Rudi F, et al. Protective effect of sucrose and sodium chloride for *Lactococcus lactis* during sublethal and lethal high pressure treatments[J]. Appl. Environ. Microbiol, 2004, 70(4): 2 013-2 020.

[25] Romano N, Tymczyszyn E, Mobili P, et al. Bioactive foods in promoting health: Probiotics, prebiotics and synbiotics, 2nd edition[M]. Holland: Elsevier, 2016.

[26] 王念念, 刘雨生. 海藻糖用于玻璃化冷冻卵母细胞的研究[J]. 国际生殖健康/计划生育杂志, 2009, 28(3): 148-150.

[27] Noori N, Hamed H, Kargozari M, et al. Investigation of potential prebiotic activity of rye sprout extract[J]. Food Bioscience, 2017, 19: 121-127.

[28] Tymczyszyn E E, Gerbino E, Illanes A, et al. Galacto-oligosaccharides as protective molecules in the preservation of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. bulgaricus[J]. Cryobiology, 2011, 62(2): 123-129.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0039-06

乳蛋白水包油乳液氧化稳定性影响因素研究

徐 丹, 郭 芮, 易建华, 宁建琴, 朱振宝

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以乳清分离蛋白(WPI)和酪蛋白(CS)两种乳蛋白为乳化剂,制备了稳定的水包油(O/W)乳液,并研究了蛋白质浓度、水相 pH、NaCl 浓度等因素对乳液油脂氧化稳定性的影响. 结果表明,提升蛋白质浓度导致油脂的初级和次级氧化产物浓度降低. 乳液体系的 pH 对油脂氧化也有较大影响,水相 pH 3.0,油脂的氧化速率低于 pH 7.0、8.0、9.0. 低浓度 NaCl 能够提高蛋白质的抗氧化性,从而抑制油脂氧化;相反,高浓度 NaCl 抑制蛋白质的抗氧化性,加速油脂氧化.

关键词:乳清分离蛋白; 酪蛋白; 水包油乳液; 氧化稳定性
中图分类号:TS225.1 **文献标志码:**A

Study on the factors influencing the oxidative stability of emulsions stabilized by milk proteins

XU Dan, GUO Rui, YI Jian-hua, NING Jian-qin, ZHU Zhen-bao

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

Abstract:In this paper, whey protein isolate(WPI),and casein(CS) were employed as emulsifiers to prepare reasonably stable oil-in-water emulsions and the effects of protein concentration,continuous phase pH,the concentration of NaCl on oxidative stability of emulsion were also evaluated. The results showed that increasing protein concentration led to decreased lipid hydroperoxide (ROOH) and thiobarbituric acid-reactive substances (TBARS). pH had a great influence on lipid oxidation. At pH 3.0,lipid oxidation rates were lower than those of pH 7.0,8.0 and 9.0. Lower NaCl concentrations improved the antioxidant activity of proteins,and reduced the lipid oxidation. However,higher NaCl concentrations had the opposite effects.

Key words:whey protein isolate; casein; oil-in-water emulsions; oxidative stability

* 收稿日期:2017-10-19
基金项目:国家自然科学基金项目(31671888)
作者简介:徐 丹(1981—),女,贵州铜仁人,讲师,博士,研究方向:食品营养

0 引言

油脂氧化是导致食品腐败,改变产品风味、质地和营养价值,以及缩短油料食品货架期的主要因素之一^[1]. O/W 乳液,例如牛奶,婴幼儿配方奶粉,沙拉酱等是食品中最常见的油脂存在形式之一. 油脂氧化大多发生在油水交界面,研究表明,界面脂溶性和水溶性组分相互作用较为强烈,从而能够加速油脂氧化.

WPI 和 CS 是乳蛋白的两种主要组分. 乳蛋白具有乳化特性,能够吸附在油-水界面,降低乳滴界面张力提高乳液物理稳定性,因此,作为大分子乳化剂常应用于制备食品乳液体系^[2]. 与此同时,蛋白质是一种天然抗氧化剂. 已有研究表明,吸附于油-水界面的膜蛋白以及溶解于连续相的水相蛋白都能抑制油脂氧化^[3]. 蛋白质的抗氧化活性可能机理:螯合促氧化过渡金属离子,通过氨基酸清除自由基,在界面形成粘弹性的薄膜抑制油脂与促氧化剂的相互作用^[4,5]. 目前,已有许多乳液氧化稳定性的相关研究,如 Hairan M 等^[6]研究表明,改性的 CS 可以提高亚麻籽油乳液的氧化稳定性; Phoon 等^[7]研究表明,经热处理的 β -乳球蛋白影响水包鲱鱼油乳液中油脂的氧化,揭示了当 β -乳球蛋白被加热至熔融状态时,它可以提高油脂氧化稳定性; Mei 等^[8]研究表明,酚醛类抗氧化剂增加铁离子的促氧化活性,在较低 pH 下加速油脂氧化. 以上研究多数集中于经过预处理的 WPI、CS 或非蛋白类抗氧化剂对乳液氧化稳定性的影响. 基于此,本文研究未经处理的 WPI 和 CS,比较在水包核桃油乳液体系中不同因素对其抗氧化活性的影响.

既往研究表明,O/W 乳液氧化稳定性受多种因素影响,水相环境(如水相 pH、离子强度、乳化剂种类及浓度)以及界面特性(如界面厚度、带电特性等). 本实验目的是比较研究 WPI 与 CS 及其浓度, pH, 盐浓度对水包核桃油乳液中油脂氧化的影响,为乳蛋白同时作为乳化剂以及抗氧化剂应用于食品乳液提供理论与技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

乳清分离蛋白: Davisc WPI95,纯度为96.5%,酪蛋白(Casein): 纯度为 85.7%,上海福诺食品有限公司;磷酸氢二钠,磷酸二氢钠,叠氮钠,石油醚,

异辛烷,异丙醇,正丁醇,甲醇,分析纯,天津科密欧试剂有限公司;三氯乙酸,硫代巴比妥酸,硫氰酸铵,分析纯,天津天力试剂有限公司;氢过氧化枯烯,1,1,3,3-四乙氧基丙烷,分析纯,阿达玛斯试剂有限公司;核桃油,实验室提取^[9].

1.1.2 主要实验仪器

精密 pH 计, PB-10 型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;旋转蒸发仪, RE-52A 型,上海亚荣生化仪器厂;电子天平, BS323S 型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;磁力搅拌器, 84-1 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;超细匀浆器, F6/10-10G 型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;超高压均质机, HP-4L 科研型,喜高精密流体机械有限公司;电热恒温鼓风干燥箱, GZX-GF101-1-BS 型,上海跃进医疗器械有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;漩涡混合器, QL-901 型,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;离心机, D-16C 型,赛多利斯实验设备有限公司;紫外可见分光光度计, UV759S 型,上海荆和分析仪器有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 O/W 乳液的制备

参考文献[10]的方法,略有改动. 将 WPI 和 CS 溶解于 10 mmol/L pH 3.0 或 7.0 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液(用去离子水溶解)中,加入 0.02%叠氮钠防腐. 室温下磁力搅拌 2 h,放入 4℃冰箱中冷藏过夜. 乳液的制备分为两个阶段,首先,将 5%的核桃油(油相)与 95%的含乳化剂的缓冲液(水相)通过手持式超细匀浆器搅拌混合形成粗乳,搅拌速率为 10 000 r/min,搅拌时间为 1 min. 然后用高压均质机,在 50 MPa 均质 3 次,得到乳化均匀的乳状液.

1.2.2 油脂氢过氧化物(ROOH)含量的测定

参考文献[3,11]的方法,稍有改动. 将乳液置于具塞试管中于 50℃烘箱中氧化 12 d,每天测定油脂 ROOH 浓度. 取 0.3 mL 样品,与 1.5 mL 异辛醇/异丙醇(3:1, v/v)混合液混合,用混合振荡器振荡 3 次,每次 10 s. 1000 r/min 离心 2 min,取 200 μ L 上层有机相溶液与 2.8 mL 甲醇/1-丁醇(2:1, v/v)混合液混合,再加入 50 μ L 3.94 mol/L 硫氰酸铵溶液和 50 μ L 亚铁离子溶液(由 0.132 mol/L 氯化钡溶液和 0.144 mol/L 硫酸亚铁溶液按照体积比为 1:1 混合而成),振荡混合 20 min,在 510 nm 下测吸光度. 以氢过氧化枯烯为标准物

绘制标准曲线.

1.2.3 硫代巴比妥酸结合物(TBARS)含量的测定

乳液中 TBARS 含量根据文献[3,12]方法测定.经 12 d 存放后,测定乳液中次级氧化产物 TBARS 的含量.

配制 TCA-TBA-HCl(三氯乙酸-硫代巴比妥酸-HCl)混合溶液:15%(w/v) TCA、0.375%(w/v) TBA 和 0.25 mol/L 盐酸溶液;2% BHA(丁基羟基茴香醚)乙醇溶液;TBA 混合试剂:以 100:3 的比例混合 TCA-TBA-HCl 溶液和 BHA 乙醇溶液.

取 2 mL TBA 混合试剂于试管中,加入 1 mL 样品,混合后,95 ℃ 水浴加热 15 min,然后室温水浴冷却 10 min,8 000 r/min 离心 20 min,静置 10 min 后于 532 nm 条件下测定吸光值.以 1,1,3,3-四乙氧基丙烷为标准物绘制标准曲线.

1.2.4 不同蛋白质及其浓度对乳液氧化稳定性的影响

分别将 1.0、1.5、2.0 wt% WPI 和 CS 溶于 pH 7.0 的磷酸盐缓冲溶液中作为水相,根据 1.2.1 制备 WPI 和 CS 稳定的水包核桃油乳液.分别将乳液在 50 ℃ 强制氧化 12 d,根据 1.2.2 和 1.2.3,每天测定其 ROOH 和 TBARS 含量,研究两种蛋白质及其浓度对水包核桃油乳液氧化稳定性的影响.

1.2.5 不同 pH 对乳液氧化稳定性的影响

分别将 2.0 wt% WPI 和 CS 溶于 pH 7.0 的磷酸盐缓冲液中,用 0.1 mol/L HCl 溶液或 NaOH 溶液调节体系的不同 pH,分别为 3.0、7.0、8.0、9.0,参照 1.2.1 方法,制备一系列乳液后,同 1.2.4 每天测其 ROOH 和 TBARS 含量,研究 pH 对乳液中油脂氧化稳定性的影响.

1.2.6 不同浓度 NaCl 对乳液氧化稳定性的影响

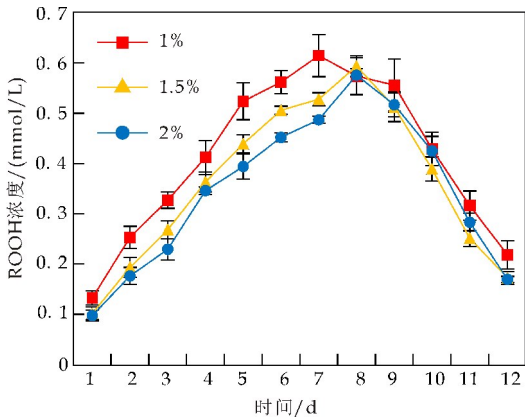
分别将 1.5 wt% WPI 和 CS 分别溶于 pH 7.0 磷酸盐缓冲液中,根据上文研究的物理稳态下的钠盐浓度,磁力搅拌条件下,缓缓加入浓度为 0、50 和 100 mmol/L NaCl,制备一系列乳液,同 1.2.4,每天测其 ROOH 和 TBARS 含量,研究 NaCl 对乳液氧化稳定性的影响.

2 结果与讨论

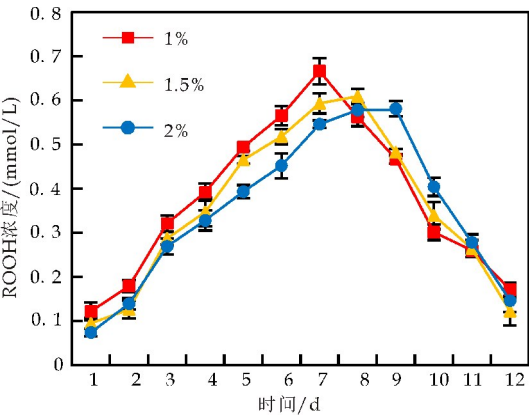
2.1 WPI 与 CS 及其浓度对乳液油脂氧化稳定性的影响

不同浓度 WPI 和 CS 稳定的水包核桃油乳液中油脂的氧化速率如图 1 所示.从图 1 可看出,随着 WPI 和 CS 浓度的增加,乳液中油脂氧化的初级产物 ROOH 和次级氧化产物 TBARS 浓度均出现降低的趋势.乳液存放 7 d,1.0 wt% WPI 乳液 ROOH 浓度逐渐增大直至最大值(0.615 ± 0.018 mmol/L 乳液),然后逐渐降低,其原因在于 ROOH 分解为次级氧化产物如丙二醛、丙醛、己醛等小分子^[11].1.5、2.0 wt% WPI 乳液形成最高 ROOH 浓度的时间延迟至 8 d,且形成的 ROOH 浓度低于 1.0 wt% WPI 稳定的乳液,表明提高 WPI 浓度有利于抑制乳液油脂氧化,这与 Kellerby 等^[13]的研究结果一致.有研究表明,蛋白质浓度越大,更有效的蛋白质吸附导致更厚界面层的形成,因此提供更好的界面屏障阻止促氧化剂的攻击^[14].还有研究表明,当油滴被蛋白质完全覆盖后,蛋白质主要以游离形式存在于水相,水相蛋白可以通过螯合金属离子与清除自由基等途径抑制油脂氧化.故而蛋白质浓度越大,乳液氧化稳定性越高^[15].

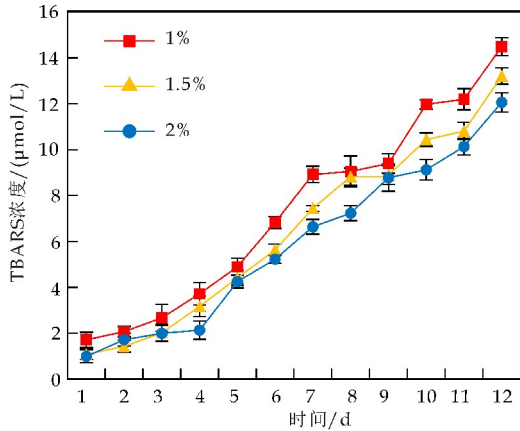
比较图 1(a)和图 1(b)的研究结果可以发现,同浓度下,CS 稳定的乳液形成的最高 ROOH 浓度(如 1% CS,ROOH 为 0.666 ± 0.022 mmol/L 乳液)高于 WPI 乳液(如 1% WPI,ROOH 为 0.615 ± 0.018 mmol/L 乳液).有研究^[16]显示,CS 是一种有弹性的生物聚合物,可以形成相对较厚的界面膜,能够在连续相促氧化剂(如过渡金属离子)和油脂之间形成更坚实的物理屏障,因此其乳液的氧化稳定性较 WPI 乳液更好.本文的研究结果与其不一致,分析可能的原因在于本实验所用的蛋白质纯度不同.本实验材料未经纯化处理,CS 纯度(85.7%)低于 WPI 纯度(96.5%).



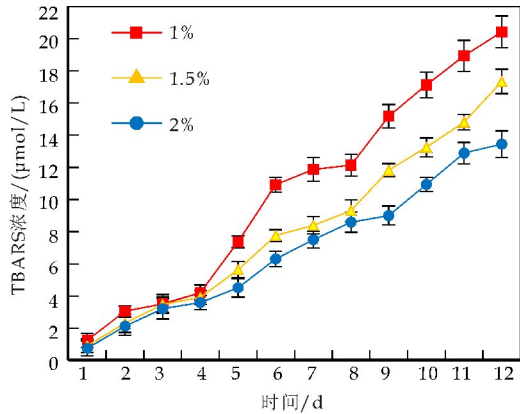
(a) WPI 浓度对 ROOH 形成的影响



(b)CS 浓度对 ROOH 形成的影响



(c)WPI 浓度对 TBARS 形成的影响



(d)CS 浓度对 TBARS 形成的影响

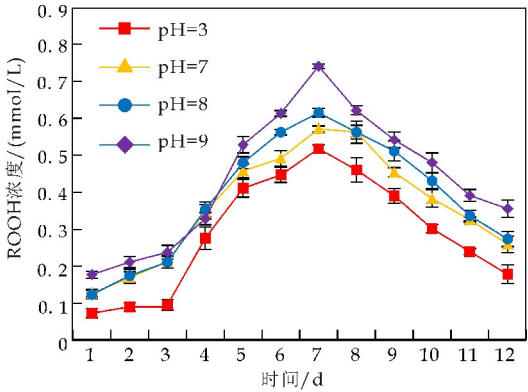
图 1 不同蛋白质及其浓度对乳液
油脂氧化稳定性的影响

2.2 水相 pH 对乳液油脂氧化稳定性的影响

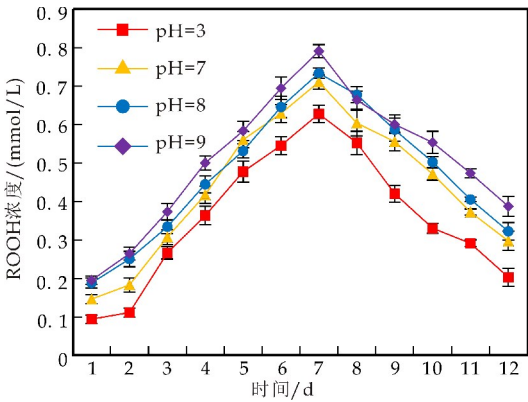
不同水相 pH 对乳液中油脂氧化的影响如图 2 所示. 由图 2 可看出, 随着 pH 升高, WPI 和 CS 稳定的水包核桃油乳液中油脂 ROOH 和 TBARS 含量也逐渐增大. pH 分别为 3.0 和 9.0, 乳液存放 7 d 后, WPI 乳液中油脂 ROOH 浓度分别为 0.575 ± 0.012 、 0.824 ± 0.013 mmol/L 乳液(图 2(a)); 存放 12 d 后, TBARS 浓度分别为 9.298 ± 0.539 、

16.330 ± 0.642 μ mol/L 乳液(图 2(c)). 由以上结果均可发现, 当 pH 低于 WPI 等电点($pI=4.8$) 时, 乳滴带正电荷, 乳液的氧化稳定性更高, 其原因可能是由于带正电的乳滴排斥促氧化过渡金属离子, 从而抑制油脂的氧化. Mancuso 等^[17] 以 Tween20 制备 O/W 乳液, 研究发现相似的结论: pH 7.0 时油脂氧化速率高于 pH 3.0.

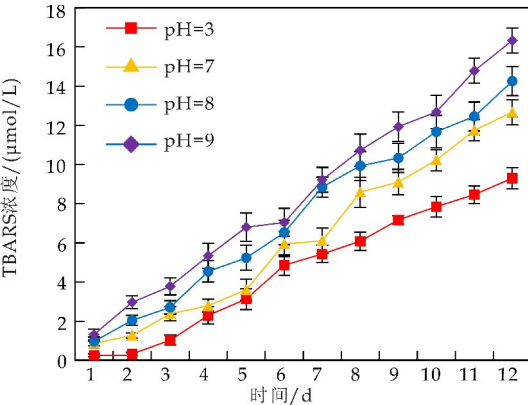
不同 pH 对 CS 乳液氧化稳定性的影响与 WPI 乳液基本一致. 然而, 比较图 2(a) 与 2(b) 以及图 2(c) 与 2(d), 在相同 pH 时, WPI 乳液的氧化稳定性略高于 CS 乳液.



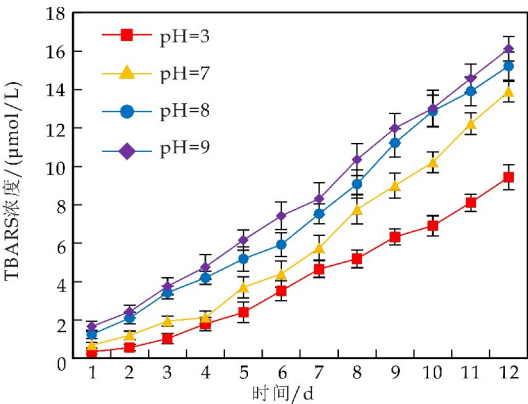
(a)pH 对 WPI 乳液 ROOH 形成的影响



(b)pH 对 CS 乳液 ROOH 形成的影响



(c)pH 对 WPI 乳液 TBARS 形成的影响



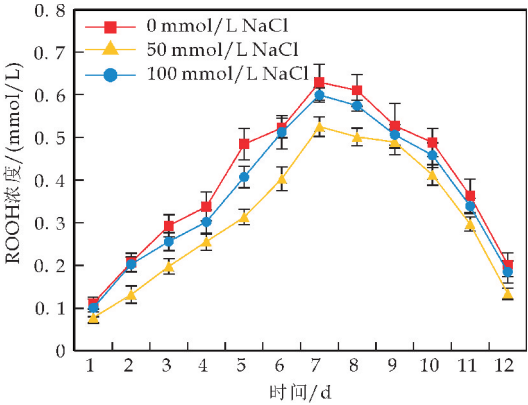
(d)pH 对 CS 乳液 TBARS 形成的影响

图 2 不同 pH 对乳液油脂氧化稳定性的影响

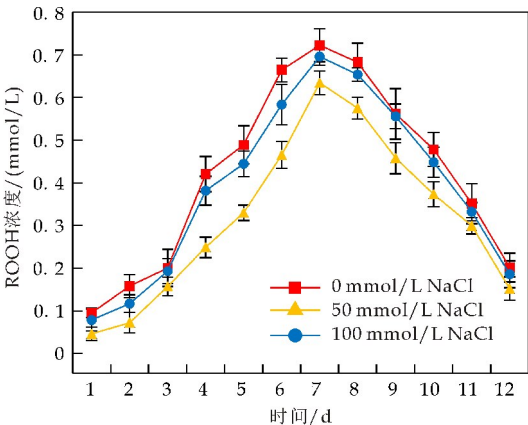
2.3 NaCl 对乳液氧化稳定性的影响

已有研究^[16]表明,pH 会影响乳滴的带电性,而电荷的差异会对乳液的氧化稳定性产生一定影响.图 3 为 pH 7.0 NaCl 对 WPI 和 CS 乳液氧化稳定性的影响结果.

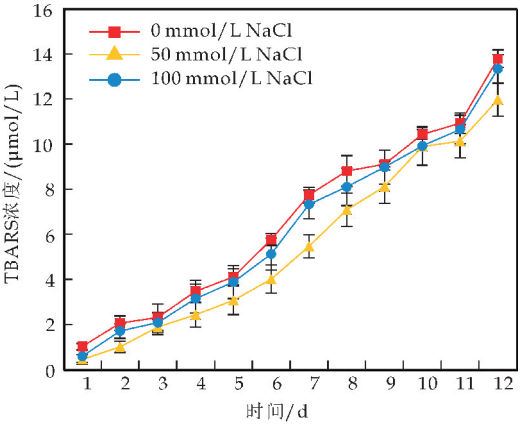
从图 3 可以看出,随着 NaCl 浓度的增大,WPI 和 CS 乳液油脂 ROOH 浓度均表现为先减小后增大的趋势(图 3(a)、3(b)). NaCl 浓度为 50 mmol/L 时,一定程度地提高了乳液中油脂的氧化稳定性,由此可见,低浓度 NaCl 可以提高 WPI 和 CS 在乳液中的抗氧化活性;然而,NaCl 浓度增加到 100 mmol/L 时,油脂 ROOH 增大,显示较高离子浓度抑制了 WPI 和 CS 在乳液中的抗氧化活性.次级氧化产物 TBARS 浓度的变化趋势和 ROOH 浓度一致(图 3(c)、3(d)). Wit 等^[18]的研究表明,高盐浓度使乳滴负电荷的量减少,电荷屏蔽效应可能减弱蛋白质整合金属离子的能力,因此导致抗氧化能力的减弱.从两种蛋白乳液油脂氧化的结果还可以看出,WPI 乳液中油脂氧化稳定性较 CS 乳液略好,但不存在明显的差异.



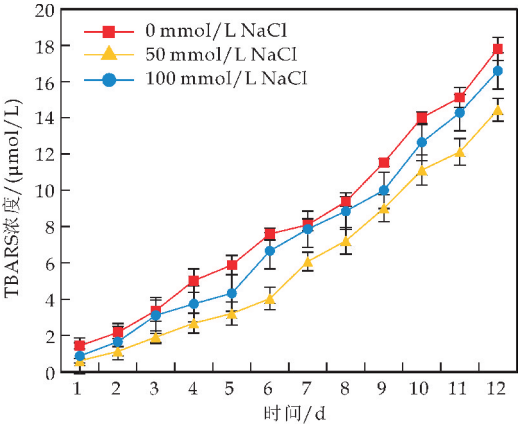
(a)NaCl 对 WPI 乳液 ROOH 形成的影响



(b)NaCl 对 CS 乳液 ROOH 形成的影响



(c)NaCl 对 WPI 乳液 TBARS 形成的影响



(d)NaCl 对 CS 乳液 TBARS 形成的影响

图 3 NaCl 对乳液油脂氧化稳定性的影响(pH 7.0)

3 结论

分别以 WPI 和 CS 两种蛋白质为乳化剂制备水包核桃油乳液,研究不同因素对体系油脂氧化稳定性的影响.结果发现,随着 WPI 和 CS 浓度的增加,乳液氧化稳定性均有不同程度的提高.水相 pH 对油脂的氧化稳定性影响较大,pH 低于蛋白质等电点 pI 时,油脂氧化稳定性较高;pH 高于 pI

时,油脂氧化稳定性较低。NaCl 对水包核桃油乳液氧化稳定性有不同程度影响,低 NaCl 浓度可以提高 WPI 和 CS 在乳液中的抗氧化活性,高 NaCl 浓度抑制 WPI 和 CS 的抗氧化性。WPI 乳液油脂的氧化稳定性高于 CS 乳液。

参考文献

- [1] Liu S, Liu F G, Xue Y H, et al. Evaluation on oxidative stability of walnut beverage emulsions[J]. Food Chemistry, 2016, 203: 409-416.
- [2] Li M, Auty M A E, O'Mahony J A. Covalent labelling of β -casein and its effect on the microstructure and physico-chemical properties of emulsions stabilized by β -casein and whey protein isolate[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 504-513.
- [3] Elias R J, Mc Clements D J, Decker E A. Antioxidant activity of cysteine, tryptophan, and methionine residues in continuous phase β -lactoglobulin in oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53: 10 248-10 253.
- [4] Tong L M, Sasaki S, Mc Clements D J, et al. Mechanisms of the antioxidant activity of a high molecular weight fraction of WPI[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 1 473-1 478.
- [5] Tong L M, Sasaki S, Mc Clements D J, et al. Antioxidant activity of whey in a salmon oil emulsion[J]. Journal of Food Science, 2000, 65: 1 325-1 329.
- [6] Hairan M, Pirkko F, Petri K, et al. Transglutaminase catalyzed cross-linking of sodium caseinate improves oxidative stability of flaxseed oil emulsion[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(24): 6 223-6 229.
- [7] Phoon P Y, Narsimhan G, Martin Gonzalez M F S. Effect of thermal behavior of β -lactoglobulin on the oxidative stability of menhaden oil-in-water emulsions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 1 954-1 967.
- [8] Mei L Y, Mc Clements D J, Decker E A. Lipid oxidation in emulsions as affected by charge status of antioxidants and emulsion droplets[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 2 267-2 273.
- [9] 周慧江. 核桃蛋白源 ACE 抑制剂肽的酶法制备及分离、纯化[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [10] Shao Y, Tang C H. Characteristics and oxidative stability of soy protein-stabilized oil-in-water emulsions; Influence of ionic strength and heat pretreatment[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 149-158.
- [11] Shantha N C, Decker E A. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids[J]. Journal of Aoac International, 1994, 77: 421-424.
- [12] Chen B C, Mc Clements D J, Decker E A. Role of continuous phase anionic polysaccharides on the oxidative stability of menhaden oil-in-water emulsions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 3 779-3 784.
- [13] Kellerby S S, Mc Clements D J, Decker E A. Role of proteins in oil-in-water emulsions on the stability of lipid hydroperoxides [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(20): 7 879-7 884.
- [14] Kiokias S, Gordon M H, Oreopoulou V. Effects of composition and processing variables on the oxidative stability of protein-based and oil-inwater food emulsions[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 57(3): 549-558.
- [15] Kim H J, Decker E A, Mc Clements D J. Influence of protein concentration and order of addition on thermal stability of β -lactoglobulin stabilized n-hexadecane oil-in-water emulsions at neutral pH[J]. Langmuir, 2005, 21: 134-139.
- [16] Kellerby S S, Gu Y S, Mc Clements D J, et al. Lipid oxidation in a menhaden oil-in-water emulsion stabilized by sodium caseinate cross-linked with transglutaminase[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54: 10 222-10 227.
- [17] Mancuso J R, Mc Clements D J, Decker E A. The effects of surfactant type, pH and chelators on the oxidation of salmon oil-in-water emulsions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 4 112-4 116.
- [18] Wit D, Kessel J N. The effects of ionic strenght on the solubility of whey protein products; A colloid chemistry approach[J]. Food Hydrocolloids, 1996, 10: 143-149.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0045-05

苹果渣纤维素提取工艺的优化

陈雪峰¹, 李列琴¹, 熊正宇¹, 宋晓科², 黄梦姣¹

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西海升集团, 陕西 西安 710100)

摘要:采用碱法提取苹果渣纤维素,考察提取过程中氢氧化钠浓度、料液比、时间及温度对纤维素含量的影响,并通过正交试验优化提取工艺.结果表明,苹果渣纤维素的最优提取工艺为:氢氧化钠浓度 14%(w/v),料液比 1:25(g/mL),时间 15 h,温度 35℃,此时纤维素含量达到最高值 73.61%.经扫描电镜和红外光谱表征,其具有明显的纤维素形态及纤维素类多糖特征吸收谱峰,这为苹果渣纤维素的更广泛应用奠定了理论基础.

关键词:苹果渣纤维素;碱法;正交试验;表征

中图分类号:TS209 **文献标志码:**A

Optimization of extraction process of cellulose from apple pomace

CHEN Xue-feng¹, LI Lie-qin¹, XIONG Zheng-yu¹, SONG Xiao-ke², HUANG Meng-jiao¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Haisheng Group, Xi'an 710100, China)

Abstract: Apple pomace cellulose was extracted by alkali method, the effect of sodium hydroxide concentration, solid-liquid ratio, time and temperature on cellulose content was investigated, and the extraction process was optimized by orthogonal test. The results showed that the optimum extraction process of apple pomace cellulose was that the concentration of sodium hydroxide was 14%(w/v), the solid-liquid ratio was 1:25(g/ml), the time was 15 h, the temperature was 45℃, at the time, the cellulose content reached its peak value was 73.61%. The results of SEM and FTIR showed that its had apparent cellulose morphology and characterization peaks of cellulose polysaccharides, which would lay the theoretical foundation for apple pomace cellulose's wider application.

Key words: apple pomace cellulose; alkali method; orthogonal test; characterization

0 引言

作为我国苹果种植及加工的重要基地,陕西省年均苹果产量可达近一千万吨以上^[1].伴随着苹果产量的增长,浓缩苹果汁加工业日益壮大,但其加

工过程中产生的下脚料——苹果渣也日益剧增.现阶段,苹果渣除晒干作为动物饲料使用外,其它利用途径较少,且其生物降解产物会对环境造成一定程度的污染^[2],因此,苹果渣的综合利用成为了困扰我省经济及环境可持续发展的难题.苹果渣中膳

* 收稿日期:2017-11-27
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCL02-32);省际间科技合作计划项目(2014SJ-11)
作者简介:陈雪峰(1964—),男,四川武胜人,教授,博士生导师,研究方向:食品功能成分、食品生物技术

食纤维素是一类占比较大的物质,约占果渣总成分的 60%~80%^[3,4],这类物质的有效利用是提高苹果渣综合利用价值的关键突破口。

纤维素属于苹果渣不溶性膳食纤维,约占果渣总成分的 35%^[5],它虽不能被人体分解与利用,但在调节人体胃肠道消化、调节血糖等方面具有重要的作用,极具开发价值.本研究以提取过水溶性膳食纤维的苹果残渣为原料,采用碱法提取苹果渣纤维素,进一步通过单因素、正交试验对其工艺进行优化,旨在提取高含量的苹果渣纤维素为其更广泛的应用提供技术支撑,同时也为实现苹果渣的梯次高值利用开辟新途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苹果渣(已去除水溶性膳食纤维),安徽砀山海升果业有限公司;氢氧化钠、浓盐酸、无水乙醇、丙酮、冰乙酸、硫代硫酸钠、重铬酸钾、碘化钾,均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;硝酸,分析纯,淄博化学试剂厂;淀粉,分析纯,西安化学试剂站;溴化钾,光谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

101-1AB 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;电子天平,余姚市金诺天平仪器有限公司;CT15RT 台式高速冷冻离心机,上海天美生化仪器设备工程有限公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水式多用真空泵,郑州科丰仪器设备有限公司;THZ-C-1 全温振荡器,太仓市实验设备厂;FEI Q45+EDAX Octane Prime 环境扫描电子显微镜+能谱仪,美国 FEI 和 EDAX;VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪,德国布鲁克 Bruker 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 苹果渣预处理

称取一定量去除水溶性膳食纤维的苹果渣(过 80 目筛),按比例 1:20(g/mL)加入浓度为 4%(w/v)的氢氧化钠溶液,并于 45℃反应 1.5 h,水洗至中性,抽滤.向滤渣中加入相同比例的体积分数为 2%(v/v)的盐酸溶液,60℃反应 1.5 h,水洗至中性,弃去滤液.滤渣分别用无水乙醇和丙酮各洗涤 2 次,水洗至中性,弃去滤液,滤渣于 60℃烘

干即得苹果渣不溶性膳食纤维^[6]。

1.3.2 碱法^[7-9]提取纤维素单因素实验

称取一定量经过预处理的苹果渣样品(过 20 目筛),按特定比例加入适当浓度的氢氧化钠溶液,于一定温度、160 r/min 条件下反应一定时间,水洗至中性,弃去滤液,滤渣于 60℃烘干即得苹果渣纤维素.采用改进后的 72%浓硫酸水解法^[10]测定所得样品中的纤维素含量。

(1)氢氧化钠浓度对纤维素含量的影响:向经过预处理的苹果渣样品中分别加入浓度为 8%、10%、12%、14%、16%、18%、20%(w/v)的氢氧化钠溶液,设定反应的料液比均为 1:20(g/mL),反应时间为 20 h,反应温度为 45℃,测定该条件下反应后干燥样品中的纤维素含量。

(2)料液比对纤维素含量的影响:向经过预处理的苹果渣样品中分别按料液比 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30(g/mL)加入 14%(w/v)氢氧化钠溶液,设定反应时间均为 20 h,温度为 45℃,测定该条件下反应后干燥样品中的纤维素含量。

(3)提取时间对纤维素含量的影响:向经过预处理的苹果渣样品中加入浓度为 14%(w/v)的氢氧化钠溶液,设定反应的料液比均为 1:20(g/mL),温度为 45℃,提取时间分别为 5 h、10 h、15 h、20 h、25 h,测定该条件下反应后干燥样品中的纤维素含量。

(4)提取温度对纤维素含量的影响:控制试验的反应温度分别为:30℃、35℃、40℃、45℃、50℃,设定氢氧化钠溶液的浓度均为 14%(w/v),料液比为 1:20(g/mL),反应时间为 20 h,测定该条件下反应后干燥样品中的纤维素含量。

1.3.3 碱法提取纤维素正交试验

依据单因素实验的结果,确定氢氧化钠浓度(w/v)、料液比(g/mL)、时间(h)、温度(℃)为主要因素,纤维素含量为评价标准,通过四因素三水平正交试验进一步优化纤维素提取工艺.试验因素水平表如表 1 所示。

| 表 1 苹果渣纤维素提取正交试验因素水平表 | | | | |
|-----------------------|---------------|-----------------|------|------|
| 水平 | 因素 | | | |
| | A | B | C | D |
| | 氢氧化钠浓度(w/v)/% | 料液比(1:X)/(g/mL) | 时间/h | 温度/℃ |
| 1 | 12 | 1:15 | 15 | 30 |
| 2 | 14 | 1:20 | 20 | 35 |
| 3 | 16 | 1:25 | 25 | 40 |

1.3.4 纤维素扫描电镜(SEM)分析

利用导电胶将原料果渣及纤维素样品分别固

定于载物盘中并喷金,仔细观察样品颗粒的形貌,拍摄相应倍数的电镜照片,进行分析。

1.3.5 纤维素红外光谱(FTIR)分析

准确称取纤维素样品 3 mg,并将其与 300 mg 已烘干至恒重的溴化钾粉末混合均匀,研磨压片,然后于 4 000~400 cm⁻¹下进行吸收光谱扫描,分析校准后的扫描光谱图。

2 结果与讨论

2.1 碱法提取条件对纤维素含量的影响

2.1.1 氢氧化钠浓度对纤维素含量的影响

图 1 为纤维素含量随氢氧化钠浓度变化的趋势图。由图 1 可知,随着氢氧化钠浓度的不断升高,纤维素含量先增大后减小。浓度在 8%~14%(w/v,下同)之间时,纤维素含量不断增加,差异显著($P<0.05$,下同)。浓度为 14%时,纤维素含量出现最大值,为 42.04%。浓度高于 14%时,纤维素含量则显著降低。可能的原因是较低浓度的碱液对纤维素中残留的半纤维素、木质素等杂质具有降低聚合度、促进分离的作用^[11];但碱液浓度过高时,部分纤维素会因降解而损失^[12],导致其含量下降。因此,综合考虑确定氢氧化钠浓度为 14%。

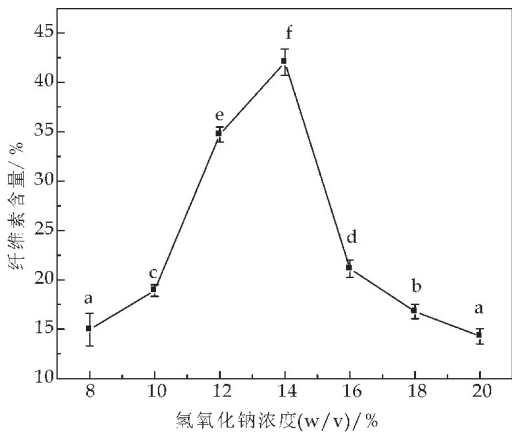


图 1 氢氧化钠浓度对纤维素含量的影响

2.1.2 料液比对纤维素含量的影响

图 2 为纤维素含量随料液比变化的趋势图。由图 2 可知,纤维素含量随料液比的增加呈先增后降趋势,差异显著。料液比为 1:20(g/mL,下同)时,纤维素含量达到最大值为 42.25%。料液比大于 1:20时,纤维素含量显著降低。说明碱液的加入量对于纤维素含量增加的促进作用存在一个饱和点,即料液比 1:20。超过该饱和点纤维素可能会由于被碱液部分降解而导致其含量降低^[13]。因此,综合考虑确定该反应的料液比为 1:20。

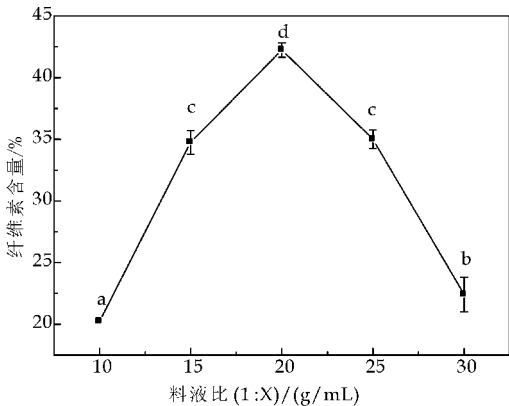


图 2 料液比对纤维素含量的影响

2.1.3 提取时间对纤维素含量的影响

图 3 为纤维素含量随提取时间变化的趋势图。由图 3 可知,5~15 h 之间,随反应时间的增加纤维素含量增加缓慢,15 h 以后,纤维素含量显著增加。20 h 时,纤维素含量达到最大值为 42.64%。该变化说明此反应前期进程较为缓慢,15 h 之后有效反应才真正开始。这可能是因为纤维素是一种高聚合度物质^[14],其充分反应的条件是必须经历前期聚合度降低的过程。因此,提取纤维素所需的时间较长,与其本身的性质息息相关。综合考虑,确定反应时间为 20 h。

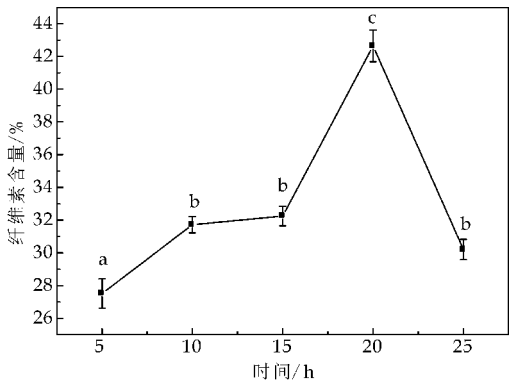


图 3 提取时间对纤维素含量的影响

2.1.4 提取温度对纤维素含量的影响

图 4 为纤维素含量随提取温度变化的趋势图。由图 4 可知,温度对纤维素含量影响较大。具体表现为:30℃~50℃之间,纤维素含量由最低 38.58%增加至最高 63.04%,增加量达 63.40%。

其间,30℃~35℃之间纤维素含量显著增加,35℃时达到最大值。温度大于 35℃时,纤维素含量下降,且差异显著,此后不再增加。这说明低温条件有利于纤维素的提取。可能是由于碱液提取纤维素的过程是一个放热反应发生的过程,温度升高,纤维素润胀程度降低,碱反应活性随之下降,致使纤维素含量也下降^[15]。综合考虑,确定该反应温

度为 35 ℃.

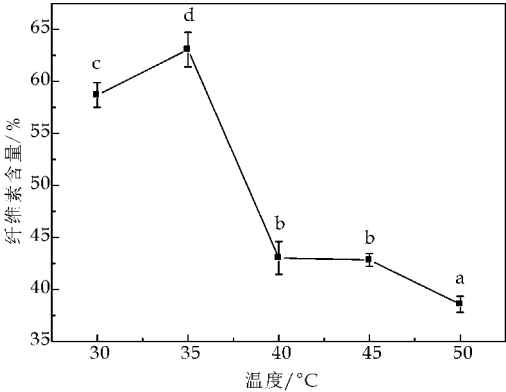


图 4 提取温度对纤维素含量的影响

2.1.5 纤维素提取正交试验结果分析

根据单因素试验探究的结果,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验表,如表 2 所示.依据表 2,按各因素对纤维素含量影响的极差值大小比较得出影响纤维素含量因素的主次顺序为:温度>料液比>时间>氢氧化钠浓度.根据各因素均值的大小比较得出碱法提取纤维素的最优条件组合为: $A_2B_3C_1D_2$,即氢氧化钠浓度 14%(w/v),料液比 1:25(g/mL),时间 15 h,温度 35 ℃.此时纤维素含量最高为 73.61%,较优化之前明显升高.

对评价指标进行方差分析,结果表明:温度的 F 比为 91.75,大于 F 临界值 19.00,因此,该因素显著($P<0.05$).由此得出,适宜温度下的氢氧化钠溶液能够充分活化纤维素,降低原料中各物质的聚合度,从而提高纤维素含量.总体结果表明,该正交试验对于纤维素提取工艺的优化效果良好.

表 2 苹果渣纤维素提取正交试验结果

| 试验号 | 因素 | | | | 纤维素含量/% |
|-------|-------|-------|-------|----------|---------|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 62.50 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 59.72 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 37.50 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 30.56 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 56.94 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 73.61 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 61.11 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 31.94 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 58.33 |
| k_1 | 53.24 | 51.39 | 56.02 | 59.26 | |
| k_2 | 53.70 | 49.53 | 49.54 | 64.81 | |
| k_3 | 50.46 | 56.48 | 51.85 | 33.33 | |
| 组合 | A_2 | B_3 | C_1 | D_2 | |
| R | 3.24 | 6.95 | 6.48 | 31.48 | |
| S | 18.46 | 77.61 | 64.70 | 1 693.89 | |
| df | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| F 比 | 1.00 | 4.20 | 3.50 | 91.75 | |
| F 临界值 | 19.00 | 19.00 | 19.00 | 19.00 | |
| 显著性 | | | | * | |

2.2 纤维素 SEM 分析

图 5 分别为放大 1 500 倍下的原料果渣及纤维素扫描电镜图.由图 5 可知,原料果渣与纤维素形态具有明显差别.其中,原料果渣呈致密的块状结构,纤维素则呈疏松的条状形态.两者形态的差异表明纤维素的提取是一个原料疏解的过程.块状原料经酸碱试剂溶解去杂,将包裹于其中的条状纤维素充分释放出来.另有,图 5(b)苹果渣纤维素附近仍分布有少量块状物质,这类块状物质与原料果渣相比较为疏松,可能是未完全提取的中间产物,说明该试验过程提取的纤维素仍有待后续进一步纯化.

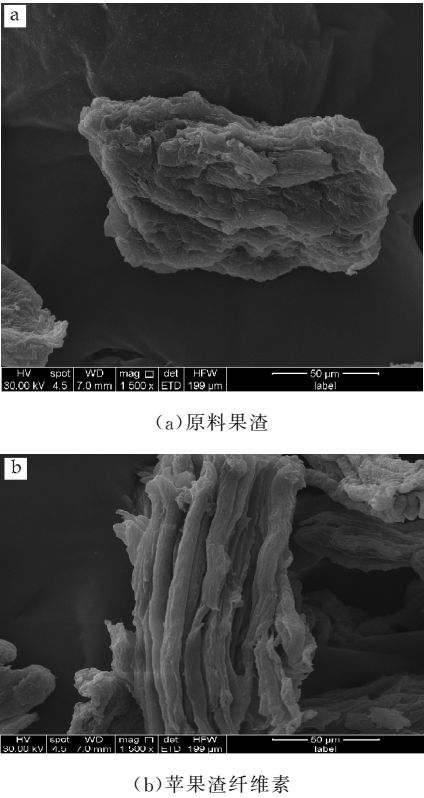


图 5 苹果渣及纤维素扫描电镜图(×1 500)

2.3 纤维素 FTIR 分析

图 6 为苹果渣纤维素红外光谱图.由图 6 可知,苹果渣纤维素具有明显的纤维素类多糖特征谱峰^[16].

其中,670 cm^{-1} 附近的伸缩振动峰为 O—H 的面外弯曲峰^[17];892 cm^{-1} 附近为 C_1 基团的伸缩振动峰,该峰为纤维素葡萄糖单元结构中 β 糖苷键的特征谱峰;1 022 cm^{-1} 和 1 166 cm^{-1} 附近均为纤维素的醇分子 C—O 伸缩振动峰;1 375 cm^{-1} 附近为 C—H 面内弯曲振动峰;1 651 cm^{-1} 附近的伸缩振动峰是由于吸收水的弯曲引起的;2 913 cm^{-1} 附近为 C—H 伸缩振动峰;3 447 cm^{-1} 附近的宽峰为

分子内 O—H 伸缩振动峰, 1 470 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是由于残留木质素的苯环伸缩振动引起的^[18]. 综上所述, 本试验提取的苹果渣纤维素结构特征明显, 较为成功.

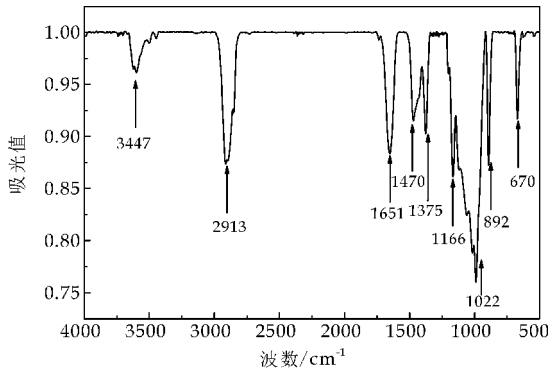


图 6 苹果渣纤维素红外光谱图

3 结论

本实验利用碱法提取苹果渣纤维素, 总体提取效果良好. 正交试验结果表明, 影响纤维素含量的因素依次为: 温度>料液比>时间>氢氧化钠浓度; 方差分析显示, 温度为最显著的影响因素. 最终优化得出纤维素提取工艺为: 氢氧化钠浓度 14% (w/v), 料液比 1 : 25 (g/mL), 时间 15 h, 温度 35 $^{\circ}\text{C}$. 在此条件下, 所得产品中纤维素含量最高为 73.61%. 经扫描电镜及红外光谱表征, 本试验提取的苹果渣纤维素具有明显的纤维素条状形态及特征吸收谱峰. 纤维素的进一步纯化及其它物性探讨将于今后进一步研究.

参考文献

[1] 刘璐, 闫亮, 李红梅. 陕西省降水对苹果产量的影响分析[J]. 陕西农业科学, 2010, 56(5): 40-44.
[2] 陈磊. 苹果渣的综合利用研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
[3] Rana S, Gupta S, Rana A, et al. Functional properties, phenolic constituents and antioxidant potential of industrial

apple pomace for utilization as active food ingredient[J]. Food Science and Human Wellness, 2015, 4(4): 180-187.
[4] Persic M, Mikulic Petkovsek M, Slatnar A, et al. Chemical composition of apple fruit, juice and pomace and the correlation between phenolic content, enzymatic activity and browning[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 82: 23-31.
[5] 谢碧霞, 李安平. 膳食纤维[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
[6] 赵梅, 慕鸿雁. 从麦麸中提取水不溶性膳食纤维的研究[J]. 食品工业, 2013, 34(1): 77-80.
[7] 李丽, 罗仓学, 王白鸥, 等. 苹果渣中纤维素、半纤维素的提取分离[J]. 食品科技, 2008(1): 132-136.
[8] 王霞, 汪春. 稻草纤维素的提取及其结构表征[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2010, 22(1): 68-73.
[9] Boonterm M, Sunyadeth S, Dedpakdee S, et al. Characterization and comparison of cellulose fiber extraction from rice straw by chemical treatment and thermal steam explosion[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 134: 592-599.
[10] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 粮食与饲料工业, 2005(8): 40-41.
[11] 王金霞, 刘温霞. 纤维素的化学改性[J]. 纸和造纸, 2011, 30(8): 31-37.
[12] 李春光, 王彦秋, 李宁, 等. 玉米秸秆纤维素提取及半纤维素与木质素脱除工艺探讨[J]. 中国农学通报, 2011, 27(1): 199-202.
[13] 王天佑, 陈景浩, 卢必涛, 等. 纤维素改性处理的研究进展[J]. 丝绸, 2014, 51(11): 10-16.
[14] 杨草生, 邵惠丽, 胡学超. 辐照对竹纤维素聚合度及其结晶结构的影响[J]. 功能高分子学报, 2007, 19-20(2): 143-147.
[15] 孙倩云, 侯晓坤. 纤维素改性技术及其在环境保护中的应用[J]. 四川环境, 2011, 30(5): 108-111.
[16] 孙晓峰, 王海洪, 胡永红. 秸秆纤维素的一步快速提取和水解[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(9): 1 901-1 904.
[17] 宋佳臻, 戚大伟, 刘继云, 等. 微波-超声波辅助水解稻草制备微晶纤维素[J]. 安徽农学通报, 2014, 20(5): 10-12.
[18] 袁艳丽, 朱春山, 张晓渊. 从糠醛渣中提取纤维素的工艺[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 466-469.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0050-08

响应面法优化短短芽孢杆菌 S1039 发酵培养基的研究

王忠忠¹, 佐 静¹, 毛 雯¹, 龚国利^{1,2}

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市微生物药物工程实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:近年来,传统抗生素的过量使用导致动植物病害耐药性增强,这不仅使得抗生素的作用越来越小,而且严重威胁着人类的健康. 因此寻找高产细菌素或类细菌素的微生物菌株成为研究的热点. 本研究为了提高短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis* S1039) 类细菌素的抑菌活性,对其发酵培养基进行了响应面优化. 通过单因素试验筛选出了适合短短芽孢杆菌产抗菌物质的最佳碳源、氮源分别是马铃薯淀粉和蛋白胨,并发现适量的 CaCl_2 和 Tween-20 能够有效的促进类细菌素的产生. 利用 Box-Behnken 实验设计及响应面分析确定了培养基四个因子的最佳浓度分别为:马铃薯淀粉 12.9 g/L、蛋白胨 27.6 g/L、 CaCl_2 1.2 g/L、Tween-20 1.05%. 采用优化后的培养基发酵,类细菌素抑菌圈直径达到 25.4 mm,比优化前提高了 56.8%,说明响应面法优化短短芽孢杆菌发酵培养基能够明显的提高类细菌素的抑菌活性,为该菌株规模化生产类细菌素提供了基础应用参考.

关键词:短短芽孢杆菌 S1039; 类细菌素; Box-Behnken 试验; 响应面

中图分类号:Q939.92 文献标志码: A

Study on optimization of fermentation medium for *Brevibacillus brevis* S1039 by response surface methodology

WANG Zhong-zhong¹, ZUO Jing¹, MAO Wen¹, GONG Guo-li^{1,2}

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Microbiology and Pharmaceutical Engineering Laboratory, Xi'an 710021, China)

Abstract: In recent years, excessive use of traditional antibiotics has led to increased resistance of animal and plant diseases, which not only makes antibiotics less and less efficient, but also seriously threatens human health. Therefore, to screen microbial strains of high-yield bacteriocin or bacteriocin-like substance (BLS) becomes a research hotspots. In order to improve the antibacterial activity of bacteriocin-like substance that produced from *Brevibacillus brevis* S1039, the fermentation medium was optimized by response surface methodology. The optimum carbon sources and nitrogen sources

* 收稿日期:2017-10-27
基金项目:国家自然科学基金项目(20906058); 西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD010)); 国家级大学生创新创业训练计划项目(G201710708048)
作者简介:王忠忠(1992—),男,宁夏平罗人,在读硕士研究生,研究方向:微生物发酵

suitable for the production of bacteriocin-like substance were potato starch and peptone, respectively, it was also effectively promoted via addition of CaCl_2 and tween-20, and four factors were screened by Box-Behnken experimental design and response surface analysis. The optimized concentrations of four factors were as follows: 12.9 g/L potato starch, 27.6 g/L peptone, 1.2 g/L CaCl_2 , 1.05% Tween-20. The inhibition zone diameter of antimicrobial substance was 25.4 mm when used the optimized medium for fermentation, which is 56.8% higher than before. The results showed that the optimized fermentation medium of *B. brevis* could effectively improve the activity of the antimicrobial substance, which provides a basic application reference for the production of bacteriocin-like substance.

Key words: *Brevibacillus brevis* S1039; bacteriocin-like substance; Box-Behnken test; response surface methodology

0 引言

近二十年来,由于动物源性及食源性疾病的爆发,严重威胁着人类生命安全及健康,随之而来的是各类抗生素和化学试剂的过量使用及滥用,这不仅使大量的病原菌产生耐药性,而且污染环境.因此,寻找一种新的能够高效防治病原菌并且不产生耐药性的抗菌物质成为了许多科研工作者研究的重点.细菌素或类细菌素作为主要由乳酸杆菌和芽孢杆菌产生的抗菌化合物,它具有良好的热稳定性、耐酸碱、无耐药性并且作用范围广.例如,枯草芽孢杆菌产生的脂肽类抗生素:伊枯草菌素(*Iturin*)、表面活性素(*Surfactin*)等对人体肠道中的致病性大肠杆菌(*Pathogenic Escherichia coli*)、产毒性大肠杆菌(*Enterotoxigenic E. coli*)、鼠伤寒沙门菌(*Salmonella typhimurium*)有较强的抑制作用^[1].地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)产生的杆菌肽能够有效抑制金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)、甲烷杆菌(*Methane bacillus*)等 G^+ 和 G^- 细菌^[2,3].多粘类芽孢杆菌(*Paenibacillus polymyxa*)产生的碱性多肽类抗生素多粘菌素 E 对铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、霍乱弧菌(*Vibrio cholerae*)等革兰氏阴性杆菌有强烈的杀菌作用^[4].

短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)是一种广泛分布于空气、土壤、海底淤泥等环境中的革兰氏阳性菌,其产生的抗菌物质有伊短菌素^[5]、短杆菌肽^[6-8]、短杆菌酪肽^[9]、乐菌素^[10]、几丁质酶^[11]以及羟苯乙酯^[12]等. Murray T 等^[13]探究发现的十肽细菌素,短杆菌肽 S 已被证明具有高效的杀菌能力. Sheng L I 等^[11]发现的短短芽孢杆菌 no. G1 产生

的高稳定性的几丁质酶在蔬菜霉菌病的防治中已表现出显著的抗菌效果. Wafaa M 等^[14]报道的短短芽孢杆菌产生的抗菌活性物质能够成功抑制番茄和生菜体内外的灰霉病. Bapat S 等^[15]报道的抗菌物质有可能作为一种生防试剂治愈豌豆和黄瓜农作物的镰刀菌枯萎病. 同时,短短芽孢杆菌产生的胞外拮抗物质能够诱导霉菌病原体的肿胀,导致其细胞破裂而死亡^[16]. 并且该菌能以活体形式寄居到大量的真菌植物病原体中有效的抑制病原体的生长^[17,18],以上大量研究充分说明了短短芽孢杆菌产生的抗菌物质在农作物及植物病害防治上具有广阔的应用前景,而本研究鉴定的短短芽孢杆菌 S1039^[19]产生的分子量为 19kD 左右类细菌素(抗菌蛋白)对大多数的革兰氏阴性菌及革兰氏阳性菌都具有强的抗性,尤其对常见的造成严重感染的金黄色葡萄球菌病原菌抑制潜力巨大,而目前应用于此菌株发酵生产的培养基营养成分是在前人相关研究的基础上汇总而来,不一定适用于此菌株的发酵. 因此通过单因素试验及响应面优化菌株 S1039 的发酵培养基对于提高类细菌素的抑菌活性就显得尤为重要,可为短短芽孢杆菌 S1039 类细菌素的进一步开发利用奠定理论基础.

1 材料与方法

1.1 菌株

供试菌株为短短芽孢杆菌 *Brevibacillus brevis* S1039,活性指示菌:金黄色葡萄球菌 CICC21600 均由本实验室提供.

1.2 培养基

(1)营养肉汤培养基(NA):蛋白胨 1%,氯化钠 0.5%,琼脂 1.5%,pH 7.2.

(2)初始发酵培养基:糊精 1.5%,蛋白胨 2.0%, CaCl_2 0.20%, Tween-20 1%, pH 7.2.

1.3 仪器与设备

SW-CJ-1G 型单人净化工作台,苏州净化设备有限公司;HWS 型恒温恒湿培养基箱,上海比朗仪器有限公司;TGL-16M 型高速冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;TX B622L 型电子天平,捷久计量衡器上海有限公司;PHS-25 型 pH 计,上海科学精密仪器有限公司;YXQ-LS-50S II 型立式压力蒸汽灭菌锅,上海博迅实业有限公司.

1.4 发酵培养条件

从菌株 S1039 活化斜面上挑取 2 环接种到含 50 mL NA 培养基 300 mL 锥形瓶,37 °C、220 r/min 培养 14 h,制得种子液.按 6%的接种量接种到装有 70 mL 发酵培养基的 300 mL 锥形瓶,28 °C、200 r/min 培养 48 h,11 000 r/min 离心 10 min,除菌体得含有抗菌活性物质的发酵上清液.4 °C 保存备用.

1.5 抑菌活性物质测定方法

采用双层平板琼脂扩散法进行菌株 S1039 发酵上清液抑菌活性测定.平板底层加入 15 mL 琼脂水溶液,上层加入 25 mL NA(混有金黄色葡萄球菌 CICC1600),制成指示细菌培养基.无菌牛津杯(6 mm)打孔,加入 200 μl 的抗菌上清液,测定其抑菌活性,抑菌活性的大小用抑菌圈直径来表示.

1.6 不同培养基成分对类细菌素生成的影响

1.6.1 碳源及其添加量

在初始发酵培养基的基础上,分别加入 1.5%的糊精、葡萄糖、麦芽糖、蔗糖、乳糖、马铃薯淀粉作为碳源,并以不加碳源的培养基作为对照(CK),选出最佳碳源后对其添加量进行优化,添加量分别设为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%,采用琼脂打孔扩散法测定抑菌活性.

1.6.2 氮源及其添加量

在初始发酵培养基的基础上,分别加入 2%的牛肉膏、玉米浆、酵母膏、豆饼粉、蛋白胨、胰蛋白胨、硝酸钾作为氮源,并以不加氮源的培养基作为对照(CK),选出最佳氮源后对其添加量进行优化,添加量分别设为 1%、2%、3%、4%、5%、6%,采用

琼脂打孔扩散法测定抑菌活性.

1.6.3 无机盐及其添加量

在初始发酵培养基的基础上,分别加入 0.20%的 NaCl 、 MgSO_4 、 KH_2PO_4 、 CaCl_2 、 FeCl_3 作为菌株 S1039 生长代谢的无机盐成分,并以不加无机盐的培养基作为对照(CK),选出最佳无机盐成分后对其添加量进行优化,添加量分别设为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%,采用琼脂打孔扩散法测定抑菌活性.

1.6.4 代谢促进剂及其添加量

在初始发酵培养基的基础上,分别加入 1%的 Tween-20、Tween-80 作为菌株 S1039 生长代谢的生长因子,并以不加 Tween 的培养基作为对照(CK),选出最佳 Tween 种类后对其添加量进行优化,添加量分别设为 0.4%、0.8%、1.2%、1.6%、2.0%、2.4%、2.8%.采用琼脂打孔扩散法测定抑菌活性.

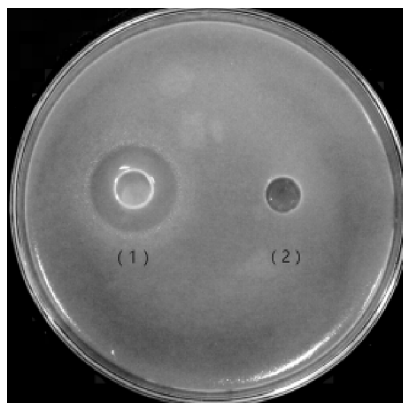
1.7 Box-Behnken 实验设计和响应面分析

采用软件 Design-Expert. V8. 0. 6 中的 Box-Behnken 模块对发酵培养基中的四种营养因子进行实验设计安排,并对其试验结果进行响应面分析,用 F 检验评价模型方程的显著性,方程的拟合性由 R^2 确定.

2 结果与讨论

2.1 上清液抑菌活性

采用双层平板琼脂扩散法测定抗菌上清液的抑菌活性,其结果如图 1 所示.由图 1 可以看出,以金黄色葡萄球菌 CICC21600(106 CFU/mL)做指示菌,上清液的抑菌圈直径为 16.2 mm,说明菌株 S1039 产生的抗菌物质具有良好的抑菌活性^[20].

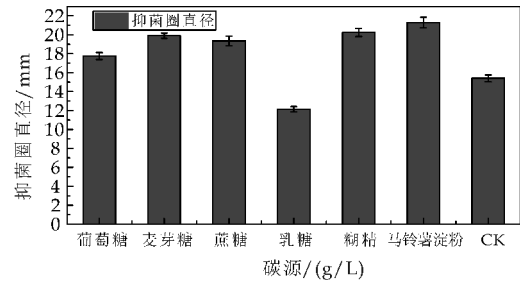


1:200 μl 发酵上清液;2:200 μl 空白发酵培养基

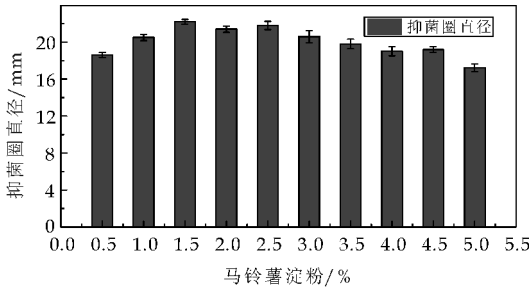
图 1 拮抗菌株 S1039 发酵上清液
抑菌活性测定

2.2 不同碳源及其添加量对类细菌素抑菌活性的影响

碳源是菌体生长最重要的营养因子,菌体的大部分固体成分来自培养基的碳源,抑菌物质的分子骨架也是来自培养基中的碳源.因此选择合适的碳源不仅对菌体的生长而且对抑菌物质的产生都极为重要.如图 2 所示是不同碳源及马铃薯淀粉添加量对类细菌素抑菌活性的影响.由图 2(a)可知,马铃薯淀粉和乳糖对类细菌素抑菌活性影响最为明显,当马铃薯淀粉作为培养基碳源时,菌株 S1039 产生的抗菌物质的抑菌活性最高,其抑菌圈直径达 21.3 mm.当乳糖作为培养基碳源时,菌株 S1039 产生的抗菌物质的抑菌活性最低,抑菌圈直径为 12.15 mm.因此选择马铃薯淀粉作为培养基的碳源.由图 2(b)可以进一步看出,最适马铃薯淀粉的添加量为 1.5%,此时抗菌物质的抑菌活性最高.



(a)碳源对抑菌活性影响



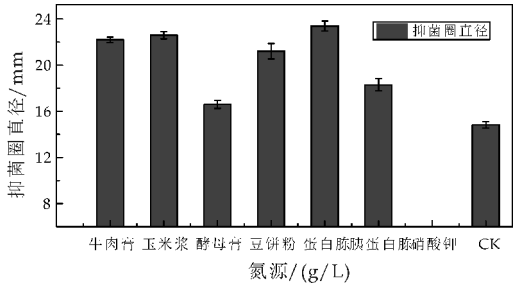
(b)马铃薯淀粉对抑菌活性的影响

图 2 不同碳源及最适碳源添加量对菌株 S1039 抑菌活性的影响

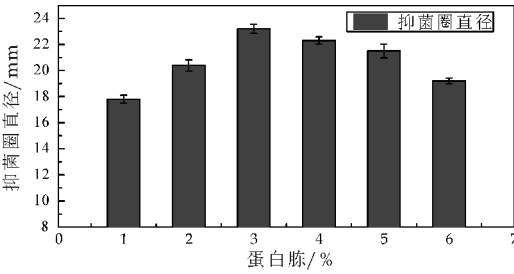
2.3 不同氮源及其添加量对类细菌素抑菌活性的影响

氮源及最适氮源添加量对菌株 S1039 产生的抗菌物质的抑菌活性影响如图 3 所示.由图 3(a)可知,蛋白胨和 KNO_3 对菌株 S1039 的抑菌活性影响最为明显,当蛋白胨作为培养基的氮源时,类细菌素的抑菌活性最高,其抑菌圈直径可达 23.4 mm,当 KNO_3 作为培养基的氮源时,类细菌素的抑菌活性几乎没有,造成这种结果可能的原因是菌

体无法利用 KNO_3 形成自身所需的氮源物质,从而使细胞生长受阻,影响代谢产物的分泌.因此选择蛋白胨作为发酵培养基的氮源,从图 3(b)可以进一步看出,当最适氮源蛋白胨添加量为 3%时,菌株 S1039 产生的类细菌素抑菌活性最高.



(a)氮源对抑菌活性的影响

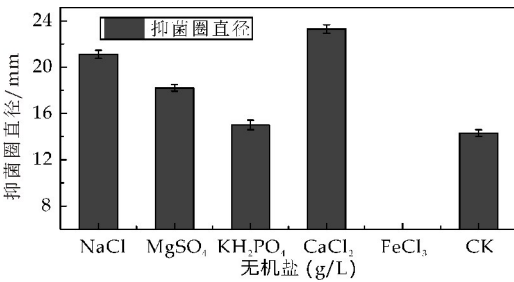


(b)蛋白胨对抑菌活性影响

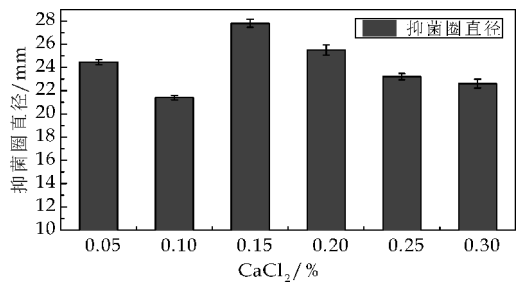
图 3 不同氮源及最适氮源添加量对菌株 S1039 抑菌活性的影响

2.4 不同无机盐及其添加量对类细菌素抑菌活性的影响

无机盐及最适无机盐添加量对菌株 S1039 产生的抗菌物质的抑菌活性影响如图 4 所示.由图 4(a)可知,当培养基的无机盐成分为 CaCl_2 时,类细菌素的抑菌活性最高.而 FeCl_3 作为培养基的无机盐时,菌株 S1039 无抗菌活性物质产生,表明该菌体无法吸收利用 Fe^{3+} ,也可能是 Fe^{3+} 对菌体细胞的生长及产物代谢具有毒性作用.从图 4(b)可以进一步看出,选择最适无机盐 CaCl_2 的添加量为 0.15%,菌株 S1039 产生的抗菌物质的抑菌活性最高,抑菌圈直径达 27.8 mm.



(a)无机盐对抑菌活性的影响

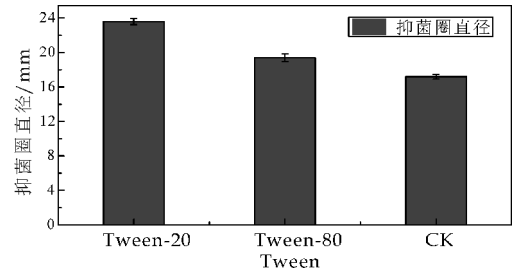


(b)CaCl₂ 对抑菌活性的影响

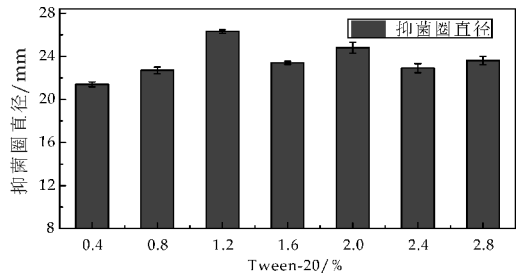
图 4 不同无机盐及最适无机盐添加量对菌株 S1039 抑菌活性的影响

2.5 表面活性剂及其添加量对类细菌素抑菌活性的影响

在培养基中加入 Tween-20、Tween-80 等表面活性物质,探究其对菌株 S1039 产生的类细菌素抑菌活性影响,结果如图 5 所示.由图 5(a)可知,Tween-20、Tween-80 均对该菌产生的抗菌物质的抑菌活性有不同程度的促进作用.由图 5(b)可以进一步看出,当 Tween-20 的添加量为 1.2% 时,类细菌素的抑菌活性最高.这可能是 Tween 作为一种乳化剂,能够为菌株的生长提供脂肪酸,也可能作为一种类似维生素的物质,有助于抗菌物质的产生^[21].除此之外,Tween 可降低菌体与培养基接触面之间的表面张力,从而改善微生物细胞膜的通透性,促进营养物质进入细胞及代谢产物排出体外,因而可促进抗菌物质的产生和活力的增强.



(a)Tween 对抑菌活性的影响



(b)Tween20 对抑菌活性的影响

图 5 不同表面活性剂及最适 Tween-20 添加量对菌株 S1039 抑菌活性的影响

2.6 Box-Behnken 实验结果分析

Box-Behnken 实验因素水平设计及结果见表 1、表 2 所示.以菌株 S1039 的抑菌圈直径为响应值(Y),利用 Design-Exper t. V8.0.6 软件对 Box-Behnken 的实验结果进行回归拟合及回归分析,得到响应值 Y 与因子 X 之间的回归方程 $Y=25.24+0.91X_1+1.17X_2-8.333E-003X_3+0.14X_4-0.70X_1X_2+0.15X_2+1.52X_2X_4-0.60X_3X_4-2.79X_1^2-1.47X_2^2-2.67X_3^2-2.39X_4^2$.回归方程的方差分析见表 3 所示.由表 3 中的回归分析结果可知,回归模型方程中的常量项 p 值小于 0.000 1, ($p<0.05$),失拟项 p 值为 0.157 9 ($p>0.05$)表明该回归方程模型的显著性及可靠性很好,其中 $X_1, X_2, X_1X_2, X_1X_4, X_2X_4, X_3X_4, X_1^2, X_2^2, X_3^2, X_4^2$ 对菌株 M01 的抑菌活性都有显著的影响 ($p<0.05$),决定系数 R^2 为 0.993 4,表明此回归方程拟合得很好,具有高度的相关性,此模型可用于抗菌物质抑菌活性的分析和预测.

表 1 Box-Behnken 实验的因素与水平设计

| 变量 | -1 | 0 | 1 |
|-----------------------------|-----|------|------|
| 马铃薯淀粉 X_1 | 1 | 1.25 | 1.5 |
| 蛋白胨 X_2 | 2 | 2.50 | 3 |
| CaCl ₂ / % X_3 | 0.1 | 0.13 | 0.15 |
| Tween-20 / % X_4 | 0.8 | 1.0 | 1.2 |

表 2 Box-Behnken 实验设计和结果

| Run | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | Y |
|-----|-------|-------|-------|-------|------|
| 1 | 1.50 | 2.50 | 0.10 | 1.00 | 20.6 |
| 2 | 1.25 | 3.00 | 0.13 | 1.20 | 24.2 |
| 3 | 1.00 | 2.50 | 0.10 | 1.00 | 19.3 |
| 4 | 1.25 | 2.00 | 0.13 | 1.20 | 18.6 |
| 5 | 1.00 | 2.50 | 0.15 | 1.00 | 18.4 |
| 6 | 1.25 | 2.50 | 0.15 | 1.20 | 20.1 |
| 7 | 1.25 | 3.00 | 0.13 | 0.80 | 21 |
| 8 | 1.50 | 2.50 | 0.13 | 0.80 | 20.2 |
| 9 | 1.00 | 2.50 | 0.13 | 0.80 | 19.7 |
| 10 | 1.50 | 3.00 | 0.13 | 1.00 | 22.4 |
| 11 | 1.00 | 2.50 | 0.13 | 1.20 | 18.8 |
| 12 | 1.00 | 2.00 | 0.13 | 1.00 | 18.3 |
| 13 | 1.50 | 2.50 | 0.15 | 1.00 | 20.6 |
| 14 | 1.00 | 3.00 | 0.13 | 1.00 | 21.7 |
| 15 | 1.25 | 2.50 | 0.10 | 1.20 | 20.9 |
| 16 | 1.25 | 3.00 | 0.15 | 1.00 | 22.5 |
| 17 | 1.50 | 2.50 | 0.13 | 1.20 | 21.5 |
| 18 | 1.25 | 2.50 | 0.15 | 0.80 | 20.8 |
| 19 | 1.25 | 2.50 | 0.10 | 0.80 | 19.2 |
| 20 | 1.25 | 2.50 | 0.13 | 1.00 | 25.4 |
| 21 | 1.25 | 2.00 | 0.10 | 1.00 | 20 |
| 22 | 1.50 | 2.00 | 0.13 | 1.00 | 21.8 |
| 23 | 1.25 | 2.50 | 0.13 | 1.00 | 25 |
| 24 | 1.25 | 2.00 | 0.15 | 1.00 | 19.7 |
| 25 | 1.25 | 2.50 | 0.13 | 1.00 | 25.2 |
| 26 | 1.25 | 2.00 | 0.13 | 0.80 | 21.5 |
| 27 | 1.25 | 3.00 | 0.10 | 1.00 | 22.2 |
| 28 | 1.25 | 2.50 | 0.13 | 1.00 | 25.2 |
| 29 | 1.25 | 2.50 | 0.13 | 1.00 | 25.4 |

表 3 回归模型的方差析

| 来源 | 平方和 | 均方 | 自由度 | F 值 | P 值 | 显著性 |
|-------------------------------|------------|------------|-----|---------|----------|-----|
| X ₁ | 9.90 | 9.90 | 1 | 149.80 | <0.000 1 | *** |
| X ₂ | 16.57 | 16.57 | 1 | 250.66 | <0.0001 | *** |
| X ₃ | 8.333E-004 | 8.333E-004 | 1 | 0.013 | 0.912 2 | |
| X ₄ | 0.24 | 0.24 | 1 | 3.64 | 0.077 0 | |
| X ₁ X ₂ | 1.96 | 1.96 | 1 | 29.65 | <0.000 1 | *** |
| X ₁ X ₃ | 0.20 | 0.20 | 1 | 3.06 | 0.101 9 | |
| X ₁ X ₄ | 1.21 | 1.21 | 1 | 18.31 | 0.000 8 | *** |
| X ₂ X ₃ | 0.090 | 0.090 | 1 | 1.36 | 0.262 7 | |
| X ₂ X ₄ | 9.30 | 9.30 | 1 | 140.74 | <0.000 1 | *** |
| X ₃ X ₄ | 1.44 | 1.44 | 1 | 21.79 | 0.000 4 | *** |
| X ₁ ² | 50.52 | 50.52 | 1 | 764.38 | <0.000 1 | *** |
| X ₂ ² | 13.94 | 13.94 | 1 | 210.87 | <0.000 1 | *** |
| X ₃ ² | 46.10 | 46.10 | 1 | 697.44 | <0.000 1 | *** |
| X ₄ ² | 37.08 | 37.08 | 1 | 560.975 | <0.000 1 | *** |
| Model | 139.25 | 9.95 | 14 | 150.49 | <0.000 1 | *** |
| Residual | 0.93 | 0.066 | 14 | | | |
| Lack of fit | 0.81 | 0.081 | 10 | 2.90 | 0.157 9 | |
| Pure error | 0.11 | 0.028 | 4 | | | |
| Total | 140.17 | | 28 | | | |

* 表示不显著 $P>0.05$; ** 表示不显著 $P>0.05$; *** 表示非常显著 $P<0.01$.

2.7 响应面分析

根据响应面试验结果绘制的 3D 响应面图及等高线图,是对回归模型的一种图形表达,通过这些图形可以进一步分析培养基各因子及各因子之间对菌株 S1039 抑菌活性的影响.观察所拟合的响应面的形状,每个 3D 响应面图都分别代表着两因素之间的交互作用,此时另外两个因素水平保持不变.如图 6~11 所示是试验四因素两两之间的交互作用对 Y 值(抑菌圈直径)影响的直观表示.

由图 6 的 3D 响应面图可以看出,存在极大值点 X_1 和 X_2 使得 Y 值最大;同时,从图 7~11 的 3D 响应面图也都能够看出,各因子之间的交互作用存在极大值点使得响应值 Y 最大.除此之外,可以从图 5~10 的等高线图中直观的看到两因素的交互作用对 Y 值的影响是否显著,图 6、8、10、11 等高线图轮廓为椭圆状,这表明 X_1 与 X_2 、 X_4 ; X_4 与 X_2 、 X_3 之间的交互作用对 Y 值的影响显著;图 7、9 等高线轮廓近似圆形,表明 X_3 与 X_1 、 X_2 之间的交互作用对 Y 值的影响不显著.根据上述图形的变化趋势分析,得到四个因子的最佳试验点为 X_1 :12.8 g/L, X_2 :27.4 g/L, X_3 :1.2 g/L, X_4 :1.05%,此时预测抑菌圈直径为 25.58 mm.

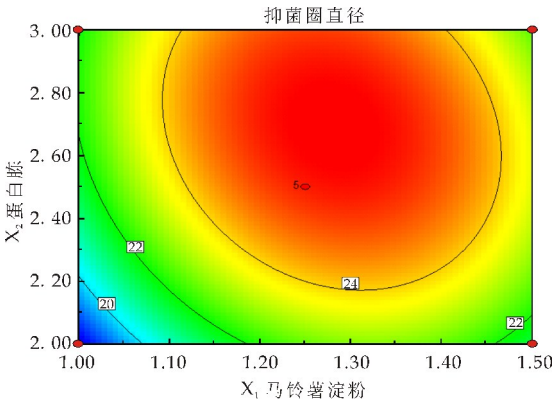
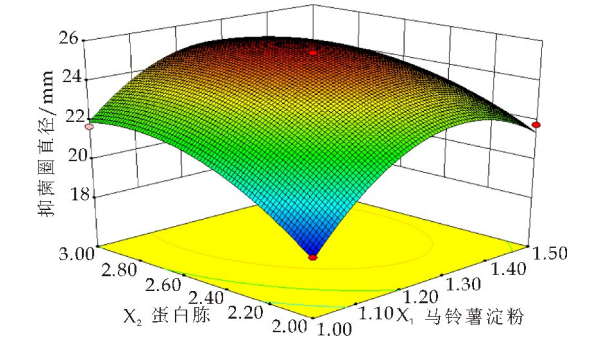


图 6 X_1 与 X_2 对 Y 值预测的响应面图和等高线图

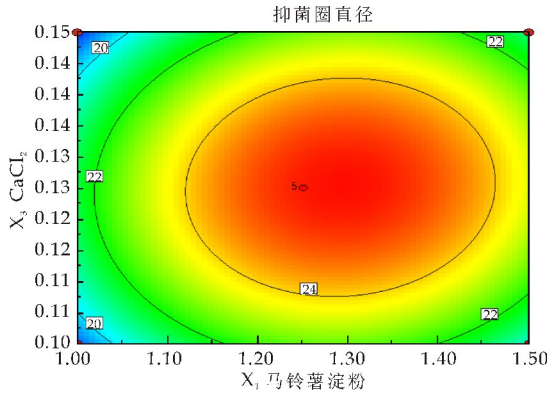
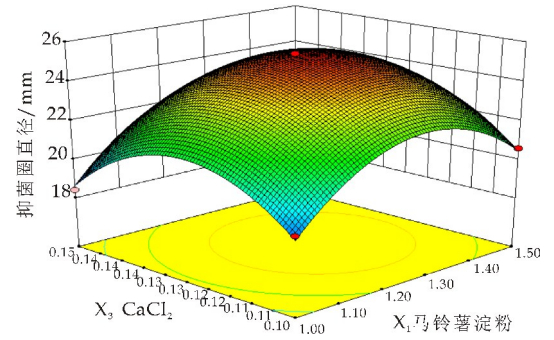
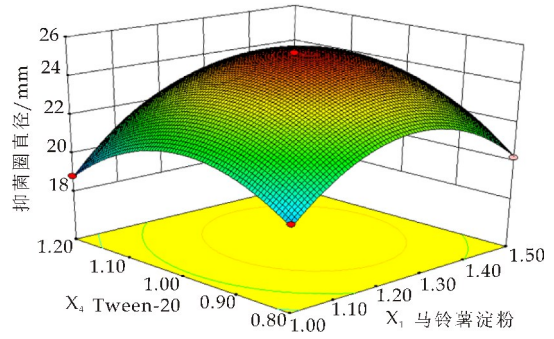


图 7 X_1 与 X_3 对 Y 值预测的响应面图和等高线图



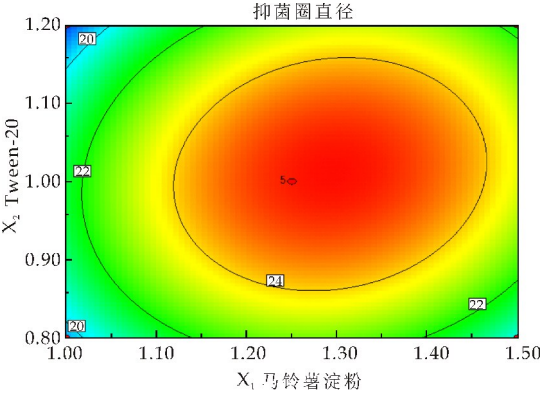


图 8 X_1 与 X_4 对 Y 值预测的响应面图和等高线图

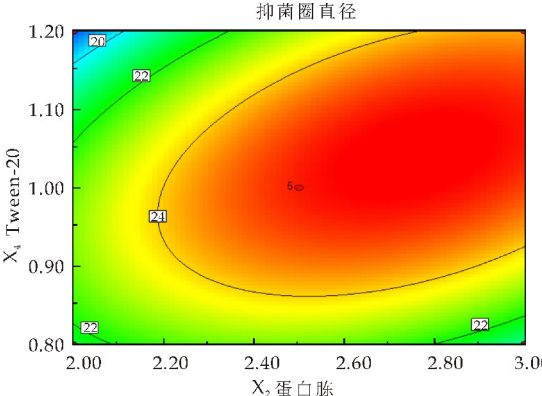


图 10 X_2 与 X_4 对 Y 值预测的响应面图和等高线图

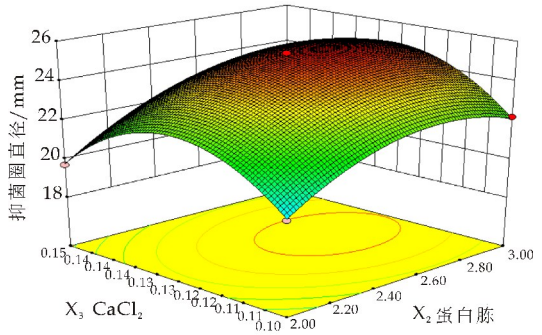


图 9 X_2 与 X_3 对 Y 值预测的响应面图和等高线图

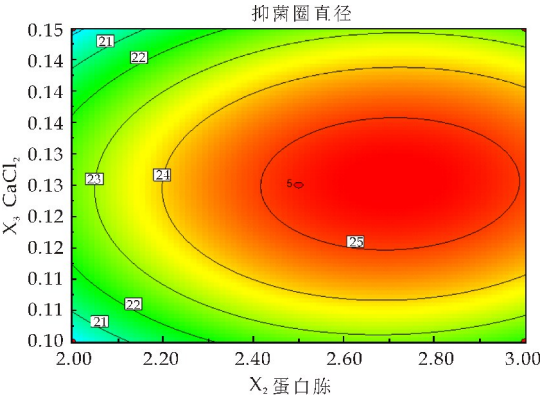
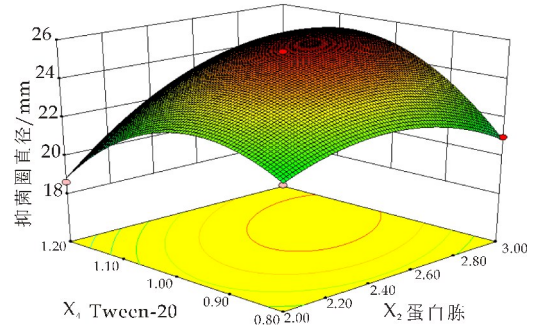


图 11 X_3 与 X_4 对 Y 值预测的响应面图和等高线图



2.8 验证试验

为了验证模型预测结果,在优化条件下 X_1 : 12.8 g/L, X_2 : 27.4 g/L, X_3 : 1.2 g/L, X_4 : 1.05% 处进行 3 组装液量 70 mL (300 mL 锥形瓶) 的发酵试验,琼脂打孔扩散法测定抗菌物质的平均抑菌圈直径为 25.4 mm. 这与抗菌物质抑菌直径最大预测值 25.58 mm 非常接近,表明实验值与预测值之间有良好的拟合性,进而证实了回归模型的有效性.

3 结论

短短芽孢杆菌是一种能够产生多种抗菌物质

的芽孢杆菌,其产生的抗菌物质根据是否由核糖体产生分为细菌素(核糖体)或类细菌素(非核糖体).本课题组分离保存的短短芽孢杆菌 S1039 产生的抗菌物质是非核糖体细菌素,对大多数的革兰氏阴性菌及阳性菌具有明显的抗性,尤其对金黄色葡萄球菌,宋氏志贺氏菌等病原菌抗性更强.因此设法提高该抗菌化合物的活性就显得尤为重要.本研究通过单因素试验及响应面法优化了菌株 S1039 发酵培养基,优化后的培养基成分为马铃薯淀粉12.9 g/L、蛋白胨 27.6 g/L、CaCl₂ 1.2 g/L、Tween-20 1.05%.此时细菌素的抑菌直径为 25.4 mm,比初始发酵培养基发酵生产的抗菌物质抑菌活性提高了 56.8%,结果表明,通过响应面法对短短芽孢杆菌 S1039 发酵培养基进行优化,能够明显提升发酵液中类细菌素的抑菌性能,这对后续该菌种工业化生产抗菌代谢物具有重要的理论参考价值.

参考文献

[1] 陈天游,董思国,袁佩娜,等. 1 株枯草芽孢杆菌体外拮抗 6 种肠道致病菌的研究[J]. 中国微生态学杂志, 2005, 17 (1):10-12.

[2] Radłowski M, Bartkowiak S, Winiarczyk K, et al. Differential influence of bacitracin on plant proteolytic enzyme activities[J]. Biochimica Et Biophysica Acta General Subjects, 2005, 1722(1):1-5.

[3] Ming L J, Epperson J D. Metal binding and structure activity relationship of the metallo antibiotic peptide bacitracin [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002, 91(1): 46-58.

[4] 邢维玲,周希贵,王贺祥,等. 多粘菌素 E 高产菌株的选育 [J]. 中国抗生素杂志, 2002, 27(6): 326-327.

[5] Czajgucki Z, Andruszkiewicz R, Kamysz W. Structure activity relationship studies on the antimicrobial activity of novel edeine A and D analogues[J]. Journal of Peptide Science An Official Publication of the European Peptide Society, 2006, 12(10): 653-659.

[6] Hotchkiss R D. The chemical nature of gramicidin and tyrocidine[J]. Journal of Biological Chemistry, 1941, 141 (4):171-185.

[7] Hotchkiss R D, Dubos R J. Chemical properties of bactericidal substances isolated from cultures of a soil Bacillus [J]. Journal of Biological Chemistry, 1940, 132(2): 793-794.

[8] Hotchkiss R D. The isolation of bactericidal substances from cultures of Bacillus brevis[J]. Journal of Biological

Chemistry, 1941, 141(1):155-162.

[9] Mootz H D, Marahiel M A. The tyrocidine biosynthesis operon of Bacillus brevis; Complete nucleotide sequence and biochemical characterization of functional internal adenylation domains [J]. Journal of Bacteriology, 1997, 179 (21):6 843-6 850.

[10] Tamaki M, Takimoto M, Sofuku S, et al. Synthetic studies on graptisin[J]. Journal of Antibiotics, 1983, 36(6): 751-756.

[11] Sheng L I, Zhao Z A, Ming L I, et al. Purification and characterization of a novel chitinase from Bacillus brevis [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2011, 38(4): 557-563.

[12] Jianmei C, Bo L, Zheng C, et al. Identification of ethylparaben as the antimicrobial substance produced by Brevibacillus brevis FJAT-0809-GLX[J]. Microbiological Research, 2015, 172(3): 48-56.

[13] Murray T, Leighton F G, Seddon B. Inhibition of fungal spore germination by gramicidin S and its potential use as a biocontrol against fungal plant pathogens[J]. Letters in Applied Microbiology, 2010, 3(1): 5-7.

[14] Wafaa M Haggag. Isolation of bioactive antibiotic peptides from Bacillus brevis and Bacillus polymyxa against Botrytis grey mould in strawberry[J]. Archives of Phytopathology & Plant Protection, 2008, 41(7): 477-491.

[15] Bapat S, Shah A K. Biological control of fusarial wilt of pigeon pea by Bacillus brevis[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2000, 46(2):125-131.

[16] Tasini M T, Strozzi C. Biological control of fusarium oxysporum, f. sp. lycopersici, on tomato by brevivacillus brevis[J]. Journal of Phytopathology, 2010, 158(8): 470-478.

[17] Edwards S G, Seddon B. Mode of antagonism of brevivacillus brevis against botrytis cinerea in vitro[J]. Journal of Applied Microbiology, 2001, 91(4): 652-657.

[18] Sun C K, Park S, Dong G L. Purification and characterization of a novel chitinase from the entomopathogenic fungus, metarhizium anisopliae [J]. Journal of Invertebrate Pathology, 1999, 73(3): 276-281.

[19] 龚国利,王忠忠. 短短芽孢杆菌的鉴定及其抑菌物质的初步研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(4): 126-131.

[20] Guo Y, Yu Z, Xie J, et al. Identification of a new Bacillus licheniformis, strain producing a bacteriocin-like substance [J]. Journal of Microbiology, 2012, 50(3): 452-458.

[21] 石金舟,张 明,李 莱. 细菌素的应用及发酵条件的研究进展[J]. 湖北理工学院学报, 2006, 22(1): 46-48.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0058-05

2,3-二氟甲苯用作锂离子电池 防过充添加剂的研究

李志健¹, 史凤兰², 张 宏², 黄东海³, 余 乐³

(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 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 广州天赐高新材料股份有限公司, 广东 广州 510760)

摘 要:在锂离子电池电解液中添加 2,3-二氟甲苯(2,3-Difluorotoluene),研究了其作为有机电解液的防过充添加剂的电化学性能,并对锂离子电池进行了线性扫描伏安测试、恒流恒压充放电测试、电化学阻抗分析、扫描电镜分析等测试.结果表明,添加剂 2,3-二氟甲苯在高电压电池上过充至 4.85 V 时开始发生聚合反应,能有效限制充电电流;含有 2,3-二氟甲苯的电解液电池在高电压三元材料电池中的室温循环性能良好,在 1C 充放电循环 100 次后容量保持率为 67.5%.

关键词:锂离子电池;防过充添加剂;高电压;2,3-二氟甲苯

中图分类号:TM912.9 **文献标志码:**A

Study on 2,3-Difluorotoluene as overcharge protection additive of lithium-ion batteries

LI Zhi-jian¹, SHI Feng-lan², ZHANG Hong², HUANG Dong-hai³, YU Le³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510760, China)

Abstract: The electrochemical and safety performance of 2,3-Difluorotoluene used as an overcharge preventive was investigated in a lithium-ion battery. By means of linear scanning voltammetry, constant current charge/discharge test, electrochemical impedance analysis and SEM test, the results show that the polymerization of 2,3-Difluorotoluene occurred when the battery overcharged to 4.85 V. Polymerization product can effectively limit the charging current. The cell containing 2,3-Difluorotoluene has better cyclic performance at room temperature in a high voltage battery. The capacity retention rate is 67.5% after 100 cycles of 1C charging and discharging.

Key words: lithium-ion battery; overcharge preventive additive; high-voltage; 2,3-Difluorotoluene

* 收稿日期:2018-01-13

作者简介:李志健(1964—),男,陕西蓝田人,教授,博士生导师,研究方向:纸基材料、能源动力与环境工程

0 引言

锂离子电池广泛应用于各个领域^[1],其安全问题已经成为人们关注的重点. 由于三元材料在高电压下的安全性能较差^[2],故当锂离子电池过充时,电池的电压随着极化增大而迅速上升,引发正极活性物质结构的不可逆变化以及电解液氧化分解,进而产生大量气体、热量,致使电池存在燃烧、爆炸等安全隐患^[3].

在早期研究的安全添加剂中,甲苯作为防过充添加剂^[4],当电池充到 4.5 V 时,会发生聚合反应,降低了充电电流,达到了防过充的效果. 而在 4.3 V 高电压电池 50 次循环内,其容量迅速下降^[5]. 原因是由于在 4.3 V 高电压电池满电状态下,甲苯已开始分解,致使电池内阻增大,不适用于高电压电池. 为了解决这一问题,Taggougui M 等^[6]提出采用氟原子等吸电子基团取代苯环上的氢原子,可有效地提高芳香族化合物的氧化电位.

本文选用 2,3-二氟甲苯作为锂离子电池电解液的防过充添加剂,研究了其防过充效果以及对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 电池循环的影响.

1 实验部分

1.1 电解液的配制

在氮气手套箱中(H₂O<0.1 ppm、O₂<0.1 ppm),将 1 mol/L LiPF₆/EC+EMC(广州天赐公司产,99.99%)按质量比 1:3 混合,定义为 Control. Control 作为溶剂,甲苯(阿拉丁,99%)、2,3-二氟甲苯(阿拉丁,98%)作为添加剂. 配制 6%甲苯(阿拉丁,99%)、6%的 2,3-二氟甲苯(阿拉丁,98%)电解液,分别记为 6Toluene 和 6Di-Ftoluene,待其完全混合使用,具体配方见表 1 所示.

表 1 电解液添加剂的配方

| 电解液序号 | W(甲苯)/% | W(2,3-二氟甲苯)/% |
|--------------|---------|---------------|
| Control | 0 | 0 |
| 6Toluene | 6 | 0 |
| 6Di-Ftoluene | 0 | 6 |

1.2 实验方法与仪器

1.2.1 量子化学理论计算

在 Gaussian 软件中,采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP/6-311G++d 方法对添加剂甲苯、2,3-二氟甲苯进行几何构型的全优化^[7],确定最高占据轨道(HOMO)和最低占据轨道(LUMO)能量.

1.2.2 电化学性能测试

(1)线性扫描伏安法(LSV)测试:在 CHI604C 电化学工作站(上海辰华)上进行测试,CR2025 扣式电池,正极材料为 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料,扫描速为 0.02 mV/s,电压范围为 3~6 V.

(2)交流阻抗测试:在 Solartron1470E 电化学工作站(英国产)上对电池进行交流阻抗测试,频率为 10⁻²~10⁵ Hz,交流振幅为 10 mV.

(3)充放电性能测试:将编号 Control, 6Toluene 和 6Di-Ftoluene 的电解液注入注液量为 5.5 g、容量为 1 750 mAh 的高电压三元材料(LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂)电池(广州天赐公司产)中^[8]. 采用 CT-3008-5V3A- A1 型充放电测试柜(深圳产)对电池进行测试.

室温循环性能测试以容量 1C,电压 3~4.4 V 充放循环 100 圈;过充性能测试是电池在 4.4 V 满电状态下,1C 恒流充电 6.35 V.

1.2.3 表征

在手套箱中,用工具将充满电的电池拆开,取出隔膜. 将隔膜在 DMC 溶剂中冲洗,除去残留的电解液,真空干燥 2 h. 采用日本 Hitachi SU8010 高分辨冷场发射扫描电子显微镜及其能谱分析表征形貌、尺寸及元素组成.

2 结果与讨论

2.1 前线分子轨道能量计算

添加剂甲苯和 2,3-二氟甲苯的结构区别是:2,3-二氟甲苯的邻位和间位上各有一个强电负性取代基——氟原子,如图 1 所示.

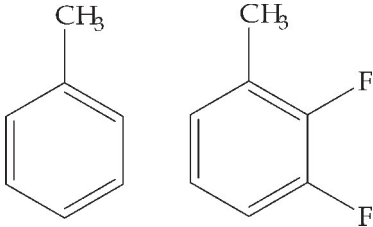


图 1 甲苯和 2,3-二氟甲苯的结构式

分子的 HOMO 能量越高,轨道中的电子越不稳定,越容易被氧化夺去;而分子的 LUMO 能量越低,则还原性越好^[9]. 在表 2 中,2,3-二氟甲苯的 HOMO 能量比甲苯的 HOMO 能量低,说明在甲苯上引入两个氟原子的 2,3-二氟甲苯,其抗氧化能力更强、更稳定.

表 2 前线分子轨道能量计算结果

| 添加剂 | HOMO/eV | LUMO/eV |
|----------|-----------|-----------|
| 甲苯 | -6.725 89 | -0.394 84 |
| 2,3-二氟甲苯 | -7.097 33 | -0.788 86 |

2.2 线性扫描伏安测试

图 2 为不同电解液在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}$ 扣式电池中的线性扫描伏安法 (LSV) 曲线. 由图 2 可知, Control 电解液除了在 4.7 V 左右出现少量电解液分解外, 仅在电压超过 5 V 时才开始剧烈分解反应. 而 6Toluene 和 6Di-Ftoluene 电解液的氧化反应分别是 4.5 V、4.85 V 开始出现, 表明添加剂 2,3-二氟甲苯的氧化稳定性更好, 其初始氧化电位比甲苯提高了 0.35 V, 验证了表 2 前线分子轨道能量的结果, 同时均符合氧化电位的理想区间 (高于电池的满电电压, 小于电解液氧化分解电压).

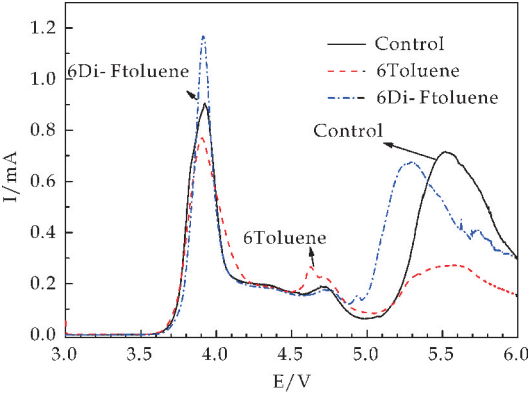


图 2 不同电解液在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}$ 扣式电池中的线性扫描曲线

2.3 过充实验

图 3 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}$ 扣式电池采用不同组分电解液的过充测试曲线. 由图 3 可知, 电池在 Control 电解液中迅速上升至 5 V. 而加入甲苯、2,3-二氟甲苯后则分别在电压为 4.5 V、4.85 V 时出现平台, 并在很长时间后达到 6.35 V.

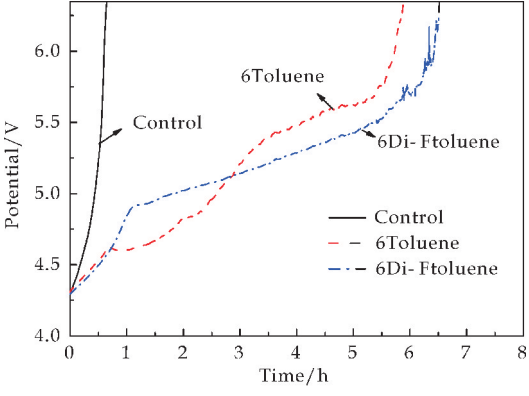


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}$ 扣式电池采用不同组分电解液的过充测试曲线

2.4 隔膜形貌及 EDS 分析

样品 a、b、c、d 依次为原始隔膜、Control 电

液的电池过充后的隔膜、6Toluene 电解液的电池过充后的隔膜、6Di-Ftoluene 电解液的电池过充后的隔膜. 图 4 为不同电解液中隔膜过充前后的扫描电镜图 (SEM). 与原始隔膜图 4(a) 相比^[10], 采用 Control 电解液的电池过充后的隔膜图 4(b) 无明显变化, 仅存在少量的电解液氧化分解产物, 而加入添加剂的电池过充后的隔膜图 4(c) 和图 4(d) 则表面变厚, 似乎覆盖一层膜, 推测其为添加剂聚合反应的不可逆产物^[11].

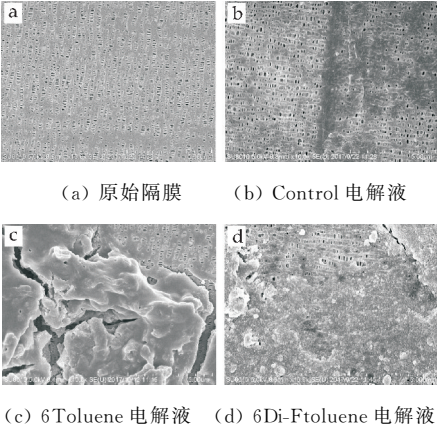


图 4 不同电解液中隔膜过充前后的扫描电镜图

表 3 为不同电解液中隔膜过充前后的能谱分析. 由表 3 可知, 隔膜的主要成分为 C、O、Mn, 过充后 Control、6Toluene 电解液电池中的隔膜表面则多出了 F 元素, 说明隔膜表面存在电解液的分解产物; 过充后 6Di-Ftoluene 电解液隔膜表面的 F 元素增多, 说明隔膜表面存在大量的 2,3-二氟甲苯聚合产物, 从而验证了图 4 扫描电镜结果.

表 3 不同电解液中隔膜过充前后的能谱 (EDS) 分析

| 样品 | 元素含量/% | | | | | | |
|----|--------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| | C | O | F | P | Mn | Co | Ni |
| a | 99.1 | 0.7 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| b | 90.4 | 5.1 | 4.1 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| c | 80.3 | 9.1 | 7.8 | 0.8 | 0.5 | 0.3 | 0.9 |
| d | 34.8 | 25.7 | 33.7 | 3.7 | 0.2 | 0.4 | 1.1 |

2.5 过充前后交流阻抗影响

图 5 为在不同电解液的电池过充前后的交流阻抗. 由图 5 可知, 电池过充前阻抗基本接近, 过充后阻抗与过充前相比明显增大, Control 电解液的电池过充后阻抗略有增大, 而 6Toluene 和 6Di-Ftoluene 电解液的电池过充后阻抗则变化很大. 含有添加剂的电池过充后阻抗明显增大的原因, 验证了图 4 结果. 添加剂的聚合反应的不可逆产物沉积在正极片表面, 引起电荷传递阻抗增大, 阻碍了离子迁移、电荷传递等, 从而使电池的整体阻抗变大^[12].

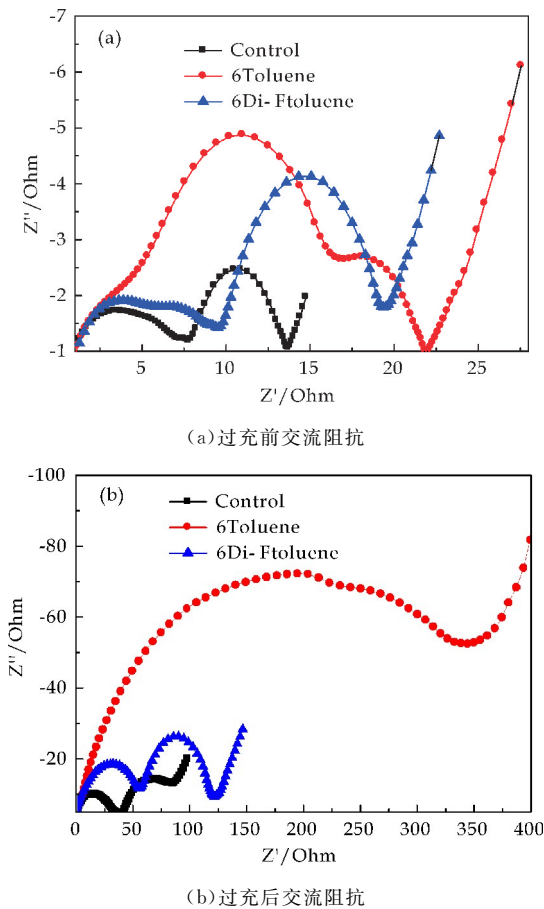


图 5 不同电解液电池过充前后的交流阻抗

2.6 电池循环性能

图 6 为不同电解液电池室温循环性能. 由图 6 可知,使用 Control 电解液的电池循环 100 圈后容量保持率为 69.8%,与之相比,加入 6Di-Ftoluene 电解液的电池循环 100 圈后容量保持率为 67.5%,与 Control 电解液的电池相比差异不大,而 6Toluene 电解液的电池在循环 10 圈后容量保持率急速下降. 这表明加入 2,3-二氟甲苯的电池优于加入甲苯添加剂的电池,含有甲苯电解液的电池呈现快速递减的趋势. 推测是因为甲苯在 4.4 V 下产生副反应,在正极形成聚合物,导致循环性能劣化.

2.7 循环前后交流阻抗的变化

图 7 为不同电解液电池循环前后的交流阻抗. 由图 7 可知,电池循环前阻抗基本接近,而循环后阻抗与循环前相比明显增大,其中,Control、6Di-Ftoluene 电解液的电池循环后的阻抗略有增大,而 6Toluene 电解液的电池循环后的阻抗变化很大. 推测含有甲苯添加剂的电池循环后阻抗明显增大的原因是:甲苯的氧化电位较低,在高电压 4.4 V 下发生副反应,分解产生高阻抗特性的聚合物,使

得电池性能劣化,验证了图 6 的推测. 结合图 6、图 7 可知,添加剂 2,3-二氟甲苯与甲苯相比,其氧化电位高,且在 4.4 V 电压下对电池的负面影响小.

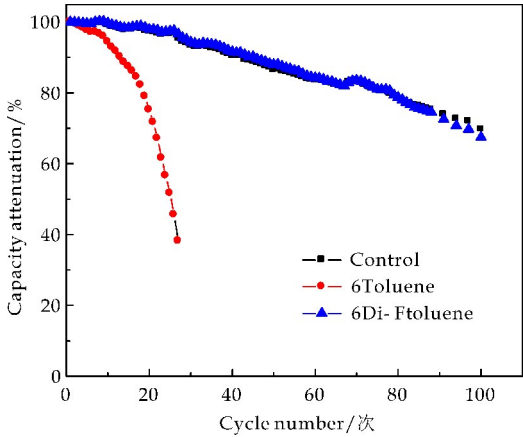


图 6 不同电解液电池的室温循环性能

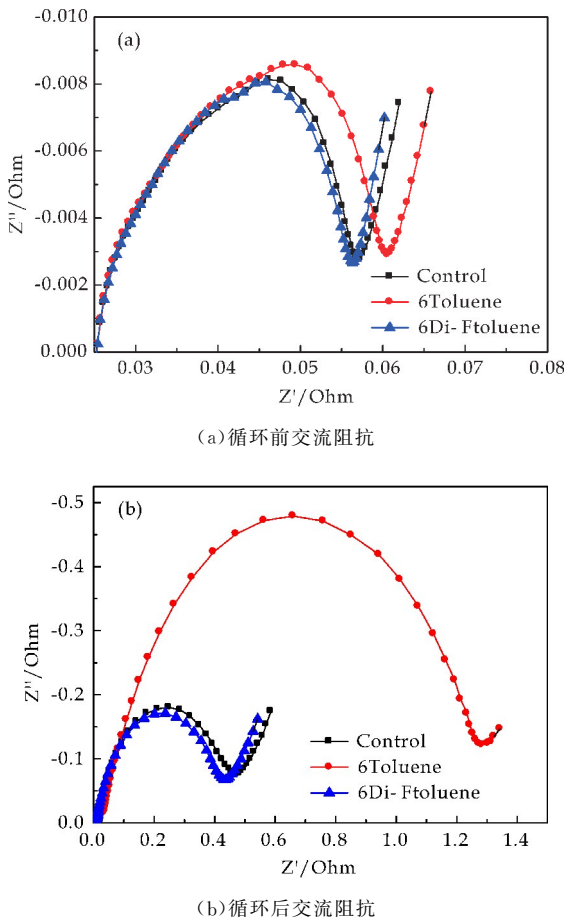


图 7 不同电解液电池循环前后的交流阻抗

3 结论

综上所述,在甲苯上引入具有较强电负性氟原子的 2,3-二氟甲苯,与甲苯相比,降低了 HOMO 和 LUMO 能量,从而使初始氧化电位提高了 0.35 V;含有 2,3-二氟甲苯的电解液在高电压三元正极材料锂离子电池中,过充至 4.85 V 时发生电聚合

反应,形成了高阻抗特性的含氟聚合物膜,有效限制了充电电流,达到防过充效果;同时,2,3-二氟甲苯在 4.4 V 高电压三元材料电池中的室温循环良好。

参考文献

[1] 戴永年,杨 斌,姚耀春,等. 锂离子电池的发展状况[J]. 电池,2005,35(3):193-195.
[2] 沈恒冠,戚洪亮,余圣贤,等. 单晶高电压三元的制备及性能研究[J]. 电源技术,2016,40(7):1 356-1 358.
[3] Arora P, White R E, Doyle M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries[J]. Chem Inform,1998,145(10):3 647-3 667.
[4] 崔 明,许汉良,黄赛先,等. 一种锰酸锂为正极材料的锂离子电池用电解液[P]. 中国专利:CN101504992,2009-08-12.
[5] Feng X M, Ai X P, Yang H X. Possible use of methylbenzenes as electrolyte additives for improving the overcharge tolerances of Li-ion batteries[J]. Journal of Ap-

plied Electrochemistry,2004,34(12):1 199-1 203.
[6] Taggougui M, Carré B, Willmann P, et al. 2,5-Difluoro-1,4-dimethoxybenzene for overcharge protection of secondary lithium batteries[J]. Journal of Power Sources,2007,174(2):1 069-1 073.
[7] Pople J A. Gaussian 03, revision C. 02[J]. Journal of the Royal Asiatic Society of Great Britain & Ireland,2004(1):91.
[8] 凌国维,唐致远,薛建军. 软包装锂离子电池的研制[C]//化学与物理电源学术年会. 广东惠州:中国电子学会,2002:105-106.
[9] 谢晓华,陈立宝,高 阳,等. 锂离子电池电解液功能组分的设计[J]. 电池,2006,36(6):435-437.
[10] 李素丽. 电势敏感隔膜的制备及其在锂离子电池中的应用[D]. 武汉:武汉大学,2011.
[11] 叶佳娜. 锂电电子电池过充电和过放电条件下热失控(失效)特性及机制研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2017.
[12] 黄东海,刘 蕊,范伟贞,等. 2,4-二氟联苯用作高电压锂离子电池防过充剂[J]. 电池,2017,47(4):223-225.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 14 页)

在单因素实验结果基础上,采用响应面分析法,对阳离子聚丙烯酰胺 P(DAC-AM)絮凝剂的制备条件进行了优化,各因素对油田模拟废水浊度去除率的影响大小为:引发剂用量>摩尔比>反应温度>反应时间。经过优化后的最佳条件为: $n(\text{DAC}):n(\text{AM})$ 为 2.11:1、反应温度 59.8℃、反应时间 7 h、引发剂用量 0.022 mol/L,在此条件下,絮凝剂对油田模拟废水浊度去除率为 91.4%。

参考文献

[1] 郑立稳,张 闻,孔 学,等. 废弃钻井液处理技术研究[J]. 油气田环境保护,2017,27(2):11-13,60.
[2] 单凤君. 城市污水污泥脱水的最新研究进展[J]. 工业水处理,2017,37(2):7-11,17.
[3] D. Earnhart. Water pollution from industrial sources[J]. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences,2013,3(2):114-120.
[4] 李凤娟,宿 辉,李小龙. 油田含油废水处理技术研究[J]. 石油化工安全环保技术,2017,33(2):46-48,15.
[5] 余先巍,付聪丽,顾爱群,等. 阳离子聚丙烯酰胺合成工艺条件及絮凝性能的研究[J]. 化学研究与应用,2017,29(3):319-324.
[6] 林福华,刘功飞. 一种基于聚丙烯酰胺阳离子复合絮凝剂的制备研究[J]. 日用化学工业,2017,47(5):267-271.
[7] 刘 娟,武耀锋,张晓慷. 水分散型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的絮凝性能及其机理[J]. 环境工程学报,2015,9(1):

119-124.
[8] Zhang Y, Miao Z, Zou J. A new cation-modified Al-polyacrylamide flocculant for solid-liquid separation in waste drilling fluid[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,132(11):41 641-41 649.
[9] 王永军,吕学良,郭海军. 疏水改性阳离子高分子絮凝剂的合成及其絮凝性能[J]. 工业水处理,2017,37(3):85-88.
[10] Tripathy T, Karmakar N C, Singh R P. Development of novel polymeric flocculant based on grafted sodium alginate for the treatment of coal mine wastewater[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,82(2):375-382.
[11] Qing Wang, Zhi ming Yang. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China[J]. Environmental Pollution,2016,218(11):358-365.
[12] Guo Jun yuan, Neng zi L, Zhao Jing. Enhanced dewatering of sludge with the composite of bioflocculant MBF-GA1 and P(AM-DMC) as a conditioner[J]. Appl. Microbiol. Biotechnol,2015,99(7):2 989-2 998.
[13] Zhijun Li, Xiaolin Pu, Huaizhi Tao, et al. Synthesis and properties of acrylamide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium styrene sulfonate N-vinyl pyrrolidone quadripolymer and its reduction of drilling fluid filtration at high temperature and high salinity[J]. Journal of Polymer Engineering,2014,34(2):125-131.
[14] 马江雅,施 军,杨志程,等. 响应面法优化 PAC 与 CPAM 复配处理模拟废水[J]. 过程工程学报,2017,17(1):130-137.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0063-05

PBS 基共聚酯 P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA)的降解差异性研究

张 敏^{1,2}, 马晓宁¹, 李成涛², 赵 冬¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过熔融缩聚法合成了 PBS 基共聚酯,即聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸戊二醇酯)(PBS-co-PeD)和聚(丁二酸丁二醇-co-戊二酸丁二醇酯)(PBS-co-GA). 其热性能,结晶性能采用热重分析仪(TGA),示差扫描量热仪(DSC)和广角 X 射线衍射光谱仪(WAXD)测试. 以南极假丝酵母脂肪酶 B(*Candida antarctica* lipase B,CALB)为酶催化剂,在水相体系中研究了(PBS-co-PeD)和(PBS-co-GA)的降解差异性. 研究结果表明,两种共聚酯的热稳定性优良,热分解温度均在 300 ℃ 以上,但结晶度和玻璃化转变温度(T_g)均下降,24 h 后(PBS-co-30PeD)和(PBS-co-30GA)均可达到完全降解,5 d 后(PBS-co-20PeD)和(PBS-co-20GA)的质量损失率分别为 85%和 93%,表明(PBS-co-GA)的降解性能优于(PBS-co-PeD).

关键词:聚丁二酸丁二醇酯; 南极假丝酵母脂肪酶 B; 酶降解; 降解差异性

中图分类号:O631 **文献标志码:**A

Study on the degradation differences of PBS-based copolymers P(BS-co-PeD) and P(BS-co-GA)

ZHANG Min^{1,2}, MA Xiao-ning¹, LI Cheng-tao², ZHAO Dong¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Enviromental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China))

Abstract:A novel series of PBS-based copolyester was successfully synthesized by melt polycondensation,that is, poly (butylene succinate-co-pentanediol succinate) P(BS-co-PeD) and poly (butylene succinate-co-butylene glutaric acid) (PBS-co-GA). The thermal properties and crystallinity were analyzed by thermogravimetric analyzer (TGA),differential scanning calorimetry (DSC) and wide angle X-ray diffraction (WAXD). In the aqueous system,Candida antarctica lipase B was used as the enzyme catalyst to study the different degradability of P (BS-co-PeD) and (PBS-co-GA). The results show that both copolyesters have excellent thermal stability,the decomposition temperature are above 300 ℃ ,however the crystallinity and

* 收稿日期:2017-10-23

基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20126125110001); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ09-08)

作者简介:张 敏(1958—),女,甘肃兰州人,教授,博士生导师,研究方向:可生物降解高分子材料的合成和降解机理

the glass transition temperature (T_g) decrease, meanwhile, (PBS-*co*-30PeD) and (PBS-*co*-30GA) can achieve complete degradation after 24 h, the mass loss rates of (PBS-*co*-20PeD) and (PBS-*co*-20GA) are 85% and 93% respectively in 5 days, illustrating that (PBS-*co*-GA) has better degradation than (PBS-*co*-PeD).

Key words: poly (butylene succinate); *Candida antarctica* lipase B; enzyme degradation; degradation difference

0 引言

由于传统塑料在自然界中不能降解,带来了日益严重的环境问题,因此开发新型可生物降解材料势在必行^[1,2]. 在众多的脂肪族聚酯材料中,由丁二酸和丁二醇缩合聚合的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)具有良好的成型加工性,力学性能和生物相容性^[3-5],被广泛应用于农用地膜、包装塑料,医用材料等^[6-9]. 但是,由于 PBS 具有较高的结晶性因而生物降解速度缓慢,因此共聚物的改性从而提高其降解性能已经成为目前的研究热点^[10-12]. 脂肪族聚酯的酶降解受几个因素影响,如聚酯的化学结构,亲水-疏水平衡,固态形态,结晶度等^[13,14].

本研究分别通过在 PBS 分子主链结构引入二元醇和二元酸,采用南极假丝酵母脂肪酶 B(*Candida antarctica* lipase B)^[15,16]降解 PBS 基共聚物,研究共聚物的热性能、结晶性对降解性能的影响,为脂肪族共聚酯材料的应用提供理论指导和基础数据.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1) 主要试剂:丁二酸(SA)、1,4-丁二醇(BDO),均购于国药集团化学试剂有限公司;戊二醇(PeD)、戊二酸(GA),均购于 Alfa Aesar 化学试剂有限公司;钛酸四丁酯(TBT),购于天津天力化学试剂有限公司;南极假丝酵母脂肪酶 B(CALB),酶活力为 10 000 PLU/g,购置于 Novozymes (中国)投资有限公司.

(2) 主要仪器:核磁共振波谱仪(NMR),AD-VANCE III 400MHz,德国 Bruker 公司;X 射线衍射仪,AD/Max-3c 型,日本理学株式会社;差示扫描量热仪,Q2000 型,美国 TA 公司;热重分析仪,Q500 型,美国 TA 公司;开放式塑炼机,SK-160 型,上海齐才液压机械机械厂机械有限公司;水浴恒温振荡器,SHZ-C 型,上海浦东光学仪器厂.

1.2 实验过程

1.2.1 PBS 共聚物的合成

通过熔融缩聚法自主合成共聚酯聚丁二酸丁二醇酯(PBS);聚(丁二酸丁二醇-*co*-丁二酸戊二醇酯) [P(BS-*co*-PeD)];聚(丁二酸丁二醇-*co*-戊二酸丁二醇酯) [P(BS-*co*-GA)]. 在 100 mL 三口烧瓶中按照酸醇物质的量之比为 1.0 : 1.1 投入二元酸和二元醇,其中第三单体 PeD 和 GA 的摩尔分数分别为 0%、10%、20%、30%,在 N_2 氛围下升温至 170 $^{\circ}C$ 进行脱水反应,至理论值;随后,升温至 220 $^{\circ}C$,抽真空,在真空条件下反应,体系粘度达到要求后,停止反应. 将反应物用氯仿溶解,在甲醇溶液中进行纯化可得共聚酯产物,提纯后的产物在真空干燥箱中彻底干燥用以后续研究.

1.2.2 降解实验

将共聚酯于开放式塑炼机熔融炼制成薄膜,将共聚酯薄膜裁剪成 $10 \times 25 \times 0.03$ mm 的规则矩形,置于 KH_2PO_4 - K_2HPO_4 ($pH=7.2 \pm 0.01$, 0.1 mol/L) 缓冲液中,在 45 $^{\circ}C$ 的恒温水浴摇床中进行 CALB 降解,周期 5 d,每组设置不含脂肪酶的空白对照组 1 个,平行实验 3 个,以 24 h 为时间间隔进行取样,样品用蒸馏水清洗降解样并在真空条件下干燥至恒重,其质量损失率计算如公式(1)所示:

$$W_{\text{loss}} = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: W_{loss} 为质量损失率, W_0 为薄膜酶降解前的质量, W_t 为降解时间为 t 的薄膜质量.

1.2.3 分析与测试

TGA 测试:升温速率为 10 $^{\circ}C/min$,温度范围 25 $^{\circ}C \sim 500$ $^{\circ}C$, N_2 作为保护气;DSC 测试: N_2 氛围下,以 10 $^{\circ}C/min$ 从室温加热至 150 $^{\circ}C$ 以消除热历史,随后以 5 $^{\circ}C/min$ 降温至 60 $^{\circ}C$,再以 10 $^{\circ}C/min$ 加热至 150 $^{\circ}C$;WAXD 测试:扫描速度为 6 $^{\circ}/min$,步长 0.02 $^{\circ}$,扫描范围 5 $^{\circ} \sim 40$ $^{\circ}$,电压 40 kV,电流 30 mA,入射 X 射线的波长 0.154 nm.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的合成与表征

通过熔融缩聚法合成不同结构的共聚物,图 1 为共聚物 PBS,P(BS-co-PeD),P(BS-co-GA)的¹H NMR 谱图.图 1(a)中有 3 组质子峰,δ 4.12 和 δ 1.71 为 BDO 链段亚甲基上的 H,δ 2.1 为 SA 链段亚甲基的 H,如图 1(b)所示,除 SA 和 BDO 链段上亚甲基上 H 的化学位移外,还有 PeD 的 k,l,m 处亚甲基的氢,同样在图 1(c)中,出现 GA 链段上 g,h,i 处亚甲基的峰.通过核磁谱图可以证明所合成的共聚物为预期产物.

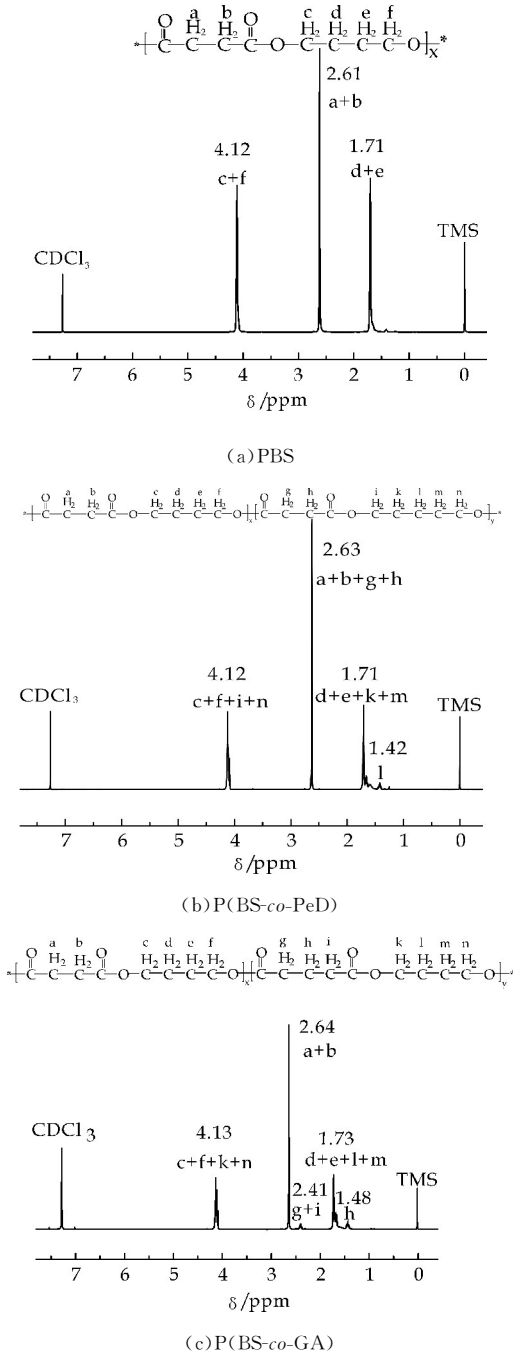
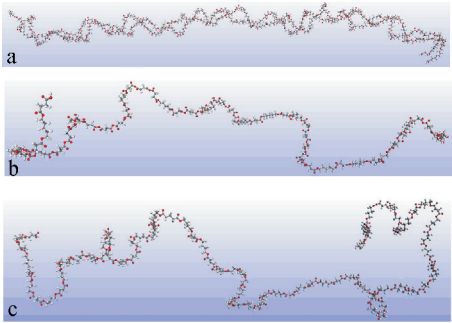


图 1 PBS 基无规共聚物的核磁共振氢谱图

同时,采用分子模拟方法模拟了 PBS 及其共聚物的空间结构如图 2 所示.图 2(a)为 PBS 的空间螺旋结构,2(b)为共聚物 PBS-co-20PeD 的空间结构图,2(c)为共聚物 PBS-co-20GA 的空间结构图.从图中可以看出,未经改性的 PBS,其分子链在空间的排布较为规整,并且呈现出高度螺旋状;经 PeD 和 GA 单体改性共聚物主链结构呈现不规则性,链段的卷曲缠绕更加无规柔顺,链段运动性较高.



(a)PBS (b)PBS-co-20PeD (c)PBS-co-20GA
图 2 三种共聚物的空间结构模型

2.2 共聚物的结晶性能

共聚物的结晶性能影响其降解性能.图 3 为共聚物 P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA)的 X 射线衍射谱图. PBS 为单斜晶系,从图 3 可以看出,加入 PeD 和 GA 的共聚物,共聚物的特征衍射晶面(020)(110)均出现,说明共聚物的晶体构型并未发生改变,同时其结晶衍射峰对应的 2θ 略向小角度偏移,说明晶面间距变大,同时从图中可以明显看出结晶峰衍射强度下降,说明第三组分的引入改变了共聚物的结晶性能,由 Jade6 软件对 X 射线衍射峰强度 2θ 在 19.6 °~19.8 °和 22.5 °~22.8 °处的特征峰进行计算,得到聚合物的结晶度如表 1 所示.

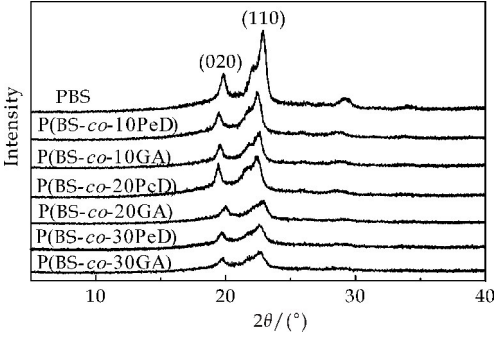


图 3 PBS 基共聚物的 WAXD 图谱

P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA)共聚物的结晶度较 PBS 有明显的下降,随着 PeD 和 GA 含量的增加,共聚物的结晶度呈现下降趋势,同时由 Jade

分析共聚物的半峰可知,共聚物的半峰宽值变小,即晶粒尺寸变大,分子链折叠堆砌不紧密,晶格缺陷明显.对比 P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA)可知, P(BS-co-GA)的结晶度均略低于 (BS-co-PeD). 这

可能是因为 P(BS-co-GA)分子链无规性更高,分子运动性较高,在接下来的 DSC 分析中会加以证明.

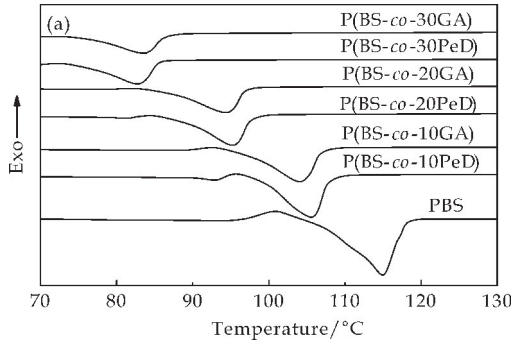
表 1 PBS 基共聚物的热性能参数

| Samples | $T_{d-5\%}$ /℃ | T_{max} /℃ | T_g /℃ | T_c /℃ | ΔH_c /(J/g) | T_m /℃ | ΔH_m /(J/g) | X_{c-DSC} /% | X_{c-XRD} /% |
|----------------|-------------------|-----------------|----------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| PBS | 324.20 | 393.87 | -31.8 | 83.26 | 65.55 | 108.68 | 58.64 | 53.06 | 54.60 |
| P(BS-co-10PeD) | 323.03 | 390.06 | -33.04 | 73.25 | 56.88 | 98.52 | 48.49 | 43.89 | 40.93 |
| P(BS-co-20PeD) | 327.34 | 391.70 | -36.66 | 63.12 | 44.06 | 88.67 | 34.46 | 31.19 | 30.56 |
| P(BS-co-30PeD) | 308.63 | 388.94 | -40.18 | 48.74 | 41.61 | 75.37 | 31.23 | 28.26 | 23.40 |
| P(BS-co-10GA) | 325.54 | 396.23 | -37.87 | 71.84 | 49.97 | 96.96 | 40.35 | 36.52 | 34.13 |
| P(BS-co-20GA) | 329.45 | 403.12 | -40.21 | 61.41 | 39.6 | 86.58 | 32.08 | 29.03 | 28.07 |
| P(BS-co-30GA) | 318.06 | 402.13 | -39.8 | 52.81 | 34.83 | 75.86 | 27.96 | 25.30 | 27.80 |

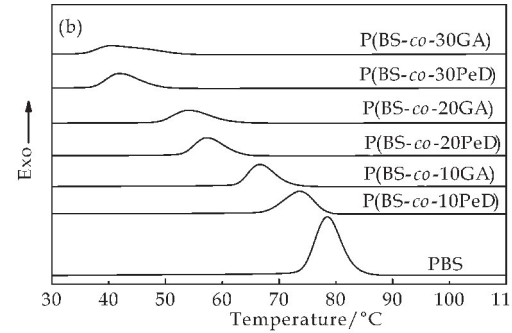
2.3 共聚物的热性能

为了进一步说明 PBS 及其共聚物的结晶和热性能,测试了 PBS 基共聚物的熔融结晶和再加热过程的 DSC 曲线,如图 4 所示,相关参数列于表 1. 从图 4 可以看出,加入 PeD 和 GA 后,与纯 PBS 相比较,共聚物的玻璃化转变温度(T_g)均呈现下降趋势,同时共聚物的结晶温度(T_c),熔融温度(T_m)也大大降低,并且随着 PeD 和 GA 组分含量的增加,下降幅度增大.

第三组分的引入,打破了 PBS 规整的双螺旋主链结构,链段柔顺性的增加使得其难以规整有序的排列,导致结晶困难,降低了共聚物的结晶度, T_m 和 T_c 也因此降低,同时分子链可运动性提高,降低了链段冻结时的温度,因此 T_g 降低. 对比 P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA),可以看出,后者的 T_g 比前者低,表明 P(BS-co-GA)分子链的柔顺性比 P(BS-co-PeD)好. 同时对共聚物的热稳定性能进行了测试,图 5 为 PBS 及其共聚物的 TGA 曲线图,结合表 1 数据可知,共聚物 P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA)的初始分解温度均在 300℃ 之上,表明两种共聚物均有良好的热稳定性,与 PBS 相比, $T_{d-5\%}$ 总体呈现稍下降趋势,因为在 PBS 主链引入亚甲基,会降低分子间相互作用力,从而使材料的热稳定性下降.



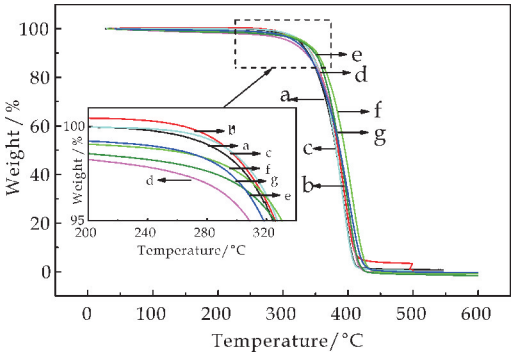
(a) 熔融, 10℃/min



(b) 冷却, 5℃/min

图 4 三种共聚酯的 DSC 曲线图

根据公式 $X_{c-DSC} = (\Delta H_m / \Delta H_{m0}) \times 100\%$, ($\Delta H_{m0} = 110.5 \text{ J/g}$) 可以计算 PBS 及其共聚物的结晶度,与前文所述由 XRD 获得的结晶度对比,相差不大.正如前文模拟的共聚物空间结构,由于



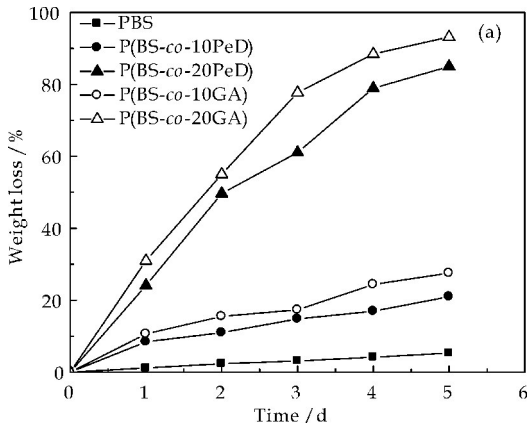
a: PBS; b: PBS-co-10PeD; c: PBS-co-20PeD; d: PBS-co-30PeD; e: PBS-co-10GA; f: PBS-co-20GA; g: PBS-co-30GA

图 5 PBS 基共聚酯的 TGA 曲线图

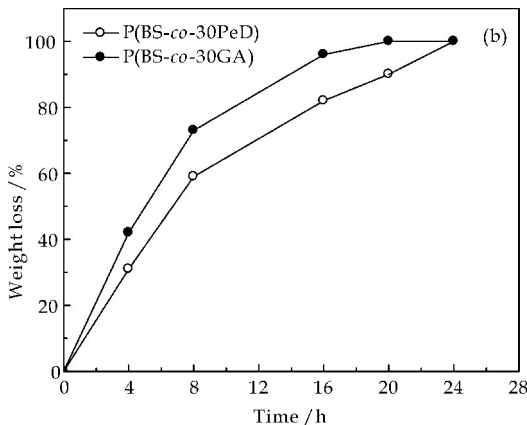
2.4 共聚物的降解性能

共聚物的降解率因其结构而异,水相体系中,不同组分的共聚物在 CALB 酶催化降解的质量损失率如图 6 所示. 从图 6(a) 可以看出,经过五天的酶降解,两种 PBS 基共聚物的质量损失率远高于纯 PBS. 由于 P(BS-co-30PeD)和 P(BS-co-30GA)

在一天内降解率均达到 100%，所以对其进行了 24 h 的降解，取样间隔为 4 h，如图 6(b)所示，P(BS-co-30GA)的质量损失率低于 P(BS-co-30PeD)。综上，随着第三组分单体添加量的增加，共聚物的质量损失率随之增加，添加量为 30%时，两种共聚物均可实现完全降解，添加量为 20%时，降解五天后，共聚物(BS-co-20PeD)的质量损失率为 85%，P(BS-co-20GA)的质量损失率高达 93%，添加量为 10%时，降解五天后，共聚物 P(BS-co-10PeD)的质量损失率为 21%，P(BS-co-10GA)的质量损失率为 27%。共聚物降解速率大幅提高主要是因为引入第三组分单体时，主链分子结构发生改变，打破了 PBS 规整的双螺旋结构，在空间结构上呈现出分子链不规整的现象，从而使得共聚物的结晶度下降，非晶态部分的增加有利于被酶进攻，从而实现快速降解。对比两种共聚物的降解性能，P(BS-co-GA)优于 P(BS-co-PeD)。共聚物热分析和结晶性能分析已经指出，P(BS-co-GA)的结晶度均低于 P(BS-co-PeD)，且前者 T_g 也低于后者，非晶相是被酶侵蚀的第一个区域，结晶度低， T_g 越低，流动相越多，侵蚀过程越容易，越有利于酶的降解。



(a) 单体摩尔比为 10%，20% 的 PBS 基共聚物



(b) 单体摩尔比为 30% 的 PBS 基共聚物

图 6 不同单体比例 PBS 基共聚物的质量损失率

酶对聚酯的降解是一个亲核加成反应。对比两种共聚物的主链结构，酸段亚甲基的引入可以分散羰基碳上的电荷，使得羰基碳的正电性提高，有利于 CALB 对羰基碳正离子的进攻，确保亲核加成反应的有效进行。而醇段亚甲基的引入并不能起到分配羰基碳上电荷的作用，因此无法促进酶促反应。

3 结论

(1)以第三组分为 PeD 和 GA 改性的 PBS 基无规共聚物 P(BS-co-PeD)和 P(BS-co-GA)，均具有良好的热稳定性，随着 PeD 和 GA 含量的增大，两种共聚物的晶体构型未发生变化，但结晶度降低， T_g 降低，质量损失率大幅提高，与对 P(BS-co-PeD)比较，P(BS-co-GA)分子链更加柔顺，因此降解性能比 P(BS-co-PeD)好。

(2)酸段亚甲基的引入，起到分配羰基碳电荷的效应，促进催化反应的进行，醇段亚甲基的引入无此效应，因此 P(BS-co-PeD)降解速率小于 P(BS-co-GA)。

参考文献

[1] Marc A Hillmyer, Willian B Tolman. Aliphatic polyester block polymers: Renewable, degradable, and sustainable [J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(8): 2 390-2 396.

[2] 徐亚鹏,李继航,陈明清,等.可生物降解聚酯 P(DHCA-co-LA)的合成与表征[J]. 高分子学报, 2010(3): 300-307.

[3] 张 敏,张 驰,盛思丽,等.氮化硼改性两种脂肪族聚酯复合材料耐热性差异[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(2): 69-73.

[4] Huaiyu Wang, Ming Xu, Zhangwei Wu, et al. Biodegradable poly(butylene succinate) modified by gas plasmas and their in vitro functions as bone implants[J]. Applied materials & interfaces, 2012, 8(4): 4 380-4 386.

[5] 何小全, 赵彩霞, 邹国享, 等. 聚(丁二酸丁二醇-co-二聚酸丁二醇)酯的合成及等温结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(6): 6-11.

[6] Leura Genovese, Nadia Lotti, Massimo Gazzano, et al. Novel biodegradable aliphatic copolyesters based on poly(butylene succinate) containing thioether-linkages for sustainable food packaging applications[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 13(2): 191-201.

[7] 宋 洁, 延小雨, 张 敏, 等. 五倍子/PBS 复合材料的性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 65-70.

(下转第 92 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0068-06

聚醚和丙烯酸酯共改性有机硅的制备 及在原油破乳中的应用性能

黄良仙, 赵雪雪, 马 展, 霍文生

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 甲苯为溶剂, 氯铂酸作催化剂, 侧链型含氢硅油(PHMS)和烯丙基聚醚(FAE)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)经硅氢化加成反应制得一种聚醚和丙烯酸酯共改性有机硅(PEAMS). 用单因素实验法探讨了反应条件如物料配比、反应温度和反应时间等因素对反应产物破乳性能的影响, 确定了最佳反应条件, PEAMS 的结构用红外光谱(IR)进行了表征, 并考察了其对原油的破乳性能. 结果表明: PEAMS 适宜合成反应条件为 $m(\text{PHMS}) : m(\text{FAE}) : m(\text{MMA}) = 1 : 0.675 : 0.035$ 、反应温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 5 h . 谱图分析证实合成了预期的产物. 在 PHMS 链段相同时, 随着接枝聚醚 FAE 用量的增加、MMA 用量的减小, PEAMS 的脱水率呈先增大后减小的趋势. 在破乳温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、破乳时间 60 min 、加剂量 100 mg/L 的条件下, PEAMS 对模拟原油乳状液的脱水率达 92% , 油水两相分离且界面清晰.

关键词: 改性硅油; 破乳剂; 含氢硅油; 烯丙基聚醚; 甲基丙烯酸甲酯; 脱水率

中图分类号: TE357.46; O627.41 **文献标志码:** A

Synthesis of polyether and acrylate modified silicone and its application in crude oil demulsification

HUANG Liang-xian, ZHAO Xue-xue, MA Zhan, HUO Wen-sheng

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

Abstract: The polyether and acrylate modified silicone (PEAMS) was prepared by hydrosilylation of side chain type hydrogen-containing silicone oil (PHMS) with allyl polyether (FAE) and methyl methacrylate (MMA) in the chloroplatinic acid as catalyst and toluene as the solvent. The reaction conditions such as the ratio of the reaction materials, reaction temperature and reaction time were investigated by using the single factor test. The optimum reaction conditions were determined. The structure of PEAMS was characterized by infrared spectroscopy (IR) and its the demulsification performance of crude oil was investigated. Experimental results were showed that the optimum reaction conditions are as follows that $m(\text{PHMS}) : m(\text{FAE}) : m(\text{MMA}) = 1 : 0.675 : 0.035$, reaction temperature is $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction time is 5

* 收稿日期: 2017-09-20
基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JQ2031)
作者简介: 黄良仙 (1963—), 女, 山西夏县人, 教授, 研究方向: 有机硅材料应用

h. And spectra analysis shows that the expected product is synthesized. When the PHMS segment is the same, the dehydration rate of PEAMS increased first and then decreased with the increase of the amount of the grafted polyether FAE and the decrease of the amount of MMA. The dehydration rate of PEAMS to simulated crude oil emulsion can reach for 92% under the demulsification temperature of 60 °C, demulsification time of 60 min and dosage of 100 mg/L. And the oil-water two-phase separation and interface is clear.

Key words: modified silicone; demulsifier; hydrogen-containing silicone oil; allyl polyether; methyl methacrylate; dehydration rate

0 引言

随着原油的不断开采,以及各种油田化学品的添加增产,从油井开采出来的原油成分越来越复杂,含水量大幅上升且水常以乳状液形式存在,这给原油开采、加工、输送和储存造成不利影响甚至产生危害^[1-4],同时,乳化油易引起金属管道腐蚀和结垢,造成管道使用寿命缩短,增加采油成本^[5],因此需对乳化原油进行破乳脱水^[1,6]。

破乳脱水常用方法^[7,8]有物理破乳、化学破乳(破乳剂)、生物破乳等,其中使用破乳剂是十分简便且有效的方法,应用广泛^[9,10]。油田常用传统破乳剂多为非离子型表面活性剂——线形嵌段聚醚^[11,12],一是其生产原料环氧乙烷、环氧丙烷等低沸点化合物的贮存和生产条件苛刻,二是原油乳状液的稳定性逐渐增强导致的破乳难度越来越大,使得线形嵌段聚醚的生产、应用已经不能适应原油脱水的需要,因此开发新型破剂就显得更为迫切^[3,11,12]。

聚醚有机硅类表面活性剂具有表面张力低、润湿性好、热稳定性和化学稳定性好、无毒等特点^[13-15],近来将其用于原油破乳的研究较为活跃^[15-19]。如王二蒙^[15]用甲基封端聚醚、低含氢硅油和丙烯酸壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯酯制得一种聚硅氧烷稠油破乳剂,对稠油乳状液进行破乳,发现其脱水率高、脱水速率快,但脱水后油水界面不是很整齐、脱出水水质泛黄;周立川等^[16]用聚乙氧基甲基聚二甲基硅氧烷(PEPDMS)和聚氧乙烯聚氧丙烯醚(AEO)合成了一种聚硅氧烷-聚氧乙烯原油破乳剂,对原油破乳研究发现,PEPDMS中的乙氧基被AEO取代的多少对原油破乳率有较大影响;王洪国等^[17]报道了一种用含氢硅油与丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MA)、丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)等合成的非聚醚类聚硅氧烷原油破乳剂,对原油的脱水率为90.65%;王海

花等^[6]提出用烯丙基聚醚(F6)、丙烯酸十二酯与含氢硅油合成一种高分子表面活性剂,再将其与其它表面活性剂(如S60)复配,获得一种原油破乳剂。冷翠婷等^[18]则在含氢聚硅氧烷分子链上引入亲水链段聚醚(Y-1)、烯丙基磺酸钠(COPS-1)制得磺酸盐有机硅聚醚破乳剂。虽然这些破乳剂针对特定的乳化油具有一定的效果,但不一定能满足所有油田采出液的破乳脱水要求。另据文献报道^[6,19],支链型破乳剂的破乳效果比线型破乳剂要好,支链化程度越高,破乳剂的润湿性和渗透性越好,破乳效果越明显。作者从参考文献[1-19]得知,通过适当调节有机聚硅氧烷中硅氧链节数,在聚硅氧烷主链上接枝不同的侧基等,可调节破乳剂分子的亲水亲油平衡值(HLB值),以便使破乳剂适应于不同的原油。

本文从以上角度出发,采用侧链型含氢硅油(PHMS)和烯丙基聚醚(FAE)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)经硅氢加成反应制得一种具有线型多分支结构的聚醚和丙烯酸酯共改性有机硅(PEAMS)。用单因素实验法探讨了反应条件对反应产物破乳性能的影响,用红外光谱(IR)对PEAMS的分子结构进行了表征,并用瓶试法评价了破乳剂对原油乳状液的破乳效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

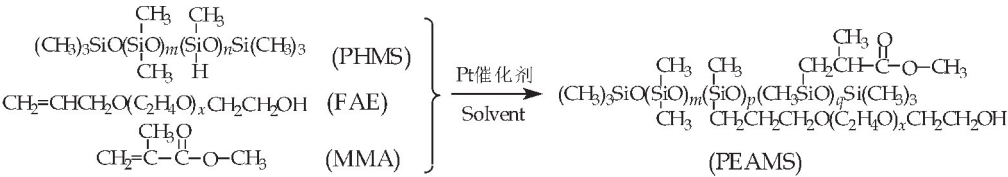
(1)主要试剂:侧链含氢硅油(PHMS,含Si—H质量分数为0.16%),工业品,张家港凯莱贸易有限公司;烯丙基聚氧乙烯醚(FAE), $M=500\text{ g/mol}$,天津市河东区红岩试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯、氯仿、丙酮、二甲苯、乙酸乙酯、石油醚、无水乙醇、异丙醇,均为分析纯,西安创元化工有限公司。

(2)主要仪器:德国Bruker公司的VECTOR-

22 型傅立叶红外光谱仪;上海中晨数字技术设备有限公司的 JK99C 型全自动张力仪;天津市泰斯特仪器有限公司的 DZ-2BC 真空干燥箱;巩义市予华仪器有限责任公司的 ZNWH-II 型电子控温仪.

1.2 聚醚和丙烯酸酯共改性有机硅的制备

在安装有温度计、搅拌器、回流冷凝管的干燥的 100 mL 三口烧瓶中,先加入一定量的 PHMS,再加入不同质量的 FAE、MMA,然后加入甲苯、催化剂(如表 1 所示).在不同温度恒温水浴加热,并搅拌,达设定温度时恒温反应一定时间,反应结束后减压蒸馏脱低沸物,冷却,得无色至浅黄色黏稠液体,即聚醚和丙烯酸酯共改性有机硅,记作



由表 2 可看出,相同条件下,脱水率是产物 PEAMS6 比 PEAMS1 的要高得多,这是因为 PEAMS6 中引入的是聚醚链,亲水基聚醚链节的存在,使原来完全亲油的 PHMS 变成了既带有亲油基团又带有亲水基团,让 PEAMS6 具有了表面活性剂的功能,能使油水界面张力降低,促使油中水的析出,导致脱水率较大;而 PEAMS1 脱水率很低,是因 PHMS 中接上了几乎不溶于水的 MMA,使 PEAMS1 分子几乎不具有表面活性剂的性能,其在原油乳状液中易溶于油相,不利于破乳剂在油水界面的分散,故脱水率很低。

就产物 PEAMS1~PEAMS6 来看,在聚硅氧烷链段相同时,随着聚醚 FAE 用量的增加、MMA 用量的减小,PEAMS 的脱水率呈先增大后减小的趋势。这是因为随着 FAE 和 MMA 相对用量的变化,PHMS 中接枝的亲油基团和亲水基团数量不同,六个产物 PEAMS1~PEAMS6 的 HLB 值就不同,导致界面性能不同。当 FAE 和 MMA 质量比在 12~20 时,PEAMS 的脱水率达最高,可能是此时的亲油性基团的亲油性和亲水性基团的亲水性导致 PEAMS 分子在油和水中的溶解性达到一定的平衡,PEAMS 可以存在并更好的吸附于油水界面上,使界面膜强度降低而易破裂,将包裹在膜内的乳化水释放了出来,从而增强了 PEAMS 破乳剂的破乳效果。当其质量比过小或过大时,PEAMS 中要么亲油基团过多,要么亲水基团过多,一方面会影响 PEAMS 分子的表面活性,另一方面使 PEAMS 在油和水中的溶解性能发生改变,影响 PEAMS 分子在油水界面的排列情况和吸附量,导致 PEAMS 脱水率较低。

另外,比较 PEAMS4、PEAMS7 和 PEAMS8 的脱水率,反应时间在 5 h 时,脱水率较高,这是由于反应时间过短,反应完全程度低,生成有效量的 PEAMS 产物相对较少。若时间过长,产物链段可能会断裂变成小分子物质,使产物 PEAMS 的表面活性下降,导致其脱水率较低;再比较 PEAMS4、PEAMS9 和 PEAMS10 的脱水率,反应温度在 85 ℃ 时脱水率较高,而反应温度过低或过高,脱水率也较低。原因在于低温反应速度慢,相同反应时间下,合成的 PEAMS 量少;高温长时间反应使分子结构发生改变所致。

就 PEAMS3 和 PEAMS4 而言,其脱出来的水相清洁度肉眼难于分辨,采用分光光度计测定脱出来的水相透光度来区别水相清洁度高低,如表 3 所示。

表 3 PEAMS3 和 PEAMS4 脱出水的透光度

| 波长/nm | 透光度/% | |
|-------|--------|--------|
| | PEAMS4 | PEAMS3 |
| 410 | 2.6 | 0.7 |
| 450 | 3.6 | 1.1 |
| 500 | 4.6 | 1.6 |
| 550 | 5.6 | 2.1 |
| 600 | 6.4 | 2.6 |
| 650 | 7.2 | 3.0 |
| 700 | 7.8 | 3.3 |

由表 3 可知,在可见光范围内,PEAMS4 比 PEAMS3 脱出来的水相透光度更高,即脱出来的水相清洁度高。再结合油水界面状况和挂壁情况,经综合分析,合成 PEAMS 的适宜条件是:反应温度 85 ℃、反应时间 5 h、 $m(\text{PHMS}) : m(\text{FAE}) : m(\text{MMA}) = 1 : 0.675 : 0.035$ 。

2.2 产物 PEAMS 的红外图谱表征

以 PEAMS4 为例,原料 PHMS 和 PEAMS 的红外光谱如图 2 所示。

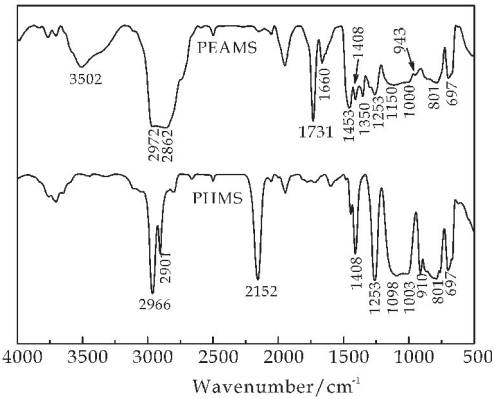


图 2 PHMS 和 PEAMS 的红外谱图

由图 2 可以看出,原料 PHMS 在 2 152 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 出现 Si—H 的特征吸收峰;而产物 PEAMS 在 Si—H 特征吸收峰处无吸收峰,但出现了 3 502 cm^{-1} 处 O—H 峰、1 000~1 150 cm^{-1} 处 C—O—C 峰、1 453 cm^{-1} 、1 350 cm^{-1} 和 943 cm^{-1} 处 $-\text{[C}_2\text{H}_4\text{O]}_x-$ 特征伸缩振动峰、1 731 cm^{-1} 处 C=O 峰、1 130 cm^{-1} 处酯中 C—O 峰。同时,与 PHMS 相比,PEAMS 中因接枝了 FAE 和 MMA,存在更多的一 CH_3 、— CH_2 —、— CH_2 —O— CH_2 —基团,使 PEAMS 在 2 972~2 862 cm^{-1} 、1 150~1 000 cm^{-1} 处出现宽而强的峰。1 660 cm^{-1} 峰可能是过量未反应的 FAE 或 MMA 中的 $\text{CH}_2=\text{CH}$ —伸缩振动峰。分析表明 PHMS 和 FAE 及 MMA 间确实发生了硅氢化加成反应,说明 PHMS 分子链上接枝上了 FAE 和 MMA,检测表明合成的目标分子 PEAMS 达到了预期的结构。

2.3 PEAMS 的溶解性能和表面张力

按照 1.3 节介绍方法测试 PEAMS 在不同溶

剂中的溶解性,试验结果显示,PEAMS 易溶于氯仿、丙酮、苯、二甲苯、乙酸乙酯、异丙醇和无水乙醇;难溶于石油醚和水。

用无水乙醇或丙酮将 PEAMS4 配成不同质量浓度溶液,按照 1.3 节介绍方法测试 PEAMS4 的表面张力,将表面张力与浓度做图,如图 3 所示。

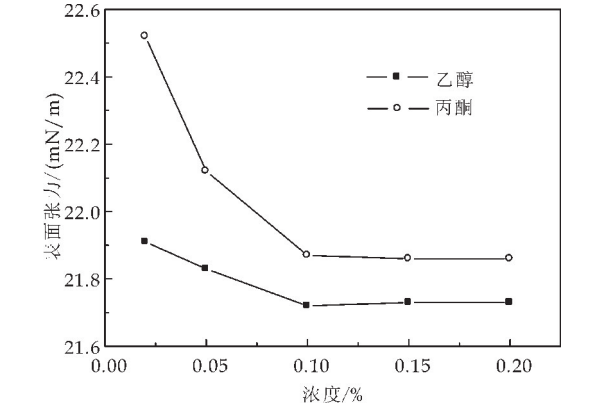


图 3 PEAMS4 破乳剂浓度与表面张力关系

由图 3 可知,PEAMS4 在无水乙醇或丙酮溶液中的临界胶束浓度均约为 0.1%,表面张力分别为 21.72 mN/m 和 21.87 mN/m,表明 PEAMS4 的表面活性良好,用其进行原油破乳操作时,能降低原油乳状液的油水界面张力,达到破乳效果。

2.4 破乳条件试验选择

破乳剂的破乳脱水效果随着破乳温度、破乳脱水时间、破乳剂用量等因素的不同而变化,现改变某因素,考察在其它破乳工艺相同条件时的破乳性能。

2.4.1 破乳剂用量对原油脱水率的影响

用无水乙醇将 PEAMS4 配制成质量浓度为 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.5%、2.0% 的 PEAMS4 破乳剂溶液待用。按 1.4 节介绍方法,在破乳时间 60 min、破乳温度 50℃ 时,7 个 100 mL 具塞量筒内各加入 50 g 原油乳状液,分别加入不同质量浓度的 PEAMS4 无水乙醇溶液 0.50 mL,探究原油乳状液中 PEAMS4 破乳剂用量对脱水率的影响,结果如表 4 所示。

| 表 4 破乳剂用量对原油脱水率的影响 | | | | |
|-------------------------------|----------------------|-----------|------|--------|
| $\omega(\text{PEAMS4})$ /% | PEAMS4 用 量/(mg/L) | 脱水率 /% | 界面状况 | 脱出水质 |
| 0.4 | 40 | 53 | 不齐 | 浅棕色较浑浊 |
| 0.6 | 60 | 72 | 不齐 | 浅棕色较浑浊 |
| 0.8 | 80 | 82 | 较齐 | 浅色较清澈 |
| 1.0 | 100 | 91 | 较齐 | 浅色清澈 |
| 1.2 | 120 | 87 | 较齐 | 浅色清澈 |
| 1.5 | 150 | 79 | 较齐 | 白色较混浊 |
| 2.0 | 200 | 70 | 较齐 | 乳白色较浑浊 |

由表 4 可以看出,随破乳剂浓度的增加,脱水率变化呈先增大后减小,PEAMS4 破乳剂加量 100

mg/L 时,原油脱水率达最大为 91%。此乃是由于在 PEAMS4 用量较低时,PEAMS4 分子以单分子形式吸附在油水界面,吸附量小,PEAMS4 破乳剂分子代替油水界面膜上存在的天然乳化剂就少,油膜强度下降不大,不易破乳,脱水率就低;随 PEAMS4 用量增加,吸附量增大,PEAMS4 破乳剂分子就不断代替油水界面膜上存在的天然乳化剂,使油膜强度下降,界面膜厚度变薄,原油破乳加速,促使分散的小水珠相互靠近并聚集和聚并,实现油水分离,脱水率也就逐渐增大;当 PEAMS4 破乳剂用量为 100 mg/L 时,界面吸附趋于平衡,脱水率达到最大。若再增加 PEAMS4 破乳剂用量,破乳剂分子开始聚集成团簇或胶束,反而使界面张力有所上升,导致脱水率下降。因此,原油乳状液中 PEAMS4 的最佳用量选 100 mg/L。

2.4.2 破乳时间对原油脱水率的影响

按 1.4 节介绍方法,在破乳温度 50℃,原油乳状液中 PEAMS4 加量为 100 mg/L 时,考察破乳时间变化对原油脱水率的影响,结果如表 5 所示。

| 表 5 破乳时间对原油脱水率的影响 | | | |
|-------------------|-------|------|--------|
| 破乳时间/min | 脱水率/% | 界面状况 | 脱出水质 |
| 10 | 0 | — | — |
| 20 | 1 | 不齐 | 深褐色浑浊 |
| 30 | 28 | 不齐 | 褐色浑浊 |
| 40 | 56 | 不齐 | 褐色浑浊 |
| 50 | 79 | 较齐 | 浅棕色较清澈 |
| 60 | 91 | 齐 | 浅黄色较清澈 |
| 70 | 91 | 齐 | 浅黄色较清澈 |
| 80 | 91 | 齐 | 浅黄色较清澈 |
| 90 | 91 | 齐 | 浅黄色较清澈 |

由表 5 可知,破乳时间在 60 min 之前,随破乳时间延长,脱水率变化增加较快,当破乳时间为 60 min 时,脱水率达最大值为 91%,破乳时间再增加,原油脱水率趋于不变。这是因为随破乳时间的延长,原油破乳后产生的水滴聚集地就越充分越彻底,脱水率就越高。但破乳时间如果太长,由于破乳剂早已完全扩散在乳状液中了,油水界面基本达到稳定,脱水率几乎不变。另外,随着原油乳状液中水的析出,漂浮在上面的油相中的水含量越来越少,油相中的原油会形成稳定性较强的油包水型的乳状液,油和水分离也就更加困难。综合考虑,破乳时间选择 60 min 为最佳。

2.4.3 破乳温度对原油脱水率的影响

按 1.4 节介绍方法,在破乳时间 60 min,原油乳状液中 PEAMS4 加量为 100 mg/L 时,考察破乳温度变化对原油脱水率的影响,结果如表 6 所

示.

表 6 破乳温度对原油脱水率的影响

| 破乳温度/℃ | 脱水率/% | 界面状况 | 脱出水质 |
|--------|-------|------|--------|
| 25 | 57 | 不整齐 | 褐色浑浊 |
| 30 | 61 | 不整齐 | 浑浊 |
| 40 | 72 | 较整齐 | 浅棕色较清澈 |
| 50 | 91 | 较整齐 | 浅色较清澈 |
| 60 | 92 | 整齐 | 浅色较清澈 |
| 70 | 80 | 整齐 | 浅色较清澈 |
| 80 | 74 | 较整齐 | 浅色比较浑浊 |

由表 6 可知,破乳温度在 60 ℃ 以下时,原油脱水率随温度的升高而增大,60 ℃ 左右时脱水率最大为 92%,再升高温度,脱水率反而有所下降.这是由于开始随温度升高,一方面原油的黏度降低,PEAMS4 破乳剂分子运动受到的阻力减小,热运动加快,在乳状液中的分散效果更好,容易到达油水界面,继而渗入油水界面,顶替油水界面上存在的天然乳化剂的能力增强,导致乳化膜强度降低,易于破碎,从而使破乳过程更易进行;另一方面原油乳状液中的微小水滴随着温度的升高自身体积膨胀,有利于水滴聚合并在一起形成较大水滴而沉降,两方面作用均促使脱水率升高;但是当破乳温度过高,高于 60 ℃ 时,由于分子的热运动更加剧烈,可能部分本来已经聚集的水分子没来得及下沉就又分散开了,也可能是已迁移并进入油水界面的部分 PEAMS4 破乳剂分子没来得及取代界面上的天然乳化剂也分散走了,导致原油脱水率降低.因此,综合考虑最适宜的沉降温度应该选择为 60 ℃.

3 结论

(1)在铂催化下,以侧链含氢硅油(PHMS)和烯丙基聚醚(FAE)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)为原料,经硅氢化加成反应制得一种聚醚和丙烯酸酯共改性有机硅(PEAMS).用红外光谱(IR)证实制得的 PEAMS 为预期的目标产物. PEAMS 易溶于丙酮、氯仿、苯、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、异丙醇和无水乙醇;难溶于石油醚和水. 质量浓度为 0.1% PEAMS 的无水乙醇或丙酮溶液的表面张力分别为 21.72 mN/m 和 21.87 mN/m.

(2)在聚硅氧烷链段相同时,随着聚醚 FAE 用量的增加、MMA 用量的减小,PEAMS 的脱水率呈先增大后减小的趋势.当 FAE 和 MMA 质量比在 12~20 间时,PEAMS 的脱水率达最高.

(3)PEAMS 适宜合成反应条件为 $m(\text{PHMS}):m(\text{FAE}):m(\text{MMA})=1:0.675:0.035$ 、反应温度 85 ℃、反应时间 5 h.此条件下制得的产物在破乳温度 60 ℃、破乳时间 60 min、加剂量 100 mg/

L 时,对模拟原油乳状液的脱水率达 92%,油水两相分离且界面清晰.

参考文献

[1] 贺丰果,马喜平,李 涛.原油破乳剂现状及其选择评价方法[J].上海化工,2006,31(1):32-34.

[2] 檀国荣,刘 伟,蒋珊珊,等. DW 原油破乳剂的性能及在渤海油田的矿场应用技术[J].油田化学,2016,33(3):532-536.

[3] 生利朋,张树檐,范传刚,等.新型原油破乳剂的合成、性能评价[J].西部皮革,2016,39(8):18-20.

[4] 梅洛洛,苏炳辉,洪祥议,等.油溶性破乳剂优选实验研究[J].炼油技术与工程,2015,45(4):48-51.

[5] 徐 冰.破乳剂处理乳化油的机理及应用[J].中国石油和化工标准与质量,2012,32(9):32.

[6] 王海花,牛玉坤,费贵强,等.聚醚/丙烯酸酯改性有机硅破乳剂的合成与应用[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(2):87-91.

[7] 张彩霞,谢国东,权红梅,等.原油破乳技术进展[J].河南化工,2016,33(11):13-18.

[8] 张 博,王建华,吴庆涛,等.现代油水分离技术与原理[J].过滤与分离,2014,24(3):38-40.

[9] 李 静,李瑞海.烷基酚聚醚破乳剂的合成与效果评价[J].化学试剂,2014,36(8):740-742,763.

[10] 程 蝉,张谋真,石斌龙. AR81610 原油破乳剂复配的研究[J].化学工程师,2012,25(10):41-43.

[11] A Le Follotec, I Pezron, C Noik, et al. Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010,36(5):162-170.

[12] 郭 睿,张 菲,王晓霞,等.稠油破乳剂 P(AM/DMC)的合成及性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(5):94-99.

[13] 姚洪涛.聚醚改性聚硅氧烷的合成及其性能研究[D].南京:东南大学,2016.

[14] 黄良仙,杨军胜,刘雅纯,等.端基型聚醚改性有机硅表面活性剂的制备及表征[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(1):41-44.

[15] 王二蒙.聚硅氧烷稠油破乳剂的合成与性能评价[D].西安:陕西科技大学,2015.

[16] 周立川,李 欣,白光月,等.聚硅氧烷-聚氧乙烯聚氧丙烯原油破乳剂的应用研究[J].东北师大学报(自然科学版),1999,49(1):57-60.

[17] 王洪国,高 婧,廖克俭,等.聚硅氧烷原油破乳剂 FW-135 的合成与破乳性能[J].油田化学,2015,32(3):411-415.

[18] 冷翠婷,李小瑞,费贵强,等.磺酸基改性梳状有机硅聚醚破乳剂的制备及性能分析[J].东北石油大学学报,2012,36(6):88-94.

[19] 刘龙伟,郭 睿,王 敏,等.不同封端聚醚共改性硅油的合成及其破乳性能[J].有机硅材料,2015,29(1):18-22.

[20] SY/T5281-2000,原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)[S].

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)02-0074-06

液晶传感竞争免疫法检测天蚕素 B

苏秀霞¹, 张 姣¹, 栾崇林², 霍文静¹, 徐 佳¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 深圳职业技术学院 应用化学与生物技术学院, 广东 深圳 518088)

摘 要:制备了一种基于液晶取向变化的非标记液晶型免疫传感器,并结合竞争免疫反应原理,将其用于天蚕素 B 检测.首先采用硅烷化试剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷/二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(APTES/DMOAP)混合自组装构建可诱导液晶分子呈均一垂直排列的基底敏感膜,再通过戊二醛交联法将天蚕素 B 固定到基底表面,当天蚕素 B 抗体与天蚕素 B 特异性结合后扰乱了液晶分子的取向,使液晶膜的颜色和亮度发生变化,并通过计算偏光显微镜成像灰度强度,可在 0.01~0.1 ng/mL 范围内定量分析天蚕素 B 浓度.结果表明,固定化天蚕素 B 浓度为 150 ng/mL,天蚕素 B 抗体浓度为 500 ng/mL 时,天蚕素 B 检测限可达 0.01 ng/mL.本方法具有灵敏度高、特异性好、非标记和操作简单等优点.

关键词:液晶; 自组装膜; 免疫传感器; 天蚕素 B; 天蚕素 B 抗体

中图分类号:O656.3

文献标志码:A

Label-free liquid crystal immunosensor for detection of cecropin B

SU Xiu-xia¹, ZHANG Jiao¹, LUAN Chong-lin², HUO Wen-jing¹, XU Jia¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Applied Chemistry and Biotechnology Institute, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518088, China)

Abstract: A label-free liquid crystal immunosensor based on orientation changes of liquid crystals was prepared for the detection of cecropin B through competitive immunization assay. The mixed APTES/DMOAP self-assembled monolayers formed by both long and short alkyls could cause uniform vertical alignment of liquid crystals. The homeotropic-to-tilted transition of liquid crystals induced by the specific binding event between anti-cecropin B antibody and cecropin B immobilized via a cross-linker glutaraldehyde could result in the corresponding changes of the color and brightness of liquid crystal film. The gray-scale intensities of optical images of liquid crystal cells were measured to quantitatively analyse cecropin B concentrations at the range of 0.01~0.1 ng/mL and as a result, the limit of detection is as low as 0.01 ng/mL with immobilized cecropin B concentration of 150 ng/mL and anti-cecropin B antibody concentration of 500 ng/mL. This study offers a simple, highly sensitive and specific, label-free method for cecropin B detection.

* 收稿日期:2017-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21175037); 广东省自然科学基金项目(2016A030313847)

作者简介:苏秀霞(1964—),女,陕西咸阳人,教授,研究方向:液晶生物传感器

Key words: liquid crystal; self-assembled film; immunosensor; cecropin B; anti-cecropin B antibody

0 引言

液晶(LCs)兼具液体的流动性和固体的光学各向异性^[1],表面微小的地貌和化学结构变化即会引起处于向列相的液晶分子的取向变化^[2],进而引起液晶膜颜色和亮度的变化.1998年,Abbot小组^[3]首次以液晶作为“敏感元件”,基于构建金膜法将基底表面发生的蛋白质结合事件转换为光学图像信号检测抗生物素蛋白(Av),这种液晶生物传感技术具有低耗、快速、无需标记,所呈现的光学信号肉眼可观等优点,在非标记生物传感检测方面具有潜在应用价值,已经实现了对酪氨酸^[4]、胆固醇^[5]、多肽^[6]、蛋白质^[7]、核酸^[8]、 Hg^{2+} ^[9]等的检测.

天蚕素 B(CB)是人类 1980 年从惜古比天蚕体内发现的第一个抗菌肽^[10],对革兰氏阳性菌^[11]、革兰氏阴性菌^[12]、真菌^[13]、癌细胞^[14]、病毒^[15]均有抑杀作用,其在动植物抗病基因工程^[16,17]、植物育种^[18]、生物饲料添加剂^[19]等领域有着巨大的潜在应用价值.现有多肽的检测方法主要有液相色谱-质谱法^[20]、毛细管电泳法^[21]和免疫分析法^[22]等.然而,以上方法样品预处理繁琐,有的还需要衍生化,对抗原抗体进行标记,耗时长、成本高,且对操作人员要求高,应用受限,因此,高灵敏性、特异性、非标记、低成本的多肽检测方法的研究迫在眉睫.

本文结合液晶生物传感器无需标记等优点,利用竞争免疫法,通过在玻璃基底表面修饰自组装膜诱导液晶分子垂直均一取向,观察天蚕素 B 抗体(anti-CB)与天蚕素 B 结合前后液晶膜颜色和亮度的变化,并通过计算偏光显微镜成像灰度强度定量分析天蚕素 B 浓度,构建了一种非标记、高灵敏、特异性的天蚕素 B 液晶生物传感器.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(DMOAP)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、天蚕素 B 均购自美国 Sigma-Aldrich 公司;天蚕素 B 抗体购自英国 Abcam 公司;4-氰基-4-戊基联苯(5CB)购自美国 Instec 公司;戊二醛(GA)购自国药集团化学试剂有限公司;

其余试剂均为分析纯.

(2)主要仪器:XPL3230 型透反两用数码偏光显微镜(上海光学仪器一厂);SPI3800N/SPA400 型原子力显微镜(日本精工有限公司);OCA20 视频光学接触角(德国 dataphysics 公司);玻片(江苏飞舟玻塑有限公司);Mylar 聚酯片(广州市斯朗特电子科技有限公司).

1.2 玻片预处理

将玻片切割成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,用热的 Piranha 溶液 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O}_2) : \text{V}(\text{H}_2\text{SO}_4)] = 3 : 7$ 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡 1 h,依次用超纯水和乙醇清洗干净,经 N_2 吹干,于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h,防尘备用.

1.3 上下玻片的自组装

上玻片的 DMOAP 自组装:将清洗干净的玻片浸入 $0.2\%(\text{v/v})$ 的 DMOAP 水溶液中,常温下静置半小时,超纯水冲洗干净, N_2 吹干,于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 1 h,防尘备用.

下玻片的 APTES/DMOAP 混合自组装:将清洗干净的玻片浸入 $3\%(\text{v/v})$ APTES 和 $1\%(\text{v/v})$ DMOAP 的 10 mmol/L 的醋酸-醋酸钠溶液中($\text{pH}=5$),于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 2 h,超纯水冲洗干净, N_2 吹干,于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 1 h,然后浸入 $1\%(\text{v/v})$ 的 GA 溶液中 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h,取出后用大量超纯水冲洗, N_2 吹干,防尘备用.

1.4 天蚕素 B 的固定

将天蚕素 B 溶解于 0.01 mol/L 的 PBS 缓冲液中($\text{pH}=7.4$),配置成不同浓度的天蚕素 B 溶液.取适量的天蚕素 B 溶液滴加至下玻片表面,于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h,取出后分别用 0.01 mol/L 的 PBS 缓冲液($\text{pH}=7.4$)和超纯水冲洗,除去未固定的天蚕素 B 分子, N_2 吹干,置于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻保存.

1.5 液晶池的制作

将处理后的上下玻片面对面组装,玻片之间用 Mylar 聚酯片(中间开凸型空腔)隔开,除开孔方向外,其他三边用小夹子固定.将液晶 5CB 于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱中加热约 10 min,使其从浑浊液晶态变为澄清透亮的液态,取少许液晶从开孔处利用毛细管作用力注入液晶池内,待液晶布满整个空腔,停止加热,使液晶池缓慢冷却至室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)后利用偏光显微镜观察.

1.6 检测方法

根据竞争免疫法,将一定浓度的天蚕素 B 抗体溶液与不同浓度的待测天蚕素 B 抗原溶液于 37 ℃ 恒温混匀 10 min,取适量混合后溶液依次滴加至固定有天蚕素 B 抗原的玻片上,37 ℃ 反应 1 h,抗原抗体即可实现竞争免疫反应,分别用 0.01 mol/L 的 PBS 缓冲液 (pH=7.4) 和超纯水冲洗,除去非特异性吸附物质,N₂ 吹干.按照 1.5 节方法制备成液晶池,使用偏光显微镜观察液晶膜颜色和亮度变化并采集图像分析,通过 Adobe Photoshop CS5 软件计算偏光显微镜成像灰度强度.

2 结果与讨论

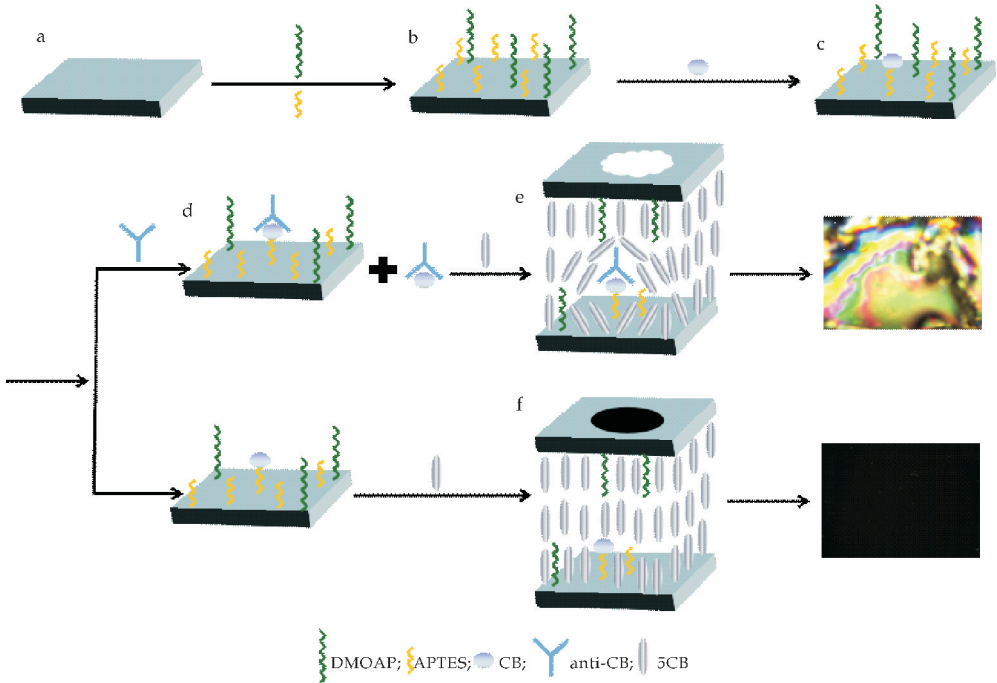
2.1 液晶生物传感器的检测原理

本文的检测原理如图 1 所示,在下玻片表面修饰 APTES/DMOAP 混合自组装膜(如图 1(b)所示),DMOAP 用于诱导液晶分子垂直均一取向,APTES 中的氨基与 GA 中的一个醛基反应后作为功能分子固定天蚕素 B(如图 1(c)所示).当依次滴加一定浓度的天蚕素 B 抗体溶液与不同浓度的待测天蚕素 B 抗原溶液后,此时玻片上已固定的天蚕素 B 与待测天蚕素 B 竞争结合抗体上有限的反应位点(如图 1(d)所示),基底固定的天蚕素 B 与天蚕素 B 抗体特异性结合后,由于抗体分子具

有一定的空间立体结构以及分子尺寸效应,能够扰乱液晶 5CB 分子的取向,使其呈倾斜或近平行排列,随着样品中待测天蚕素 B 浓度的变化,结合到基底的天蚕素 B 抗体量也随之变化,进而使液晶膜的颜色和亮度发生变化(如图 1(e)所示)实现对天蚕素 B 的特异性检测.当不含天蚕素 B 抗体时,由于液晶 5CB 分子呈垂直均一的取向因而不具有双折射,不能使偏振光透过,光学成像为均一黑色图案(如图 1(f)所示).

2.2 基底表面 APTES/DMOAP/GA 自组装膜比例优化

已有研究表明,基底自组装膜的化学结构与液晶膜的有效双折射(Δn_{eff})直接相关,进而影响其光学成像^[23],因此液晶生物传感器的基底修饰对生物分子的检测至关重要.本文采取 APTES 与 DMOAP 混合自组装法构建基底敏感膜,DMOAP 中的长链烷基链能够诱导液晶分子沿长链方向取向,呈垂直排列,此时偏振光不能透过液晶池,光学图像为均一的黑色图案. APTES 中的氨基与 GA 中的一个醛基反应后作为功能分子固定生物分子,由于 APTES 为短链烷基,不能有效的诱导液晶分子垂直排列,偏光显微镜成像会产生背景干扰,因此,需要探究 APTES 与 DMOAP 比例对液晶取向的影响,确定最优比例,在此基础上,进一步确定 GA 最优含量.



(a)裸玻片 (b)DMOAP/APTES/GA 基底自组装膜 (c)天蚕素 B 的固定 (d)天蚕素 B 抗体与天蚕素 B 特异性结合 (e)天蚕素 B 抗体与天蚕素 B 特异性结合后液晶 5CB 分子为倾斜排列 (f)未加入天蚕素 B 抗体时液晶 5CB 分子为垂直排列

图 1 液晶生物传感器检测天蚕素 B 示意图及液晶池的组装过程

从图 2 可以看出,当 APTES 与 DMOAP 比例较高时(25 : 1,如图 2(a)所示),由于 DMOAP 含量较少,不能有效诱导液晶分子垂直排列,光学成像中亮斑大且多,随着 APTES 与 DMOAP 比例减小,光学成像中亮斑逐渐减少,当两者比例为 5 : 1 和 3 : 1 时,光学成像均为均一黑色图案,不会干扰生物分子的检测,因此,选取 APTES 与 DMOAP 比例为 5 : 1 和 3 : 1,进一步探讨 GA 含量对液晶取向的影响.

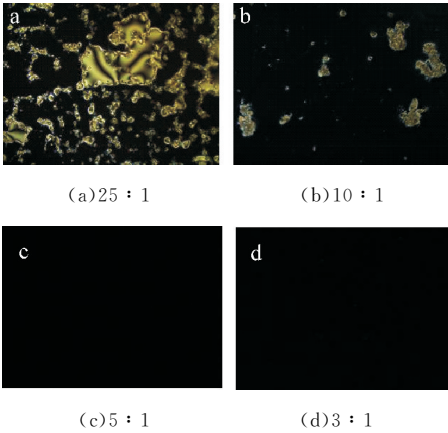
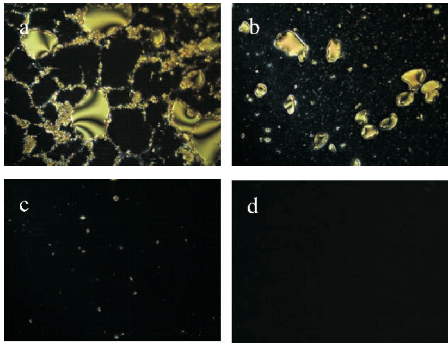


图 2 不同体积比的 APTES/DMOAP 基底自组装膜制备的液晶池光学成像

GA 含量决定基底表面醛基密度,当 GA 含量为 2.5%(v/v)时,APTES 与 DMOAP 比例为 5 : 1(如图 3(a)所示)和 3 : 1(如图 3(b)所示)光学成像中出现均匀分布的较大彩色亮斑.当 GA 含量减少到 1%(v/v)时,图像中亮斑减少,APTES 与 DMOAP 为 5 : 1 时(如图 3(c)所示),亮斑呈星点分布,而当两者比例为 3 : 1 时(如图 3(d)所示),图案呈现全黑背景,不干扰生物分子检测,因此实验最佳比例为 APTES 与 DMOAP 体积比为 3 : 1,GA 含量为 1%(v/v).



(a)APTES/DMOAP 为 5 : 1,GA 含量为 2.5%(v/v)
(b)APTES/DMOAP 为 3 : 1,GA 含量为 2.5%(v/v)
(c)APTES/DMOAP 为 5 : 1,GA 含量为 1%(v/v)
(d)APTES/DMOAP 为 3 : 1,GA 含量为 1%(v/v)

图 3 GA 含量对液晶池光学成像的影响

2.3 固定化天蚕素 B 抗原浓度的优化

液晶分子的取向对基底表面地貌变化非常敏感,天蚕素 B 与 GA 交联固定到基底表面后,会在一定程度上改变表面地貌结构从而影响液晶分子的取向,因此需要考察固定化天蚕素 B 浓度对液晶池光学成像的影响.结果如图 4 所示,当天蚕素 B 浓度较高时(500 ng/mL),对液晶分子取向扰乱程度较大,光学成像中有较大的彩色亮斑出现(如图 4(a)所示),背景值较高,干扰后续检测.随着固定化天蚕素 B 抗原浓度的减小,对液晶分子取向扰乱减小,液晶池光学成像逐渐变暗,当固定化抗原浓度为 150 ng/mL、100 ng/mL、80 ng/mL 时,光学成像中只有少数星点亮斑,趋近于全黑背景(如图 4(d)、(e)、(f)所示),由于需要足够的抗原与抗体反应,因此选择能够使光学成像背景保持黑暗的最高固定化天蚕素 B 浓度 150 ng/mL 固定于基底表面.

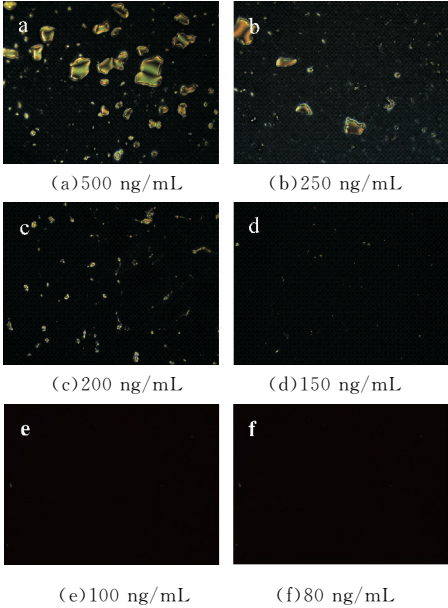


图 4 不同浓度的固定化天蚕素 B 制备的液晶池光学成像

2.4 天蚕素 B 抗体浓度的优化

进一步考察天蚕素 B 抗体浓度对液晶池光学成像的影响.如图 5 所示,在样品中不含待测天蚕素 B 抗原的条件下,天蚕素 B 抗体浓度为 1 000、500 ng/mL 时(如图 5(a)、(b)所示),偏光显微镜成像中有彩色亮斑出现,当天蚕素 B 抗体浓度为 300、150、75 ng/mL 时,偏光显微镜成像只有少数亮点趋近于全黑背景(如图 5(c)、(d)、(e)所示).在后续检测中,基底已固定天蚕素 B 会与待测天蚕素 B 竞争结合天蚕素 B 抗体上有限的反应位点,当待测天蚕素 B 浓度趋于 0 时(检测限无限低),天蚕素 B 抗体最大限度地与基底已固定天蚕

素 B 结合扰乱液晶分子取向,使液晶池光学成像产生亮斑.随着待测天蚕素 B 浓度的增加,与基底已固定天蚕素 B 结合的天蚕素 B 抗体随之减小,光学成像由亮变暗,从而实现对天蚕素 B 的检测.由于样品中待测天蚕素 B 含量较低,基于竞争免疫反应产生的信号变化非常小,较大浓度的天蚕素 B 抗体会影响检测限,因此选择能够使光学成像出现亮斑的最低天蚕素 B 抗体浓度 500 ng/mL 进行后续检测.

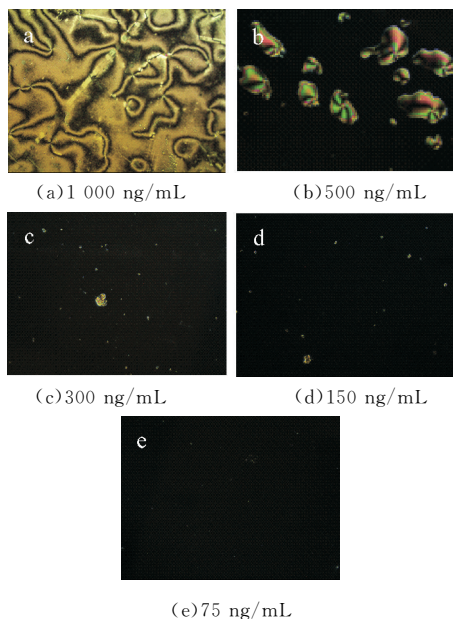


图 5 不同浓度的天蚕素 B 抗体制备的液晶池光学成像

2.5 天蚕素 B 的检测

基于竞争免疫原理,在一定浓度范围内,待测天蚕素 B 的浓度越低,结合到基底玻片表面的天蚕素 B 抗体分子越多,图像越亮;反之,待测天蚕素 B 浓度越高,结合到基底玻片表面的天蚕素 B 抗体分子越少,图像趋于全黑.如图 6 所示,当待测天蚕素 B 含量超过 0.1 ng/mL 时,光学信号出现明显变化.

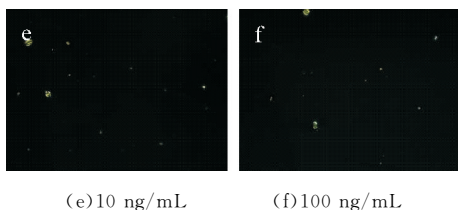
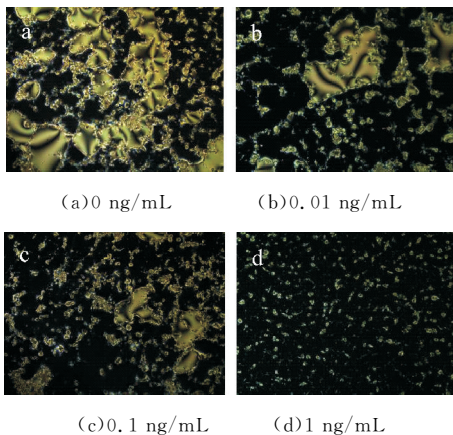


图 6 不同浓度的待测天蚕素 B 制备的液晶池光学成像

2.6 天蚕素 B 浓度定量分析

以上方法能够实现对天蚕素 B 的定性检测.为了进一步量化检测天蚕素 B 浓度,探究了图 6 中偏光显微镜成像灰度强度值与天蚕素浓度之间的相关性.如图 7 所示,随着天蚕素 B 浓度的增加,偏光显微镜成像灰度值逐渐减小,当天蚕素 B 浓度大于 10 ng/mL 时,灰度强度值趋于 0. 天蚕素 B 浓度在 0.01~0.1 ng/mL 范围内时,偏光显微镜成像灰度强度值与天蚕素 B 浓度之间具有线性关系,相关系数为 0.985 2. 液晶生物传感器能够使天蚕素 B 的检测限低至 0.01 ng/mL.

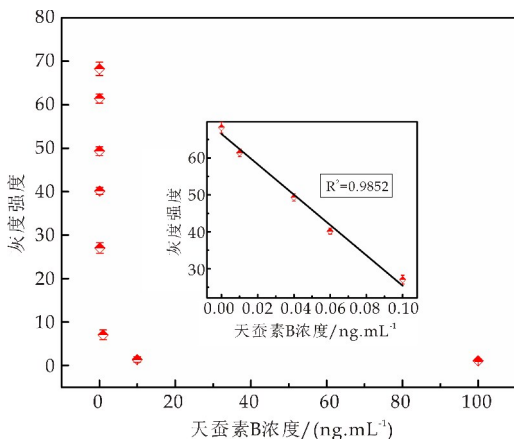


图 7 偏光显微镜成像灰度强度与天蚕素 B 浓度关系(插图:天蚕素 B 浓度在 0.01~0.1 ng/mL 范围内与偏光显微镜灰度强度之间为线性关系.误差线为每个浓度进行四次测量后的标准偏差.)

3 结论

(1) 硅烷化试剂自组装膜法构建的基底敏感膜能够很好的诱导液晶分子垂直取向,偏光显微镜观测结果表明:APTES 与 DMOAP 体积比为 3 : 1,GA 含量为 1%时(v/v),光学成像为均一黑色图案,不干扰后续检测.

(2) 基于竞争免疫原理,固定化天蚕素 B 浓度为 150 ng/mL 时光学成像为黑色图案,天蚕素 B 抗体浓度为 500 ng/mL 时,光学成像中有彩色亮斑出现,以此为基础进一步检测待测天蚕素 B.

(3) 液晶生物传感器可在 0.01~0.1 ng/mL 线性范围内实现对天蚕素 B 的非标记、高灵敏性、

特异性检测,检测低至 0.01 ng/mL.

参考文献

- [1] Hussain Z, Qazi F, Ahmed M I, et al. Liquid crystals based sensing platform-technological aspects[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, 85: 110-127.
- [2] Price A D, Schwartz D K. DNA hybridization-induced re-orientation of liquid crystal anchoring at the nematic liquid crystal/aqueous interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8 188-8 194.
- [3] Gupta V K, Skaife J J, Dubrovsky T B, et al. Optical amplification of ligand-receptor binding using liquid crystals [J]. *Science*, 1998, 279(5 359): 2 077-2 080.
- [4] 李 广, 陈龙聪, 陈萌梦, 等. 基于金纳米颗粒生长的液晶生物传感器检测酪氨酸[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(11): 2 493-2 498.
- [5] Munir S, Khan M, Park S Y. Bionzyme liquid-crystal-based cholesterol biosensor[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 220(5): 508-515.
- [6] Qiongzhen Hu, Changhyun Jang. Using liquid crystals to report molecular interactions between cationic antimicrobial peptides and lipid membranes[J]. *Analyst*, 2012, 137(3): 567-570.
- [7] Quan He, Han Lei, Suxin Luo, et al. Liquid crystal biosensor for detecting ischemia modified albumin[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43: 353-360.
- [8] Hui Tan, Xia Li, Shuzhen Liao, et al. Highly-sensitive liquid crystal biosensor based on DNA dendrimers-mediated optical reorientation [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2014, 62(20): 84-89.
- [9] Shengyuan Yang, Chao Wu, Hui Tan, et al. Label-free liquid crystal biosensor based on specific oligonucleotide probes for heavy metal ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(1): 14-18.
- [10] Dan H, Steiner H, Rasmuson T, et al. Insect immunity. purification and properties of three inducible bactericidal proteins from hemolymph of immunized pupae of *hyalophora cecropia* [J]. *European Journal of Biochemistry*, 1980, 106(1): 7-16.
- [11] Hara S, Yamakawa M. A novel antibacterial peptide family isolated from the silkworm, *bombyx mori* [J]. *Biochemical Journal*, 1995, 310(2): 651-656.
- [12] Sato H, Feix J B. Peptide-membrane interactions and mechanisms of membrane destruction by amphipathic α -helical antimicrobial peptides [J]. *Biochimica Et Biophysica Acta Biomembranes*, 2006, 1 758(9): 1 245-1 256.
- [13] Maloy W L, Kari U P. Structure-activity studies on magainins and other host defense peptides[J]. *Biopolymers*, 1995, 37(2): 105-122.
- [14] Suttman H, Retz M, Paulsen F, et al. Antimicrobial peptides of the cecropin-family show potent antitumor activity against bladder cancer cells[J]. *Bmc Urology*, 2008, 8(1): 1-7.
- [15] Tajui Chia, Yuchi Wu, Jyhyih Chen, et al. Antimicrobial peptides (AMP) with antiviral activity against fish nodavirus[J]. *Fish & Shellfish Immunology*, 2010, 28(3): 434-439.
- [16] Ghiselli R, Giacometti A, Cirioni O, et al. Cecropin B enhances betalactams activities in experimental rat models of gram-negative septic shock[J]. *Annals of Surgery*, 2004, 239(2): 251-256.
- [17] Peyshynan Jan, Hsuyuang Huang, Hueihmin Chen. Expression of a synthesized gene encoding cationic peptide cecropin B in transgenic tomato plants protects against bacterial diseases[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2010, 76(3): 769-775.
- [18] Yongrui He, Shanchun Chen, Aihong Peng, et al. Production and evaluation of transgenic sweet orange (*Citrus sinensis*, Osbeck) containing bivalent antibacterial peptide genes (Shiva, A and Cecropin, B) via a novel agrobacterium-mediated transformation of mature axillary buds[J]. *Scientia Horticulturae*, 2011, 128(2): 99-107.
- [19] Jiazhi Yu, Chiumin Wen, Cheming J. Yang, et al. Antimicrobial peptides characteristics and their applications as feed additives in domestic animals [J]. *J. Chin. Soc. Anim. Sic*, 2013, 42(1): 1-13.
- [20] Thomas A, Kohler M, Schanzer W, et al. Determination of synacthen in urine for sports drug testing by means of nano-ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*; RCM, 2009, 23(17): 2 669-2 674.
- [21] Varesio E, Rudaz S, Krause K H, et al. Nanoscale liquid chromatography and capillary electrophoresis coupled to electrospray mass spectrometry for the detection of amyloid- β peptide related to alzheimer's disease[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 974(1-2): 135-142.
- [22] Clerico A, Franzini M, Masotti S, et al. State of the art of immunoassay methods for B-type natriuretic peptides: An update[J]. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 2015, 52(2): 56-69.
- [23] Iglesias W, Abbott N L, Mann E K, et al. Improving liquid crystal-based biosensing in aqueous phases[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6 884-6 890.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)02-0080-06

聚羧基/甲基倍半硅氧烷纳米杂化乳液的合成与表征

杨百勤¹, 杨锐妮¹, 郝丽芬¹, 许伟², 裴萌萌¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为前驱体, γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)和马来酸酐(MA)制得羧基硅烷(CTES)为改性剂,氢氧化钠(NaOH)为催化剂,脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₃/AEO₉)为复合乳化剂,通过水解-缩合反应在水溶液中制得了一系列聚羧基/甲基倍半硅氧烷(PCMSQ)纳米杂化乳液.研究了乳化剂用量、催化剂浓度和油水比对PCMSQ纳米球平均粒径和微观形态的影响.用FTIR、XPS、DLS、SEM和TGA等对PCMSQ纳米球的结构、粒径、微观形态和耐热稳定性进行测定.结果表明,PCMSQ纳米球具有预期的结构和良好的耐热稳定性,且当 $w_{(AEO_3/AEO_9)}$ 为0.36%~0.54%,NaOH浓度为25~50 mmol·L⁻¹和油水比为1:10~1:12时,制得的PCMSQ平均粒径介于100~200 nm、大小均一,呈单分散性且球形度规整.

关键词:聚倍半硅氧烷; 水解缩合; 纳米杂化

中图分类号:TQ264.1

文献标志码:A

Synthesis and characterization of polycarboxyl/methylsilsesquioxane nano-hybrid emulsion

YANG Bai-qin¹, YANG Rui-ni¹, HAO Li-fen¹, XU Wei², PEI Meng-meng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A sort of Polycarboxyl/methylsilsesquioxane (PCMSQ) nano-hybrid emulsions were prepared via hydrolytic condensation method of methyltriethoxysilane (MTES) and carboxy silane (CTES) which was first fabricated by γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) with maleic anhydride (MA), and sodium hydroxyl as the catalyst, primary alcohol ethoxylate (AEO₃/AEO₉) as mixed emulsifiers. Effects of the emulsifier doses, the catalyst concentration and the oil/water ratio were discussed. Structure, particle size, micromorphology and

* 收稿日期:2017-10-14

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JQ2031); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL01-14); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1103)

作者简介:杨百勤(1962—),男,陕西咸阳人,教授,研究方向:表面活性剂的制备与应用

thermal stability of PCMSQ nanospheres were investigated by FTIR, XPS, DLS, SEM and TGA. Results indicated that structure of the PCMSQ was consistent with the expectant outcome and thermal stability of the PCMSQ nanospheres was excellent. When $w_{(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)}$ is 0.36%~0.54%, NaOH concentration is 25~50 mmol · L⁻¹ and oil/water ratio is 1 : 10~1 : 12, average particle sizes of the PCMSQ nanospheres were ranged of 100~200 nm. Meanwhile these PCMSQ nanospheres with the uniform average diameter and monodisperse, which were regularly spheres.

Key words: polysilsesquioxane; hydrolytic condensation; nano-hybrid

0 引言

聚倍半硅氧烷纳米球 (polysilsesquioxane nanospheres, PSQ NPs) 作为一种新型有机-无机杂化材料,具有制备简便,粒径可控、结构易修饰等优点,在功能涂层、发光材料、生物医药载体、阻燃材料和吸附材料等方面有广阔的应用前景^[1-4]. 其分子通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$,以重复的 Si—O 键为主链,其侧链是与硅原子相连的各种有机基团,其分子本身就是一种性能优异的杂化材料^[5,6]. 因此,功能性 PSQ NPs 现已成为化学、材料等领域的研究热点之一^[7].

羧基是一种典型的功能反应基团,也是制备各类新型杂化材料的桥梁,可与不同功能基团发生化学反应,如氨基、羟基等. 而目前羧基功能化 PSQ NPs 研究较少,如刘振辉等^[8]在水溶液中,以氰乙基三乙氧基硅烷为前驱体,氨水为催化剂,通过一步法合成平均粒径为 600 nm 的聚氰基倍半硅氧烷微球;再将聚氰基倍半硅氧烷分散于 30% 硫酸溶液中,65 °C 搅拌 24 h,水解酸化制得单功能基聚羧基倍半硅氧烷,并对其结构和微观形貌进行了表征. 但上述制备过程较为繁琐.

同时,多功能基 PSQ NPs (以二功能基为主) 在结构设计和功能调控等方面较单功能基 PSQ NPs 更具优势. 鉴于此,本文以甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和羧基三乙氧基硅烷 (CTES) 为硅源, NaOH 为催化剂, AEO₃/AEO₉ 为复合乳化剂,通过水解-缩合法简便地制备聚羧基/甲基倍半硅氧烷 (PCMSQ) 纳米杂化乳液;并对其合成工艺条件、化学结构及微观形态进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原材料

甲基三乙氧基硅烷 (MTES), γ -氨丙基三乙氧

基硅烷 (KH550), 分析纯, 湖北武大有机硅新材料有限公司; 马来酸酐 (MA), 分析纯, 天津化学试剂厂; 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO₃/AEO₉), 分析纯, 郑州市途盛化工有限公司; 氢氧化钠 (NaOH), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 聚羧基/甲基倍半硅氧烷 (PCMSQ) 纳米杂化乳液的合成

羧基化硅烷 (CTES) 的制备: 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250 mL 的三口烧瓶中, 依次加入计量的 KH550 和异丙醇 (质量比为 5 : 1), 充分搅拌, 加热升温至 65 °C. 然后, 开始分批加入 MA (与 KH550 摩尔比为 1.1~1.2 : 1), 恒温反应 3 h, 反应结束, 得淡黄色透明状液体, 即羧基化硅烷, 记作 CTES, 其合成路线如图 1 所示.

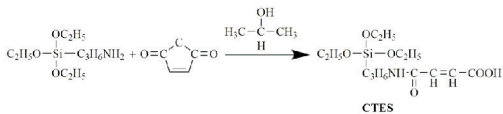


图 1 CTES 的合成路线

PCMSQ 纳米杂化乳液的合成: 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 依次加入一定计量的非离子乳化剂 (AEO₃/AEO₉)、NaOH 和蒸馏水, 室温下充分搅拌 0.5 h, 然后开始缓慢滴加 MTES 单体, 体系逐渐转为淡蓝色、半透明乳液状. MTES 滴完后, 反应 3 h, 再滴加 CTES 单体, 体系透明度下降. CTES 滴毕, 继续保温反应 12 h, 得半透明状乳液, 即 PCMSQ 纳米杂化乳液.

1.3 结构表征与性能测试

(1) FT-IR 表征: 用德国布鲁克公司的 VEC-TOR-22 型傅里叶红外光谱仪进行测定, 压片法.

(2) XPS 表征: 用英国 Kratos 公司的 Axis Ultra 型 X-光电子能谱仪进行测定, 详见参考文献 [9].

(3) DLS 分析: 用英国 Malvern 公司的 Zetasizer

NANO-ZS90 纳米粒度表面电位分析仪进行测试.

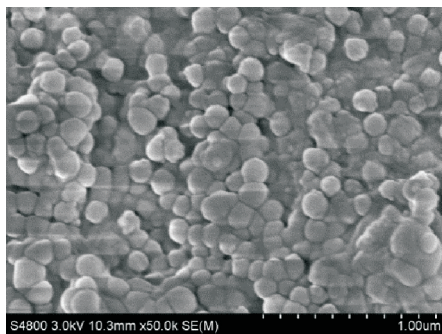
(4) SEM 形貌观察:用日本 Hitachi 公司的 S4800 场发射扫描电镜进行观察.

(5) TGA 分析:用美国 TA 公司的 Q500 型热重分析仪进行测试.

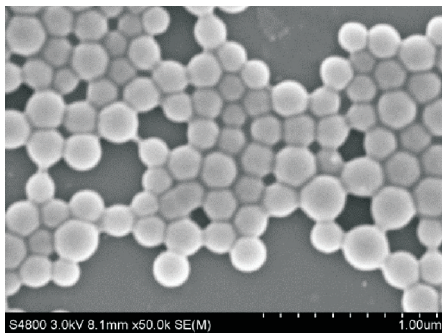
2 结果与讨论

2.1 乳化剂用量对 PCMSQ 纳米球微观形态的影响

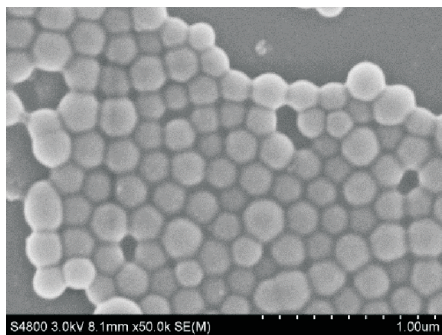
在水体系中,乳化剂起着重要作用,在水溶液中形成胶束,为硅烷单体的水解缩合反应提供场所.因此,本文在室温下,恒定 NaOH 浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,MTES/CTES 摩尔比为 10,油水比为 1:10,研究了乳化剂的用量对 PCMSQ 纳米球微观形貌的影响,结果如图 2 所示.



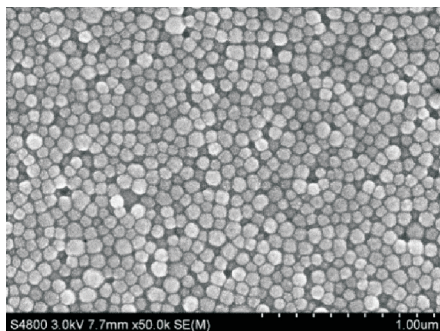
(a) $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9) = 0.18\%$



(b) $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9) = 0.36\%$



(c) $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9) = 0.54\%$



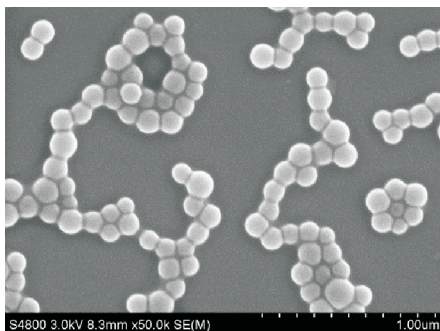
(d) $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9) = 0.72\%$

图 2 不同乳化剂用量下 PCMSQ 纳米球的 SEM 照片

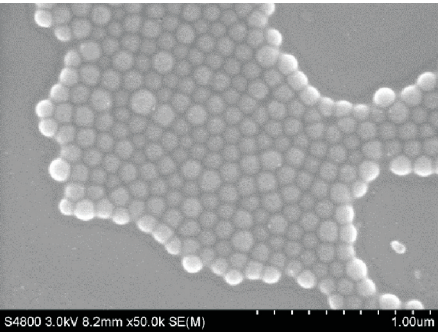
由图 2(a)可知,当 $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)$ 为 0.18% 时,制得的 PCMSQ 纳米球大小不一,团聚严重;当 $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)$ 为 $0.36\% \sim 0.54\%$ 时,PCMSQ 纳米球呈较规整球形,表面光滑、粒径大小较均一,且呈单分散性,如图 2(b)和 2(c)所示;当 $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)$ 为 0.72% 时,PCMSQ 纳米球的球形度和分散性较差,且粒子表面不光滑,如图 2(d)所示.这是因为,当乳化剂用量小时,胶束浓度低,成核的乳胶粒数目少,故粒子团聚严重,而且乳液稳定性差,静置后分层;当乳化剂用量增大时,体系中的胶束浓度增大,硅烷水解速率加快,成核的乳胶粒数量迅速增多,乳胶粒生长完全^[2],进而制得的 PCMSQ 纳米球粒径大小较均一,分散性好.当继续增大乳化剂用量时,硅烷水解速率过快,相邻粒子间通过表面的硅醇基缩合,不断聚集生长,故 PCMSQ 纳米球表面存在明显缺陷,凹凸不平.因此,本文优选 $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)$ 为 $0.36\% \sim 0.54\%$.

2.2 催化剂浓度对 PCMSQ 纳米球粒径及微观形态的影响

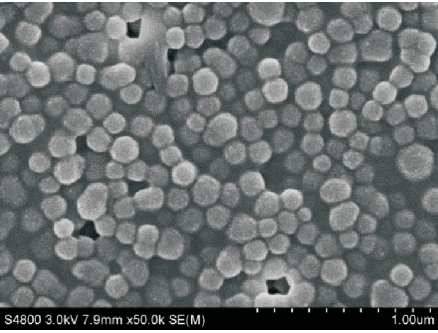
调节催化剂浓度同样是控制 PCMSQ 纳米球的粒径和微观形态的有效手段之一^[10].因此,本文研究了催化剂浓度对 PCMSQ 纳米球微观形貌和平均粒径的影响,其结果如图 3 所示.



(a) $c(\text{NaOH}) = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



(b) $c(\text{NaOH}) = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$



(c) $c(\text{NaOH}) = 75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 不同 NaOH 浓度下 PCMSQ 纳米球的 SEM 照片

由图 3 可知,NaOH 浓度对 PCMSQ 纳米球的微观形态影响显著,但对其平均粒径影响不大,且平均粒径均在 100 nm 左右. 实验发现,当 NaOH 浓度 $<25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,制得的 PCMSQ 纳米杂化乳液不稳定,静置后分层;这可能是因为 NaOH 的浓度太低,硅烷水解缩合慢,部分核相种子因水解速率慢而没有缩合完全,致使 PCMSQ 纳米球表面存在一定缺陷,且有大量 Si—OH 残留,易团聚^[11].

当 NaOH 浓度为 $25 \sim 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,如图 3(a)和 3(b)所示,水解缩聚速率加快,水体系中迅速产生大量乳胶核,随着硅醇间的不断缩聚,进而乳胶核慢慢长大,形成了表面光滑、球形度较高、粒径较均一的 PCMSQ 纳米球. 当 NaOH 浓度达 $75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,制得的 PCMSQ 纳米球表面不光滑,分散性差. 可能是由于 NaOH 浓度较大,硅烷水解缩聚反应速率增大,粒子间的聚集加快,粒径随之增大,同时,粒子的不均匀性也增加,进而导致球形度不规整,如图 3(c)所示^[12].

另外,可能催化剂用量大时对硅醇的缩合产生了一定的抑制作用,致使 PCMSQ 纳米球粒径增长不明显. 因此,本文优选 NaOH 浓度为 $25 \sim 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3 油水比对 PCMSQ 纳米球粒径的影响

硅烷单体与水的质量比(简称油水比)是影响产物 PCMSQ 纳米球平均粒径和粒径分布的重要因素之一. 因此,本文在恒定 $w(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)$ 为 0.45%,NaOH 浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,MTES/CTES 摩尔比为 10 : 1 及其它条件不变时,探讨油水比对 PCMSQ 纳米球平均粒径的影响,结果如表 1 所示.

表 1 油水比对 PCMSQ 纳米球平均粒径及 PDI 的影响

| 油水比 | Z-Ave/nm | PDI |
|--------|----------|-------|
| 1 : 6 | — | — |
| 1 : 8 | — | — |
| 1 : 10 | 159.4 | 0.028 |
| 1 : 12 | 151.3 | 0.039 |
| 1 : 14 | 152.2 | 0.106 |

由表 1 可知,当油水比大于 1 : 10 时,制得 PCMSQ 纳米杂化乳液不稳定,静置后分层;当油水比由 1 : 10 降至 1 : 14 时,PCMSQ 纳米球的粒径变化不明显,但粒径分布变宽. 这可能是因为:当油水比增大至 1 : 14 时,水的用量较大,胶束浓度相对较小,故水相中乳胶粒数量少,乳胶粒周围形成的水化层相对较厚,阻碍乳胶粒发生聚合^[13],致使胶核生长不完全,制得的 PCMSQ 纳米球的粒径分布宽. 因此,本文优选油水比为 1 : 10~1 : 12.

2.4 PCMSQ 纳米球的形成机理

PCMSQ 纳米球是通过在水体系中 MTES 和 CTES 的水解和共缩合制得的. 故 PCMSQ 纳米球可能的形成机理主要分三个过程(见图 4 所示): (1)MTES 在碱催化作用下水解生成甲基硅醇,再进行自缩合反应形成 Si—O—Si 网络结构,进而形成很多细小的核相种子^[14]; (2)CTES 在碱催化作用下发生水解过程形成大量羧基硅醇; (3)核相种子的长大阶段,核相种子不断从乳液中吸收甲基硅醇和羧基硅醇并发生共缩合反应,促使核慢慢长大,最终形成 PCMSQ 纳米球.

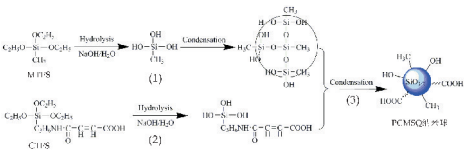


图 4 PCMSQ 纳米球的形成机理

2.5 FT-IR 分析

CTES 和 PCMSQ 纳米球的红外光谱图,如图

5 所示。

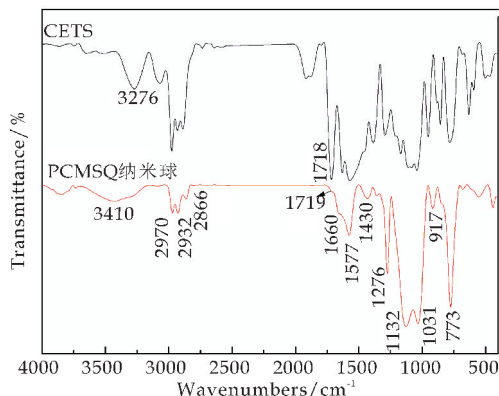
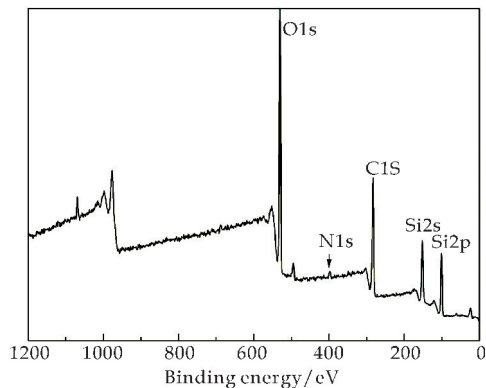


图 5 CTES 和 PCMSQ 纳米球的红外光谱图

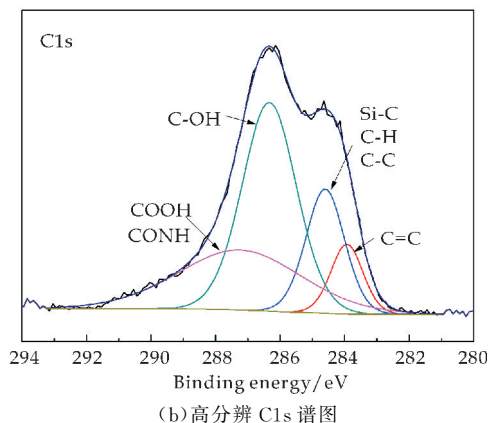
由图 5 可知,在 CTES 谱图中, $1\,718\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, $3\,276\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰。可知,CTES 中具有羧基的结构。在 PCMSQ 纳米球谱图中, $1\,719\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,证实了 PCMSQ 纳米球表面羧基的存在。 $1\,132$ 和 $1\,031\text{ cm}^{-1}$ 处强双肩峰对应 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动峰, 773 cm^{-1} 处的强吸收峰为 $\text{Si}-\text{C}$ 的伸缩振动峰^[15], $1\,276\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键的对称变形振动峰, $2\,970\sim 2\,866\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}-\text{H}$ 键($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$)的伸缩振动吸收峰,表明 PCMSQ 纳米球中具有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 无机骨架结构。此外, $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, $1\,577\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为“酰胺 II 峰”(C-N-H 弯曲振动峰), $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 处为仲酰胺的游离 N-H 伸缩振动峰。而且,在 $3\,276\text{ cm}^{-1}$ 处 O-H 峰很弱,证实了 CTES 与 MTES 发生了水解缩合,同时也初步表明 PCMSQ 纳米球的生成。

2.6 XPS 分析

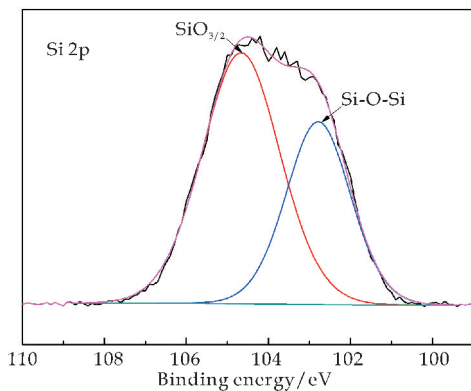
PCMSQ 纳米球的表面化学组成用 XPS 进行分析,结果如图 6 所示。



(a)PCMSQ 纳米球的 XPS 宽谱图



(b)高分辨 C1s 谱图



(c)高分辨 Si2p 谱图

图 6 PCMSQ 纳米球的 XPS 谱图

由图 6(a)可知,PCMSQ 纳米球表面存在 Si、C、O 和 N 四种元素,各原子质量百分含量依次为 25.96%、40.45%、32.18% 和 1.40%;其中,C 元素含量最大,说明在 PCMSQ 纳米球表面有大量甲基、亚甲基存在;氧元素主要来自 $-\text{COOH}$ 和未缩合完全的 $\text{Si}-\text{OH}$ 外露在 PCMSQ 纳米球表面所致。聚倍半硅氧烷中 $\text{Si}2\text{p}$ 的特征吸收峰在 103 eV 处^[16], $\text{C}1\text{s}$ 的特征吸收峰在 283 eV 处,结合图 6(b)可知,在 287.76 eV 处出现了一 COOH 的特征吸收峰,表明 PCMSQ 纳米球表面存在一定的羧基。由此可见,PCMSQ 纳米球表面确实存在 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 基团,进一步证实了 PCMSQ 纳米球具有预期的分子结构。

2.7 TGA 分析

为了探究 PCMSQ 纳米球的耐热稳定性,对其进行了热重(TGA)分析,结果如图 7 所示。由图 7 可知,开始阶段,温度升高到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,热失重速率较小,PCMSQ 纳米球质量损失为 4.33%,主要是 PCMSQ 纳米球表面的 $-\text{COOH}$ 和微量物理吸附水所致^[17]。随着温度的继续升高 PCMSQ 纳米球的热重曲线急剧下滑, $300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内为主要失重阶段,表明 PCMSQ 纳米球的骨架及有机基团正迅速断键、分解。当温度超过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量基本

维持稳定,热分解残留物主要为 SiO_2 , 残留量为 61.0%^[18]. 故 PCMSQ 纳米球具有良好的耐热稳定性.

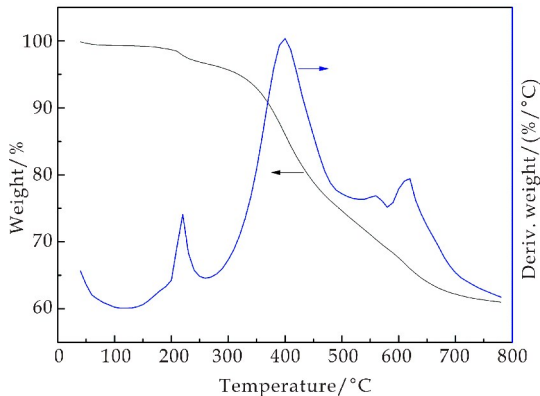


图 7 PCMSQ 纳米球的 TGA 图

3 结论

本文以 MTES 和 CTES 为前驱体,以 NaOH 为催化剂, $\text{AEO}_3/\text{AEO}_9$ 为复合乳化剂,通过水解-缩合反应在水体系中制得了一系列单分散性 PCMSQ 纳米杂化乳液. PCMSQ 纳米球具有预期分子结构和良好的耐热稳定性. 当 $w_{(\text{AEO}_3/\text{AEO}_9)}$ 为 0.36%~0.54%, NaOH 浓度为 25~50 mmol · L⁻¹ 和油水比为 1:10~1:12 时,制得的 PCMSQ 纳米球的平均粒径介于 100~200 nm,呈单分散性且球形度较规整.

参考文献

[1] Dong Fuping, Xie Haibo, Zheng Qiang, et al. Superhydrophobic polysilsesquioxane/poly-styrene microspheres with controllable morphology: From raspberry-like to flower-like structure[J]. RSC Advances, 2017, 7(11): 6 685-6 690.

[2] Kim Seung Soo, Kim Veronica, Kim Young Baek. Preparation and characterization of polysilsesquioxane particles containing UV-absorbing groups[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(5): 437-446.

[3] 郝丽芬, 杨锐妮, 王学川, 等. 聚倍半硅氧烷微/纳米球的合成及应用进展[J]. 精细化工, 2017, 34(1): 1-10.

[4] Nagappan S, Ha H M, Park S S, et al. One-pot synthesis of

multi-functional magnetite-polysilsesquioxane hybrid nanoparticles for the selective Fe^{3+} and some heavy metal ions adsorption[J]. RSC Advances, 2017, 31(7): 19 106-19 116.

[5] 汪林峰, 马文石, 张冬桥, 等. 聚有机倍半硅氧烷微球的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(11): 159-163.

[6] 卢婷利, 梁国正, 宫兆合, 等. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物[J]. 高分子通报, 2004(1): 15-20.

[7] Lee Young Geun, Park Jae Hyung, Oh Chul, et al. Preparation of highly monodispersed hybrid silica spheres using a one-step sol-gel reaction in aqueous solution[J]. Langmuir, 2007, 23(22): 10 875-10 878.

[8] 刘振辉, 陈连喜, 李 洁, 等. 高度单分散氨基聚倍半硅氧烷微球的可控合成及羧基化[J]. 材料导报, 2015, 29(18): 46-49.

[9] 郝丽芬, 高婷婷, 王学川, 等. 聚氨基丙基/甲基倍半硅氧烷纳米球的合成与表征[J]. 精细化工, 2016, 33(7): 721-725.

[10] 曾凡龙, 陈连喜, 李 洁, 等. 高度单分散聚硫氨基倍半硅氧烷微球的可控合成及其吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(10): 2 748-2 752.

[11] 刘述梅, 孙志松, 张 宇, 等. 窄分散共聚倍半硅氧烷微球的制备与形成机理[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(4): 95-100.

[12] 郝丽芬, 高婷婷, 许 伟, 等. 窄分散聚乙烯基倍半硅氧烷纳米微球的合成与表征[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 84-87.

[13] 王竹青, 葛圣松, 邵 谦. 乳液聚合中乳胶粒粒径大小及分布的影响因素[J]. 胶体与聚合物, 2008, 26(4): 28-31.

[14] 马文石, 张冬桥, 段 宇, 等. 不同有机官能团聚硅氧烷微球的制备与表征[J]. 功能材料, 2012, 43(18): 2 568-2 572.

[15] Ma W, Zhang D, Duan Y, et al. Highly monodisperse polysilsesquioxane spheres: Synthesis and application in cotton fabrics[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 392(1): 194-200.

[16] Bai R, Qiu T, Han F, et al. Preparation and characterization of emulsifier-free polyphenylsilsesquioxane-poly(styrene-butyl acrylate) hybrid Particles[J]. Applied Surface Science, 2013, 282(2): 231-235.

[17] 王素芳, 杨新丽, 刘 蒲. 环钡/ SiO_2 有机-无机杂化材料的合成、表征及其催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(6): 923-926.

[18] 马凤国, 刘 涛. 苯基聚倍半硅氧烷的制备及性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(2): 78-82.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0086-07

球状氧化镓纳米晶的制备及其性能

刘淑玲, 严 薇, 韩乐芳

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以硝酸镓为镓源,采用简单的溶剂热法制备了氧化镓纳米晶.通过 X-射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDX)等对其进行了表征.结果表明:油酸的加入量为 5 mL 和水/乙醇体积比为 1:4 时,所制备的氧化镓纳米晶组成及形貌最佳,并在此基础上,探讨了氧化镓纳米晶的形成机理.同时以藏红 T 和吡罗红 B 为目标降解物,探讨了不同形貌氧化镓纳米晶与光催化性能的关系,并通过电化学阻抗测试对其光催化结果进行了验证.

关键词:硝酸镓;氧化镓;溶剂热法;光催化;电化学性能

中图分类号:O64 **文献标志码:**A

Preparation and properties of spherical gallium oxide nanomaterials

LIU Shu-ling, YAN Wei, HAN Le-fang

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

Abstract:Gallium oxide nanocrystals were prepared by simple solvothermal method using gallium nitrate as gallium source. They were characterized by X-ray diffraction (XRD),field emission scanning electron microscopy (SEM),energy dispersive spectroscopy (EDX). The results show that the composition and morphology of gallium oxide nanocrystals are the best when the addition of oleic acid is 5 mL and the volume ratio of water to ethanol is 1:4. On this basis,the formation of gallium oxide nanocrystals mechanism. At the same time,the relationship between the morphology of gallium oxide nanocrystals and the photocatalytic performance was discussed. The photocatalytic results were verified by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Key words:gallium nitrate; gallium oxide; solvent thermal method; photocatalytic; electrochemical performance

0 引言

随着科学技术的发展,工业废水日渐增加,环境污染日趋严重.而利用光催化处理水污染能使染料废水等污染物有效降解^[1].并且光催化降解的最终产物为水和二氧化碳^[2],环境污染小,符合绿色

* 收稿日期:2017-10-07

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM2059)

作者简介:刘淑玲(1974—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料的可控合成、结构、性能与应用

环保的环境治理理念,因此越来越引起人们的关注.

以氧化物纳米结构半导体作为光催化剂消除污染,是近年来不断研究的课题,并取得了一定的研究进展.如 Li^[3] 课题组通过对纳米金红石相 TiO₂ 表面修饰,将其用于水体净化,张智宏等^[4] 将镍氧化物用于降解活性蓝染料等.氧化镓(Ga₂O₃) 是一种典型的宽禁带氧化物半导体^[5],在导电和发光方面具有非常好的应用前景.而在光催化方面,氧化镓纳米结构具有良好的氧化还原能力^[6],且镓作为一种 d10 电子结构的元素^[7],会使得电子-空穴更易分离,光催化性能将会更好^[8].因此,研究氧化镓纳米材料的基本特性以及其在纳米尺寸范围内的相关性能十分必要,也是研究者不断努力的方向.在本文中,采用一种简单易行的溶剂热法制得氧化镓纳米小球,再进一步用 XRD、EDX 和 SEM 等方法对其进行表征,研究了实验参数对其物相、形貌及光催化性能等的影响,通过正交化实验,得到了具有较好光催化性能的氧化镓纳米材料.

1 实验部分

1.1 实验药品

硝酸镓(Ga(NO₃)₃, AR),南京细诺化工科技有限公司;油酸(C₁₈H₃₄O₂, AR),天津金汇太亚化学试剂有限公司;无水乙醇(CH₃CH₂OH, AR),天津市河东区红岩化学试剂厂;蒸馏水(H₂O).

1.2 样品的制备

称取 0.511 4 g(2 mmol)的 Ga(NO₃)₃(2 份),分别放入 45 mL 的聚四氟乙烯内衬中,一份加入 6 mL 蒸馏水、24 mL 无水乙醇和 5 mL 油酸,标记为 1# 样品;另一份则加入水/乙醇体积比为 1:4 的溶液 35 mL,标记为 2# 样品.封釜,然后,置于恒温烘箱中于 150 °C 下反应 8 h.取出反应釜,除去上清液,将沉在釜底的 1# 灰白色产物和 2# 白色产物分别用 C₂H₅OH 和 H₂O 洗涤数次,去掉杂质得到目标产物.放置干燥箱中烘干,以待下一步使用.

1.3 样品的分析与表征

日本 Rigaku 的 D/max2200PC 型 X-射线衍射仪(XRD)对样品的物相进行分析;使用日本理学的 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)对样品的形貌表征和元素分析(EDS);使用上海金鹏分析仪器公司的 GHX 型光化学反应仪进行光催化降解;使用

美国阿美特克公司的 PARSTAT MC 电化学工作站进行电化学阻抗(EIS)测试;使用美国麦克仪器公司的 ASAP2460 型比表面仪(BET)对样品的比表面积进行测试;使用英国公司的 X 光电子能谱(XPS)对样品的表面元素或其价态的定性和其半定量分析.

1.4 光催化性能测试

于容量瓶中分别配制浓度为 10⁻⁵ mol/L 的有机染料臧红 T 溶液和吡罗红 B 溶液,称取等质量 0.05 g 的所制备的样品 1# 和 2#,在黑暗条件下反应 30 min,使悬浮液达到吸附-脱附平衡.使用 500 W 的高压汞灯作为紫外光光源.光源使用循环冷却水冷却,在整个实验过程中保持温度不变.每隔 30 min 时间间隔取一次样品,并将取得的样品进行离心分离.取其上清液,分析紫外吸光变化.

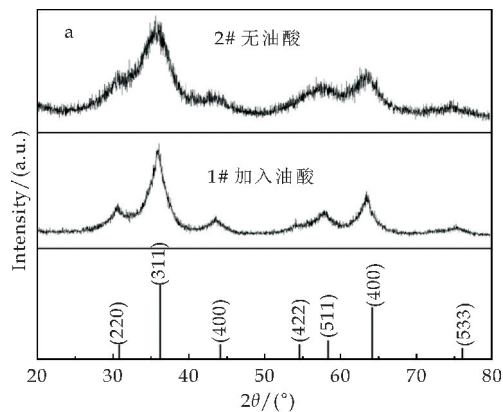
1.5 电化学阻抗(EIS)测试

EIS 测量在三电极系统中进行.工作电极的制备过程是:依次称取一定量的 Ga₂O₃、小粒径导电碳黑和聚偏二氟乙烯,按照质量比例 8:1:1 进行混合,混合后再滴入少量的 N-甲基吡咯烷酮溶液,研磨 2 h 以上,达到足够研细和均匀后,用细棒在常温常压下将其导入塑料导管内,保证密实无空隙,再于 120 °C 保持 12 h.对电极选用表面光亮的铂片,而参比电极则通常选用饱和甘汞电极.电解液是铁氰化钾/氯化钾 1:100 配置 100 mL.紫外光从工作电极一面照射.采用电化学工作站完成阻抗测试.电位扰动信号为 5 mV,信号频率范围为 10⁻² kHz~100 kHz.

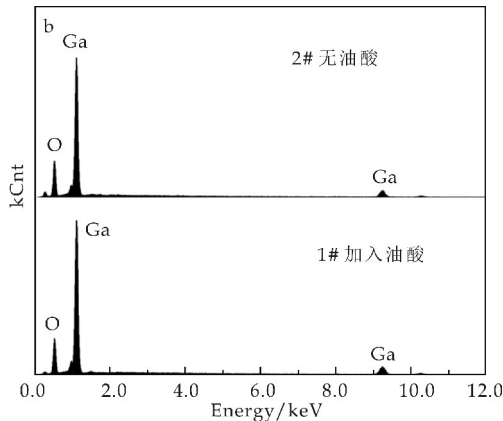
2 结果与讨论

2.1 产物的物相分析

图 1(a)所示为所得样品的 XRD 图谱.从图 1(a)可以看出, Ga₂O₃ #1 和 #2 样品的衍射峰均与标准卡片(JCPDS card No. 20-0426)的相一致,没有其它杂质峰.此外,对比 Ga₂O₃ #1 和 #2 样品的衍射峰发现, #2 的峰型杂乱且强度相对较低,虽然纯度较高,但结晶状况较差.而 #2 样品峰型尖锐,结晶性很好.图 1(b)为 #1 和 #2 样品 EDX 图谱.从图 1(b)可以看出, #1 和 #2 样品均由 Ga 和 O 两种元素组成, #1 样品中 Ga 与 O 的原子百分比为 2:3, #2 样品中 Ga 与 O 的原子百分比为 2.1:3,综合两图结果可知所制备的两样品均为 Ga₂O₃.



(a)氧化镓的 XRD 图

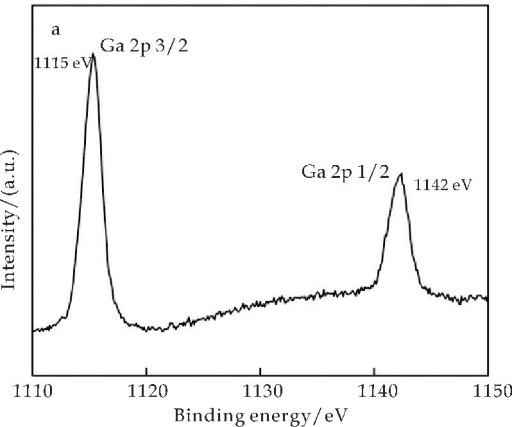


(b)氧化镓 EDX 图谱

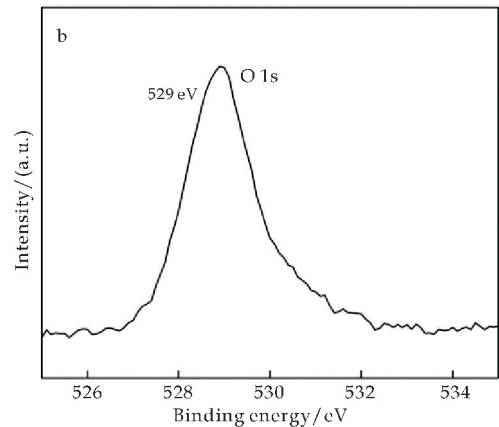
图 1 氧化镓的物相图

2.2 XPS 分析

为了进一步确定氧化镓的组成,对其进行了 XPS 测试,结果如图 2(a)、(b)所示. 2(a)为 Ga 的 XPS 谱图,从图中可以看出 Ga 2p_{3/2} 和 Ga 2p_{1/2} 所对应的峰中结合能为 1 115 eV 和 1 142 eV^[9],证明 Ga 以 Ga₂O₃ 的形式存在. 图 2(b)为 O 的 XPS 谱图,从图中可以看出结合能为 529 eV 处对应 O 1s 的峰^[10]. 由此可以证明表面的 Ga₂O₃ 已生成,XRD、EDX 和 XPS 三者测量结果一致.



(a)Ga XPS 谱图

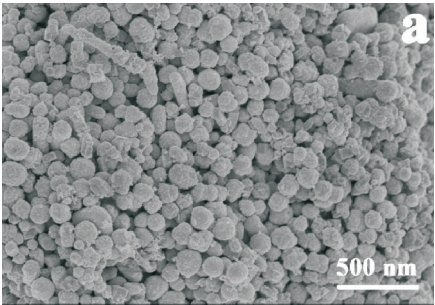


(b)O XPS 谱图

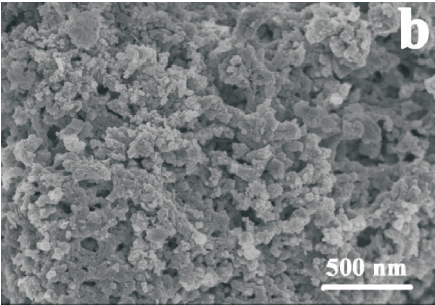
图 2 Ga₂O₃ 的 XPS 谱图

2.3 产物的形貌分析

图 3 是 #1 和 #2 样品的 SEM 照片. 由图 3 可知, #1 和 #2 样品均由直径小于 100 nm 的纳米颗粒组成. 进一步对比观察发现, 图 3(a) #1 样品为纳米球状结构, 可以清楚地看到纳米球紧密地堆积在一起, 产率非常高, 直径约为 100 nm, 颗粒大小匀称, 分布较均一, 但球面不是很光滑其表面有一些颗粒, 结果表明球形结构是由许多纳米颗粒组成. 图 3(b) #2 样品是由许多直径约为 50 nm 的小颗粒严重团聚在一起, 并且大小不一, 形貌杂乱, 分布不均一. #1 较之 #2 样品, 纳米球与球之间存在明显的空隙, 使得 #1 样品的比表面积增大, 这有助于提高 #1 样品的光催化性质, 两者形成鲜明对比.



(a) #1 样品(加入油酸)

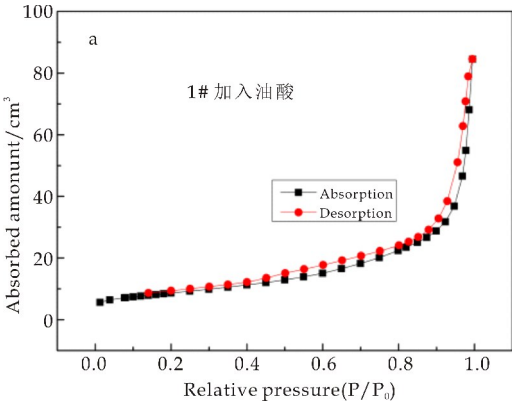


(b) #2 样品(无油酸)

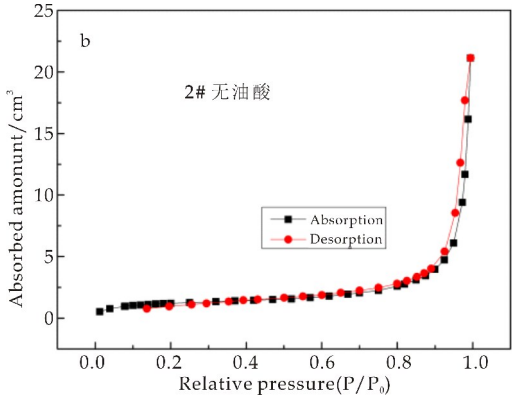
图 3 Ga₂O₃ 的 FE-SEM 图

2.4 产物的比表面分析

图 4(a)为 Ga₂O₃ (1#样品)的 N₂ 吸附-脱附谱图,通过 BET 法计算其比表面积 S_{BET} 为 30.925 7 m²/g.图 4(b)为 Ga₂O₃ (2#样品)的 N₂ 吸附-脱附谱图,通过 BET 法计算其比表面积 S_{BET} 为 4.321 6 m²/g.由此可以得出,1#样品很好的分散性较之 2#样品有更大的比表面积,对吸附有机物更有利,因此,会有更好的光催化活性.



(a) 1# 样品的 N₂ 吸附-脱附谱图



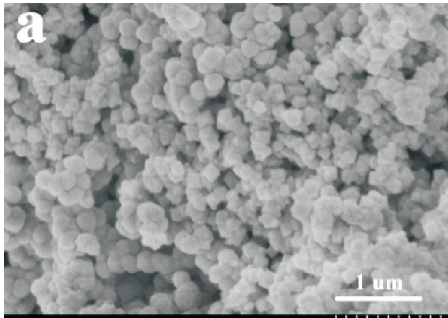
(b) 2# 样品的 N₂ 吸附-脱附谱图

图 4 Ga₂O₃ 的 N₂ 吸附-脱附谱图

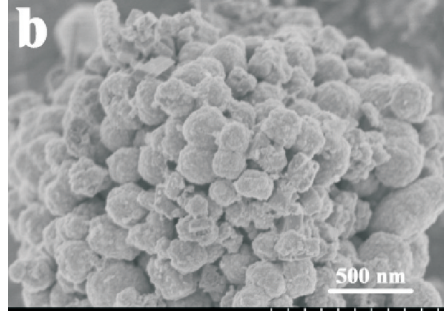
2.5 油酸添加量对产物形貌的影响

在本实验中,油酸的加入量对于产品形貌具有非常重要的影响. 因此,考察了油酸添加量对产品形貌的影响,其结果如图 5 所示,为不同油酸添加量制备的样品的 SEM 图(图 5(a)3 mL、图 5(b)5 mL、图 5(c)7 mL). 众所周知,油酸是一种长碳链的有机化合物,其较长的碳链结构使其在反应中具有一些特别的作用^[11],它与金属阳离子结合反应得到金属油酸盐^[12]. 从图中可以看出,随着油酸的加入,产物的形貌发生了不同程度的变化. 当油酸的添加量较少,为 3 mL 时(图 5(a)),产物尺寸有所增长,团聚严重. 分析原因可能是,一部分油酸与硝酸镓里的镓离子反应生成了油酸镓,油酸镓粒子之间具有吸引力,相互吸引聚集. 同时生成的油酸镓把没反应的油酸的极性的一端包裹在其表面,长

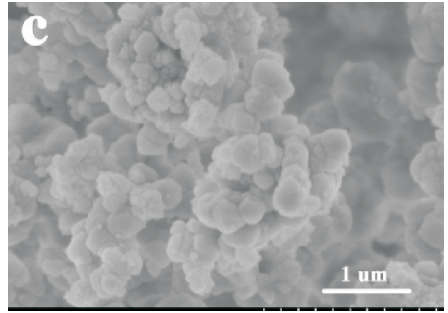
碳链则向外伸展,此种结构对控制了油酸镓聚集具有很好的控制作用. 由油酸生成油酸镓形成的隔离层会逐渐分解合成的 Ga₂O₃ 结晶核. 当油酸的添加量不够时,会有一部分油酸镓裸露在外,彼此互相吸引靠近,使之部分球体体积增大,发生团聚. 继续增加油酸的量为 5 mL 时(图 5 (b)),发现样品的颗粒尺寸反而减小了,粒径约为 100 nm 左右. 此时,生成的所有油酸镓几乎刚好都被包裹,油酸在此起了类似于表面活性剂的作用,它能使一定数量的油酸镓在油酸形成的单分子隔离层内稳定的反应,从而防止了油酸镓团聚,而向外舒展的长链烃基则使整个反应体系保持稳定状态. 当油酸添加量增加为 7 mL 时(图 5(c)),颗粒尺寸又进一步增大,出现较严重的团聚现象. 此时,由于油酸添加量过高,使部分形成的结晶核又开始不断地溶解,稳定结构被破坏,只有很少一部分没有溶解的结晶核才可能继续长大,这导致晶粒大小更加不均匀. 因此证明,油酸的最佳加入量是 5 mL.



(a) 油酸添加量为 3 mL 时制备的样品的 FE-SEM 图



(b) 油酸添加量为 5 mL 时制备的样品的 FE-SEM 图



(c) 油酸添加量为 7 mL 时制备的样品的 FE-SEM 图

图 5 不同油酸添加量制备的样品的 FE-SEM 图

2.6 水/乙醇的体积比对产物的影响

在本实验中,选择油酸的添加量为 5 mL,从图 6 可以明显观察到水/乙醇体积比对产物 XRD 有明显影响. 仅以水为溶剂时,产物的 XRD 谱图峰型杂乱,强度较弱,特征峰较宽,在 21°和 40°处有明显的杂峰,与没反应完的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 的衍射峰相对应. 溶液中加入乙醇后,产物的杂峰变少,且呈正相关,乙醇越多,产物纯度越来越高. 当水/乙醇体积比为 1:2 和 1:3 时,虽然峰强减弱,但是杂质峰也明显减少,这与产物中 Ga_2O_3 比例增加有关,越来越多的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 被转化为产物. 当比例达到 1:4 时,杂峰消失殆尽,这时生成的产物与标准卡片相对应,此时生成的产物是纯净的 Ga_2O_3 . (此时得到的样品为 #1,在同样的水和乙醇的比例条件下,当不加油酸时,得到的样品为 #2) 分析原因,可能是当溶剂只有水时,强极性的水分子较高表面能的 Ga_2O_3 在溶剂中大量扩散,这阻碍了 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 参与反应. 加入乙醇可以调节体系的极性,同时乙醇与 Ga^{3+} 结合形成位阻,由静电场力使成核的方向能够被选择.

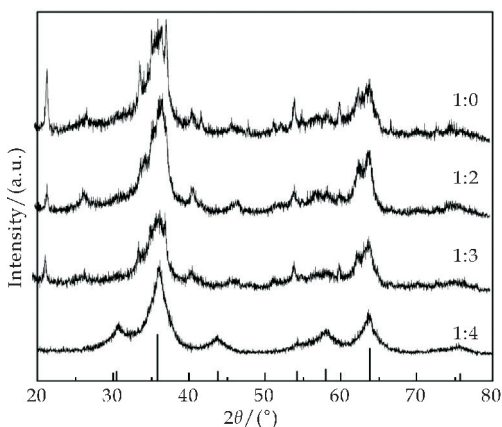


图 6 不同水/乙醇的体积比对产物的影响

2.7 纳米 Ga_2O_3 的形成机理

基于以上讨论,进一步探讨了 Ga_2O_3 晶粒的可能生长过程. 如图 7 所示,反应初期, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 中的一部分 Ga^{3+} 离子与油酸相互作用,而另一部分 Ga^{3+} 则与 H_2O 中的 OH^- 反应生成 $\text{Ga}(\text{OH})_3$. 据推测,可能少量油酸参与 Ga^{3+} 的反应,而剩余油酸则包裹在油酸镓和 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 外面,起到表面活性剂的作用,形成坚固的单分子保护层^[13]. 随着反应的继续进行,油酸镓释放出的 Ga^{3+} 与 OH^- 结合, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 在溶剂热环境中快速形成 Ga_2O_3 晶粒,由于 Ga_2O_3 晶粒表面能很高,为了使 Ga_2O_3 晶粒稳定存在,因而在油酸的阻碍作用下形成表面能

最低的球状结构. 其可能方程式为:

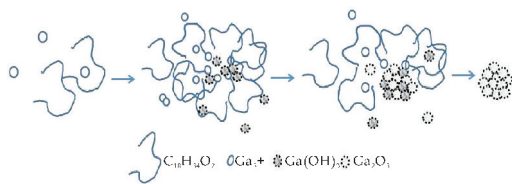
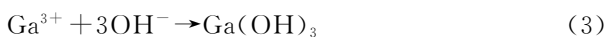
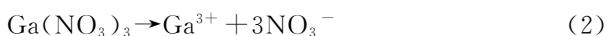


图 7 Ga_2O_3 的生长机理图

2.8 纳米 Ga_2O_3 的光催化性能和它们形貌之间的关系

材料的性能与其形貌、尺寸和相态密切相关^[14]. 作为光催化材料,光催化性能与光照、催化剂的用量、染料浓度、pH 值、温度、阴阳离子等因素都有关,而催化剂的形貌对染料的降解率也起着至关重要的作用. 为此,本实验以紫外光为光源,藏红 T 和吡罗红 B 为目标降解物,对光催化剂 #1 和 #2 的光催化性能进行了对比. 重点探讨形貌对光催化性能的影响.

图 8(a)为不加入任何催化剂,光催化剂 #1 和 #2 对藏红 T 的降解曲线图,降解时间为 120 min. 可以看出,当没有光催化剂时,降解效果不明显;但当加入光催化剂 #1 和 #2 时,光催化效果明显提高,其中加入 #2 光催化剂时,降解率为 87%,加入 #1 光催化剂时,光催化降解率为 92%.

图 8(b)是相同条件下,吡罗红 B 为降解染料时的降解率曲线. 从图可以看出,不加光催化剂时,吡罗红 B 的降解率仅为 4%,但加入 #1 和 #2 光催化剂后,降解率分别为 43%和 72%. 分析两种染料降解结果可知(具体列于表 1),#1 相较于 #2 具有更好的光催化性能,其原因可能是: #1 样品规则的球状结构分散较为均匀,团聚现象不太明显,因此具有较大的比表面积,提供了足够的反应位点,增加了反应机率,从而提高了降解率. 而 #2 样品显然没有这个优势,其颗粒虽然较小,但其严重团聚现象极大地影响了其光催化性能. 这说明氧化镓自身的比表面积、晶体形貌、晶粒尺寸、晶格缺陷等因素影响光催化效果. 另外,对比藏红 T 和吡罗红 B 两种碱性染料,显然藏红 T 更易降解,这可能与藏红 T 的结构很容易发生重氮化偶联反应而改变性质有关^[15].

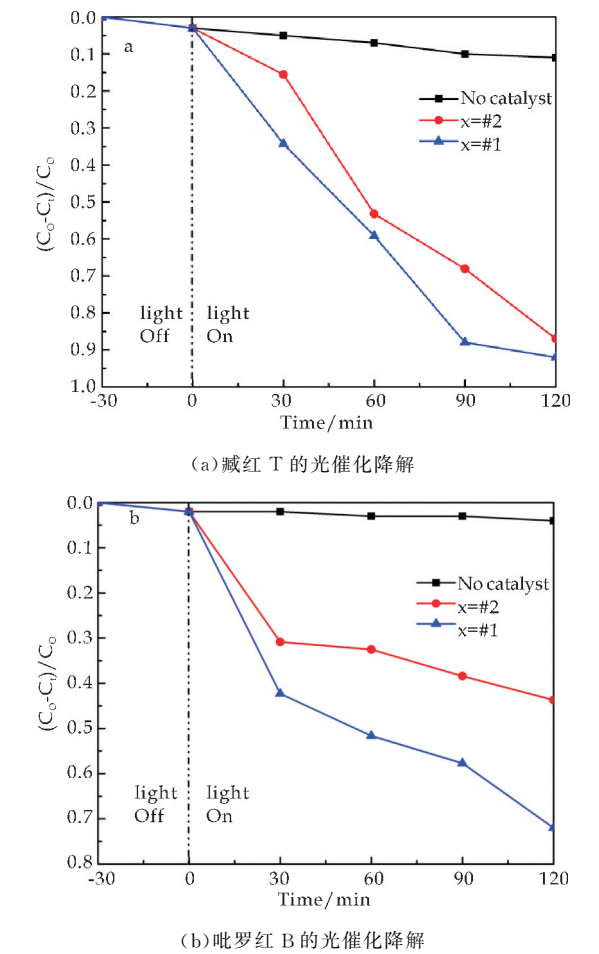


图 8 两种染料的光催化降解图

表 1 #1 和 #2 催化剂对不同染料在 120 min 时降解率

| 有机染料 | 无催化剂 | #1 | #2 |
|--------------|------|----|----|
| 碱红 T 的降解率/% | 11 | 92 | 87 |
| 吡罗红 B 的降解率/% | 4 | 72 | 43 |

2.9 氧化镓的光催化降解机理

图 9 为氧化镓的光催化降解机理图,在常温下,光催化反应是利用半导体的光催化反应通过光能降解有机物分子,降解产物为二氧化碳和水及一些无机小分子,绿色环保无污染.在 Ga₂O₃ 的光催化反应里,当光子的能量比 Ga₂O₃ 纳米材料的带隙大的时候,如图 9 所示, Ga₂O₃ 会产生光生电子(e⁻)与空穴(h⁺).在光催化环境下(即有水 and 有机污染物时),强氧化性的空穴(h⁺)可能会与水发生反应,生成自由羟基(OH·),羟基具有很高的氧化活性,当然,空穴(h⁺)也可能会与氧化镓表面所吸附的氢氧根(OH⁻)反应得到这些氧化活性高的自由羟基,光生电子(e⁻)则会与溶解在水中的氧气(O₂)结合,生成超氧化活性的氧(·O₂⁻),超氧化活性的氧(·O₂⁻)有可能进一步地生成有很高氧化性的过氧化氢(H₂O₂).这些氧化性基团与染

料反应,最终将染料降解为二氧化碳和水及一些无机小分子.

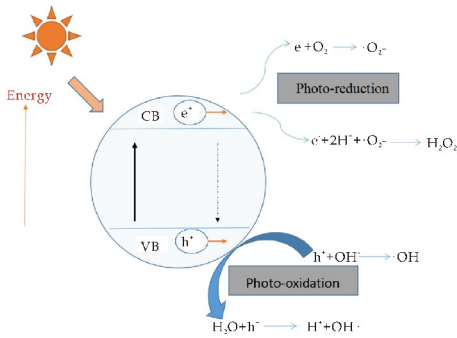


图 9 氧化镓的光催化降解机理图

2.10 纳米 Ga₂O₃ 的电化学阻抗测试

借助电化学阻抗谱(EIS),来反映材料中电子-空穴对的分离速率和光催化活性之间的联系,是研究材料性质的有效方法[16].EIS Nyquist 图中的圆弧与电阻值有关.紫外光照时,电荷与空穴越容易被分离,电阻值就应该相应的减小,因而圆弧半径也比较小.显然,光催化效果就应该更好.

图 10 是 #1 和 #2 样品的 EIS Nyquist 图.由图 10 可知, #1 样品的阻抗谱图是一个较小半圆,而 #2 样品的阻抗圆弧半径明显更大,这使得 #1 的阻抗小于 #2 的阻抗,而 #1 样品的光催化效果高于 #2 样品.这与光催化试验的结果相同.同时 #1 和 #2 样品阻抗谱有一部分阻值趋势有所变化,这可能与晶形变化有关,其物理意义还待进一步研究.

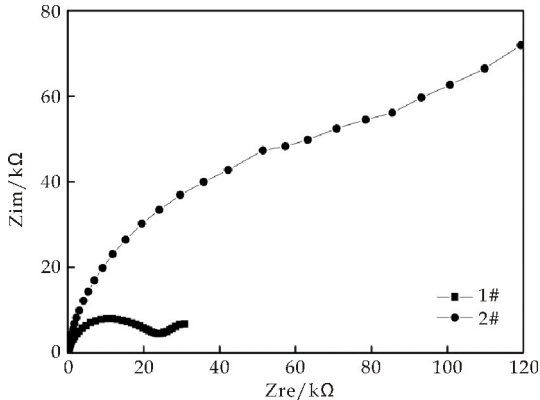


图 10 #1 和 #2 Ga₂O₃ 的电化学阻抗谱

3 结论

利用溶剂热法成功制备了两种不同形貌的 Ga₂O₃ 纳米晶.通过一系列对比试验证明,油酸的添加量可以影响产物的形貌和尺寸;水/乙醇的体积比可以影响产物纯度.不同尺寸/形貌的 Ga₂O₃ 纳米晶,光催化性能不同,其中分散较为均匀的球

状 Ga_2O_3 纳米晶光催化性能性能更好. 其结果同时通过进而电化学阻抗测试进行了进一步验证. 因此, 在工业废水处理和环境保护等方面可能具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] Silva C G D, Faria J L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2003, 155(1-3): 133-143.
- [2] Yamamoto M, Yoshida T, Yamamoto N, et al. In-situ FT-IR study on the mechanism of CO_2 reduction with water over metal (Ag or Au) loaded Ga_2O_3 photocatalysis[J]. *Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2014, 12: 299-303.
- [3] Li W X. Photocatalysis of oxide semiconductors[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2013, 49(2): 41-46.
- [4] 张智宏, 李凤生, 王玉峰. 镍氧化物光催化降解活性蓝染料溶液[J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(18): 74-78.
- [5] Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, et al. Recent progress in Ga_2O_3 power devices[J]. *Semiconductor Science & Technology*, 2016, 31(3): 034 001-034 011.
- [6] Bai S, Jiang W, Li Z, et al. Surface and interface engineering in photocatalysis[J]. *Chemnanomat*, 2015, 1(4): 223-239.
- [7] 陈江博. PLD 制备 InGaZnO 薄膜及其物理性质研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.

- [8] 王南雁. Ga 体系光催化材料制备及其光催化还原 CO_2 性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [9] 李晨飞, 王树博, 谢晓峰, 等. 全钒液流电池石墨毡电极的 Ga_2O_3 修饰[J]. *化工学报*, 2015, 66(S1): 277-281.
- [10] Anshu Singhal, Ingo Lieberwirth. Non-aqueous synthesis of blue light emitting $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, and c- In_2O_3 nanostructures from their ethylene glycolate precursors[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 112-116.
- [11] Yang Z, Cao G S, Xie J, et al. Oleic acid-assisted preparation of LiMnPO_4 , and its improved electrochemical performance by Co doping[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(3): 1 271-1 277.
- [12] 任瑞晨, 张乾伟, 王秀兰, 等. 铜尾矿中方解石、白云石分选试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(5): 1 449-1 453.
- [13] Kamogawa K, Akatsuka H, Matsumoto M, et al. Surfactant-free O/W emulsion formation of oleic acid and its esters with ultrasonic dispersion[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2001, 180(1-2): 41-53.
- [14] Pradhan D, Mohapatra S K, Tymen S, et al. Morphology-controlled ZnO nanomaterials for enhanced photoelectrochemical performance [J]. *Materials Express*, 2011, 1(1): 59-67.
- [15] 王广健. 藏红 T-亚硝酸根偶联反应及其应用于光度测定亚硝酸根[J]. *分析化学*, 1998, 26(4): 495.
- [16] 梁燕萍, 贾剑平, 吕向菲, 等. Co^{2+} 掺杂的纳米 TiO_2 薄膜光催化特性及电化学阻抗谱研究[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(4): 633-638.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 67 页)

- [8] Alessandro Jäger, Daniel Gromadzki, Eliézer Jäger, et al. Novel "soft" biodegradable nanoparticles prepared from aliphatic based monomers as a potential drug delivery system[J]. *Soft Matter*, 2012, 16(8): 4 343-4 354.
- [9] 周卫东, 张 维, 王小威, 等. 聚丁二酸丁二醇酯作为生物材料的应用及研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(7): 145-147.
- [10] Matteo Gigli, Macro Govoni, Nadia Lotti, et al. Bio-compatible multiblock aliphatic polyesters containing etherlinkages: Influence of molecular architecture on solid-state properties and hydrolysis rate[J]. *RSC Advances*, 2014, 62(4): 32 965-32 976.
- [11] 王国利, 徐 军, 郭宝华, 等. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯及其共聚物的合成及改性研究进展[J]. *高分子通报*, 2011(4): 99-109.
- [12] 郝 瑞, 周艺峰, 聂王焰. 聚(丁二酸丁二醇酯癸二酸丁二醇酯)的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012,

28(3): 33-37.

- [13] 张 敏, 李成涛, 许小玲, 等. 在不同溶剂体系中 PC 脂肪酶对 PBS 基共聚物的催化降解和分子模拟[J]. *高分子通报*, 2014(12): 141-148.
- [14] Matteo Gigli, Andrea Negroni, Michelina Soccio, et al. Influence of chemical and architectural modifications on the enzymatic hydrolysis of poly(butylene succinate) [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(10): 2 885-2 893.
- [15] Sangeeta Naik, Aditya Basu, Rakhi Saikia, et al. Lipases for use in industrial biocatalysis: Specificity of selected structural groups of lipases[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2010, 65(1): 18-23.
- [16] Qi Wu, Pankai Soni, Manfred T Reetz. Laboratory evolution of enantiocomplementary candida antarctica lipase B mutants with broad substrate scope[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(5): 1 872-1 881.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)02-0093-05

基于手性芳香多羧酸配体构筑的 Cd(II) 手性配合物的合成、晶体结构及荧光性质

曹丽慧, 唐小涵, 刘 欣

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:选择手性化合物(S)-3,5-二(1-羧乙氧基甲基)-苯甲酸三钠盐(Na_3L)为芳香多羧酸有机配体,以1,2-二吡啶乙烷(bpa)为含氮辅助配体与醋酸镉在水热条件下反应得到一个手性配位聚合物 $\{\text{Cd}_2(\text{L})(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ (**1**).利用单晶X-射线衍射分析、元素分析和红外光谱考察了配合物**1**的晶体结构.配合物**1**中双核镉金属构筑单元通过羧酸配体 L^{3-} 连接形成了管状结构,相邻的管状结构之间通过辅助配体bpa连接在一起形成二维层状结构,最后相邻的层状结构通过 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 弱相互作用力构筑成三维超分子结构.此外还对配合物**1**的晶体纯度、热稳定性和荧光性能进行了分析.

关键词:配位聚合物;芳香多羧酸配体;晶体结构;荧光

中图分类号:O614.24⁺2

文献标志码:A

Synthesis, crystal structure and fluorescence property of Cd(II) chiral coordination polymer based on an chiral aromatic polycarboxylate ligand

CAO Li-hui, TANG Xiao-han, LIU Xin

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

Abstract: A chiral coordination polymer based on (S)-3,5-(di-1-carboxyethoxymethyl)-benzoate (Na_3L) and ancillary nitrogen ligand (bpa = 1,2-dipyridine ethane), namely $\{\text{Cd}_2(\text{L})(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ (**1**), has been synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis and infrared spectrum. In the structure of complex **1**, binuclear cadmium building units are connected by L^{3-} ligands to form a tubular structure, and the adjacent tubular structures are associated together by the auxiliary ligand bpa to form two-dimensional layers, which are connected together through the weak force $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ to construct a three-dimensional supramolecular structure. Besides, the purity of crystals, thermal stability analysis as well as luminescence have also been investigated.

Key words: coordination complex; aromatic polycarboxylate ligand; crystal structure; fluorescence

* 收稿日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21701106);陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0090);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-11)

作者简介:曹丽慧(1987—),女,河南范县人,副教授,博士,研究方向:功能配位化学

0 引言

多孔配位聚合物(Porous Coordination Polymers, 简称 PCPs)通常也被称为金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, 简称 MOFs)化合物,是一类由有机配体与无机金属离子通过自组装过程形成的具有周期性网络结构的杂化材料^[1-3]. 在这类化合物的结构中,以单核金属离子或多核金属离子簇作为节点,有机多齿桥联配体为连接体通过配位键连接形成晶态多孔材料,具有高度晶态、结构稳定、孔隙率高、比表面积大、易于修饰等优点^[4-8]. 其中金属离子簇与配位原子所形成的具有一定构型的配位单元被称为次级构筑单元(Secondary Building Units, SBUs),可以通过 SBUs 和有机配体的合理设计来合成具有特定孔径尺寸且孔径分布均匀的三维金属-有机框架结构^[9,10]. 通过向有机配体中引入易溶基团,较好地克服了因溶解度小而很难获得较好晶体的困难,极大地促进了 MOFs 材料研究工作的迅猛发展^[11-14]. 在近年来的研究中,配位聚合物表现出多种多样的结构形式和独特的光学^[15]、电学^[16]、磁学^[17]等性质. 该类材料在能源气体储存^[18]、选择性分离^[19]、小分子识别^[20]、催化^[21]等方面已展现出丰富的功能应用,并且一些新颖的性质还在不断的被发现.

芳香多羧酸类化合物是迄今为止研究最多,能有效构筑 MOFs 结构的有机配体,也是最具有应用潜质的多功能配体^[22,23]. 开发结构多变,功能灵活的多羧酸配体已经引起了广大化学工作者的关注. 在本文中,选取手性化合物(S)-3,5-二(1-羧乙氧基甲基)-苯甲酸三钠盐(Na_3L ,图 1)作为有机配体,具有以下三个方面的优点:

(1)两个柔性羧基和一个刚性羧基具有多种配位数和配位模式,可以和不同数目的金属离子形成配位键,从而形成有趣的结构;

(2)羧基、芳香环的电子传递效应在 MOFs 材料的荧光发射过程中起重要作用;

(3)配体中的手性基团为构建手性 MOFs 结构提供了更大的可能性. 在利用 Na_3L 构建 MOFs 结构的过程中,同时选取 1,2-二吡啶乙烷(bpa)作为含氮辅助配体与金属离子 Cd^{2+} 共同构筑配位聚合物. 结构分析表明配合物 $\{\text{Cd}_2(\text{L})(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ (**1**)是通过 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 弱作用力将二维层状结构连接构筑的三维超分子. 热重分析和荧光分析表明配合物 **1** 具有较好的热稳定性和荧光发射性能.

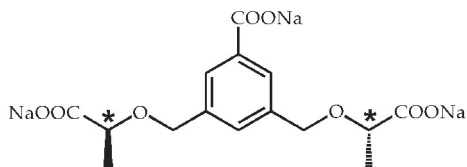


图 1 配体 Na_3L 的结构式

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

(1)主要试剂:(S)-3,5-二(1-羧乙氧基甲基)-苯甲酸三钠盐(Na_3L)根据文献^[24]合成,1,2-二吡啶乙烷(bpa)在百灵威科技有限公司购买,二水合醋酸镉在国药集团化学试剂有限公司购买,以上试剂均为分析纯.

(2)主要仪器:德国 Bruker Smart-APEX II CCD 单晶仪;荷兰 PANalytical X'Pert PRO 粉末 X-射线衍射仪;美国 Thermo FLASH EA 1112 型元素分析仪;德国 Bruker Tensor 27 红外光谱仪, KBr 压片法在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域内测试;德国耐驰公司 Netzsch STA 449C 热分析仪,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温开始测得配合物的 TG 曲线;法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 Fluoro-Max-4 荧光光谱仪.

1.2 配合物 $\{\text{Cd}_2(\text{L})(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ (**1**) 的合成

将 Na_3L (0.0195 g, 0.05 mmol), bpa (0.009 5 g, 0.05 mmol) 和 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.026 6 g, 0.10 mmol) 加入到蒸馏水 (6 mL) 中,搅拌均匀后放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温反应 3 天,反应结束后自然冷却至室温,获得无色透明的块状晶体,将晶体过滤后用蒸馏水洗涤,自然晾干,产率为 65% (基于金属 Cd). 元素分析: $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$, 理论值:(%): C 50.47, H 4.34, N 5.74%; 实验值: C 50.24, H 4.02, N 5.22%. IR/ cm^{-1} (KBr): 3 421 (m), 1 603 (s), 1 558 (m), 1 448 (m), 1 367 (s), 1 220 (w), 1 160 (w), 1 129 (w), 1 068 (w), 1 044 (w), 1 006 (w), 904 (w), 855 (w), 810 (m), 773 (m), 728 (m), 629 (m), 569 (w), 510 (w).

1.3 配合物晶体结构测定

在室温条件下,将配合物 **1** 的晶体置于显微镜下,选取形状规则光亮尺寸合适的单晶,置于 X-射线单晶衍射仪上,经过石墨单色器单色纯化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.710\,73\text{ nm}$) 照射,通过 ω 扫描方式收集上述单晶的衍射数据,所收集的数据运用

SAINT 程序进行数据还原,然后用 SADABS 程序做吸收校正^[25]. 单晶结构使用 SHELXS-97^[26] 程序采用直接法进行初始结构解析,使用 SHELXL-97^[27] 程序进行全矩阵最小二乘法精修,对骨架中所有的非氢原子进行各项异性精修. 骨架结构中的氢原子位置全部采用理论加氢的方式进行确定,所有的氢原子则采用各向同性精修. 配合物 **1** 的晶体学数据如表 1 所示,主要键长数据如表 2 所示.

表 1 配合物 1 的晶体学数据表

| {Cd ₂ (L)(bpa) ₂ (CH ₃ COO)} _n 晶体学数据 | |
|--|--|
| 化学式 | C ₄₁ H ₄₂ Cd ₂ N ₄ O ₁₀ |
| 分子量 | 975.58 |
| 晶系 | 单斜 |
| 空间群 | <i>P</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> /Å | 13.201 8(14) |
| <i>b</i> /Å | 11.278 9(9) |
| <i>c</i> /Å | 13.884 8(10) |
| β/(°) | 98.033(8) |
| <i>V</i> /Å ³ | 2 047.2(3) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>D</i> _{calcd.} /(Mg·m ⁻³) | 1.583 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.100 |
| <i>F</i> (000) | 984 |
| θ/(°) | 2.963~24.998 |
| 衍射点 | 8 474 |
| 独立衍射点 | 6 247 [<i>R</i> (int) = 0.048 7] |
| <i>F</i> ² 的拟合优度 | 1.077 |
| 残差因子[<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ =0.080 2, <i>wR</i> ₂ =0.204 9 |
| <i>R</i> (所有数据) | <i>R</i> ₁ =0.094 7, <i>wR</i> ₂ =0.217 5 |
| 最大/最小残余峰(eÅ ⁻³) | 1.201/−0.509 |

注: $R_1^a = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2^b = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

表 2 配合物 1 的主要键长(Å)数据表

| | | | |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| Cd(1)-O(2) | 2.317(15) | Cd(1)-O(4) #1 | 2.365(14) |
| Cd(1)-O(5) #1 | 2.501(15) | Cd(1)-O(7) #2 | 2.489(14) |
| Cd(1)-O(8) #2 | 2.398(12) | Cd(1)-N(1) | 2.324(14) |
| Cd(1)-N(2) #3 | 2.344(14) | Cd(2)-O(1) | 2.304(14) |
| Cd(2)-O(8) #2 | 2.238(12) | Cd(2)-O(9) | 2.496(17) |
| Cd(2)-O(10) | 2.501(18) | Cd(2)-N(3) | 2.310(15) |
| Cd(2)-N(4) #4 | 2.304(14) | Cd(2)-O(6) #2 | 2.669(18) |

对称操作代码: #1: −*x*+1, *y*−1/2, −*z*+1; #2: *x*, *y*−1, *z*; #3: *x*, *y*, *z*+1; #4: *x*, *y*, *z*−1.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

单晶 X-射线分析表明,配合物 **1** 属于单斜晶系,*P*2₁ 手性空间群,手性中心来自于配体的手性. 如图 2 所示,配合物的每一个不对称单元由两个晶体学独立的 Cd²⁺ 中心(Cd1 和 Cd2),一个 L^{3−} 配体阴离子,两个 bpa 辅助配体以及一个配位的乙酸根组成. Cd1 离子采取七配位的五角双锥的配位构

型,七个配位原子分别来自两个不同 bpa 配体的两个 N 原子(N1 和 N2C)和三个不同 L^{3−} 配体的五个 O 原子(O2, O4B, O5B, O7A 和 O8A),两个 N 原子分别占据五角双锥的两个顶点位置,其余的五个 O 原子分别位于五角双锥的赤道平面上. Cd2 离子与 Cd1 离子具有相似的五角双锥配位构型,其中 O9 和 O10 来源于配位的乙酸小分子,而 O6 等则来源于羧酸配体中的醚氧原子. 如表 2 所示, Cd−O 键的键长范围为 2.238−2.669 Å,均属于合理的键长范围^[28].

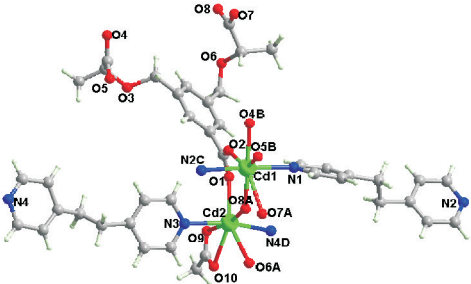


图 2 配合物 1 的不对称单元和金属的配位环境图

Cd1 和 Cd2 通过配位的羧基桥连形成双核镉 SBUs 基本构筑单元. 配合物通过羧酸配体进行连接形成了沿 *b* 轴方向的管状结构. 如图 3 所示, L^{3−} 作为桥连配体与双核金属基本构筑单元通过配位键作用结合在一起,每一个有机配体连接三个双核金属单元,且每一个双核金属单元也连接三个有机配体,形成一个组成为 [Cd₂L]_{*n*}⁺ 的金属有机管状结构,管径大小为 6.5×9.2 Å.

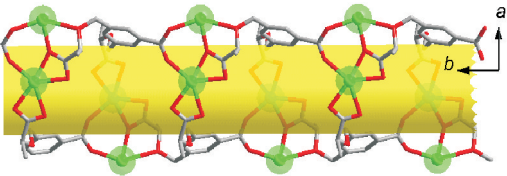


图 3 [Cd₂L]_{*n*}⁺ 管状结构

在配合物 **1** 的结构中,双核镉金属单元除了与羧基氧原子配体以外,还与辅助配体 bpa 中的氮原子配位,相邻的管状结构相互平行排列,其中配位不饱和的金属通过与辅助配体 bpa 中的氮原子配位,从而连接在一起形成了一个沿 *bc* 平面排列的二维层状结构(如图 4 所示). 由图 5 和图 6 可知,相邻的层状结构之间没有较强的化学键存在,通过 C−H⋯π 弱作用沿 *a* 轴方向堆积在一起,形成最终的三维超分子结构. 有机配体中甲基上的氢原子(H11A)与相邻层 bpa 中的苯环质心的距离为

3.300 6(2) Å, 夹角为 111.704(14)°, 属于 C—H... π 弱相互作用力。

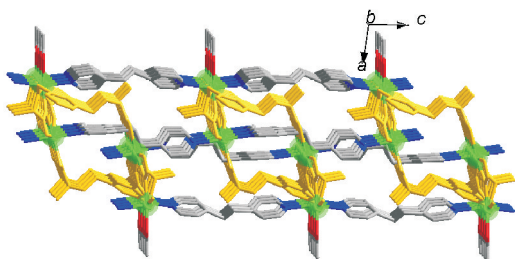


图 4 bpa 连接管状结构形成的二维层

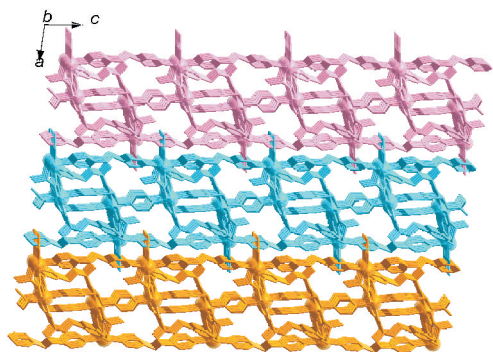


图 5 三维超分子结构

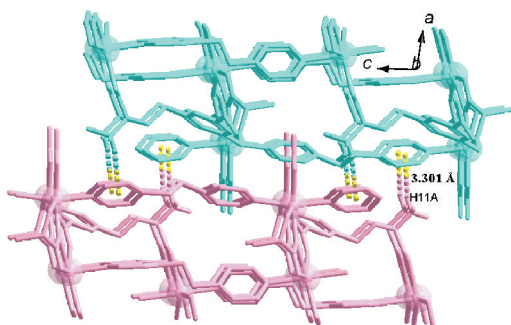


图 6 相邻层之间的 C—H... π 弱作用(虚线)

2.2 配合物 1 的 X-射线粉末衍射分析(PXRD)

为了检测批量样品的纯度,对配合物 1 进行了粉末 X-射线衍射分析(PXRD),其结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,配合物 1 的 PXRD 测试衍射峰与通过其单晶数据模拟得到的 PXRD 衍射峰吻合度很好,说明了配合物的粉末样品与单晶测试样品的结构一致,且具有很高的纯度。

2.3 配合物的热稳定性分析

为了研究配合物 1 的热稳定性,对其进行了热重分析。图 8 是配合物 1 的 TG 曲线。从图 8 可以看出,配合物具有较高的热稳定性,350 °C 以前失重较少,是因为配合物 1 的结构中不含游离和配位的溶剂分子,框架结构保持较高的稳定性。继续升高温度,配合物的框架从 350 °C 左右开始分解,缓

慢失去有机组分。

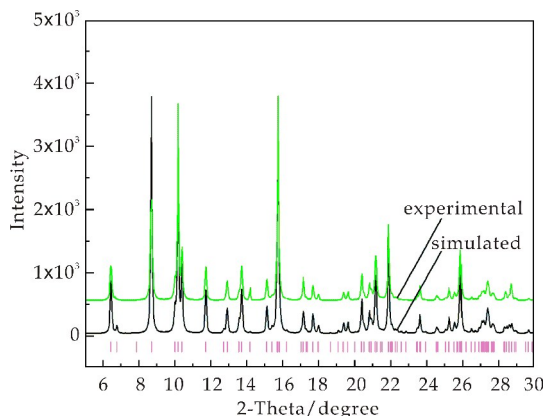


图 7 配合物 1 的粉末 PXRD 图谱

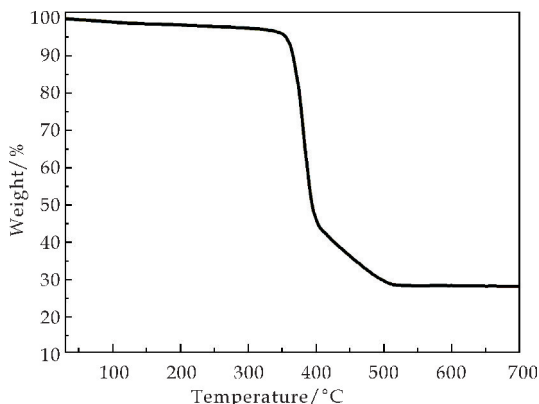


图 8 配合物 1 的 TG 图

2.4 荧光性质

含 d^{10} 电子组态的金属离子(Zn^{2+} , Cd^{2+} 等)和具有 π 共轭体系的有机配体构筑的金属配位聚合物一般具有较强的发光性能,可以作为潜在的固态功能分子发光材料和光学器件,因此受到了广大化学家和材料学家们的广泛关注^[29]。

如图 9 所示,在室温下用相同的测试条件对配体 Na_3L 和配合物的荧光测试结果表明,用 360 nm 波长的激发光激发时,配体 Na_3L 在 388 nm 处出现一个较宽的荧光发射峰,该荧光峰归因于配体中电子的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 的跃迁。用相同的条件激发配合物 1,在 442 nm 处有较强的蓝光发射,由于金属 Cd^{2+} 是 d^{10} 满电子构型, d 电子跃迁禁阻,同时与配体的荧光光谱相比,可以推断配合物 1 的荧光可以归于是配体自身的发光,但是相较于配体的荧光峰发生了 34 nm 的红移,这可能是因为当配体上的羧基与金属离子 Cd 配位后减小了整体配合物分子的第一单重激发态与基态间的能级差,从而导致了发射出的荧光向长波方向移动。而且相较于配体,配合物 1 的荧光强度有明显增强,这是由于配体与金属配位后,降低了非辐射跃迁的能量消耗,

从而发射出更强的荧光。

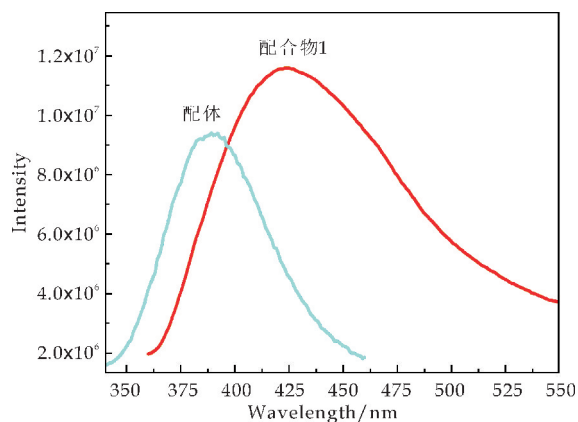


图9 配合物1和配体荧光光谱

3 结论

在影响配位聚合物结构的诸多因素当中,有机配体的影响起了决定性的作用,有机配体的长度、柔软度、对称性等的改变,都能够导致多种多样结构模式的出现。本文以(S)-3,5-二(1-羧乙氧基甲基)-苯甲酸三钠盐(Na_3L)为手性配体,1,2-二吡啶乙烷(bpa)为含氮辅助配体与金属镉离子构筑了一个具有二维结构的手性金属-有机配合物 $\{\text{Cd}_2(\text{L})(\text{bpa})_2(\text{CH}_3\text{COO})\}_n$ 。通过研究配体和配合物的荧光性质,结果表明配合物的发光主要来自于配体的荧光发射,明显的荧光增强是由于配体与金属配位后,降低了非辐射跃迁而引起的能量损耗。这表明配合物可以作为潜在的荧光材料。

参考文献

- [1] Long J. R., Yaghi O. M. . The pervasive chemistry of metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2009,38(5):1 213-1 214.
- [2] Zhou H. C., Long J. R., Yaghi O. M. . Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2):673-674.
- [3] Zhou H. C., Kitagawa S. . Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. Chemical Society Reviews, 2014,43(16):5 415-5 418.
- [4] Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013,341(6 149):1 230 444.
- [5] Distefano G., Suzuki H., Tsujimoto M., et al. Highly ordered alignment of a vinyl polymer by host-guest cross-polymerization[J]. Nature Chemistry, 2013,5(4):335-341.
- [6] Cui Y., Yue Y., Qian G., et al. Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2):1 126-1 162.
- [7] Lin R. B., Li F., Liu S. Y., et al. A noble-metal-free porous coordination framework with exceptional sensing effi-

ciency for oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013,52(50):13 429-13 433.

- [8] Li J. R., Sculley J., Zhou H. C. . Metal-organic frameworks for separations[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2):869-932.
- [9] Jiang J., Furukawa H., Zhang Y. B., et al. High methane storage working capacity in metal-organic frameworks with acrylate links[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016,138(32):10 244-10 251.
- [10] Sung C. H., Deng H., Miyasaka K., et al. Extra adsorption and adsorbate superlattice formation in metal-organic frameworks[J]. Nature, 2015,527(7 579):503-507.
- [11] Lin R. B., Liu S. Y., Ye J. W., et al. Photoluminescent metal-organic frameworks for gas sensing[J]. Advanced Science, 2016,3(7):1 500 434.
- [12] Johnson J. A., Petersen B. M., Kormos A., et al. A new approach to non-coordinating anions; Lewis acid enhancement of porphyrin metal centers in a zwitterionic metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016,138(32):10 293-10 298.
- [13] Cui Y., Li B., He H., et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2016,49(3):483-493.
- [14] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. i. Functional porous coordination polymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004,43(18):2 334-2 375.
- [15] Cao L. H., Li H. Y., Xu H., et al. Diverse dissolution-recrystallization structural transformations and sequential Förster resonance energy transfer behavior of a luminescent porous Cd-MOF[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(35):11 656-11 663.
- [16] Dong X. Y., Li B., Ma B. B., et al. Ferroelectric switchable behavior through fast reversible de/adsorption of water spirals in a chiral 3D metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28):10 214-10 217.
- [17] Tian Y., Shen S., Cong J., et al. Observation of resonant quantum magnetoelectric effect in a multiferroic metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016,138(3):782-785.
- [18] Sumida K., Rogov D. L., Mason J. A., et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012,112(2):724-781.
- [19] Nenoff T. M. . Hydrogen purification: Mof membranes put to the test[J]. Nature Chemistry, 2015,7(5):377-378.
- [20] Lin R. B., Li F., Liu S. Y., et al. A noble-metal-free porous coordination framework with exceptional sensing efficiency for oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013,52(50):13 429-13 433.

(下转第 102 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0098-05

低渗透油藏超前注水压敏效应实验研究

石 爻^{1,2}, 秦海丽², 郑 焱², 谢晓庆^{1,2}, 曾 杨^{1,2}

(1. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028; 2. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028)

摘 要:将岩心渗透率分为四个级别进行了流体压力对渗透率、孔隙度、孔喉半径和配位数影响的室内实验,结果表明孔隙度对压力变化不敏感,渗透率、孔喉半径和配位数随压力升高只有小幅度上升,而随压力降低有较大幅度下降,由此验证了通过增加孔隙流体压力来恢复储层物性的目的不能实现.因此在造成储层物性损害之前,可通过超前注水来保持较高的地层压力,提高低渗透油田的最终采收率.

关键词:超前注水; 净应力; 渗透率; 孔隙结构

中图分类号:TE348 **文献标志码:** A

Experiment study on the pressure-sensitive effects of advanced water injection in low permeability reservoir

SHI Yao^{1,2}, QIN Hai-li², ZHENG Yan², XIE Xiao-qing^{1,2}, ZENG Yang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China; 2. CNOOC Research Institute Limited Liability Company, Beijing 100028, China)

Abstract: The core permeability was divided into four levels for laboratory experiments on the effects of the pore-fluid pressure on permeability, porosity, pore throat radius and coordination number, the results showed that the porosity was insensitive to pressure change, the change rule of pore throat radius and coordination number is similar to that of the permeability; the increasing extent of the three is very small during the pressurizing process, but the decreased degree was increasing obviously of the three during the depressurizing process. According to the experimental result, it is irrealizable to restore the reservoir property by increasing the pore-fluid pressure. Advanced water injection is an important way to enhance the ultimate recovery of low permeability oilfields by maintaining the high formation pressure and reducing the reservoir damage caused by the formation pressure drop.

Key words: advanced water injection; net stress; permeability; pore structure

0 引言

低渗透油田天然能量不足,仅依靠天然能量开

采导致地层压力下降过快,对储层物性损害较为严重,且通过后期注水提高地层压力也无法使储层物性恢复到初始水平.超前注水开发方式在提高地层

* 收稿日期:2017-10-22
基金项目:“十三五”国家科技重大专项(2016ZX05025003)
作者简介:石 爻(1989—),女,湖北荆州人,工程师,研究方向:油气田开发工程及提高采收率

压力的同时降低了对储层物性的损害,是低渗透油田提高采收率的有效开发方式^[1-6].为研究超前注水孔隙内流体压力变化对低渗透储层渗透率及微观孔隙结构变化的影响,本文开展了低渗透岩石压敏室内实验.

1 渗透率变化

1.1 实验准备

按照实际地层渗透率级别将岩石渗透率按不同范围分成以下 4 个区间^[7-10]:区间Ⅰ渗透率范围 $K \geq 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;区间Ⅱ渗透率范围是 $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2 \leq K < 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;区间Ⅲ渗透率范围 $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2 \leq K < 5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;区间Ⅳ的渗透率范围 $K < 2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$.

实验设备:恒温箱、驱油泵、中间容器、micro-CT、其他辅助设备.

实验条件:实验温度为 50 ℃,围压 19 MPa.

天然岩石:外形直径为 2.5 cm 的天然岩石.本实验采用大庆朝阳沟油田天然岩石,取心井共计 5 口,测试岩石样品 36 块.

1.2 实验步骤

岩石实验步骤:①天然岩石制备、抽提洗油.②氮气测定岩石渗透率.③将岩石放置在 50 ℃恒温箱内保持 12 h.④在恒定围压下,逐步增加(降低)岩石流体(氮气)孔隙流动压力,测量不同孔隙流体压力稳定条件下的渗透率.

1.3 实验结果

在围压不变条件下,改变孔隙流体压力,研究超前注水对渗透率的影响,结果见表 1 所示.从岩石 1 实验数据可以看出,当岩石渗透率较低($K = 0.46 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)时,随着地层孔隙流体压力的上升,岩石渗透率由 $0.46 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 增加为 $0.49 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,增加比例为 7.12%;从岩石 4 实验数据可以看出,当岩石渗透率相对较高($K = 14.56 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)时,随着净应力的降低,岩石渗透率由 $14.56 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 增加为 $15.04 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,增加比例为 3.26%,说明随着净应力的降低,岩石渗透率只有小幅度增加,并且渗透率随压力上升增加的幅度逐渐减小.这是由于围压一定的条件下,孔隙流体压力增加只减少了岩石骨架自身承受的净应力,而岩石骨架可压缩的空间很小,所以孔隙渗透率变化不大^[8,9].

表 1 渗透率应力敏感性实验分析

| 流体压力/MPa | 净应力/MPa | 岩石 1 | | 岩石 2 | | 岩石 3 | | 岩石 4 | |
|----------|---------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| | | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% |
| 8.04 | 10.97 | 0.46 | 0.00 | 4.46 | 0.00 | 8.02 | 0.00 | 14.56 | 0.00 |
| 10.09 | 8.92 | 0.47 | 2.42 | 4.55 | 1.90 | 8.10 | 1.10 | 14.66 | 0.68 |
| 11.94 | 7.07 | 0.48 | 3.25 | 4.56 | 2.25 | 8.16 | 1.80 | 14.74 | 1.20 |
| 14.08 | 4.93 | 0.49 | 5.92 | 4.62 | 3.48 | 8.21 | 2.46 | 14.86 | 2.05 |
| 16.05 | 2.96 | 0.49 | 7.12 | 4.67 | 4.62 | 8.31 | 3.73 | 15.04 | 3.26 |

在围压不变条件下,改变孔隙流体压力,研究常规开采对渗透率的影响,结果见表 2 所示.从岩石 5 实验数据可以看出,当渗透率较低($K = 0.48 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)时,随着净应力的增加,岩石渗透率由 $0.48 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 降低为 $0.37 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,降低比例高达 22.38%;从岩石 8 实验数据可以看出,当渗透率相对较高($K = 15.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)时,随着净应力的增加,岩石渗透率由 $15.30 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 降低为 $13.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,降低比例为 15.05%,说明岩石

渗透率随着净应力的增加而降低,并且低渗透的岩石渗透率降低的百分数较高,说明岩石渗透率越低,随着净应力的增加受到的损害会越严重.当流体压力下降到一定程度后,渗透率下降幅度随着渗透率的降低逐渐减小,这是因为渗透率较低的岩石可压缩空间较小,渗透率随孔隙流体压力下降而降低的绝对值较小,但由于低渗透岩石原始渗透率很小,所以渗透率损害百分数仍然较高^[9].

表 2 渗透率应力敏感性实验分析

| 流体压力/MPa | 净应力/MPa | 岩石 5 | | 岩石 6 | | 岩石 7 | | 岩石 8 | |
|----------|---------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| | | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% | 渗透率 /($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 变化率 /% |
| 8.04 | 10.97 | 0.48 | 0.00 | 2.52 | 0.00 | 9.03 | 0.00 | 15.30 | 0.00 |
| 7.00 | 12.00 | 0.43 | -8.70 | 2.34 | -7.06 | 8.51 | -5.78 | 14.56 | -4.82 |
| 6.08 | 12.93 | 0.41 | -14.28 | 2.20 | -12.54 | 8.10 | -10.26 | 14.01 | -8.45 |
| 5.10 | 13.91 | 0.39 | -18.72 | 2.09 | -17.16 | 7.75 | -14.14 | 13.54 | -11.50 |
| 4.00 | 15.01 | 0.38 | -20.86 | 2.01 | -20.23 | 7.55 | -16.37 | 13.15 | -14.08 |
| 2.09 | 16.91 | 0.37 | -22.38 | 1.97 | -21.84 | 7.38 | -18.26 | 13.00 | -15.05 |

对岩心 6 和岩心 8 进行了压力恢复实验,实验结果如图 1 和图 2 所示,岩心 6 的渗透率从 $1.97\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 恢复到 $2.08\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$,岩心 8 的渗透率从 $13\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 恢复到 $13.2\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$,远小于由于孔隙流体压力下降带来的渗透率损失.结果表明,低渗透油藏由于地层压力下降而导致渗透率大幅降低后,很难通过注水增大地层压力的方式将岩心渗透率恢复到初始水平.而超前注水可以使低渗透油田在开发过程中保持较高的地层压力,减小了由地层压力下降造成的渗透率损害.

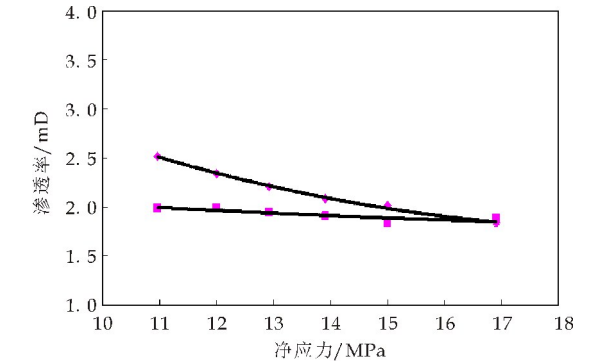


图 1 岩心 6 渗透率与净应力关系图

2 孔隙度、孔喉半径和配位数变化

表 3 岩心孔喉参数和孔隙流体压力关系(升压)

| 孔隙流 体压力 /MPa | 岩心 1 ($K=0.46\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | | 岩心 2 ($K=4.46\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | | 岩心 3 ($K=8.02\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | | 岩心 4 ($K=14.56\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | |
|--------------------|---|---------------------------|-----------|---|---------------------------|-----------|---|---------------------------|-----------|--|---------------------------|-----------|
| | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 |
| 8.04 | 15.2 | 1.64 | 2.13 | 16.4 | 1.62 | 2.61 | 15.25 | 1.79 | 2.63 | 16.5 | 1.79 | 2.73 |
| 10.09 | 15.21 | 1.64 | 2.16 | 16.41 | 1.63 | 2.63 | 15.25 | 1.79 | 2.64 | 16.51 | 1.79 | 2.75 |
| 11.94 | 15.21 | 1.64 | 2.17 | 16.43 | 1.64 | 2.67 | 15.25 | 1.79 | 2.65 | 16.51 | 1.79 | 2.76 |
| 14.08 | 15.22 | 1.641 | 2.18 | 16.45 | 1.64 | 2.68 | 15.26 | 1.762 | 2.67 | 16.51 | 1.762 | 2.77 |
| 16.05 | 15.22 | 1.642 | 2.19 | 16.45 | 1.64 | 2.69 | 15.26 | 1.762 | 2.67 | 16.51 | 1.762 | 2.78 |

对上述进行降低孔隙流体压力的岩心进行 CT 结构扫描,研究随着孔隙内流体压力下降时,岩心结构参数的变化规律,结果见表 4 所示.从岩心 5 的扫描结果可以看出,岩心孔隙度随着地层孔隙流体压力从 8.04 MPa 降低到 2.09 MPa,压力

表 4 岩心孔喉参数和孔隙流体压力关系(降压)

| 孔隙流 体压力 /MPa | 岩心 5 ($K=0.48\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | | 岩心 6 ($K=2.52\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | | 岩心 7 ($K=9.03\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | | 岩心 8 ($K=15.30\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$) | | |
|--------------------|---|---------------------------|-----------|---|---------------------------|-----------|---|---------------------------|-----------|--|---------------------------|-----------|
| | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 | 孔隙度 /% | 平均喉道 半径/ μm | 平均配 位数 |
| 8.04 | 15.21 | 0.75 | 2.23 | 14.24 | 0.64 | 2.21 | 15.62 | 1.83 | 2.71 | 21.01 | 1.67 | 2.7 |
| 7 | 14.99 | 0.65 | 2.14 | 14.24 | 0.53 | 2.1 | 15.61 | 1.78 | 2.68 | 21.01 | 1.66 | 2.68 |
| 6.08 | 14.95 | 0.63 | 2.1 | 14.23 | 0.5 | 2.05 | 15.61 | 1.76 | 2.62 | 21.01 | 1.64 | 2.65 |
| 5.1 | 14.94 | 0.59 | 2.06 | 14.23 | 0.43 | 2.07 | 15.59 | 1.73 | 2.6 | 21 | 1.61 | 2.64 |
| 4 | 14.91 | 0.52 | 2.02 | 14.22 | 0.41 | 2.04 | 15.59 | 1.71 | 2.54 | 21 | 1.57 | 2.61 |
| 2.09 | 14.9 | 0.42 | 1.98 | 14.22 | 0.31 | 2 | 15.59 | 1.7 | 2.46 | 21 | 1.41 | 2.47 |

下降了 5.95 MPa,孔隙度降低了 0.31 个百分点;岩心的平均喉道半径降低了 $0.33\mu\text{m}$,平均配位数降低了 0.25,降压过程各项参数变化明显高于升压过程.对渗透率大于 $2.5\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 的岩心,岩心孔隙结构变化与之类似.

2.1 CT 结构扫描方法研究孔隙结构变化

对进行压力敏感实验的岩心进行 CT 结构扫描^[11,12],研究随着孔隙内流体压力上升时,岩心结构参数的变化规律,孔隙结构分析结果见表 3 所示.从岩心 1 结果可以看出,随着地层孔隙流体压力的增加,岩心孔隙度变化不大,当孔隙流体压力从 8.04 MPa 增加到 16.05 MPa,压力上升了 8.01 MPa,但是孔隙度只增加了 0.02 个百分点,岩心的喉道半径变化同样不大,只是增加了 $0.002\mu\text{m}$,平均配位数增加了 0.06.同样对于渗透率大于 $2.5\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 的岩心,升压过程中,孔隙度、平均喉道半径、平均配位数均变化不大.

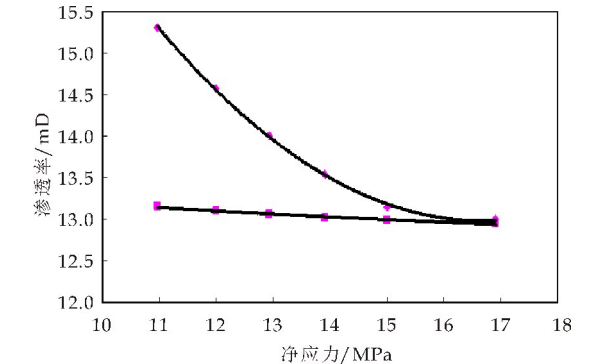


图 2 岩心 8 渗透率与净应力关系

随着孔隙流体压力增加,岩心孔隙结构参数变化不大,随着孔隙流体压力下降,岩心孔隙结构参数降低幅度较为明显,即压力下降对岩心孔隙参数影响高于压力上升对岩心孔隙结构参数的影响。

2.2 压汞法研究孔隙结构变化

为研究超前注水条件下孔隙结构的变化,对进行模拟地层孔隙压力变化实验的岩心在达到最终压力后进行了压汞实验^[13-15]。

实验设备:Autopore IV9510 全自动压汞仪。

实验步骤:①把已清洗烘干的岩样放入岩样室的空腔内,上紧压盖;②控制水银面在下部窗口比下标线稍低的位置上,将系统抽真空;③进泵,使水银面恰至下标线,此时刻度尺上的读值为零;④进泵,使水银面升至窗口的上标线,若此时刻度尺的读值为 V ,已知岩心室体积 V_E ,则岩样外部体积 $V_f = V_E - V$;⑤关闭真空系统,引入高压气源。设与某一压力平衡的毛管力为 p_c ,在平衡 p_c 的压力下水银被压入岩样的孔隙内,水银面将降至上标线以下。进泵使水银面复原至上标线,从刻度尺上便可读出压入岩样中的水银体积 V_{Hg} ;⑥根据岩样的孔隙度 Φ 和岩样的外表体积 V_f ,算出以下岩样中的水银饱和度 $S_{Hg} = V_{Hg} / \Phi V_f$;⑦根据不断进泵得到的 p_c 和 S_{Hg} ,绘出压汞毛管力曲线。

对渗透率级别为 $2.5 \times 10^{-3} \mu m^2$ 的天然岩心进行压汞实验,模拟超前注水地层孔隙流体压力上升高于地层原始压力、等于地层压力、低于地层原始压力三个条件下的孔隙分布。对比岩心 9 和岩心 10 的压汞实验数据,如图 3 和图 4 所示,在孔隙流体压力高于地层压力条件下,孔隙半径分布变化不大,对于喉道半径为 $0.015 \mu m$ 的比例从 4.6% 增加到 5.0%,增加了 0.4 个百分点,说明有这个喉道半径级别的喉道被打开了,其他较小的喉道半径的比例也略有上升,相应连通的孔隙通道增加了,同 CT 扫描实验随孔隙流体压力上升,孔隙度略有增加的规律一致。

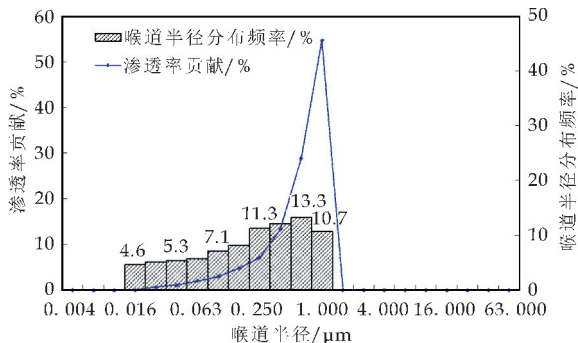


图 3 岩心 9 喉道半径分布图(0.1 MPa)

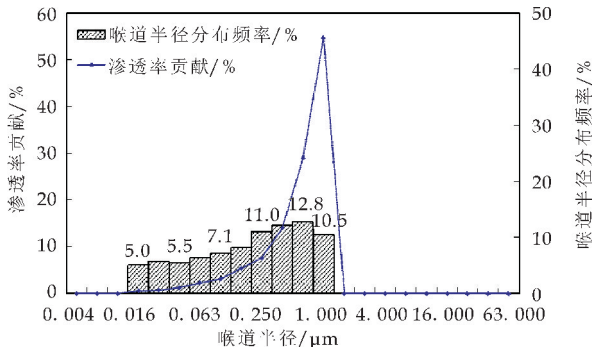


图 4 岩心 10 喉道半径分布图(16.05 MPa)

岩心 6 是在低于地层原始压力条件下进行实验,最低孔隙流体压力为 2.09 MPa,从图 5 可以看出,由于围压的作用,当孔隙流体压力低于地层原始压力时,喉道半径较小的喉道被关闭,与其连通的孔隙变为死体积,这与 CT 扫描结果显示的随着孔隙流体压力下降,孔隙度下降的规律一致,同时随着孔隙的连通性变差,也减小了水驱的波及效率,进而影响最终采收率。

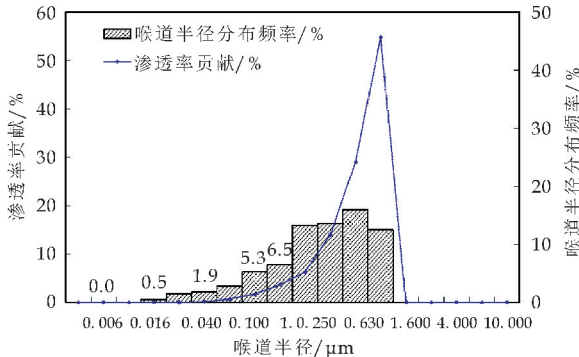


图 5 岩心 6 喉道半径分布图(2.09 MPa)

对渗透率级别大于 $2.5 \times 10^{-3} \mu m^2$ 的天然岩心进行压汞实验,结果表明孔隙结构具有相同变化规律。当地层压力高于原始地层压力时,地层孔隙分布在保持原始状态基础上,孔隙中一部分小孔道被打开,总体渗透率略有上升,但不明显。但是当地层压力低于原始压力时,地层孔隙中很大一部分小孔喉被关闭,相应受其连通控制的小孔隙不能被水波及到,从而影响最终采出程度,也就是说欠压条件下开采对地层造成的伤害会明显影响水驱最终采收率,而超前注水方式的应用将会使这种伤害降到最低,从而保证较高的水驱采出程度^[16-18]。

3 结论

(1)孔隙内流体升压过程,各级别岩心渗透率略有上升,但变化幅度不大,平均渗透率增幅仅为 5% 左右;孔隙内流体降压过程,岩心渗透率下降幅度较大,渗透率降幅为 15% 至 20% 左右,且随着岩

心渗透率的降低伤害程度加重;恢复压力后,渗透率恢复程度很小.

(2)孔隙度对应力变化不敏感;孔喉半径和配位数在升压过程增加幅度很小,在降压过程中随着岩心渗透率的降低,下降幅度明显增大.

(3)低渗透油藏地层压力大幅度下降后,渗透率及孔隙结构受到严重损害,通过增加孔隙流体压力,即减小岩石骨架承受的净应力来试图恢复储层物性的目的不能实现.可通过超前注水的开发方式保持地层压力,降低储层损害.

参考文献

[1] 刘 丽,房会春,顾辉亮.地层压力保持水平对低渗透油藏渗透率的影响[J].石油钻探技术,2011,39(2):104-107.
[2] 高 涛,郭 肖,刘剑宁,等.特低渗透岩心应力敏感实验[J].大庆石油地质与开发,2014,33(4):87-90.
[3] 何金钢,宋考平,杨 晶.大庆低渗透油田扶余油层超前注水实验[J].科学技术与工程,2014,14(11):181-183.
[4] 王道富,李忠兴,赵继勇,等.低渗透油藏超前注水理论及其应用[J].石油学报,2007,28(6):78-81.
[5] 王瑞飞,宋子齐,何 涌,等.利用超前注水技术开发低渗透油田[J].断块油田,2003,10(3):43-48.
[6] 谢晓庆,姜汉桥,王全柱,等.低渗透油藏压敏效应与注水时机研究[J].石油学报,2009,30(4):574-577.
[7] 薛永超,程林松.不同级别渗透率岩心应力敏感实验对比研究[J].石油钻采工艺,2011,33(3):38-41.

[8] 姜海梅,王 帅,张绍辉.低渗透油藏超前注水渗透率界限研究[J].科学技术与工程,2015,15(23):32-35.
[9] 张志明.源 271 区块超前注水方案优化及配套措施组合研究[D].大庆:东北石油大学,2013.
[10] 赵一飞.超前注水技术在朝阳沟油田的应用及效果分析[D].大庆:东北石油大学,2016.
[11] 李荣强,高 莹,杨永飞,等.基于 CT 扫描的岩心压敏效应实验研究[J].石油钻探技术,2015,43(5):37-42.
[12] 马文国,刘傲雄.CT 扫描技术对岩石孔隙结构的研究[J].中外能源,2011,16(7):54-56.
[13] 喻 建,马 捷,路俊刚,等.压汞-恒速压汞在致密储层微观孔喉结构定量表征中的应用-以鄂尔多斯盆地华池-合水地区长 7 储层为例[J].石油实验地质,2015,37(6):789-795.
[14] 李卫成,张艳梅,王 芳,等.应用恒速压汞技术研究致密油储层微观孔喉特征-以鄂尔多斯盆地上三叠统延长组为例[J].岩性油气藏,2012,24(6):60-65.
[15] 朱华银,安来志,焦春艳.恒速与恒压压汞差异及其在储层评价中的应用[J].天然气地球科学,2015,26(7):1 316-1 321.
[16] 王 锐,岳湘安,谭习群,等.低渗油藏岩石压敏性及其对渗吸的影响[J].西南石油大学学报(自然科学版),2008,30(6):173-175.
[17] 车起君,雷均安,冉玉霞,等.超前注水提高特低渗透油田开发效果[J].大庆石油地质与开发,2003,22(1):20-22.
[18] 赵 冰,顾晓敏,邓海蓉.超前注水技术改善低渗透油田开发机理的研究[J].石油化工应用,2009,28(1):39-40.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 97 页)

[21] Yang J.,Zhang F.,Lu H.,et al. Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (37): 10 889-10 893.
[22] Carlucci L.,Ciani G.,Proserpio D. M.. Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2003, 246(1-2):247-289.
[23] Bradshaw D.,Claridge J. B.,Cussen E. J.,et al. Design, chirality, and flexibility in nanoporous molecule-based materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2005, 38 (4):273-282.
[24] Cao L. H.,Wei Y. L.,Yang Y.,et al. Crystal structures and properties of Cd(II) coordination polymers supported by a new chiral aromatic polycarboxylate ligand[J]. Crystal Growth & Design,2014,14(14):1 827-1 838.
[25] Sheldrick G. M.. Sadabs; Program for empirical absorp-

tion correction of area detector data[M]. Germany: University of Göttingen,1996.
[26] Sheldrick G. M.. Shelxs-97, Program for solution of crystal structures[M]. Germany: University of Göttingen,1997.
[27] Sheldrick G. M.. Shelxl-97, Program for crystal structures refinement[M]. Germany: University of Göttingen,1997.
[28] Zang S.,Su Y.,Li Y.,et al. Interweaving of triple-helical and extended metal-O-metal single-helical chains with the same helix axis in a 3D metal-organic framework[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45 (10): 3 855-3 857.
[29] Hu Z.,Lustig W. P.,Zhang J.,et al. Effective detection of mycotoxins by a highly luminescent metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society,2015,137(51):16 209-16 215.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0103-04

二维层状 Ti_2CT_x 柔性纸的制备及其电化学性能表征

王 芬, 李龙飞, 朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 Ti_2AlC 粉体为原料, 盐酸与氟化锂混合溶液为刻蚀剂, 实现一步腐蚀与插层, 经过超声处理后即可得到大量的单层或少层的 Ti_2CT_x 单片, 再经过抽滤处理, 获得由 Ti_2CT_x 纳米片堆叠而成的柔性纸. 该柔性纸可直接裁剪并用于超级电容器电极材料, 并表现出了优异的电学性能, 在扫描速率为 2 mV/s 时, 其质量比容量高达 260.4 F/g .
关键词:MXene; Ti_2CT_x ; 柔性纸材料; 超级电容器
中图分类号:TQ174; TM53 **文献标志码:**A

Preparation and electrochemical characterization of two-dimensional laminar Ti_2CT_x flexible paper

WANG Fen, LI Long-fei, ZHU Jian-feng

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

Abstract: Used Ti_2AlC powder as starting material, etched by $\text{HCl}+\text{LiF}$, few- or single-layered MXene flakes were obtained by mild sonication. In the process, etching and delaminating were reached in one step. Finally, Ti_2CT_x flakes were stacked to form flexible paper by vacuum assisted filtration. The flexible paper was directly used as the working electrode in supercapacitor, and exhibited excellent electrochemical properties. The gravimetric capacitance was up to 260.4 F g^{-1} at 2 mV s^{-1} .
Key words:MXene; Ti_2CT_x ; flexible materials; supercapacitor

0 引言

自石墨烯被发现以来, 便以其优异的性能引起了各界的广泛关注^[1]. 但是由于其制备过程复杂、产率较低且代价较高, 使得寻找一种新型的类石墨烯材料变得更为重要. 在 2011 年, MXene 材料被 Naguib 等^[2]发现, 成为了二维材料家族中新一

员. MXene 材料是由三元层状碳氮化物 MAX 相 (通式为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, M 是过渡金属元素, A 主要是 III 和 IV 主族元素, X 是碳或/和氮元素, $n=1, 2$ 或 3) 为前躯体, 通过 HF 等选择性刻蚀出其中的 A (Al) 层后得到的一类二维过渡族金属碳(氮)化物. 其化学组成可表示为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ (T 代表 Al 被腐蚀去除后 M_{n+1}X_n 层表面结合的 OH、O、F 等官

* 收稿日期:2017-11-23
基金项目:国家自然科学基金项目(51472153, 51171096)
作者简介:王 芬(1959—), 女, 陕西富平人, 教授, 博士生导师, 研究方向:陶瓷/金属复合材料、陶瓷色釉料及古陶瓷科学

能团),简称 MXene,以反映其相对于 MAX 相的组成特点和类石墨烯的二维结构^[3].此外,MXene 材料的化学组成及其表面官能团赋予了其良好的亲水性及金属导电性和优异的力学性能,其性质可通过元素组成和表面官能团的改变而进行调控^[4,5].因此 MXene 在电化学储能材料、传感器、电子器件材料、化工领域的催化剂、聚合物的导电增强相、环境治理以及储氢等许多领域展现出良好的应用前景^[6-9].当 MXene 材料在用作超级电容器、锂离子电池、钠离子电池等的电极时,表现出了优异的性能^[10-11],如 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 柔性纸作为锂离子电池负极和超级电容器电极的质量比容量和体积比容量分别高达 410 mAh/g 和 900 F/cm³,并具有良好的充放电循环稳定性^[12,13].

目前,MXene 材料的制备主要是以 HF 作为刻蚀剂,将前躯体 MAX 相刻蚀得到相应的多层 MXene,再通过插层剥离从而得到少层或单层的 MXene.但由于 HF 的毒性、强腐蚀性以及工艺复杂、流程长等因素严重限制了 MXene 的研究、大规模制备及应用.2014 年 Ghidui 等^[13]首次使用 $\text{HCl} + \text{LiF}$ 为刻蚀剂合成出了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 导电“粘土”,但未将片层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 制备成柔性材料,仅通过辊压法将其压片测试其电化学性能,通过这种方法所制备的电极片,其内部片层状结构的堆叠是不规则的,同时由于压力的原因易造成堆叠过于致密,一定程度上降低了电极材料的比表面积,相比之下本文除了成功制备出较难剥离的片层状 Ti_2CT_x MXene 材料外,并使其有规则的层叠,制备出具有自支撑结构的柔性电极材料,且在超级电容器电极材料的测试中表现出较高的质量比容量及循环稳定性.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是研究最多的 MXene 材料,每层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 由 3 层 Ti 原子和 2 层 C 原子组成.相比之下 Ti_2CT_x 每层只含有 2 层 Ti 原子和 1 层 C 原子,原子数更少其质量比容量更大,理论预测其应具有更优的电化学性能^[14,15].因此,本文采用 $\text{HCl} + \text{LiF}$ 的腐蚀工艺合成出了 Ti_2CT_x MXene,并通过超声处理实现了 Ti_2CT_x 的剥离,并将超声剥离得到的少层或单层 Ti_2CT_x 抽滤制备出柔性纸,研究了其电化学性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料主要包括 Ti 粉,Al 粉,TiC 粉,酒

精,盐酸,氟化锂.

1.2 Ti_2AlC 的制备与腐蚀

Ti_2AlC 采用固相烧结法制备,Ti 粉,Al 粉,TiC 粉按照摩尔比 1 : 1.2 : 1 的比例混合,球磨混料后在真空热压炉中 1 250 °C 烧结 1.5 h,之后高能球磨破碎并过 500 目筛.

将 15 mL 浓度为 12 mol/L 的盐酸加入 15 mL 除气的去离子水在聚乙烯塑料瓶中稀释至 6 mol/L.在磁力搅拌下,加入 1.1 g 氟化锂,充分搅拌至完全溶解.继续磁力搅拌,并缓慢加入过 500 目筛的 Ti_2AlC 粉末,避免由于过热引起的氧化,之后密封聚乙烯塑料瓶,并将磁力搅拌器升温至 40 °C,充分反应 36 h.反应结束后,将产物用除气的去离子水洗涤离心直至上层清液 pH 值大于等于 6.最后倒掉上层液体,只留下底层沉淀待用.

1.3 Ti_2C 的剥离及其柔性纸的制备

将底层沉淀直接加入到装有 200 mL 除气的去离子水中,密封瓶盖并超声 3 h,随后在 3 500 rad/min 的转速下离心 5 min,得到含有少层或单层 Ti_2CT_x 纳米片的悬浮液.

取 10 mL Ti_2CT_x 纳米片的悬浮液,烘干称重并计算该溶液中 Ti_2CT_x 的浓度.取约含有 2 mg Ti_2CT_x 纳米片的悬浮液用孔径为 0.22 微米的硝基纤维素膜抽滤,在 40 °C 下真空干燥,干燥后 Ti_2CT_x 柔性纸可自动脱膜,所得到的 Ti_2CT_x 柔性纸厚度约 15 μm.

1.4 电极的制备以及电池组装

将抽滤后得到的 Ti_2CT_x 柔性纸剪成约 1 cm × 1 cm 的小方块,之后用两张泡沫镍(一张 1.5 cm × 1.5 cm,另一张 1.5 cm × 2 cm)夹住柔性纸并在约 1 MPa 的压力下固定.随后将此柔性电极作为工作电极,铂电极为对电极,标准 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{ M KCl}$ 电极为参比电极,1 mol/L 的 Na_2SO_4 为电解液,组装成三电极体系,静置 1 h 后开始测试.

1.5 测试与表征

采用 D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction,XRD)对样品晶体结构进行物相分析,衍射条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 4 mA,步长为 0.02 °,扫描速度为 6 °/min,扫描范围为 10 °~70 °.场发射扫描电镜(SEM):S4800 型,日本理学公司,测试条件为加速电压 3.0 kV,电流 10 μA.采用 JEM2100F 型透射电子显微镜.采用 PARSTAT4000 电化学工作站测试.采用

AFM 5100 型原子力显微镜.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为 Ti_2AlC 腐蚀前后晶体结构的变化 XRD 图谱. 从图 1 中可以看出, 在 $\text{HCl}+\text{LiF}$ 腐蚀 36 h 之后(002) 峰向低角度偏移, 母相中的(103) 特征峰基本消失, 说明 Ti_2AlC 被腐蚀成为 Ti_2CT_x MXene.

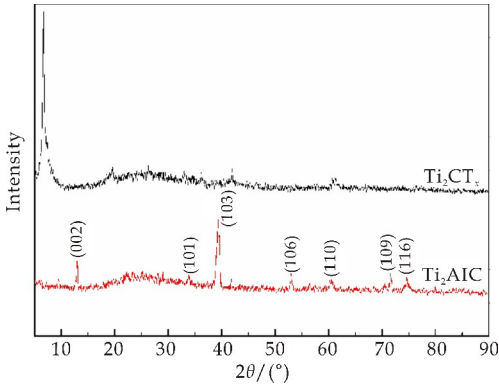
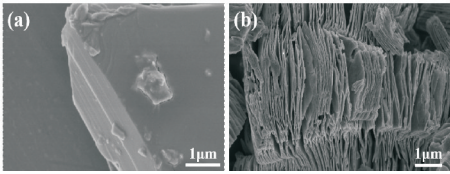


图 1 Ti_2AlC 腐蚀前后的 XRD 图

通过使用较为温和的 $\text{HCl}+\text{LiF}$ 的腐蚀方法, 不需要额外的插层, 仅通过超声处理即可得到少层或单层的 Ti_2CT_x 纳米片, 这是由于在腐蚀过程中发生了水分子的预插层, 从而减弱了层间力, 使得 Ti_2CT_x 纳米片更容易剥落. 图 2(a) 是 Ti_2AlC 粉体在腐蚀之前的 SEM 图, 图 2(b) 是腐蚀之后的风琴状 Ti_2CT_x MXene 的 SEM 图像, 显然, 块状 Ti_2AlC 已经被腐蚀成 Ti_2CT_x , 其腐蚀产物具有明显的 MXene 材料的风琴状特点. 随后, 腐蚀后的层状 Ti_2CT_x 经过超声处理得到少层或单层的 Ti_2CT_x 纳米片.



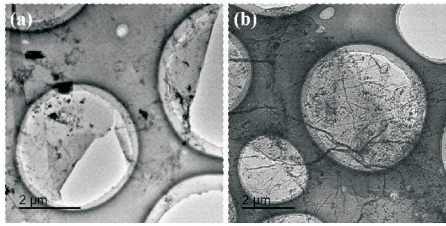
(a) Ti_2CT_x 腐蚀前 SEM 图 (b) Ti_2CT_x 腐蚀后 SEM 图

图 2 Ti_2CT_x 腐蚀前后的 SEM 图

图 3(a) 是经过超声处理后得到的 Ti_2CT_x MXene 的 TEM 图像, 并且同石墨烯相似的是, 大部分的 Ti_2CT_x 片层是褶皱的且在边缘处有卷曲现象, 如图 3(b) 的 TEM 图像所示, 更加说明了 Ti_2CT_x 片层的柔性. MXene 单片层的厚度通过 AFM 测得, 从图 4 的 AFM 图像中可以看出其片层厚度在 2 nm 左右. 图 5 中(a)和(b)是 Ti_2CT_x 片

层经抽滤堆叠形成的柔性纸的扫描电子显微镜俯视图, 图 6(a) 和(b) 是其不同倍率下的断面图. 其断面具有很明显的层状 Ti_2CT_x 堆叠的特征, 这种结构为电解液中 Na^+ 离子的嵌入与脱出提供了大量的活性位点, 大幅提高了 Ti_2CT_x 的比表面积, 从而使其电化学性能得到提升. 因此当该材料作为超级电容器电极材料时, 可吸附更多的 Na^+ 离子, 从而使其双电层电容的电容量增加.

图 7(a) 是经过滤膜抽滤后得到的 Ti_2CT_x 柔性纸的光学照片, 图 7(b) 的光学照片展示了该柔性纸的柔韧性. 这种柔韧性及结构为自支撑电极材料和柔性可穿戴储能设备提供了可能.



(a) Ti_2CT_x 边缘卷曲 TEM 图 (b) Ti_2CT_x 微褶皱 TEM 图

图 3 Ti_2CT_x 的 TEM 图

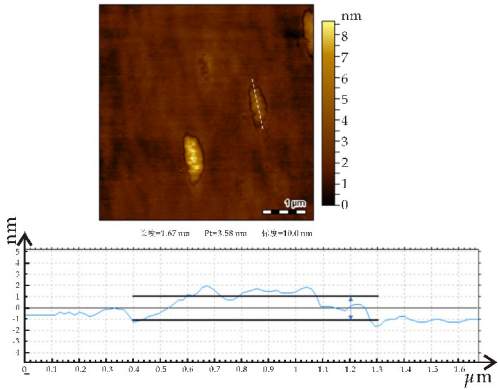
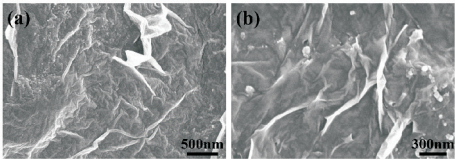
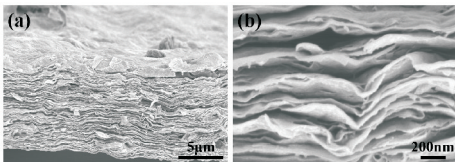


图 4 Ti_2CT_x 单片的 AFM 图



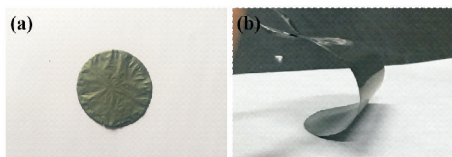
(a) 较低倍率俯视图 (b) 较高倍率俯视图

图 5 Ti_2CT_x 柔性纸的 SEM 俯视图



(a) 较低倍率断面图 (b) 较高倍率断面图

图 6 Ti_2CT_x 柔性纸的 SEM 断面图

(a) Ti_2CT_x 柔性纸 (b) Ti_2CT_x 柔性纸弯曲测试图 7 Ti_2CT_x 柔性纸的光学照片

2.2 电化学表征

图 8(a) 是厚度为 $15\ \mu\text{m}$ 面积为 $1\ \text{cm}^2$ 的 Ti_2CT_x 柔性纸的 CV 曲线, 扫描速率分别为 $2\ \text{mV/s}$ 、 $5\ \text{mV/s}$ 、 $10\ \text{mV/s}$ 、 $20\ \text{mV/s}$ 、 $50\ \text{mV/s}$ 。随着扫描速率的增大, CV 曲线所围成图形的面积也在增加且越接近矩形。表明 Ti_2CT_x 柔性纸作为超级电容器的电极材料具备优异的电容特性以及高倍率充放电能力。接近于矩形的 CV 曲线也表现出其双电层电容的特性。此外, 在扫描速率增大的同时其电流密度也在增加, 也说明它是一种理想的电极材料。

通过对图 8(a) 中的 CV 曲线使用公式(1)可求得该材料的质量比容量。

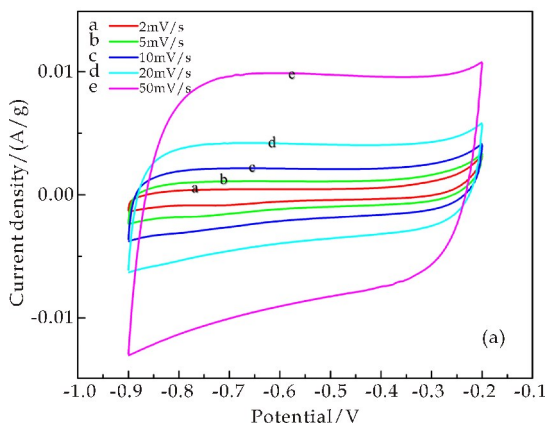
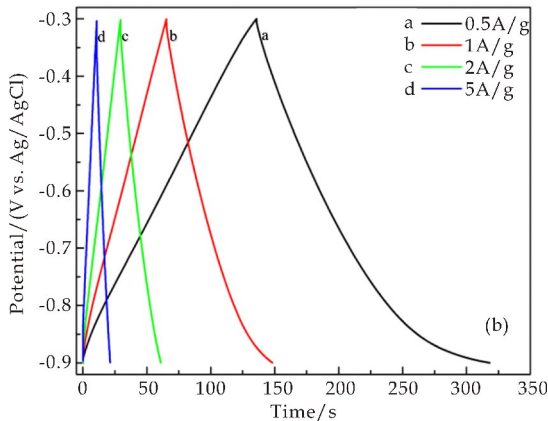
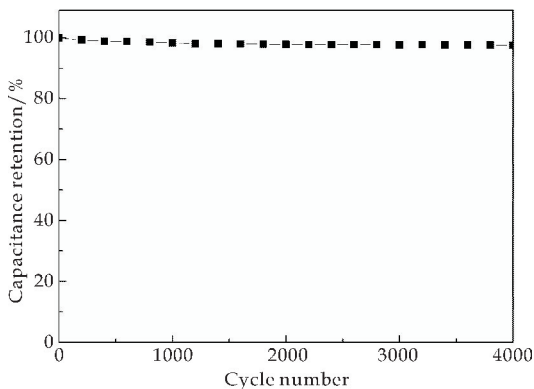
$$C = \frac{\int IdU}{mv\Delta U} \quad (1)$$

式(1)中: C 代表质量比容量(F/g), I 代表充放电电流(A), m 代表电极材料中活性物质的质量, v 代表扫描速率, ΔU 代表电压窗口(V)。

经计算, 在扫描速率为 $2\ \text{mV/s}$ 、 $5\ \text{mV/s}$ 、 $10\ \text{mV/s}$ 、 $20\ \text{mV/s}$ 、 $50\ \text{mV/s}$ 时, 其对应的质量比容量分别为 $260.4\ \text{F/g}$ 、 $222.9\ \text{F/g}$ 、 $207.1\ \text{F/g}$ 、 $189.3\ \text{F/g}$ 、 $164.7\ \text{F/g}$ 。相比之下, 同样在扫描速率为 $2\ \text{mV/s}$ 时, 厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $75\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的质量比容量分别为 $246\ \text{F/g}$ 、 $182\ \text{F/g}$ 、 $161\ \text{F/g}$ [12]。更加充分的说明了 Ti_2CT_x 柔性纸优异的性能。

图 8(b) 是 Ti_2CT_x 柔性纸的恒流充放电特征曲线, 电流密度的选用分别为 $0.5\ \text{A/g}$ 、 $1\ \text{A/g}$ 、 $2\ \text{A/g}$ 、 $5\ \text{A/g}$ 。随着电流密度的降低, 充放电所用时间逐渐增加, 电极材料与电解液接触越充分。该曲线形成的图形类似于等腰三角形, 也证明 Ti_2CT_x 柔性纸优异的电容特性。

图 9 展示了 Ti_2CT_x 柔性纸作为超级电容器电极材料时, 在充放电电流密度为 $5\ \text{A/g}$ 的条件下循环 4 000 次的循环性能测试。在循环了 4 000 次后, 该电极材料没有有明显的电容损耗, 其循环保持率高达 97.6% 。

(a) Ti_2CT_x 柔性纸在不同扫速下的 CV 曲线(b) Ti_2CT_x 柔性纸在不同电流密度下恒流充放电特征曲线图 8 Ti_2CT_x 柔性纸的电化学测试曲线图 9 Ti_2CT_x 柔性纸在电流密度为 $5\ \text{A/g}$ 时的循环性能测试

3 结论

以盐酸与氟化锂为刻蚀剂对 Ti_2AlC 进行腐蚀, 实现了一步腐蚀与插层, 经过温和的超声处理即可得到片层状的 Ti_2CT_x Mxene 材料。再通过真空抽滤的方法得到由片层状的 Ti_2CT_x 组成的柔性纸, 该柔性纸可直接裁剪并应用于超级电容器的电极材料, 在扫描速率为 $2\ \text{mV/s}$ 时, 其质量比容量高达 $260.4\ \text{F/g}$, 表现出了优异的电学性能。

(下转第 112 页)



* 文章编号:2096-398X(2018)02-0107-06

一步溶剂热法合成 $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料 及其电化学性能研究

朱建锋, 吕文静, 任莹莹, 李学林

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用溶剂热法一步合成 $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对材料的结构及形貌进行了表征.在复合材料中,二维层状 Ti_3C_2 作为导电基体的同时有效缓冲了 CoO 在充放电过程中的体积变化和团聚. CoO 纳米微球均匀的负载在 Ti_3C_2 层间,作为一个间隔器有效防止了 Ti_3C_2 层的堆叠,提高材料的比表面积的同时提供了锂离子扩散的通道.与单独的 CoO 和 Ti_3C_2 相比, $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料作为锂离子电池电极具有较高的电化学性能,包括良好的循环性能和倍率性能. $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料循环十次以后,电极材料的库仑效率基本维持在 99% 左右,充放电循环 300 次后仍能能够获得 415 mAh g^{-1} 的可逆比容量.

关键词: $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$; 溶剂热; 电化学; 锂离子电池

中图分类号:TB34

文献标志码:A

One-step solvothermal synthesis of $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite with enhanced electrochemical performance

ZHU Jian-feng, LV Wen-jing, REN Ying-ying, LI Xue-lin

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

Abstract: $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite was synthesized by a facile one-step solvothermal method. The phase and microstructure of $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite were analyzed by XRD and SEM. In the as-prepared composites, the two-dimensional materials Ti_3C_2 can not only provide a conductive matrix, but also buffer the volume changes of CoO and restrain the aggregation of CoO particles during charge-discharge cycling. The CoO nanospheres are uniformly anchored into the 2D Ti_3C_2 , acting as spacers to effectively avoid the close restacking of Ti_3C_2 , increase the surface area and provide an additional channel for the diffusion of lithium ions. Compared to the bare CoO and Ti_3C_2 , the $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite as Li-ion battery anodes show dramatically improved electrochemical performance, including cycling stability and rate capability. Remarkably, $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ nanocomposite show outstanding cycling stability that the coulombic efficiency is around 99% after 10 cycles and the capacity can remain about 415 mAh g^{-1} after 300 cycles.

Key words: $\text{CoO}/\text{Ti}_3\text{C}_2$; solvothermal method; electrochemical; Li-ion battery

* 收稿日期:2017-12-24

基金项目:国家自然科学基金项目(51572158, 51472153); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:朱建锋(1973—),男,甘肃静宁人,教授,博士生导师,研究方向:结构材料、传统陶瓷、功能复合材料

0 引言

二维层状材料即电子仅可在两个维度的非纳米尺度上自由运动的材料,如石墨烯、二硫化物和金属氧化物或氢氧化物等^[1].这类二维层状材料与其他纳米结构相比,具有比表面积大,表面载流子传输速率高等优异的性能.二维材料独特的形态结构能加快离子扩散并提供离子插入通道,使其成为备受瞩目的锂离子电池和超级电容器电极材料^[2].

二维过渡金属碳化物 MXene 是一种具有类石墨烯结构的新型二维晶体化合物.通过选择性腐蚀剥离母体 MAX 相而获得. MXene 的化学式为 $M_{n+1}X_n$,其中 $n=1,2,3$; $X=C,N$; M 为前过渡金属^[3].目前已成功制备的 MXene 包括 Ti_3C_2 、 Ti_2C 、 $TiNbC$ 、 V_2C 和 Ti_3CN 等.其中, Ti_3C_2 作为的 MXene 材料的一种,因为其独特的层状结构、良好的亲水性、优异的电子电导以及适应不同电解质离子插层(H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+})等特点,受到科研工作者的极大关注^[4,5].然而,与其他材料相比, Ti_3C_2 理论比容量较低且片层之间容易堆叠,导致其电化学性能不理想.

为了提高 Ti_3C_2 材料的电化学性能,研究人员进行了一系列的探索,例如液相剥离法^[6],金属或金属氧化物负载法^[7],原子掺杂等.金属氧化物负载法是通过不同方法将不同尺寸及形貌的过渡金属氧化物与 Ti_3C_2 材料进行复合,由于协同作用与界面相互作用的结果,氧化物与 Ti_3C_2 的复合材料可以改善电池的充放电比容量、倍率特性以及循环稳定性.然而,由于 Ti_3C_2 在水溶液中容易原位氧化生成二氧化钛颗粒,使得复合材料出现 TiO_2 杂相,一定程度破坏层状结构,导致材料储能机理不明确,电化学性能降低^[8].

通过金属氧化物 CoO 对二维层状材料 Ti_3C_2 基体进行负载改性,不仅可以改善 CoO 的导电性、缓解充放电过程中的体积膨胀,而且可以改善 Ti_3C_2 的堆叠情况,增加层间距扩大其与锂离子的接触途径,从而提高材料的循环性能与比容量.本文采用溶剂热法一步合成 CoO/ Ti_3C_2 复合材料,分析合成机理,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)对材料的结构及形貌进行了表征,并考察了其作为锂离子电池负极材料的比容量及循环性能.

1 实验部分

1.1 Ti_3C_2 基体材料的制备

将 5 g Ti_3AlC_2 粉体缓慢加入 80 mL 40 wt. % 的 HF 中,温室下磁力搅拌 24 h. 用去离子水清洗

反应产物,离心后上清液 $pH > 6$,接着用无水乙醇清洗 3 次,之后将产物置于真空烘箱中,40 °C 下烘 12 h,即得到 Ti_3C_2 基体材料.

1.2 CoO/ Ti_3C_2 复合材料的制备

将取制得的 Ti_3C_2 粉体 200 mg 分散到 40 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中(DMF),磁力搅拌下 1 h 得到均匀的悬浮液,随后加入 0.334 g 的四水醋酸钴,并搅拌 1 h,放入反应釜中,150 °C 保温 12 h. 接着用无水乙醇清洗 6 次,去除未反应的离子,待清洗完毕后将反应产物放入真空干燥箱中 60 °C 下干燥 24 h 制得 CoO/ Ti_3C_2 复合材料. 为了进行对比试验,上述步骤不加入 Ti_3C_2 粉体,得到单一的 CoO 纳米球. 最后进行性能的测试.

1.3 CoO/ Ti_3C_2 复合材料的物理表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2200pc Rigaku, Japan)对所制备的复合材料进行结构表征,以 CuK α 为靶源(波长 0.154 18 nm),扫描方式采用步进式扫描,步宽为 0.02 °,扫描角度 2θ 为 5 ° ~ 80 °. 材料表面的结构以及元素分析通过 X 射线光电子能谱(XPS, VG Thermo ESCALAB 250, Al K α 离子源)测试. 材料的形貌结构由扫描电子显微镜(SEM, S4800, HITACHI)和透射电子显微镜(TEM JEM2100F)来表征. 利用 N_2 吸附/脱附仪(Micromeritics ASAP2460, USA)进行 N_2 吸附/脱附实验,得到材料的比表面积和孔径.

1.4 CoO/ Ti_3C_2 复合材料电极的制备及电化学性能测试

采用涂膜法制备电极:将制备好的活性粉体与乙炔黑、PVDF 按质量比 8 : 1 : 1 混合并加适量氮基吡咯烷酮研磨制成浆状物,均匀涂于铜箔上,在真空箱中 120 °C 干燥 12 h,切成直径 14 mm 的圆形电极片在真空手套箱中组装电池(CR2032 纽扣电池). 以金属锂片为对电极,使用 1 mol/L LiPF₆ 在碳酸亚异酯:碳酸二甲酯溶剂的质量比为 1 : 1 的溶液做电解液. 采用蓝电电池测试仪 CT2001A 的恒电流充放电测试系统进行充放电性能测试,电压范围 0.01 ~ 3 V,电流密度 100 mA/g. 循环伏安测试和电化学阻抗谱(EIS)的测试通过 Ametek PARSTAT4000 电化学工作站在 0.1 mV s⁻¹ 的扫描,电压为 0.01 ~ 3 V 的条件下进行测试.

2 结果与讨论

2.1 机理分析

CoO/ Ti_3C_2 复合材料一步溶剂热合成的示意图如图 1 所示. 当 Ti_3C_2 粉末加入到 DMF 溶液中, Ti_3C_2 表面的氧、羟基、氟官能团基团与 DMF

结合. 在溶剂热过程中, 大部分的 F 杂质都是被氧或羟基取代, 因为没有添加任何还原剂, 因此推断在 CoO 合成中 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为一种弱的还原剂存在, 其反应式如下^[9]:

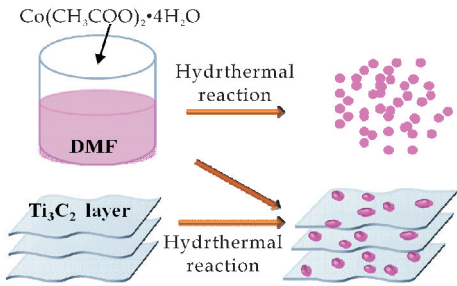
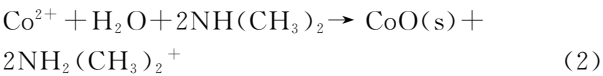
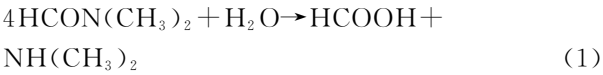
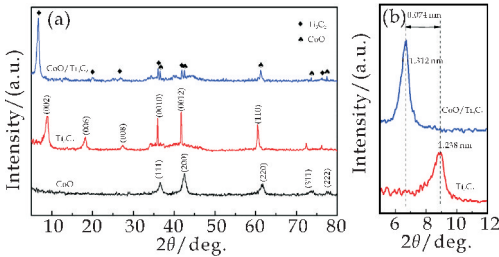


图 1 CoO/Ti₃C₂ 复合材料合成示意图

2.2 物相分析

图 2 (a) 为 CoO、Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 复合材料 XRD 图. 从图 2 (a) 可以看出, CoO 的 XRD 与 CoO(JCPDS 43-1004) 相吻合, 且 2θ 位于 36.5°、42.7°、61.5°、73.7°、77.5° 分别对应立方相 CoO 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面^[10]. 层状 Ti₃C₂ 的特征峰为 (002), (006), (008) 和 (0010) 等 (001) 方向的衍射峰, 与之前文献相一致^[4]. CoO/Ti₃C₂ 复合材料的 XRD 图中, 其所有的衍射峰与立方相 CoO 和 Ti₃C₂ 的衍射峰吻合, 因此从物相分析上可以看出所制备的 CoO/Ti₃C₂ 为立方相 CoO 和 Ti₃C₂ 共存相.

图 2 (b) 为 XRD 图谱的局部放大图, CoO/Ti₃C₂ 复合材料的 (002) 衍射峰较 Ti₃C₂ 相 (002) 衍射峰向左偏移了 2.1°, 对应于晶面间距增大了 0.074 nm.

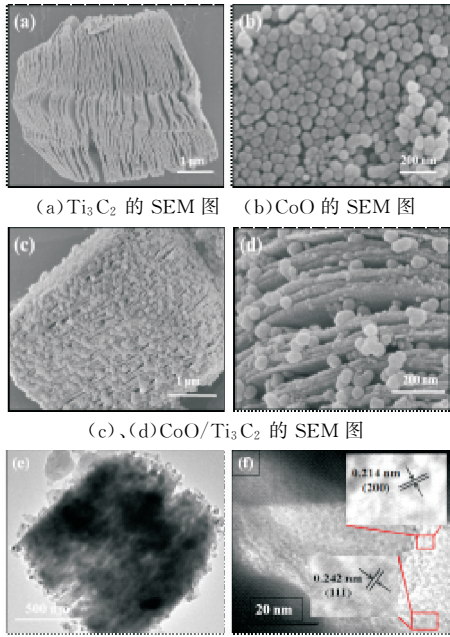


(a) Ti₃C₂、CoO 和 CoO/Ti₃C₂ 复合材料 (b) 为 (a) 的局部放大图

图 2 产物 XRD 图

图 3 (a) 为所制备的 Ti₃C₂ 的 SEM 图. 从图 3 (a) 可以看出, 基体 Ti₃C₂ 呈现明显的类石墨烯层状结构; 图 3 (b) 为所制备 CoO 的 SEM 图. 从图 3 (b) 可以看出 CoO 呈圆球状, 粒径尺寸约为 100 nm, 且团聚现象严重; 图 3 (c) 和图 3 (d) 为所制备

CoO/Ti₃C₂ 复合材料的 SEM 图. 从图 3 (c)、(d) 中可以看出, 大量的纳米球均匀的分布在 Ti₃C₂ 片层表面上和层间隙中. 与纯 CoO 相比, CoO 纳米球的尺寸减小, 粒径尺寸约为 50 nm, 团聚现象也显著降低; 图 3 (e) 为所制备 CoO/Ti₃C₂ 复合材料的 TEM 图. 从图 3 (e) 中可以看出, Ti₃C₂ 表面复合了大量的球状物质; 由样品高倍下的 TEM 图 3 (f) 可以看出, 复合的球状物质为立方相 CoO, 0.214 nm 和 0.242 nm 的晶格条纹间距分别对应于 CoO 的 (200) 和 (111) 晶面. 表明通过一步水热法成功制备了 CoO/Ti₃C₂ 复合材料.



(e)、(f) CoO/Ti₃C₂ 的 TEM 图

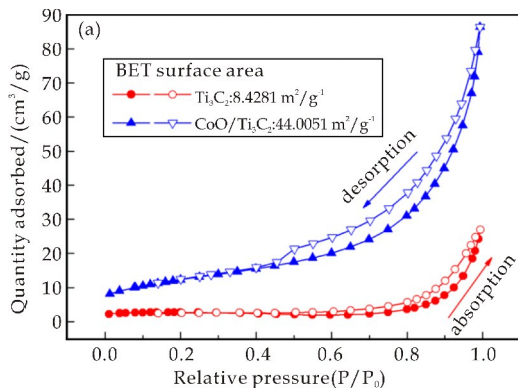
图 3 材料的 SEM 图和 TEM 图

2.3 比表面积及孔径分布分析

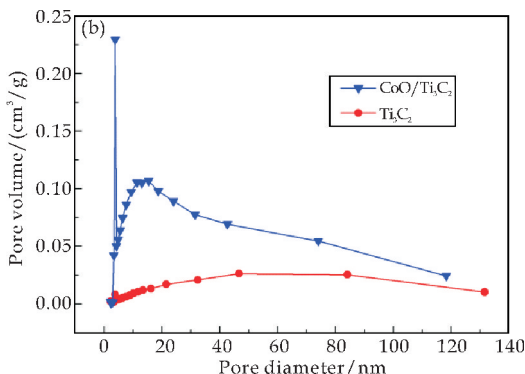
图 4 (a) 为所制备 Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的 N₂ 吸附/脱附曲线. 从图 4 (a) 可以看出, 在相对压力 0.45~1.0 范围内, 两个曲线均存在明显的滞后环, 这表明 Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 这两个样品中均存在介孔和大孔. 根据 BET 公式计算可得 Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的比表面积分别为 8.428 1 m² g⁻¹ 和 44.005 1 m² g⁻¹. 显然, CoO/Ti₃C₂ 具有更高的比表面积, 这可归因于均匀分布的 CoO 纳米微球防止了 Ti₃C₂ 片层的堆积并扩大片层之间的距离. 另外, 孔径的尺寸以及孔径分布也是决定材料电化学性能的重要因素之一.

图 4 (b) 为所制备 Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的 N₂ 脱附曲线通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型估算的孔径分布曲线. 从图 4 (b) 可以看出, CoO/Ti₃C₂ 的孔径尺寸约为 10.0~25.0 nm, 且孔体积约为 Ti₃C₂ 的两倍, 这表明 CoO/Ti₃C₂ 拥有更多

介孔. 高的空隙体积有利于增加电极材料与电解液的接触面积并缩短了离子从材料表面扩散到内部的距离, 为高倍率存储性能提供了保障^[11]. 因此, 推断 CoO/Ti₃C₂ 复合材料的电化学性能将优于 Ti₃C₂.



(a) Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的 N₂ 吸附/脱附曲线

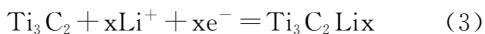


(b) Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的孔径分布曲线

图 4 Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的 N₂ 吸附/脱附曲线与孔径分布曲线

2.4 电化学性能分析

为了研究电极材料的储锂性能和机理, 把材料作为锂离子电池的负极材料进行电化学测试. 图 5(a)为 Ti₃C₂ 电极在扫描速率为 10 mV s⁻¹下在第一圈的嵌锂阶段, 0.01 V 的峰位对应的是乙炔黑的嵌锂电位. 0.8 V 的峰位在后续的循环中消失了, 这应该是因为锂与电极材料形成了 SEI 膜. 在 1.2 V 和 0.75 V 的位置, 对应的是脱嵌锂的峰位^[12]. 其电化学反应如下所示:



在后续的循环中, 与第一圈相比, 除了 SEI 膜的形成电位以外, 别的峰位没有变化, 说明 Ti₃C₂ 的储锂机理是锂离子的插入到层间, 而不是转化反应.

图 5(b)为 CoO/Ti₃C₂ 电极在扫描速率为 10 mV s⁻¹下的循环伏安 CV 曲线图. 从图 5(b)中可以看出, 在首次锂化过程中, 在 0.75 V 出现宽的不可逆峰, 随后在剩下的几次循环中消失. 这是由于

在电极材料中的 Ti₃C₂ 的层间捕获了 Li⁺, 从而形成了固态电介质 SEI 膜. 从第二次循环开始出现钴的电化学氧化还原过程, 1.0 V 左右出现钴的还原峰, 而 2.3 V 对应于钴的氧化过程^[13]. 根据循环伏安曲线可知, CoO 在电池充放电过程中发生了电化学氧化还原, 对应于活性位对锂离子的脱嵌, 表现出典型的含钴电极的循环伏安特性. 同时, 从该曲线可以发现, 第二次与第三次的循环伏安扫描曲线较好吻合, 说明 SEI 膜已经很好地生成, 电池容量趋于稳定. 其电化学反应如下所示:

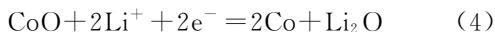


图 5(c)为 Ti₃C₂、CoO 和 CoO/Ti₃C₂ 三种电极在不同电流密度下的倍率性能图. 从图 5(c)中可以看出, 电流密度为 100 mA g⁻¹、300 mA g⁻¹、500 mA g⁻¹、700 mA g⁻¹ 和 1 000 mA g⁻¹ 时, CoO/Ti₃C₂ 电极材料的可逆比容量分别为 398 mAh g⁻¹、283 mAh g⁻¹、171 mAh g⁻¹、156 mAh g⁻¹ 和 136 mAh g⁻¹, 随着电流密度的增加, 容量呈稳定下降趋势. 当电流密度返回 100 mA g⁻¹ 时, 容量达到 250 mAh g⁻¹, 明显高于单独的 Ti₃C₂ 和 CoO 电极. 表明了 CoO/Ti₃C₂ 复合材料较好的倍率性能.

图 5(d)为 Ti₃C₂、CoO 和 CoO/Ti₃C₂ 电极在 100 mA g⁻¹ 的电流密度下充放电 300 次的充放电比容量和 CoO/Ti₃C₂ 电极材料的容量保持率图. 从图 5(d)中可以看出, CoO 的比容量衰减较快, 循环 100 次之后容量低于 100 mAh g⁻¹, 循环 150 次之后容量仅为 56 mAh g⁻¹. CoO/Ti₃C₂ 复合材料第一次的充电容量和放电容量分别为 456 和 915 mAh g⁻¹, 首次库伦效率为 48.08%. 其较大的不可逆容量损失可以归因于固态电介质 SEI 膜的形成以及 Ti₃C₂ 表面官能团的不可逆反应^[14]. 循环十次以后, CoO/Ti₃C₂ 电极的库伦效率基本维持在 99% 左右, 充放电循环 300 次后仍能够获得 415 mAh g⁻¹ 的可逆比容量. 这明显高于 Ti₃C₂ 电极充放电循环 300 次后的可逆比容量 157 mAh g⁻¹. 表明 CoO/Ti₃C₂ 复合材料具有较高可逆比容量的同时其循环稳定性也很优异. 这主要归功于复合材料的结构, 均匀分布的 CoO 纳米微球防止了 Ti₃C₂ 片层的堆积并扩大片层之间的距离. 从而提高了电极与电解提高液的接触面积, 使得在充放电中更多的锂离子能够在 CoO/Ti₃C₂ 纳米复合材料脱嵌, 因而提高锂离子电池的性能.

电化学阻抗谱(EIS)是电极材料的内部电阻和容量的测试方法. 图 6 为纯相的 CoO、Ti₃C₂ 和 CoO/Ti₃C₂ 的交流阻抗图, 可以看到电化学阻抗谱图是由高频区域的半圆和低频区域的直线两部

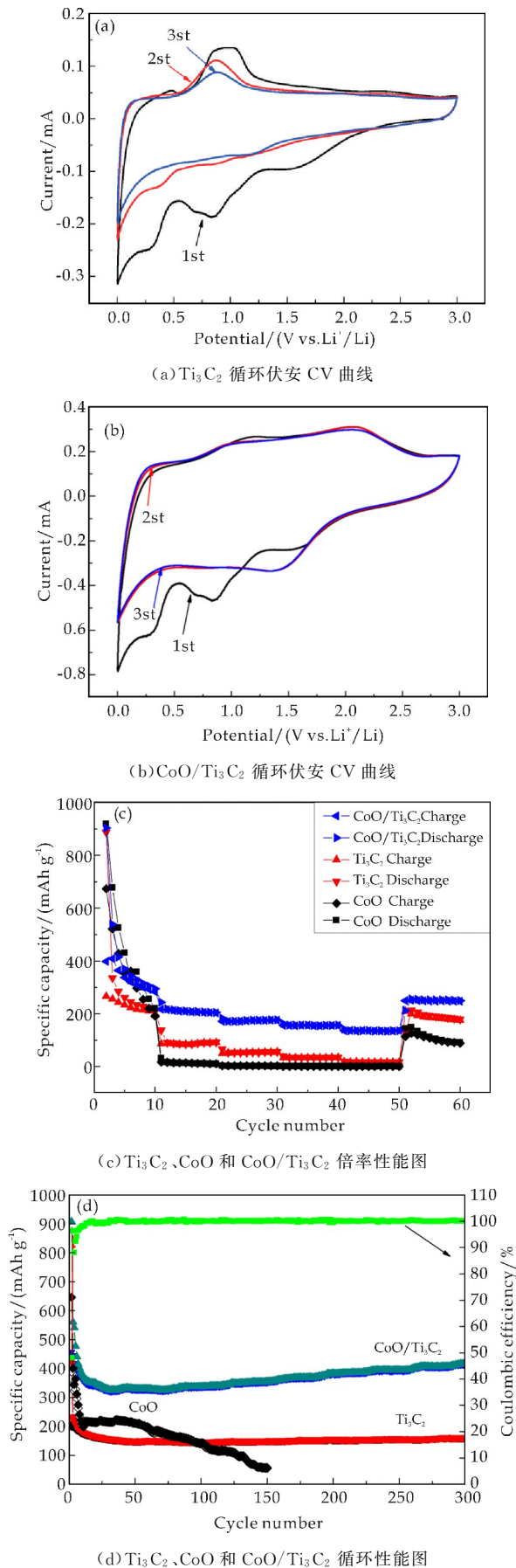


图 5 Ti₃C₂、CoO 和 CoO/Ti₃C₂ 电化学性能图

分构成,位于高频区的半弧代表接触电阻和电荷转移电阻,半圆的直径越小说明阻抗越小.而在低频区倾斜的直线代表锂离子扩散电阻,直线的斜率越小,说明材料的锂离子扩散阻抗越大,反之,则越小^[15].由此图中高频区半圆的大小和低频区直线的斜率可以看出,CoO/Ti₃C₂ 复合负极材料的接触阻抗、电荷传递阻抗以及 Li⁺ 在电极材料中的扩散阻抗都小于纯 CoO 和 Ti₃C₂,这说明 CoO/Ti₃C₂ 电极材料具有更大的电活性表面,更好的导电性.这是由于一氧化钴纳米球均匀的负载在 Ti₃C₂ 的表面和层间,有效的防止了 Ti₃C₂ 层间的堆叠增加了电解液与材料的接触面积,同时较大的层间距有利于锂离子的扩散,提高电子电导率.

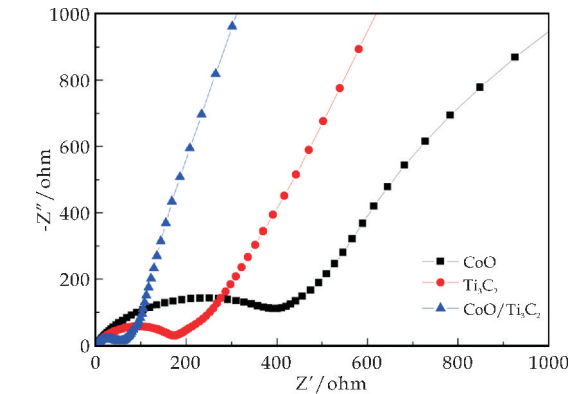


图 6 Ti₃C₂、CoO 和 CoO/Ti₃C₂ 复合材料的交流阻抗图

3 结论

通过简单的溶剂热法在 Ti₃C₂ 片层上以及片层之间引入大量 CoO 纳米微球,从而制备出 CoO/Ti₃C₂ 纳米复合材料.实验结果表明:通过 CoO 纳米球的负载改性可显著增加 Ti₃C₂ 的电化学性能.CoO/Ti₃C₂ 复合材料第一次的充电容量和放电容量分别为 456 和 915 mAh g⁻¹,首次库伦效率为 48.08%.充放电循环 300 次后仍能够获得 415 mAh g⁻¹的可逆比容量,是 Ti₃C₂ 电极材料的 2.5 倍(157 mAh g⁻¹).并且其具有优良的倍率性能及循环稳定性(循环十次以后,CoO/Ti₃C₂ 电极的库伦效率基本维持在 99%左右).CoO/Ti₃C₂ 电极优良的电化学性能是由于:CoO 纳米微球的引入增加了材料的比表面积,提供了更多的活性位点,增大了层间距使得锂离子的插层更容易.同时,大量的 CoO 纳米微球可以提供额外的离子扩散路径.以上研究表明,所制备的 CoO/Ti₃C₂ 纳米复合材料作为锂离子电池负极材料具有潜在的应用前景.因此,金属氧化物均匀的负载分布在 Ti₃C₂ 二维纳米片层表面是一个非常前景的锂离子电池负极材料.

参考文献

- [1] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407 (6 803): 496-499.
- [2] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G H, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. *Science*, 2015, 347 (6 217): 1 246-501.
- [3] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(37): 4 248-4 253.
- [4] Feng A H, Yu Y, Wang Y, et al. Two-dimensional MXene Ti_3C_2 produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Mater. Design*, 2017, 114: 161-166.
- [5] Sun D D, Wang M S, Li Z Y, et al. Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochem. Comm.*, 2014, 47: 80-83.
- [6] Mashtalir O, Lukatskaya M R, Kolesnikov A I, et al. The effect of hydrazine intercalation on the structure and capacitance of 2D titanium carbide (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(17): 9 128-9 133.
- [7] Meng J K, Zhao Q Q, Ye W H, et al. Facile assembly and electrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @graphene aerogel composites as electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2016, 182: 190-199.
- [8] Zhu J F, Lu X, Wang L. Synthesis of a $\text{MoO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ composite with enhanced capacitive performance for supercapacitors[J]. *RSC Adv.*, 2016, 6 (100): 98 506-

98 513.

- [9] Zhang H, Dong H, Zhang X, et al. Cu_2O hybridized titanium carbide with open conductive frameworks for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 202: 24-31.
- [10] Yao Y F, Zhu Y H, Shen J H, et al. CoO nanosheets derived from electrodeposited cobalt metal towards high performance lithium ion batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 222: 1 300-1 307.
- [11] Wang R, Han M, Zhao Q N, et al. Construction of 3D CoO quantum dots/graphene hydrogels as binder-free electrodes for ultra-high rate energy storage applications[J]. *Electrochim. Acta*, 2017, 243: 152-161.
- [12] Zou G D, Zhang Z W, Guo J X, et al. Synthesis of MXene/Ag composites for extraordinary long cycle lifetime lithium storage at high rates[J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, 8(34): 22 280-22 286.
- [13] Ma J J, Wang J L, He Y S, et al. A solvothermal strategy: One-step in situ synthesis of self-assembled 3D graphene-based composites with enhanced lithium storage capacity[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2 (24): 9 200-9 207.
- [14] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25 th Anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26 (7): 992-1 005.
- [15] Yuan W W, Zhang J, Xie D, et al. Porous CoO/C polyhedra as anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 108: 506-511.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 106 页)

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5 696): 666-669.
- [2] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4 248-4 253.
- [3] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6 (2): 1 322-1 331.
- [4] Anasori B, Xie Y, Beidaghi M, et al. Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9 507-9 516.
- [5] Lei J C, Zhang X, Zhou Z, et al. Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications[J]. *Frontiers of Physics*, 2015, 10(3): 276-286.
- [6] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(17): 2 185-2 192.
- [7] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (7): 992-1 005.
- [8] Hu Q K, Sun D D, Wu Q H, et al. MXene: A new family of promising hydrogen storage medium[J]. *The Journal of*

Physical Chemistry A, 2013, 117(51): 14 253-14 260.

- [9] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, et al. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 11 509-11 539.
- [10] Peng Q M, Guo J X, Zhang Q R, et al. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4 113-4 116.
- [11] Naguib M, Halim J, Lu J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-Ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 15 966-15 969.
- [12] Lukatskaya M R, Mashtalir O, Ren C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. *Science*, 2013, 341 (6 153): 1 502-1 505.
- [13] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide clay with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7 529): 78-81.
- [14] Mashtalir O, Naguib M, Mochalin V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1 716.
- [15] Naguib M, Come J, Dyatkin B, et al. MXene: A promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 16(1): 61-64.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)02-00113-06

花状 Co_3O_4 纳米材料的制备及其电化学性能

刘 辉, 李 彤, 吕 景

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用水热法,以硝酸钴、尿素为原料,结合后续热煅烧工艺,成功制备了纳米棒自组装的花状结构 Co_3O_4 ,并将其作为超级电容器的电极材料.采用 XRD、SEM、TEM、BET 等对样品进行了形貌与结构表征.结果表明,当水热反应温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、水热反应时间为 12 h 时,可以制备形貌均一的花状结构 Co_3O_4 .电化学测试结果表明,所制备的超级电容器电极材料在不同扫速下电极发生了快速、可逆氧化还原反应,并表现出较好的法拉第电容特性.因此,该花状 Co_3O_4 作为超级电容器电极材料具有广阔的应用前景.

关键词:四氧化三钴; 纳米材料; 花状; 超级电容器

中图分类号:O643

文献标志码:A

Preparation and electrochemical properties of flower-like Co_3O_4 nanomaterial

LIU Hui, LI Tong, LV Jing

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

Abstract: In this paper, three-dimensional flower-like Co_3O_4 hierarchical nanostructures have been synthesized successfully via a facile hydrothermal process and followed by calcinations using $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as raw materials. The three-dimensional flower-like Co_3O_4 have been used for supercapacitors. The influence of hydrothermal reaction temperature and time on the morphology of the samples were investigated. The morphology and structure of Co_3O_4 were studied by XRD, SEM, TEM and BET techniques. The results showed that optimal conditions were the hydrothermal temperature of $180\text{ }^\circ\text{C}$, the hydrothermal time of 12 h . Electrochemical results revealed that Co_3O_4 nanocubes displays high specific capacitance due to the fast and reversible redox reactions have taking place in the material-electrolyte interface.

Key words: Co_3O_4 ; nanomaterial; flower-like; supercapacitors

* 收稿日期:2017-11-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51272147); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM5208); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:刘 辉(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:纳米能源与环境材料

0 引言

过渡金属氧化物微/纳米材料作为材料科学中最为重要的部分,特别是具有三维分级结构的微/纳米材料,成为当今研究的热点问题. 三维分级结构由于其自身独特的结构,逐渐被应用于药物载体^[1]、催化剂^[2,3]、传感器^[4,5]、锂离子电池^[6,7]和超级电容器^[8,9]等许多方面. 近些年来,部分研究者通过不同方法制备出了不同形貌 Co_3O_4 微/纳米分级体系,并且应用于许多领域. 如 Rui 等^[10]在不借助表面活性剂的条件下通过简单的水热法就制备出了海胆状 Co_3O_4 微/纳米分级体系,并应用于锂离子电池的正级材料. 目前,大部分 Co_3O_4 分级结构主要应用在锂离子电池领域,而很少将该结构应用在超级电容器电极材料方面,超级电容器电极材料同样要求活性材料具有较大的比表面积,同时还能满足自身的稳定性^[11,12].

本文通过简单的水热煅烧工艺制备了纳米棒自组装花状 Co_3O_4 分级结构,研究了水热反应工艺条件对样品形貌的影响,同时将制备的花状结构的 Co_3O_4 制作成超级电容器电极,通过电化学工作站对样品进行电化学性能测试,结果表明所制备的 Co_3O_4 花状结构具有较大的比表面积,有利于活性物质在电解质界面发生快速可逆的氧化还原反应,表现出优异的法拉第电容特性和较好的循环稳定性,因此该结构在超级电容器电极材料上具有广阔的潜力.

1 实验部分

1.1 花状 Co_3O_4 的制备

取 1.16 g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散于 40 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min,得到均一稳定的透明溶液,将 0.06 g 的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 加入溶液中,磁力搅拌 30 min 后转移到 60 mL 的反应釜中,140 °C~200 °C 水热 6~15 h,待反应完全后,冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次,将产物置于烘箱中 60 °C 干燥 24 h,得到粉色花状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,将此前驱体置于高温箱式炉中 300 °C 煅烧 180 min,得到黑色产物.

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, X-ray diffraction, D/Max-2200 型,日本 Rigaku, Cu 靶, $\lambda=0.15418$

nm)分析样品的晶相组成,测试条件为:铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线, X-射线波长 $\lambda=0.154056$ nm,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围为 15 °~70 °,扫描速度为 2 °/min;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Scanning electronic microscopy, S-4800 型)观察样品的微观表面形貌;采用透射电子显微镜(TEM, Transmission electronic microscopy, FEI-Tecnai-F20 型)对样品微区形貌以及晶面间距进行分析;采用热重-差热分析仪(TG-DSC, hermal gravity-differential scanning calorimetry, STA409PC 型)对样品进行综合热分析;采用比表面仪对样品进行比表面积测试.

1.3 Co_3O_4 电极材料的制备

Co_3O_4 工作电极材料的制备主要采用涂膜法,以泡沫镍作为集流体,其具体的制备方法如下:

(1)泡沫镍的清洗:将泡沫镍剪成 1 cm×4 cm 的方形条状,置于丙酮溶液中超声清洗 30 min,然后置于无水乙醇和去离子水中分别各清洗 30 min,以除去泡沫镍表面的油腻和杂质.

(2)浆料的调制:将制备的 Co_3O_4 样品、导电炭黑以及粘结剂(PVDF)等原料按照质量比例 80 : 10 : 10 置于培养皿中,加入适量的溶剂(NMP)后充分搅拌,得到黑色糊状浆料.

(3)涂膜:将泡沫镍固定于玻璃片上,将玻璃基片平整的放置与自动涂膜机上,将适量黑色糊状浆料涂于泡沫镍上,开启涂膜机,控制膜厚大概 0.8~1.0 mm 左右,涂膜大小为 1 cm×1 cm 左右,将涂膜好的电极置于真空干燥箱内,在 100 °C 下直至电极彻底烘干.

(4)压片:将干燥好的电极置于压片机,10 MPa 下压制 30 s 即可.

1.4 Co_3O_4 电极材料电化学测试

利用电化学工作站(CHI660B)进行电化学测试,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,以铂丝电极作为对电极,以配好的 2 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液,分别对 Co_3O_4 电极进行循环伏安测试(CV)、恒流充放电测试(CP). 循环伏安测试条件为:扫描速度分别为 1 mV·s⁻¹、2 mV·s⁻¹、5 mV·s⁻¹、10 mV·s⁻¹ 和 20 mV·s⁻¹. 电压窗口为 0~0.5 V. 恒流充放电测试条件为:电流密度分别为 1 A·g⁻¹、2 A·g⁻¹、5 A·g⁻¹、10 A·g⁻¹ 和 15 A·g⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 XRD 的测试

采用 X 射线衍射分析(XRD)对样品进行物相分析. 图 1 为所制备的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物和煅烧后产物 Co_3O_4 的 XRD 衍射图谱. 从图谱中可以看出,通过水热法所制备的产物在衍射角为 17.5° 、 26.7° 、 33.8° 、 35.5° 、 36.5° 、 39.4° 、 47.3° , 出现 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的 (020)、(220)、(221)、(301)、(231)、(340)、(100)、(450) 晶面的衍射峰, 所得试样的衍射峰均与单斜相的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰(JCPDS No. 48-0083)相对应. 经过 300°C 煅烧后, 在衍射角分别为 19.1° 、 31.7° 、 36.9° 、 44.9° 、 59.5° 、 65.5° , 均有明显的衍射峰, 分别对应于尖晶石相的 Co_3O_4 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(511)、(440) 晶面, 谱线中所有衍射峰均与尖晶石相的 Co_3O_4 的衍射峰(JCPDS No. 43-1003)相对应^[13], 并无其他衍射峰出现, 表明通过水热法制备出纯相的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物, 在后续经过 300°C 煅烧过程中 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 可以转变为纯的尖晶石相的 Co_3O_4 .

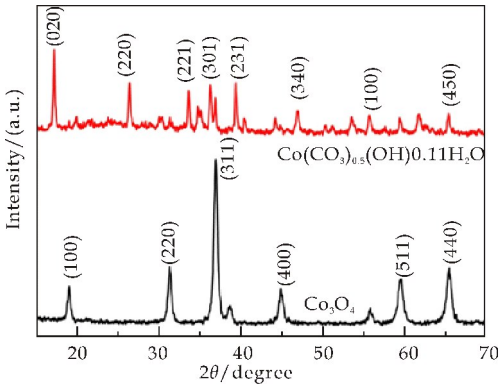


图 1 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物及花状 Co_3O_4 的衍射图谱

2.2 SEM 分析

为了探究产物在水热反应体系中的形成机理, 分别对不同水热反应时间和反应温度进行研究, 图 2(a)~(c) 为不同水热反应时间所得样品的 SEM 照片. 由图可以看出, 在水热反应时间为 6 h 时, 如图 2(a) 所示, 所得产物形貌呈棒状结构, 棒直径大约 20 nm 左右, 棒与棒之间相互交织, 呈无序结构; 当水热反应时间为延长至 9 h 时, 如图 2(b) 所示, 产物开始出现由棒组装的花状结构, 但依然存在一些散乱的棒状结构; 当水热反应时间为 15 h 时, 如图 2(c) 所示, 产物形貌依旧为花状结构, 但

是在花状结构上出现立方块状结构, 这可能是由于水热时间延长, 产物出现了重结晶, 因此出现其他形貌.

图 2(d)~(f) 为不同水热反应温度所得样品的 SEM 照片. 当水热反应温度为 140°C 时, 如图 2(d) 所示, 产物形貌为花状, 但纳米棒大小不一, 部分纳米棒过分长大; 当水热温度升高到 160°C 时, 如图 2(e) 所示, 产物同样为花状, 但大小不一, 部分并没有组装完全; 当水热温度升高到 200°C 时, 如图 2(f) 所示, 可以发现产物的花状结构会出现部分的塌陷, 纳米棒会发生弯曲, 这可能是由于温度过高, 结构发生了破坏造成. 最终在 180°C 下水热 12 h 制备出了形貌良好的 Co_3O_4 样品.

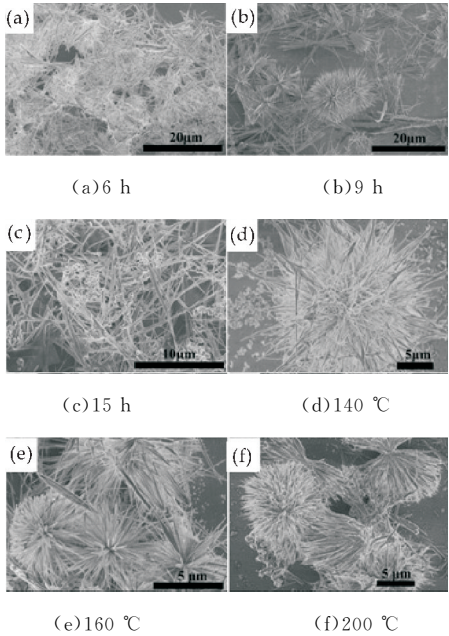
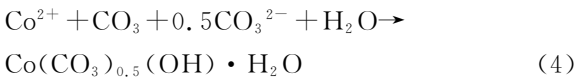
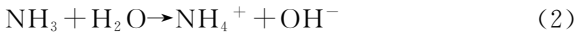


图 2 水热时间分别为 6 h、9 h、15 h 时 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物及水热温度为 140°C 、 160°C 、 200°C 时 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物的 SEM 照片

采用扫描电子显微镜(SEM)对 180°C 下水热 12 h 制备出了形貌良好的 Co_3O_4 样品进行了微观形貌表征, 如图 3 所示. 图 3(a)~(c) 为 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物的 SEM 照片. 从照片中可以看出, 水热产物形貌为球形花状, 尺寸大小约 $5\sim 8\ \mu\text{m}$, 是由一维结构的纳米棒自组装而成, 纳米棒直径约 $50\sim 100\ \text{nm}$, 在水热体系中, 这些纳米棒为了降低能量, 呈放射状组装在一起.

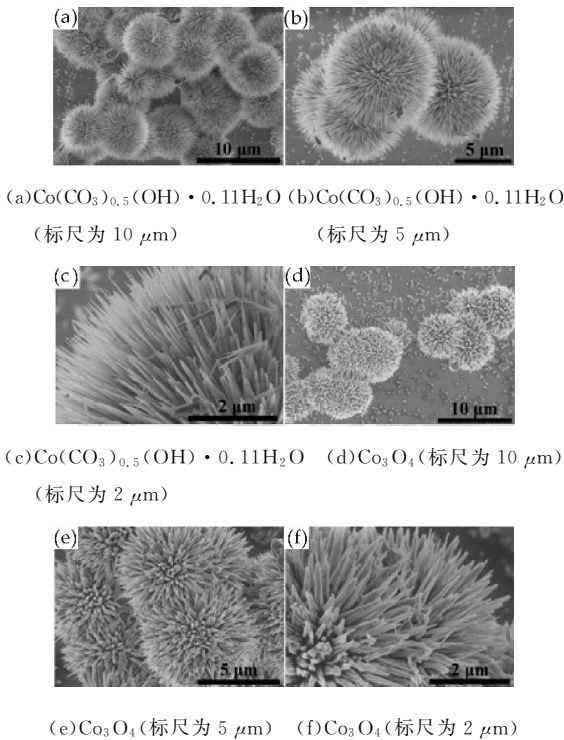
图 3(d)~(f) 为经过 300°C 煅烧后所得 Co_3O_4 产物的 SEM 照片. 从照片中可以看出, 前驱物经

煅烧后,结构和形貌并没有发生较大的变化,只是花状结构尺寸变小,纳米棒变短,依旧呈纳米棒组装的花球状结构.产物的特殊结构是由于尿素在整个水热反应环境中起到的重要的作用,在水热过程中,尿素作为反应物参与水热反应,其水解产生碳酸根离子和铵根离子,其水热反应过程如下:



同时还作为表面活性剂,控制整个水解反应速率,控制使得纳米棒定向生长,同时还可以促进这些纳米棒相互交织呈束状,从而形成花状分级体系.

这里所得到的结论与许多文献报道的结论相类似^[1,10],含有有机官能团的小分子密集地吸附在 Co_3O_4 晶面上,使得晶体沿着某个晶面进行特定性生长,形成扇形线状团簇,最终形成花状分级体系,同时根据文献报道,一维的线状或棒状结构为了降低能量很容易组装成束状结构.



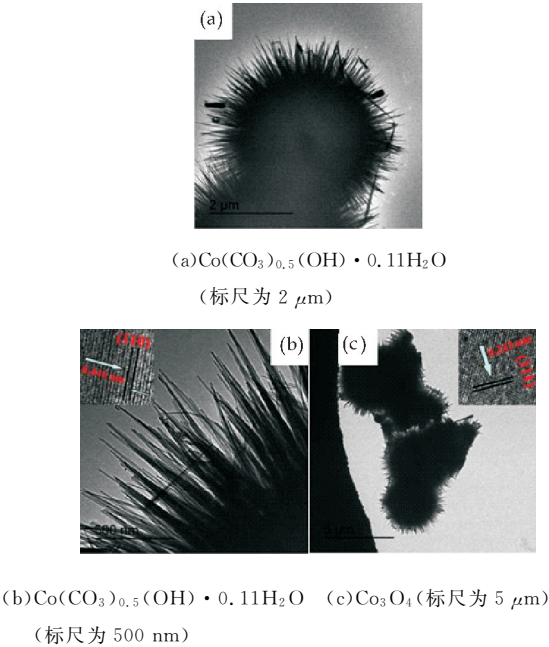
(e) Co_3O_4 (标尺为 5 μm) (f) Co_3O_4 (标尺为 2 μm)

图 3 花状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物及煅烧产物 Co_3O_4 的 SEM 照片

2.3 TEM 分析

图 4 为所制备的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$

前驱物和煅烧后 Co_3O_4 纳米结构的不同放大倍数的透射电镜照片,其微观形貌与 SEM 表征结果相吻合.图 4(a)为前驱物的透射照片,可以看出花状前驱体是由纳米棒呈束状自组装而形成的,大小尺寸和形貌结构都较为均一;图 4(b)为前驱体的高分辨透射照片,晶格条纹清晰可见,经计算其晶格条纹约 0.446 nm,这与单斜相的 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 的(110)晶面的间距相吻合;从图 4(c)可以看出,经煅烧处理后,花状结构并没有发生较大的变化,依然呈纳米棒组装而形成的花状结构;由图 4(c)高分辨透射照片可以看出,样品的晶面间距为 0.243 nm,这与尖晶石相的 Co_3O_4 的(311)晶面的间距相吻合.说明通过 300 °C 的热处理,前驱体发生热分解,完全转变为单一相的 Co_3O_4 ,同时由于低的煅烧温度和较温和的升温速率,产物依旧保持花状结构.



(a) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (标尺为 2 μm)

(b) $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (c) Co_3O_4 (标尺为 5 μm) (标尺为 500 nm)

图 4 花状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物及煅烧产物 Co_3O_4 的 TEM 照片

2.4 BET 分析

采用比表面仪对样品进行比表面积分析,其 BET 表面积为 28.7 m²/g,其氮气吸附-脱附曲线如图 5 所示.图 5 中明显出现吸附-脱附滞回圈,符合第Ⅳ类吸附脱附曲线,说明产物存在着孔状结构,这些孔可能是由于 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 热分解产生气体而形成的.根据 Barrett-Joyner-Halenda 理论,得到其孔径分布曲线,如插图所示,可以看出样品表面孔径分布较窄,孔直径约 5 nm.正是由于独特的结构和孔的存在可以大

大提高样品的比表面积,增强了样品的电化学活性,使得其作为超级电容器电极材料时表现出较高的比容量.

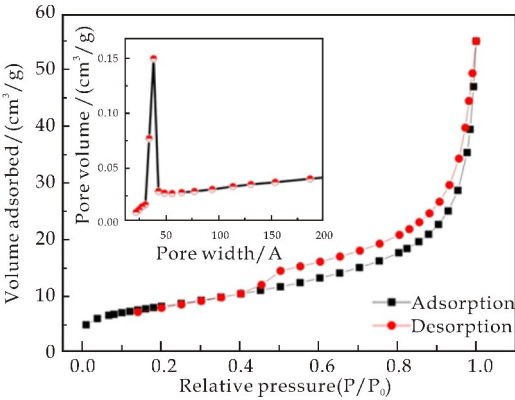


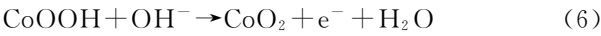
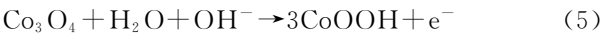
图 5 花状 Co₃O₄ 的氮气吸附-脱附曲线,插图为孔径分布曲线

2.5 电化学性能测试

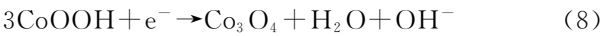
(1)循环伏安测试

利用电化学工作站(CHI660B)对样品电极进行循环伏安测试.图 6 为花状 Co₃O₄ 分级结构在不同扫速下的循环伏安曲线(Cyclic Voltammograms, CVs).电压范围为 0~0.5 V(vs. SCE).不同峰电位对应 Co₃O₄ 的氧化还原反应过程,从图中可以看出,在不同扫速下的 CV 曲线特征完全异于理想双电层的矩形曲线,而是出现了明显的氧化还原峰,这很好的说明在所制得的电极材料上发生了快速、可逆的法拉第反应,表现出良好的赝电容特性.同时可以看出,CV 曲线在 0.2~0.3 V 之间和 0.3~0.35 V 之间出现两对氧化还原峰,分别对应以下氧化还原过程:

阳极扫描(正电势方向):



阴极扫描(负电势方向):



在不同的电势条件下,钴元素的价态发生着 Co(II)到 Co(III)再到 Co(IV)的转变,同时,随着扫描速率从 1 mV · s⁻¹ 到 20 mV · s⁻¹,出现了氧化峰正移,还原峰负移,CV 曲线并没有发生明显的形变,表现出良好倍率特性.在高的扫描速率下,CV 曲线的氧化还原峰并不对称,这是由于在高扫速下,法拉第电流发生了电化学极化和欧姆阻抗而引起的.

根据 CV 曲线可以计算电极材料的比电容,如式(1)所示:

$$C_s = 1/(vm(V_c - V_a)) \int_{V_a}^{V_c} I_V dV \quad (1)$$

式(1)中:*v* 为扫速,*m* 为电极上活性物质的质量,*V_c* 和 *V_a* 分别为终止电位和起始电位,*I_V* 为某一电势下的瞬时电流.

根据式(1)可以计算出在扫描速率分别为 1 mV · s⁻¹、2 mV · s⁻¹、5 mV · s⁻¹、10 mV · s⁻¹、20 mV · s⁻¹ 时,比电容分别为 202.1 F · g⁻¹、183.3 F · g⁻¹、165.2 F · g⁻¹、132.8 F · g⁻¹ 和 103.2 F · g⁻¹.如图 6 中插图所示,随着扫描速率的增加,比电容呈下降趋势,这主要是由于在低扫描速率下,电极上的所有的活性物质都发生了氧化还原过程,都存在赝电容而储存了大量的电荷,而在高扫描速率下,扩散过程成为速控步骤,只有表面的一部分活性物质发生氧化还原过程,所以其比电容下降.

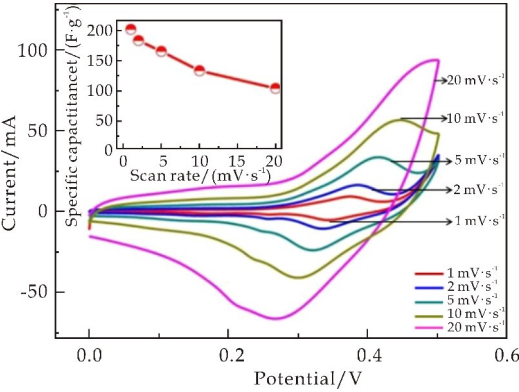


图 6 花状 Co₃O₄ 纳米结构在不同扫速下的循环伏安曲线

(2)充放电测试

利用电化学工作站(CHI660B)计时电位法(CP)对样品进行充放电测试,电压窗口为 0~0.5 V(vs. SCE).图 7 为样品在电流密度分别为 1 A · g⁻¹、2 A · g⁻¹、5 A · g⁻¹、10 A · g⁻¹ 和 15 A · g⁻¹ 下的恒流充放电曲线,曲线完全异于双层电容器的直线状放电过程,在 0.5~0.45 V 过程中,电势变化较快,说明只是电解液离子及带电电荷在电极材料材料表面发生单纯的物理吸附脱附过程,完全符合理想双电层电容器的放电过程.电势在 0.45 V 以下,曲线呈标准的法拉第电容器放电曲线,时间与电势呈非线性关系,也就是说在这个阶段电极上的电化学活性物质在电解液的界面发生氧化还原反应,产生了法拉第电容.

根据充放电曲线也可以计算电极材料的比电容,如式(2)所示:

$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2)$$

式(2)中: I 为电流密度, m 为电极上活性物质的质量, Δt 为放电时间, ΔV 为放电电压窗口。

根据式(2)可以计算不同电流密度下的比容量,电极在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容分别为 $207.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $202.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $205.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $198 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $189 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

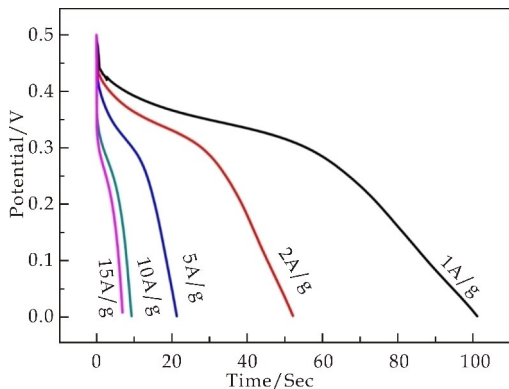


图 7 不同电流密度下的样品的放电曲线

如图 8 所示,随着电流密度的不断增大,所计算的比电容依次减小。这也是由于在大电流密度下,氧化还原反应只发生在电极与电解液的界面处,并不是所有的活性物质都产生了法拉第电容。同时,当电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时其比电容是电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的 97.2%,体现出电极材料良好的倍率特性。所制备电极材料的电容主要是由双电层电容和法拉第电容两部分所组成,其中该电极表现出良好的电化学性能主要是由于其自身结构的特殊性,花状结构有益于提高样品的比表面积,可以为氧化还原反应提供多个活性点位,同时该结构具有一维纳米材料高的化学活性,经组装之后形成的微米级结构具有良好的稳定性。

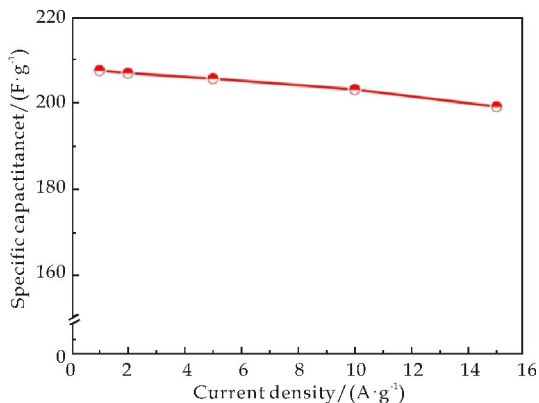


图 8 不同电流密度下的样品的比容量

图 9 为所制备电极在电流密度为 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1 000 次比电容的变化图。从图 9 可以看出,所制备电极在经过 1 000 次充放电循环后,其比容量并没有发生较大的变化,比容量依然保持 95%,比电容的减小主要是由于在充放电过程中,集流体在电解质溶液中发生膨胀形变,使部分的活性物质失活。图 9 插图为前 10 次充放电图谱,图中清晰可以看出该电极表现出良好的库仑效率。综上可知,所制备的电极具有较好的循环稳定性。

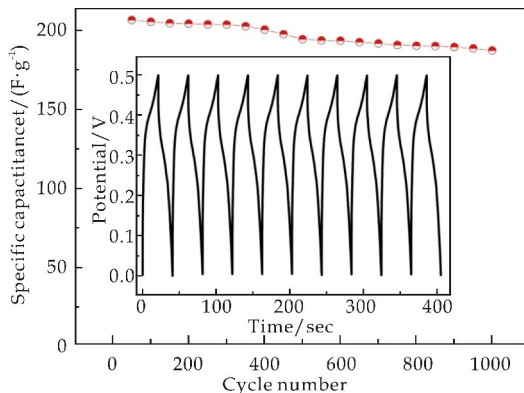


图 9 Co_3O_4 电极经 1 000 次充放电循环稳定性变化,插图为前 10 次充放电曲线(电流密度为 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)

3 结论

(1)采用简单的水热煅烧工艺制备了的纳米棒组装的花状结构 Co_3O_4 。

(2)当水热反应温度为 180°C 反应时间为 12 h 时,可以制备出大小尺寸、形貌结构均一的花状 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ 前驱物,将此前驱物经 300°C 煅烧处理后,前驱物完全转变为尖晶石相 Co_3O_4 ,同时微观大小和形貌并没有发生较大的变化,依旧为棒组装花球状形貌。

(3)将样品制作成电极材料,对其进行电化学性能研究。电化学测试表明,所制备的电极材料在不同扫速下电极发生了快速、可逆氧化还原反应,并表现出较好的倍率性能,由于样品的特殊结构不仅具有纳米材料的特性,同时还保持了微米材料的结构稳定性。

(4)所制得的花状 Co_3O_4 作为超级电容器电极比容量高,循环稳定性好。因此,花状 Co_3O_4 作为超级电容器电极材料具有广阔的应用前景。

(下转第 123 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0119-05

陶瓷坯体 3D 塑性成形及原料性能研究

张娟娟, 王秀峰*, 杨 阳, 曹新强, 樊小蒲,
王 佳, 江红涛, 于成龙

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:适用于各类陶瓷材料的 3D 打印技术及装备成为研究热点. 本文提出了一种适用于陶瓷洁具及陶瓷艺术品坯体成形的陶瓷 3D 打印新技术—挤出堆积成形技术. 采用塑性陶瓷泥料进行挤出堆积试验, 通过改变陶瓷泥料含水率及甲基纤维素含量, 研究挤出泥料的可塑性和坯体抗弯强度, 以此为基础, 通过选择打印装备及打印系统, 调试打印参数, 利用陶瓷泥料打印测试, 最终实现了复杂造型的陶瓷坯体 3D 塑性成形.

关键词:陶瓷 3D 打印; 挤出堆积技术; 坯体塑性成形; 陶瓷艺术品

中图分类号:TB492; TB321 **文献标志码:**A

Study on 3D plastic forming and material properties of ceramic

ZHANG Juan-juan, WANG Xiu-feng*, YANG Yang, CAO Xin-qiang,
FAN Xiao-pu, WANG Jia, JIANG Hong-tao, YU Cheng-long

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

Abstract:Currently, various types of printing technology and equipment which applicable to all kinds of ceramic materials is becoming a research hotspots. A new technology of ceramic 3D printing named Extrusion Deposition Modeling technology was proposed which applied to the green body forming of ceramic ware and ceramic artwork. The plastic ceramic clay was used during the extrusion deposition test. The plasticity of the extruded mud and the flexural strength of the green body were studied by changing the moisture content of the ceramic clay and the content of methylcellulose. On this basis, by selecting the printing equipment and printing system, debugging printing parameters, using ceramic clay for printing test, the 3D plastic forming of ceramic green body with complex modeling was ultimately achieved.

Key words:ceramic 3D printing; extrusion deposition modeling technology; green body plastic forming; ceramic artwork

* 收稿日期:2018-01-04
基金项目:国家自然科学基金项目(51272149)
作者简介:张娟娟(1991—),女,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:陶瓷 3D 打印技术及材料
通讯作者:王秀峰(1963—),男,黑龙江佳木斯人,教授,博士生导师,研究方向:高温熔体材料及无机低共熔材料,exw@sust.edu.cn

0 引言

陶瓷 3D 打印技术近年来发展迅速,已经成为 3D 打印技术的热点领域^[1]. 目前主要的陶瓷 3D 打印技术有选择性激光烧结技术(SLS)、熔融沉淀技术(FDM)、直接三维打印技术(3DP)和立体光固化技术(SLA),根据成型方法和使用原料的不同,每种打印技术都有自己的优缺点^[2-4].

目前,塑性陶瓷泥料主要用于生产陶瓷艺术品、日用瓷、陶瓷洁具等产品. 对于陶瓷洁具而言,其产品内部结构复杂,造型差异大,整体尺寸大,生产周期长、产量大,是现代生活的必需品^[5,6]. 对于陶瓷艺术品而言,最突出的特点就是创意产品造型、色彩、寓意不同,可进行个性化定制,特色鲜明,且多采用地方原料^[7,8]. 生产这两类陶瓷产品时,坯体成形是基础,后期施釉和烧成是不可缺少的工序. 因此研究此类陶瓷制造新技术需考虑所用原料的“地域性”以及“坯釉结合”等问题,在不改变坯体主要组成及釉料成分的前提下进行陶瓷制造新技术的研发具有重要的现实意义.

本文提出一种陶瓷 3D 打印新技术:挤出堆积成形技术(Extruded Deposition Modeling, EDM),用于塑性陶瓷泥料的直接连续挤出堆积成形. 以该技术为中心,主要进行塑性泥料性能研究,3D 打印设备搭建及调试,并利用泥料及打印设备进行复杂造型陶瓷坯体打印成型.

1 实验部分

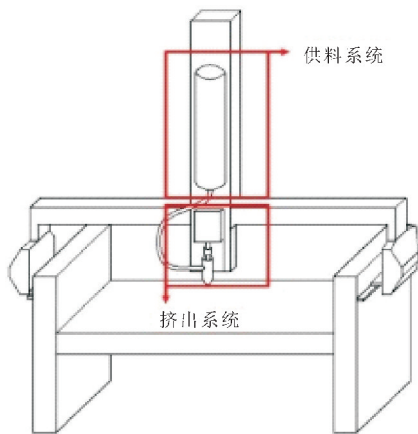
1.1 打印装备总体设计

挤出堆积 3D 打印机总体应满足刚性好、强度高、速度快、稳定性好、可成形大件,适用于塑性泥料直接成形等要求. 因此,根据挤出堆积原理,设计打印装备整体包含:送料系统,挤出系统,软件及控制三大系统. 整体装备如图 1 所示:外部尺寸 2 200 mm×2 400 mm×1 800 mm,可打印尺寸 1 000 mm×1 200 mm×600 mm,电源 220 V,功率 3 200 W.

1.2 打印机各系统选择

打印机包括三个系统:送料系统、挤出系统、软件及控制系统. 其中送料系统主要用于整个打印设备的原料供给,包括空压机、压力料仓、管道、螺旋推进器四部分. 螺旋推进器同时作为挤出系统的一部分,用于将泥料挤出至打印喷嘴,并以适当的压力粘结在前一层上,实现泥料连续稳定供给和累

积,其具体结构如图 2 所示.



(a)3D 打印机模型



(b)3D 打印机实体图

图 1 陶瓷 3D 打印机

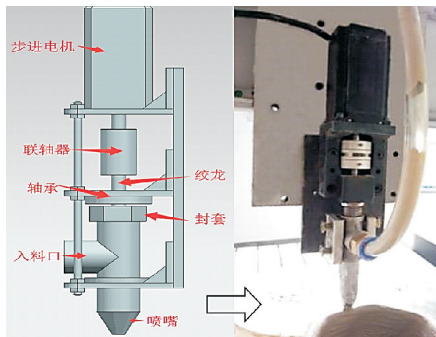


图 2 螺旋推进器

选择 SolidWorks 建模软件、ChiTuSlicer 切片软件以及 ChiTu V3.6 三维数控系统作为打印机的软件及控制系统. 控制主板输入电压 12~24 V, 调试打印机在 XYZ 三轴运动,使得三轴打印误差 $X \leq 0.05 \text{ mm}$, $Y \leq 0.05 \text{ mm}$, $Z \leq 0.06 \text{ mm}$.

1.3 原料及测试

实验选用中国南方某陶瓷公司配方原料. 利用万能材料试验机测试泥料应力及应变变量. 称取 110 g 泥料,做成直径 d 约为 $4.5 \pm 0.1(\text{cm})$ 的泥球,施加负荷 $p(\text{kg})$ 使其发生变形形成裂纹,测量泥球出现裂纹时的高度 $h(\text{cm})$.

采用三点弯曲法测试陶瓷抗弯强度. 甲基纤维素的加入量分别为原料质量的 0%、1%、2%、3%、4%、5%, 将泥料制备成长宽高分别为 60 mm、10 mm、6 mm 的长方体试样进行测试.

2 结果与讨论

2.1 原料基本要求

直接挤出堆积成形的关键是解决泥料的可塑性、流动性和稳定性. 可塑性保证了泥料从喷嘴挤出后可快速凝聚, 坯体逐层堆积时不变形. 流动性要求泥料含水适中, 均匀致密, 因此需用真空炼泥机反复练泥, 真空度保持在 40~50 MPa 之间. 稳定性要求泥料颗粒度小且均匀无杂质, 颗粒度直接影响打印精度及打印稳定性, 颗粒越粗越不易挤出, 打印精度越低, 因此在预制泥料时需将粉料过 280 目筛, 平均粒径 50 μm 左右.

2.2 泥料可塑性与含水率的关系

在进行打印时, 需根据打印机挤出速度, 挤出压力, 三轴移动速度等参数对泥料流动性及塑性进行优化, 在不改变坯料本身成分的条件下, 通过改变含水率调节泥料塑性, 分析了含水率对可塑性的影响. 其中, 可塑性指标 $s=(d-h) \cdot p$ (kg·cm), 裂纹时施加的负荷 p 即为应力值, 用来近似反映屈服值, 应变量 $\times 100\%$ 为泥料裂纹前的最大变形量^[9,10].

从图 3(a) 曲线分析, 应变量随着泥料含水率的增加而增加, 其主要原因是因为泥料中的粒子会进行充分水化, 在颗粒表面会形成一层较厚的水化膜, 起到了改善粒子间润滑的作用, 可以使泥料在受力过程中更易发生位移, 增大应变量, 从而提高泥料流动性^[11,12].

曲线中应变量在 14%~24% 之间, 对应含水率在 21.5%~23.5% 区间时曲线呈线性变化. 因此, 针对不同地区泥料料性不同, 在确定含水率时, 可利用控制应变量的范围来定性, 即应变量在 14%~24% 区间内时泥料适于打印, 对应含水率-应变量关系曲线中的含水率区间即为适于挤出堆积技术的不同地区泥料含水率的取值范围. 此外, 该区间的线性变化率则反映了泥料在挤出时的难易程度, 可根据线性变化率调整对应挤出压力和挤出速度.

从图 3(b) 曲线看出, 随着泥料含水率的增加会导致应力值减小. 这是因为含水率增加, 颗粒表面的水化膜增厚, 颗粒间吸引力减小, 导致屈服值逐渐降低. 在一定的含水量范围内, 随着含水率的逐渐降低, 颗粒相互靠近吸引力增强, 屈服值增

高^[13-15]. 当泥料含水率过低时, 会造成颗粒间塑性水膜中断, 导致试样出现裂纹. 含水率在 21.5%~23.5% 之间时, 应力值对应应在 2.5~3 kg 附近, 因此也可根据应力值范围确定其他地区泥料的含水率.

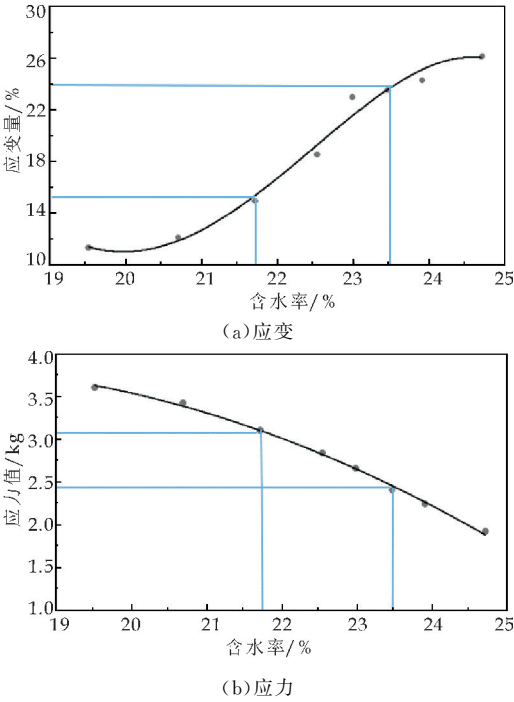


图 3 泥料含水率与应力、应变的关系

进一步研究发现, 泥料的含水率对可塑性有极值效应. 从图 4 曲线可看出, 泥料含水量在 23% 左右时可塑性存在极大值, 通过后续打印发现含水率为 23% 时配制泥料既具有良好的可塑性还具有较好的流动性.

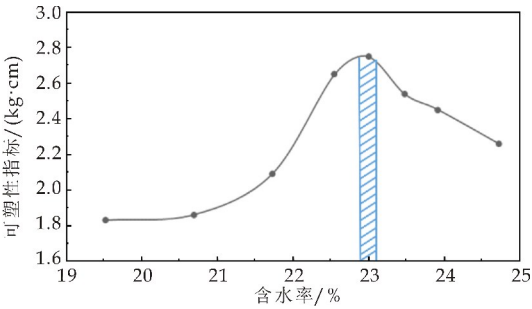


图 4 泥料含水率对可塑性的影响

2.3 坯体抗弯强度与甲基纤维素的关系

泥料中的粘结剂含量是控制泥料塑性的主要手段^[16,17]. 可以通过添加甲基纤维素来弥补陶瓷坯料本身塑性的不足, 但甲基纤维素的加入会导致坯体中有机物增多, 对烧成后的制品性能产生不良影响.

从图 5 可以看出, 适量的甲基纤维素对泥料可塑性及 3D 打印制品的抗弯强度均有一定的提高, 在含量为 3.5% 时坯体抗弯强度最大, 但当甲基纤

纤维素用量从 4% 增加到 5% 时, 制品的抗弯强度从 47.84 MPa 急剧下降到 33.47 MPa, 过多的甲基纤维素不仅会使得泥料粘度大大增加, 还会使打印坯体中有机物增多, 泥料密度降低, 使材料孔隙率增大导致烧成后坯体强度变低. 因此考虑坯体烧成后的强度, 选择甲基纤维素用量在 3% 左右为宜.

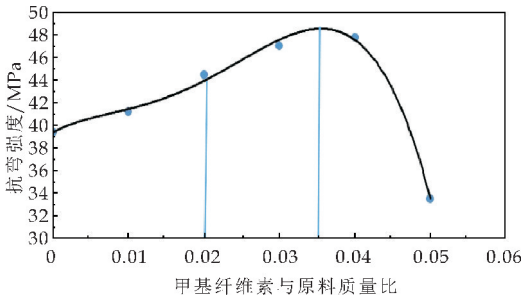


图 5 甲基纤维素对抗弯强度的影响

2.4 打印机各系统参数对坯体质量的影响

通过调节料仓压力, 螺旋推进器的电机转速, 控制面板挤出速率及挤出量等参数控制打印. 结果表明, 调节料仓压力在 0.3~0.6 MPa 之间时, 采用含水率为 23%, 甲基纤维素含量为 3% 的泥料均可实现挤出, 且挤出压力越大, 挤出量及挤出速度越大. 但当挤出压力高于 0.5 MPa 时, 喷嘴处有泥料喷涌现象, 且打印件尺寸与所设计的模型尺寸偏差较大. 当挤出压力低于 0.35 MPa 时, 喷嘴出泥量较少, 在进行逐层堆积至高处时出现塌陷现象, 因此根据测试得到挤出压力为 0.4 MPa 时, 打印质量最好.

对挤出系统而言, 赤兔板的挤出速度挤出量以及电机转速共同控制喷嘴处的出泥量. 在打印机 Z 轴移动速度为 300 mm/s 的前提下, 实验测得电机转速为 1 300 r/min, 赤兔控制面板挤出速度 120%, 挤出量 100% 时, 挤出量控制良好, 不存在挤出过多引起的堆料及挤出不足引起的断料等情况. 打印件表面光滑, 层间结合紧密, 层厚均匀, 层片累积过程中泥料支撑性能良好, 不存在塌陷现象. 打印测试如图 6 所示, 模型尺寸均为 200 mm×200 mm×100 mm, 重叠率 15%, 图 6 左图形打印时间 15 min, 图 6 右图形打印时间 5 min.



图 6 打印测试图

经过打印、干燥、修坯、施釉、烧成等后处理, 实

现了陶瓷工艺品的制造, 并且可根据需求对产品造型及尺寸进行调整和打印, 如图 7 所示. 成形产品造型复杂, 尺寸精确, 薄壁. 实现了陶瓷艺术品的创新设计与成形.



图 7 3D 打印陶瓷艺术品

3 结论

(1) 提出了一种运用于艺术陶瓷的 3D 打印新技术—挤出堆积成形技术. 具体指陶瓷塑性泥料依靠外部作用力从喷嘴挤出, 借助泥料本身特性直接堆积成形. 研究表明, 这项技术适合于将数字化成形与传统原料配方及后期施釉工艺相结合, 是艺术陶瓷坯体成形技术的重要突破.

(2) 不同地域泥料性能差异较大, 因此该技术从原料及打印装置上进行深入研究, 进一步缩小地域化差异, 实现同一台装备可打印各地不同泥料. 发现对于不同地区的原料和配方, 一般可控制其应变变量在 14%~24%, 应力值在 2.5~3.0 kg, 此时, 应力-应变曲线上对应的含水率即为挤出堆积技术所用泥料的含水率范围. 添加剂甲基纤维素的量控制在 3.0% 左右.

(3) 进行打印装备选择, 包括供料系统, 挤出系统, 软件及控制系统. 经打印测试, 成功打印出具有复杂结构的陶瓷坯体. 该装备主要应用于陶瓷坯体打样、设计、评价、直接制造母模原型等方面, 有助于加快陶瓷艺术品及复杂结构陶瓷品的新品开发速度和成功率, 实现陶瓷产品多样化和生产现代化.

参考文献

[1] 王秀峰, 罗宏杰. 快速原型制造技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
[2] Faes M, Valkenaers H, Vogeler F, et al. Extrusion-based

- 3D printing of ceramic components[J]. *Procedia Cirp*, 2015,28:76-81.
- [3] Dimov S S,Pham D T. Rapid prototyping and rapid tooling the key enablers for rapid manufacturing[J]. *Archive Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C:Journal of Mechanical Engineering Science*, 2003, 217(1):1-23.
- [4] Choudhari C M,Patil V D. Product development and its comparative analysis by SLA,SLS and FDM rapid prototyping processes[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016,3(2):9-12.
- [5] Wang X J,De Q L,Huang X H. Modern molding technology for sanitary ceramic wares[J]. *Die & Mould Industry*, 2011,37(1):65-67.
- [6] Miranda S D,Patruno L,Ricci M,et al. Ceramic sanitary wares: Prediction of the deformed shape after the production process[J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2015,215(2):309-319.
- [7] 毕海龙. 传统文化与陶瓷造型艺术的融合[J]. *中国陶瓷*, 2014,50(7):80-82.
- [8] Yu F B,Gao Y. Research on ceramic art design based on rhetorical devices[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2013,312:968-971.
- [9] Uskov I A. Assessing the plasticity of clay materials[J]. *Glass & Ceramics*, 1959,16(3):153-157.
- [10] Naeini S A,Ziaie Moayed R. Effect of plasticity index and reinforcement on the CBR value of soft clay[J]. *International Journal of Civil Engineering*, 2009,7(2):124-130.
- [11] 彭陈亮,闵凡飞,赵 晴,等. 微细矿物颗粒表面水化膜研究现状及进展综述[J]. *矿物学报*, 2012,32(4):515-522.
- [12] Silvestre J, Silvestre N, Brito J D. Review on concrete nanotechnology[J]. *European Journal of Environmental & Civil Engineering*, 2015,20(4):1-31.
- [13] 刘素文. 陶瓷泥料塑性参数与含水率的相关性分析[J]. *中国陶瓷*, 1998,34(1):8-10.
- [14] Horpibulsuk S,Suddeepong A,Chinkulkijniwat A,et al. Strength and compressibility of lightweight cemented clays[J]. *Applied Clay Science*, 2012,69(21):11-21.
- [15] Shibasaki Y, Maeda M, Nishioka A, et al. DSC measurement of the unfrozen water on the surface of clay particles and the plasticity[J]. *Nendo Kagaku*, 1992, 32(2): 78-85.
- [16] Andrade F A, Al Qureshi H A, Hotza D. Measuring the plasticity of clays: A review[J]. *Applied Clay Science*, 2011,51(1-2):1-7.
- [17] Rahmat M N, Ismail N. Sustainable stabilisation of the lower oxford clay by non-traditional binder[J]. *Applied Clay Science*, 2011,52(3):199-208.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 118 页)

参考文献

- [1] Perez Ramirez J,Christensen C H,Egeblad K,et al. Hierarchical zeolites:Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008,37(11):2 530-2 542.
- [2] Ye Y,Kuai L,Geng B. A template-free route to a Fe_3O_4 - Co_3O_4 yolk-shell nanostructure as a noble-metal free electrocatalyst for ORR in alkaline media[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22(36):19 132-19 138.
- [3] Ma C Y,Mu Z, Li J J, et al. Mesoporous Co_3O_4 and $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalysts for low-temperature oxidation of trace ethylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010,132:2 608-2 613.
- [4] Mohammed M R,Aslam J. Fabrication of highly sensitive ethanol chemical sensor based on Sm-doped Co_3O_4 nanokernels by a hydrothermal method[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011,115:9 503-9 510.
- [5] Lee J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures:Overview[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009,140(1):319-336.
- [6] Wang J,Yang N,Tang H,et al. Accurate control of multi-shelled Co_3O_4 hollow microspheres as high-performance anode materials in lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2013,125(25):6 545-6 548.
- [7] Wang L,Zheng Y. Nitrogen-doped porous carbon/ Co_3O_4 nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 7 117-7 125.
- [8] Xiao Y, Liu S, Li F, et al. 3D hierarchical Co_3O_4 twin-spheres with an urchin-like structure:Large-scale synthesis, multistep-splitting growth, and electrochemical pseudocapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(19):4 052-4 059.
- [9] Kalyanjyoti D,Sanjeev K U. Morphology controlled synthesis of nanoporous Co_3O_4 nanostructures and their charge storage characteristics in supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013,5:10 665-10 672.
- [10] Rui X,Tan H, Sim D, et al. Template-free synthesis of urchin-like Co_3O_4 hollow spheres with good lithium storage properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,222: 97-102.
- [11] Wang Y, Lei Y. Synthesis of 3D-nanonet hollow structured Co_3O_4 for high capacity supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014,6:6 739-6 747.
- [12] Dong X C,Xu H. 3D graphene cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. *ACS Nano*, 2012,6(4):3 206-3 213.
- [13] X Li,G L Xu. Room-temperature synthesis of $\text{Co}(\text{OH})_2$ hexagonal sheets and their topotactic transformation into Co_3O_4 (111) porous structure with enhanced lithium-storage properties[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 96: 134-140.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0124-08

氧化石墨烯/聚丙烯酸仿贝壳珍珠母 层状复合材料的制备

徐妙妙, 薛朝华*, 贾顺田, 李鹏飞

(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:天然的贝壳珍珠母所具有的“砖-灰”层状结构以及有机无机组分之间的协同增韧等机制赋予了其优异的机械性能,从而促使人们竞相对其研究.构建贝壳珍珠母的“砖-灰”结构以期获得机械性能更加突出的复合材料逐渐成为人们研究的热点.通过真空抽滤成膜的方法制备了氧化石墨烯(GO)-聚丙烯酸(PAA)仿贝壳珍珠母层状复合薄膜,并通过优化 GO 与 PAA 的质量比实现其机械性能的提高.红外光谱(FTIR)、X 射线衍射光谱(XRD)、拉曼光谱(Raman)等测试结果表明,随着 PAA 进入 GO 片层间,复合薄膜的层间结构也发生了变化.扫描电镜(SEM)分析表明,这种薄膜具有明显的“砖-灰”层状仿贝壳珍珠母结构.这种独特层状结构的存在以及 GO 与 PAA 之间形成的 H 键赋予了 GO-PAA 复合薄膜较强的机械性能,该材料将在航空航天和民用工程领域有着广阔的应用前景.

关键词:仿贝壳珍珠母;氧化石墨烯;聚丙烯酸;“砖-灰”结构;机械性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Preparation of hierarchical artificial nacles based on graphene oxide and polyacrylic acid

XU Miao-miao, XUE Chao-hua*, JIA Shun-tian, LI Peng-fei

(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: Nacre has got great research interest in the excellent mechanical properties due to its "brick-motar" layered structure and the synergistic toughening mechanisms between organic and inorganic components. The construction of "brick-motar" structure of nacre has become a hot topic for researchers to obtain composite materials with more outstanding mechanical properties. In this paper, vacuum filtration strategy was adopted to fabricate nano-composite artificial nacre of graphene oxide and polyacrylic acid (GO-PAA). By optimizing the mass ratio of GO to PAA, GO-PAA with stronger mechanical properties were achieved.

* 收稿日期:2017-12-07
基金项目:国家自然科学基金项目(51572161,51372146)
作者简介:徐妙妙(1990—),女,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:有机/无机纳米复合材料
通讯作者:薛朝华(1974—),男,贵州清镇人,教授,博士,研究方向:有机/无机纳米复合材料及界面功能材料, xuech@sust.edu.cn

Infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffraction (XRD) and raman test results showed that the layered structure of GO changed with the incorporation of PAA into GO layers. The cross-section scanning electron microscopy image showed that the composite showed typical "brick-and-mortar" hierarchical nacre structure. The formation of this unique layered structure significantly improves the mechanical properties of graphene oxide based composites. In addition, hydrogen bonding between GO and PAA has a certain synergistic toughening effect. Among them, when the concentration of GO is 80 wt%, the tensile strength of GO-PAA films can reach 99.13 MPa, the maximum toughness can reach 1.50 MJ/m³ and the young's modulus comes up to 6.08 GPa. This composite is promising for applications in the fields of aerospace and civil engineering.

Key words: artificial nacre; graphene oxide; polyacrylic acid; "brick-and-mortar" structure; mechanical properties

0 引言

大自然本身就是个能工巧匠,它以自己独特而神奇的方式使得物种在数亿年的进化中找到合理的成分和结构,从而实现结构与性能的高度统一^[1-3]. 贝壳珍珠母是具有优异机械性能的杰出代表,它由 95% (体积比) 的片状碳酸钙粒子和 5% (体积比) 的柔性生物大分子交替堆叠而成,呈现出独特的“砖-灰”结构,是一种典型的无机-有机复合生物材料^[4-8]. 其优异的机械性能很大程度上决定于二维片层材料和柔性生物高聚物之间独特的“砖-灰”结构^[9-11]. 因此,构建贝壳珍珠母的“砖-灰”结构以期获得机械性能更加突出的复合材料逐渐成为人们研究的热点^[12-15].

选择合适的无机片层材料和有机聚合物对于有效提高复合材料的强韧性具有关键性的作用^[16,17]. 本文选用氧化石墨烯(GO)和聚丙烯酸(PAA)来制备仿贝壳珍珠母复合材料. 由于GO具有轻质、优异的机械性能、良好的延展性、优良的溶液分散性和易于加工性等一系列优点已被证实是一种理想的增强填料^[18],此外,GO表面的多种含氧官能团和聚合物基质之间可以以H键的方式来提高界面相互作用力^[19-21]. 丙烯酸树脂具有无毒、涂膜性能优异,耐光、耐热等优点,在分子设计上,其本身含有大量的羧基,更有利于与GO之间形成H键,因此聚丙烯酸可以被认为理想的聚合物基体. 迄今为止,虽然利用二维的GO与聚合物复合而成的材料在力学性能方面取得了一些进展,但兼具强度和韧性的仿贝壳珍珠母层状复合材料很少报道,仍亟待研究制备^[22-24].

基于此,本文通过真空抽滤法制备了GO和

PAA仿贝壳珍珠母复合薄膜. 通过优化GO与PAA的质量浓度比从而实现机械性能更高的复合薄膜的制备. 这种薄膜具有明显的“砖-灰”仿贝壳珍珠母结构. 这种独特层状结构的形成显著地提高了氧化石墨烯基复合薄膜的机械性能,此外,GO和PAA之间H键的存在也有一定的协同增韧作用,其中,当GO含量为80 wt%时,拉伸强度可达到99.13 MPa,其韧性最大可达到1.50 MJ/m³,杨氏模量可达到6.08 GPa. 这种复合薄膜在航空航天、民用工程等领域具有潜在的应用研究价值.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

(1)主要原料:石墨粉(325目,青岛光耀石墨有限公司);高锰酸钾(KMnO₄,国药集团化学试剂有限公司);硝酸钠(NaNO₃,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢(H₂O₂,30%,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);硫酸(H₂SO₄,95%~98%,分析纯,四川西陇化工有限公司);五氧化二磷(P₂O₅,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);过硫酸钾(K₂S₂O₈,分析纯,上海沃凯生物技术有限公司);盐酸(HCl,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢碘酸(HI,57 wt%,Sigma-Aldrich),聚丙烯酸(平均分子量为240 000,25 wt%水溶液,北京百灵威科技有限公司).

(2)主要仪器:S-4800型场发射扫描电镜(日本日立公司);VECTOR-22型傅立叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);日本理学产D/max2200PC型X射线衍射仪(X-ray diffraction,测试条件:铜靶K α 射线,X射线波长 $\lambda=0.154\ 21$

nm,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$,管电压 t ,管电流 40 mA);英国-Renishaw-invia 显微共焦激光拉曼光谱仪(测试条件: $\lambda=532\text{ nm}$,扫描范围: $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$);K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验(高特威尔(东莞)有限公司,测试条件:50 Kg 传感器,负载速率 0.5 mm/min);ST2258A 型多功能数字式四探针测试仪(苏州晶格电子有限公司)。

1.2 氧化石墨烯的制备

(1)预氧化阶段

在冰水浴、磁力搅拌条件下,将 15 g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 15 g 的 P_2O_5 依次加入浓 H_2SO_4 中,将该混合液加热 85°C ,磁力搅拌下缓慢加入 30 g 的石墨,反应 10 h 后,冷却至室温,用去离子水稀释、静置倒去上清液及悬浮物,对沉淀物进行减压抽滤水洗,洗至中性后将其室温干燥,得到预氧化石墨。

(2)改进的 Hummers 方法过氧化

在冰水浴、磁力搅拌条件下,向三口烧瓶中加入 23 mL 的浓 H_2SO_4 ,接着缓慢加入 1.0 g 干燥好的预氧化石墨,30 min 后加入 0.5 g NaNO_3 ,30 min 后,缓慢加入 3.0 g KMnO_4 ,30 min 后,移除冰水浴,磁力搅拌下,将上述反应液温度升至 35°C 反应 2 h,接着,向上述反应液中迅速加入 46 mL 水,反应溶液迅速升温到 85°C ,持续加热 15 min,最后,加入 140 mL 水稀释反应液,再加入 30% H_2O_2 直至反应液由棕褐色变为亮黄色。

(3)后处理阶段

将上述混合液趁热过滤,同时用 64 mL 水和 10 mL 盐酸的混合液进行洗涤,再用大量的去离子水离心洗涤至中性,最后,将其装进透析袋中,透析一周左右,即得氧化石墨。

(4)制备氧化石墨烯分散液

使用超声波细胞粉碎机对上述得到的氧化石墨进行超声处理,获得棕色的氧化石墨烯分散液。将获得的氧化石墨烯分散液经冷冻干燥后待后续实验使用。

1.3 GO 膜、GO-PAA 仿贝壳自支撑膜与 PAA 膜的制备

将 0.5 g 的 PAA 溶解在 50 mL 去离子水中搅拌 12 h,得到浓度为 10 mg/mL 的 PAA 溶液。称取 0.5 g 分散在 500 mL 的去离子水中,通过搅拌、超声后得到 1 mg/mL 的 GO 水分散液。接着

通过调节 PAA 溶液与 GO 分散液的体积比,使得 GO 在 GO 分散液和 PAA 溶液的总溶液所占质量分数分别为 95 wt%、90 wt%、80 wt%、75 wt% 和 70 wt%,每种浓度下溶液的固含量均为 50 mg,在持续搅拌下得到均匀的含有不同 GO 质量分数的 GO-PAA 混合溶液。将所得分散均匀的 GO 水溶液和 GO-PAA 的深棕色水溶液通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔 FTFE 滤膜在真空抽滤装置分离溶剂,然后在室温下干燥后剥离得到 GO 薄膜和 GO-PAA 的仿贝壳珍珠母复合薄膜(将得到的五种不同有机质含量的仿贝壳膜材料根据不同 GO 质量分数 95 wt%、90 wt%、80 wt%、75 wt% 和 70 wt% 分别对应的被命名为 GO-PAA-I、GO-PAA-II、GO-PAA-III、GO-PAA-IV 和 GO-PAA-V)。PAA 薄膜的制备是将一定体积的 10 mg/mL 的 PAA 水溶液倒在表面皿中室温干燥成膜。

1.4 测试与表征

采用 S-4800 型场发射扫描电镜对薄膜界面形貌进行观察。采用 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪对制备的 GO 膜、GO-PAA 膜与 PAA 膜进行红外光谱(IR)表征。采用日本理学产 D/max2200PC 衍射(XRD)仪对薄膜片层间距进行对比。采用英国-Renishaw-invia 显微共焦激光拉曼光谱(Raman)仪分析薄膜复合前后 PAA 的加入对 GO 碳原子结构的影响;采用 AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验对薄膜的机械性能进行测试;采用 ST2258A 型多功能数字式四探针测试仪对还原后的薄膜进行电导率的测试。

2 结果与讨论

2.1 仿贝壳膜材料 GO-PAA 的制备流程

GO-PAA 仿贝壳珍珠母材料的制备工艺图如图 1 所示。步骤 1:将 GO 分散液与 PAA 溶液按照一定的比例共混,实现 GO 与 PAA 充分有效的接触;步骤 2:将上述混合液通过真空抽滤自组装的制备方式得到 GO 基仿贝壳珍珠母薄膜,上下片层基元的界面作用力主要来源于 GO 与 PAA 之间的氢键作用。有机相含量与无机相含量对仿贝壳层状材料本身性能影响非常大,本文除制备 GO 薄膜外还制备了 GO 含量不同的五种 GO-PAA 膜材料。

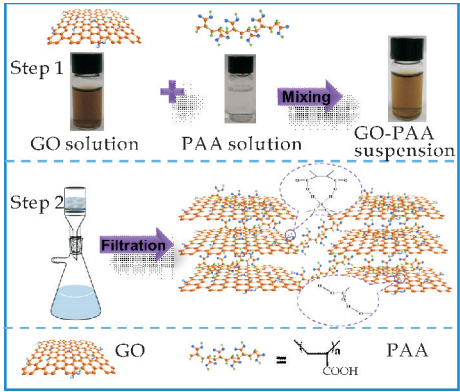
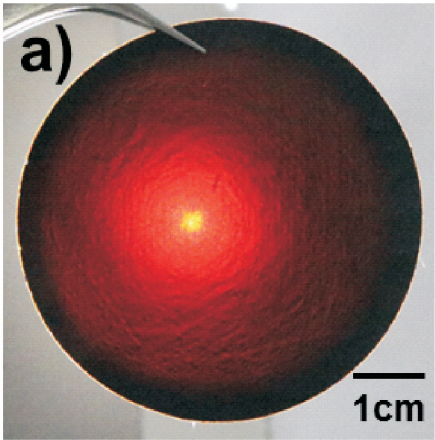


图 1 GO-PAA 仿贝壳珍珠母的制备过程图

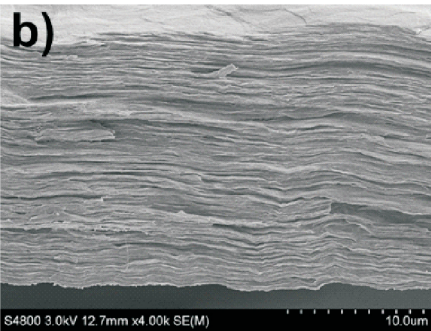
2.2 SEM 表征结果

为了直观地了解到仿贝壳珍珠母材料的结构和组装方式,将 GO-PAA 复合薄膜的截面通过扫描电镜进行观察.

图 2 是 GO-PAA-III 复合薄膜的实物图和截面扫描图. 其中,图 2(a)为 LED 灯作为光源的光束透过薄膜的照片,说明薄膜具有很好的透光性;图 2(b)是 GO-PAA-III 复合材料横截面的 SEM 图,说明其具有非常规整的层状结构.



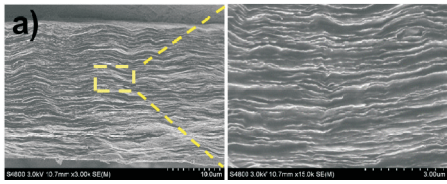
(a)光束透过 GO-PAA-III 复合薄膜的数码片



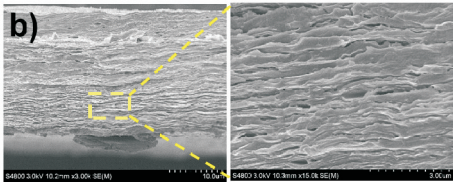
(b)GO-PAA-III 层状复合材料横截面的 SEM 图

图 2 GO-PAA-III 复合材料的实物图与其截面 SEM 图

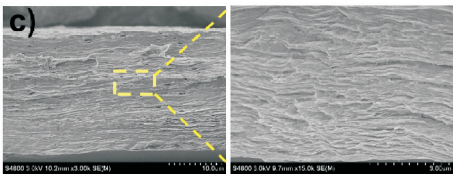
图 3 为不同比例浓度 GO-PAA 薄膜横截面的 SEM 图. 从图 3 可以看出,GO-PAA 复合膜材料通过真空抽滤自组装后形成的薄膜截面具有明显的层层堆叠结构,类似于贝壳珍珠母结构. 特别地,纯 GO 薄膜的截面层状结构清晰可见,与纯 GO 膜比较,掺入了 PAA 的仿贝壳薄膜中片层在亚微米尺度上堆叠更加紧密,且呈现出明显的黏连结构(如图 3(b) ~ (c)所示). 说明 PAA 的掺入使得复合薄膜层状结构基元相互之间作用力增大. 并且随着 PAA 含量的增多,原本清晰可见的薄膜截面的层状结构变得越来越模糊,如图 3(d)所示为 PAA 含量最大的 GO-PAA-V 膜材料. SEM 图表明,以 GO-PAA 结构基元通过真空抽滤自组装的方式得到仿贝壳珍珠母“砖-灰”层状结构是可行的.



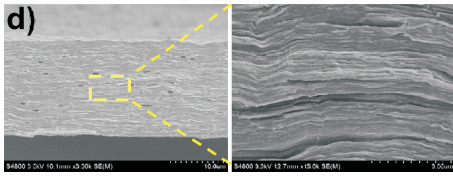
(a)GO



(b)GO-PAA-I



(c)GO-PAA-III



(d)GO-PAA-V

图 3 GO-PAA 薄膜横截面的 SEM 图

2.3 IR 表征结果

图 4 为 GO-PAA 自支撑膜材料的红外光谱图. 从图 4 可以看出,在 $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 处观察到 GO 羧基的 C=O 伸缩振动带,而 PAA 分子的 C=O 伸缩振动带位于 $1\,708\text{ cm}^{-1}$ 处. 相比 GO 薄膜,随

着 PAA 含量的增加,GO-PAA 复合材料的 C=O 振动带逐渐红移至 $1\,714\text{ cm}^{-1}$,这表明 GO 与 PAA 有大量的氢键存在^[25],同时证明 GO 片层确实粘附到天然高分子材料 PAA 上.

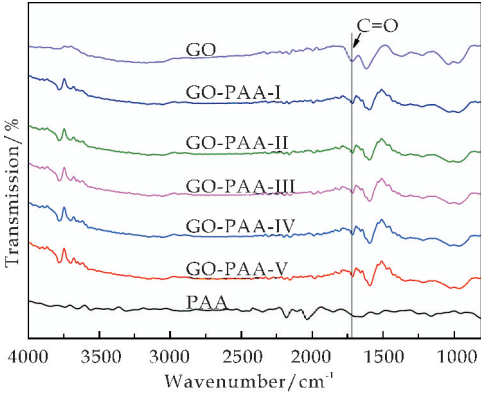


图 4 GO-PAA 纳米复合材料的红外光谱图

2.4 Raman 表征结果

对石墨烯等碳材料的研究中拉曼光谱是非常有效的表征方法之一.在石墨烯的拉曼谱图中一般会出现两个明显的特征峰,D 峰($\sim 1\,341\text{ cm}^{-1}$)和 G 峰($\sim 1\,565\text{ cm}^{-1}$),D 峰是晶态石墨边缘碳原子的振动峰,D 峰的出现是石墨片层上原子缺陷造成,归属于 sp^3 碳原子.而 G 峰是晶态石墨的典型峰,表现的是石墨片层的结晶度,相应归属于 sp^2 碳原子的振动^[26,27].

通常石墨烯材料的紊乱程度用 D 峰和 G 峰的峰强比来表征,即采用 ID/IG 值来计量石墨烯晶格的规整度,一般来说 ID/IG 值越小说明结晶度越好越完整^[28,29].图 5 是薄膜样品的拉曼光谱图.可以看出,GO 的 D 峰在 $\sim 1\,357\text{ cm}^{-1}$ 处,G 峰在 $\sim 1\,603\text{ cm}^{-1}$ 处,当掺入 PAA 后,GO-PAA 膜材料的比纯 GO 薄膜的 ID/IG 值略微增大(如表 1 所示),引起了 GO 片层的缺陷程度的增加,说明了 PAA 与 GO 形成了有效的层层组装结构.

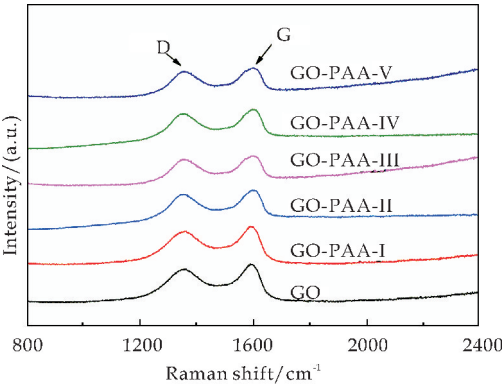


图 5 GO-PAA 纳米复合薄膜的拉曼光谱图

表 1 由拉曼谱图计算的 GO-PAA 复合薄膜的 ID/IG 值

| sample | ID/IG |
|------------|-----------|
| GO | 0.859 479 |
| GO-PAA-I | 0.894 276 |
| GO-PAA-II | 0.933 736 |
| GO-PAA-III | 0.937 081 |
| GO-PAA-IV | 0.964 051 |
| GO-PAA-V | 0.977 298 |

2.5 XRD 表征结果

采用 XRD 可以对石墨烯材料的微观组装行为进行表征.从图 6 可以看出,纯 GO 膜在 001 晶面的特征峰 $2\theta = 11.715^\circ$,相应的层间距为 7.519 \AA ,相比较 GO 薄膜,GO-PAA 膜的 001 面的衍射峰不同程度地向低 2θ 值移动,再次佐证了 GO-PAA 组装基元中 PAA 是与 GO 以氢键的方式相互作用. GO-PAA-I、GO-PAA-II、GO-PAA-III、GO-PAA-IV 和 GO-PAA-V 的层间距分别为 7.675 \AA 、 7.881 \AA 、 8.362 \AA 、 8.400 \AA 和 8.420 \AA ,由此表明,由于 PAA 的掺入,GO 片层间撑开,因而导致层间距的增大,PAA 分子被成功的嵌入到相邻的 GO 片层之间,形成 PAA 在 GO 层间的插层现象,同时,随着 PAA 含量的增加,GO-PAA 膜材料的层间距也有逐渐增大的趋势.在自支撑膜材料中,GO 片层作为层状有序组装的主导,PAA 则是无规排列的,随着 PAA 含量的增加,材料的无序度增大,对应于 XRD 图中 GO-PAA 膜材料中 PAA 含量的增大,001 晶面层间距逐渐增大的同时半峰宽逐渐增大,尖峰逐渐演化为弥散的小宽包峰,说明“砖-灰”结构中砖块排列有序性被打乱.

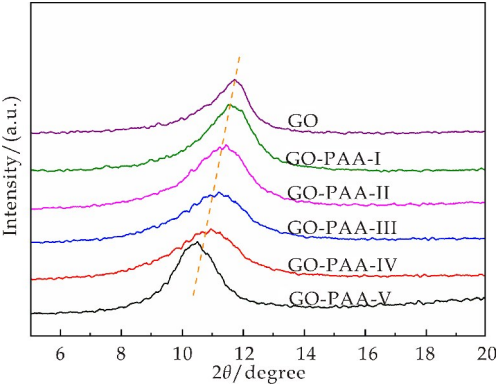


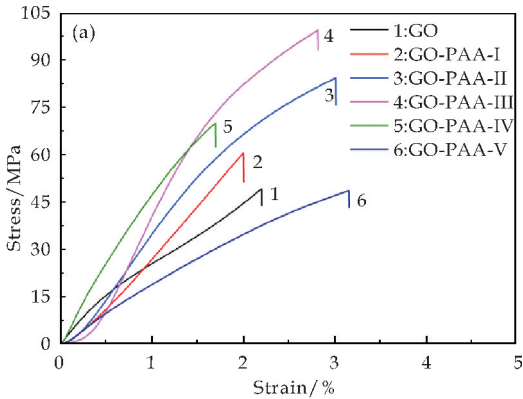
图 6 GO-PAA 纳米复合材料的 XRD 图

在 SEM 图中,随着 PAA 含量的增多,原本清晰可见的薄膜截面的层状结构变得越模糊,当 PAA 含量达到 30 wt% 时,对应的 GO-PAA-V 膜材料有明显的有机质填充而使得氧化石墨烯片层

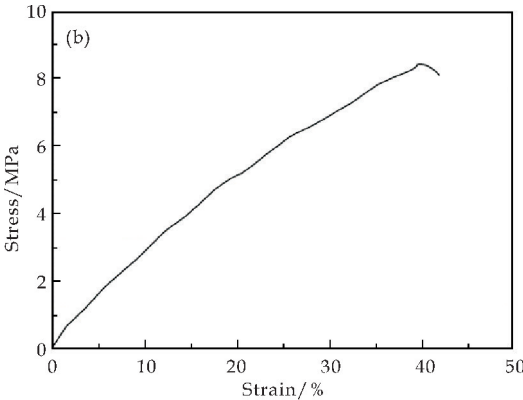
尖端在断口处被弱化,无规取向的有机质 PAA 增大,则膜材料的无序度增大使得层状取向消失从而层状结构变得不清晰,这与 XRD 中的分析测试结果不谋而合. 证明了通过真空抽滤自组装的方式 GO 和 PAA 形成了贝壳珍珠层的有机-无机交替层状堆叠的结构.

2.6 机械性能表征结果

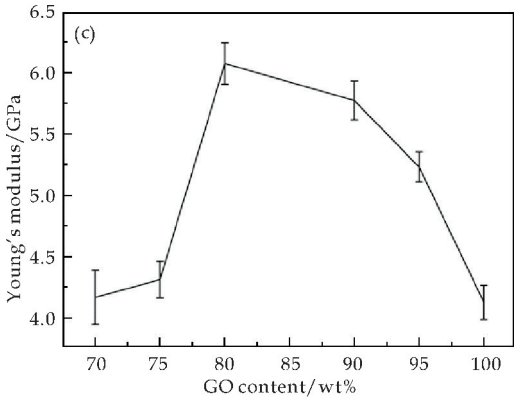
为了考察仿贝壳珍珠母材料的机械性能,将 GO-PAA 薄膜剪裁成 10 mm×5 mm 的样品,利用 SEM 测得其厚度,最后对其进行机械性能测试,每种样品最少选取 3 个样品进行测试. 图 7(a) 是仿贝壳材料的应力应变曲线图,可以看出 GO-PAA-III 复合薄膜(99.13 MPa)的断裂强度是纯 GO 膜(49.37 MPa)的近 2 倍. 由图 7(d) 韧性与 GO 浓度的关系图中得到,当 PAA 含量增大到 20 wt% 时,复合薄膜的韧性可以达到 1.50 MJ/m³,是纯的 GO 膜(0.52 MJ/m³)的近 3 倍,由图 7(e) 杨氏模量与 GO 浓度的关系图中得到,GO-PAA-III 膜(6.08 GPa)的杨氏模量是纯 GO 膜(4.11 GPa)的近 1.5 倍. 说明 GO-PAA 复合膜比纯的 GO 膜在机械性能方面存在明显优势,证明了有机无机组装方式能够提高材料的机械性能.



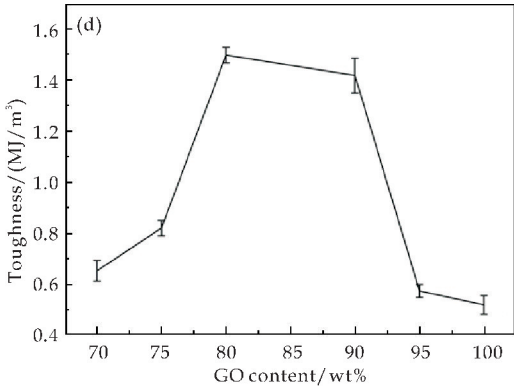
(a)具有代表性的 GO-PAA 复合膜材料的应力-应变曲线



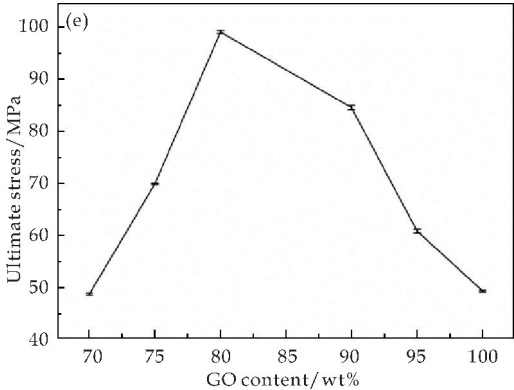
(b)PAA 薄膜的应力-应变曲线图



(c)杨氏模量与 GO 浓度的关系



(d)韧性 & GO 浓度的关系



(e)极限拉伸强度与 GO 浓度的关系

图 7 GO-PAA 复合材料的机械性能

机械性能总体分析可以看出,对于 GO-PAA 复合薄膜,随着 PAA 含量的增加,其机械性能呈现先增大后减小的趋势,这主要在于 GO 片层为应力的主要贡献者,而 PAA 为赋予了膜优良的柔性,因而当复合薄膜中 PAA 含量变化时其相对应的应力和应变也随之改变. 表 2 是对 GO-PAA 薄膜厚度和机械性能的统计.

大量的研究工作表明,在微米尺度上,由“砖-灰”结构引起的裂纹尖端塑形变形^[30]、裂纹偏转^[31-32]以及片层拔出^[33]耗散了大量的能量,使得贝壳珍珠母既强又韧. 上述所有能量耗散机制协同作用,导致了贝壳珍珠母具有如此优异的力学性

能. GO-PAA 仿贝壳珍珠母薄膜的二元协同增强增韧作用可以借鉴天然贝壳珍珠母的增强增韧机制进行解释.

首先,在一定的拉力下,偏转曲折的裂纹由粘附着 PAA 的 GO 片层处出现,其中由于氢键和其它界面相互作用力共同作用阻止相邻的 GO 片层间的滑移,接着,伴随着增加的应力,裂纹沿着界面

层迅速的转移蔓延到邻近的区域,从而导致相邻的多个片层的潜在滑移. 随着拉力的增加,这种微裂纹偏转,裂纹钝化,和多个潜在相邻部位的滑动一点一点累积,直到材料达到其极限应力值,最终片层拔出,材料断裂. 此外,有机层 PAA 的变形以及黏附作用^[34]和纳米结构的 GO 无机片层^[35]均对于能量的耗散有不同的贡献.

表 2 不同质量比仿贝壳珍珠母薄膜厚度和机械性能统计表

| Sample | Thickness / μm | Tensile strength /MPa | Ultimate strain /% | Young modulus /GPa | Toughness /(MJ/m ³) |
|------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| GO | 20.46 | 49.37±1.73 | 2.13±0.09 | 4.11±0.01 | 0.52±0.04 |
| GO-PAA-I | 19.17 | 60.86±0.36 | 2.68±0.02 | 5.23±0.12 | 0.57±0.03 |
| GO-PAA-II | 19.78 | 84.62±0.43 | 2.4±0.01 | 5.77±0.16 | 1.42±0.07 |
| GO-PAA-III | 19.21 | 99.13±0.29 | 1.69±0.08 | 6.08±0.17 | 1.50±0.03 |
| GO-PAA-IV | 20.35 | 70.00±0.12 | 2.41±0.06 | 4.31±0.15 | 0.82±0.03 |
| GO-PAA-V | 19.76 | 48.78±0.19 | 1.16±0.02 | 4.16±0.22 | 0.65±0.04 |
| PAA | 20.18 | 8.41±0.21 | 41.87±0.02 | 0.02±0.14 | 2.11±0.17 |

3 结论

采用真空抽滤自组装的方法成功制备了 GO-PAA 仿贝壳“砖-灰”层状结构的复合薄膜,并用不同的测试手段对其物理和化学结构进行表征. 其中当 GO 的质量分数为 80 wt%时,制备的仿贝壳膜材料的断裂强度最高可到 99.13 MPa,其韧性最大可以达到 1.50 MJ/m³,杨氏模量可达到 6.08 GPa. 这种二元的协同增强增韧来源于该材料的“砖-灰”层状物理结构以及两种组分本身表面都含有大量的含氧官能团而引起的复合物界面大量的 H 键相互作用.

参考文献

[1] Bhushan B. Biomimetics: Lessons from nature-an overview [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2009, 367(1 893): 1 445-1 486.

[2] Bonderer L J, Studart A R, Gauckler L J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films[J]. Science, 2008, 319(5 866): 1 069-1 073.

[3] Hu K, Gupta M K, Kulkarni D D, et al. Ultra-robust graphene oxide-silk fibroin nanocomposite membranes[J]. Advanced Materials, 2013, 25(16): 2 301-2 307.

[4] Zhang Z, Zhang Y W, Gao H. On optimal hierarchy of load-bearing biological materials[J]. Proceedings of the

Royal Society of London B: Biological Sciences, 2011, 278 (1 705): 519-525.

[5] Launey M E, Munch E, Alsem D H, et al. A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2010, 7(46): 741-753.

[6] Sellinger A, Weiss P M, Nguyen A, et al. Continuous self-assembly of organotinorganic nanocomposite coatings that mimic nacre[J]. Nature, 1998, 394(6 690): 256-260.

[7] Espinopaa H D, Rim J E, Barthelat F, et al. Merger of structure and material in nacre and bone-Perspectives on de novo biomimetic materials[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(8): 1 059-1 100.

[8] Tang Z, Kotov N A, Magonov S, et al. Nanostructured artificial nacre[J]. Nature Materials, 2003, 2(6): 413-418.

[9] Ritchie R O. The conflicts between strength and toughness[J]. Nature Materials, 2011, 10(11): 817-822.

[10] Katti K S, Katti D R, Pradhan S M, et al. Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(5): 1 097-1 100.

[11] Ji B, Gao H. Mechanical principles of biological nanocomposites[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 77-100.

[12] 王 女, 赵 勇, 江 雷. 受生物启发的多尺度微/纳米结构材料[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(3): 421-428.

[13] Lu Y, Yang Y, Sellinger A, et al. Self-assembly of mesoscopically ordered chromatic polydiacetylene/silica nanocomposites[J]. Nature, 2001, 410(6 831): 913-917.

[14] Mirkhalaf M, Dastjerdi A K, Barthelat F. Overcoming the

- brittleness of glass through bio-inspiration and micro-architecture[J]. *Nature Communications*, 2014, 5 (1): 3 166-3 175.
- [15] Li Y Q, Yu T, Yang T Y, et al. Bio-inspired nacre-like composite films based on graphene with superior mechanical, electrical, and biocompatible properties[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3 426-3 431.
- [16] Hu K, Gupta M K, Kulkarni D D, et al. Ultra-robust graphene oxide-silk fibroin nanocomposite membranes[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16): 2 301-2 307.
- [17] Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites[J]. *Science*, 2007, 318(5 847): 80-83.
- [18] Suk J W, Piner R D, An J, et al. Mechanical properties of monolayer graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 6 557-6 564.
- [19] Medhekar N V, Ramasubramaniam A, Ruoff R S, et al. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2 300-2 306.
- [20] Hu K, Tolentino L S, Kulkarni D D, et al. Written-in conductive patterns on robust graphene oxide biopaper by electrochemical microstamping[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(51): 13 784-13 788.
- [21] Putz K W, Compton O C, Palmeri M J, et al. High-nanofiller-content graphene oxide/polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3 322-3 329.
- [22] Jiang Z, Xia D, Li Y, et al. Facilitating the mechanical properties of a high-performance pH-sensitive membrane by cross-linking graphene oxide and polyacrylic acid. [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24 (33): 335 704-335 710.
- [23] 赵赫威, 郭林. 仿贝壳珍珠母层状复合材料的制备及应用[J]. *科学通报*, 2017, 6(6): 576-589.
- [24] Wu Y, Cao R, Ji L, et al. Synergistic toughening of bioinspired artificial nacre by polystyrene grafted graphene oxide[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(36): 28 085-28 091.
- [25] Wan S, Hu H, Peng J, et al. Nacre-inspired integrated strong and tough reduced graphene oxide-poly (acrylic acid) nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(10): 5 649-5 656.
- [26] Corrias M, Serp P, Kalck P, et al. High purity multiwalled carbon nanotubes under high pressure and high temperature[J]. *Carbon*, 2003, 41(12): 2 361-2 367.
- [27] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 53 (3): 1 126-1 130.
- [28] Kudin K N, Ozbaz B, Schniepp H C, et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(1): 36-41.
- [29] Huang S, Peng H, Tjiu W W, et al. Assembling exfoliated layered double hydroxide (LDH) nanosheet/carbon nanotube (CNT) hybrids via electrostatic force and fabricating nylon nanocomposites[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(50): 16 766-16 772.
- [30] Mayer G, PAArikaya M. Rigid biological composite materials: Structural examples for biomimetic design[J]. *Experimental Mechanics*, 2002, 42(4): 395-403.
- [31] Wang R Z, Suo Z, Evans A G, et al. Deformation mechanisms in nacre[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(9): 2 485-2 493.
- [32] Xia S, Wang Z, Chen H, et al. Nanoasperity: Structure origin of nacre-inspired nanocomposites [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 2 167-2 172.
- [33] Meyers M A, McKittrick J, Chen P Y. Structural biological materials: Critical mechanics-materials connections [J]. *Science*, 2013, 339(6 121): 773-779.
- [34] Menig R, Meyers M H, Meyers M A, et al. Quasi-static and dynamic mechanical response of *halotis rufescens* (abalone) shells[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(9): 2 383-2 398.
- [35] Jackson A P, Vincent J F V, Turner R M. The mechanical design of nacre[J]. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 1988, 234(1 277): 415-440.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0132-05

双弧面凸轮式 ATC 机械手的 刚柔耦合动力学分析

葛正浩, 李佳蔚, 梁 辰

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对双弧面凸轮式 ATC 机械手, 完成了整机的三维建模; 并基于机械系统动力学的理论基础建立了双弧面凸轮式 ATC 机械手多自由度刚柔耦合动力学模型; 通过 ANSYS 对输入轴、拨叉轴、套筒和拨叉进行了柔性化处理, 完成了换刀机构刚柔耦合数字化样机的建立; 在此基础上基于 ADMAS 对刀臂上下和回转动作的动态性能进行了分析. 此分析过程尽可能模拟了换刀机构在实际工作过程中的情况, 其结果对今后换刀机构的设计、加工和刚柔耦合分析都具有参考价值.

关键词:双弧面凸轮; ATC 机械手; 刚柔耦合分析; 数字化样机

中图分类号:TH112.2 **文献标志码:**A

Rigid-flexible coupling dynamic analysis of double-globoid cam-type ATC manipulator

GE Zheng-hao, LI Jia-wei, LIANG Chen

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

Abstract: Aiming at the double-globoid cam-type ATC manipulator, 3D model was completed; the multi-degree ridge-flexible coupling dynamic model of ATC device was established based on the theoretical basis of mechanical system dynamics. And the input shaft, fork shaft, sleeve and fork of ATC manipulator were flexed through ANSYS and established the rigid-flexible coupling digital prototyping; the dynamic performance of ATC arm up, down and rotary motion was analyzed based on ADMAS. The analysis process simulated the actual working situation of ATC manipulator as much as possible. And the result has a reference value to ATC device design, production and rigid-flexible coupling analysis in the future.

Key words: double-globoid cam; ATC manipulator; rigid-flexible coupling analysis; digital prototyping

* 收稿日期:2017-11-29

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项计划项目(15JF010); 西安市科技计划项目(CXY1431(3))

作者简介:葛正浩(1964—)男, 上海人, 教授, 博士生导师, 研究方向:机构学

0 引言

自动换刀机械手用于数控机床加工中心,具有换刀时间短、重复定位精度高等优点.自动换刀机械手可实现连续换刀以减少非切削时间,避免多次装夹工件造成误差,进而提高生产率、降低生产成本.为适应加工中心的多功能化需求,20 世纪 60 年代发达国家便开始研究自动换刀机械手,80 年代初国际标准化组织制定发表了数控刀具锥柄的国际标准,从而形成了自动换刀系统统一的结构模式^[1,2].

奥地利 ANGER 公司研制生产的 HC、HCH 加工中心是切削对切削换刀速度最快的加工中心,其换刀方式为多主轴换刀,即将夹具工件来回穿梭于各主轴之间以完成换刀,使切削对切削的换刀时间降为 0.4 s;德国 Burkardt 和 Weber GmbH 公司研制了带有转塔刀库的 STAMA MC2014、MC325-TW 等加工中心,由于转塔式刀库可换位,换刀时间即为换位时间与进给时间之和,其切削对切削换刀时间为 2 s^[3];日本 MAZAK 公司开发出带有回转式自动换刀机械手的 FH480 卧式加工中心,其刀对刀换刀时间只需 1.3 s,切削对切削换刀时间为 4.0 s.

我国学者以提高自动换刀机构的定位精度和运转平稳性为目的,也开展了广泛的研究.比如北京邮电大学的董海洋^[4]研究自动换刀机械手的换刀性能,搭建了凸轮式自动换刀机械手虚拟平台以分析换刀过程中机械手的受力薄弱点,并运用 ANSYS 和 ADAMS 对新型换刀机械手进行了优化分析;北京机械工业学院的王科社等^[5]基于自动换刀机械手换刀时间的计量方法,研究了国内外快速自动换刀机械手中具体的刀对刀换刀时间、切削对切削换刀时间等换刀特性;集美大学的张文光等^[6]借助 Matlab 及 Solid Works 软件编程和计算各项设计参数来完成换刀机构的实体建模,并利用 Master CAM 软件设计了换刀机械手中多头弧面分度凸轮数控加工仿真的新方法.

目前,虽然对换刀机构的动力学研究较为充分,但是对凸轮式换刀机构尤其是对双弧面凸轮型的换刀机构动力学研究还较浅,并且普遍的研究方法为多刚体仿真分析.因此本文的创新点在于通过建立换刀机构的刚柔耦合虚拟样机来分析机构的动态性能.

本文基于刚柔耦合的动力学理论研究了双弧面凸轮式自动换刀机械手柔性构件选取的问题并

建立了整机的刚柔耦合虚拟样机,使动力学模型更加契合实际情况,并在此基础上进行了整机的动态性能研究,验证了模型的正确性和机构的实用性.

1 双弧面凸轮式 ATC 机械手的原理

双弧面凸轮式 ATC 机械手的回转运动通过多头弧面凸轮机构来实现,摆动滚子从动件弧面凸轮机构驱动拨叉控制手臂的往复直线运动,具体的换刀过程如图 1 所示.这种 ATC 装置的特点在于弧面凸轮机构将主轴的旋转运动转换成了输出轴的往复直线运动,克服了传统摆动机构传动间隙大、振动冲击大的缺点.其结构如图 2 所示.

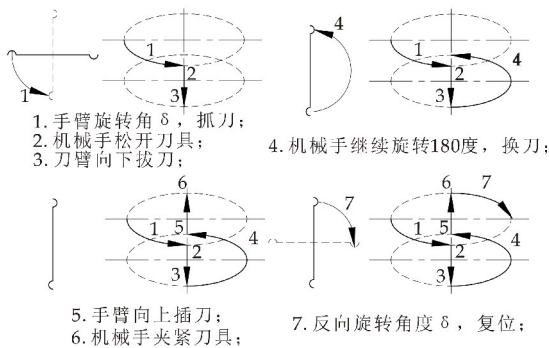


图 1 换刀过程示意图

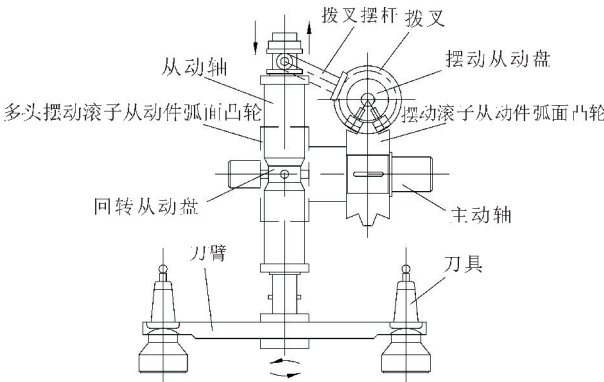


图 2 双弧面凸轮式 ATC 机械手结构图

2 双弧面凸轮式 ATC 机械手刚柔耦合建模

由于在实际的生产运行过程中,有些零件会产生弹性变形,如果还用多刚体模型进行分析的话,则不能正确表现机械系统的实际运行状态.于是在仿真过程中将机构在工作时容易产生弹性变形或者变形量较小但对机械系统的运行工作精度影响较大的构件定义为柔性体,而将其他在工作时不易产生弹性变形或者变形情况对系统精度影响较小的构件定义为刚性体,建立换刀机构刚柔耦合虚拟样机,使整个机构的运行状态和实际情况更加契合.

2.1 刚柔耦合动力学模型的建立

从机械的角度来说,动力学系统一般受到四个主要因素:系统的惯性、弹性、激励和阻尼的影响^[7].建立双弧面凸轮机构 ATC 机械手的动力学模型时,要将实际工作状况和动力学的影响因素综合起来考虑,建立出在可以对动力学方程进行求解的前提下,尽量契合实际工作状态的力学模型.

可将输入轴系统简化为以弧面凸轮的质量为质量块的弹性系统;将拨叉轴系统分别简化为以拨叉轴从动盘和拨叉的质量为质量块的弹性系统;将套筒轴系统简化为以套筒轴从动盘的质量为质量块的弹性系统;将输出轴系统简化为以刀臂的质量为质量块的弹性系统,建立双弧面凸轮机构 ATC 机械手的刚柔耦合动力学模型如图 3 所示

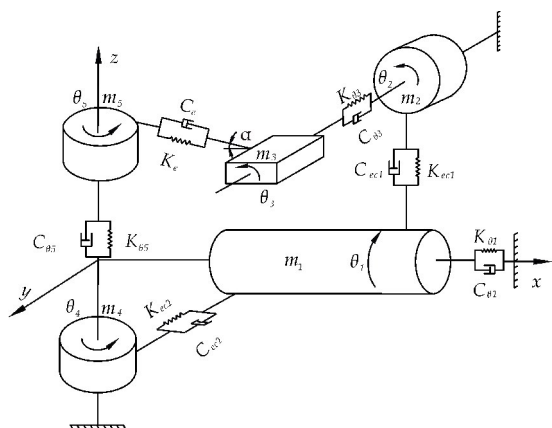


图 3 自动换刀机构的简化动力学模型

该模型中所涉及到的符号意义如下:

θ_1 、 θ_2 、 θ_3 、 θ_4 、 θ_5 : 凸轮、拨叉轴、拨叉、套筒轴、刀臂转角;

m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_5 : 为输入轴、拨叉轴、拨叉、套筒轴、刀臂的等效质量;

$K_{\theta 1}$ 、 $K_{\theta 3}$ 、 $K_{\theta 5}$: 输入轴、拨叉、刀臂的扭转刚度;

$K_{\alpha 1}$: 弧面凸轮与拨叉轴从动盘之间的等效接触刚度;

$K_{\alpha 2}$: 弧面凸轮与套筒轴从动盘之间的等效接触刚度;

$C_{\theta 1}$ 、 $C_{\theta 3}$ 、 $C_{\theta 5}$: 输入轴、拨叉、刀臂的扭转阻尼因子;

$C_{\alpha 1}$: 弧面凸轮与拨叉轴从动盘之间的等效接触阻尼因子;

$C_{\alpha 2}$: 弧面凸轮与套筒轴从动盘之间的等效接触阻尼因子;

J_1 、 J_2 、 J_3 、 J_4 、 J_5 : 输入轴、拨叉轴、拨叉、套筒轴、刀臂的等效转动惯量;

令 τ 是从动盘的角位移,则当弧面凸轮的角位

移为 θ_1 时,从动盘所对应的角位移即为 $\tau = \tau(\theta_3)$,其中 $\tau(\theta_3)$ 即为弧面凸轮所使用的运动规律.

该简化的动力学模型中只有输入轴、拨叉轴和套筒轴的扭转刚度,以及两个弧面凸轮分别与各自的从动盘滚子在工作过程中产生的等效接触刚度和拨叉与套环在工作时产生的等效接触刚度.

2.2 刚柔耦合动力学方程的建立

在动力学研究中,对于约束系统动力学问题通常都是使用拉格朗日方程来探究.因此写出该系统的拉格朗日方程如下^[8]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E_k}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial E_k}{\partial q_i} + \frac{\partial E_p}{\partial q_i} + \frac{\partial E_d}{\partial \dot{q}_i} = F_i \quad (1)$$

式(1)中: E_p 为系统势能函数, E_k 为系统动能函数, E_d 为系统耗散函数, q_i 为广义坐标, F_i 为广义坐标对应的广义力.

基于已完成的简化动力学模型,列出机械系统的各函数方程,并且推导拉格朗日动力学方程中各项函数.本机构最终完成简化的系统动能、势能和耗散函数如下:

(1) 系统动能

$$E_k = \frac{1}{2} J_1 \dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2} J_2 \dot{\theta}_2^2 + \frac{1}{2} J_3 \dot{\theta}_3^2 + \frac{1}{2} J_4 \dot{\theta}_4^2 + \frac{1}{2} J_5 \dot{\theta}_5^2 \quad (2)$$

(2) 系统势能

$$E_p = \frac{1}{2} K_{\theta 1} (\theta - \theta_1)^2 + \frac{1}{2} K_{\theta 3} (\theta_3 - \theta_2)^2 + \frac{1}{2} K_{\alpha 1} (\theta_2 - \tau_1)^2 + \frac{1}{2} K_{\theta 5} (\theta_5 - \theta_4)^2 + \frac{1}{2} K_{\alpha 2} (\theta_4 - \tau_2)^2 \quad (3)$$

(3) 系统耗散函数

$$E_d = \frac{1}{2} C_{\theta 1} (\dot{\theta}_1 - \dot{\theta})^2 + \frac{1}{2} C_{\theta 3} (\dot{\theta}_3 - \dot{\theta}_2)^2 + \frac{1}{2} C_{\alpha 1} (\dot{\theta}_2 - \dot{\tau}_1)^2 + \frac{1}{2} C_{\theta 5} (\dot{\theta}_5 - \dot{\theta}_4)^2 + \frac{1}{2} C_{\alpha 2} (\dot{\theta}_4 - \dot{\tau}_2)^2 \quad (4)$$

系统的耗散函数只考虑阻尼引起的耗散,不考虑摩擦引起的耗散,这是因为阻尼耗散较大而摩擦耗散很小,可以不予考虑.

通过拉格朗日方程对简化的系统动能、势能、耗散函数表达式进行求导,从而可以得到各个广义坐标所对应的方程,进而可以求得自动换刀机构简化后的动力学微分方程组:

$$\begin{cases} J_1 \ddot{q}_1 + K_{\theta 1} q_1 - K_{\kappa 1} q_2 \tau_1'(\theta_1) - K_{\kappa 2} q_4 \tau_2'(\theta_1) + C_{\theta 1} \dot{q}_1 = -J_1 \ddot{\theta} \\ J_2 \ddot{q}_2 - K_{\theta 3} (q_3 - q_2) + K_{\kappa 1} q_2 - C_{\theta 2} (\dot{q}_3 - \dot{q}_2) + C_{\kappa 1} \dot{q}_2 = -J_2 \ddot{\tau}_1 \\ J_3 \ddot{q}_3 + K_{\theta 3} (q_3 - q_2) + C_{\theta 2} (\dot{q}_3 - \dot{q}_2) + C_{\theta 3} \dot{q}_3 = -J_3 \ddot{\tau}_1 - C_{\theta 3} \dot{\tau}_1 \\ J_4 \ddot{q}_4 + K_{\theta 5} (q_5 - q_4) + K_{\kappa 2} q_4 - C_{\theta 4} (\dot{q}_5 - \dot{q}_4) + C_{\kappa 2} \dot{q}_4 = -J_4 \ddot{\tau}_2 \\ J_5 \ddot{q}_5 + K_{\theta 5} (q_5 - q_4) + C_{\theta 4} (\dot{q}_5 - \dot{q}_4) + C_{\theta 5} \dot{q}_5 = -J_5 \ddot{\tau}_2 - C_{\theta 5} \dot{\tau}_2 \end{cases} \quad (5)$$

3 换刀机构刚柔耦合虚拟样机的建立

要创建自动换刀机构的刚柔耦合虚拟样机,首先需要创建该机构的多刚体虚拟样机,然后再将柔性构件导入其中并完成替换,最后对其进行各种约束、接触等设置,建立机构的刚柔耦合虚拟样机。具体方法为使用 ANSYS 有限元软件对构件进行柔性化处理并导出“. MNF”文件,将“. MNF”文件导入 ADAMS 中替换掉原有的刚体构件,之后重新对构件添加约束、驱动并进行分析。

3.1 机械手多刚体虚拟样机的建立

在 ADAMS 中对导入的换刀机构三维模型,选取 Wstiff 求解器,采用 SI2 积分格式,定义^[9]机构材料属性,添加重力加速度,定义仿真约束,定义接触力为[Parasolids]模式;由计算得出接触参数并设置 Normal Force 为 Impact, Stiffness 为 4.76E+005, Force Exponent 为 1.13, Damping 为 10.0, Penetration Depth 为 0.1, 给机构添加驱动,建立换刀机构的多刚体虚拟样机^[10]。

3.2 柔性构件的选取

换刀机构的输入轴和拨叉轴以及套筒轴都属于细长轴的范围,在机构高速运行期间,由于其会受到轴上零件的惯性力、接触力以及各类负载的共同影响,会产生弹性形变,降低该机构的工作精度^[11]。拨叉在机构的运行过程中,容易受到自身变形、接触力以及负载作用的影响,产生弹性变形,也会对刀臂上下运动的精度产生很大影响。因此将输入轴、拨叉轴、套筒和拨叉抽象成柔性体,其他的零件仍然设置成刚体,对此刚柔耦合虚拟样机做动力学研究。

3.3 构件柔性化的过程

(1)在 Creo 3.0 中创建柔性体的三维模型,导出成为标准格式 Parasolids 文件;

(2)用 ANSYS 有限元软件打开该标准文件,定义构件的弹性模量为 200 MPa,泊松比为 0.3,密度为 7.85 g/cm³,创建的两个刚性点设置其单元类型为 MASS21。将构件通过 Meshing Tool 划分网格,网格大小设置为 3 mm;设定刚性点的

MASS21 单元的常实数应尽可能小,设置完成后对其进行网格划分。

(3)将做好的柔性体通过 ANSYS 中与 ADAMS 软件的接口保存成“. MNF”格式的中性文件^[12];

(4)在 ADAMS 中导入该柔性体,并替换掉原有刚性体,之后重新定义该柔性体的约束和驱动等。

柔性化后所得的部分结果如图 4 所示。

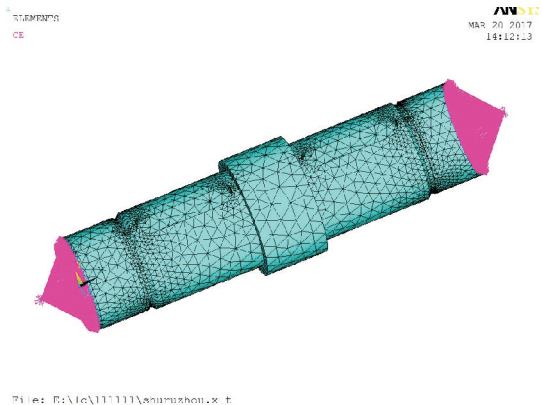


图 4 凸轮轴柔性化结果

3.4 刚柔耦合虚拟样机

根据上述步骤建立的刚柔耦合虚拟样机如图 5 所示。



图 5 替换柔性体构件后的虚拟样机

4 双弧面凸轮式 ATC 机械手动态性能分析

4.1 双弧面凸轮式 ATC 机械手多刚体动态分析

根据前文的设置完成后,便可以做多刚体动力学仿真分析。这里把刀臂几何中心作为研究对象,作上下和回转运动的仿真分析。从动件运动规律均选取修正正弦。

由图 6、图 7 可以看出,多刚体动力学仿真的曲线波动在升程和回程段较为集中,由于此时刀臂

正在执行换刀动作. 曲线整体较为平稳, 机构动态性能稳定.

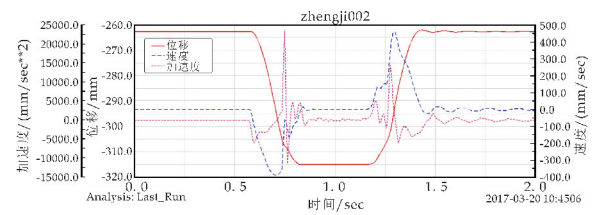


图 6 刀臂上下运动仿真结果

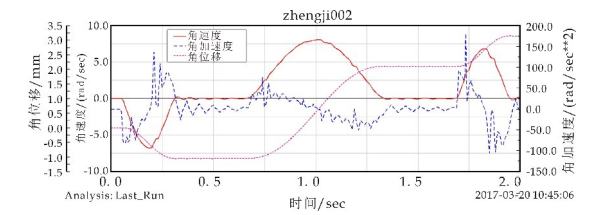


图 7 刀臂回转运动仿真结果

4.2 未加负载机构动态性能分析

在没有施加轴向负载的情况下, 将输入轴、拨叉轴、套筒轴、拨叉的柔性化构件导入到多刚体动力学模型中并替换各自相应的构件, 与多刚体仿真分析作比较, 研究其对机构动态性能的影响.

从图 8 可以看出, 当把输入轴、拨叉轴、套筒轴和拨叉的柔性构件导入多刚体动力学模型并进行替换之后, 换刀机构的刀臂在执行拔刀、插刀动作时上下运动的角位移曲线与多刚体角位移曲线完全吻合; 速度和加速度曲线波动变大, 不仅速度曲线的波动数量增加, 而且波动幅值较大, 是由于柔性构件在分析中扭转和弯曲变形较大, 因此比多刚体模型的仿真曲线波动大, 频率快, 恰好验证了刚柔耦合动力学模型的正确性.

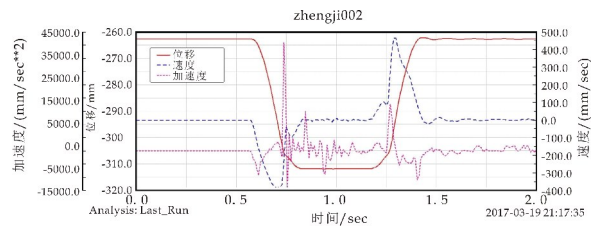


图 8 替换柔性件后刀臂上下运动的仿真结果

由图 9 可以看出, 当替换了柔性构件之后, 机械手在执行换刀动作旋转 180°的过程中刀臂质心处的角速度曲线图出现轻微波动, 波动次数较少, 角加速度曲线图出现较大波动, 说明了刚柔耦合模型仿真更接近于实际情况, 考虑了柔性 and 阻尼, 因此较多刚体模型仿真曲线波动更大, 频率更快, 验证了模型的正确性.

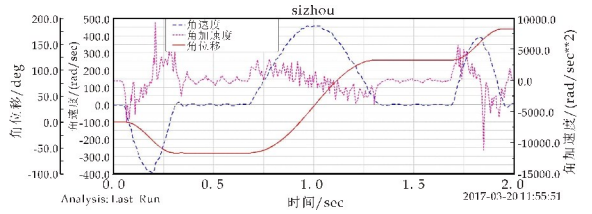


图 9 替换柔性件后刀臂回转运动的仿真结果

4.3 不同轴向负载对机构动态性能的影响

由于换刀机构在实际工作过程中是会受到刀具自身重力影响的, 本节通过添加负载的方式来模拟刀具的重力, 研究刀具重力对换刀机构动态性能的影响. 为了更加接近于实际工作状态, 本节选取将输入轴、拨叉轴、套筒轴和拨叉四个构件柔性化的刚柔耦合动力学模型进行研究.

自动换刀机械手在实际工作过程中, 所更换的刀具的重量是不同的, 所以需要考虑在不同负载下对机构动态性能的影响, 由于一般刀具重量在 2~8 kg 之间, 所以本文分别选取 2 kg、4 kg、8 kg 这三个工况进行研究. 为了使仿真与实际情况更加接近, 本文采用 STEP 函数来模拟刀具的重力.

该 ATC 机械手的外部负载 STEP 函数定义为^[13]:

$\text{step}(\text{time}, 0.319, 0, 0.402, 20) - \text{setp}(\text{time}, 1.579, 0, 1.681, 20)$ 当需要改变负载大小时, 只需将函数中的 20 改为 40、80 即可.

图 10~12 分别为施加负载为 20 N、40 N、80 N 的双弧面凸轮式自动换刀机构在执行拔刀与插刀动作时刀臂的质心位置上下移动的位移、速度和加速度曲线图.

由图 10~12 可以看出, 在拔刀阶段, 载荷刚开始施加的时候相当于一个冲击载荷, 所以在此时曲线会有一个小波动, 且随着载荷的增大波动也会随之增大, 但随着机构继续运行, 曲线会趋于平稳, 波动消失. 在插刀阶段的情况基本类似, 由于负载消失导致曲线有些许波动, 但迅速减弱并趋于平稳. 并且通过以上几幅图的对比可以看出, 不同大小载荷对机构的平稳性影响并不是很大, 说明该机构动态性能稳定, 也证明了该机构轴向承载能力强的优点.

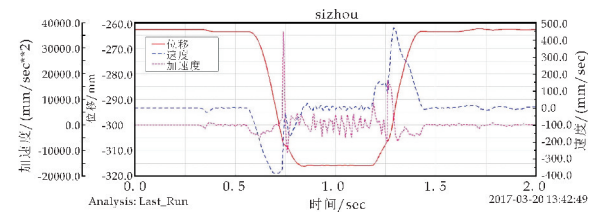


图 10 载荷为 20 N 时刀臂上下运动的仿真结果

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0137-05

基材的应变强化效应对蜂窝缓冲性能的影响

孙德强, 张志娟

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用数值模拟的方法研究了基材的应变强化效应对正六边形蜂窝在共面冲击载荷下的变形模式和缓冲性能的影响。为了定量表示基材的应变强化效应,定义了强化参数 \bar{E} ;保持蜂窝结构参数一定,建立不同 \bar{E} 值的蜂窝样品在不同加载速度下的有限元模型,并进行大量的模拟计算,获得相应的变形模式和响应曲线。结果显示,随着冲击速度的增加,蜂窝芯材依次出现了“X”字形、“V”字形、“一”字形三种变形模式,基体材料的应变强化效应使变形趋于均匀化;与弹性理想塑性材料相比,基体材料的应变强化效应能够引起蜂窝动态峰应力和能量吸收的增长,但是冲击速度的增加会抑制这种影响。

关键词:正六边形蜂窝;应变强化;能量吸收;缓冲性能

中图分类号:TS71+2 **文献标志码:**A

Influence of cell wall material on the cushioning properties of honeycombs caused by its strain hardening effect

SUN De-qiang, ZHANG Zhi-juan

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

Abstract: The influence of the cell wall material strain hardening effect on the deformation mode and cushioning properties of regular hexagonal honeycomb under in-plane impact loadings was investigated by numerical simulation. In order to quantify the strain hardening effect of the cell wall material, a hardening parameter, \bar{E} is defined. By keeping the honeycombs' configuration parameters were fixed and setting different loading velocities, the finite element models of honeycomb specimens with different values of \bar{E} were established. Then a great deal of simulation calculations were performed and the related deformation mode and responses curves were obtained. These results showed that there are three kinds of deformation modes, such as X-shape, V-shape and I-shape with the increase of the impact velocity, and the deformation tends to be homogenized caused by the strain hardening effect of the cell wall material. The stress-strain curve, dynamic peak stress curve and energy absorption curve of the honeycomb core were also obtained by post-processing. Based on these mechanical response curves, we can conclude that honeycomb plateau stress and energy absorption would increase because of the strain hardening effect of the cell wall material. But this influence would be restrained with the increase of the impact velocity.

Key words: regular hexagonal honeycombs; strain hardening; energy absorption; cushioning

properties

0 引言

蜂窝材料具有较高的比强度和比刚度,能够在发生大变形时吸收大量能量,优良的力学性能使其被广泛应用于航空航天、汽车和包装工程等领域^[1]。随着蜂窝材料应用范围的不断扩展,与其相关的研究也不断深入。文献[1]和[2]对多孔固体的结构和性能以及在工程设计中的利用方法等做了全面的论述。Mahmoudabadi 等^[3]结合理论与实验研究了六边形金属蜂窝在类静态低速冲击下的力学行为和能量吸收。孙德强等^[4,5]通过模拟试验载荷条件的方法,精确推导了双壁厚蜂窝铝芯的共面弹性模量,并给出了其静态峰应力、密实化应变和单位体积密实化应变能的计算公式。文献[6]采用显示动力有限元方法研究了胞元构形、冲击速度以及相对密度等因素对铝蜂窝动态力学性能的影响。上述研究为蜂窝材料的研究提供了可靠的理论依据,但是关于基体材料的力学性能产生的影响并未涉及。大多数工程材料在初始屈服之后都会呈现应变强化^[7],Liu 等^[8,9]对四种基材模型的金属泡沫进行冲击载荷下的仿真模拟,该研究证明基材的应变强化效应会对蜂窝材料的力学性能产生一定影响,具体的影响规律还需进一步探究。

目前,二维多孔材料的力学行为分析多采用有限元方法。传统的实验方法虽然同样能得到可靠的数据和结果,但是试验量庞大,不同材料参数的试样难以收集并且无法保证本研究中样品结构参数保持一致的需求。Ruan 等^[10]、Zheng 等^[11]、Ali 等^[12]、孙德强等^[13]基于有限元分析软件对二维多孔材料的力学行为进行了大量的模拟仿真计算,并验证了所建模型的可靠性,本文将基于这些研究模型,以正六边形蜂窝为例,采用有限元法来研究基材的应变强化效应对蜂窝共面缓冲性能的影响。

1 有限元模型与数据分析方法

1.1 有限元模型

参考文献[10-13]中的有限元模型,在 ANSYS/LS-DYNA 软件中建立的正六边形蜂窝共面冲击有限元计算模型,如图 1 所示。蜂窝样品放置在水平设置的上压板和固定支撑板之间, x_1 和 x_2 皆为蜂窝的共面方向,垂直于 x_1x_2 平面为异面方向。上压板和支撑板定义为无任何变形的刚体,支撑板固定,使上压板以恒定的加载速度沿 x_1 方向向下运动向蜂窝样品施加载荷。在建立仿真模型中

假设样件为完全规则的正六边形结构,材料为无裂纹、孔洞及各种初始缺陷的理想材料,整个模型单面无摩擦自动接触,设定样件与上压板和固定支撑板之间存在摩擦力,摩擦系数都为 0.02,样品异面方向位移约束为 0。采用 4 节点壳单元 Shell163 对模型进行网格划分,有限单元边长为 0.5 mm。蜂窝样品单元数量为 15×15 ,正六边形胞元的结构参数恒定,其边长 $l=3$ mm,胞壁厚度 $t=0.1$ mm,样品沿异面方向的厚度 $b=10$ mm。基体材料为双线性应变硬化材料,其相关力学参数为:密度 $\rho=2\,700$ kg/m³,杨氏模量 $E=70$ GPa,屈服应力 $\sigma_y=292$ MPa,泊松比 $\nu=0.35$ 。

另外,模型中基体材料指定双线性应变强化材料模型,其应力 σ 和应变 ϵ 关系式如下^[14]:

$$\sigma = \begin{cases} E\epsilon & 0 \leq \epsilon \leq \epsilon_y \\ \sigma_y + E_T(\epsilon - \epsilon_y) & \epsilon_y \leq \epsilon \leq \epsilon_f \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: σ_y 是屈服应力; ϵ_y 是屈服应变; E_T 是塑性强化模量,为了方便起见,本文采用塑形系数 \bar{E} ($\bar{E}=E_T/E$) 作为材料强化参数^[15],分别取 0、0.01、0.03、0.05、0.07、0.09 和 0.1,当 $\bar{E}=0$ 时,即表示材料为弹性理想塑性材料,其余均为弹性-线性应变强化材料。

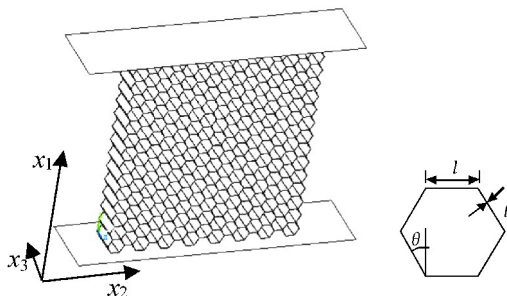


图 1 正六边形蜂窝芯材共面冲击有限元模型

1.2 数据分析方法

利用所建立的有限元模型进行大量的模拟计算后,将所得数据用后处理软件 LSPREPOSTED 直接得出上压板与样品间沿压缩方向的作用力与时间曲线 $F-t$ 和位移与时间曲线 $u-t$,通过变换坐标轴获得 $F-u$ 曲线;利用式(2)和 $F-u$ 曲线可以得到 $\sigma-\epsilon$ 曲线。

$$\sigma = F/A, \epsilon = u/h \quad (2)$$

式(2)中: σ 、 ϵ 为样品关于压缩作用力 F 的应力、应变; A 为沿 x_1 方向上样品的横截面积; h 为样品沿 x_1 方向上的长度。

利用 LSPREPOSTED 软件还可直接获得样品动能与时间曲线 $K-t$ 、内能与时间曲线 $I-t$ 、总能

量吸收与时间曲线 $E-t$, 处理后最终得到动能、内能、总能量吸收与应变的曲线 $K-\epsilon$ 、 $I-\epsilon$ 、 $E-\epsilon$ 。

以上曲线此处不列出讨论, 蜂窝样品 $\sigma-\epsilon$ 曲线和总能量吸收曲线 $E-\epsilon$ 将在下文作详细分析。

2 结果与讨论

2.1 变形模式

不同的冲击速度下, 正六边形蜂窝表现出不同的变形模式, 表 1 列出了当 $\epsilon=0.2$, \bar{E} 分别为 0、0.05、0.1 时, 蜂窝样品在不同冲击速度下的变形图。从图可以看出, 低速下 ($v=3\text{ m/s}$), 样品出现“X”型局部变形带, 随着 \bar{E} 值得增大, 处于 X 变形

带上的胞元局部坍塌程度减小, 胞元完整性更高, 并且局部变形弥散到更多的胞元, 当 $\bar{E}=0.05$ 时, 上压板和支撑板附近都出现了 X 型变形带, 而当 $\bar{E}=0.1$ 时, 已不能明显观察到 X 型变形带, 只有靠近上下刚板的胞元发生了坍塌; 中速下 ($v=30\text{ m/s}$), 出现了开口朝上的“V”型局部变形带; 高速冲击下 ($v=30\text{ m/s}$), 样品呈“一”字型坍塌。

三种变形模式共同的特点是, 增加 \bar{E} 的值, 局部坍塌变形扩散到更多的胞元, 样品变形更趋于均匀化, 发生局部坍塌所需的应变越来越大, 即应变强化效应使蜂窝的变形更趋于均匀。

表 1 $\bar{E}=0, \bar{E}=0.05, \bar{E}=0.1$ 时蜂窝芯材在不同冲击速度下 $\epsilon=0.2$ 时的变形模式图

| $v/(\text{m/s})$ | $\bar{E}=E_T/E$ | | |
|------------------|-----------------|------|-----|
| | 0 | 0.05 | 0.1 |
| 3 | | | |
| 30 | | | |
| 120 | | | |

2.2 动态峰应力

对模拟计算得到的数据进行后处理, 可得到蜂窝样品在共面压缩载荷下的应力-应变曲线。图 2 所示为压缩速度 $v=10\text{ m/s}$, 参数 \bar{E} 分别取 0、0.05、0.1 时样品的应力-应变曲线, 三条曲线都先后经历了线弹性变形阶段、屈服平台阶段和密实化阶段, 这与 Gibson 等^[1]、Ruan 等^[10]、孙德强^[2]的研究结果一致。线弹性阶段, 形变非常小, 能量吸收也非常小, 应力首先达到一个初始峰值, 称为初始峰应力 σ_0 , 对应的应变为初始应变 ϵ_0 , 此时蜂窝局部发生压溃; 当达到临界应力时, 孔穴开始坍塌(坍塌由弯曲边的最大力矩截面处形成塑性铰所造成), 出现一个应力变化不大但应变持续增大的平台区, 平台区的平均应力称为动态峰应力 σ_p ; 当继续压缩时, 孔穴充分坍塌, 相对孔壁发生接触直至蜂窝被压溃, 这一阶段应力-应变曲线几乎呈直线上升, 但能量吸收并不多, 称为

密实化变形区, 应力开始急剧增加时对应的应变称为密实化应变 ϵ_D , 标志着密实化的开始。所以, 外部施加的冲击载荷主要靠平台区吸收, 动态峰应力作为该过程的一个重要力学参数, 影响着蜂窝材料最主要的吸能性质。

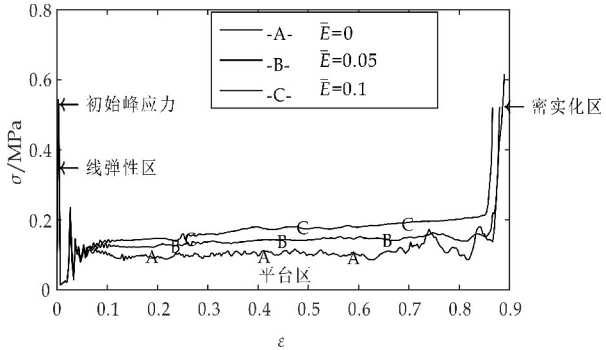


图 2 $v=10\text{ m/s}$, \bar{E} 分别为 0、0.05、0.1 时蜂窝芯材共面冲击应力-应变曲线

从图 2 可以观察到,当增加 \bar{E} 的值时,曲线平台区域变高,即增强基体材料的应变强化效应,蜂窝样品的动态峰应力也随之增加。

根据平台区的动态峰应力公式(3),可计算得到不同加载速度(分别为 3、10、30、50、70、90 和 120 m/s)下样品的动态峰应力,如表 2 所示。

表 2 不同 \bar{E} 值的正六边形蜂窝在不同冲击速度下的动态峰应力 MPa

| $v/(m/s)$ | $\bar{E}=E_T/E$ | | | | | | |
|-----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.1 |
| 3 | 0.098 | 0.104 | 0.118 | 0.141 | 0.150 | 0.160 | 0.171 |
| 10 | 0.106 | 0.108 | 0.123 | 0.137 | 0.151 | 0.160 | 0.167 |
| 30 | 0.185 | 0.196 | 0.187 | 0.181 | 0.189 | 0.204 | 0.211 |
| 50 | 0.361 | 0.374 | 0.398 | 0.395 | 0.391 | 0.390 | 0.387 |
| 70 | 0.604 | 0.616 | 0.654 | 0.686 | 0.698 | 0.703 | 0.701 |
| 90 | 0.823 | 0.827 | 0.906 | 1.000 | 1.019 | 1.028 | 1.012 |
| 120 | 1.420 | 1.359 | 1.444 | 1.518 | 1.516 | 1.539 | 1.541 |

数据显示同一冲击速度下,随着 \bar{E} 的增加,蜂窝动态峰应力呈微小的增长趋势. 为了更直观地展示不同条件下样品动态峰应力的变化情况,根据一维冲击波理论^[16]:

$$\sigma_p = \sigma_{p0} + A v^2 \tag{4}$$

式(4)中: σ_p 为蜂窝的动态峰应力; σ_{p0} 为静态峰应力; A 关系系数; v 为加载速度。

基于最小二乘法,利用 MATLAB 对表 2 数据进行处理,拟合曲线如图 3 所示(为了便于观察,此处仅显示了 \bar{E} 取 0、0.03、0.07、0.09 时动态峰应力与冲击速度之间的关系曲线)。由图 3 可以看到,动态峰应力与压缩速度呈二次线性关系, \bar{E} 值较大时,拟合曲线位于上方,说明基材的应变强化效应引起了蜂窝动态峰应力的增加;图 3 中的四条曲线几乎平行,拟合曲线的二次项系数都近似为 0.000 1,说明基材的应变强化效应对 A 值未产生影响。

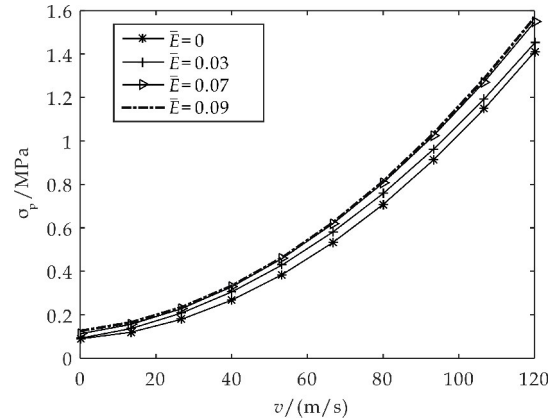


图 3 动态峰应力-冲击速度拟合曲线

为了进一步讨论基体材料对蜂窝共面冲击响应的影响,定义 λ 来表示与弹性理想塑性材料相比,弹-线性强化材料引起的蜂窝动态峰应力的相对增长。

$$\sigma_p p = \frac{1}{\epsilon_D - \epsilon_0} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_D} \sigma d\epsilon \tag{3}$$

式(3)中: σ_p 为蜂窝动态峰应力; ϵ_0 为初始应变; ϵ_D 为密实化应变。

$$\lambda = (\sigma_{\text{弹-线性强化}} - \sigma_0) / \sigma_0 \tag{5}$$

式(5)中: $\sigma_{\text{弹-线性强化}}$ 表示基体材料为弹-线性强化材料时蜂窝的动态峰应力, σ_0 表示弹性理想塑性材料的蜂窝动态峰应力,其在不同速度下的取值对应于表 2 中 $\bar{E}=0$ 这一列, λ 值见表 3 所示。

分析表 3 数据可知,低速冲击下,增强基材的应变强化效应, λ 的值持续增长,与弹性理想塑性材料($\bar{E}=0$)相比,基体材料的应变强化效应引起了蜂窝动态峰应力的增长,提高了蜂窝的能量吸收. 但是随着压缩速度的增加, λ 的值有减小的趋势,中高速下 λ 的值远小于低速加载下的值,说明随着压缩速度的增加,基材应变强化效应对蜂窝力学性能的影响逐渐减弱,中高速冲击下,加载速度的影响为主导因素,基材应变强化效应的影响只有在低速加载下对蜂窝的峰应力产生较大影响。

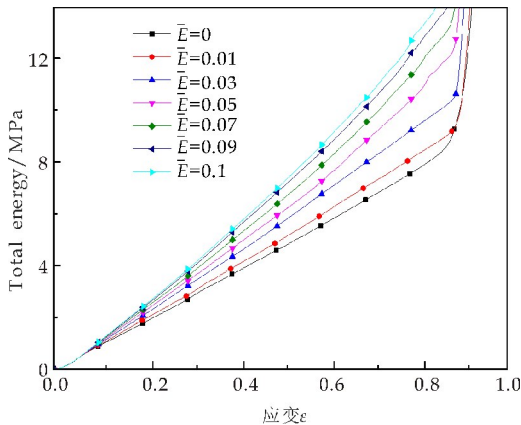
表 3 动态峰应力的相对增加量 λ

| $v/(m/s)$ | $\bar{E}=E_T/E$ | | | | | |
|-----------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.1 |
| 3 | 6.55% | 20.93% | 44.28% | 53.51% | 64.02% | 75.16% |
| 10 | 1.48% | 16.33% | 28.92% | 42.34% | 50.53% | 57.12% |
| 30 | 5.92% | 1.38% | -2.03% | 2.29% | 10.48% | 14.13% |
| 50 | 3.54% | 9.96% | 9.24% | 8.22% | 7.85% | 7.07% |
| 70 | 2.09% | 8.27% | 13.59% | 15.60% | 16.54% | 16.13% |
| 90 | 0.40% | 10.06% | 21.47% | 23.71% | 24.81% | 22.95% |
| 120 | -4.29% | 1.69% | 6.90% | 6.77% | 8.35% | 8.51% |

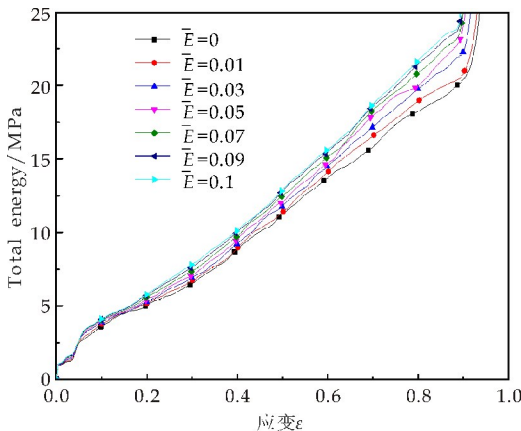
2.3 能量吸收

能量吸收的多少,是检验缓冲材料性能好坏的一个重要指标,基于良好的吸能形,蜂窝材料可以运用在各个领域中. 对模拟计算结果后处理可获得各样品在变形过程的能量吸收曲线,图 4 所示是加载速度为 3 m/s、50 m/s 时蜂窝的总能量吸收曲线. 由图 4 可以看到,两种加载速度下,与弹性理想塑性材料相比($\bar{E}=0$),弹-线性应变强化材料的蜂窝总能量吸收较多, \bar{E} 值越大,能量吸收越多,说明基体材料

的应变强化效应提高了蜂窝的缓冲性能;图 4(b)相较于图 4(a),加载速度较大时,随着 \bar{E} 值的增加,曲线逐渐逼近,说明随着冲击速度的增加,基体材料的应变强化效应对蜂窝能量吸收影响逐渐减弱。



(a) $v=3\text{ m/s}$ 时, \bar{E} 值不同的蜂窝总能量吸收曲线



(b) $v=50\text{ m/s}$ 时, \bar{E} 值不同的蜂窝总能量吸收曲线

图 4 \bar{E} 值不同的蜂窝总能量吸收曲线

3 结论

为了研究基体材料的应变强化效应对蜂窝力学性能的影响,对结构参数完全相同而基体材料分别为弹性理想塑性材料和弹性-线性应变强化材料的正六边形蜂窝进行共面冲击载荷下的模拟仿真,获得各自的变形模式图,并对仿真数据进行后处理获得应力应变曲线,动态峰应力以及能量吸收图。分析讨论以上结果,得到如下结论:

- (1)材料的应变强化效应能够使蜂窝整体变形趋于均匀化,但对变形模式的类型影响不大,变形模式主要决定于加载速度的大小。
- (2)材料的应变强化效应能够引起正六边形蜂窝动态峰应力和总能量吸收的增长,尤其在低速冲击下,能够有效提高蜂窝的缓冲性能,但这种增长趋势随着加载速度的增加逐渐减弱。

参考文献

[1] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids; Structure and properties [M]. 2nd. London: Cambridge University Press,1997.

[2] 孙德强. 多孔缓冲材料有限元结构分析与设计方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.

[3] Mahmoudabadi M Z, Sadighi M. A theoretical and experimental study on metal hexagonal honeycomb crushing under quasi-static and low velocity impact loading[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528 (15): 4 958-4 966.

[4] 孙德强, 张卫红, 孙玉瑾, 等. 蜂窝铝芯的弹性模量和材料效率分析[J]. 力学与实践, 2008, 30(1): 35-40.

[5] 孙德强, 高田莉, 王庆庆, 等. 一种确定六边形蜂窝芯材共异面弹性模量的简单有限元法[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(2): 130-133.

[6] 胡玲玲, 蒋 玲. 胞孔构型对金属蜂窝动态力学性能的影响机理[J]. 爆炸与冲击, 2014, 34(1): 41-46.

[7] 余同希. 塑性结构的动力学模型[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002.

[8] Liu Y D, Yu J L, Zheng Z J, et al. A numerical study on the rate sensitivity of cellular metals [J]. International Journal of Solids & Structures, 2009, 46 (22-23): 3 988-3 998.

[9] 刘耀东. 多孔金属材料率效应的数值分析与动态压缩行为的理论研究[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2010.

[10] Ruan D, Lu G, Wang B, et al. In-plane dynamic crushing of honeycombs-a finite element study[J]. International Journal of Impact Engineering, 2003, 28(2): 161-182.

[11] Zheng Z, YU J, LI J. Dynamic crushing of 2D cellular structures; A finite element study [J]. International Journal of Impact Engineering, 2005, 32(1): 650-664.

[12] Ali M, Qamhiyah A, Flugrad D, et al. Theoretical and finite element study of a compact energy absorber[J]. Advances in Engineering Software, 2008, 39(2): 95-106.

[13] Sun D, Zhang W. Mean in-plane plateau stresses of hexagonal honeycomb cores under impact loadings[J]. Composite Structures, 2009, 91(2): 168-185.

[14] 余同希, 卢国兴, 华云龙. 材料与结构的能量吸收; 耐撞性包装安全防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[15] Mousanezhad D, Ghosh R, Ajdari A, et al. Impact resistance and energy absorption of regular and functionally graded hexagonal honeycombs with cell wall material strain hardening[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2014, 89: 413-422.

[16] Reid S R, Peng C. Dynamic uniaxial crushing of wood [J]. International Journal of Impact Engineering, 1997, 19(5-6): 531-570.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0142-05

Xtion 深度摄像头在移动机器人导航中的应用

郭文强, 张 筱, 师 帅, 韩 阳

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了提高机器人在室内移动过程中的感知能力,在移动机器人的导航系统中引入 Xtion 三维深度摄像头作为传感单元,以数据融合单元和路径规划单元为核心,设计了具有机载 Xtion 摄像头的移动机器人导航系统.系统采用 IMU(Inertial measurement unit)和增量式光电编码器作为视觉导航的补偿传感器来弥补 Xtion 深度摄像头在 80 cm 以内位置感应能力的不足,并采用一种机器人位移、偏移度数据融合算法,对 Xtion 生成的位移、偏移度数据进行修正.最后利用 A* 路径规划算法进行机器人的路径规划,在导航系统的作用下,实现机器人从起始位置到设定的目标位置的无碰撞运动.实验结果表明:在机器人导航中,Xtion 深度摄像头与补偿传感器融合,比仅使用 IMU 和光电编码器的方法在导航中能提供更准确的位置感知数据和行进航迹,可以更好地帮助移动机器人完成自主导航.

关键词:移动机器人; Xtion 深度摄像头; 导航

中图分类号:TP242.6⁺2 **文献标志码:**A

Application of Xtion depth camera in mobile robot navigation

GUO Wen-qiang, ZHANG Xiao, SHI Shuai, HAN Yang

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

Abstract:In order to improve the sensing ability of the robot in the indoor moving process, the Xtion camera is introduced as the sensor unit in the mobile robot navigation system. Based on the data fusion unit and the path planning unit, the mobile robot navigation system is designed with an on-board Xtion camera. The system also adopts IMU(Inertial measurement unit) and incremental photocoder to compensate the Xtion 3D depth camera ability within 80 cm. A data fusion algorithm of displacement and migration for robot is advanced. Finally, the robot path planning is derived by the A* path planning algorithm. Then the navigation system leads the robot moving from the starting location to the target location in the collision free motion. The experimental results show that, with the help of Xtion depth camera, the robot navigation can provide more accurate performance than only using IMU and the photoelectric encoder. The proposed method can help the autonomous mobile robot to fulfill the navigation task better.

Key words:mobile robot; Xtion depth cameras; navigation

* 收稿日期:2017-09-16

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JM6057); 陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK1114); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-03)

作者简介:郭文强(1971—),男,陕西咸阳市人,副教授,博士,研究方向:智能系统与模式识别、无线传感网络

0 引言

随着机器人实际部署数量的增加,尤其是商业和消费类移动机器人的应用前景显现,整个工程技术领域对机器人行业的技术发展投入了巨大的热情和资源.针对复杂的环境,让机器人进行行走,导航系统发挥着极其重要的作用.目前,导航技术已经广泛应用于自然灾害、资源探索、交通运输等诸多方面^[1].

导航系统需要通过各种传感器输出的位置信息来判断机器人目前所在位置以及下一步执行动作^[2].目前,多数导航设备,如我国的北斗、美国的 GPS、欧盟的伽利略、俄罗斯的格罗纳斯,由于定位系统星座发射的微波信号过于微弱等原因,无法应用于室内导航.

室内定位导航技术目前还处在探索与发展阶段.常见的惯性导航测量,通过积分计算获取载体的导航信息,惯性精度会累积,从而影响导航效果^[3].Xtion 深度摄像头是华硕公司继微软公司生产的 Kinect 深度摄像头之后的新一代视觉传感器设备.Xtion 相对于 Kinect 拥有更小的体积,并使用光编码技术加上价格低廉的 CMOS 感光芯片,大大降低产品的成本.另外,Xtion 数据不会因为时间的累积产生误差,可以补偿惯性导航测量等带来的误差,为机器人导航提供更准确的位置信息.

1 机器人位移、偏移度传感数据工作原理

1.1 IMU 惯性测量单元

惯性测量单元(Inertial Measurement Unit,简称 IMU)是测量物体三轴姿态角(或角速率)以及加速度的装置^[4].其中的加速度计可以测量移动机器人运动的线加速度,进行积分及二次积分计算出速度和位置信息;角速率仪可以测出角速度,进行积分计算出姿态信息.从已知初始位置开始,根据连续测得的机器人加速度和角速度推算出下一时刻机器人的位置和姿态,从而实时地确定机器人当前位置和姿态.

外力加速度对惯性测量单元 IMU 精度影响很大,常导致位置误差随时间变大.

1.2 增量式光电编码器的工作原理

增量式光电编码器可作为里程计搭载在移动机器人的轮子上.当移动机器人向前移动一段时间后,借助增量式光电编码器可以测量出轮子旋转的圈数,再根据已知轮子周长,便可计算出移动机器人的移动距离.

光电编码器由于码盘刻划精度、轴系跳(晃)动、安装工艺、环境干扰等原因必然存在误差^[5].

1.3 Xtion 深度摄像头的工作原理

Xtion 深度摄像头通过投射一些“随机”点阵,然后用一个普通的 CMOS 传感器来捕捉这个点阵.当场景的深度信息发生变化时,摄像头捕获到的点阵信息也会发生变化,通过这个变化就能推算出深度信息.它能够提供三大类的原始数据信息,包括深度数据流、彩色视频流、原始音频流等.因此,Xtion 深度摄像头适用于骨骼跟踪、身份识别、语音识别等应用场景.而在本文中,除了用于导航过程中的障碍物感知功能,主要应用 Xtion 采集的深度数据流和彩色视频流的数据,实现机器人位移和偏移度感知.

考虑到 Xtion 深度摄像头感应范围有限,范围在 0.8~3.5 m^[6],当障碍物距离摄像头小于 0.8 m 时,位置精度会下降,故本实验采用 IMU 和增量式光电编码器作为 Xtion 摄像头盲区部分数据采集的补偿设备,以提升移动机器人在导航过程中的感知能力.

2 应用 Xtion 深度摄像头导航的方法

2.1 基于 Xtion 的移动机器人导航硬件平台设计

移动机器人导航系统常采用多种传感器获取感知和路径规划所需的大量环境信息以及移动机器人位置与姿态信息.考虑到移动机器人导航系统工作环境的复杂性和任务的特殊性,本导航系统的控制单元由路径规划单元、运动控制单元和数据融合单元组成.

图 1 是本文采用的基于 Xtion 的移动机器人导航系统组成示意图.机器人本体采用轮式移动机构实现移动.整个系统应用 Xtion 深度摄像头、MPU6500 IMU 传感器、E6B2-CWZ6C 光电编码器采集机器人位移、偏移度数据,并传送到 PC(也可采用树莓派等微型计算机)为核心的数据融合单元进行数据融合.

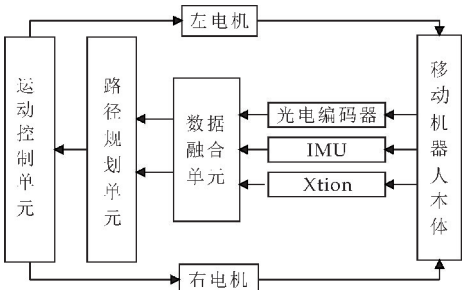


图 1 移动机器人导航系统示意图

路径规划单元利用融合后的传感数据,再根据经典的 A* 算法规划出一条相对最优路径;运动控制单元采用 Arduino 控制板,按照路径规划单元提供的一系列航路点,控制轮式移动机构动作实现机器人从起始位置到设定的目标位置的无碰撞运动完成导航任务^[7].

2.2 机器人位移、偏移度数据融合算法

在使用单源传感器测量的过程中,实际测量往往会产生一定的偏差,从而影响移动机器人的定位准确性.假设对于每个时刻的系统扰动和观测误差满足高斯白噪声条件,本文利用卡尔曼滤波算法思想^[8]对 Xtion 深度摄像头、IMU 和光电编码器采集的信息进行多源传感器数据融合,下述计算过程步骤 2 到步骤 7 可以计算出位移和偏移度的变化量 $\Delta X_k^i, \Delta Y_k^i, \Delta \theta_k^i$, 其中 $i=1,2,3$ 分别表示 Xtion 深度摄像头、IMU 和光电编码器三种传感器.随后,根据 $(k-1)$ 时刻的相对运动量信息来估计 k 时刻的移动机器人实际相对运动位置与姿态信息.机器人位移、偏移度数据融合算法具体如下:

步骤 1: 输入机器人位移起始点位置、目标位置(终点)和终点坐标允许误差范围(本文中取 5%); 给定估计偏差为 Q_{de}^i , 预测的不确定偏差为 Q_{du}^i , 偏移度的估计偏差为 Q_{θ}^i , 位移测量误差是 R_d^i , 偏移度测量误差是 R_{θ}^i .

步骤 2: 估计 k 时刻的值,因在实际运动过程中,移动机器人在相邻时刻的相对运动量信息的变化很小,故设定 $k-1$ 时刻与 k 时刻位姿信息量如下(1)式:

$$\begin{cases} \Delta \hat{X}_k^i = \Delta X_{k-1}^i \\ \Delta \hat{Y}_k^i = \Delta Y_{k-1}^i \\ \Delta \hat{\theta}_k^i = \Delta \theta_{k-1}^i \end{cases} \quad (1)$$

其中: $\Delta \hat{X}_k^i, \Delta \hat{Y}_k^i, \Delta \hat{\theta}_k^i$ 分别为 k 时刻的 x 方向的位移变化量、 y 方向的位移变化量、角度 θ 的偏移度变化量的估计值, $\Delta X_{k-1}^i, \Delta Y_{k-1}^i, \Delta \theta_{k-1}^i$ 分别为 $(k-1)$ 时刻 x 方向、 y 方向、角度 θ 的变化量更新值(设 $k=0$ 时其初始值均为 0).

步骤 3: 利用公式(2) 根据 $(k-1)$ 时刻计算 k 时刻的位移变化量 $\Delta \hat{X}_k^i, \Delta \hat{Y}_k^i$ 的高斯偏差:

$$P_d^i = \sqrt{Q_{de}^i + Q_{du}^i} \quad (2)$$

偏移度 $\Delta \theta_k^i$ 的高斯偏差:

$$P_{\theta}^i = Q_{\theta}^i \quad (3)$$

步骤 4: 测量值为如下(4)式:

$$\begin{cases} \Delta \tilde{X}_k^i = | \tilde{X}_k^i - \tilde{X}_{k-1}^i | \\ \Delta \tilde{Y}_k^i = | \tilde{Y}_k^i - \tilde{Y}_{k-1}^i | \\ \Delta \tilde{\theta}_k^i = | \tilde{\theta}_k^i - \tilde{\theta}_{k-1}^i | \end{cases} \quad (4)$$

已知 $(k-1)$ 时刻位移测量误差是 R_d^i , 偏移度测量误差是 R_{θ}^i .

步骤 5: 计算 k 时刻的相对运动量 $\Delta X_k^i, \Delta Y_k^i, \Delta \theta_k^i$ 的偏差分别为:

$$K_{dg}^i = \frac{P_d^{i^2}}{P_d^{i^2} + R_d^{i^2}} \quad (5)$$

$$K_{\theta g}^i = \frac{P_{\theta}^{i^2}}{P_{\theta}^{i^2} + R_{\theta}^{i^2}} \quad (6)$$

步骤 6: 计算 k 时刻的 X 轴、 Y 轴和 θ 的相对运动量:

$$\Delta X_k^i = \Delta \hat{X}_{k-1}^i + K_{dg}^i * (\Delta X_{k-1}^i - \Delta \hat{X}_{k-1}^i) \quad (7)$$

$$\Delta Y_k^i = \Delta \hat{Y}_{k-1}^i + K_{dg}^i * (\Delta Y_{k-1}^i - \Delta \hat{Y}_{k-1}^i) \quad (8)$$

$$\Delta \theta_k^i = \Delta \hat{\theta}_{k-1}^i + K_{\theta g}^i * (\Delta \theta_{k-1}^i - \Delta \hat{\theta}_{k-1}^i) \quad (9)$$

步骤 7: 计算移动机器人相对运动量融合结果:

$$\Delta X_k = \left(\frac{w_1 \times \Delta X_k^1 + w_2 \times \Delta X_k^2}{w_1 + w_2} + \frac{w_2 \times \Delta X_k^2 + w_3 \times \Delta X_k^3}{w_2 + w_3} + \frac{w_1 \times \Delta X_k^1 + w_3 \times \Delta X_k^3}{w_1 + w_3} \right) / 3 \quad (10)$$

$$\Delta Y_k = \left(\frac{w_1 \times \Delta Y_k^1 + w_2 \times \Delta Y_k^2}{w_1 + w_2} + \frac{w_2 \times \Delta Y_k^2 + w_3 \times \Delta Y_k^3}{w_2 + w_3} + \frac{w_1 \times \Delta Y_k^1 + w_3 \times \Delta Y_k^3}{w_1 + w_3} \right) / 3 \quad (11)$$

$$\Delta \theta_k = \left(\frac{w_1 \times \Delta \theta_k^1 + w_2 \times \Delta \theta_k^2}{w_1 + w_2} + \frac{w_2 \times \Delta \theta_k^2 + w_3 \times \Delta \theta_k^3}{w_2 + w_3} + \frac{w_1 \times \Delta \theta_k^1 + w_3 \times \Delta \theta_k^3}{w_1 + w_3} \right) / 3 \quad (12)$$

其中: W_1, W_2, W_3 是三种传感器的权值.

步骤 8: 根据移动机器人上一时刻位姿 $(X_{k-1}, Y_{k-1}, \theta_{k-1})$ 和相对运动信息 $(\Delta X_k, \Delta Y_k, \Delta \theta_k)$, 估算机器人当前的位姿 (X_k, Y_k, θ_k) :

$$\begin{cases} x_k = x_{k-1} + \cos \theta_{k-1} \cdot \Delta x_k - \sin \theta_{k-1} \cdot \Delta y_k \\ y_k = y_{k-1} + \sin \theta_{k-1} \cdot \Delta x_k + \cos \theta_{k-1} \cdot \Delta y_k \\ \theta_k = \theta_{k-1} + \Delta \theta_{k-1} \end{cases} \quad (13)$$

通过以上算法计算过程,得到应用 Xtion 传感器后,每一时刻移动机器人的位移 (X_k, Y_k) 、偏移度 θ_k 数据.

步骤 9: 更新 k 时刻偏差: 分别利用公式(14)、(15) 更新 $\Delta X_k^i, \Delta Y_k^i$ 和 $\Delta \theta_k^i$:

$$\Delta X_k^i = \Delta Y_k^i = \sqrt{(1 - K_{dg}^i) + P_d^{i^2}} \quad (14)$$

$$\Delta \theta_k^i = \sqrt{(1 - K_{\theta g}^i) + P_{\theta}^{i^2}} \quad (15)$$

步骤 10: 终止条件判断: 当机器人移动至目标位置允许误差范围内,算法终止; 否则,返回步骤 2 进行迭代运算.

2.3 利用融合算法和 A* 算法实现的导航

设定机器人的起始点和目标终点坐标,导航系

统在已知地图的情况下根据 A* 算法规划出的相对最优路径^[9]. 机器人在向目标点移动过程中, 不断更新环境信息、感知环境和自身位姿的变化, 并将传感器不断采集的位置数据, 用卡尔曼滤波进行数据融合, 经路径规划单元、运动控制单元, 自主的做出相应的调整, 实现避障.

上述过程周而复始, 即不断进行定位感知与路径更新、执行的过程, 直到移动机器人到达设定的目标终点, 从而完成导航任务.

3 实验分析

3.1 移动机器人导航实验设计

为了验证本文所提方法在移动机器人室内导航系统中的有效性, 进行了如下两组导航对比实验. 一组是传统的采用 IMU 惯性测量单元和增量式光电编码器作为主要传感器(下简称“无 Xtion”法); 另一组是采用 Xtion 深度摄像头作为主要传感器结合 IMU 惯性测量单元、增量式光电编码器(下简称“本文方法”). 移动机器人导航系统实验平台实物如图 2 所示.



图 2 移动机器人导航系统平台实物图

实验中所有 Xtion、IMU、光电编码器数据需传送至 PC 中按照本文算法进行机器人位移、偏移度数据融合, 根据 A* 算法更新路径规划, 最后控制机器人从起始点向目标点移动. 系统的软件平台采用机器人操作系统(Robot Operating System), 程序设计采用 Python 和 C++ 语言完成.

实验环境为室内, 整个地图区域为 500 cm × 500 cm, 机器人起始点坐标(30, 30)和终点坐标为(300, 450), 单位为 cm. 设终点坐标允许误差范围为 5%, 测量噪声是方差为 1 的高斯白噪声. 根据实验经验, 增量式光电编码器信息、视觉信息和 IMU 的权值分别为: $W_1 = 0.85, W_2 = 0.95, W_3 =$

0.7.

移动机器人导航过程中传感器每间隔 1 s 采集一次数据. 图 3 为移动机器人分别进行 10 次导航实验取平均结果的航迹, 其中黑色的矩形块代表障碍物. 图 3 中实线是通过 A* 算法规划的理想路径; 虚线是基于无 Xtion 方法获取的移动机器人导航航迹(“无 Xtion”法); 点划线是本文基于 Xtion 深度摄像头应用于移动机器人行程的导航航迹(“本文方法”).

按照本文提出的融合算法, 以 $k = 10$ s 为例, 给出主要实验结果. 三种传感器在三种传感器的位移、偏移度变化量数据为:

$(\Delta X_k^1, \Delta Y_k^1, \Delta \theta_k^1) = (7.4 \text{ cm/s}, 7.4 \text{ cm/s}, 1.5^\circ/\text{s})$

$(\Delta X_k^2, \Delta Y_k^2, \Delta \theta_k^2) = (9.5 \text{ cm/s}, 9.6 \text{ cm/s}, 2^\circ/\text{s})$

$(\Delta X_k^3, \Delta Y_k^3, \Delta \theta_k^3) = (13 \text{ cm/s}, 13 \text{ cm/s}, 2.5^\circ/\text{s})$

求取第 10 s 时机器人移动加权平均变化量结果为:

$\Delta X_k = 12.72 \text{ cm/s}$

$\Delta Y_k = 12.72 \text{ cm/s}$

$\Delta \theta_k = 1.98^\circ/\text{s}$

再根据第 9 s 时 X、Y、 θ 的取值:

$X_{k-1} = 85.25 \text{ cm}$

$Y_{k-1} = 90.16 \text{ cm}$

$\theta_k = 30.50^\circ$

通过公式(13)计算得机器人第 10 s 的位姿信息:

$X_k = 89.75 \text{ cm}$

$Y_k = 94.66 \text{ cm}$

$\theta_k = 32.48^\circ$

对应位置如图 3 所示点(89.75, 94.66).

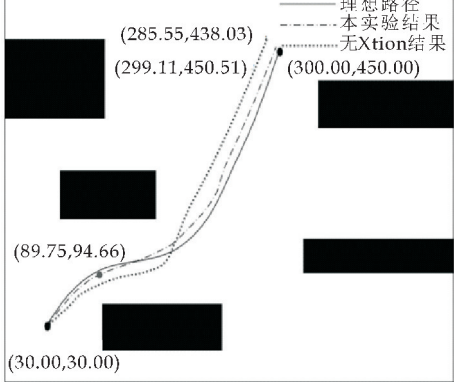


图 3 移动机器人导航航迹对比

通过以上算法计算出本实验结果, 给出图 3 的实验对应的数据, 如表 1 所示. 同时, 在不改变 500 cm × 500 cm 地图、起始点坐标(30, 30)、终点坐标(300, 450)的前提下, 改变地图中的障碍物大小及位置, 利用本文提出的算法进行 10 次导航实验取平

均,三种方式的表示形式同图 3,结果如图 4 所示.

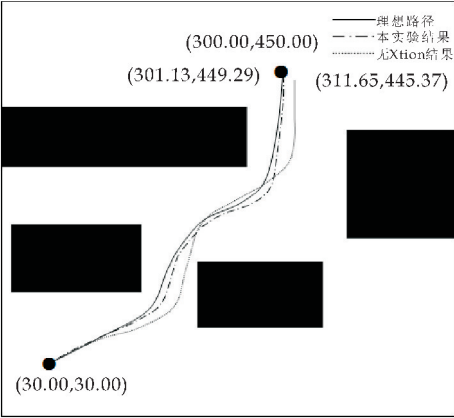


图 4 不同障碍物实验的仿真结果

表 1 三种方法的实验数据对比(单位:cm,cm,°)

| 序列 | A* 算法计算结果 | 无“Xtion”实验结果 | 本文实验结果 |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | (30.00,30.00,50.00) | (30.00,30.00,50.00) | (30.00,30.00,50.00) |
| 2 | (38.00,38.00,46.00) | (38.03,37.45,45.60) | (38.10,37.78,46.10) |
| 3 | (45.50,45.50,43.00) | (44.61,44.38,44.23) | (45.23,45.02,42.89) |
| 4 | (52.00,52.00,40.00) | (50.69,50.03,41.56) | (51.31,51.09,41.06) |
| ... | ... | ... | ... |
| 58 | (285.50,435.50,73.00) | (274.96,432.44,76.85) | (284.63,435.70,72.35) |
| 59 | (292.00,442.00,73.50) | (278.39,435.45,75.67) | (292.06,442.27,73.63) |
| 60 | (300.00,450.00,75.00) | (285.55,438.03,76.21) | (299.11,450.51,75.80) |

4 结论

本文应用新型、成本较低视觉传感器 Xtion 深度摄像头作为移动机器人导航过程中的主要传感器,提出一种机器人位移、偏移度数据融合算法.实验结果表明,在整个导航系统中应用 Xtion 深度摄像头,可以有效地补偿 IMU、光电编码器等传感器在移动机器人导航系统产生的误差,从而提升移动机器人导航系统的导航精度,为自主机器人实现高性能导航提供了一种新途径.

参考文献

[1] Jose Rivera Rubio, Kai Arulkumaran, Hemang Rishi, et al. An assistive haptic interface for appearance-based indoor navigation[J]. Computer Vision and Image Understanding, 2016, 149(8): 126-145.

[2] Peter Henry, Michae Krainin, Evan Herbst, et al. RGB-Dmapping: Using kinect style depth cameras for dense 3D modeling of indoor environments[J]. International Journal of Robotics Research, 2012, 31(5): 647-663.

3.2 实验结果与分析

从表 1、图 3、图 4 可以看出,根据算法计算过程得,本文方法与 A* 算法得出的机器人理想航迹更为接近.

在航迹误差方面,本实验位置误差水平基本维持在 1~2 cm 内;而仅使用 IMU 和光电编码器的方法误差可接近 10 cm.

实验结果表明:应用 Xtion 深度摄像头能够补偿 IMU 惯性测量单元、增量式光电编码器在移动机器人导航中测量的不足,可以有效地提升导航系统的准确性.

[3] 王 可,戈振扬,郭 浩,等.基于 Xtion 传感器的玉米果穗三维形态指标测量系统[J]. 传感器与微系统, 2015, 34(4): 62-65.

[4] 曹 宇,宋爱国,纪 鹏,等.基于 IMU 模块的救援机器人姿态显示系统设计[J]. 电子测量技术, 2015, 38(11): 92-95.

[5] 董 静,万秋华,赵长海,等.光电编码器故障诊断技术研究现状与展望[J]. 中国光学, 2015, 8(5): 755-767.

[6] 杨兴臻. 基于 Xtion 传感器的空调跟踪送风设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.

[7] 孙 雷,王孙安,张进华,等.移动服务机器人共享控制研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(1): 169-174.

[8] Marco Berardi, Andrea Andrisani, Luciano Lopez, et al. A new data assimilation technique based on ensemble Kalman filter and Brownian bridges: An application to Richards' equation [J]. Computer Physics Communications, 2016, 208(11): 43-53.

[9] 关泉珍,鲍 泓,史志坚.基于 A* 算法的驾驶地图路径规划实现[J]. 北京联合大学学报(自然科学版), 2016, 30(2): 31-39.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)02-0147-07

基于 SVM 的流程图像角点分类

孙连山, 张沙沙, 侯 涛, 赵 晓

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对现有流程图像识别研究未能较好地处理图文粘连及断边问题,结合流程图像角点特征不受图文粘连和断边影响的性质,提出针对流程图像角点的自动检测和分类方法,为基于角点分类识别流程图结构并进一步开展流程图像理解研究奠定基础.首先,结合流程图像角点分析和流程图结构描述,定义了流程图像的角点分类模型;然后,根据连通域面积实现图文分割提取流程结构图像,综合运用经典算法检测流程结构图像的角点;最后,提取角点邻域的网格特征和外围特征、采用有监督的方式训练 SVM 分类器实现角点分类.针对 CLEP-IP 的公开流程图像集进行测试,实验证明角点分类准确率达到 91.6%.

关键词:流程图;角点检测;特征提取;SVM;角点分类

中图分类号:TP391.41

文献标志码:A

Corner classification of flowchart based on SVM

SUN Lian-shan, ZHANG Sha-sha, HOU Tao, ZHAO Xiao

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

Abstract: Existed flowchart recognition works failed to deal with touched line-texts and broken lines. Corners in flowchart images are not affected by touched line-texts and broken lines and can be used to recognize logical structure of flowcharts to enable automatic comprehension of flowchart images. An approach was proposed to automatically detect and classify the corners in flowchart images. Firstly, typical corner types are identified and a corner-based structural semantic model of flowchart is defined through analyzing flowchart structures from the perspective of corners. Secondly, the structural layer of a flowchart image is extracted using the area of connected components and typical corner detectors are used synthetically to identify corners in flowchart images. Finally, grid features and peripheral features of the neighborhood of corners are extracted for training a SVM-based corner classifier in a supervised learning process. The corner classifier is validated using a public dataset from CLEP-IP. The overall corner recognition rate is 91.6%.

Key words: flowchart; corner detection; feature extraction; SVM; corner classification

* 收稿日期:2017-10-21

基金项目:国家自然科学基金项目(61601271);陕西省教育厅专项科研项目(17JK0087)

作者简介:孙连山(1977—),男,黑龙江集贤人,副教授,博士,研究方向:信息安全、图像检索

0 引言

流程图代表着一个庞大的、有用的图像子集，可以直观地描述一个工作过程的具体步骤，具有重要的语义^[1]。流程图像中蕴含的丰富信息，对于检索和查新至关重要。基于图像匹配的检索技术已经得到了广泛关注^[2,3]。考虑到具有相同或相似语义的流程图布局多样，为了实现基于流程图像匹配的检索必须首先识别流程图像的语义，即将流程图像识别为描述流程图的文本信息。现有流程图像识别研究大体分为两类。一类是基于连通域的方法提取结构元素轮廓，然后通过轮廓拟合、BSM (Blurred Shape Model)、几何矩描述子等几何信息对结构元素逐一进行识别^[3-5]；另一类采用矢量化方法提取结构中的边线和结构元素之间的结合点，基于直线段序列以及直线段与结合点之间的组合对流程图结构进行识别^[6-8]。这些方法虽然能较好地处理清晰的流程图像，但无法正确处理包含文图粘连和断边等情况的模糊流程图像。

角点是图像的重要局部特征，已被广泛应用于计算机视觉和图像处理的众多领域当中^[9]。流程图像中的角点是直线或曲线线条的交汇点。流程图的图元结构可表示为特定类型的角点组合，如矩形图元可表示为左上(┐)、右上(┌)、左下(└)、右下(┑)等四类角点的组合。流程图像的角点不受图文粘连和断边的影响，善加利用可以解决现有流程图像识别研究所面临的挑战。自动检测流程图像角点并正确地实现角点分类是充分利用角点特征识别和理解流程图像的基础。

现有角点检测算法只计算角点的位置，而未涉












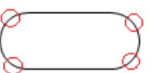




及角点分类。现有角点分类研究关注于一般图像的角点分类问题，所采用的分类方法也相对简单^[10-13]。如文献[10]根据角点邻域中不同等值线的梯度幅值将一般图像中的角点分为 L、Y 和 X 等类型；文献[11]根据角点的归一化各向异性方向导数将一般图像中的角点分为简单点、Y 型角点和星形角点等；文献[12]根据角点两侧曲线段的曲率变化情况将角点分为 6 类，并基于有向面积对角点分类；文献[13]分析并定义了特定于视网膜血管图像的角点类型，包括终点、中间点、T 型点、Y 型点和交叉点，并采用矩形探测器识别血管分叉点和血管投影交叉点。现有角点分类研究所定义的角点类型不适用于流程图像理解，相应的角点分类方法也相对简单而不能对流程图像角点进行准确地分类。

本文结合流程图的结构特征，定义特定于流程图像的角点分类模型，然后采用经典角点检测算法得到候选角点，最后提取角点邻域的网格密度特征和外围特征，训练 SVM 分类器实现角点分类，为自动识别和理解流程图像奠定基础。

1 流程图角点类型分析

流程图包括两类典型结构元素，一类是具有规则几何形状的封闭图元，如矩形、菱形、平行四边形、椭圆、圆等；另一类是与图元相连的各类连接线，如直线、折线、箭头、扭线等。这些结构元素均由简单的直线或曲线构成，多条直线或曲线的交汇点就构成了流程图像的角点。如表 1 所示，在流程图像中的封闭图元、连接线、以及二者之间的连接处均可识别得到特定类型的角点。流程图像中的结构元素往往可抽象地表示为特定类型的角点组合。

表 1 流程图像角点分类

| 结构元素名称 | 结构元素 | 角点及命名 | | | | | | | |
|--------|---|---|--------|---|--------|---|--------|---|--------|
| 矩形 |  |  | (R-1) |  | (R-2) |  | (R-3) |  | (R-4) |
| 折线 |  | | | | | | | | |
| 菱形 |  |  | (D-1) |  | (D-2) |  | (D-3) |  | (D-4) |
| 椭圆 |  |  | (El-1) |  | (Er-1) |  | (El-2) |  | (Er-2) |

续表 1

| 结构元素名称 | 结构元素 | 角点及命名 | | | |
|---------|------|-------|--------|--|--------|
| 矩形-连接线 | | | (Rb-1) | | (Rb-2) |
| 连接线-连接线 | | | (Rb-3) | | (Rb-4) |
| 菱形-连接线 | | | (Db-1) | | (Db-2) |
| 椭圆-连接线 | | | (Db-3) | | (Db-4) |
| | | | (Rb-1) | | (Rb-2) |

表 1 分析并总结了可从八类典型的流程图结构元素组合模式中提取得到的角点以及这些角点的邻域图示. 这些角点可分为两类, 一类是仅属于单个图元或连接线的独立型角点, 如表 1 中上半部分角点; 另一类是位于图元和连接线连接处的连接型角点, 如表 1 下半部分角点. 根据角点邻域所蕴含的流程图像结构信息, 可将角点进一步分类. 如表 1 中与矩形相关的角点可分为四类, 按照从上到下从左到右的顺序依次为 \top -(R-1)、 \top -(R-2)、 \top -(R-3)、 \top -(R-4). 折线上的部分角点与矩形独立型角点的邻域相同, 将两种情况中的角点归为同一类. 同样矩形-连接线与连接线-连接线模式中的角点也可以归为同一类.

2 角点检测

现有角点检测算法大致可以分为三类^[9]: 以 Harris 算法^[14]为代表的基于灰度强度的方法, 以曲率尺度空间 (Curvature Scale Space, CSS) 算法^[15]为代表的基于边缘轮廓的方法, 以及以 SUSAN^[16]算法为代表的基于模型的角点检测方法. 这些方法各有优缺点, 适用的对象也不同.

流程图结构元素可分为直线型元素和曲线型元素. 直线型元素包括矩形、菱形和连接线等, 其边缘轮廓局部曲率变化明显, 实验表明采用基于边缘轮廓的方法 (如 CSS 方法) 即可以达到较理想的角点检测效果; 曲线型元素多指圆或椭圆, 其边缘轮廓局部曲率变化不明显, 实验表明采用基于灰度强度的方法 (如 Harris 方法) 可避免真实角点漏检, 再配合冗余角点剔除, 即可达到较理想的角点检测效果. 因此, 本文采取 CSS 和 Harris 角点检测方法分别检测与直线型元素和曲线型元素相关的角点. 未来应研究针对流程图的特定角点检测算法, 进一步提高角点检测的全面性和准确性.

2.1 流程图结构提取

本文中提到的流程图像角点检测特指针对流程图结构图像的角点检测, 识别这些角点对自动识别和理解流程图结构至关重要. 因此, 在获得原始流程图像之后, 首先要进行图文分割, 提取原始流程图像中的结构图层.

为了减少图像本身质量问题以及图像中文本对结构图像角点检测的影响, 在开始检测角点之前, 首先对流程图像进行二值化和降噪处理. 其次, 采用连通域标记算法^[17], 计算并删除面积小于指定阈值的连通域以去掉文字, 实现图文分割, 得到流程图结构图像; 最后, 为减少边线粗细对角点检测的影响, 对提取的流程图结构图像进行单像素化^[18]. 图 1 展示了在真实流程图中注入文图粘连以及断边情况后的流程图结构提取效果. 显然, 文图粘连影响结构元素的整体轮廓, 无法基于轮廓正确识别结构元素形状. 但如图中圆圈标记部分所示, 能够组成菱形和矩形的角点位置和类型则未受影响, 结构元素的角点组合基本完整保留下来, 达到了结构提取的目的.

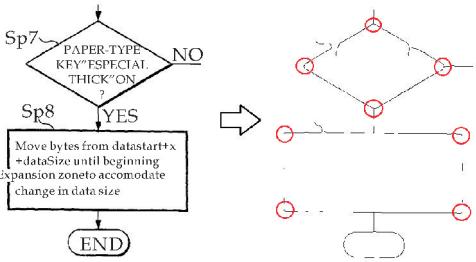


图 1 流程图结构提取

2.2 基于 CSS 的直线型结构元素角点检测

CSS 算法将不同尺度下图像边缘轮廓曲线的局部曲率极大值点作为候选角点, 然后在多个尺度

下跟踪定位角点. 对于一条平面曲线 l , 不同尺度 σ 下的曲率.

$$K(t, \sigma) = \frac{\dot{X}(t, \sigma)\ddot{Y}(t, \sigma) - \ddot{X}(t, \sigma)\dot{Y}(t, \sigma)}{[\dot{X}(t, \sigma)^2 + \dot{Y}(t, \sigma)^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

式(1)中: t 是弧长参数, σ 是尺度参数, $\dot{X}(t, \sigma)$ 、 $\dot{Y}(t, \sigma)$ 、 $\ddot{X}(t, \sigma)$ 、 $\ddot{Y}(t, \sigma)$ 分别为曲线 l 上一点的坐标 $x(t)$ 和 $y(t)$ 与一维高斯核函数的一阶导数和二阶导数的卷积. CSS 技术可在多尺度条件下有效恢复平面曲线的几何特征^[19], 角点检测准确度高.

采用 CSS 算法在同一尺度不同曲率下对流程图像结构元素进行角点检测的效果显示, 直线型结构元素上的角点检测全面准确, 而曲线型结构元素上的角点随曲率变化出现定位不准及漏检情况. 为了采用 CSS 算法获得直线型结构元素上的准确角点, 本文将曲线型结构元素上的角点视为圆角点并同虚假角点一起过滤掉. 下面分别介绍圆角点及虚假角点的判定方法.

$$R_c = \begin{cases} 1, & K(u) \leq T(u) \\ 0, & \text{other} \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中: u 为候选角点的位置参数, $K(u)$ 是候选角点的曲率, $T(u)$ 为与角点支持域自适应的动态局部阈值, 与候选角点 u 处的局部平均曲率成正比. 当 $R_c = 1$ 时表示角点为圆角点, 给予滤除.

$$C_c \text{ is } \begin{cases} \text{true corner, } \angle C_c \leq \theta_{obuse} \\ \text{false corner, } \angle C_c > \theta_{obuse} \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: C_c 为需要判定的候选角点, $\angle C_c$ 为角点 C_c 的角, θ_{obuse} 为真正角点的最大钝角值, 实验中设 $\theta_{obuse} = 162^\circ$, 当 $C_c > \theta_{obuse}$ 时, C_c 为虚假角点.

2.3 基于 Harris 的曲线型结构元素角点检测

Harris 算法通过判断角点的响应函数值来确定角点存在与否, 对于纹理丰富的曲线边缘可以提取出大量有用的角点. 本文采用 Harris 算法针对曲线型结构元素进行角点检测.

流程图中曲线型结构元素基本位于整体结构中周边位置, 对已经识别的角点进行边界搜索并覆盖掉边界包围的区域得到流程图中未识别的结构元素, 然后采用 Harris 角点检测算法对 CSS 角点检测方法未识别的曲线型结构元素再进行检测.

在检测过程中, 曲线上容易产生角点聚簇现象. 针对此问题, 本文采用距离筛选方法, 计算所有点之间的欧式距离. 当两个候选角点间的距离小于指定阈值时, 可删掉其中之一以减少冗余.

3 角点分类

3.1 角点特征提取

角点邻域蕴含丰富的结构信息, 是对角点进行分类的依据. 首先, 以检测到的每个角点为中心截取一定大小像素的角点邻域图像; 其中经过实验验证, 当以角点为中心点向四边扩展 20 像素得到 41×41 像素的角点领域图像能更好的体现出角点的特征区别; 其次, 参照汉字识别中的特征提取方法, 提取角点邻域图像的网格特征和外围特征^[20].

网格特征是指将二值化后的图像等分为 $n \times n$ 个网格后, 每个网格内目标像素所占比例. 虽然网格特征能较好地反映图像内部区域特征信息, 但仍存在网格特征相似但不同类型的角点. 即采用单一网格特征不能充分体现角点间的差异.

外围特征是指将图像从四边分别向对边进行扫描, 每一边分为 m 个区域, 计算每个区域碰到指定目标的面积占整个面积的比值. 外围特征主要反应了角点的轮廓特征, 为了加强角点细节特征的描述, 分别计算一次外围特征与二次外围特征. 一次外围特征是计算从开始扫描到第一次碰到目标的面积占整个面积的比值; 二次外围特征是计算第一次穿过目标边与第二次再次碰到目标边之间的面积占整个面积的比值.

网格与外围特征结合可以较好地描述角点邻域所蕴含的结构信息. 具体来讲, 将角点 $n \times n$ 等分, 计算 n^2 维网格特征, 然后再从 4 个方向计算每个 m 区域的一次和二次外围特征, 构成 $2 \times 4 \times m$ 维特征向量, 最终从角点邻域提取得到一个 $n^2 + 8 \times m$ 维的特征向量. 本文根据实验效果决定 n 和 m 的实际取值.

3.2 基于角点的 SVM 分类

流程图像角点分类属于多类分类问题, 可采用支持向量机(Support Vector Machine, SVM)予以实现. SVM 本身是一个二值分类器, 可以通过组合多个二分类器来实现多分类器的构造, 主要方法有 one-against-one(1-a-1), one-against-rest(1-a-r), 决策树 SVM(DTSVM)等方法^[21], 本文采用 1-a-1 方法构建多类分类器. SVM 的基本思想是通过核函数将低维不可分数据映射到高维特征空间来解决非线性可分问题. 其本质是求解核函数和二次规划问题.

SVM 是一种监督学习方法, 在提取角点样本特征后, 应将角点样本分类标注, 作为 SVM 分类器的训练样本集. 本文采用径向基核函数(Radial Basis Function, RBF)作为 SVM 分类的核函数.

RBF 核函数具有较宽的收敛范围,是较理想的分类依据函数,可以将一个样本映射到一个更高维的空间.利用 MATLAB 中的 LIBSVM 工具箱来实现 SVM 多分类,其中在目标函数里引入惩罚因子 c 对其进行惩罚,体现重视离群点带来损失的程度.通过参数调优设置惩罚因子 c ,使得数据在多维特征空间中的线性可分度最大.

3.3 交叉验证

使用 RBF 核时需要两个参数: (c, g) , 惩罚系数 c 是对误差的宽容度,值越高,说明误差越小; g 是选择径向基函数作为核函数后该函数自带的一个参数,决定了数据映射到新的特征空间后的分布.由于预先并不知道哪一对和是最佳的,因此必须要进行参数搜索,目标是确定一对好的 (c, g) , 使分类器能够正确地预测未知数据.因此,常见的方法是把训练数据分成两部分,一部分作为未知数据,在这批数据上的预测精度很大程度上反映了对未知数据的分类性能.对这一过程的改进,即交叉验证.本文用的是 K-折交叉验证(K-fold Cross-Validation, K-CV).将原始数据均分成 K 组,将每个子集数据分别做一次验证集,其余的 K-1 组子集数据作为训练集,这样会得到 K 个模型,用这 K 个模型最终验证集的分类准确率的平均数作为此 K-CV 下分类器的性能指标.

4 结果与分析

本文关注流程图像的角点检测和分类,与针对一般图像^[10-12]、血管图像^[13]的角点检测方法在角点模型、检测方法上存在较大差异,无法直接对比.因此,本节仅介绍针对本文方法的实验验证与总结分析,包括实验数据、实验方式、实验环境以及实验结果分析等.

实验数据来源于 CLEP-IP 2012^[22],其公开的数据集包括从真正的文献中获取的 150 张流程图,所有图像都是二值形式并且仅包含单一的流程图.实验中选取其中 50 张流程图,结合从网络上爬取的 50 张流程图共 100 张作为实验对象.实验平台为 MATLAB R2014a, Intel(R) Core(TM) i3 处理器, 4 GB 内存, Windows 7 操作系统.

4.1 角点检测实验分析

将流程图预处理后根据连通域面积实现文图分割提取流程结构图像,针对其中直线型和曲线型结构元素采用 CSS 和 Harris 结合的角点检测方法,实验效果如图 2 所示.

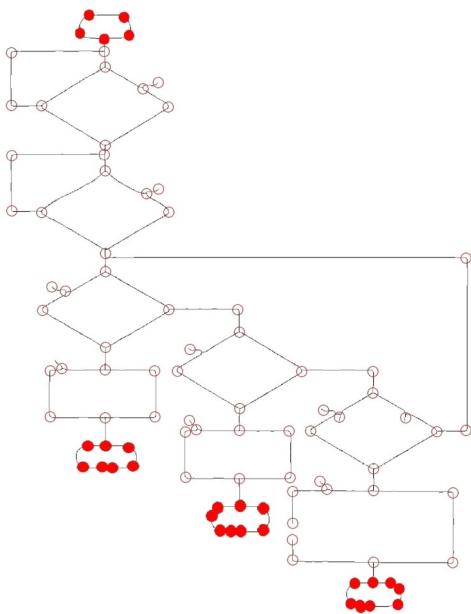


图 2 角点检测实验结果

CSS 角点检测方法对流程图中直线型元素可以达到理想的角点检测效果(空心角点), Harris 角点检测方法针对曲线型结构元素检测时出现冗余,经过筛选可减少冗余角点并保留 E 图元的绝大部分角点结构信息(实心角点).

得到候选角点后获取角点邻域图像,然后对其进行分类标注.在实际检测到的流程图像角点中,除表 1 中总结的构成结构元素的重要角点以外,还有来自预处理后保留的箭头上的角点、直线上噪点产生的角点、斜线上误检的角点以及曲线上冗余的角点.如图 3 所示,前三行为实验中出现的表 1 中总结的角点,后两行为实验中出现的其他类型角点.按照角点类型命名中第一个参数分为 A、D、Db、Eb、E(包括 El 与 Er)、L、R、Rb 8 类.

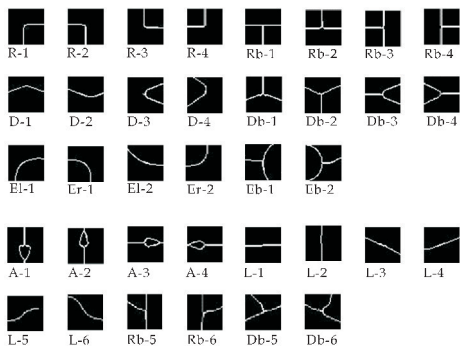


图 3 实验中出现的流程图像角点

4.2 角点分类实验分析

对角点进行特征提取,实验中采用不同维数特征进行结果对比.由表 2 所示, m 为计算外围特征时每边划分的区域数, n 为角点等分网格化参数,

特征向量维数为 $n^2 + 8 \times m$. 实验中截取的 2 000 张角点图像作为训练集 *TrainData*, 650 做测试集为 *TestData*. 提取不同维数的特征采用 LIBSVM 进行角点的多分类并统计实验结果如表 2 所示. 实验表明, 随着特征维数提高, 训练集的角度识别率不断提高, 而过拟合使得测试集角点识别率下降. 因此, 实验采用 m 和 n 取 8 时角点分类结果. 首先将角点图像 8×8 等分, 计算网格特征构成 64 维特征值, 再将图像 4×4 等分, 分别从 4 个方向扫描得到外围特征构成 64 维特征值, 最后每一个角点可以用 128 维特征值表示.

表 2 不同特征维数的角点识别率

| m | n | 总维数 | <i>TrainData</i> /% | <i>TestData</i> /% |
|-----|-----|-----|---------------------|--------------------|
| 4 | 4 | 48 | 91.9 | 86.7 |
| 8 | 4 | 80 | 93.1 | 87.6 |
| 8 | 8 | 128 | 97.6 | 90.8 |
| 8 | 10 | 164 | 98.1 | 89.8 |
| 10 | 20 | 480 | 99.4 | 86.7 |

对于 SVM 参数的优化, 本实验选择网络搜索优化方式, 利用 LIBSVM 中 `grid.py` 参数工具, 可以自动进行参数寻优, 最终得到最佳参数 $c=3.031\ 25, g=9.007\ 812\ 5$.

利用参数工具得到的 c, g 值在 SVM 中建模, 对角点类型进行预测. 将实验数据集均分为 5 组, 每组角点 520 张. 在分类过程中, 根据角点本身类型(真/假)以及检测结果(真/假), 可能出现以下几种情况: 本身是真, 检测结果也为真(TP); 本身是真, 检测结果为假(FN); 本身是假, 检测结果为真(FP). 计算角点检测查准率(P)和查全率(R)来分析检测结果:

查准率(P): 检测到的真角点数占实际真角点数的百分比, 即

$$P = \frac{TP}{TP + FP} \times 100\%$$

(4)

式(4)中: TP 是检测结果为真且本身为真的角点个数; FP 为检测结果为真但本身为假的(被误检)的角点数.

查全率(R): 检测到的真角点数占应该被检测到角点数的百分比, 即

$$R = \frac{TP}{TP + FN} \times 100\%$$

(5)

式(5)中: FN 为本身为真而检测结果为假的角点数.

实验对 5 组角点数据集采用交叉验证方式, 角点检测结果如表 3 所示. 根据每一组训练集来进行测试集角点类型的检测, 并计算查全率和查准率以及每一角点类型的平均值. 从实验结果总结分析, 对测试集角点分类结果较理想, 对 5 组中 8 类角点的实验结果求均值得到查准率为 89.1%, 查全率为 91.6%. 其中曲线型结构元素角点(E, Eb)相对于直线型结构元素角点的识别率低, 直线型结构元素中 Rb 以及角点特征相对复杂的 A 角点查准率也相对较低. 查全率和查准率低的原因有三个: 一是曲线形结构元素的角点检测受限于目前角点检测技术, 角点检测定位不精确并出现冗余问题; 二是 E 图元本身尺度问题使得曲线局部角点特征有曲度差异, 例如经过预处理后得到的曲率较大的 E1-1 角点与 R-1 角点会容易误检测; 三是在实际流程图中存在角度不同以及形式多样问题, 细分种类较多, 样本差距越大 SVM 对数据拟合程度不够, 分类性能也就变差.

表 3 各组角点分类结果

| 角点类型 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 平均值 | | 第 1 组 <i>Top3R</i> /% |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| | <i>P</i> /% | <i>R</i> /% | <i>P</i> /% | <i>R</i> /% | <i>P</i> /% | <i>R</i> /% | <i>P</i> /% | <i>R</i> /% | <i>P</i> /% | <i>R</i> /% | <i>P</i> /% | <i>R</i> /% | |
| R | 95.8 | 91.9 | 96.2 | 93.3 | 98.4 | 91.3 | 98.2 | 92.1 | 97.9 | 91.3 | 97.3 | 91.9 | 100 |
| Rb | 90.6 | 95.3 | 87.6 | 96.0 | 86.6 | 92.6 | 87.8 | 89.5 | 95.8 | 90.5 | 89.7 | 92.4 | 94.3 |
| L | 92.5 | 96.5 | 93.5 | 90.3 | 95.5 | 92.9 | 92.3 | 95.8 | 95.4 | 93.1 | 93.8 | 93.6 | 97.8 |
| E | 88.3 | 90.7 | 85.3 | 91.7 | 89.7 | 93.5 | 81.2 | 91.6 | 81.2 | 91.6 | 85.1 | 91.8 | 89.9 |
| Eb | 81.3 | 93.7 | 90.7 | 94.2 | 89.9 | 88.6 | 86.9 | 80.4 | 87.6 | 94.9 | 87.3 | 91.1 | 87.5 |
| D | 91.2 | 83.6 | 86.2 | 92.5 | 81.2 | 87.7 | 76.2 | 85.1 | 94.2 | 92.8 | 85.8 | 89.1 | 96.7 |
| Db | 98.3 | 89.2 | 91.3 | 89.1 | 79.3 | 93.2 | 80.1 | 93.8 | 92.7 | 95.8 | 88.3 | 92.8 | 98.3 |
| A | 84.7 | 91.4 | 88.9 | 92.4 | 89.6 | 91.5 | 91.7 | 90.0 | 69.6 | 93.2 | 84.9 | 91.9 | 95.3 |
| 平均 | 90.3 | 91.5 | 90.0 | 92.4 | 88.8 | 91.4 | 86.8 | 89.9 | 89.3 | 92.9 | 89.1 | 91.6 | — |

为了降低角点误分类对后续流程图结构识别和理解的影响, 对 LIBSVM 中预估函数返回的每个角点不同类型的分类概率做统计, 将较高分值的前几位所对应的类型依次作为预测值的候选类型,

以此提高角点类型预测准确率. 表 3 中统计第一组角点数据集的前三位候选类型(*Top3R*)查全率. 结果表明, 三候选角点类型中对各类角点类型预测准确率有明显提高.

5 结论

提出了一种针对流程图像的角点检测与分类方法,从角点特征分析流程图像并定义流程图像角点分类模型,采用角点邻域的网格特征和外为特征训练SVM分类器实现角点分类.针对公开数据集图像的试验表明采用CSS与Harris结合的方法可以全面准确地检测流程图角点,并达到较好的角点分类结果.本文的研究成果为进一步开展基于角点的流程图识别研究工作奠定基础.

参考文献

- [1] Bhatti N, Hanbury A. Image search in patents: A review [J]. International Journal on Document Analysis and Recognition (IJ DAR), 2013, 16(4): 309-329.
- [2] Rusiñol M, Heras L P D L, Terrades O R. Flowchart recognition for non-textual information retrieval in patent search[J]. Information Retrieval, 2014, 17(5-6): 545-562.
- [3] Adams S. Electronic non-text material in patent applications-some questions for patent offices, applicants and searchers[J]. World Patent Information, 2005, 27(2): 99-103.
- [4] Rusiñol M, Heras L P D L, Mas J, et al. CVC-UAB's participation in the flowchart recognition task of CLEF-IP 2012[C]//CLEF 2012 Evaluation Labs and Workshop. Roma, Italy; Online Working Notes, 2012: 103-114.
- [5] Thean A, Deltorn J M, Lopez P, et al. Textual summarisation of flowcharts in patent drawings for CLEF-IP 2012[J]. Aorn Journal, 2012, 32(2): 1-21.
- [6] Escalera S, Forn, Alicia S, et al. Blurred shape model for binary and grey-level symbol recognition[J]. Pattern Recognition Letters, 2009, 30(15): 1 424-1 433.
- [7] Roland M, René S, András H, et al. Visual structure analysis of flow charts in patent images[C]//CLEF2012 Evaluation Labs and Workshop. Roma, Italy; Online Working Notes, 2012: 115-133.
- [8] Sas J, Markowska Kaczmar U. Logical structure recognition of diagram images[C]//2015 Federated Conference on Computer Science and Information Systems. Łódź, Poland; FedCSIS, 2015: 215-224.
- [9] 章为川, 孔祥楠, 宋文. 图像的角点检测研究综述[J]. 电子学报, 2015, 43(11): 2 315-2 321.
- [10] Ryu J B, Park H H, Park J. Corner classification using harris algorithm[J]. Electronic Letter, 2011, 47(9): 536-538.
- [11] Shui L, Zhang W C. Corner detection and classification using anisotropic directional derivative representations [J]. IEEE Transaction on Image Processing, 2013, 22(8): 3 204-3 218.
- [12] 曾接贤, 黄华川, 张桂梅. 基于有向面积的角点分类算法[J]. 中国图象图形学报, 2008, 13(6): 1 159-1 165.
- [13] 赵晓芳, 林土胜. 视网膜血管图像特征点自动提取和分类[J]. 计算机工程与应用, 2011, 47(8): 14-17.
- [14] Zhang C P, Wei X G. Rectangle detection based on Harris corner[J]. Optics & Precision Engineering, 2014, 152(3): 3 479-3 491.
- [15] Zhang X, Lei M, Yang D, et al. Multi-scale curvature product for robust image corner detection in curvature scale space[J]. Pattern Recognition Letters, 2007, 28(5): 545-554.
- [16] 韩建峰, 宋丽丽. 改进的字符图像细化算法[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2013, 25(1): 62-66.
- [17] He L, Ren X, Gao Q, et al. The connected-component labeling problem: A review of state-of-the-art algorithms [J]. Pattern Recognition, 2017, 70: 25-43.
- [18] 王家隆, 郭成安. 一种改进的图像模板细化算法[J]. 中国图象图形学报, 2004, 9(3): 297-301.
- [19] Awrangjeb M, Lu G. An improved curvature scale-space corner detector and a robust corner matching approach for transformed image identification[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2008, 17(12): 2 425-2 441.
- [20] 刚亚州, 黄元元, 戴群. 一种快速名片字符识别算法[J]. 计算机应用研究, 2014, 31(9): 2 859-2 863.
- [21] 王道明, 鲁昌华, 蒋薇薇, 等. 基于粒子群算法的决策树SVM多分类方法研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2015, 29(4): 611-615.
- [22] Piroi F, Lupu M, Hanbury A, et al. CLEF-IP 2011: Retrieval in the intellectual property domain, September 2011[DB/OL]. <http://www.ifs.tuwien.ac.at/~clef-ip/download/2012/index.shtml>, 2012-09-04.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0154-06

基于 Hadoop 个性化推荐算法设计与实现

刘 斌, 李 帆, 姚 斌

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了提升个性化推荐系统的大数据处理能力,选择基于用户聚类协同过滤的个性化推荐算法,并在 Hadoop 平台下实现算法的分布式并行化. 离线状态下对用户物品矩阵降维,对用户进行聚类得到类别信息列表,对用户在类簇内进行推荐,并在相似度计算内引入物品贡献权重,最后对算法实现并行化得到推荐结果,实现基于用户聚类的分布式协同过滤推荐算法. 最后对推荐结果进行测试分析,证明分布式个性化推荐有更好的推荐准确性和实时性.

关键词:Hadoop; 协同过滤; 聚类; 相似度; 并行化

中图分类号:TP391.3 **文献标志码:**A

Design and implementation of recommendation algorithm based on Hadoop

LIU Bin, LI Fan, YAO Bin

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

Abstract:In order to improve the processing capacity of personalized recommendation system in big data,the personalized recommendation algorithm based on user collaborative filtering and parallelization is implemented. The rating matrix dimension is reduced in offline mode, users are clustered in the different clusters and recommended within the clusters,and items contribution weight is introduced in similarity calculation to get similarity matrix. Then the experiment is done to show that the precision and real time of the recommendation are improved.

Key words:Hadoop; collaborative filtering; cluster; similarity; parallelization

0 引言

随着“互联网”的发展和电子商务网站的兴起,在给人们带来便利和丰富信息的同时,信息过载的问题^[1]也日益凸显,在这样的环境下个性化推荐^[2]技术应运而生. 传统推荐系统扩展性差且计算耗费大量时间,面对海量数据表现差强人意. 大数据分析平台^[3]的出现,为个性化系统的改进提供了新的方向,其中 Hadoop^[4]平台的分布式文件系统

* 收稿日期:2017-09-13
基金项目:国家自然科学基金项目(61603234)
作者简介:刘 斌(1972—),男,陕西西安人,副教授,研究方向:人工智能、数据挖掘

HDFS 提供了海量数据的存储能力, MapReduce 并行计算框架通过对数据并行化处理, 有效提高算法性能和系统执行效率, 提升了系统海量数据下的计算能力。目前也有针对特定推荐算法的 Hadoop 并行化研究, 如李改等^[5]提出了基于 ALS 的协同过滤算法的并行方法, 王毅^[6]提出了基于 Hadoop 的 Slope One 及其改进算法实现, 但都没有避免全局扫描带来的高额开销。

推荐系统的响应速度是影响用户体验的关键指标, 而传统个性化推荐系统在存在数据处理规模限制和推荐实时性低下的问题, 扩展性不强, 将其直接部署在分布式平台上且不能发挥大数据平台的优势, 同时大量数据的分散存储造成计算时占用过多集群宝贵的带宽资源, 影响推荐实时性。针对以上问题, 选择基于聚类和 MapReduce 并行化算法提高数据分析能力和可扩展性, 并在其中引入奇异值分解降低数据稀疏性对算法效果的影响。

1 分布式个性化推荐算法设计

个性化推荐算法是推荐系统的核心, 其算法多种多样, 选择不同的算法对推荐的质量和实时性有不同的影响。根据用户评分数据的形式, 选择基于用户协同过滤^[7]个性化推荐算法进行了 Hadoop 分布式算法的设计。

(1) 收集用户物品评分矩阵。设共有 m 个用户和 n 个物品, 用户对物品的评分可以表示为矩阵形式 $H \in \mathbb{R}_{m \times n}$ 。

$$H = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1(n-1)} & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2(n-1)} & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ r_{(n-1)1} & r_{(n-1)2} & \cdots & r_{(n-1)(n-1)} & r_{(n-1)n} \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{(n-1)n} & r_{nn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式(1)中: r_{ij} 表示第 i 个用户对第 j 个物品的评分。

(2) 选择进行相似度计算的用户。为了提升推荐算法的扩展性, 采取将用户进行聚类^[8]并类簇内进行推荐, 同时将不同类簇的用户存储到同一机架方便本地计算, 减少带宽消耗。但随着物品和用户数量的增多, 用户物品评分矩阵存在很强的稀疏性, 对用户进行聚类的效果往往较差^[9]。为了改善聚类效果, 采取奇异值分解^[10] (Singular Value Decomposition, SVD) 对用户物品评分矩阵降维。

(3) 目标用户与所其属类簇内用户的相似度计

算^[11], 选择最近邻居。本文以余弦相似度为基础设计相似度计算。余弦相似度计算如下:

$$\|\vec{i}\|, \|\vec{j}\| \quad \text{sim}(\vec{i}, \vec{j}) = \cos(\vec{i}, \vec{j}) = \frac{\vec{i} \cdot \vec{j}}{\|\vec{i}\| * \|\vec{j}\|} \quad (2)$$

式(2)中: \vec{i}, \vec{j} 是用户 i 和 j 的评分矢量, 分别为两向量的模。

余弦相似度将用户评分视为空间中的矢量, 通过计算两矢量之间的夹角进行度量, 夹角越大, 说明两用户兴趣方向越相近, 相似性越高。

考虑到相似度计算时不同物品对结果的贡献度不同, 例如潮流商品, 购买的人很多, 且一般都是追赶流行度, 很少表达自己的兴趣, 同时在冷门的物品方面用户购买时往往有很强的目的性, 其推荐效果一般, 这类物品对相似度计算造成影响, 使推荐的长尾挖掘能力降低, 因此基于余弦相似度引入物品贡献权重进行相似度计算。记所有物品购买次数集合为 $c = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$, 设计物品 i 的贡献度权重:

$$\text{weightcon} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} * \text{stdc}} * \exp\left(-\frac{(c_i - \text{meanc})^2}{2 * \text{stdc}^2}\right) \quad (3)$$

式(3)中: n 为物品总数, $\text{meanc}, \text{stdc}$ 为集合 C 的均值和标准差。

从式(3)上看减弱了物品购买人次两端的权重, 突出了均值附近物品的影响。设计相似度计算方法为:

$$\text{sim}N(i, j) = \frac{\sum_{u \in T_{i,j}} x_{i,u} x_{j,u} \text{weightcon}_u}{\sqrt{\sum_{u \in T_{i,j}} x_{i,u}^2} \sqrt{\sum_{u \in T_{i,j}} x_{j,u}^2}} \quad (4)$$

式(4)中: i, j 为用户, $T_{i,j}$ 为两用户共同购买的物品集合, $x_{i,u}$ 为用户 i 对物品 u 的评分。选择与目标用户相似度最高的前 M 个用户作为其近邻。

(4) 推荐物品。得出目标用户近邻后, 计算目标用户对近邻观看但自己没有观看的物品的评分, 评分预测公式为:

$$\text{pred}(i, p) = r_a + \frac{\sum_{j \in k} \text{sim}(i, j) * (r_{i,p} - r_j)}{\sum_{j \in k} \text{sim}(i, j)} \quad (5)$$

式(5)中: i 为目标用户, p 为待评分物品, K 为最近邻集合, r_i, r_j 分别为目标用户 i 和近邻 j 的平均打分。最终选择评分最高的前 N 个物品对目标用户进行推荐。

对比现有协同过滤算法, 对本文算法在以下两

点进行提升:

(1)推荐实时性. 现有协同过滤算法对目标用户或者物品寻找相似用户或物品,计算相似度时需要遍历整个用户物品矩阵,在大数据的背景下,计算开销巨大;同时用户物品矩阵分布式存储于 HDFS 当中,完全遍历同样会造成过多 I/O 开销,降低推荐的实时性.

本文算法首先通过对用户进行聚类打上类别标签,对目标用户在所属类内进行推荐,避免了全局遍历计算,减少了计算的时间和空间消耗;在 HDFS 存储时进行了类别的分离存储,将同一类别用户信息存储于同一服务器或机架上,有效减少了节点间通信造成的 I/O 消耗.

(2)推荐准确性. 由于数据的稀疏性,相似度计算不够准确,如两个用户有过行为的物品较少,但重叠的物品数目占比高,即使两用户评分有差距,根据相似度计算公式,也会造成两者相似度计算结果较高. 本文算法通过 SVD 进行了特征的筛选,在此基础上对用户聚类,类别内用户关联性更强,通过在类簇内推荐,精度更高,并添加物品贡献权重,增强了推荐的长尾挖掘的能力,提升推荐的覆盖率.

2 基于 Hadoop 个性化推荐算法实现

2.1 平台配置及工作流程

选择 4 台服务器搭建 Hadoop 平台,包括一个 Master 节点和 3 个 Slave 节点. 节点配置为:8 G 内存,500 G 硬盘,操作系统为 Ubuntu14. 04, JDK 版本 1. 7. 0, Hadoop 版本为 2. 6. 5. 集群工作流程如图 1 所示.

2.2 数据降维

Deerwester 等^[12]提出了奇异值分解用于发现文档中的潜在因子,该方法被 Koren 等^[13]用于 Netflix 推荐比赛中.

SVD 可以通过矩阵分解来逼近矩阵并从中提取重要特征,保留 80%~90% 的能量可以得到重要特征并去掉噪声,同时得到低维度的数据,因此将其用于用户物品矩阵,可以实现降维以增强用户聚类效果.

通过 SVD 分解可以提取用户喜好特征,评分矩阵分解为以下形式:

$$H_{m \times n} = U_{m \times n} \sum_{m \times n} I_{m \times n}^T \quad (6)$$

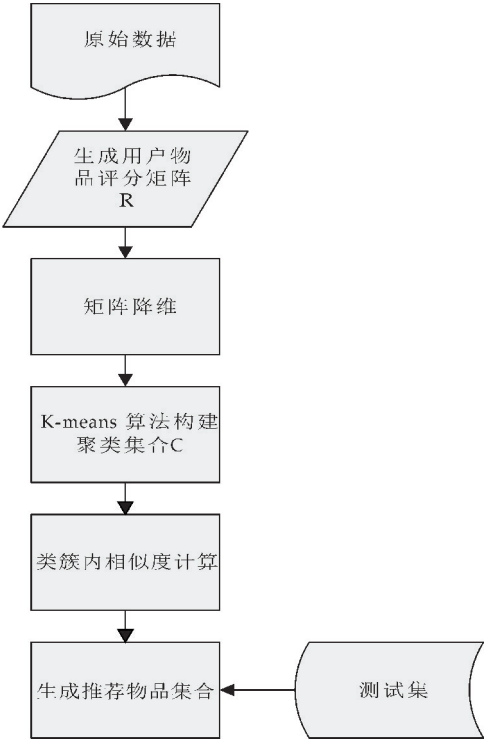


图 1 基于 Hadoop 平台推荐算法流程

式(6)中: $H_{m \times n}$ 为户物品评分矩阵, m 代表用户个数, n 代表商品个数, Σ 为 $m \times n$ 的对角奇异值矩阵. 奇异值大小表示其重要程度,奇异值越大则影响度越大. U 是一个 $m \times m$ 正交矩阵,每行表示一用户对于奇异值的权重向量. 通过对角线奇异值从大到小排列,通过设置占总奇异值能量的阈值,选取前 K 个奇异值实现对原矩阵进行降维:

$$H'_{m \times k} = U_{m \times k} * \sum_{k \times k}^{-1} \quad (7)$$

通过式(7)将用户物品评分矩阵映射为反映用户特征关系矩阵. 其中 $H'_{m \times k}$ 为构造的用户特征矩阵, k 为保留的奇异值个数, k 满足:

$$\frac{\sum_i^k \sigma_i^2}{\sum_j^n \sigma_j^2} \geqslant percentage \quad (8)$$

式(8)中: σ_i 为奇异值, k 为选择奇异值个数, $percentage$ 为保留的特征值能量比例.

SVD 不适于分解用于分布式进行计算,需要传输所有数据到一个节点中进行计算,但聚类中心是定期更新,因此 SVD 进行的定期离线计算.

2.3 通过并行化 K-means 对用户聚类

K-mean 聚类算法时间复杂度随数据量呈线性关系,因此适于针对海量数据的聚类分析,基于降维后的用户特征矩阵设计了对于用户的基于 MapReduce 的 K-means 聚类^[14]方法,流程如图 2 所示.

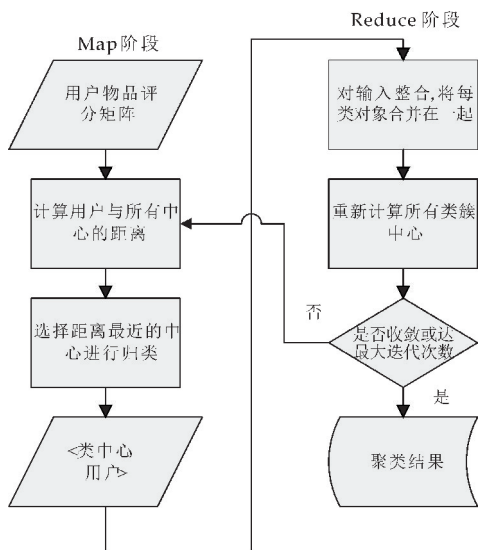


图 2 聚类算法 MapReduce 并行化流程图

首先随机选择 k 个用户生成全局的 k 个类中心的列表,备份到各个计算节点用于 MapReduce 任务计算。

在 Mapper 阶段:输入降维后用户物品评分矩阵,输出以类中心为 Key,属于此类的用户为 Value 的键值对。依次计算用户与类中心的距离,选择距离最近的类中心对用户进行归类:

$$c^i = \arg \min_j \|x^i - u_j\|^2 \quad (9)$$

式(9)中: x_i 为用户特征向量, u_j 为聚类中心, c_i 即为 x_i 所属类别。

在 Reducer 阶段:输入<类中心,用户>键值对,输出以类中心为 Key,所属此类的用户列表为 Value 的聚类结果。将输入的<类中心,用户>键值对整合为<类中心,用户列表>,重新计算类簇中心:

$$u_i = \frac{\sum_i^m 1\{c^i = j\} x_i}{\sum_i^m 1\{c^i = j\}} \quad (10)$$

式(10)中: m 为用户个数, j 为聚类类别, x_i 为用户特征向量, u_j 为类簇中心,即计算该类中所有用户平均值作为新的类簇中心。

设置算法收敛条件目标函数为最小化用户到所属类簇中心距离的平方和:

$$\min \sum_{i=1}^k \sum_{x \in u} dist(u_i, x)^2 \quad (11)$$

式(11)中: k 为选择聚类的个数, x 为用户特征向量, u_i 为类簇中心, $dist(u_i, x)$ 为欧氏距离,如果算法收敛或达到最大迭代次数,输出聚类结果,否则返回 Map 阶段进行迭代。

每次聚类时间复杂度为 $O(m/n)$, m 为用户数

量, n 为节点个数,时间复杂度与计算节点数量呈反比例关系。

2.4 计算用户相似度并进行物品推荐

基于用户的协同过滤算法分为两步:首先计算目标用户与所属类簇内用户的相似度,选出相似度最高的 M 个邻居;对于邻居购买但目标用户没有购买的物品预测评分,选择评分最高的 N 个物品进行推荐。其具体的 MapReduce 实现流程如图 3 所示。

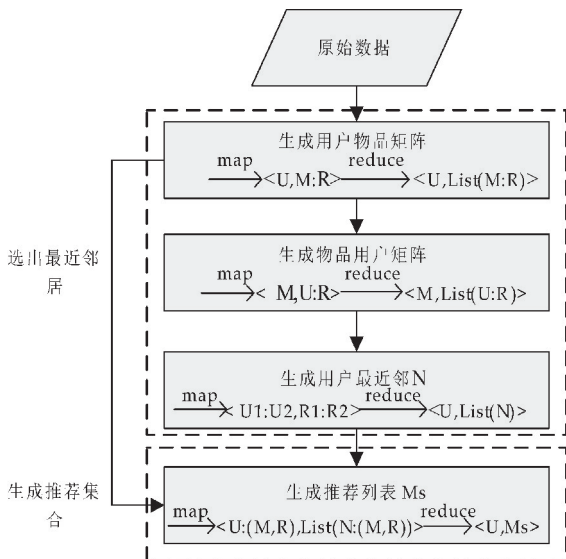


图 3 协同过滤算法 MapReduce 并行化流程图

(1)输入:用户评分信息;输出:用户物品评分矩阵。

在 Map 阶段读入数据,取出用户(U)、物品(M)、评分(R),输出< $U, (M:R)$ >键值对。在 Reduce 阶段,完成用户信息的收集,输出< $U, List(M, R)$ >,获得用户物品评分矩阵。

(2)输入:用户物品评分矩阵;输出:物品用户评分矩阵。

在 Map 阶段读取用户物品矩阵,将数据拆分,输出< $M, (U, R)$ >键值对。在 Reduce 阶段,将输入数据进行组合,输出< $M, List(U:R)$ >,获得物品用户评分矩阵。

(3)输入:物品用户评分矩阵,用户聚类信息;输出:用户最近邻居。

在 Map 阶段读取物品用户评分矩阵和用户聚类信息,设用户集合为 U_s ,用户类别集合为 $c = (c_0, c_1, \dots, c_k)$,其中 k 为用户类别总数,对于 $U_1, U_2 \in U_s$,如果 $U_1 \in c_i \& U_2 \in c_i$,即 U_1, U_2 为同一类,则输出< $(U_1:U_2), (U_1_R:U_2_R)$ >的键值对,其中 Value 为用户对物品评分。在 Reduce 阶段,对用

户对 U_1, U_2 根据式(4)进行相似度计算,得出相似度 sim_{U_1, U_2} ,根据相似度对每个用户选取相似度最高的 K 个邻居 $\text{List}(N)$,其中 N 为邻居,输出 $\langle U, \text{List}(N) \rangle$ 键值对。

(4)输入:用户最近邻集合,用户物品评分矩阵;输出:用户推荐物品集合。

在 Map 阶段读取最近邻集合和用户物品评分矩阵,对最邻近集合进行拆分,输出 $\langle U, (\text{sim}_{u,n}, N) \rangle$ 的键值对,对于用户物品评分矩阵,将其直接输入到 Reduce 阶段。在 Reduce 阶段,根据式(5)预测用户对近邻购买但自己没有购买的物品,最终选择评分最高的前 P 个物品对目标用户进行推荐。输出 $\langle U, Ms \rangle$,存储到 HDFS 当中。

3 实验测试与分析

3.1 实验数据说明

本文以对电影进行推荐为例,选取用户对电影的评分数据作为原始数据进行推荐,其中评价信息包括:用户标识,电影标识,用户对电影的评分。实验数据采用从 MovieLens 下载的大小分别为 100 KB、1 MB、10 MB 的数据集进行实验。各数据集详细信息如下:(1)100 KB:包括 943 个用户对 1 628 部电影的 100 000 条评分记录。(2)1 MB:包括 6 040 个用户对 3 900 部电影的 1 000 209 条评分记录。(3)10 MB:包括 71 567 个用户对 10 681 部电影的 10 000 054 条评分记录。评分范围为 1~5,每个用户至少对 20 部电影进行过评价。

3.2 评价指标

采用准确率、召回率和覆盖率^[15]作为实验的评价方式,比较本文设计算法与原有算法的推荐效果。准确率表示用户对系统推荐商品感兴趣的概率,召回率表示用户喜欢商品被推荐概率,覆盖率表示向用户推荐商品能覆盖全部商品的比例,表达推荐的新颖度。准确率、召回率和覆盖率度量如下:

$$\text{Precision} = \frac{\sum_{u \in U} |R(u) \cap T(u)|}{\sum_{u \in U} T(u)} \quad (12)$$

$$\text{Recall} = \frac{\sum_{u \in U} |R(u) \cap T(u)|}{\sum_{u \in U} R(u)} \quad (13)$$

$$\text{Coverage} = \frac{I_p}{I} \quad (14)$$

式(12)、(13)中: $R(u)$ 是通过训练集生成的推荐列表, $T(u)$ 是测试集上的行为列表。

式(14)中: I_p 表示推荐的物品集, I 为所有物品集。

对于单机与 Hadoop 分布式计算效率的对比评价,引入加速比 $S = T1/Tn$ 来验证集群在不同数量的节点下对于大小数据集的推荐实时性的提升。其中 $T1$ 表示算法在单机下的运行时间, Tn 表示在集群下的进行推荐所用的时间, S 越大,表明集群推荐实时性提升越明显。

3.3 实验结果与分析

3.3.1 推荐结果分析

以 100 KB 数据集作为实验数据,采用交叉检验的方式,随机选取 80% 数据作为训练数据,20% 作为测试数据。分别在推荐邻居个数为 5、10、20、40、60、80 的情况下对基于用户的协同过滤方法和本文设计分布式协同过滤算法进行对比。

首先对用户电影矩阵依据算法设计流程进行降维,为保证保留足够能量不失真并达到降维的目的,在使用 SVD 降维时一般保留 90% 奇异值能量就可以得到重要特征并去掉噪声,在此基础上对用户进行聚类,聚类集群个数为 8。最终对目标用户在所属类内进行相似度计算,并引入物品贡献度权重,生成推荐结果,与现有协同过滤算法具体比较结果如图 4 所示。

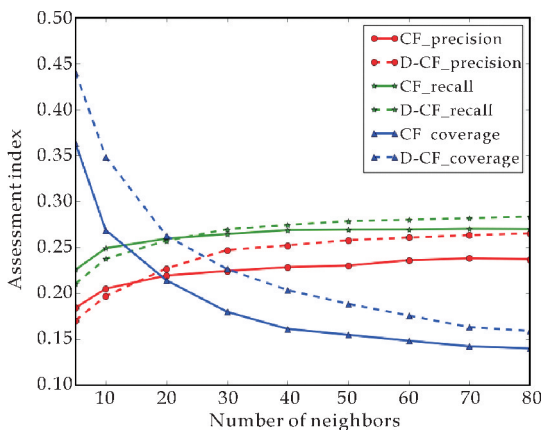


图 4 评价指标对比图

在图 4 中,CF 为现有基于用户的协同过滤方法,D-CF 为本文设计协同过滤方法。从图 4 可以看出,随着近邻用户个数的增加,准确率和召回率上升,到近邻个数为 40 的时候开始趋于平缓,此时 D-CF 准确率和召回率相比 CF 有所提高。覆盖率上,两算法都随着近邻用户个数的增加递减,但 D-CF 较 CF 数值上有较大的提升,实验表明 D-CF 在提升召回率和准确率的同时,通过引入物品贡献度权重较好的提高了推荐的覆盖率,增强了推荐效果。

和个性化推荐的长尾挖掘能力,提高了推荐的新颖度.

3.3.2 推荐性能分析

选取数据量大小分别为 100 K、1 MB、10 MB 的数据分别在不同数量节点的 Hadoop 集群下运行. 通过比较 S 得出不同规模的集群对算法执行效率的影响. 实验结果如图 5 所示.

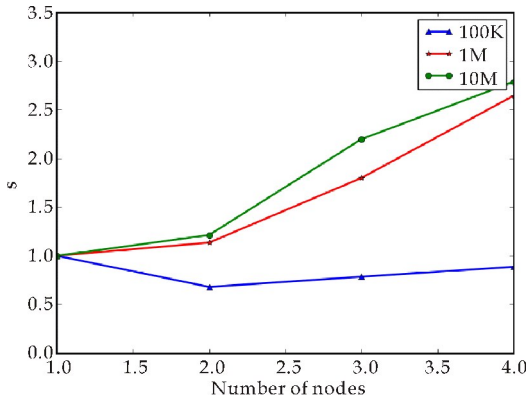


图 5 加速比对比图

从图 5 可以看出,在实验数据集为 100 K 时,在单机环境下执行效率更高,这是因为 MapReduce 过程的中间结果都会存储到 HDFS 之后再行读取,期间系统的 I/O 操作占用了部分时间,说明 Hadoop 集群在处理小型数据集的时候表现并不好,并且不适于数据的实时处理. 在另外两个较大数据集上,随着节点的增加,推荐算法的执行效率呈上升趋势,反映了基于 Hadoop 的个性化推荐算法提高了推荐的实时性和横向扩展性.

4 结论

为了提升个性化推荐系统的大数据处理能力,以电影评分为对象,选择了基于用户聚类的协同过滤算法,并在此基础上进行基于 Hadoop 个性化推荐的算法设计与实现. 对用户电影矩阵降维,改善对用户聚类效果;引入电影贡献权重,用于增强算法推荐的新颖度;通过对用户聚类缩小推荐范围并对数据分类存储,节省 Hadoop 集群的资源计算时间;最终对算法进行了基于 MapReduce 的并行化实现. 实验结果表明,本文分布式协同过滤算法提升了个性化推荐新颖度,同时增加了推荐算法的可扩展性和推荐系统的推荐实时性.

参考文献

[1] Listed N. Information overload[J]. Nature, 2009, 460 (7 255):139-143.

[2] Kantor P. B, Ricci F, Rokach L, et al. Recommender systems handbook[M]. USA: Springer, 2010: 1-35.

[3] 王 强, 李俊杰, 陈小军, 等. 大数据分析平台的建设与应用综述[J]. 集成技术, 2016, 5(2): 2-18.

[4] White T. Hadoop: The definitive guide[M]. 3rd. USA: O Reilly Media, 2012.

[5] 李 改, 潘 嵘, 李章凤, 等. 基于大数据集的协同过滤算法的并行化研究[J]. 计算机工程与设计, 2012, 33(6): 2 437-2 441.

[6] 王 毅. 基于 Hadoop 的 Slope One 及其改进算法实现[D]. 成都: 西南交通大学, 2011.

[7] 黄震华, 张佳雯, 田春岐, 等. 基于排序学习的推荐算法研究综述[J]. 软件学报, 2016, 27(3): 691-713.

[8] Truong K, Ishikawa F, Honiden S. Improving accuracy of recommender system by item clustering[J]. Ieice Transactions on Information and Systems, 2007(9): 1 363-1 373.

[9] G. Linden, B. Smith, J. York. Amazon. com recommendation: Item-to-item collaborative filtering[J]. IEEE Inter Computing, 2003, 7(1): 76-80.

[10] Manolis G, Vozalis, Angelos M, et al. Collaborative filtering through SVD-based and hierarchical nonlinear PCA [J]. Artificial Neural Networks ICANN, 2010, 6 352: 395-400.

[11] 马小军, 赵 伟. 改进相似度的分布式个性化推荐[J]. 计算机工程与应用, 2014, 50(4): 126-131.

[12] Deerwester Scott C, Dumais Susan T, Landauer Thomas K, et al. Indexing by latent semantic analysis[J]. Jasis, 1990, 41(6): 391-407.

[13] Koren Y, Bell R, Volinsky C. Matrix factorization techniques for recommender system[J]. Computer, 2009, 42 (8): 30-37.

[14] Rashid A M, Lam S K, Karyp Is G, et al. Clust KNN: A highly scalable hybrid model & memory-based CF algorithm[C]//The Workshop on in Proc. of Webkdd. Philadelphia, Pennsylvania. USA: ACM, 2006: 1-59 593-444-8.

[15] 朱郁筱, 吕琳媛. 推荐系统评价指标综述[J]. 电子科技大学学报, 2012, 41(2): 163-175.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0160-07

基于多区域变形补偿的印刷文字缺陷检测算法研究

李 敏, 周 强, 陈 晗, 王亚波

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对塑料薄膜印刷品由于产品变形、字符窄小、背景复杂等因素导致文字缺陷不易检测的难点问题,在 HALCON 图像处理软件平台上,提出了图像分区域检测、多区域变形补偿和训练差分模型的改进算法.在变形补偿的基础上通过待检测图像与差分模型的比对,得到塑料薄膜印刷品的文字缺陷信息.实验表明,该算法检测缺陷正确率高,检测出的文字缺陷与实际产品缺陷吻合度高,能满足包装产品批量化生产的要求,且该算法具有快速性和高效性.

关键词:文字缺陷检测; HALCON; 分区域检测; 多区域变形补偿

中图分类号:TS807 **文献标志码:** A

Research on defect detection algorithm of printed text based on multi-region deformation compensation

LI Min, ZHOU Qiang, CHEN Han, WANG Ya-bo

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

Abstract:For the difficult problems of detecting the character defects of plastic film printing caused by the distortion of the product, the narrow character, the complicated background and other factors. An improved algorithm including image subarea detection, multi-region deformation compensation and training difference model is proposed on the HALCON image processing software platform in this paper. By comparing the image to be detected with the difference model, plastic film printing character defects information is obtained on the basis of the deformation compensation. The experiment results show that the algorithm has the advantages of high detection accuracy, high degree of consistency between the detected defects and the actual defects, and can meet the requirements of mass production of packaging products. And the algorithm is fast and efficient.

Key words: character defects detection; HALCON; subarea detection; multi-region deformation compensation

0 引言

在日常生活中,人们通过喷码印刷的塑料薄膜包装了解产品信息,但是塑料薄膜包装喷码印刷过程中由于不确定因素的干扰,导致产品会出现印刷不清、漏印、白点、褶皱、拖笔、断笔画等缺陷,造成产品文字信息的不完全,从而对人们了解产品信息造成影响,因此印刷产品的文字缺陷问题不容忽视。

现今,针对文字缺陷检测的方法有文字字库识别检测、直接匹配差分检测^[1]、骨架模板匹配检测^[2]等方法。其中,文字字库检测需要将所有文字一一辨识出来进行训练,运算量过大,时长无法满足工业上的效率要求;直接匹配差分检测需将阈值分割出的文字与标准图像文字进行匹配以得到缺陷信息,检测速度过慢,误差较大;而骨架模板匹配检测则需通过粗精分割、连通量分析得到骨架模板,将样品图像与骨架模板匹配得到缺陷信息,此方法较前两种检测法精度有所提高,但在背景复杂区域无法轻易提取出骨架模板,不易检测出缺陷。

相对而言,针对印刷产品图像缺陷的检测研究成果较为成熟,常用的方法有图像差分法、模板匹配法及分层检测法,为缩短检测时间,一些学者还提出了分层和隔点抽样检测法^[3,4]。但是以上方法通常不能有效解决印刷过程中各色板因配准误差、抖动等带来的影响,检测精度不够高。为提高图像缺陷的检测精度,又有学者提出分区域分等级检测方法^[5],将印刷品设置成不同的检测等级进行缺陷特征分析,但此方法对于缺陷的定位不够精确,只可以检测到一般的图像缺陷,对于细小的文字缺陷检测结果误差往往较大。因此,针对现有方法的不足,找出一种能够快速精确检测印刷文字缺陷的方法至关重要。

针对塑料薄膜印刷品文字缺陷,本文将待检测文字区域视为一种小篇幅图像,提出针对文字缺陷图像的检测算法:首先对样本图像进行多次分割,实现多区域联合定位的变形补偿和差分规律训练,随后通过待检测文字图像与差分模型的对比,以获得印刷品文字缺陷信息。并且由于 HALCON 软件功能完善且效率高,因而本文在 HALCON 平台上进行了算法研究以实现文字缺陷检测的功能。实验结果表明该方法可以实现对文字缺陷的精确定位,提高检测速度,可大大减少漏检误检的发生,具有一定的生产指导意义。

1 检测系统及检测流程

印刷工业的自动化生产线上,缺陷检测系统对经过喷涂印刷的塑料薄膜进行文字在线检测和废品剔除。

如图 1 所示,缺陷检测系统主要由机械传送模块、图像采集模块、计算机控制模块组成。机械传送模块主要由传送机械和编码器组成,其将产品按一定速度运送到检测区域;图像采集模块由 LED 光源,CCD 线阵相机,镜头和采集卡组成,通过线阵相机拍摄印刷品并将图像传送到计算机;计算机控制模块主要由计算机,IO 卡及报警装置组成,支持开发者在 HALCON 软件平台上进行图像处理算法的设计、仿真和调试,并生成可执行的 C++ 程序对产品进行在线检测,若检测到有缺陷,计算机将利用 I/O 卡驱动外部报警设备,提示产线操作人员。

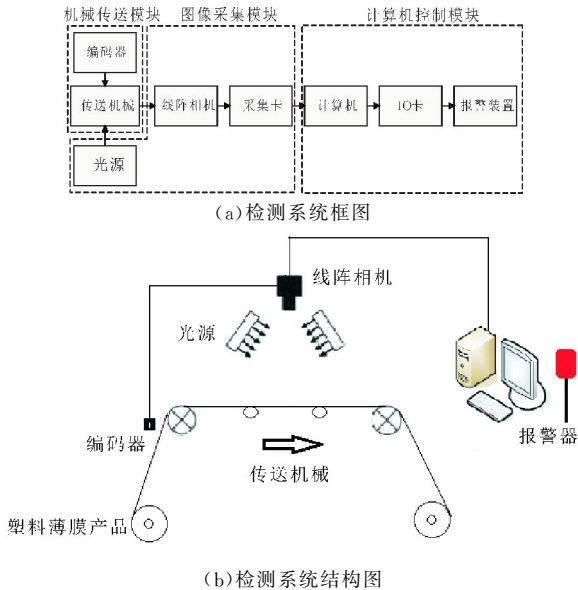


图 1 检测系统结构及实物图

2 文字缺陷检测的难点

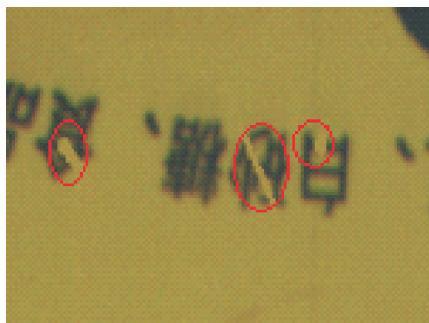
印刷产品中图像通常会存在如白点、刮痕、墨斑等缺陷,当前的缺陷检测技术能够检测到它们。比较而言,印刷品的字符缺陷难以检测,主要有以下几点原因:

(1)文字缺陷窄小。相对于整幅图像文字的尺寸往往很小,而文字所包含的信息却很丰富,细小的文字缺陷都可能给文字信息造成破坏,如图 2(a)所示的断笔画缺陷和图 2(b)所示的文字断裂缺陷,缺陷宽度仅 3~5 个像素,缺陷面积十多个甚至几十个像素,这样窄小的缺陷原本就不易检测,而设备抖动和塑料薄膜变形产生的图像随机偏移,其幅度可达到几百个甚至上千个像素,使现有的图像处理方法更加难以检测文字缺陷。

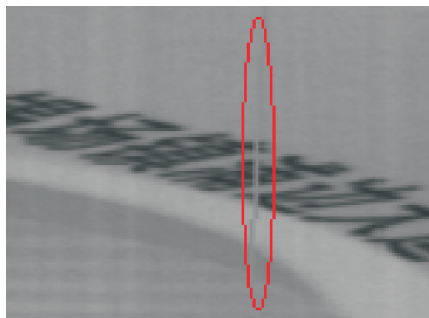
(2)文字信息背景复杂。文字形状特征多样,其特征量不易构建,而印刷品的背景多变且复杂,使得淹没于背景之中的文字缺陷辨识特征量受到严重影响,如图 2(c),印刷品背景与文字信息颜色相近使得文字难以区分,同时文字缺陷难以检测。

(3)文字变形严重. 塑料薄膜产品的材质较软在印刷过程易发生伸缩、褶皱或扭曲等变形,使得文字严重变形,现有的补偿方法难以将文字恢复原形状,文字变形造成的匹配差分误差远大于文字缺陷造成的误差. 因此,变形对文字缺陷检测造成的影响很难克服.

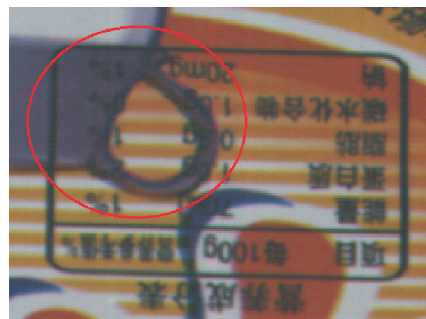
正是以上因素造成了文字缺陷易漏检误检的问题,本文针对这些因素提出了一种字符图像缺陷检测的算法.



(a)断笔画



(b)断裂



(c)背景与字符颜色相近

图 2 常见的难点文字缺陷

3 HALCON 平台的文字缺陷检测算法

为了克服印刷品难点缺陷检测问题,本文使用 HALCON 这一图像处理算法开发平台.

HALCON 包含很强大的视觉算法开发包^[5],有一千多个独立的算子,是一款功能完善、效率高的图像处理软件.同时 HALCON 可以将算法程序导出为 C++,C,C#,Visual Basic 和 Delphi 等多种语言程序,并将这些程序移植在计算机上运行^[6-9].因此,本文将在 HALCON 平台上进行塑料薄膜印刷产品文字缺陷检测新方法的研究.

3.1 缺陷检测算法流程

在 HALCON 平台上,研究并实现了一种采用多特征区域定位的二次分割技术的文字缺陷检测算法.具体算法如下:

(1)针对文字缺陷信息窄小问题,将印刷品中的图片与文字图像进行区分,检测文字图像区域比图片的比对阈值系数小,使得缺陷识别率高,可准确检测到信息窄小的文字缺陷.

(2)针对文字信息背景复杂问题,将彩色图像转换为灰度图像,通过多幅图像训练出差分模型,从而得到对应像素点灰度的均值和偏差,在比对过程中可以高效准确地检测出复杂背景上的文字缺陷.

(3)针对文字变形问题,提出多次分割法将整幅图划分成了若干块小篇幅图像,对这些小篇幅图像进行不同程度的变形补偿,以大化小,分块处理;同时,采用多特征区域的联合定位来提高图像变形补偿的精确度,从而解决印刷中由于抖动而造成的文字变形问题.

完整的检测算法流程如图 3 所示:

(1)建立差分模型.通过对样本图像进行基本处理和差分模型训练获得了印刷品文字凸显的差分模型.

(2)文字待检测图像的变形补偿.通过基本处理模块对实时拍摄到的文字图像进行变形补偿.

(3)文字缺陷检测.通过对差分模型和经过变形补偿后的文字图像比对可以判断是否存在文字缺陷.

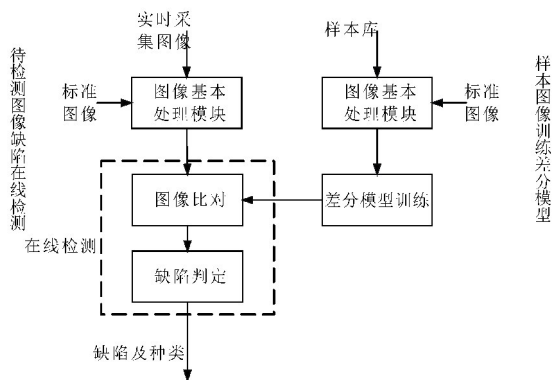


图 3 检测算法流程图

3.2 图像基本处理模块

图像基本处理模块对样本图像以及实时采集待检测图像进行变形补偿,为缺陷检测做准备,其流程图如图 4 所示.需变形补偿图像和标准图像在经过灰度变换及相同的一次分割后,利用标准图像对需变形补偿图像进行一次变形补偿,使得塑料薄膜材料伸缩引起的文字图像的轮廓变形获得初步补偿;随后进行的二次分割和二次变形补偿,使得

文字图像的细节变形也获得校正。

图像基本处理模块的处理过程包含灰度转换、图像分割和变形补偿等子模块。

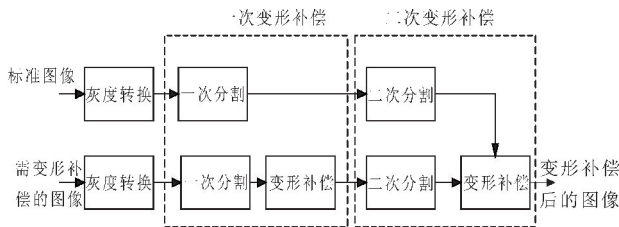


图4 图像基本处理模块流程图

3.2.1 灰度转换

通常获取的图像为彩色图像,需要将图像进行灰度转换,图像灰度化方法有 RGB 三原色等权法和不等权法^[10,11]。本文采用不等权法进行转换,转换后灰度为:

$$f(x,y) = 0.299R(x,y) + 0.587G(x,y) + 0.114B(x,y) \quad (1)$$

式(1)中: x,y 分别为图像的横纵坐标。

3.2.2 图像分割

灰度转换后,对灰度图像进行初次分割,初次分割根据图中字符信息所占的区域,将一幅图像分割成多幅图像,对分割后的图像分别进行变形校正;再对校正后图像进行二次分割。一次分割大体将字符区域划分出来,二次分割将划分出来的字符区域均分,分别对均分后的每块小区域进行检测处理,使得配准的精度和检测质量提高。图像经过两次分割可以有效解决亮度不均匀导致的阈值难以确定的问题。

3.2.3 变形补偿

在喷涂印刷过程中,塑料薄膜印刷产品存在抖动等一系列干扰因素,造成伸缩,褶皱或者扭曲等的产品变形,由于变形存在不确定性和随机性,使得补偿效果往往不佳。因此本文补偿思想是多次分割和多次补偿相结合,从而提高配准精度补偿效果^[8]。变形补偿的流程如图5所示。

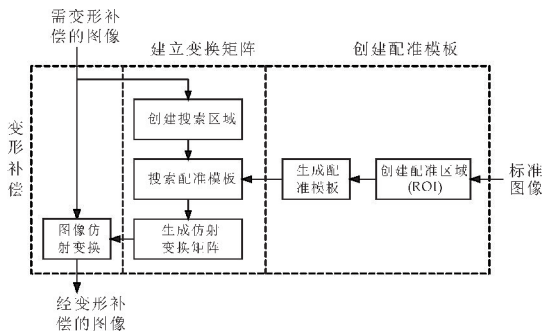


图5 图像变形补偿流程框图

其具体步骤如下:

(1)创建配准模板^[12]

获取配准区域(ROI),变形补偿的配准过程中

选用多个 ROI,初次变形补偿选取标准图像中上下左右四块特征比较明显的小区域依次进行多次配准,二次分割后的图像选取两个 ROI。再根据配准区域 ROI 创建形状模板。

(2)建立变换矩阵

①创建搜索区域。需变形补偿的图像搜索形状模板的范围是在之前创建的配准区域基础上扩展出 100~200 个像素点进行搜索,由于在印刷的过程中,印刷品的变形移动范围不会有过大的偏移,因此选择部分区域作为搜索区域准确率不会改变,且因为搜索区域减小而节省了搜索时间。

②搜索配准模板。将配准模板看做由多个点 $P_i = (x_i, y_i)^T (i=1, 2, \dots, I)$ 组成的集合,每点的梯度方向向量为 $g_i = (t_i, u_i)^T$,搜索模板前待检测图像中的点 $Q_i = (x_i, y_i)^T$ 梯度方向向量为 $e_{x,y} = (v_{x,y}, \omega_{x,y})^T$,而待检测图像中与配准模板中相对应的点 $P'_i = HP_i$ (H 为变换矩阵),对应的方向向量为 $g'_i = (H^{-1})^T g_i$ 。在待检测图像一点 $p = [x, y]^T$ 子图像处,相似度函数^[13,14]。

$$s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (t'_i v_{x+x'_i, y+y'_i} + u'_i \omega_{x+x'_i, y+y'_i}) \quad (2)$$

为模板与待检测图像对应点的方向向量点积总和,对相似度函数做归一化处理,得到:

$$s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{t'_i v_{x+x'_i, y+y'_i} + u'_i \omega_{x+x'_i, y+y'_i}}{\sqrt{t_i'^2 + u_i'^2} \sqrt{v_{x+x'_i, y+y'_i}^2 + \omega_{x+x'_i, y+y'_i}^2}} \quad (3)$$

相似度 s 取值范围 $[-1, 1]$, 取值为 1 时,表示模板图像与待检测图像完全匹配。

③生成仿射变换矩阵。根据搜索得到 ROI 的中心点坐标、旋转角度等数值生成仿射变换矩阵,变换矩阵能够对预处理后的图像进行变形补偿,变换矩阵包含平移、旋转、缩放三种算子^[15,16]。

本文通过待配准图像与标准图像进行多个不同区域的配准获得平均变换矩阵 H 。

$$H = \begin{bmatrix} R^* & S & T \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & t_x \\ 0 & 1 & t_y \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_{00} & R_{01} & 0 \\ R_{10} & R_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_x & 0 & 0 \\ 0 & S_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = H_T \cdot H_R \cdot H_S \quad (4)$$

其中,平移矩阵 $H_T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & t_x \\ 0 & 1 & t_y \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$,旋转矩阵 $H_R =$

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \text{缩放矩阵 } H_S = \begin{bmatrix} S_x & 0 & 0 \\ 0 & S_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(3)仿射变换

根据变换矩阵 H 对待配准图像局部区域像素点 (x_1, y_1) 进行仿射变换,如公式(5)。

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ 1 \end{bmatrix} = H^{-1} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{5}$$

经过仿射变换,图像得到变形补偿,更有利于字符信息缺陷检测。

3.3 缺陷检测过程

样本图像经过基本处理模块处理后,训练得到差分模型,随后实时采集的图像传送入计算机,对其进行灰度转换,图像分割,变形补偿等基本处理,并与差分模型进行比对,找出文字缺陷。

3.3.1 差分模型训练

训练差分模型是将一组样本图像计算出理想图像和变化图像,即对样本图像进行基于灰度的运算,取样本图像平均值或者中值为理想图像,训练图像的标准偏差为变化图像。针对图像的灰度变动进行变换范围的计算,将训练出的理想图像和变化图像转换为两个阈值图像并将它们存储在差分模型中来完成,以加速待检测图像与差分模型的比较。

3.3.2 在线缺陷检测

令 $A=a(x,y)$ 为理想图像, $B=b(x,y)$ 为变异图像,如下计算两个阈值图像:

$$T_u = A + \max\{a_u, b_u \cdot B\} \tag{6}$$

$$T_l = A - \max\{a_l, b_l \cdot B\} \tag{7}$$

式(6)、(7)中: T_u 为最大阈值图像范围, T_l 为最小阈值图像范围。 a_u 、 a_l 、 b_u 、 b_l 都是设置的阈值系数,设置的系数较大,训练点的灰度变动大,不同情况下设置不同的系数。

如表 1~4 所示,本文以减少计算量为目的,设 $a_u=a_l$ 、 $b_u=b_l$,使用试凑法对 a 、 b 的取值进行选取,由实验可得,相同条件下当 $a=33$ 、 $b=3.5$ 时,文字缺陷检测的正确率最高。

表 1 当 $b=1$ 时, a 的取值对正确率的影响

| a | 20 | 30 | 33 | 36 | 40 | 50 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 正确率/% | 80.8 | 82.4 | 85.1 | 85.1 | 85.7 | 80.7 |

表 2 当 $b=3$ 时, a 的取值对正确率的影响

| a | 20 | 30 | 33 | 36 | 40 | 50 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 正确率/% | 85.7 | 92.1 | 94.3 | 94.1 | 85.2 | 82.5 |

表 3 当 $b=4$ 时, a 的取值对正确率的影响

| a | 20 | 30 | 33 | 36 | 40 | 50 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 正确率/% | 83.5 | 93.2 | 93.4 | 92.9 | 83.2 | 84.5 |

表 4 当 $b=3.5$ 时, a 的取值对正确率的影响

| a | 20 | 30 | 33 | 36 | 40 | 50 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 正确率/% | 90.8 | 98.4 | 99.2 | 98.8 | 94.5 | 89.4 |

令待检测图像为 $C=c_{x,y}$,待检测图像与差分模型进行比对,比对原理参照以下公式:

$$C > T_u \text{ 或 } C < T_l \tag{8}$$

在比对的过程中,图片图像和文字图像设置不同的阈值系数,针对文字缺陷设置小的阈值系数以

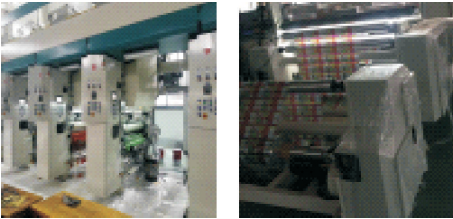
达到精度高的要求。经过对比的图像区域进行形态学处理,形态学处理的基本思想就是用具有一定形态的结构元素提取图像中对应的形状,从而实现了对图像的分析 and 识别^[7],即通过对比的区域去除干扰区域得到缺陷区域。

根据上述图像局部区域的缺陷检测方法,得到图像局部缺陷信息,从而判定整幅图像的质量状况:若图像局部检测均合格,则认为该整幅印刷品质量合格;若有任何一图像出现局部缺陷,则该检测图像存在质量问题。

4 实验

4.1 实验条件

将本文算法应用于图 6 所示的塑料薄膜印刷品生产线进行 24 h 的在线实验。本次实验生产线中印刷品材料宽度为 1 000 mm,印刷机型号为罗兰 700,现场印刷机速度一般为 230 m/min。



(a) 印刷生产设备 (b) 图像检测设备

图 6 塑料薄膜印品生产环境

4.2 算法流程

实验中,在 HALCON 平台上实现所采用的算法流程如下:

(1)对图像进行灰度转换和图像分割。调用 `rgb1_to_gray` 算子(公式(1))将彩色图像转换成灰度图。随后对图像进行分割,首次分割将灰度图分为左中右三部分,二次分割对分割后的图像进行均分;

(2)对图像进行变形补偿。调用 `gen_rectangle1` 算子在标准图像上选取四个配准区域 $ROI_1 \sim ROI_4$,使用 `reduce_domain` 算子截取配准区域,同时利用算子 `area_center` 得到配准区域 ROI 中心坐标。调用 `create_shape_model` 算子创建匹配模板。调用 `dilation_rectangle1` 算子将四个配准区域扩大 200 个像素作为搜索区域。调用算子 `find_shape_model`(公式(3))在搜索区域中寻找配准区域,找到后利用 `vector_to_aniso` 算子对图像进行仿射变换。随后将补偿后的图像进行二次分割,创建两个 ROI 再次进行配准变形补偿;

(3)将样本进行变形补偿后,调用 `train_varia-`

tion_model(公式(6)、(7))训练模板。随后调用 prepare_variation_model 算子,在默认的参数基础上调试算子参数,为比对做准备;

(4)使用 camepare_variation_model 算子(公式(8))将做了相同基本处理后的待检测图像与差分模型进行比较,输出的区域调用 connection 进行连通域处理,调用 select_shape 算子根据特征设定去除干扰区域从而得到缺陷。

4.3 实验结果及分析

图 7 为两幅含有文字缺陷的待检测图像。



(a)存在断笔画缺陷的图像



(b)背景复杂的地方存在缺陷

图 7 两幅含有文字缺陷的待检测图像

待检测图像经过 4.2 的检测过程,该检测过程如图 8 所示。

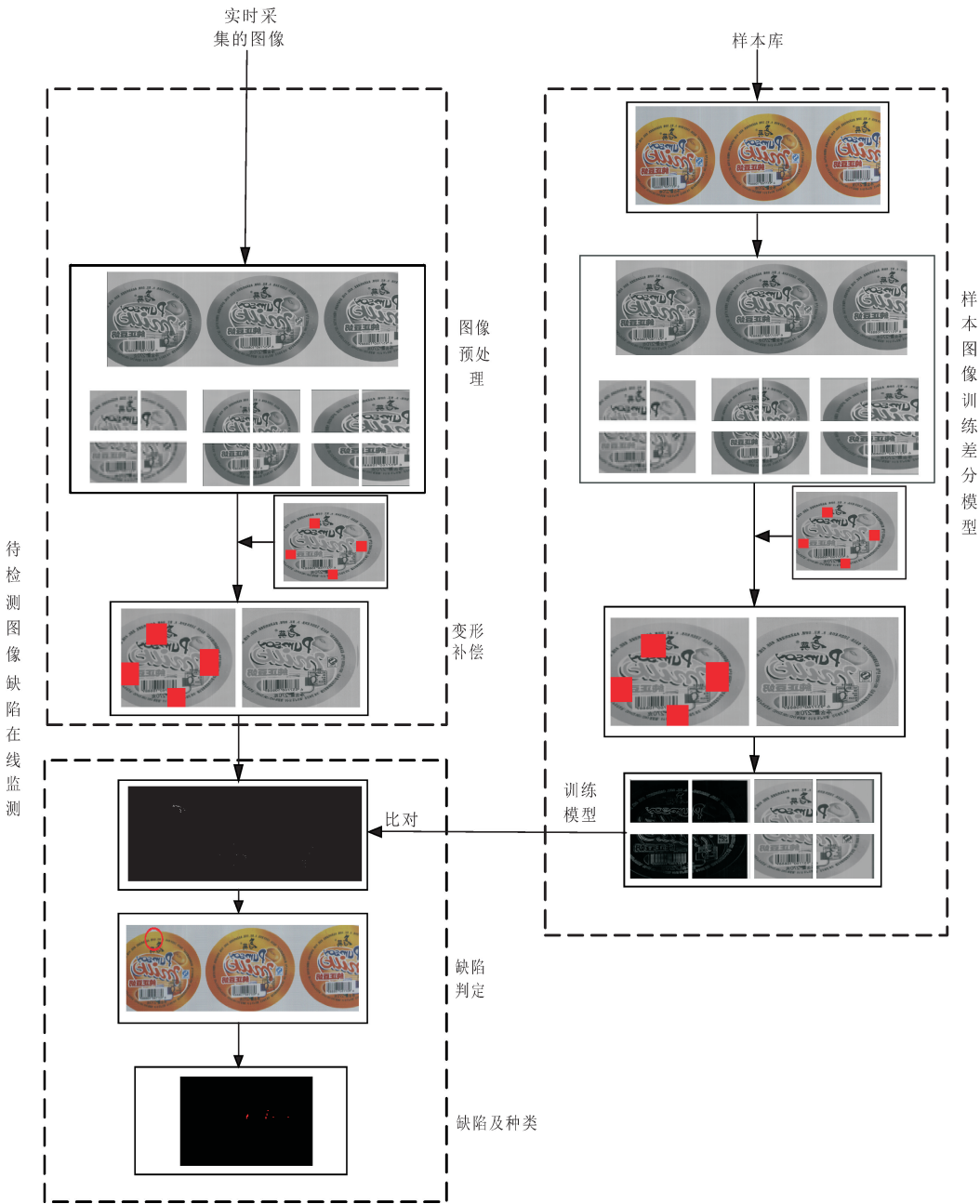
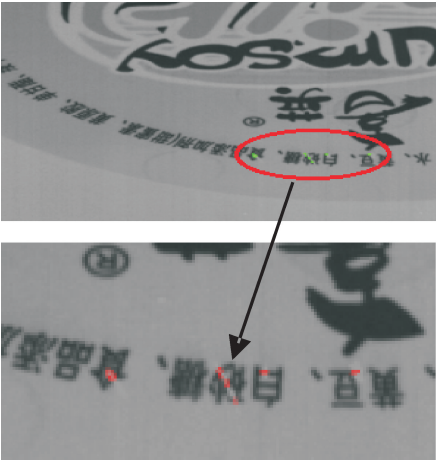
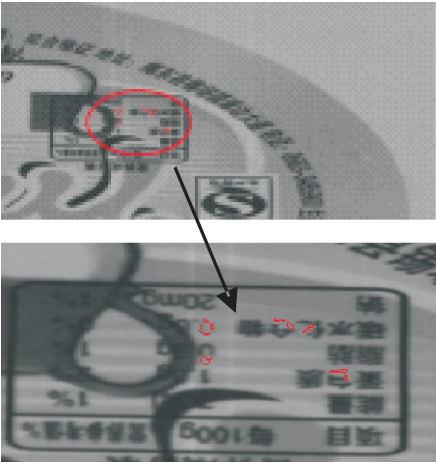


图 8 检测过程图

检测结果如图 9 所示,该方法能够准确地辨识出文字中的不同缺陷.



(a)断笔画缺陷检测结果



(b)背景复杂下对文字缺陷的检测结果

图 9 缺陷检测结果

现将完成同样文字缺陷检测功能的普通算法与本文算法进行性能比较,其结果如表 5 所示.

表 5 文字缺陷检测性能对比

| | 差分法 | 分区域分等级法 | 本文算法 |
|----------------|-------|---------|-------|
| 检测时间(HALCON)/s | 2.78 | 2.45 | 0.55 |
| 检测时间(C++)/s | 1.09 | 0.35 | 0.03 |
| 正确率/% | 96.75 | 98.12 | 99.19 |
| 精度(像素个数) | 20 | 16 | 3 |

通过表 5 中检测时间、正确率以及精度等参数对比,说明本文算法优于通常检测方法.通常的方法在配准上耗时大,无法解决印刷过程中产生的不均匀变形问题,而经实验证明本文多区域联合定位与多次分割结合显著提高了定位的精度;配准过程中选取小特征区域同时减少了搜索配准区域面积,提高了变形补偿的速度;文字图像与差分模型精确比对,不仅可以提高查找文字缺陷的正确率而且提高了检测速度,缩短了检测时间,因此本文算法较之以往的方法在速度、精度等方面均有了较大的提高.

5 结论

在现今检测方法的基础上,本文利用 HALCON 平台针对塑料薄膜文字缺陷检测易误检漏检的难题,提出并实现了多次分割,多区域变形补偿,比较差分模型的改进算法.实验证明,采用本文算法可以更精确的配准校正,正确率达到 99%,有效地检测到印刷产品文字信息缺陷,同时检测速度和精度上都有了较大的提升.随着自动化不断地融入到工业生产过程中,基于 HALCON 的机器视觉算法也将不断地扩大应用范围.

参考文献

[1] 徐玮东,王毅,张荣阁.基于机器视觉的液晶屏字符缺陷检测系统设计[J].电脑知识与技术,2016,12(17):182-184.

[2] 肖习雨,张昌凡,龙永红.基于骨架模板匹配的彩色印刷品文字缺陷检测[J].包装学报,2010,2(1):38-41.

[3] 刘飞.基于图像处理的印刷质量自动检测算法研究[D].武汉:华中科技大学,2006.

[4] 刘海娟.基于图像处理的印刷品缺陷检测技术研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.

[5] 田敏,刘全香.分区域分等级的印刷品缺陷检测方法[J].包装工程,2015,36(21):122-127.

[6] 王文成.基于 HALCON 的齿轮缺陷检测系统设计[J].机械传动,2014,38(9):60-63.

[7] 肖海俊,葛广英,姚坤,等.基于 HALCON 的喷码字符识别技术的研究与实现[J].现代电子技术,2015,38(15):95-98.

[8] 郭佳寅,岳秀江,吴双,等.基于 HALCON 的乳制品箱体喷码字符识别方法研究[J].制造业自动化,2013,35(2):21-22.

[9] 卢泉奇,苗同升,汪地等.基于 HALCON 的机械手视觉抓取应用研究[J].光学仪器,2014,36(6):492-498.

[10] Rafael C Gonzalez, Richard E Woods.数字图像处理[M].阮秋琦,阮智智.北京:电子工业出版社,2007.

[11] 王宏丽,赵不赅,孙智权,等.基于 HALCON 的医疗袋缺陷检测[J].包装工程,2015,36(13):125-129.

[12] 肖开明.图像配准算法及其在印刷质量检测中的应用[D].上海:上海大学,2004.

[13] 邹广华.基于几何特征的快速模板匹配算法[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

[14] 汪青芳.基于机器视觉的标签缺陷检测系统设计与实现[D].成都:电子科技大学,2014.

[15] Chen C Y, Deng Q L, Lin B S, et al. Quartz-blazed grating applied on auto stereoscopic display[J]. Journal of Display Technology, 2012, 8(8): 433-438.

[16] Joo D Y, Youngshin K, Seungjoon Y. Evaluation of perceptual resolution and crosstalk in stereoscopic displays[J]. Journal of Display Technology, 2013, 9(2): 106-111.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)02-0167-08

带混合阻尼边界的二维波动方程有限差分格式

刘建康, 张 珂

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘 要:运用 Taylor 级数展开式,对左下边界为 Robin 边界,右上边界为 Neumann 阻尼边界的矩形域上的二维波动方程进行了离散,得到方程的三层全离散隐式有限差分格式,并利用离散能量方法构建了差分格式先验估计式,进而证明了所建差分格式在 H_2 范数意义下关于时间和空间均二阶收敛,其结果对高维数值算法的研究具有重要理论意义,最后数值实验验证了理论结果.

关键词:波动方程;有限差分;阻尼边界;收敛性;稳定性

中图分类号:O241.82

文献标志码:A

The finite difference scheme for two-dimensional wave equation with mixed damping boundary

LIU Jian-kang, ZHANG Ke

(School of Mathematical Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The discrete process is established for the wave equation by using Taylor expansion in rectangular domain with special conditions, where Robin boundary is on the upper left and Neumann damped boundary is on the low right. Then the three level implicit finite difference scheme for the wave equation is obtained. Prior estimation is constructed by discrete energy method. Further proof the difference scheme is convergent in H_2 norm, and the rate of convergence is of order 2. The results are of great theoretical significance to the study of high-dimensional numerical algorithms. The numerical experiments verify the theoretical results.

Key words: wave equation; finite difference; damping boundary; convergence; stability

0 引言

波动方程是一种重要的偏微分方程,在声学、电磁学、和流体力学等科学领域中有着广泛的应

用^[1-3]. 近年来,随着分布参数系统的研究发展,在波动方程的稳定化控制中,出现了一类带特殊阻尼边界的波动方程^[4]. 如下述带混合阻尼边界条件二维波动方程的初边值问题.

* 收稿日期:2017-09-19

基金项目:国家自然科学基金项目(91430109)

作者简介:刘建康(1984—),男,山西稷山人,讲师,博士,研究方向:偏微分方程数值解法

$$\begin{aligned}w_u(x,y,t)-\Delta w(x,y,t)&=f(x,y,t),\\0<x,y<1,0\leq t\leq T\quad(1)\\w_x(0,y,t)&=w(0,y,t),w_x(1,y,t)=-w_t(1,y,t),\\0\leq y\leq 1\quad(2)\\w_y(x,0,t)&=w(x,0,t),w_y(x,1,t)=-w_t(x,1,t),\\0\leq x\leq 1\quad(3)\\w_t(x,y,0)&=\varphi(x,y),w_t(x,y,0)=\phi(x,y),\\0\leq x,y\leq 1\quad(4)\end{aligned}$$

其中： $\varphi(x,y)\in C^2(0,1),\phi(x,y)\in C^1(0,1),f(x,y,t)$ 为已知充分光滑的函数，且 $\varphi(0,0)=0,\phi(0,0)=0,\phi(0,y)-\varphi_x(0,y)=\phi(x,0)-\varphi_y(x,0),\varphi_x(1,y)+\phi(1,y)=\varphi_y(x,1)+\phi(x,1)$ ，即初始条件和边界条件相容。

作为一般的数学模型，带有阻尼边界条件的波动方程，很难求得其精确解析解，故波动方程初边值问题的数值算法研究对解决实际问题具有重要作用。关于一维波动方程的数值算法分析，现已有不少学者研究并取得了优秀成果，例如，孙志忠^[5,6]对带有 Dirichlet 初边值问题的一维波动方程建立了显式、隐式格式，并分析了其稳定性和收敛性。文献[7]对一维边界阻尼波动方程建立了时间半离散有限差分格式，文献[8]对一维双曲方程建立了高阶差分格式。常红等^[9]对 Camassa-Holm 方程建立了三层守恒有限差分格式，并证明了差分格式在 L_∞ 范数下的收敛性及稳定性，Guanghua Gao 等^[10]研究了带 Neumann 边界条件的热方程的几种紧致差分格式，并分析了收敛性与稳定性。以上学者对一维波动方程数值分析的研究成果显著，为二维甚至高维波动方程数值分析的研究奠定了基础。

然而，多维偏微分方程与一维相比，维度变大导致内部节点增多，给研究带来了新的挑战。文献[11]给出了椭圆外区域上各向异性常系数二维 Helmholtz 方程的一种数值解法，并验证了其有效性，吕桂霞等^[12]讨论了二维热传导方程的并行差分格式，得到了稳定性条件和最大模误差估计。Bouslous 等在文献[13]中研究了二维边界阻尼波动方程的时间半离散有限差分格式及其稳定性。文献[14]探究了带有内部阻尼项的波动方程在二维和三维条件下的 ADI 格式。张洪伟等^[15]对三维双曲方程非齐次初边值问题建立了新型 LOD 有限差分格式，并证明了格式的收敛性。以上二维甚至

高维偏微分方程的差分格式研究均基于边界为 Dirichlet 边值条件的情况，对于 Neumann 型甚至左下边界为 Robin 边界，右上边界为 Neumann 阻尼边界的二维甚至高维研究则相对较少。本文对系统(1)~(4)构建了全离散隐式有限差分格式，进一步建立了差分格式的先验估计式，最后证明了其稳定性和收敛性。

1 记号和引理

取定正整数 M 和 $N,h=\frac{1}{M},\tau=\frac{T}{N}$ ，定义 $\Omega_h=\{(x_i,y_j)\mid x_i=ih,y_j=jh,0\leq i,j\leq M\},\Omega_\tau=\{t_k\mid t_k=k\tau,0\leq k\leq N\}$ 且 $\Omega_{h\tau}=\Omega_h\times\Omega_\tau$ ，设 $u=\{u_{ij}^k\mid 0\leq i,j\leq M,0\leq k\leq N\}$ 为 $\Omega_{h\tau}$ 上的网格函数，引进下面记号：

$$\begin{aligned}u_{ij}^k&=\frac{u_{ij}^{k+1}+u_{ij}^{k-1}}{2},\delta_t u_{ij}^{k+\frac{1}{2}}=\frac{u_{ij}^{k+1}-u_{ij}^k}{\tau},\\D_t u_{ij}^k&=\frac{u_{ij}^{k+1}-u_{ij}^{k-1}}{2\tau},\\ \delta_i^2 u_{ij}^k&=\frac{\delta_i u_{ij}^{k+\frac{1}{2}}-\delta_i u_{ij}^{k-\frac{1}{2}}}{\tau},\delta_x u_{i+\frac{1}{2},j}^k=\frac{u_{i+1,j}^k-u_{i,j}^k}{h},\\ \delta_x^2 u_{ij}^k&=\frac{\delta_x u_{i+\frac{1}{2},j}^k-\delta_x u_{i-\frac{1}{2},j}^k}{h},\\ \|u\|_1&=\sqrt{\|\delta_x u\|^2+\|\delta_y u\|^2},\\ \|\delta_x u\|&=\\ h\sqrt{\sum_{i,j=1}^M\left(\sum_{j=1}^{M-1}(\delta_x u_{i-\frac{1}{2},j})^2+\frac{1}{2}(\delta_x u_{i-\frac{1}{2},0})^2+\frac{1}{2}(\delta_x u_{i-\frac{1}{2},M})^2\right)},\\ \|u^k\|&=\\ h\sqrt{\sum_{i,j=1}^{M-1}(u_{ij}^k)^2+\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{M-1}(u_{Mj}^k)^2+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M-1}(u_{iM}^k)^2+\frac{1}{4}(u_{MM}^k)^2}.\end{aligned}$$

其中 $\|u^k\|$ 为 u 在 t_k 时刻的 L_2 范数， $\|u\|_1$ 为 u 在 t_k 时刻的半范数，或为差商的 L_2 范数。

引理 1(Gronwall 不等式) 设 $\{F^k,G^k\mid k\geq 0\}$ 为非负序列，满足 $F^{k+1}\leq(1+c\tau)F^k+\tau G^k,k=0,1,2,\cdots$ ，其中 c 为非负常数，则有

$$F^k\leq e^{ck\tau}(F^0+\tau\sum_{l=1}^{k-1}G^l),k=0,1,2,\cdots$$

2 差分格式的建立

定义 $\Omega_{h\tau}$ 上的网格函数 $W=\{W_{ij}^k\mid 0\leq i,j\leq M,0\leq k\leq N\}$ ，其中 $W_{ij}^k=w(x_i,y_j,t_k),0\leq i,j\leq M,0\leq k\leq N$ 。在结点 (x_i,y_j,t_k) 处考虑定解问题(1)，有
$$\frac{\partial^2 w(x_i,y_j,t_k)}{\partial t^2}-\frac{\partial^2 w(x_i,y_j,t_k)}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 w(x_i,y_j,t_k)}{\partial y^2}=f(x_i,y_j,t_k),$$

$f(x_i, y_j, t_k), 1 \leq i, j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1$,

根据 Taylor 展开式及中心差分格式可得

$$\delta_t^2 W_{ij}^k - \delta_x^2 W_{ij}^k - \delta_y^2 W_{ij}^k = f(x_i, y_j, t_k) + R_{ij}^k \quad (5)$$

其中

$$\begin{aligned} R_{ij}^k = & \tau^2 \left[\frac{1}{12} \frac{\partial^4 w(x_i, y_j, \eta_{jk})}{\partial t^4} - \frac{1}{2} \frac{\partial^4 w(x_i, y_j, \zeta_{jk})}{\partial x^2 \partial t^2} - \right. \\ & \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^4 w(x_i, y_j, \bar{\zeta}_{jk})}{\partial y^2 \partial t^2} \right] - \\ & \frac{1}{24} \left[\frac{\partial^4 w(\xi_{jk-1}, y_j, t_{k-1})}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 w(\xi_{jk+1}, y_j, t_{k+1})}{\partial x^4} \right] h^2 - \\ & \frac{1}{24} \left[\frac{\partial^4 w(x_i, y_{jk-1}, t_{k-1})}{\partial y^4} + \frac{\partial^4 w(x_i, y_{jk+1}, t_{k+1})}{\partial y^4} \right] h^2. \end{aligned}$$

在结点 (x_M, y_j, t_k) 处考虑边界条件式(2)右项,有

$$\frac{\partial w(x_M, y_j, t_k)}{\partial t} + \frac{\partial w(x_M, y_j, t_k)}{\partial x} = 0 \quad (6)$$

根据文献[5],得

$$\frac{\partial w(x_M, y_j, t_k)}{\partial t} =$$

$$\frac{W(x_M, y_j, t_{k+1}) - W(x_M, y_j, t_{k-1})}{2\tau} -$$

$$\frac{\tau^2}{6} \frac{\partial^3 w(x_M, y_j, \eta_{Mk})}{\partial t^3} =$$

$$D_t W_{Mj}^k - \frac{\tau^2}{6} \frac{\partial^3 w(x_M, y_j, \eta_{Mk})}{\partial t^3},$$

$$t_{k-1} \leq \eta_{Mk} \leq t_{k+1} \quad (7)$$

$$\frac{\partial w(x_M, y_j, t_k)}{\partial x} = -\frac{\tau^2}{6} \frac{\partial^3 w(x_M, y_j, \zeta_{Mk})}{\partial t^3} +$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\partial w(x_M, y_j, t_{k-1})}{\partial x} + \frac{\partial w(x_M, y_j, t_{k+1})}{\partial x} \right] =$$

$$\frac{h}{2} [\delta_t^2 W_{Mj}^k - \delta_y^2 W_{Mj}^k - f(x_M, y_j, t_k)] -$$

$$\frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^3 w(x_M, y_j, \zeta_{Mk})}{\partial t^3} + D_x W_{Mj}^k + O(h^2) +$$

$$\frac{h}{2} O(\tau^2 + h^2), t_{k-1} \leq \zeta_{Mk} \leq t_{k+1} \quad (8)$$

将式(7)和式(8)代入式(6)可得

$$D_x W_{Mj}^k + D_t W_{Mj}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{Mj}^k - \frac{h}{2} \delta_y^2 W_{Mj}^k =$$

$$\frac{h}{2} f(x_M, y_j, t_k) + R_{Mj}^k, 1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (9)$$

运用相同方法,可得式(3)右项的差分格式为

$$D_y W_{iM}^k + D_t W_{iM}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{iM}^k - \frac{h}{2} \delta_x^2 W_{iM}^k =$$

$$\frac{h}{2} f(x_i, y_M, t_k) + R_{iM}^k, 1 \leq i \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (10)$$

综合式(9)和式(10)可得边界交线格式为

$$D_x W_{MM}^k + D_y W_{MM}^k + 2D_t W_{MM}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{MM}^k =$$

$$\frac{h}{2} f(x_M, y_M, t_k) + R_{MM}^k, 1 \leq k \leq N-1 \quad (11)$$

其中

$$R_{Mj}^k = \frac{\tau^2}{6} \frac{\partial^3 w(x_M, y_j, \eta_{Mk})}{\partial t^3} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^3 w(x_M, y_j, \zeta_{Mk})}{\partial t^3} +$$

$$O(h^2) + \frac{h}{2} O(\tau^2 + h^2),$$

$$R_{iM}^k = \frac{\tau^2}{6} \frac{\partial^3 w(x_i, y_M, \tilde{\eta}_{Mk})}{\partial t^3} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^3 w(x_i, y_M, \tilde{\zeta}_{Mk})}{\partial t^3} +$$

$$O(h^2) + \frac{h}{2} O(\tau^2 + h^2),$$

$$R_{MM}^k = \frac{\tau^2}{6} \frac{\partial^3 w(x_M, y_M, \tilde{\eta}_{Mk})}{\partial t^3} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^3 w(x_M, y_M, \tilde{\zeta}_{Mk})}{\partial t^3} +$$

$$O(h^2) + \frac{h}{2} O(\tau^2 + h^2),$$

在结点 (x_0, y_j, t_k) 处考虑边界条件式(2)左项,有

$$\frac{\partial w(x_0, y_j, t_k)}{\partial x} - w(x_0, y_j, t_k) = 0 \quad (12)$$

由于

$$\frac{\partial w(x_0, y_j, t_k)}{\partial x} =$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial w(x_0, y_j, t_{k-1})}{\partial x} + \frac{\partial w(x_0, y_j, t_{k+1})}{\partial x} \right) -$$

$$\frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 w(x_0, y_j, \zeta_{0k})}{\partial x \partial t} = \delta_x W_{\frac{1}{2}j}^k - \frac{h}{2} [\delta_t^2 W_{0j}^k - \delta_y^2 W_{0j}^k -$$

$$f(x_0, y_j, t_k)] + O(h^2) + \frac{h}{2} O(\tau^2 + h^2) -$$

$$\frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 w(x_0, y_j, \zeta_{0k})}{\partial x \partial t}, t_{k-1} \leq \zeta_{0k} \leq t_{k+1} \quad (13)$$

$$w(x_0, y_j, t_k) = W_{0j}^k - \frac{\pi^2}{2} \frac{\partial w(x_0, y_j, \eta_{0k})}{\partial t},$$

$$t_{k-1} \leq \eta_{0k} \leq t_{k+1} \quad (14)$$

将式(13)和式(14)代入式(12),有

$$\delta_x W_{\frac{1}{2}j}^k - W_{0j}^k - \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{0j}^k + \frac{h}{2} \delta_y^2 W_{0j}^k =$$

$$-\frac{h}{2} f(x_0, y_j, t_k) + R_{0j}^k,$$

$$1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (15)$$

同样地,可得式(3)左项的差分格式为

$$\delta_y W_{i\frac{1}{2}}^k - W_{i0}^k - \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{i0}^k + \frac{h}{2} \delta_x^2 W_{i0}^k =$$

$$-\frac{h}{2} f(x_i, y_0, t_k) + R_{i0}^k,$$

$$1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (16)$$

综合式(15)和式(16),得

$$\delta_x W_{\frac{1}{2}0}^k + \delta_y W_{0\frac{1}{2}}^k - 2W_{00}^k - \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{00}^k =$$

$$-\frac{h}{2} f(x_0, y_0, t_k) + R_{00}^k,$$

$$1 \leq k \leq N-1 \quad (17)$$

其中

$$R_{0j}^k = \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 w(x_0, y_j, \zeta_{ok})}{\partial x \partial t} - \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial w(x_0, y_j, \eta_{ok})}{\partial t} +$$

$$O(h^2) + \frac{h}{2} O(h^2 + \tau^2), 1 \leq k \leq N-1,$$

$$R_{i0}^k = \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 w(x_i, y_0, \bar{\zeta}_{ok})}{\partial y \partial t} - \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial w(x_i, y_0, \bar{\eta}_{ok})}{\partial t} +$$

$$O(h^2) + \frac{h}{2} O(h^2 + \tau^2), 1 \leq k \leq N-1,$$

$$R_{00}^k = \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 w(x_0, y_0, \zeta_{ok})}{\partial x \partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 w(x_0, y_0, \bar{\zeta}_{ok})}{\partial y \partial t} -$$

$$\frac{\tau^2}{2} \frac{\partial w(x_0, y_0, \bar{\eta}_{ok})}{\partial t} + O(h^2) + \frac{h}{2} O(h^2 + \tau^2),$$

$$1 \leq k \leq N-1,$$

综合式(2)左项及式(3)右项,式(2)右项及式(3)左项,分别可得

$$\frac{\partial w(x_0, y_M, t_k)}{\partial t} + \frac{\partial w(x_0, y_M, t_k)}{\partial y} + w(x_0, y_M, t_k) - \frac{\partial w(x_0, y_M, t_k)}{\partial x} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial w(x_M, y_0, t_k)}{\partial t} + \frac{\partial w(x_M, y_0, t_k)}{\partial x} + w(x_M, y_0, t_k) - \frac{\partial w(x_M, y_0, t_k)}{\partial y} = 0 \quad (19)$$

根据一阶导数的偏心格式可得式(18)、式(19)的差分格式分别为

$$D_i W_{0M}^k + D_y^- W_{0M}^{\bar{k}} - \delta_x W_{\frac{1}{2}M}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{0M}^k + W_{0M}^{\bar{k}} = \frac{h}{2} f(x_0, y_M, t_k) + R_{0M}^K \quad (20)$$

$$D_i W_{M0}^k + D_x^- W_{M0}^{\bar{k}} - \delta_y W_{M\frac{1}{2}}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_t^2 W_{M0}^k + W_{M0}^{\bar{k}} = \frac{h}{2} f(x_M, y_0, t_k) + R_{M0}^K \quad (21)$$

将结点 (x_i, y_j, t_1) 在 (x_i, y_j, t_0) 点泰勒展开,得

$$\delta_t W_{ij}^{\frac{1}{2}} = \psi(x_i, y_j) + \frac{\tau}{2} (\varphi_{xx}(x_i, y_j) + \varphi_{yy}(x_i, y_j)) + \frac{\tau}{2} f(x_i, y_j, 0) + O(\tau^3) \quad (22)$$

略去以上方程的小量项,并用 w_{ij}^k 代替 W_{ij}^k 易得方程(1)~(4)的全离散隐式差分格式为:

$$\delta_t^2 w_{ij}^k - \delta_x^2 w_{ij}^{\bar{k}} - \delta_y^2 w_{ij}^{\bar{k}} = f(x_i, y_j, t_k), \quad 1 \leq i, j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (23)$$

$$D_x^- w_{Mj}^{\bar{k}} + D_i w_{Mj}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{Mj}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_y^2 w_{Mj}^{\bar{k}} = \frac{h}{2} f(x_M, y_j, t_k), 1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (24)$$

$$D_y^- w_{iM}^{\bar{k}} + D_i w_{iM}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{iM}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_x^2 w_{iM}^{\bar{k}} =$$

$$\frac{h}{2} f(x_i, y_M, t_k), 1 \leq i \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (25)$$

$$D_x^- w_{MM}^{\bar{k}} + D_y^- w_{MM}^{\bar{k}} + 2D_i w_{MM}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{MM}^k = \frac{h}{2} f(x_M, y_M, t_k), 1 \leq k \leq N-1 \quad (26)$$

$$\delta_x w_{\frac{1}{2}j}^{\bar{k}} - w_{0j}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{0j}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_y^2 w_{0j}^{\bar{k}} = -\frac{h}{2} f(x_0, y_j, t_k), 1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (27)$$

$$\delta_y w_{i\frac{1}{2}}^{\bar{k}} - w_{i0}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{i0}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_x^2 w_{i0}^{\bar{k}} = -\frac{h}{2} f(x_i, y_0, t_k), 1 \leq i \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (28)$$

$$\delta_x w_{\frac{1}{2}0}^{\bar{k}} + \delta_y w_{0\frac{1}{2}}^{\bar{k}} - 2w_{00}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{00}^{\bar{k}} = -\frac{h}{2} f(x_0, y_0, t_k), 1 \leq k \leq N-1 \quad (29)$$

$$D_i w_{M0}^k + D_x^- w_{M0}^{\bar{k}} - \delta_y w_{M\frac{1}{2}}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{M0}^k + w_{M0}^{\bar{k}} = \frac{h}{2} f(x_M, y_0, t_k), 1 \leq k \leq N-1 \quad (30)$$

$$D_i w_{0M}^k + D_y^- w_{0M}^{\bar{k}} - \delta_x w_{\frac{1}{2}M}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_t^2 w_{0M}^k + w_{0M}^{\bar{k}} = \frac{h}{2} f(x_0, y_M, t_k), 1 \leq k \leq N-1 \quad (31)$$

$$\delta_i w_{ij}^{\frac{1}{2}} = \psi(x_i, y_j) + \frac{\tau}{2} (\varphi_{xx}(x_i, y_j) + \varphi_{yy}(x_i, y_j)) + \frac{\tau}{2} f(x_i, y_j, 0), 0 \leq i, j \leq M \quad (32)$$

$$w_{ij}^0 = \varphi(x_i, y_j), 1 \leq i, j \leq M-1 \quad (33)$$

3 差分格式解的先验估计式

下面的定理给出了差分格式(23)~(33)的先验估计式.

定理 1 设 $\{u_{ij}^k | 0 \leq i, j \leq M, 0 \leq k \leq N\}$ 为差分方程组

$$\delta_t^2 u_{ij}^k - \delta_x^2 u_{ij}^{\bar{k}} - \delta_y^2 u_{ij}^{\bar{k}} = g_{ij}^k \quad (34)$$

$$D_x^- u_{Mj}^{\bar{k}} + D_i u_{Mj}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 u_{Mj}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_y^2 u_{Mj}^{\bar{k}} = g_{Mj}^k \quad (35)$$

$$D_y^- u_{iM}^{\bar{k}} + D_i u_{iM}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 u_{iM}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_x^2 u_{iM}^{\bar{k}} = g_{iM}^k \quad (36)$$

$$D_x^- u_{MM}^{\bar{k}} + D_y^- u_{MM}^{\bar{k}} + 2D_i u_{MM}^k + \frac{h}{2} \delta_t^2 u_{MM}^{\bar{k}} = g_{MM}^k \quad (37)$$

$$\delta_x u_{\frac{1}{2}j}^{\bar{k}} - u_{0j}^{\bar{k}} - \frac{h}{2} \delta_t^2 u_{0j}^{\bar{k}} + \frac{h}{2} \delta_y^2 u_{0j}^{\bar{k}} = g_{0j}^k \quad (38)$$

$$\delta_y u_{\frac{1}{2}}^k - u_{i0}^k - \frac{h}{2} \delta_i^2 u_{i0}^k + \frac{h}{2} \delta_x^2 u_{i0}^k = g_{i0}^k \quad (39)$$

$$\delta_x u_{\frac{1}{2}}^k + \delta_y u_{\frac{1}{2}}^k - 2u_{00}^k - \frac{h}{2} \delta_i^2 u_{00}^k = g_{00}^k \quad (40)$$

$$D_i u_{M0}^k + D_{x-} u_{M0}^k - \delta_y u_{\frac{M}{2}}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 u_{M0}^k + u_{M0}^k = g_{M0}^k \quad (41)$$

$$D_i u_{0M}^k + D_{y-} u_{0M}^k - \delta_x u_{\frac{1}{2}M}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 u_{0M}^k + u_{0M}^k = g_{0M}^k \quad (42)$$

$$\delta_i u_{ij}^{\frac{1}{2}} = g_{ij}^0 \quad (43)$$

$$u_{ij}^0 = \varphi(x_i, y_j) \quad (44)$$

的解,则对任意的 k 有

$$E^k \leq e^{\frac{3}{2}K\tau} \left(\frac{3}{2}\tau \sum_{i=1}^k \|g^i\|^2 + \tau^2 \|g^0\|_1^2 + \frac{3}{2}(\varphi_{00})^2 + \frac{3}{2} \|\varphi\|_1^2 + \tau^2 (g_{00}^0)^2 + \|g^0\|^2 \right) \quad (45)$$

其中

$$E^k = \|\delta_i u^{k+\frac{1}{2}}\|^2 + \frac{1}{2}(\|u^{k+1}\|_1^2 + \|u^k\|_1^2) +$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} [(u_{0j}^{k+1})^2 + (u_{0j}^k)^2] + \sum_{i=1}^{M-1} [(u_{i0}^{k+1})^2 + (u_{i0}^k)^2] \right\}.$$

证明:记

$$E^k = \|\delta_i u^{k+\frac{1}{2}}\|^2 + \frac{1}{2}(\|u^{k+1}\|_1^2 + \|u^k\|_1^2) +$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} [(u_{0j}^{k+1})^2 + (u_{0j}^k)^2] + \sum_{i=1}^{M-1} [(u_{i0}^{k+1})^2 + (u_{i0}^k)^2] \right\} \quad (46)$$

将式(34)两边同时乘以 $2h^2 D_i u_{ij}^k$, 并分别对 i, j 求和, 得到

$$\begin{aligned} & 2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_i^2 u_{ij}^k) (D_i u_{ij}^k) - 2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_x^2 u_{ij}^k) D_i u_{ij}^k - \\ & 2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_y^2 u_{ij}^k) D_i u_{ij}^k = 2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} g_{ij}^k D_i u_{ij}^k, \\ & 1 \leq k \leq N-1 \end{aligned} \quad (47)$$

对式(47)左端第一项整理可得

$$\begin{aligned} & 2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_i^2 u_{ij}^k) (D_i u_{ij}^k) = \\ & \frac{1}{\tau} \left[h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_i u_{ij}^{k+\frac{1}{2}})^2 - h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_i u_{ij}^{k-\frac{1}{2}})^2 \right] \end{aligned} \quad (48)$$

对式(47)左端第二、三项整理可得

$$\begin{aligned} & -2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_x^2 u_{ij}^k) D_i u_{ij}^k = \\ & \frac{1}{2\tau} \left[h^2 \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=1}^{M-1} (\delta_x u_{i+\frac{1}{2},j}^{k+1})^2 - h^2 \sum_{i=1}^{M-2} \sum_{j=1}^{M-1} (\delta_x u_{i+\frac{1}{2},j}^{k-1})^2 \right] + \end{aligned}$$

$$2h \sum_{j=1}^{M-1} \delta_x u_{\frac{1}{2}j}^k \cdot D_i u_{1j}^k - 2h \sum_{j=1}^{M-1} D_{x-} u_{Mj}^k \cdot D_i u_{M-1,j}^k \quad (49)$$

$$\begin{aligned} & -2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} (\delta_y^2 u_{ij}^k) D_i u_{ij}^k = \\ & \frac{1}{2\tau} \left[h^2 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=1}^{M-2} (\delta_y u_{i,j+\frac{1}{2}}^{k+1})^2 - h^2 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=1}^{M-2} (\delta_y u_{i,j+\frac{1}{2}}^{k-1})^2 \right] + \\ & 2h \sum_{i=1}^{M-1} \delta_y u_{i\frac{1}{2}}^k \cdot D_i u_{j1}^k - 2h \sum_{i=1}^{M-1} D_{y-} u_{iM}^k \cdot D_i u_{i,M-1}^k \end{aligned} \quad (50)$$

将式(35)两边同时乘以 $2h D_i u_{Mj}^k$, 并对 j 求和, 得

$$\begin{aligned} & 2h \sum_{j=1}^{M-1} D_{x-} u_{Mj}^k D_i u_{Mj}^k + \frac{h^2}{2\tau} \sum_{j=1}^{M-1} [(\delta_i u_{Mj}^{k+\frac{1}{2}})^2 - \\ & (\delta_i u_{Mj}^{k-\frac{1}{2}})^2] = h^2 \sum_{j=1}^{M-1} (\delta_y^2 u_{Mj}^k) D_i u_{Mj}^k + \\ & 2h \sum_{j=1}^{M-1} g_{Mj}^k D_i u_{Mj}^k - 2h \sum_{j=1}^{M-1} (D_i u_{Mj}^k)^2 \end{aligned} \quad (51)$$

将式(36)两边同时乘以 $2h D_i u_{iM}^k$, 并对 i 求和, 得

$$\begin{aligned} & 2h \sum_{i=1}^{M-1} D_{y-} u_{iM}^k D_i u_{iM}^k + \frac{h^2}{2\tau} \sum_{i=1}^{M-1} [(\delta_i u_{iM}^{k+\frac{1}{2}})^2 - \\ & (\delta_i u_{iM}^{k-\frac{1}{2}})^2] = h^2 \sum_{i=1}^{M-1} (\delta_x^2 u_{iM}^k) D_i u_{iM}^k + \\ & 2h \sum_{i=1}^{M-1} g_{iM}^k D_i u_{iM}^k - 2h \sum_{i=1}^{M-1} (D_i u_{iM}^k)^2 \end{aligned} \quad (52)$$

将式(38)两边同时乘以 $-2h D_i u_{0j}^k$, 并对 j 求和, 得

$$\begin{aligned} & -2h \sum_{j=1}^{M-1} \delta_x u_{\frac{1}{2}j}^k D_i u_{0j}^k + \frac{h}{2\tau} \sum_{j=1}^{M-1} [(u_{0j}^{k+1})^2 - (u_{0j}^{k-1})^2] + \\ & \frac{h^2}{2\tau} \sum_{j=1}^{M-1} [(\delta_i u_{0j}^{k+\frac{1}{2}})^2 - (\delta_i u_{0j}^{k-\frac{1}{2}})^2] = \\ & h^2 \sum_{j=1}^{M-1} (\delta_y^2 u_{0j}^k) D_i u_{0j}^k + 2h \sum_{j=1}^{M-1} g_{0j}^k D_i u_{0j}^k \end{aligned} \quad (53)$$

将式(39)两边同时乘以 $-2h D_i u_{i0}^k$, 并对 i 求和, 得

$$\begin{aligned} & -2h \sum_{i=1}^{M-1} \delta_y u_{i\frac{1}{2}}^k D_i u_{i0}^k + \frac{h}{2\tau} \sum_{i=1}^{M-1} [(u_{i0}^{k+1})^2 - (u_{i0}^{k-1})^2] + \\ & \frac{h^2}{2\tau} \sum_{i=1}^{M-1} [(\delta_i u_{i0}^{k+\frac{1}{2}})^2 - (\delta_i u_{i0}^{k-\frac{1}{2}})^2] = \\ & h^2 \sum_{i=1}^{M-1} (\delta_x^2 u_{i0}^k) D_i u_{i0}^k + 2h \sum_{i=1}^{M-1} g_{i0}^k D_i u_{i0}^k \end{aligned} \quad (54)$$

又由于

$$\begin{aligned} & 2h \sum_{j=1}^{M-1} \delta_x u_{\frac{1}{2}j}^k D_i u_{1j}^k - 2h \sum_{j=1}^{M-1} D_{x-} u_{Mj}^k D_i u_{M-1,j}^k + \\ & 2h \sum_{i=1}^{M-1} \delta_y u_{i\frac{1}{2}}^k D_i u_{i1}^k - 2h \sum_{i=1}^{M-1} D_{y-} u_{iM}^k D_i u_{i,M-1}^k + \\ & 2h \sum_{j=1}^{M-1} D_{x-} u_{Mj}^k D_i u_{Mj}^k + 2h \sum_{i=1}^{M-1} D_{y-} u_{iM}^k D_i u_{iM}^k - \\ & 2h \sum_{j=1}^{M-1} \delta_x u_{\frac{1}{2}j}^k D_i u_{0j}^k - 2h \sum_{i=1}^{M-1} \delta_y u_{i\frac{1}{2}}^k D_i u_{i0}^k = \\ & \frac{h^2}{2\tau} \sum_{j=1}^{M-1} [(\delta_x u_{\frac{1}{2}j}^{k+1})^2 - (\delta_x u_{\frac{1}{2}j}^{k-1})^2] + \end{aligned}$$

$$\frac{h^2}{2\tau} \sum_{j=1}^{M-1} [(D_x u_{Mj}^{k+1})^2 - (D_x u_{Mj}^{k-1})^2] +$$

$$\frac{h^2}{2\tau} \sum_{i=1}^{M-1} [(\delta_y u_{i\frac{1}{2}}^{k+1})^2 - (\delta_y u_{i\frac{1}{2}}^{k-1})^2] +$$

$$\frac{h^2}{2\tau} \sum_{i=1}^{M-1} [(D_y u_{iM}^{k+1})^2 - (D_y u_{iM}^{k-1})^2],$$

将(47)~(54)相加,利用不等式性质得

$$\frac{1}{\tau} (\|\delta_i u^{k+\frac{1}{2}}\|^2 - \|\delta_i u^{k-\frac{1}{2}}\|^2) +$$

$$\frac{1}{2\tau} (|u^{k+1}|_1^2 - |u^{k-1}|_1^2) +$$

$$\frac{1}{2\tau} \sum_{j=1}^{M-1} [(u_{0j}^{k+1})^2 - (u_{0j}^{k-1})^2] +$$

$$\frac{1}{2\tau} \sum_{i=1}^{M-1} [(u_{i0}^{k+1})^2 - (u_{i0}^{k-1})^2] =$$

$$2h^2 \sum_{i,j=1}^{M-1} g_{ij}^k D_i u_{ij}^k + h \sum_{j=1}^{M-1} g_{Mj}^k D_i u_{Mj}^k + h \sum_{i=1}^{M-1} g_{iM}^k D_i u_{iM}^k +$$

$$h \sum_{j=1}^{M-1} g_{0j}^k D_i u_{0j}^k + h^2 \sum_{i=1}^{M-1} g_{i0}^k D_i u_{i0}^k -$$

$$2h \sum_{j=1}^{M-1} (D_i u_{Mj}^k)^2 - 2h \sum_{i=1}^{M-1} (D_i u_{iM}^k)^2 \leq$$

$$\|g^k\|^2 + \frac{1}{2} \|\delta_i u^{k+\frac{1}{2}}\|^2 + \frac{1}{2} \|\delta_i u^{k-\frac{1}{2}}\|^2,$$

考虑到式(46),得

$$(1 - \frac{\tau}{2}) E^k \leq (1 + \frac{\tau}{2}) E^{k-1} + \tau \|g^k\|^2,$$

当 $\tau \leq \frac{2}{3}$ 时,有

$$E^k \leq (1 + \frac{3\tau}{2}) E^{k-1} + \frac{3\tau}{2} g^k,$$

由引理 1 Gronwall 不等式可得

$$E^k \leq e^{\frac{3\tau}{2}k} \left[E^0 + \frac{3\tau}{2} \sum_{i=1}^k \|g^i\|^2 \right] \quad (55)$$

又根据 Taylor 展式和三角不等式,可得

$$E^0 = \left\| \delta_i u^{\frac{1}{2}} \right\|^2 + \frac{1}{2} (|u^1|_1^2 + |u^0|_1^2) +$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} [(u_{0j}^1)^2 + (u_{0j}^0)^2] + \sum_{i=1}^{M-1} [(u_{i0}^1)^2 + (u_{i0}^0)^2] \right\} \leq$$

$$\|g^0\|^2 + \frac{3}{2} |\varphi|_1^2 + \tau^2 |g^0|_1^2 +$$

$$\frac{3}{2} (\varphi_{00})^2 + \tau^2 (\varphi_{00}^0)^2 \quad (56)$$

将式(56)代入式(55)可得不等式(45),即证.

4 差分格式解的存在性、收敛性和稳定性

下面三个定理分别给出了差分格式(23)~(33)的唯一存在性、收敛性和稳定性.

定理 2 定解问题(1)~(4)的差分格式(23)

~(33)是唯一可解的.

证明:由式(33)知 ω^0 已给定,关于 ω^1 的差分格式的其次方程组为 $\frac{1}{\tau} \omega_{ij}^{\frac{1}{2}}$,易得 $\omega_{ij}^1 = 0$.

现设 $\omega^{k-1}, \omega^k (1 \leq k \leq N-1)$ 已确定.关于 ω^{k+1} 的差分格式的其次方程组为

$$\frac{1}{\tau^2} \omega_{ij}^{k+1} - \frac{1}{2} (\delta_x^2 + \delta_y^2) \omega_{ij}^{k+1} = 0,$$

$$1 \leq i, j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (57)$$

$$\frac{1}{2} D_x \omega_{Mj}^{k+1} + \frac{1}{2\tau} \omega_{Mj}^{k+1} + \frac{h}{2\tau^2} \omega_{Mj}^{k+1} - \frac{h}{4} \delta_y^2 \omega_{Mj}^{k+1} = 0,$$

$$1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (58)$$

$$\frac{1}{2} D_y \omega_{iM}^{k+1} + \frac{1}{2\tau} \omega_{iM}^{k+1} + \frac{h}{2\tau^2} \omega_{iM}^{k+1} - \frac{h}{4} \delta_x^2 \omega_{iM}^{k+1} = 0,$$

$$1 \leq i \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (59)$$

$$\frac{1}{2} D_x \omega_{MM}^{k+1} + \frac{1}{2} D_y \omega_{MM}^{k+1} + \frac{1}{\tau} \omega_{MM}^{k+1} + \frac{h}{2\tau^2} \omega_{MM}^{k+1} = 0,$$

$$1 \leq k \leq N-1 \quad (60)$$

$$\frac{1}{2} \delta_x \omega_{\frac{1}{2}j}^{k+1} - \frac{1}{2} \omega_{0j}^{k+1} - \frac{h}{4\tau^2} \omega_{0j}^k + \frac{h}{4} \delta_y^2 \omega_{0j}^{k+1} = 0,$$

$$1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (61)$$

$$\frac{1}{2} \delta_y \omega_{i\frac{1}{2}}^{k+1} - \frac{1}{2} \omega_{i0}^{k+1} - \frac{h}{4\tau^2} \omega_{i0}^{k+1} + \frac{h}{4} \delta_x^2 \omega_{i0}^{k+1} = 0,$$

$$1 \leq j \leq M-1, 1 \leq k \leq N-1 \quad (62)$$

$$\frac{1}{2} \delta_x \omega_{\frac{1}{2}0}^{k+1} + \frac{1}{2} \delta_y \omega_{0\frac{1}{2}}^{k+1} - \omega_{00}^{k+1} - \frac{h}{4\tau^2} \omega_{00}^k = 0,$$

$$1 \leq k \leq N-1 \quad (63)$$

用 $h^2 \omega_{ij}^{k+1}$ 乘以式(57),并对 i, j 求和,结合(58)~(63)得

$$\frac{1}{\tau^2} \|\omega^{k+1}\|^2 + \frac{1}{2} | \omega^{k+1} |^2 + \frac{h}{2\tau} \left[\sum_{j=1}^{M-1} (\omega_{Mj}^{k+1})^2 + \right.$$

$$(\omega_{MM}^{k+1})^2 + \sum_{i=1}^{M-1} (\omega_{iM}^{k+1})^2 \left. \right] + \frac{h}{4\tau} \left[\sum_{i=1}^{M-1} (\omega_{i0}^{k+1})^2 + \right.$$

$$\sum_{j=1}^{M-1} (\omega_{0j}^{k+1})^2 + (\omega_{00}^{k+1})^2 \left. \right] = 0,$$

易得 $\omega_{ij}^{k+1} = 0, 1 \leq i, j \leq M-1$.

根据归纳原理,差分格式(23)~(33)存在唯一解,定理证毕.

定理 3 设 $\{w(x, y, t) | 0 \leq x, y \leq M, 0 \leq t \leq T\}$ 为定解问题(1)~(4)的解, $\{\omega_{ij}^k | 0 \leq x, y \leq M, 0 \leq t \leq T\}$ 为差分格式(23)~(33)的解,记 $e_{ij}^k = W_{ij}^k - \omega_{ij}^k, 0 \leq i, j \leq M, 0 \leq k \leq N$ 则对于任意步长比 $\lambda = \tau/h$,有

$$\left\| \delta_i e^{k+\frac{1}{2}} \right\|^2 + \frac{1}{2} (|e^{k+1}|_1^2 + |e^k|_1^2) +$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} [(e_{0j}^{k+1})^2 + (e_{0j}^k)^2] + \sum_{i=1}^{M-1} [(e_{i0}^{k+1})^2 + (e_{i0}^k)^2] \right\} \leq e^{\frac{3T}{2}} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} T \right) c^2 (\tau^2 + h^2)^2, 0 \leq k \leq N-1.$$

证明: 根据差分格式的误差方程组

$$\begin{aligned} \delta_i^2 e_{ij}^k - \delta_x^2 e_{ij}^k - \delta_y^2 e_{ij}^k &= R_{ij}^k, \\ D_{x-} e_{Mj}^k + D_i e_{Mj}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{Mj}^k - \frac{h}{2} \delta_y^2 e_{Mj}^k &= R_{Mj}^k, \\ D_{y-} e_{iM}^k + D_i e_{iM}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{iM}^k - \frac{h}{2} \delta_x^2 e_{iM}^k &= R_{iM}^k, \\ D_{x-} e_{MM}^k + D_{y-} e_{MM}^k + 2D_i e_{MM}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{MM}^k &= R_{MM}^k, \\ \delta_x e_{\frac{1}{2}j}^k - e_{0j}^k - \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{0j}^k + \frac{h}{2} \delta_y^2 e_{0j}^k &= R_{0j}^k, \\ \delta_y e_{i\frac{1}{2}}^k - e_{i0}^k - \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{i0}^k + \frac{h}{2} \delta_x^2 e_{i0}^k &= R_{i0}^k, \\ \delta_x e_{\frac{1}{2}0}^k + \delta_y e_{0\frac{1}{2}}^k - 2e_{00}^k - \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{00}^k &= R_{00}^k, \\ D_i e_{M0}^k + D_{x-} e_{M0}^k - \delta_y e_{M\frac{1}{2}}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{M0}^k + e_{M0}^k &= R_{M0}^k, \\ D_i e_{0M}^k + D_{y-} e_{0M}^k - \delta_x e_{\frac{1}{2}M}^k + \frac{h}{2} \delta_i^2 e_{0M}^k + e_{0M}^k &= R_{0M}^k, \\ \delta_i e_{ij}^{\frac{1}{2}} &= r_{ij}^k, \\ e_{ij}^0 &= 0. \end{aligned}$$

由定理 1 得

$$\begin{aligned} &\left\| \delta_i e^{k+\frac{1}{2}} \right\|^2 + \frac{1}{2} (|e^{k+1}|_1^2 + |e^k|_1^2) + \\ &\frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} [(e_{0j}^{k+1})^2 + (e_{0j}^k)^2] + \sum_{i=1}^{M-1} [(e_{i0}^{k+1})^2 + (e_{i0}^k)^2] \right\} \leq \\ &e^{\frac{3}{2}k\tau} \left(\frac{3}{2} \tau \sum_{l=1}^k \|g^l\|^2 + \tau^2 |g^0|_1^2 + \frac{3}{2} (\varphi_{00})^2 + \right. \\ &\left. \frac{3}{2} |\varphi|_1^2 + \tau^2 (g_{00}^0)^2 + \|g^0\|^2 \right) \leq \\ &e^{\frac{3}{2}T} \left(2 + \frac{3}{2} T \right) c^2 (\tau^2 + h^2)^2 \end{aligned}$$

由 $\|u^k\|^2 \leq 4|u^k|_1^2 + 4|u_0^k|^{2[5]}$ 可知

$$\|e^k\| = O(\tau^2 + h^2), 1 \leq k \leq N-1.$$

定理 4 差分格式 (23)~(33) 对于任意步长比 $\lambda = \tau/h$ 关于初值和右端项在下述意义下是稳定的. 设 $\{w_{ij}^k | 0 \leq x, y \leq M, 0 \leq t \leq T\}$ 为差分方程组 (23)~(33) 的解, 并令 $\delta_i w_{ij}^{\frac{1}{2}} = q(x_i, y_j)$, 则对任意的步长比 λ , 有

$$\begin{aligned} &\left\| \delta_i w^{k+\frac{1}{2}} \right\|^2 + \frac{1}{2} (|w^{k+1}|_1^2 + |w^k|_1^2) + \\ &\frac{1}{2} \left\{ \sum_{j=1}^{M-1} [(w_{0j}^{k+1})^2 + (w_{0j}^k)^2] + \sum_{i=1}^{M-1} [(w_{i0}^{k+1})^2 + (w_{i0}^k)^2] \right\} \leq \\ &e^{\frac{3}{2}k\tau} \left(\frac{3}{2} \tau \sum_{l=1}^k \|f^l\|^2 + \tau^2 |q^0|_1^2 + \frac{3}{2} (\varphi_{00})^2 + \right. \\ &\left. \frac{3}{2} |\varphi|_1^2 + \tau^2 (q_{00}^0)^2 + \|q^0\|^2 \right) \end{aligned}$$

证明: 直接利用定理 1 可证.

5 数值实验

通过构造精确解验证差分格式 (23)~(33) 的收敛性, 考虑如下初边值问题

算例:

$$\begin{aligned} w_{tt}(x, y, t) - \Delta w(x, y, t) &= \\ e^{-t} \left[(1 + 4\pi^2) \sin\left(2\pi x + \frac{\pi}{4}\right) + \sqrt{2}\pi - \frac{\sqrt{2}}{2} \right] & \\ \left[(1 + 4\pi^2) \sin\left(2\pi y + \frac{\pi}{4}\right) + \sqrt{2}\pi - \frac{\sqrt{2}}{2} \right], & \\ w_x(0, y, t) = w(0, y, t), w_x(1, y, t) = & \\ -w_t(1, y, t), & \\ w_y(x, 0, t) = w(x, 0, t), w_y(x, 1, t) = & \\ -w_t(x, 1, t), & \\ w(x, y, 0) = \left[\sin\left(2\pi x + \frac{\pi}{4}\right) + \sqrt{2}\pi - \frac{\sqrt{2}}{2} \right] \times & \\ \left[\sin\left(2\pi y + \frac{\pi}{4}\right) + \sqrt{2}\pi - \frac{\sqrt{2}}{2} \right], & \\ w_t(x, y, 0) = - \left[\sin\left(2\pi x + \frac{\pi}{4}\right) + \sqrt{2}\pi - \frac{\sqrt{2}}{2} \right] \times & \\ \left[\sin\left(2\pi y + \frac{\pi}{4}\right) + \sqrt{2}\pi - \frac{\sqrt{2}}{2} \right]. & \end{aligned}$$

$$E(h, \tau) = \max_{0 \leq k \leq N} \|W^k - w^k\|.$$

假设 $E(h, \tau) = O(\tau^p + h^q)$, 如果 τ 充分小, 则 $E(h, \tau) \approx O(h^q)$.

$$\text{因而 } \frac{E(2h, \tau)}{E(h, \tau)} \approx 2^q; q \approx \log_2 \left(\frac{E(h, 2\tau)}{E(h, \tau)} \right);$$

同理,如果 h 充分小,则 $E(h,\tau) \approx O(\tau^p)$,

$$\frac{E(h,2\tau)}{E(h,\tau)} \approx 2^p;p \approx \log_2\left(\frac{E(h,2\tau)}{E(h,\tau)}\right).$$

计算结果如表 1 和表 2 所示.

表 1 在 $\tau=\frac{1}{100}$ 时的数值结果

| h | $E(h,\tau)$ | $\frac{E(2h,\tau)}{E(h,\tau)}$ | $\log_2\frac{E(2h,\tau)}{E(h,\tau)}$ |
|----------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| $\frac{1}{10}$ | 0.053 8 | * | * |
| $\frac{1}{20}$ | 0.015 9 | 3.383 6 | 1.758 6 |
| $\frac{1}{40}$ | 0.004 3 | 3.697 6 | 1.886 5 |
| $\frac{1}{80}$ | 9.831 7e-04 | 4.380 1 | 2.130 9 |

表 2 在 $h=\frac{1}{100}$ 时的数值结果

| h | $E(h,\tau)$ | $\frac{E(h,2\tau)}{E(h,\tau)}$ | $\log_2\frac{E(h,2\tau)}{E(h,\tau)}$ |
|-----------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| $\frac{1}{20}$ | 0.011 8 | * | * |
| $\frac{1}{40}$ | 0.003 4 | 3.470 6 | 1.795 2 |
| $\frac{1}{80}$ | 7.899 0e-04 | 4.304 3 | 2.105 8 |
| $\frac{1}{160}$ | 1.875 5e-04 | 4.206 3 | 2.072 5 |

根据表中数据可得,差分格式(23)~(33)关于时间和空间均二阶收敛.

6 结论

本文研究了矩形域内左下边界为 Robin 边界,右上边界为 Neumann 阻尼边界的二维波动方程的全离散隐式有限差分格式,通过离散能量方法构造了差分解的一个先验估计式,根据先验估计式证明了差分数值解关于时间和空间都是收敛的,并且差分格式关于初始条件和右端源项均是无条件稳定的.

参考文献

[1] Gregory R. Shubin, John B. Bell. A modified equation approach to constructing fourth order methods for acoustic

wave propagation[J]. Siam Journal on Scientific & Statistical Computing,1987,8(8):135-151.
[2] C. F. Baicu, C. D. Rahn, B. D. Nibali. Active boundary control of elastic cables: Theory and experiment[J]. Journal of Sound and Vibration,1996,198(1):17-26.
[3] Muhammad Zubair, Muhammad Junaid Mughal, Qaisar Abbas Naqvi. An exact solution of the cylindrical wave equation for electromagnetic field in fractional dimensional space[J]. Progress in Electromagnetics Research,2011,114(8):443-455.
[4] Feng H, Guo B Z. Output feedback stabilization of an unstable wave equation with general corrupted boundary observation [J]. Automatica,2014,50(12):3 164-3 172.
[5] 孙志忠. 偏微分方程数值解法[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
[6] Zhizhong Sun. The method of order reduction and its application to the numerical solutions of partial differential equations[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
[7] L. T. Tebou, E. Zuazua. Uniform boundary stabilization of the finite difference space discretization of the 1-d wave equation[J]. Adv. Comput. Math. ,2007,26(1-3):337-365.
[8] 万正苏, 陈光南. 一维线性双曲方程初边值问题的高阶差分格式[J]. 数值计算与计算机应用, 2003, 24(1): 8-17.
[9] 常 红, 丁丹平. Camassa-Holm 方程的一种三层守恒有限差分格式[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(3): 186-190.
[10] Guanghua Gao, Zhizhong Sun. Compact difference schemes for heat equation with neumann boundary conditions[J]. Numerical Methods for Partial Differential Equations, 2012, 29(5): 1 459-1 486.
[11] 常立晔, 王连堂. 椭圆外区域各向异性问题的一种数值解法[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2009, 27(2): 137-140.
[12] 吕桂霞, 马富明. 二维热传导方程有限差分区域分解算法 [J]. 数值计算与计算机应用, 2006, 27(2): 96-105.
[13] H. Bouslous, H. E. Boujaoui, L. Maniar. Uniform boundary stabilization for the finite difference semidiscretization of 2-d wave equation[J]. Afrika Mat, 2014, 25(3): 623-643.
[14] R. Mohanty. New high accuracy super stable alternating direction implicit methods for two and three dimensional hyperbolic damped wave equations[J]. Results in Physics, 2014, 4(C): 156-163.
[15] 张洪伟, 王同科. 三维双曲方程非齐次边值问题的推广型 LOD 有限差分格式[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2009, 29(3): 11-15.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)02-0175-06

不确定分数阶非线性系统稳定性 分析及滑模同步控制

高 瑜¹, 李 雄²

(1. 陕西铁路工程职业技术学院 基础课部, 陕西 渭南 714000; 2. 西安欧亚学院 数理与信息技术应用中心, 陕西 西安 710065)

摘 要:研究了一类带外部噪声的不确定分数阶非线性系统有限时间稳定性及自适应滑模同步控制,通过构造有效的分数阶滑模面及自适应规则,提出了分数阶可变结构控制器,并验证了在满足系统所有变量有界的情况下误差系统能够在有限时间内趋于滑模面.数值仿真中实现了分数阶 Genesio 系统和分数阶 Arneodo 系统的异结构有限时间同步,进一步验证了该方法的有效性和鲁棒性.

关键词:分数阶非线性系统; 有限时间稳定; 同步控制

中图分类号:O231.2 **文献标志码:**A

Synchronization of uncertain fractional order chaotic system based on adaptive sliding mode control

GAO Yu¹, LI Xiong²

(1. Department of Basic Courses, Shaanxi Railway Institute, Weinan 714000, China; 2. Department of Mathematics and Computational Science Courses, Xi'an Eurasia University, Xi'an 710065, China)

Abstract: This paper concerns the problem of robust stabilization of autonomous and non-autonomous fractional-order chaotic systems with uncertain parameters and external noises. We use the fractional version of the Lyapunov theory to derive a robust sliding mode control law. Furthermore, the proposed nonlinear control strategy is able to deal with a large class of uncertain autonomous and non-autonomous fractional-order complex systems. Also, Rigorous mathematical and analytical analyses are provided to prove the correctness and robustness of the introduced approach. The proposed method is implemented between Genesio system and Arneodo system to confirm the theoretical results. Simulation results verify the proposed control method.

Key words: fractional-order chaotic system; finite-time stability; synchronization control

* 收稿日期:2017-10-14

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0170); 陕西铁路工程职业技术学院科研基金项目(KY2017-20)

作者简介:高 瑜 (1989—),女,陕西延安人,助教,硕士,研究方向:偏微分方程与控制理论

0 引言

分数阶微积分已经有 300 多年的发展历史了,随着研究的深入,不确定分数阶混沌系统成为了最热门研究的领域,推动了分数阶非线性系统稳定性分析及同步控制方法的蓬勃发展^[1-3].混沌系统控制方法由于在通信领域的广泛应用得到了研究者的重视,人们相继提出了很多种分数阶混沌系统的同步控制方法^[4],如滑模变结构控制法^[5]、自适应控制法^[6]、模糊控制法^[7]、脉冲控制法和 Backstep-ping 控制法等^[8-10].对于不确定分数阶非线性系统同步控制也有一些结果^[11],如文献[12]在系统不确定项满足有界的情况下利用滑模控制实现了不确定分数阶 Duffing-Holmes 系统的同步问题,文献[13]研究了不确定分数阶混沌系统的自适应模糊同步控制问题等.

自适应滑模控制方法常用来研究带不确定项的分数阶非线性系统,并且在稳定性分析中通常构造平方 Lyapunov 函数.随着文献[2]提出了分数阶系统的 Lyapunov 第二方法,对于分数阶非线性系统的控制及稳定性分析逐渐成为研究热点.但平方函数具有非常复杂的分数阶导数形式,这也使得分数阶非线性系统稳定性分析中无法应用平方 Lyapunov 函数.所以到目前为止几乎没有文献成功实现分数阶混沌系统自适应滑模控制或同步.随着研究的深入,许多分数阶模型不仅需要满足渐近稳定,更需要在有限时间内稳定,这也给非线性系统稳定性分析带来了难度.文献[14]研究了分数阶非线性系统在有限时间内不存在稳定点的问题,推动了非线性系统有限时间稳定性理论的进一步发展.在非线性系统有限时间稳定理论中,文献[15]通过变量替换和函数构造提出了一个新的非线性系统有限时间稳定的充分条件,具有很强的推广性,但是只是针对一类整数阶非线性系统,对于分数阶非线性系统有限时间稳定性理论的研究还未深入.

本文主要研究了基于滑模控制的不确定分数阶非线性系统同步,首先针对二维分数阶混沌系统,通过构造分数阶滑模面及分数阶微分方程形式的自适应规则,设计了同步控制器,并利用分数阶 Lyapunov 第二方法证明了构造方法的合理性(需要指出的是本文系统中的不确定项可以是完全未

知的).以分数阶 Arneodo 系统和分数阶 Genesio 系统为实例,实现了驱动系统和响应系统的异结构有限时间同步控制(即在有限时间内误差系统趋于滑模面),验证了该方法和控制器的有效性.

1 预备知识

在研究的过程中对分数阶微积分概念提出了多种定义,其中最常用的有以下三种:Grunwald-Letnikov、Riemann-Liouville (R-L)、Caputo,本文采用 Caputo 的定义作为工具,因为 Caputo 定义中的系统的初值和整数阶系统的一样,具有较好的物理意义^[16].分数阶微积分定义为

$${}_0 I_t^\alpha f(x) = {}_0 D_t^\alpha f(x) \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau.$$

其中: $\Gamma(\cdot)$ 为 Gamma 函数.

当 $0 < \alpha < 1$ 时, Caputo 分数阶微分的解等价于:

$$f(t) = f(0) + \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} {}_0^C D_t^\alpha f(\tau) d\tau.$$

定义 1 双参数 Mittag-Leffler 函数定义为

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}.$$

其中: $\alpha, \beta > 0, z$ 为复数, $\Gamma(\cdot)$ 为 Gamma 函数,其 Laplace 变化定义为

$$L\{t^{\beta-1} E_{\alpha,\beta}(-at^\alpha)\} = \frac{s^{-\beta}}{s^\alpha + a}, R(s) > |\lambda|^{\frac{1}{\alpha}}.$$

其中: $R(s)$ 为 s 的实部, $\lambda \in R, \Gamma(\cdot)$ 为 Laplace 变换.

引理 1^[17] 若满足以下等式:

$$V(t) = \frac{1}{2} x^T(t) P x(t) + \frac{1}{2} y^T(t) Q y(t),$$

其中: $x(t)$ 和 $y(t) \in R^n$ 具有连续的一阶导数, $P, Q \in R^{n \times n}$ 为两个正定矩阵.若存在正定的矩阵 M 和正常数 h 使得

$${}_0^C D_t^\alpha V(t) \leq -h x^T(t) M x(t), \text{ 则}$$

$$\|x(t)\| \text{ 和 } \|y(t)\| \text{ 有界且 } \lim_{t \rightarrow \infty} \|x(t)\| = 0.$$

引理 2^[18] 设 $x(t) \in R^n$ 且具有连续的一阶导数,则

$$\frac{1}{2} {}_0^C D_t^\alpha x^T(t) P x(t) \leq x^T(t) P {}_0^C D_t^\alpha x(t)$$

其中: P 为任意的 n 阶正定矩阵.

引理 3 考虑如下的分数阶系统

$${}_0^C D_t^\alpha x(t) = A x(t)$$

其中: $0 < \alpha < 1$, A 为系数矩阵, 若存在实对称正定矩阵 P , 使得

$$\frac{1}{2} {}^C_0 D_t^\alpha x^T(t) P x(t) + x^T(t) P {}^C_0 D_t^\alpha x(t) + x^T(t) P x(t) = 0 \text{ 成立, 则系统渐近稳定.}$$

引理 4 如果 ${}^C_0 D_t^\alpha x(t) \leq 0$, 那么 $x(t)$ 在 $[0, +\infty)$ 上单调减少; 同理 ${}^C_0 D_t^\alpha x(t) \geq 0$ 则 $x(t)$ 在 $[0, +\infty)$ 上单调增加.

证明: 只需要证明引理 1 的前半部分, 后半部分证明思路相同. 因为 ${}^C_0 D_t^\alpha x(t) \leq 0$ 所以一定存在非负可积函数 $y(t)$ 使得

$$\begin{aligned} {}^C_0 D_t^\alpha x(t) + y(t) &= 0, \\ {}^C_0 D_t^\alpha x(t) &= -y(t). \end{aligned}$$

对(8)式两边同时取 α 阶积分 ${}^C_0 D_t^{-\alpha}$ 可得

$$x(t) - x(0) = - {}^C_0 D_t^{-\alpha} y(t)$$

若 $t_2 > t_1 \geq 0$ 时, 有

$$x(t_1) - x(t_2) = {}^C_{t_1} D_{t_2}^\alpha y(t) \geq 0$$

这也就证明了 $x(t)$ 在 $[0, +\infty)$ 上单调减少.

引理 5 (分数阶 Lyapunov 第二方法) 设原点是如下分数阶非线性系统的平衡点:

$${}^C_0 D_t^\alpha x(t) = f(t, x(t))$$

其中: $x(t) \in R^n$ 为系统变量, $f(t, x(t))$ 为满足局部 Lipschitz 条件的非线性函数. 若存在 Lyapunov 函数 $V(t, x(t))$ 和 K 类函数 $\alpha_i (i=1, 2, 3)$ 使得

$$\begin{aligned} \alpha_1 \|x(t)\| &\leq V(t, x(t)) \leq \alpha_2 \|x(t)\|, \\ {}^C_0 D_t^\alpha V(t, x(t)) &\leq -\alpha_3 \|x(t)\|, \end{aligned}$$

则系统渐近稳定.

2 问题描述

考虑如下的二维不确定分数阶混沌系统

$$\begin{cases} {}^C_0 D_t^\alpha x_i = x_{i+1}, 1 \leq i \leq n-1 \\ {}^C_0 D_t^\alpha x_n = f(X, t) + \Delta f(X) + d_x(t) + u(t) \end{cases}$$

其中: $\alpha \in (0, 1)$, $X(t) = [x_1, x_2] \in R^2$ 为系统输入变量, $f(X, t) \in R$ 为非线性函数, $\Delta f(X) \in R$ 为系统的不确定项, $d_x(t) \in R$ 为随机扰动, $u(t) \in R$ 为控制变量.

考虑如下的响应系统

$$\begin{cases} {}^C_0 D_t^\alpha y_i = y_{i+1}, 1 \leq i \leq n-1 \\ {}^C_0 D_t^\alpha y_n = g(Y, t) + \Delta g(Y) + d_y(t) \end{cases}$$

其中: $Y(t) = [y_1, y_2] \in R^2$ 为系统响应变量, $g(Y, t) \in R$ 为非线性函数, $\Delta g(Y) \in R$ 为系统的不确定项, $d_y(t) \in R$ 为随机扰动.

定义如下的同步误差系统

$$\begin{cases} {}^C_0 D_t^\alpha e_i = e_{i+1}, 1 \leq i \leq i+1 \\ {}^C_0 D_t^\alpha e_2 = g(Y, t) + \Delta g(Y) + d_y(t) - f(X, t) - \Delta f(X) - d_x(t) - u(t) \end{cases}$$

定义 2 如果存在正常数 $T = T(E(0)) > 0$, 使得当 $t \geq T$ 时, $\lim_{t \rightarrow T} \|E(t)\| = 0$ 成立, 则误差系统关于 T 有限时间稳定.

假设 1 系统不确定项 $\Delta g(Y), \Delta f(X)$ 为有界变量, 即存在正常数 γ_1 , 使得 $|\Delta f(x) - \Delta g(Y)| < \gamma_1$ 成立.

假设 2 系统随机扰动 $d_x(t), d_y(t)$ 为有界变量, 即存在正常数 γ_2 , 使得 $|d_x(t) - d_y(t)| < \gamma_2$ 成立.

3 主要结果

3.1 分数阶滑模面设计

设计如下的分数阶滑模面

$$s(t) = x_n + {}^C_0 D_t^\alpha \sum_{i=1}^n k_i x_i$$

当系统发生滑模运动时, 需满足如下条件

$$s(t) = x_n + {}^C_0 D_t^\alpha \sum_{i=1}^n k_i x_i = 0;$$

$${}^C_0 D_t^\alpha s(t) = {}^C_0 D_t^\alpha (x_n + {}^C_0 D_t^\alpha \sum_{i=1}^n k_i x_i).$$

通过简单的证明推导, 可以得出上式是渐近稳定的, 即误差系统变量趋于零.

3.2 控制器设计

本文所要讨论的问题是如何设计同步控制器, 使得误差系统能在有限时间内达到或趋近于滑模面

$${}^C_0 D_t^\alpha s(t) = {}^C_0 D_t^\alpha (x_n + {}^C_0 D_t^\alpha \sum_{i=1}^n k_i x_i) = 0.$$

由误差系统方差可以得到,

$$\begin{aligned} {}^C_0 D_t^\alpha e_n &= g(Y, t) + \Delta g(Y) + d_y(t) - f(X, t) - \Delta f(X) - d_x(t) - u(t) \\ u(t)_e &= g(Y, t) + \Delta g(Y) + d_y(t) - f(X, t) - \Delta f(X) - d_x(t) + (k_1 e_i + k_2 \text{sign}(e_i) |e_i|^p) \end{aligned}$$

为了实现同步误差系统能够在有限时间内稳定, 本文设计如下的自适应规则:

$$u_r(t) = \xi_1 s + \xi_{i+1} |s|^\delta \text{sign}(s)$$

其中: $\xi_i, \xi_{i+1} > 0, \delta \in (0, 1)$.

因此,可以设计如下的控制器:

$$u(t) = u(t)_e + u(t)_r = g(Y, t) + \Delta g(Y) + d_y(t) - f(X, t) - \Delta f(X) - d_x(t) + (k_1 e_i + k_2 \text{sign}(e_i) | e_{i+1} |^\rho) + (\xi_1 s + \xi_2 \text{sign}(s) | s |^\delta).$$

定理 1 考虑设计的分数阶滑模面,给定初始条件及自适应规则,误差系统能够在有限时间内趋于滑模面 $s(t)=0$.

证明:构造 Lyapunov 函数为 $V(t) = s^2$, 并对其两边同时取 α 阶导数 ${}_0^C D_t^\alpha$ 得

$$D_t^\alpha V(t) = s D_t^\alpha s +$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\Gamma(1+\alpha)}{\Gamma(1+i)\Gamma(1-i+\alpha)} D^i s D^{a-i} s.$$

$$D_t^\alpha V(t) \leq s D_t^\alpha s +$$

$$| \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\Gamma(1+\alpha)}{\Gamma(1+i)\Gamma(1-i+\alpha)} D^i s D^{a-i} s | \leq$$

$$s D_t^\alpha s + \vartheta | s |.$$

进一步可得

$$D_t^\alpha V(t) \leq s(D_t^\alpha x_n + \sum_{i=1}^n k_i x_i) + \vartheta | s |.$$

$$D^\alpha V \leq s(f(X, t) + \Delta f(X, t) + d(t) +$$

$$u(t) + \sum_{i=1}^n k_i x_i) + \vartheta | s |$$

$$D^\alpha V \leq s(f(X, t) + \Delta f(X, t) + d(t) -$$

$$[f(X, t) + (\gamma_1 + \gamma_2) \text{sgn}(s) + \sum_{i=1}^n k_i x_i +$$

$$\xi_1 s + \xi_2 \text{sgn}(s)] + \sum_{i=1}^n k_i x_i) + \vartheta | s |$$

经过简单的变形,很容易就能得到

$$D^\alpha V \leq | s | (| \Delta f(X, t) | + | d(t) |) -$$

$$s((\gamma_1 + \gamma_2) \text{sgn}(s) + \xi_1 s + \xi_2 \text{sgn}(s)) + \vartheta | s |$$

$$D^\alpha V \leq -\xi_1 s^2 - \xi_2 | s | + \vartheta | s | \leq$$

$$-(\xi_2 - \vartheta) | s | \leq -\xi_1 s^2$$

定理 1 证毕.

定理 2 给定初始条件下,设计如上的自适应滑模控制器和自适应规则的作用下,同步误差系统能够在有限时间内趋近滑模面,即实现了驱动系统和响应系统同步控制.

证明:构造 Lyapunov 函数为 $V(t) = | s(t) |$, 并对其两边同时取 α 阶导数 ${}_0^C D_t^\alpha$ 得

$${}_0^C D_t^\alpha V(t) = \text{sign}(s) {}_0^C D_t^\alpha s(t)$$

将滑模面方程带入上式中得

$${}_0^C D_t^\alpha V(t) = \text{sign}(s)(g(Y, t) + \Delta g(Y) +$$

$$d_y(t) - f(X, t) - \Delta f(X) - d_x(t) - u(t) +$$

$${}_0^C D_t^\alpha (k_1 e_i + k_{i+1} \text{sign}(e_{i+1}) | e_i |^\rho))$$

由假设 1 和假设 2 可得

$${}_0^C D_t^\alpha V(t) \leq | \Delta g(Y) - \Delta f(X) | + | d_y(t) -$$

$$d_x(t) | + \text{sign}(s)(g(Y, t) - f(X, t) - u(t) +$$

$${}_0^C D_t^\alpha (k_1 e_i + k_2 \text{sign}(e_i) | e_i |^\rho)) \leq \gamma_1 + \gamma_2 +$$

$$\text{sign}(s)(g(Y, t) - f(X, t) - u(t) + {}_0^C D_t^\alpha (k_1 e_{1i} +$$

$$k_2 \text{sign}(e_i) | e_i |^\rho))$$

$${}_0^C D_t^\alpha V(t) \leq \gamma_1 + \gamma_2 + \text{sign}(s)(g(Y, t) - f(X, t) - g(Y, t) + f(X, t) - \text{sign}(s)(\gamma_1 + \gamma_2) +$$

$${}_0^C D_t^\alpha (k_1 e_i + k_2 \text{sign}(e_i) | e_i |^\rho) - {}_0^C D_t^\alpha (k_1 e_i +$$

$$K_2 \text{sign}(e_i) | e_i |^\rho) - (\xi_1 s + \xi_2 | s |^\delta \text{sign}(s)))$$

$${}_0^C D_t^\alpha V(t) \leq -\text{sign}(s)(\xi_1 s + \xi_2 | s |^\delta \text{sign}(s)) \leq$$

$$-(\xi_1 | s | + \xi_2 | s |^\delta) \leq -\xi | s |$$

$$\text{其中 } \xi = \min\{\xi_1, \xi_2\}.$$

由上式可以进一步得

$$\frac{d | s |}{dt} \leq -\xi(| s | + | s |^\delta)$$

$$dt \leq -\frac{d | s |}{\xi(| s | + | s |^\delta)} = -\frac{d | s |^\delta d | s |}{\xi(1 + | s |^{1-\delta})} = -\frac{1}{\xi(1-\delta)} \frac{d | s |^{1-\delta}}{\xi(1 + | s |^{1-\delta})}$$

对上式两边同时取 $(0, t)$ 上的积分得

$$t \leq -\frac{1}{\xi(1-\delta)} \int_{s(0)}^t \frac{d | s |^{1-\delta}}{\xi(1 + | s |^{1-\delta})} = \frac{1}{\xi(1-\delta)} \ln(| s(0) |^{1-\delta} + 1)$$

因此,同步误差系统能够在有限时间 $T \leq$

$$\frac{1}{\xi(1-\delta)} \ln(| s(0) |^{1-\delta} + 1) \text{ 内趋近滑模面 } s(t) = 0.$$

定理 2 证毕.

4 数值仿真

仿真中驱动系统选取为分数阶 Genesio 系统:

$$\begin{cases} D^\alpha x_1 = x_2 \\ D^\alpha x_2 = x_3 \\ D^\alpha x_3 = -6x_1 - 2.92x_2 - 1.2x_3 + x_1^2 + \Delta f(x, t) + d(t) + u(t). \end{cases}$$

响应系统选取为分数阶 Arneodo 系统:

$$\begin{cases} D^\alpha x_1 = x_2 \\ D^\alpha x_2 = x_3 \\ D^\alpha x_3 = 5.5x_1 - 3.5x_2 - x_3 + x_1^3 + \Delta f(x, t) + d(t) + u(t). \end{cases}$$

系统不确定项与随机扰动分别选取如下:

$$\Delta f(X) + d_x(t) = 0.15\cos(3t)x_2 - 0.1\sin(t)$$
$$\Delta g(Y) + d_y(t) = 0.1\sin(2t)y_2 + 0.15\cos(5t)$$

选取系统初值:

$$x_1(0) = 0.2, x_2(0) = -0.2, x_3(0) = -0.3,$$
$$y_1(0) = -0.1, y_2(0) = 0.3, y_1(0) = -0.2.$$

给定参数:

$$k_1 = k_2 = 1, \rho = \delta = 0.9, \xi_1 = \xi_2 = 2,$$
$$\gamma_1 = \gamma_2 = 0.75, \alpha = 0.9.$$

由定理 1 设计如下滑模面与同步控制器:

$$s(t) = e_2 + (k_1 e_i + k_2 \operatorname{sign}(e_1) \mid e_1 \mid^\rho) =$$
$$e_2 + e_1 + \operatorname{sign}(e_1) \mid e_1 \mid^{0.9}$$

$u(t) = u(t)_e + u(t)_r = -y_1 - x_1 + 0.1\sin(2t)y_2 +$
 $0.15\cos(5t) - 0.15\cos(3t)x_2 + 0.1\sin t + (e_1 +$
 $\operatorname{sign}(e_1) \mid e_1 \mid^{0.9}) + (2s + 2\operatorname{sign}(s) \mid s \mid^{0.9}).$

仿真结果如图 1~3 所示.

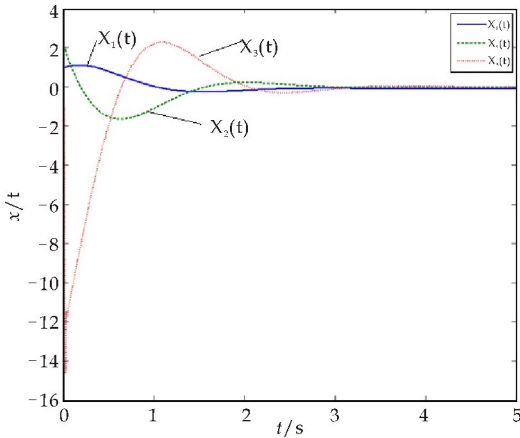


图 1 受控分数阶 Arneodo 系统曲线图

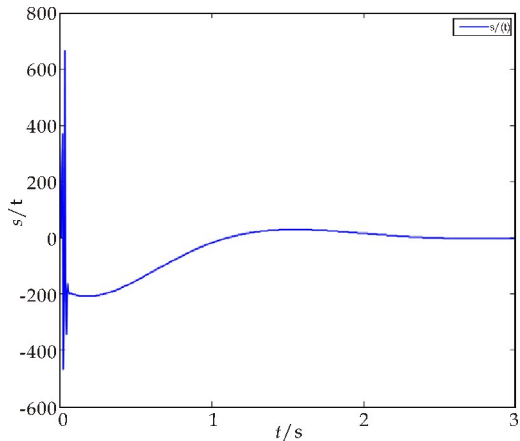


图 2 分数阶滑模面 随时间变化曲线

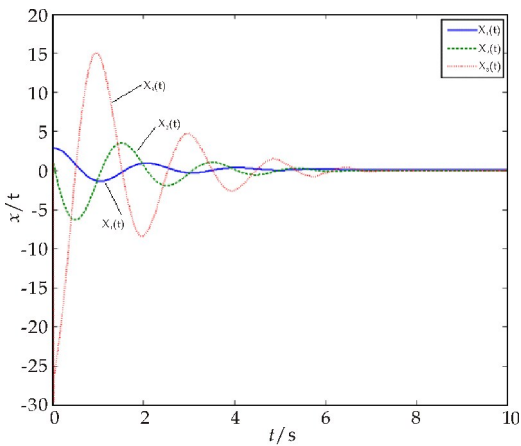


图 3 受控分数阶 Genesio 系统状态轨迹曲线

5 结论

本文研究了不确定分数阶非线性系统自适应滑模同步控制,通过构造分数阶滑模面以及分数阶自适应规则,在满足系统所有变量有界的情况下,利用 Lyapunov 函数证明了定理的有效性和鲁棒性. 基于该理论提出了分数阶可变结构控制器,并验证了在满足系统所有变量有界的情况下误差系统能够在有限时间内趋于滑模面,数值仿真中实现了分数阶 Genesio 系统和分数阶 Arneodo 系统的异结构有限时间同步,通过合理选取初值与参数值进行数值仿真,可以得到误差系统能够在有限时间内趋于滑模面. 该理论的研究有助于掌握分数阶非线性系统的相关性质,同步控制方法也具有良好的鲁棒性. 本文所研究的方法仍需进一步改进,针对不同的阶次控制效果可能出现差异性,更严格的控制输入条件下实现自适应同步控制需要进一步的研究.

参考文献

[1] Igor Podlubny. Fractional differential equations[M]. New York: Academic Press Publishers, 1999.

[2] Yan Li, YangQuan Chen, Igor Podlubny. Mittag-Leffler stability of fractional order nonlinear dynamic systems [J]. Automatica, 2009, 45: 1 965-1 969.

[3] Denis Matignon. Stability results for fractional differential equations with applications to control processing[J]. Computational Engineering in Systems Applications, 1996, 2: 963-968.

[4] Suwat Kuntanapreeda. Robust synchronization of fractional order unified chaotic systems via linear control [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2012, 63: 183-190.

[5] Li Ping Chen, Yi Chai, Ran Chao Wu, et al. Stability and stabilization of a class of nonlinear fractional order systems with Caputo derivative[J]. IEEE Transactions on Circuits and SystemsII: Express Briefs, 2012, 59(9): 602-

606.

[6] Chun Yin, Shou Ming Zhong, Wu Fan Chen. Design of sliding mode controller for a class of fractional-order chaotic systems[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2012, 17: 356-366.

[7] Xiang Jun Wen, Zheng Mao Wu, Jun Guo Lu. Stability analysis of a class of nonlinear fractional-order systems[J]. IEEE Trans Circuits Syst. II, Exp. Briefs, 2008, 55(11): 1 178-1 182.

[8] Fallahi Kia, Leung Henry. A chaos secure communication scheme based on multiplication modulation[J]. Commun Nonlinear Sci Num Simul, 2010, 25: 368-383.

[9] Mohammad Pourmahmood Aghababa. A Lyapunov based control scheme for robust stabilization of fractional chaotic systems[J]. Nonlinear Dyn, 2014, 78: 2 129-2 140.

[10] Hai Bo Du, Ying Ying Cheng, Yi Gang He, et al. Finite-time output feedback control for a class of second-order nonlinear systems with application to DC-DC buck converters[J]. Nonlinear Dyn, 2014, 78: 2 021-2 030.

[11] Hao Feng, Yang Yang, Shi Ping Yang. A new method for full state hybrid projective synchronization of different

fractional order chaotic systems[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 285: 919-922.

[12] 谭文,李志攀,王耀南,等. 一个混沌系统的同步控制研究[J]. 计算机工程与应用, 2011, 47(4): 219-222.

[13] 王兴元,孟娟. 自治混沌系统的线性和非线性广义同步[J]. 物理学报, 2008, 57(2): 726-730.

[14] 王兴元,王勇. 基于线性分离的自治混沌系统的投影同步[J]. 物理学报, 2007, 56(5): 2 498-2 503.

[15] 赵灵冬,胡建兵,刘旭辉. 参数未知的分数阶超混沌 Lorenz 系统的自适应追踪控制与同步[J]. 物理学报, 2010, 59(4): 2 305-2 309.

[16] 赵建利,王京,王慧. 洛伦兹-哈肯激光混沌系统有限时间稳定主动控制方法研究[J]. 物理学报, 2012, 61(11): 110-209.

[17] Jun Shen, James Lam. Non-existence of finite-time stable equilibria in fractional-order nonlinear systems[J]. Automatica, 2014, 50: 547-551.

[18] 陈国培,杨莹,李俊民. 非线性系统有限时间稳定的一个新的充分条件[J]. 控制与决策, 2011, 26(6): 837-840.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 136 页)

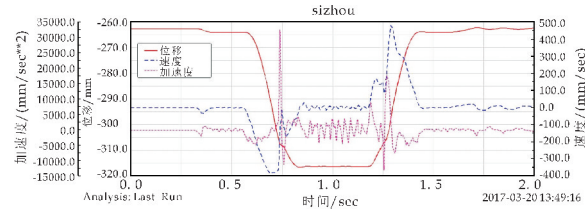


图 11 载荷为 40 N 时刀臂上下运动的仿真结果

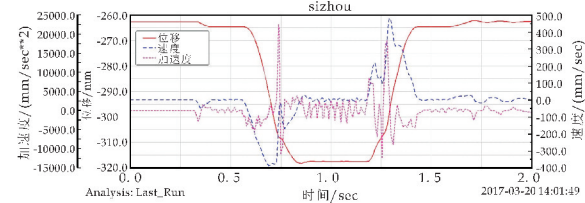


图 12 载荷为 80 N 时刀臂上下运动的仿真结果

5 结论

本文基于 Creo3.0 完成了双弧面凸轮式 ATC 机械手三维模型的建立,并应用 ANSYS 和 ADAMS 等软件在刚柔耦合的理论基础上建立了机构的刚柔耦合动力学模型和双弧面凸轮换刀机构虚拟样机,并通过多刚体与刚柔耦合仿真对比进行了机构动态性能分析.通过柔性化对机构性能影响较大的部件,尽可能模拟了换刀机构在实际工作中的情况,验证了刚柔耦合模型的正确性,证明了该机构动态性能的稳定,对今后换刀机构的刚柔耦合分析具有参考价值.

参考文献

[1] 李加明,陶卫军,冯虎田. 自动换刀装置发展现状及其相关技术[J]. 机床与液压, 2013, 41(5): 174-176.

[2] 赵辉. 数控机床的发展历史及其技术的发展趋势[J]. 内蒙古科技与经济, 2007(16): 51-52.

[3] 王科社,杨庆东,孙志永. 浅谈快速自动换刀装置[J]. 新技术新工艺, 2002(10): 20-22.

[4] 董海洋. 高速数控加工中心自动换刀装置机械手优化及动态测试平台检测[D]. 北京:北京邮电大学, 2013.

[5] 王科社,杨庆东,赵宏林. 高速加工中心的快速自动换刀技术[J]. 制造技术与机床, 2001(12): 5-7.

[6] 张文光,王大镇,弓清忠. ATC 中多头弧面分度凸轮实体建模与加工仿真[J]. 机械设计, 2015, 32(5): 30-34.

[7] 马志平. 弧面分度凸轮机构刚柔耦合动力学研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2014.

[8] 郑凯,胡仁喜,陈鹿民. ADAMS2005 机械设计高级应用实例[M]. 北京:机械工业出版社, 2006: 25-85.

[9] 于殿勇,钱玉进. 基于 ADAMS 动力学仿真参数设置的研究[J]. 计算机仿真, 2006, 23(9): 103-107.

[10] Ma Qiucheng, Fang Teng. Dynamics simulation analysis of exchange cutter manipulator based on recur dyn[J]. Applide Mechanics and Materials, 2013, 364(2): 396-400.

[11] 葛正浩,张正钧,张兴钰. 基于刚柔耦合模型的平行分度凸轮机构动力学分析[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(5): 142-146.

[12] 伦智达,方俊元,贾子文. 基于 ADAMS 的刚柔耦合机器人动力学仿真[J]. 仪器仪表与分析监测, 2012(2): 20-22.

[13] 李成平. 弧面分度凸轮机构动态分析及测试系统开发[D]. 西安:陕西科技大学, 2016.

【责任编辑:蒋亚儒】