

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0001-06

TEMPO 氧化纳米纤维素增强芳纶云母纸基复合材料及其性能研究

鲍晶晶, 谢 璠, 党婉斌, 司联蒙, 杨凯伦, 贾峰峰, 陆赵情

(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开发重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心 中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以芳纶沉析纤维与云母为主要原料,拟通过 TEMPO 氧化纳米纤维素(TOCNs)的引入来改善原料间的界面结合作用,选用真空辅助抽滤法制备 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料,并探讨了 TOCNs 添加量对芳纶云母纸基复合材料结构、拉伸强度以及击穿强度的影响.研究表明,TOCNs 可通过氢键作用强化芳纶纤维与云母间的界面结合作用,显著减少了材料中的结构缺陷,进而提高纸基复合材料的力学及绝缘性能.当 TOCNs 添加量为 20 wt. % 时,纸基复合材料的抗张强度和平均击穿强度均达到最大,相对于原材料分别增长了 82%、79%.

关键词:TEMPO 氧化纳米纤维素(TOCNs); 芳纶纤维; 云母; 界面结合
中图分类号:TQ342⁺.722 **文献标志码:**A

Study on TEMPO oxidized nanocellulose reinforced aramid-mica paper-based composite papers and its properties

BAO Jing-jing, XIE Fan, DANG Wan-bin, SI Lian-meng,
YANG Kai-lun, JIA Feng-feng, LU Zhao-qing

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

Abstract: TOCNs reinforced aramid-mica papers were fabricated by vacuum assisted filtration approach with aramid fibrid and mica as the main materials and TEMPO oxidized nanocellulose (TOCNs) as reinforced material. The structure mechanism, mechanical performance, breakdown strength of the TOCNs reinforced aramid-mica papers with different contents of TOCNs were analyzed and compared. The results showed that, the addition of TOCNs could not only effectively strengthen the interfacial bond between aramid fiber and mica, but also could significantly reduce the structural defects in the papers. When the content of TOCNs was 20 wt. %, the tensile strength and the average breakdown strength of the TOCNs reinforced aramid-mica papers achieved 82% and 72% enhancement from the pristine paper, respectively.

Key words: TEMPO oxidized nanocellulose (TOCNs); aramid fibrid; mica; interfacial bond

* 收稿日期:2019-05-28
基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308302); 国家自然科学基金项目(51803110); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-010); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCQ01-87); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016GBJ-18)
作者简介:鲍晶晶(1995—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:高性能纤维及其纸基功能材料

0 引言

随着我国工业技术的高速发展,大型电气设备逐渐向高频高压化、轻量化等方向发展。对各类电气绝缘材料的安全可靠性提出了更高的要求,材料应尽可能地满足其高电压、高负荷等恶劣环境中的应用^[1,2]。芳纶云母纸基复合材料作为一种新型的复合电气绝缘材料,是通过现代湿法造纸工艺,以有机的高性能芳纶纤维和无机的云母片为原料所制备的一种纸基复合材料。其具有优良的绝缘性、耐高温性、阻燃性、化学稳定性以及灵活的可设计性等性能^[3,4],广泛应用于高压电机、变压器等绝缘电气设备中。然而,由于芳纶纤维结晶度高且表面惰性,限制了其与云母间的界面结合作用,致使芳纶纤维与云母片在材料中松散堆积,材料中存在大量结构缺陷,导致材料具有较低的力学及绝缘性能。因此,改善芳纶与云母间的界面结合以获得高性能芳纶云母纸基复合材料成为人们关注的焦点。

目前,多种方法已被用于提高芳纶纤维的界面结合能力。一方面可通过化学刻蚀^[5]、等离子体处理^[6,7]、紫外线辐射^[8]等方法活化芳纶纤维表面。其原理是通过破坏芳纶纤维表面的分子结构使其暴露出更多的活性基团,从而提升芳纶复合材料的力学及绝缘性能。但是这些方法对纤维具有较大的损伤,严重影响材料最终的性能;另一方面可通过在芳纶纤维表面引入富含活性基团的其它物质来提高芳纶纤维的界面结合能力^[9,10]。此类方法虽然对纤维本身损伤较小,但实验中常会涉及各种化学试剂对芳纶进行改性处理,操作过程复杂、耗时长且会对环境产生一定的危害。基于此,寻求一种对芳纶纤维无伤害、操作简单且绿色环保的方法来改善纸基复合材料中芳纶纤维与云母间的界面结合作用显得尤为重要。

TEMPO 氧化纳米纤维素(TOCNs)是一种用氮氧自由基 TEMPO 对木质纤维素进行处理得到的表面含有大量羧基基团的纳米纤维素。由于 TOCNs 含有丰富的活性基团,使其在作为增强材料应用方面具有极大的发展潜力^[11,12]。Kong L 等^[13]以 TOCNs 为改性剂,采用相转化技术制备了三乙酸纤维素(CTA)超滤膜。结果表明,加入 TOCNs 后制备的 CTA/TOCNs 复合膜的力学性能显著提高。Zhou Y M 等^[14]将 TOCNs 作为增强材料加入到聚乙烯醇(PVA)薄膜中,材料的拉伸

强度以及热稳定性能都得到显著地提升。Li N 等^[15]为了提高水凝胶的力学性能,引入 TOCNs 来制备具有良好机械强度的 TOCNs/聚丙烯酰胺/明胶复合水凝胶。以上研究表明,可通过引入 TOCNs 有效改善各原料间界面结合作用,显著提高材料的力学性能。

因此,本研究以片状云母、对位芳纶沉析纤维为原料,TOCNs 为增强材料,采用真空辅助抽滤法制备 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料。拟通过 TOCNs 的引入来改善芳纶纤维与云母间的界面结合作用,减少纸基复合材料中的结构缺陷。并通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、伺服材料多功能高低温控制试验机以及耐压测试仪等实验仪器研究不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的结构、力学及绝缘性能。

1 实验部分

1.1 实验原料及药品

对位芳纶沉析纤维,平均长度为 0.644~0.869 mm,由河北硅谷化工有限公司提供;白云母,平均粒径 169.6 μm ,比表面积 13.26 m^2/kg ,由东方电机有限公司提供;TEMPO 氧化纳米纤维素(TOCNs),1.2 mmol-COONa/g,由加拿大 Cellulose Lab 公司提供。

去离子水(自制);定性滤纸(GB/T1914-2007,杭州特种纸业有限公司);微孔滤膜(YY8-1-88 型,上海市新亚净化器件厂)。

1.2 实验仪器与表征

S260 标准纤维解离器;JY99-IIDN 超声波细胞粉碎机;BBS-3 纸页成型器;TD11-H 纸页压榨机。

采用德国 Bruker 公司 Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪对纸基复合材料的化学基团进行检测,并通过 OPUS 软件对测试所得数据进行分析,纸基复合材料扫描波数范围为 500~4 000 cm^{-1} 。采用捷克 TESCAN 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜对纸基复合材料表面及截面的微观形貌进行分析,加速电压为 10 kV,样品测试前需喷金处理。

采用国产 DCHJY03 型电脑测控厚度紧度仪测试样品的紧度,每个样品测 5 次,取平均值。

采用日本 KRK2085-D 型层间结合测试仪测

试样品的内结合强度,每个样品测 5 次,取平均值.

采用 AI-7000-NGD 伺服材料多功能高低温控制试验机对纸基复合材料的应力-应变性能进行测试,选用 50 kgf 的传感器,拉伸速率为 5 mm/min,试样夹距为 20 mm,样品尺寸:50 mm×10 mm.

采用国产 CS2672D 全数显耐压测试仪对纸基复合材料的击穿电压进行测试,交流电压下升压速率为 0.2 kV/s,样品充分烘干,为确保实验数据的准确性,对每个样品取 10 个点进行测试后取平均值.样品的击穿强度需通过公式 $E=U/d$ 计算获得,公式中 U 代表样品的击穿电压(kV); E 代表击穿强度 (kV/mm); d 代表样品击穿处的厚度 (mm).

1.3 实验方法

1.3.1 实验原料预处理

将一定比例的 TOCNs 和云母混合加入一定量的去离子水中,超声分散 10 min;再将芳纶沉析纤维在高频疏解机中分散搅拌 20 000 r 后加入到上述 TOCNs/云母的混合液中搅拌 1 min 后备用.其中纤维与云母的质量比为 7 : 3,TOCNs 分别占芳纶纤维质量的 0 wt. %、1 wt. %、2.5 wt. %、10 wt. %、20 wt. %.

1.3.2 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的制备

芳纶云母纸基复合材料的制备过程如图 1 所示.首先,将上述疏解分散好的浆料倒入抽滤瓶中,借助真空辅助进行抽滤,随后用纸页压榨机压榨 3 min,再将其在 108 ℃ 下干燥 8 min,得到 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料,纸样定量为 80 g/m².采用相同的方法分别制备不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料 (0 wt. %、1 wt. %、2.5 wt. %、10 wt. %、20 wt. %) (为了方便区分,将不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料命名为 TOCNs-X,其中 X 代表 TOCNs 的添加量).

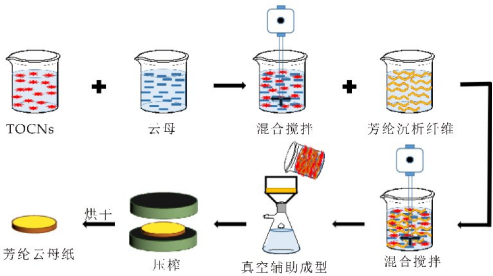


图 1 芳纶云母纸基复合材料的制备流程示意图

2 结果与讨论

2.1 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料微观形貌分析

因为材料的结构对其性能有很大的影响,因此首先通过 SEM 表征材料表面及截面微观形貌,分析其结构特征.图 2 为不同 TOCNs 添加量 (0 wt. %、2.5 wt. %、20 wt. %) 的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的表面和横截面的微观形貌图.

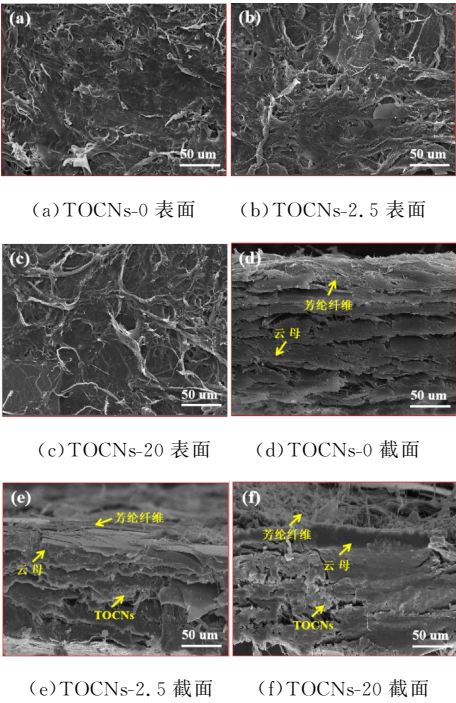


图 2 不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的表面和截面 SEM 图

首先,由图 2(a)~(c)中各纸基复合材料的表面形貌可知.随着 TOCNs 添加量的增加,材料中孔隙显著减少,材表面更加平滑.其次,对图 2(d)~(f)中各个纸基复合材料的截面形貌图进行对比分析.图 2(d)中 TOCNs-0 的截面形貌中存在大量横向长线条状间隙,材料结构出现分层现象,表明芳纶纤维与云母的界面结合作用较弱;图 2(e)中 TOCNs-2.5 的截面形貌中芳纶纤维彼此缠结的同时包覆在云母的表面. TOCNs 分散嵌合于纸基复合材料的间隙中使得其中间隙明显减少,仅存在少量更窄更短的间隙分布于纸基材料中.

同时,材料更加均匀密实,如图 3 所示其紧度与 TOCNs-0 相比也明显增加.表明随着纸基复合材料中 TOCNs 的引入,芳纶纤维与云母间的界面结合作用增强.图 (f) 中 TOCNs-20 的截面更加平滑,然而纸基材料中的间隙变宽的同时有少量纵向

间隙出现,表明大量 TOCNs 的引入不利于芳纶纤维与云母间界面结合作用的增强。

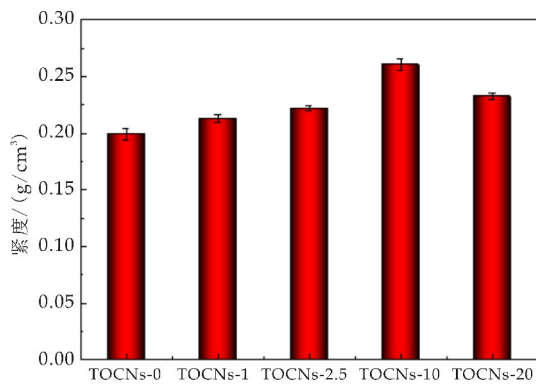


图 3 不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的紧度

综上可知,当在芳纶云母纸基复合材料中引入适量的 TOCNs 时,其可以均匀分散于纸基复合材料中。一方面,因其尺寸相对较小可填补材料中的结构缺陷;另一方面,TOCNs 表面大量的活性基团使其可起到粘结剂的作用。有效改善芳纶纤维与云母的界面结合作用,使材料的紧度增加的同时,其结构更加均匀密实。这样的结构可以有效地传递应力,增加击穿电子移动路径,从而保证 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料优异的力学性能以及击穿强度。然而当引入大量的 TOCNs 时,TOCNs 极易团聚成团而不能均匀分散于材料中。成团的 TOCNs 会对芳纶纤维与云母的界面结合作用产生不良影响,进而影响材料的结构。

2.2 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的 FT-IR 分析

一般而言,氢键作用有助于纸基复合材料的力学性能提高,而 TOCNs 的表面含有大量的羧基基团以及羟基基团,其可能与芳纶纤维与云母暴露出的少量活性基团形成氢键作用。在此,采用 FT-IR 表征了不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的结合作用,如图 4 所示。

首先,对于 TOCNs-0 的谱图分析可得,在 $3\,317\text{ cm}^{-1}$, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), $1\,545\text{ cm}^{-1}$ ($\text{N}-\text{H}$) 以及 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{N}$) 处均出现了芳纶纤维的特征吸收峰。此外,在 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 与 820 cm^{-1} 处也出现了云母中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰。

其次,对比分析各纸基复合材料的红外谱图。随着 TOCNs 的添加, $3\,623\text{ cm}^{-1}$ 处出现了自由羟基 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰,且此峰强度在 TOCNs 添加量为 20 wt. % 时达到最大,这可归因于 TOCNs 表面含有大量的羧酸以及羟基基团。同

时,随着纸基复合材料中 TOCNs 添加量的增加,在 $3\,317\text{ cm}^{-1}$ 处出现的 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰也逐渐增强同时吸收范围变宽。这是因为 TOCNs 不仅有大的比表面积,而且表面有大量的羧酸基团 ($-\text{COOH}$) 以及羟基 ($-\text{OH}$) 基团。在纸基复合材料中其可与芳纶纤维中暴露出的 $-\text{NH}$ 基团及云母暴露出的 $-\text{OH}$ 基团形成氢键作用^[16],从而提高芳纶纤维及云母的界面结合作用,优化纸基复合材料的结构。

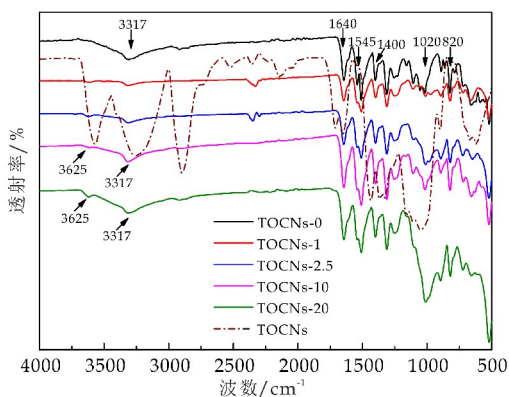


图 4 不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的 FT-IR 谱图

2.3 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料力学性能分析

电气绝缘材料在使用中会受到较高强度的负荷,因此,为了保证电气系统正常运作需要材料具备良好的力学性能。因此,将进一步探究 TOCNs 的添加对 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料力学性能的影响。

内结合强度对材料结构内部的应力传递效果有直接影响,可衡量纸基复合材料的界面粘结情况^[17]。在纸基复合材料中引入富含活性基团的 TOCNs 可通过改善其中芳纶与云母的界面结合作用,提高材料的内结合强度。

图 5 为不同 TOCNs 添加量的纸基复合材料的内结合强度。由图 5 可知,随着 TOCNs 添加量的增加,纸基复合材料的内结合强度呈现出先递增收后降低的趋势。TOCNs-2.5 的内结合强度最大,约为 TOCNs-0 的两倍。

这得益于 TOCNs 作为良好的粘合剂,有效改善了芳纶纤维与云母的界面结合作用,使得结构更加均匀密实。当材料受到外力时,承受应力的有效面积增加,同时纸基复合材料可以通过界面给 TOCNs 传递应力来吸收更多外界能量,从而提高材料的内结合强度。然而,当添加大量的 TOCNs

时,其极易絮聚成团而不易于提高芳纶纤维与云母的界面结合作用,会使材料中出现新的结构缺陷(如图 2 所示).当材料受到外力作用时,材料中的结构缺陷会影响应力传递,进而对其内结合强度产生不良影响.

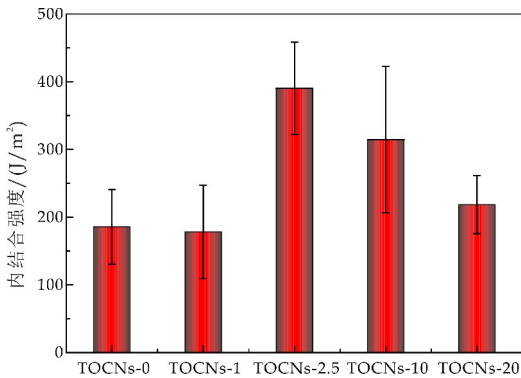


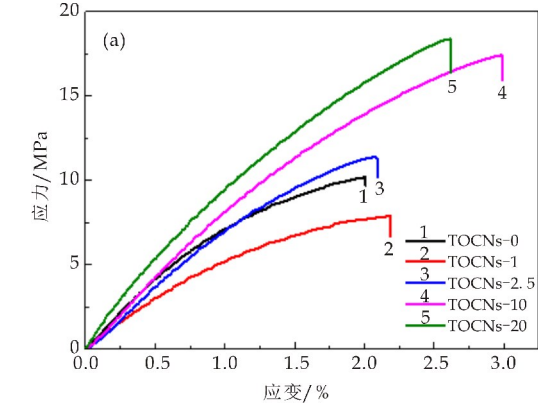
图 5 不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的内结合强度

图 6 为不同 TOCNs 添加量纸基复合材料的应力-应变拉伸曲线以及抗张强度与断裂应变图.如图 6(a)所示,随着纸基复合材料中 TOCNs 添加量的增加其拉伸强度呈现出增大的趋势. TOCNs-0 的拉伸强度较低,这是由于芳纶纤维与云母的界面结合力弱,导致纸基复合材料中缺陷多,结构松散,当受到外力拉伸时其结构易被破坏.随着纸基复合材料中 TOCNs 添加量的增加,纸基复合材料中结构缺陷减少同时更加密实,纸基复合材料的拉伸强度呈现出逐渐增强的趋势.

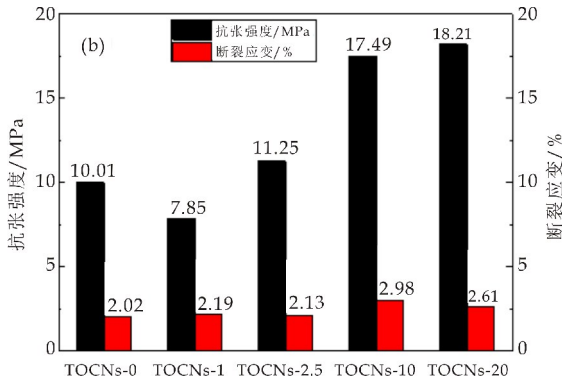
由图 6(b)可知,随着材料中 TOCNs 的引入,其抗张强度逐渐增大. TOCNs-20 的抗张强度最大为 18.21 MPa,相比于 TOCNs-0 增长了约 82%.这是由于加入的 TOCNs 具有优异的表面活性以及大的比表面积,有利于其填充在芳纶纤维与云母间,作为填充材料和粘结材料优化纸基复合材料的结构.此外,TOCNs 作为优良的增强材料,不仅可以与芳纶以及云母形成氢键,其自身也可形成氢键作用.在纸基复合材料受到拉伸应力时,TOCNs 可进行良好的界面应力传递,改善应力集中,从而提高了纸基复合材料的抗张强度.

然而,随着材料中 TOCNs 的持续引入,其断裂应变并未与抗张强度同步增加.各纸基复合材料中,TOCNs-10 的断裂应变最大为 2.98%,相比于 TOCNs-0 增长了约 48%,而 TOCNs-20 的断裂应变为 2.61%.这归因于当在纸基复合材料中引入大量的 TOCNs 时,表面富含活性基团的小尺寸 TOCNs 会絮聚成致密的团块散布于材料中.当纸

基复合材料材料受到外力拉伸时,具有缠绕包覆作用的片状芳纶纤维间可产生局部微量的相对滑动,而结构更加致密的 TOCNs 团块却难以相对移动.因而当大量 TOCNs 加入到纸基复合材料中时,其断裂应变减小.



(a) 应力-应变拉伸曲线



(b) 抗张强度与断裂应变

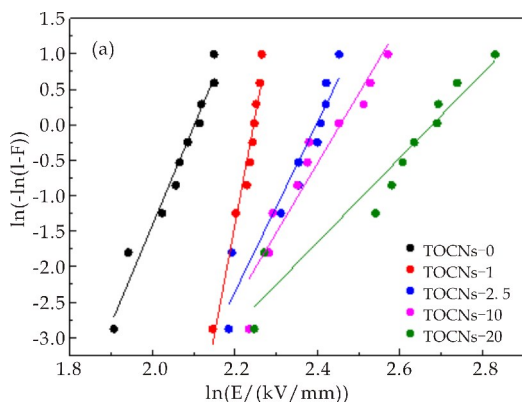
图 6 不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的力学性能

2.4 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料击穿强度分析

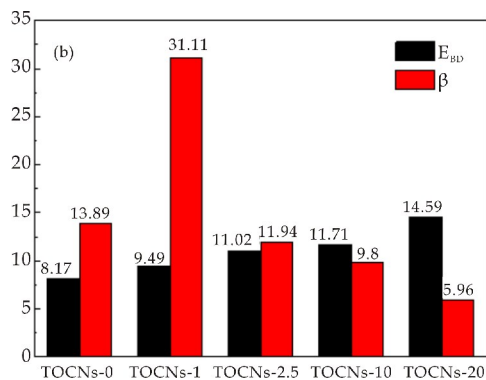
因为绝缘材料在使用中常会发生介电击穿,使得材料受到破坏而失去绝缘性能.因而对绝缘材料而言,击穿强度是评价材料绝缘性能的一项重要指标.根据 GB/T29310,采用两参数 Weibull 分布对各个纸基复合材料的击穿强度数据进行分析.图 7(a)中,离散点为击穿试验实际测量数据,中间直线为 Weibull 分布的拟合直线.如图 7(b)所示,EBD 为尺度参数,表示失效概率为 63.2%时的击穿电压,也称为平均击穿电压.β 为形状参数,代表试验数据的分散性,其值越大,数据分散性越小^[18].

由图 7(a)可知,随着 TOCNs 添加量的增加,纸基复合材料的击穿强度也呈现递增的趋势,其中 TOCNs-20 的击穿强度最大.对由 Weibull 分布对各个纸基复合材料的击穿数据分析所得到的平均击穿强度 E_{BD} 对比分析,如图 7(b)所示,当 TOCNs 的添加量高至 20 wt. % 时,材料的平均击穿强度

也达到最大为 14.59 kV/mm, 相比于未添加 TOCNs 的纸基复合材料 TOCNs-0 的平均击穿强度提高了约 79%。



(a) 击穿强度 Weibull 分布图



(b) 平均击穿强度 E_{BD} 及统计参数 β

图 7 不同 TOCNs 添加量的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的击穿强度数据分析

结合图 8 中的 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的结构机理图分析, TOCNs 的加入可显著优化纸基复合材料的结构, 减少材料中的结构缺陷。一般情况下, 纸基复合材料的结构缺陷中充满空气。因为空气的介电常数小, 在高电压的情况下更易被击穿。因此随着纸基复合材料中结构缺陷的增多, 其击穿强度也会降低。TOCNs 的添加改善了芳纶云母纸基复合材料的绝缘性能, 主要体现在以下两方面: 一方面 TOCNs 微小的尺寸可以填补纸基复合材料中的结构缺陷; 另一面 TOCNs 以氢键作用填充在芳纶纤维与云母之间, 在击穿过程中增加了材料被击穿前电子的移动路径, 从而提高击穿强度。

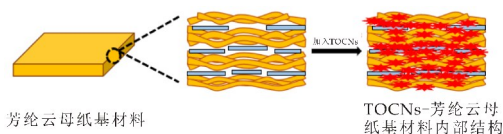


图 8 TOCNs-芳纶云母纸基复合材料结构机理图

3 结论

(1) TOCNs 的适量加入可有效地改善芳纶云母纸基复合材料中芳纶纤维与云母松散堆积的情况。这得益于小尺寸 TOCNs 不仅可以填补纸基复合材料中的结构缺陷, 优化材料的结构; 并且 TOCNs 表面丰富的活性基团可与芳纶纤维以及云母表面暴露出的活性基团形成氢键来提高芳纶与云母的界面结合作用, 促使纸基复合材料形成均匀密实的内部结构。

(2) 纸基复合材料中引入 TOCNs 可有效提高其内结合强度以及抗张强度。当 TOCNs 的添加量为 20 wt. % 时, TOCNs-芳纶云母纸基复合材料抗张强度达到最大为 18.21 MPa, 相比于未添加纸基复合材料增长了 82%。

(3) TOCNs 的添加量为 20 wt. % 时, TOCNs-芳纶云母纸基复合材料的平均击穿强度达到最大, 可达 14.59 kV/mm, 相比于未添加的纸基复合材料的平均击穿强度提高了 79%。

参考文献

- [1] 钱照明, 张军明, 盛 况. 电力电子器件及其应用的现状和发展[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(29): 5 149-5 161.
- [2] 满宇光. 大型高压发电机的绝缘材料发展概述[J]. 绝缘材料, 2014, 47(1): 12-16.
- [3] Rao Y, Waddon A J, Farris R J. The evolution of structure and properties in poly (p-phenylene terephthalamide) fibers[J]. Polymer, 2001, 42(13): 5 925-5 935.
- [4] Xi M, Li Y L, Shang S, et al. Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 6 029-6 033.
- [5] Zhao J. Effect of surface treatment on the structure and properties of para-aramid fibers by phosphoric acid[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(1): 59-64.
- [6] Wang C X, Du M, Lv J C, et al. Surface modification of aramid fiber by plasma induced vapor phase graft polymerization of acrylic acid. I. Influence of plasma conditions[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 333-342.
- [7] Sun Y, Liang Q, Chi H, et al. The application of gas plasma technologies in surface modification of aramid fiber[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(1): 1-7.
- [8] Kim E M, Jang J. Surface modification of meta-aramid films by UV/ozone irradiation[J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(5): 677-682.

(下转第 19 页)

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0007-06

竹浆黑液碳化法制备木质素-二氧化硅复合材料

徐永建, 刘 燕, 雷 凤, 段叶荣, 李 伟

(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 中国轻工业纸基功能材料重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:分离黑液木质素并同步除硅是黑液除硅、消除碱回收系统硅干扰,以及木质素高值化利用的途径. 本文研究了竹材制浆黑液碳化法制备木质素-二氧化硅(SiO_2)复合材料. 考察 pH 值、反应温度和保温时间对木质素-二氧化硅复合材料产率的影响,并对复合材料进行表征. 结果表明:pH 值为 7,反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 0.5 h 的条件下,木质素- SiO_2 复合材料的产率最大,达 19.07%.

关键词:竹浆黑液; 碳化法; 木质素-二氧化硅; 复合材料

中图分类号:TS79 文献标志码: A

Lignin-silica composite fabrication from bamboo black liquor via carbonization method

XU Yong-jian, LIU Yan, LEI Feng, DUAN Ye-rong, LI Wei

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

Abstract:Extracting lignin from black liquor is a decent method to remove the silica simultaneously. Meanwhile, this is significant to reduce the silicon interference in chemical recovery system and make lignin to be utilized more efficiently. In this study, carbonization method was used to extract lignin from bamboo black liquor and the lignin-silica composite was fabricated. The factors including pH value, reaction temperature and time were tested to evaluate the yield of lignin-silica composite. Additionally, the morphology of the composite was studied. The results showed that the optimum yield of lignin-silica composite was 19.07% when the pH value was 7, the reaction temperature was 60 $^{\circ}\text{C}$ and the holding time was 0.5 h.

Key words: bamboo black liquor; carbonization; lignin-silica; composite

* 收稿日期:2019-04-18
基金项目:国家自然科学基金项目(20876092); 国家外国专家局科研基金项目(GDT20186100425); 陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013XSD25)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用、清洁生产及碱回收除硅技术

0 引言

竹材属于非木材造纸原料,我国拥有约占全世界竹资源总量三分之一的竹材资源^[1],其具有种类多、适应性广、产量高、伐期短等优点^[2],并且纤维细长,是优良的造纸原料.采用竹材制浆具有来源丰富、容易成浆、成本低廉、成纸表面平滑等优点,但也存在竹浆质量差、污染严重等普遍问题.竹材灰分多集中于皮部和节部,其含量高于木材但比草类原料低^[3].可认为竹茎外层中的硅主要以 SiO_2 或者 $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 的形式存在^[4],也可能是以游离或硅化物形式存在.有研究表明, SiO_2 大多沉积在细胞壁,细胞腔中也有分布^[5];也有研究发现毛竹的秆部有丰富的含 SiO_2 细胞的硬质多层表皮^[6].其较高的硅含量,使得在制浆过程中,硅随着蒸煮液的浸透而溶出进入黑液,大大增加黑液硅含量,导致黑液浓度增加,在碱回收工段产生“硅干扰”问题^[7,8].因此,对 SiO_2 的废物回收是避免黑液中硅含量高的有效策略,降低黑液中硅含量对提高非木材原料碱回收系统效率具有重要意义.

木质素作为天然可再生的富含芳香环的高分子聚合物^[9],分子中含有酚羟基、醇羟基、羧基和甲氧基等官能团^[10].目前全世界每年可产生 3 000 多万吨工业木质素,其中超过 85% 来源于制浆造纸黑液^[11],绝大部分木质素只是简单地作为廉价燃料用于燃烧,这不仅造成了资源浪费,同时也对环境造成了一定破坏^[12,13].因此,木质素的高值化利用研究对可再生资源的利用和环境保护具有重大意义.

近年来,以木质素为基体制备木质素- SiO_2 复合材料已经取得了一定的进展.早在 1997 年,Hayashi 等^[14]就已经提出了 SiO_2 与木质素复合的理念并且制备出木质素- SiO_2 干凝胶.张晓君等^[15]利用稻草制浆黑液酸沉淀法原位合成木质素- SiO_2 复合材料.炊颖等^[16]以玉米秸秆发酵生产纤维素乙醇得到的残渣为原料,NaOH 为溶剂,HCl 为酸沉淀剂,利用酸沉淀法制备木质素- SiO_2 纳米复合物.王晓等^[17]利用稻壳为原料通过水热法制备 SiO_2 -木质素复合微球,对银离子具有良好的吸附性能.Hawari 等^[18]首先采用氯代三乙氧基硅烷对木质素进行改性,然后在甲苯中与介孔 SiO_2 混合,实现了木质素与 SiO_2 的复合.

研究发现,黑液中 70% 以上的硅是以硅酸钠 (Na_2SiO_3) 形式存在^[19].二氧化碳 (CO_2) 来源广

泛,无毒,对环境友好.利用 CO_2 酸化黑液,降低 pH 值,使黑液中 Na_2SiO_3 与 CO_2 反应,形成二氧化硅胶体.在二氧化硅胶体溶液中,二氧化硅和水的界面含有硅烷醇基团 ($\text{Si}-\text{O}-\text{H}$)^[15,20],其连接木质素分子以形成氢键.反应如下:



黑液中残留的木质素多,硅化物会沉积在木质素上,硅粒子与木质素表面羟基 ($-\text{OH}$) 基团形成氢键,所得产物既可单独存在,也可进一步与其他物质中的 $-\text{OH}$ 基团形成氢键,从而使纤维连接^[19].这样在制得木质素- SiO_2 复合材料的同时,又能减轻黑液“硅干扰”问题.

本研究为了在原有碱回收系统上,不增设新的碱回收系统,在黑液进入燃烧炉前将部分木质素与硅同步分离出来并保证剩余黑液仍能满足碱回收系统要求,以期望实现产能加倍时仍能共用一个碱回收系统并得到木质素产品.采用碳化法,即向黑液中通入 CO_2 ,使木质素与 SiO_2 的表面官能团相互作用形成木质素- SiO_2 复合材料,考察反应体系 pH 值、反应温度和保温时间对复合材料产率的影响,并对复合材料进行表征.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1.1.1 主要原料

竹浆造纸黑液,贵州赤天化纸业股份有限公司; CO_2 ,陕西科洛仪器有限公司;硝酸,分析纯,西陇科学股份有限公司;过氧化氢,分析纯,天津市天力化学有限公司;溴化钾,光谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.1.2 主要仪器

ICES-001 型微波消解仪,奥地利 APL 公司;DHG-9075A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;ICP-AES 电感耦合等离子体质谱仪,美国热电公司;VERTEX 70 型红外光谱仪,德国布鲁克公司;VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜,捷克 TESCAN 公司;Octane Prime 型能谱分析仪,美国 EDAX 公司;STA 449F3-1053-M 型同步 TG-DSC 热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;250 mL 洗气瓶,陕西科洛仪器有限公司;YQT-3 型二氧化碳减压阀,青岛利尔得仪表有限公司;pHS-3C 型酸度计,上海精密科学仪器有限公司.

1.2 木质素- SiO_2 复合材料的制备

结合生产及本实验研究内容选定 pH 值,温

度,保温时间三个因素设计正交试验(如表 1 所示).取 100 mL 黑液于洗气瓶中,置于水浴中,缓慢通入 CO₂,根据 CO₂ 通入量和黑液的 pH 值来判断沉淀终点 pH 值.之后过滤,洗涤沉淀物至滤液呈中性,干燥,得木质素-SiO₂ 复合材料.

表 1 正交试验因素水平

水平	因素		
	A pH 值	B 温度/℃	C 保温时间/h
1	9	50	0.5
2	8	60	1.0
3	7	70	1.5

用氢氟酸处理木质素-SiO₂ 复合物,除去 SiO₂,得到木质素,与复合材料进行对比.

1.3 黑液指标检测

1.3.1 硅含量测定^[19]

用 ICP-AES 电感耦合等离子体质谱仪测定竹浆黑液中硅含量,具体操作方法:准确称取 0.1 g 黑液样品,将其置于聚四氟乙烯消解罐中,采用硝酸-过氧化氢消解体系对黑液样品进行消解处理.浓 HNO₃:H₂O₂(体积比)为 2:1,加入黑液样品中,在 80 ℃下消解 15 min,然后设置温度为 120 ℃,再加入 1 mL 的 H₂O₂,保温 30 min,此时消解液会变成淡黄色溶液,继续升温至 180 ℃,直到消解液变成无色透明的液体.结束后,取出消解罐,冷却,将样液转移至 20 mL 的容量瓶中,定容,用 ICP-AES 测定竹浆黑液中硅含量.

1.3.2 其它指标测定

黑液相对密度、总固形物、有机物与无机物等测定,可参考文献[21]的方法进行.

1.4 复合材料检测

用 SEM-EDS 来表征木质素-SiO₂ 复合材料的表观形貌与元素分析,加速电压为 15.0 kV;用 FT-IR 来表征复合材料与氢氟酸处理后得到的木质素的官能团的化学结构变化,采用溴化钾压片法,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次;采用热重分析仪在氮气气氛下对复合材料以及木质素进行热重分析,升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 30 ℃~600 ℃.

2 结果与讨论

2.1 黑液物化性能

黑液样品的成分分析如表 2 所示.由表 2 可知,有机物与无机物含量分别为 270.88 g·L⁻¹,

204.12 g·L⁻¹;无机物含量相对较高,可能是由于竹浆的灰分含量相对较高.竹浆较高的硅含量,使得在制浆过程中,竹材中硅随着蒸煮液的浸透而溶出进入黑液,大大增加黑液的硅含量.

表 2 黑液物化性能测定结果

黑液特性	测定值
相对密度/(g·cm ⁻¹)	1.205
总固形物/(g·L ⁻¹)	475.00
有机物/(g·L ⁻¹)	270.88
无机物/(g·L ⁻¹)	204.12
硅含量/(g·L ⁻¹)	1.57

2.2 pH 值、温度和保温时间对木质素-SiO₂ 复合材料产率的影响

以复合材料产率为考察指标,采用 L₉(3³)正交设计进行试验,优化出最佳的 pH 值,温度,保温时间,试验结果见表 3.

表 3 正交试验结果

水平	A pH 值	B 温度/℃	C 保温时间/h	产率 /%
1	9	50	0.5	12.14
2	9	60	1.5	16.24
3	9	70	1.0	12.52
4	8	50	1.5	18.36
5	8	60	1.0	16.68
6	8	70	0.5	15.15
7	7	50	1.0	18.09
8	7	60	0.5	19.07
9	7	70	1.5	15.54
K ₁	40.90	48.59	46.36	
K ₂	50.19	51.99	47.29	
K ₃	52.70	43.21	50.14	
k ₁	13.63	16.20	15.45	
k ₂	16.73	17.33	15.76	
k ₃	17.57	14.40	16.71	
R	3.94	2.93	1.26	

在表 3 中,K 为因素试验结果之和,如 K₁=12.14+16.24+12.52;k 为因素试验结果之和的均值,如 k₁=K₁/3.一般用来反映同一个因素的各个不同水平对试验结果影响的大小,并以此确定该因素应取的最佳水平.R 为极差(极差=平均提取量的最大值-平均提取量的最小值).极差大小直接反应因素水平变动对木质素-SiO₂ 复合材料的产率的影响程度,极差越大则表明其对复合材料产率的影响越显著,试验应优先考虑.

图 1 直观地显示了各影响因素极差 R.由图 1 可知,木质素-SiO₂ 复合材料得率受 pH 值的影响最显著;三个因素作用大小:A>B>C.因此,在制

备木质素-SiO₂ 复合材料时,重点考虑 pH 值的影响,其次考虑反应温度和保温时间的影响.

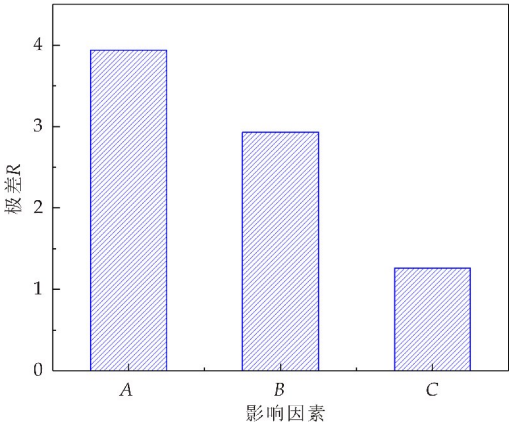
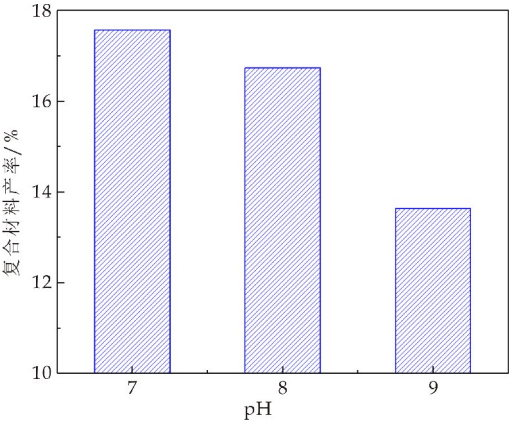


图 1 不同因素极差分析

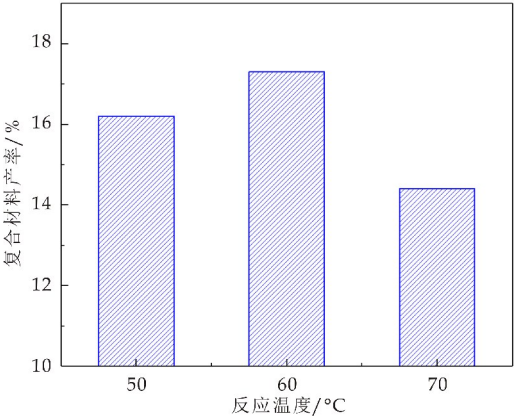
由图 2(a)可以看出,随着 pH 值的降低,木质素-SiO₂ 复合材料的产率逐渐增加.表明 pH 值越低,黑液酸性越强,越有利于木质素沉淀.随着 CO₂ 的通入,黑液的 pH 值降低,H⁺ 与木质素胶体上的负电荷基团发生亲电子反应,木质素分子间缩合、凝聚,形成沉淀析出.

由图 2(b)可知,反应温度从 50 ℃ 上升至 60 ℃ 时,复合材料的产量呈上升趋势,随着温度继续上升至 70 ℃,复合材料的产量略有下降,在反应温度为 60 ℃ 时,产量最高.黑液中木质素和 SiO₂ 的酸共沉淀是吸热反应,温度升高有利于提高复合材料的产率;当温度过高时,木质素分子与水合 SiO₂ 胶体粒子的动能更高,相互碰撞较剧烈,使得木质素分子与水合 SiO₂ 胶体间的氢键断裂,复合物间的相互作用力减弱,从而复合材料的共沉淀析出减少^[20].

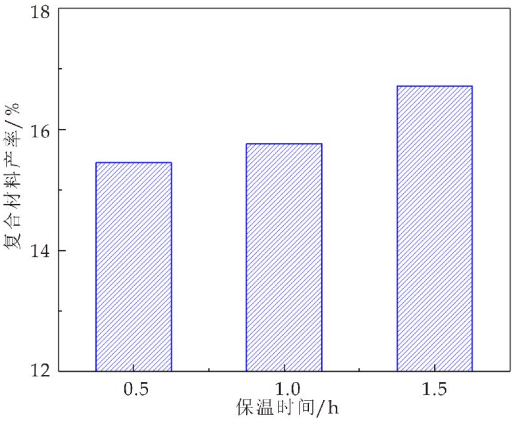
由图 2(c)可知,木质素析出率随着保温时间的延长而增加,但增加幅度较小.这是由于增加保温时间有利于析出产物的絮聚沉淀.



(a)pH 对木质素-SiO₂ 复合材料产率的影响



(b)反应温度对木质素-SiO₂ 复合材料产率的影响



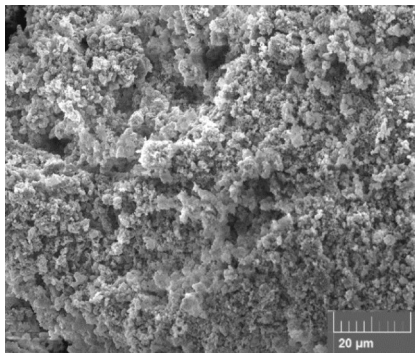
(c)保温时间对木质素-SiO₂ 复合材料产率的影响

图 2 因素和试验指标的关系图

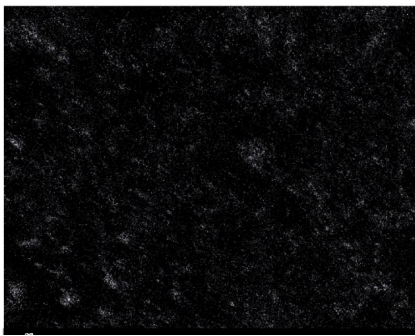
2.3 木质素-SiO₂ 复合材料形貌分析

采用 SEM 对复合材料进行形貌分析,并结合 EDS 进行面扫,测定其表面的 Si 元素含量,结果如图 3 所示.

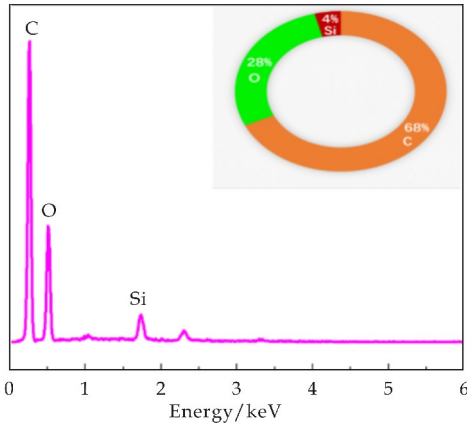
由图 3(a)可知,木质素-SiO₂ 复合材料颗粒呈不规则球状,粒径约为 3.2 μm,分布较均匀,但粒子的分散性较差,粒子间相互团聚.黑液中主要有有机化合物是木质素,木质素的空间位阻限制 SiO₂ 颗粒的聚集,因此它在粒子的粒径控制中起主要作用.大的附聚物倾向于在硅烷醇基团(Si-O-H)之间形成氢键.在较高温度下,倾向于形成较大的附聚物^[22],因此可以观察到大的簇.图 3(b)为硅元素的面扫结果,证实了所得复合材料含硅元素.由图 3(c)中元素分析的结果可知,复合材料中含有 C、O、Si 三种元素,其质量分数分别为 68%、28% 和 4%.上述结果证实了通入 CO₂ 降低黑液 pH 值酸沉淀产生的絮聚颗粒物质中有硅存在.



(a)复合材料的 SEM 图



(b)Si 元素面扫结果图



(c)复合材料的 EDS 面扫结果

图 3 复合材料的 SEM 与 EDS 图

2.4 红外光谱分析

图 4 为复合材料与木质素红外光谱图。复合材料的红外光谱证实了 SiO_2 的主要化学基团, 831 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动吸收峰以及 470 cm^{-1} 处 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动吸收峰^[22]。在黑液中, 硅以硅酸钠的形式存在, 通入 CO_2 导致 SiO_2 和少量木质素分离, 在含水体系中, SiO_2 颗粒的表面含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$, 使得 SiO_2 颗粒和木质素分子连接形成氢键。木质素光谱的主要特征是有有机骨架的吸收峰的相似性, 红外谱图中出现木质素的特征峰: $1\ 510\text{ cm}^{-1}$, $1\ 460\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为苯环骨架伸缩振动吸收峰; $1\ 330\text{ cm}^{-1}$ 处

代表的是缩合型愈创木基吸收峰; $2\ 940\text{ cm}^{-1}$ 为甲基和亚甲基的反对称伸缩振动吸收峰; $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰归因于吸附水的 $\text{H}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰^[23]; 羧基和羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰出现在 $1\ 710\text{ cm}^{-1}$ 处, 峰吸收强度较弱, 表明木质素中羧基含量较少。

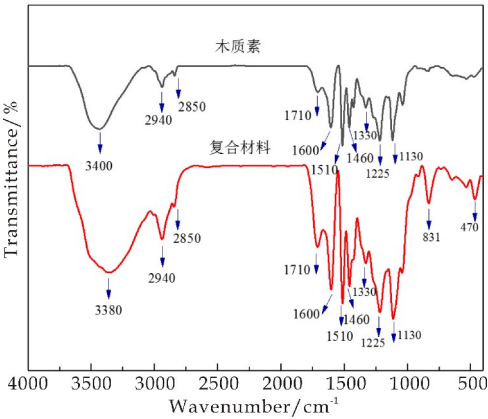
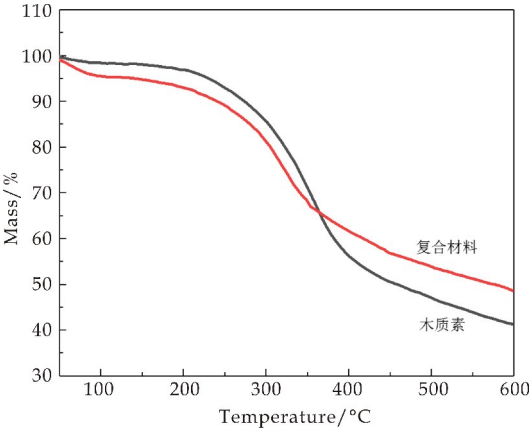


图 4 红外光谱分析

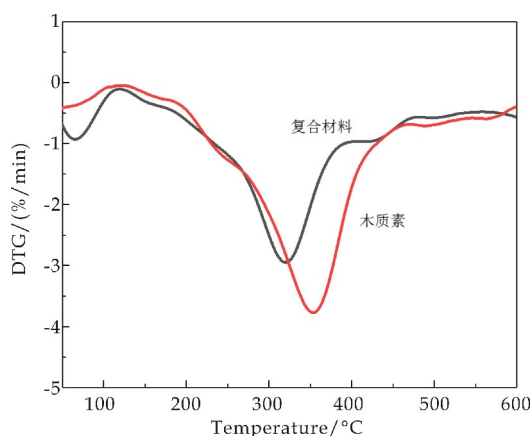
2.5 热分析

热重分析是指在程序控温下测量待测样品质量与温度变化关系的一种技术, 用来研究材料的热稳定性和组分。复合材料与木质素的热重曲线如图 5 所示。

结果显示, 初始失重阶段, 从开始升温到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 复合材料质量损失大约 4.0% , 木质素质量损失大约 1.6% , 这是由于样品中水分蒸发所致。当温度为 $134.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 木质素分子发生软化, 在 $134.5\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 复合材料质量损失小于纯木质素的质量损失, 可能是由于复合材料中含有 SiO_2 , 其热稳定性好。而在此温度范围内, 二者的质量损失主要因为木质素的降解造成。



(a)木质素与复合材料的 TG 图



(b) 木质素与复合材料的 DTG 图

图 5 木质素与复合材料的热分析曲线

从图 5 可以看出,在整个试验温度内木质素都有降解,这是由于木质素分子结构中含有芳香环、羟基、羧基、甲氧基、酚羟基等活性官能团,并且各种官能团化学键能量不同,使得木质素在整个测试温度内都会有降解现象。从失重曲线可以看出,复合材料和木质素分别在 310 °C 和 355 °C 出现尖峰。根据木质素的结构特点,这两处强的放热峰主要是木质素结构中支链上的脂肪族羟基断裂生成了水及其他小分子挥发性物质而引起的热失重。在 400 °C 以上出现的小的放热峰是木质素结构中处于主导地位的醚键的断裂^[24],产物主要是各种酚类物质^[20,25,26]。热重分析结果与红外分析结果相符。

3 结论

(1)本研究采用 CO₂ 酸沉淀法制备得到木质素-SiO₂ 复合材料。结果表明:pH 值、反应温度和保温时间均影响木质素-SiO₂ 复合材料的产率;在 pH 值为 7,反应温度为 60 °C,保温时间为 0.5 h 的条件下,木质素-SiO₂ 复合材料的产率为 19.07%。

(2)本研究通过竹浆综合利用策略回收黑液中的硅,黑液中的木质素可作为基质使 SiO₂ 颗粒聚集。研究结果为木质素基复合物的制备及木质素高值化利用提供参考,为生物质资源的利用提供新途径。

参考文献

- [1] 朱静芳. 纤维素纤维的新宠—竹纤维[J]. 针织工业, 2003 (6):23-24.
- [2] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 3 版. 北京:中国轻工业出版社, 2001.

- [3] 崔敏,殷亚方,姜笑梅,等. 竹材制浆造纸技术研究与应用现状[J]. 竹子学报, 2010, 29(1):1-5.
- [4] 邱玉桂,林鹿,郑志彤. 茶秆竹茎秆表皮层的 SEM-EDAX 研究[J]. 中国造纸学报, 2002, 17(1):1-5.
- [5] Lanning F C, Hopkins T L, Loera J C. Silica and ash content and depositional patterns in tissues of mature zeamays L. plants[J]. Annals of Botany, 1980, 45(5):549-554.
- [6] Ito R, Miyafuji H, Kasuya N. Rhizome and root anatomy of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) observed with scanning electron microscopy[J]. Journal of Wood Science, 2015, 61(4):431-437.
- [7] 徐永建,宁宇震,岳小鹏,等. 竹材硫酸盐法蒸煮中偏铝酸钠与硫酸镁的协同留硅机理[J]. 造纸科学与技术, 2015, 34(6):5-8, 78.
- [8] 汪苹,张珂. 同步除硅处理对草浆黑液理化性质(粘度、VIE)的影响[J]. 中国造纸, 1995(4):6-9.
- [9] 李常青,杨东杰,席跃宾,等. 二氧化硅/木质素多孔碳复合材料的制备及作为锂离子电池负极材料的性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(12):2 725-2 733.
- [10] Stewart D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics[J]. Industrial Crops & Products, 2008, 27(2):202-207.
- [11] Yang D, Wu X, Qiu X, et al. Polymerization reactivity of sulfomethylated alkali lignin modified with horseradish peroxidase[J]. Bioresource Technology, 2014, 155(4):418-421.
- [12] 穆环珍,杨海波,黄衍初. 造纸黑液木质素利用研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(3):26-30.
- [13] 路瑶,魏贤勇,宗志敏,等. 木质素的结构研究与应用[J]. 化学进展, 2013, 25(5):838-858.
- [14] Hayashi J, Shoji T, Watada Y, et al. Preparation of silica xerogel[J]. Langmuir, 1997, 13(15):4 185-4 186.
- [15] 张晓君,赵明珠,赵志海. 稻草制浆黑液中木质素/二氧化硅复合材料的制备[J]. 吉林大学学报(理学版), 2015, 53(2):340-343.
- [16] 炊颖,王兴. 木质素-二氧化硅纳米复合物制备与表征初步探索[J]. 中国造纸, 2016, 35(2):41-47.
- [17] 王晓,吕佳亮,雷治民,等. 二氧化硅-木质素微球的水热法处理及对银离子的吸附[J]. 大连工业大学学报, 2016, 35(1):33-35.
- [18] Hawari J, Saad R. Grafting of lignin onto nanostructured silica SBA-15: Preparation and characterization[J]. Journal of Porous Materials, 2013, 20(1):227-233.
- [19] 章伟鹏. 非木材自苛化碱回收及黑液燃烧法除硅机理的研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2017.

(下转第 19 页)



* 文章编号:2096-398X(2019)05-0013-07

离子液体改性微晶纤维素的制备及其 对铜离子的吸附

杨苗秀, 刘子迪, 许 亮, 张素风*, 钱立伟, 陈昊楠

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

摘 要:重金属污染废水对生活环境和人类生命安全会产生较大危害,本研究以微晶纤维素为原料,通过酯化反应与烷基化反应,将咪唑离子液体官能团接枝到纤维素骨架上,制备了生物基吸附剂,并将其用于水相中铜离子吸附.结果表明,微晶纤维素经改性后对铜离子有较好的选择性吸附性能,在 pH 值为 4,吸附剂用量为 0.05 g,接触时间为 24 h 时,对初始浓度为 900 mg/L 的铜离子的最大吸附量为 138.3 mg/g.通过选择性吸附实验表明离子液体改性微晶纤维素对铜离子有着较好的吸附能力.

关键词:离子液体;微晶纤维素;铜离子

中图分类号:X703

文献标志码:A

Preparation of ionic liquid functionalized microcrystalline cellulose and its application of adsorption properties of copper ion

YANG Miao-xiu, LIU Zi-di, XU-Liang, ZHANG Su-feng*,
QIAN Li-wei, CHEN Hao-nan

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

Abstract:Due to the deep influence to human living environment caused by wastewater containing heavy metals, in this work, a bioadsorbent based on cellulose was prepared by using imidazolium ionic liquid modification via esterification and alkylation reaction. The experimental results showed that the functionalized microcrystalline cellulose has good adsorption properties selectively to copper ion. When the pH value is 4, the dosage of adsorbent is 0.05 g and the contact time is 24 h, the maximum adsorption capacity of 138.3 mg/g for copper ion with initial concentration of 900 mg/L can be achieved. In addition, the selective adsorption experiments confirmed that the ionic liquid functionalized microcrystalline cellulose achieved a surprised selective adsorption capacity towards copper ion.

Key words:ionic liquid; microcrystalline cellulose; copper ion

* 收稿日期:2019-06-12

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS016);陕西省大学生创新创业训练计划项目(201810057)

作者简介:杨苗秀(1995—),女,山东东营人,在读硕士研究生,研究方向:纤维基功能材料

通讯作者:张素风(1974—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:纤维基功能材料, sufengzhang@126.com

0 引言

目前,我国重金属离子污染十分严重,主要来源于工业污染、交通污染和生活垃圾污染^[1].铜是污染源中几大常见危害性重金属之一,对人体造血、细胞生长、生物酶的活动、内分泌腺功能均有影响^[2].目前,废水中的重金属处理方法可归纳为化学沉积法^[3]、离子交换法^[4]、吸附法^[5]、电化学法^[6]、絮凝法^[7]等.

由于吸附法具有吸附量大、速度快、成本低、操作简单、不产生二次污染等优点,成为了目前主要应用的方法^[8],常用的吸附材料有微生物吸附剂^[9]、活性炭^[10]、纤维素^[11]等.由于纤维素在自然界中分布广泛,价格低廉,是良好的吸附基质.纤维素链的每个葡萄糖单元中含有 3 个羟基,官能团较单一,纤维素分子上的羟基在分子间可以形成强烈的氢键作用^[12].天然纤维素吸附重金属离子的能力并不强,必须通过涉及羟基的酯化反应、醚化反应、接枝共聚反应进行化学改性,改善物理化学性质,拓宽应用范围才能成为更好的吸附材料^[13].纤维素以固体的形式直接与酯化剂、催化剂进行接触,纤维素的结晶区被逐渐打开,体系呈现均相单一状态,这种非均相衍生化体系的优点是操作简单、溶剂价格低廉.通过酯化反应将卤素接枝到纤维素骨架上烷基化做准备.改性后的纤维素吸附机理主要有:表面络合^[14]、离子交换^[15]、氧化还原^[16]、物理吸附^[17]等.

本文以微晶纤维素为原料,与 2-溴丙酸发生酯化反应,之后与 1-甲基咪唑发生烷基化反应,将咪唑官能团接枝到纤维素骨架,以此吸附铜离子.通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、X 射线衍射(XRD)对改性前后纤维素进行表征.在此基础上,利用动力学、等温线模型拟合研究离子液体改性微晶纤维素对铜离子的吸附机理.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)实验原料:微晶纤维素(MCC),化学纯,成都市科龙化工试剂厂;2-溴丙酸,98%,上海麦克林生化科技有限公司;甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1-甲基咪唑,99%,上海麦克林生化科技有限公司;硝酸铜,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;对甲苯磺酸,分析纯,广东省化学试剂工程技术

研究开发中心.

(2)主要仪器:傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克 Bruker;X 射线衍射仪,德国布鲁克 Bruker;紫外可见分光光度计,美国安捷伦 Agilent;同步热分析仪,德国耐驰 NETZSCH.

1.2 实验方法

1.2.1 纤维素的酯化反应

准确称量 1.00 g MCC、8.80 g 2-溴丙酸、0.07 g 对甲苯磺酸和 80 mL 甲苯一同加入 100 mL 单口烧瓶中,放入磁力转子,连接分水器和冷凝管;之后将单口烧瓶置于 130 ℃ 油浴锅中恒温加热.冷凝回流 7 h 后,打开分水器侧管活塞,缓慢放出侧管中甲苯-水混合液,逐渐蒸出烧瓶中甲苯.反应完成后,用无水乙醇洗涤,将所得产物用离心机以 3 000 r/min 的速度离心 3 min.之后置于 60 ℃ 真空干燥箱内干燥 12 h,最终得到改性纤维素酯(MCC-Br).

1.2.2 纤维素酯(MCC-Br)的烷基化反应

将 15 mL 1-甲基咪唑和 1.00 g MCC-Br 加入 80 mL 乙醇中,70 ℃ 水浴恒温搅拌反应 24 h 后,将粗产物用无水乙醇洗涤,将所得产物用离心机以 3 000 r/min 的速度离心 3 min.之后置于 60 ℃ 真空干燥箱内干燥 12 h,最终得到离子液体改性微晶纤维素(MCC-IL).

1.2.3 材料表征方法

通过 FT-IR 对样品的化学官能团进行分析,扫描范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ;通过 TG 对样品进行热重分析,扫描温度范围从 30 ℃~700 ℃,升温速率为 10 ℃/min;通过 XRD 对样品的晶型结构进行分析,扫描范围是 10°~70°,扫描速度为 0.1°/s.

1.2.4 改性纤维素吸附铜离子实验

(1)在实验过程中,将 10 mL 一定浓度的铜离子溶液和一定质量的改性纤维素混合,静置 24 h 后,取上层吸附后溶液,利用紫外分光光度计确定吸附后浓度.通过公式(1)计算吸附量^[18].

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中:Q—吸附量,mg/g;C₀—初始浓度,mg/L;C_t—吸附后的浓度 mg/L;V—体积,L;m—吸附剂质量,g.

(2)进行单因素实验,研究 pH 值、时间、初始浓度对最大吸附量的影响以及 MCC-IL 吸附铜离子是否具有选择性.

2 结果与讨论

本研究通过微晶纤维素的简单酯化和烷基化反应设计和制备了一种新的咪唑类离子液体官能团改性的生物质吸附剂,改性过程如图 1 所示. 由于氢键和配位作用等,制备的吸附剂预计对铜离子具有良好的吸附能力和选择性.

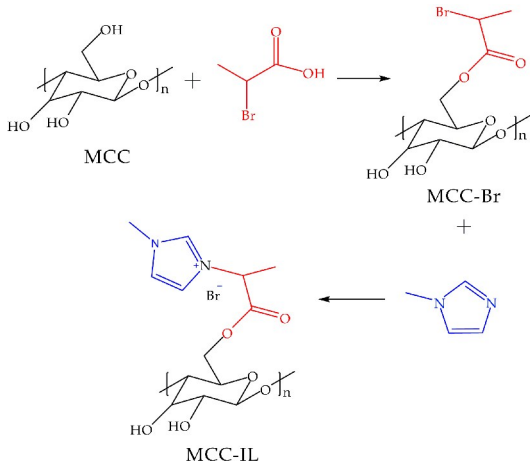


图 1 MCC 改性流程图

2.1 MCC、MCC-Br、MCC-IL 的结构表征

由图 2 可以看出,MCC 仅显示纤维素的典型吸收带,即 $1\,101\text{ cm}^{-1}$, $2\,915\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,340\text{ cm}^{-1}$, 分别是 C—O—C, C—H 和 O—H 的伸缩振动峰; MCC-Br 与 MCC 相比多出 $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处峰,认为是酯羰基(C=O)的伸缩振动峰,证明 2-溴丙酸与纤维素羟基间成功发生酯化反应; MCC-IL 显示 $1\,219\text{ cm}^{-1}$, $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处峰,认为是咪唑环的骨架振动峰,证明 1-甲基咪唑与 MCC-Br 发生反应,将咪唑环成功接在纤维素骨架上^[19].

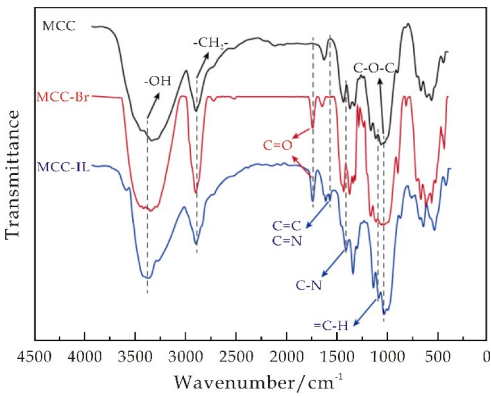


图 2 MCC、MCC-Br 和 MCC-IL 的 FT-IR 图

热重分析是指在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术,用来

研究材料的热稳定性和组分,改性前后微晶纤维素的热重曲线如图 3 所示. 分析可得 MCC, MCC-Br 和 MCC-IL 热分解主要发生在 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,此阶段为纤维素热分解的主要阶段^[20]. 对比结果可以看出 MCC-Br 开始失重温度比 MCC、MCC-IL 较低,由于酯键分解温度较低,通过此现象可知酯化反应成功^[21]. 另外, TG 曲线表明 MCC-IL 的热分解残余质量较大,表明离子液体改性纤维素成功^[22].

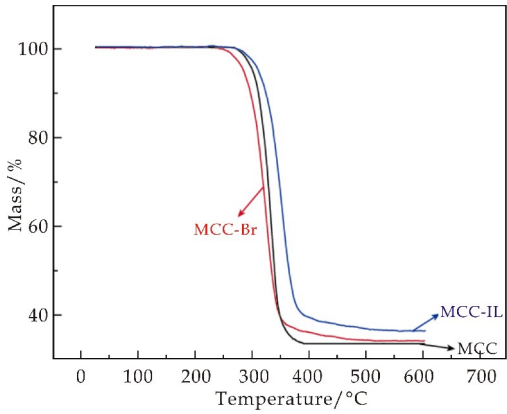


图 3 MCC、MCC-Br、MCC-IL 的 TG 曲线

如图 4 所示,经过对 MCC、MCC-Br、MCC-IL 的 XRD 分析可知,改性后纤维素晶型与 MCC 晶型相似,仍保留纤维素 I 原有晶型结构,改性前后纤维素均显示纤维素特征峰:具有以 $2\theta = 22.5^{\circ}$ 为中心的尖锐的高强度峰为纤维素 I 型的(002)晶面衍射峰;在 14.7° 和 16.4° 处具有两个重叠较弱的纤维素 I 型的(101)晶面衍射峰;以及在 34.2° 处较弱的峰为纤维素 I 型的(040)晶面衍射峰. 表明咪唑类离子液体并未溶解纤维素,改性未破坏纤维素结晶区及结晶结构^[23].

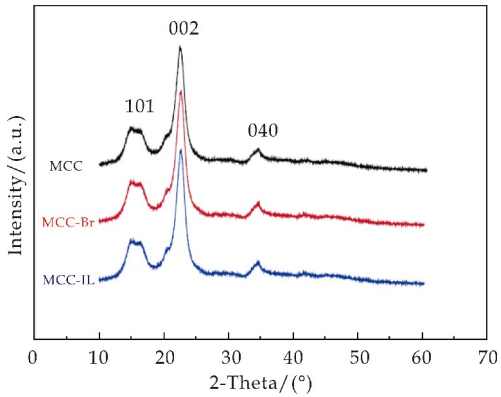


图 4 MCC、MCC-Br、MCC-IL 的 XRD 图

2.2 吸附影响因素

2.2.1 铜离子溶液浓度-吸光度标准曲线的绘制

通过紫外分光光度法测得硝酸铜溶液的最大吸收波长为 300 nm,再测定不同浓度下铜离子溶液的吸光度,以浓度(C)为横坐标,吸光度(A)为纵坐标,如图 5 所示,拟合得到标准工作曲线方程为 $A=0.121\ 56C+0.014\ 91$,线性相关度 $R^2=0.99$.

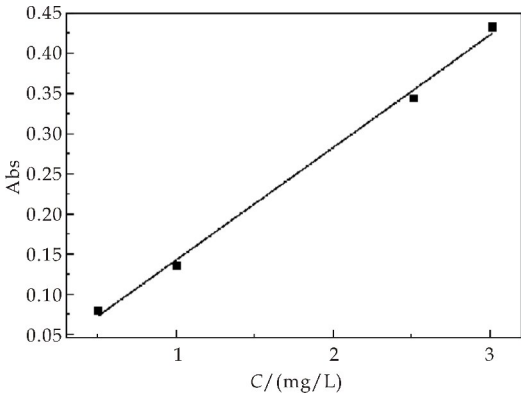


图 5 铜离子溶液浓度-吸光度标准曲线

2.2.2 pH 值对吸附量的影响

MCC-IL 质量为 0.05 g,铜离子溶液的浓度为 900 mg/L,用柠檬酸与柠檬酸钠制备 pH 缓冲液, pH 值范围为 2.8~6.3,静置 24 h 后,取上层清液通过测量紫外吸光度确定吸附量.结果如图 6 所示.

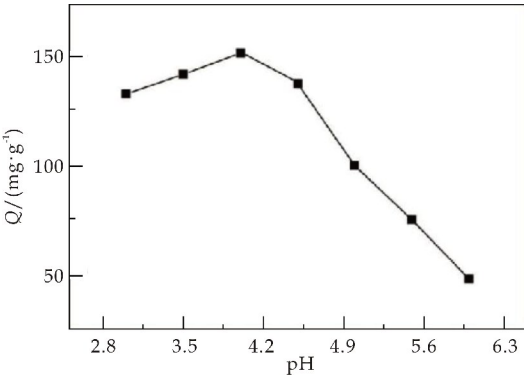


图 6 pH 值对吸附量的影响

实验结果表明,吸附体系 pH 值是影响吸附过程的重要参数,对吸附剂表面化学性质、吸附质在溶液中的存在形态及溶液的化学属性都有较大的影响,从而使吸附剂与吸附质之间的作用发生变化.本研究中,MCC-IL 对铜离子的吸附随着 pH 值增大呈现先增加后减小的趋势,在 pH 值为 4 时,吸附量达到最大为 138.3 mg/g.这可能是由于在酸性较强的条件下,吸附位点较弱酸性多,同时络合铜稳定性较低,溶液中游离的铜离子浓度较大,更容易与吸附位点相结合,当 pH 值小于 4 时,铜离子可能与水和氢离子发生竞争^[24].pH 值高于

4 时,金属离子将与 OH⁻ 生成沉淀,且将处于被负离子包围的氛围中,不利于和吸附剂进行反应,因而吸附量下降,所以存在最佳吸附 pH 值.

2.2.3 时间对吸附量的影响

MCC-IL 质量为 0.05 g,铜离子初始浓度为 900 mg/L,pH 值为 4 时,在不同吸附时间下完成吸附实验,取上清液测试吸光度,从而确定浓度以计算吸附量,结果如图 7 所示.随着时间增加,MCC-IL 对铜离子的吸附量均逐渐增加直至吸附平衡.吸附时间为 24 h 时,MCC-IL 对铜离子的吸附达到平衡,吸附量可以达到 138.3 mg/g.

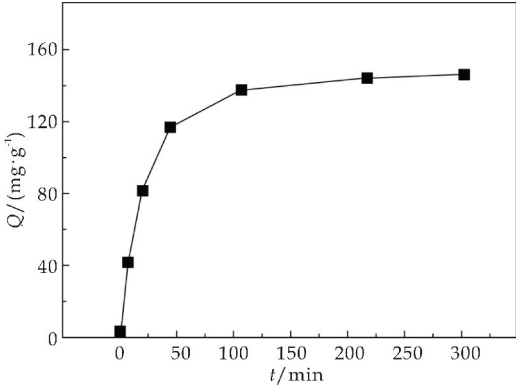


图 7 吸附时间对吸附量的影响

2.2.4 铜离子初始浓度对吸附量的影响

MCC-IL 质量为 0.05 g,pH 值为 4,吸附时间为 24 h,在不同铜离子初始浓度下进行吸附实验,计算吸附量,结果如图 8 所示.随着铜离子初始浓度增加,MCC-IL 对铜离子的吸附量逐渐增加稳定不变.吸附浓度为 900 mg/L 时,MCC-IL 对铜离子的吸附达到饱和.

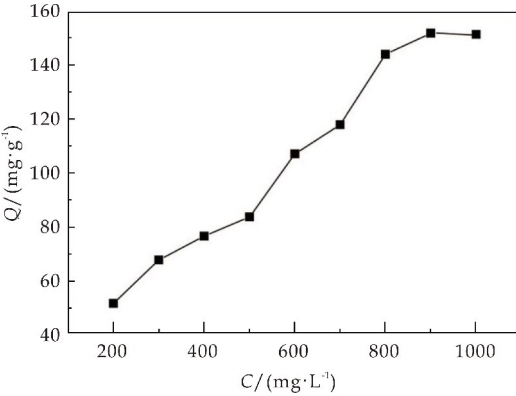


图 8 铜离子溶液初始浓度对吸附量的影响

2.2.5 MCC-IL 对 Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 的选择性吸附实验

MCC-IL 质量为 0.05 g,pH 值为 4,在 Cu²⁺、

Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液浓度为 300 mg/g、600 mg/g 和 900 mg/g 时,吸附时间为 24 h 环境下进行选择吸附实验,结果如图 9 所示.

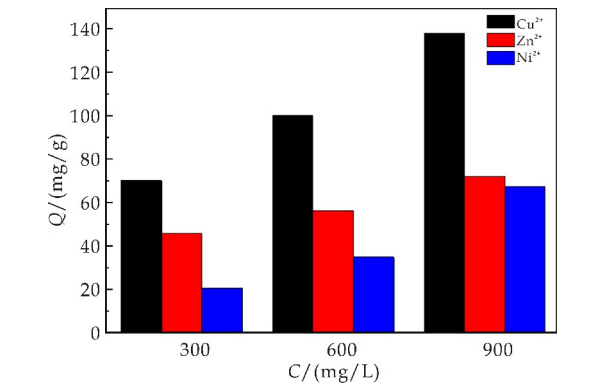


图 9 金属离子种类与吸附量的关系

结果表明,MCC-IL 对铜离子具有选择性吸附在相同的实验条件下,MCC-IL 对 Cu^{2+} 的吸附量大于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} ,推测由于铜离子 2p、3d 轨道的带电情况,改性纤维素的酯键官能团和羟基官能团与铜离子发生络合反应形成稳定的四面体配合物,同时甲基咪唑官能团又与带正电的金属离子发生电荷排斥,所以 MCC-IL 对铜离子的吸附过程具有选择性,这与前人研究结果相似^[25].

2.3 吸附机理

2.3.1 吸附动力学

为了探究吸附过程的动力学机理,用伪一级和伪二级模型对实验数据进行了拟合,分别如公式(2)、(3)所示,伪一级动力学模型通常用于描述物理吸附过程,而伪二级动力学模型通常用于描述化学吸附过程^[26].

$$\ln(q - q_t) = \ln q - tk_f \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q^2} + \frac{t}{q} \tag{3}$$

式(2)、(3)中: $k_f(\text{min}^{-1})$ 、 k_s 是吸附的速率常数; $q(\text{mg/g})$ 为最大吸附容量; $q_t(\text{mg/g})$ 为在时间 $t(\text{min})$ 时的吸附量.

对伪一级和伪二级模型的拟合曲线如图 10 和 11 所示,拟合结果总结列于表 1. 实验得到的吸附量为 138.3 mg/g,而通过伪一级和伪二级动力学模型计算得出的吸附量分别为 112.39 mg/g 和 171.58 mg/g. 同时,与伪一级动力学模型相比,伪二级动力学模型的 R^2 值更接近 1. 这些结果意味着伪二级动力学模型可以更好地描述吸附过程,表明 MCC-IL 对铜离子的吸附为化学吸附过程.

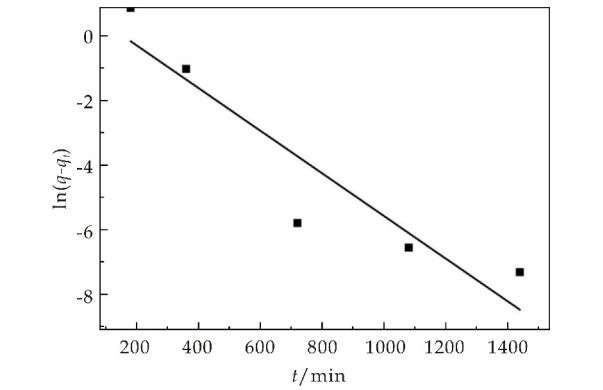


图 10 伪一级动力学拟合曲线

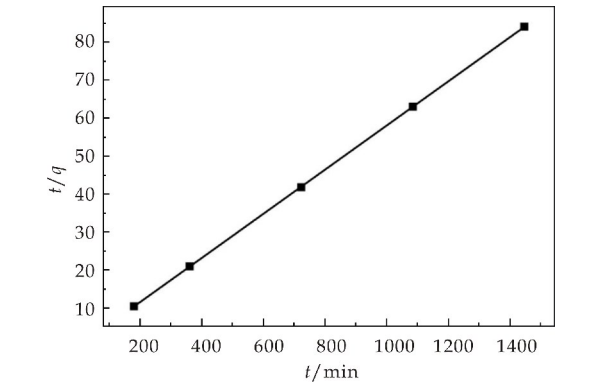


图 11 伪二级动力学拟合曲线

表 1 吸附动力学拟合参数

动力学模型	参数	铜离子
伪一级	$Q/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	138.3
	$q_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	112.39
	$k_f/(\text{min}^{-1})$	0.016
	R_1^2	0.82
伪二级	$q_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	171.58
	$k_s/(10^{-5} \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.000 21
	R_2^2	0.99

2.3.2 吸附等温线

吸附等温线研究主要是用来描述在一定温度下溶质分子在两相界面上进行吸附过程达到平衡时它们在两相中浓度之间的关系曲线,通过等温线模型对数据进行拟合,从而对放大吸附实验可提供理论依据. 本研究中应用 Langmuir 模型^[27]对实验数据进行了拟合,如图 12 及表 2 所示. Langmuir 等温曲线模型通常用来描述被吸附物在吸附剂表面形成单分子层覆盖的吸附行为,并且每个吸附剂的表面的吸附活化能是相同的.

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{4}$$

式(4)中: $q_m(\text{mg/g})$ 为对应于完全单层覆盖的最大吸附容量; $K_L(\text{L/g})$ 为与吸附容量和吸附性能相关的常数.

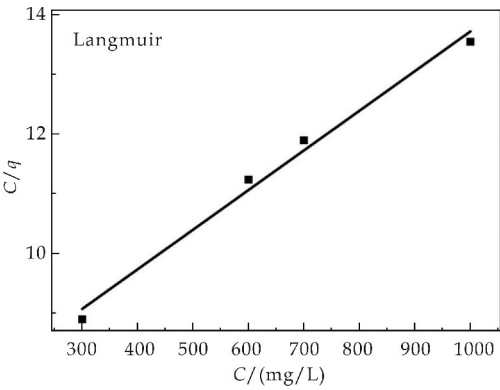


图 12 Langmuir 模型拟合曲线

表 2 吸附等温线拟合参数

等温线模型	参数	铜离子
Langmuir	$q_m/(mg/g)$	138.3
	$K_L/(L/mg)$	0.001 1
	R_L^2	0.98

由上述参数可知,Langmuir 拟合曲线的回归因子 $R^2 = 0.98$. 说明 MCC-IL 吸附铜离子符合 Langmuir 模型,表明改性纤维素对铜离子的吸附为单分子层吸附^[27],并且对铜离子吸附具有选择性^[28].

3 结论

通过 FT-IR、TG、XRD 表征手段证明,咪唑类离子液体官能化纤维素改性成功.

分析 MCC-IL 的吸附效果,在 pH 值为 4,吸附剂用量为 0.05 g,接触时间为 24 h,铜离子初始浓度为 900 mg/L 时,MCC-IL 对铜离子溶液达到最大吸附量为 138.3 mg/g. 吸附模型符合 Langmuir 模型和伪二级动力吸附模型. 通过与 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附效果对比证明了改性纤维素对铜离子有一定的选择性吸附作用.

纤维素的化学改性有效地改善了其吸附性能,改性后的纤维素应用领域广泛,尤其是对重金属的吸附应用领域具有良好的发展前景. 与此同时,随着改性方法、改性手段、改性机理的日益成熟,纤维素作为高值化吸附分离材料将具有广阔的发展空间.

参考文献

[1] 王小芬,韦万兴,张晓霞,等. 改性纤维素吸附剂的合成及其对铜离子的吸附[J]. 环境工程学报,2015,9(4):1 554-1 558.

[2] 罗成成,王 晖,陈 勇. 纤维素的改性及应用研究进展[J]. 化工进展,2015,34(3):767-773.

[3] 杨房祖,吴伟刚,田中群,等. 铜电化学沉积在微孔金属化

的应用[J]. 物理化学学报,2011,27(9):2 135-2 140.

[4] 郭 鹏,刘锦春,刘良斌,等. 碱性金属离子在焦磷酸铝锡上的离子交换过程动力学[J]. 色谱,1991,9(1):45-48.

[5] 潘 蓉,曹理想,张仁泽. 青霉菌和镰刀菌对重金属 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学学报,2010,30(3):476-484.

[6] 许 伟,张慧敏,吴祖成. 重金属自产电能电化学处理[J]. 电化学,2013,19(4):345-349.

[7] 郑怀礼,高朝勇,阳 春,等. 有机高分子重金属捕集絮凝剂 Cu3 井对 $Cu(II)$ 和 $Pb(II)$ 的去除研究[J]. 环境工程学报,2008,2(3):305-308.

[8] 刘兵柏. 纤维素的应用与发展浅析[J]. 山东青年,2015,12(1):9-10.

[9] 张 喆,王敏香,刘 东,等. 生物吸附剂在重金属废水处理中的应用研究[J]. 科学技术,2017,53(4):15-16.

[10] 张慧捷. X 型沸石/活性炭吸附剂的改性对甲烷的吸附分离研究[J]. 化工管理,2018,12(2):195-196.

[11] 陈 天,汪士新. 壳聚糖对铜离子的吸附作用[J]. 江苏农学院学报,1996,17(2):63-66.

[12] 巩 莉,马富明. 吸附材料在重金属废水中的应用[J]. 化工管理,2016,10(2):291-293.

[13] 黄中航,夏 璐,邓敏敏. 改性纤维素在吸附重金属领域的研究进展[J]. 化工技术与开发,2016,45(8):14-17.

[14] 尹 蝉,魏晓奕,李积华,等. 天然植物纤维素的改性技术及研究发展[J]. 广东化工,2006,39(15):17-19.

[15] 何利华,梁咏梅,仇荣亮. 改性铁覆膜砂的制备及吸附性能研究[J]. 环境工程学报,2009,3(1):113-118.

[16] 蔡吉祥,于淑娟,杨永军,等. 二混蜜中钾在离子交换柱上的吸附性质及动力学[J]. 食品科学,2012 33(21):43-46.

[17] 王 强,黄文杰,符若文,等. 吸附条件对活性炭纤维氧化还原吸附钡的影响[J]. 材料研究学报,1998,12(1):87-90.

[18] 邓 军,吴康华,翟小伟,等. Co 在煤体表面的物理吸附特性模拟研究[J]. 煤炭工程,2011,19(4):43-37.

[19] 田 野,吴 敏,孟令蝶,等. 天然纤维素纤维改性及其对水中砷的吸附[J]. 科技导报,2009,28(22):29-32.

[20] 张迎春,杨秀红,施悦承,等. 菱铁矿热分解产物及其变化规律的研究[J]. 湘潭矿业学院学报,2002,17(1):55-58.

[21] 李 贺,林日辉,粟佳婷,等. 酶促酯化制备松香酸淀粉酯的性质及结构表征[J]. 化工学报,2014,65(10):4 123-4 130.

[22] 刘玲玲,田云波,刘 雄. 纳米豆渣纤维素的理化性质和表征特性[J]. 食品科学,2012,33(9):41-46.

[23] 范 琳,王少君. 咪唑类离子液体在纤维素酶降解纤维素体系中的作用[J]. 化工学报,2015,66(1):121-125.

[24] 贾 鹏,俞马宏. 柠檬酸盐络合铜在污泥上的吸附[J]. 环境工程学报,2013,7(7):2 732-2 737.

[25] C C Hu, Q Gao, S Liu, et, al. Crosslinked poly(ionic liquid) anchored with organic probe as a new promising platform for organisolvent-free recognition, quantification, and selective removal of heavy metal ion[J]. Chemical

Engineering Journal,2018,185(3):2-38.

[26] 郑跃国,谢继玲,李燕峰,等.脱硫渣吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学[J].硅酸盐学报,2013,41(3):396-401.

[27] Q Xu, Y Wang, L Jin, et al. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose[J]. Hazard Ma-

ter,2017,33(9):91-99.

[28] F Wang, Y Pan, P Cai, et al. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugar-cane cellulose-based adsorbent[J]. Bioresour Technol, 2017,24(1):482-490.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 6 页)

[9] Cheng Z, Chen C, Huang J, et al. Nondestructive grafting of PEI on aramid fiber surface through the coordination of Fe (Ⅲ) to enhance composite interfacial properties[J]. Applied Surface Science,2017,401:323-332.

[10] Wang L, Shi Y, Sa R, et al. Surface modification of aramid fibers by catechol/polyamine codeposition followed by silane grafting for enhanced interfacial adhesion to rubber matrix[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2016,55(49):12 547-12 556.

[11] 王福敏,李 群,王爱姣. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用[J].天津造纸,2017(1):31-35.

[12] Qing Y, Sabo R, Zhu J Y, et al. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97 (1): 226-234.

[13] Kong L, Zhang D, Shao Z, et al. Superior effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TOCNs) on the performance of cellulose triacetate (CTA) ultrafiltration membrane[J]. Desalination,2014,332(1):117-125.

[14] Zhou Y M, Fu S Y, Zheng L M, et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films[J]. Express Polymer Letters,2012,10(6):794-804.

[15] Li N, Chen W, Chen G, et al. Rapid shape memory TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/polyacrylamide/gelatin hydrogels with enhanced mechanical strength[J]. Carbohydrate Polymers,2017,171:77-84.

[16] Cheng D, Wen Y, An X, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNs) as a green reinforcement for waterborne polyurethane coating (WPU) on wood[J]. Carbohydrate Polymers,2016,151:326-334.

[17] Sun Z, Shi S, Hu X, et al. Adhesive joints between carbon fiber and aluminum foam reinforced by surface-treated aramid fibers[J]. Polymer Composites,2015,36(1):192-197.

[18] 刘 英,姜 晖,曹晓珑. 现役交流 XLPE 电缆绝缘切片试样的交直流耐压性能对比[J]. 高电压技术,2017,43(11):3 559-3 567.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 12 页)

[20] Liu J F, Min G, Ducker W A. AFM study of adsorption of cationic surfactants and cationic polyelectrolytes at the silica water interface[J]. Langmuir,2001,17(16):4 895-4 903.

[21] 石淑兰,何福望.制浆造纸分析与检测[M].北京:中国轻工业出版社,2003.

[22] Zhang X, Zhao Z, Ran G, et al. Synthesis of lignin-modified silica nanoparticles from black liquor of rice straw pulping[J]. Powder Technology,2013,246(9):664-668.

[23] Ghatak H R. Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor[J]. Industrial Crops and Products, 2008,28(2):206-212.

[24] 李媛媛,王传贵,张双燕.硫酸盐法木浆黑液中木质素燃烧特性研究[J].林业工程学报,2018,3(2):59-63.

[25] 张 斌,武书彬,阴秀丽,等.酸水解木质素的结构及热解产物分析[J].太阳能学报,2011,32(1):19-24.

[26] Amen Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review[J]. Bioresource Technology, 2001, 79 (3):277-299.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2019)05-0020-07

紫外光照对锂藻土纳米粒子改性皮胶原多层次结构的影响

石佳博¹, 崔煜¹, 刘强², 张杨³, 杨娜¹, 马建中¹

(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. 四川德华皮革制造有限公司, 四川 江油 621707; 3. 荆州文物保护中心, 湖北 荆州 434020)

摘要:采用多种表征手段考察了紫外光照前后锂藻土纳米粒子(Laponite)改性皮胶原分子结构、聚集态结构和形态结构等多层次结构的变化。UV-vis DRS、ATR-FTIR 和 WAXD 分析结果表明,紫外光照可引起胶原分子间的氢键断裂和肽链上的氨基等活性基团的断裂而破坏其三股螺旋构象,而利用锂藻土纳米粒子改性可减缓紫外光照对胶原分子的光降解过程,降低紫外光照对皮胶原分子肽链结构、三股螺旋构象的影响。AFM 和 SEM 观察显示,紫外光照可破坏胶原的原纤维周期性结构和纤维网络结构,而锂藻土纳米粒子改性可减少紫外光照对皮胶原原纤维周期性结构和纤维网络结构的影响。这些研究结果为深入理解锂藻土纳米粒子改性对皮胶原耐紫外光照性能的影响机制提供了理论基础。

关键词:皮胶原; 锂藻土纳米粒子; 多层次结构; 耐紫外光照性能

中图分类号:TS513

文献标志码:A

Effect of UV irradiation on the hierarchical structure of collagen fibers modified by Laponite clay nanoparticles

SHI Jia-bo¹, CUI Yu¹, LIU Qiang², ZHANG Yang³,
YANG Na¹, MA Jian-zhong¹

(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. Sichuan Dehua Leather Co., Ltd., Jiangyou 621707, China; 3. Jingzhou Preservation Center of Culture Relics, Jingzhou 434020, China)

Abstract: In this work, conversions of hierarchical structure of collagen fibers modified by Laponite clay nanoparticles including molecular structure, aggregate structure and morphological structure under UV irradiation are investigated using multiple analysis approaches. UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and wide angle X-Ray diffraction (WAXD) results

* 收稿日期:2019-05-30

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ2060); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0121); 四川省江油市科技计划重点研发项目(201709); 轻化工程国家级实验教学示范中心开放课题(2018QGSJ02-11); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-31)

作者简介:石佳博(1989—),男,甘肃甘谷人,讲师,博士,研究方向:制革/胶原化学

show that disruptions of hydrogen bonds between collagen molecules and amino groups of polypeptide chains in collagen molecules occur under UV irradiation leading to destructions of trip-helical conformation of collagen molecules; whereas, under the same irradiation, the modification of Laponite can mitigate photo degradation of the collagen molecules without destroying their polypeptide chains and trip-helical conformation. Further atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) observations reveal that D-periodic structure of fibrils and fiber networks are destroyed under the irradiation, but the collagen fibers modified with Laponite maintain their natural D-periodic structure without obvious changes of fiber networks. These findings can provide theoretical basis for further understanding the effect of modification of Laponite on the anti-UV property of collagen fibers.

Key words: collagen fibers; Laponite clay nanoparticles; hierarchical structure; anti-UV property

0 引言

动物皮胶原是一种广泛存在于自然界中重要而丰富的生物质资源,是制革工业的主要原材料。I型胶原作为动物皮的主要结构蛋白,不仅具有成纤维特性,而且表现出独特的多层次结构特征,即胶原分子(3条 α 链形成右手复合大螺旋结构)通过超分子自组装形成胶原微原纤维和原纤维,进而聚集成胶原纤维束和纤维网络^[1]。研究发现,紫外光照可引起胶原多层次结构不同程度的变化,其中作为胶原基材料结构基础的三股螺旋构象最显著^[2]。此外,在紫外光照过程中伴随着胶原分子的光降解反应,包括苯丙氨酸转变成酪氨酸(羟基的断裂)^[3]、发生脱羧反应(羧基的断裂)^[4]和去氢反应(氨基的断裂)以及热变性和氧化降解反应^[5]。这些断链反应会引起光降解和光老化,最终造成包括皮革制品在内的胶原基材料耐黄变和老化性能等使用性能的降低或丧失^[6]。因此,针对紫外光照引起的胶原光降解反应,一般采用引入抗氧化剂^[7]或交联剂^[8]或具有紫外屏蔽作用的纳米粒子(如纳米 TiO_2 ^[9])改性胶原,以此延缓胶原的光降解过程。

锂藻土(Laponite)是一类由钠盐、镁盐、锂盐和硅酸钠等合成的具有纳米片晶结构的层状硅酸盐,其片晶直径为25~30 nm,厚度约为1 nm^[10]。它们安全无毒、具有良好的单分散性和优异的胶体特性,可作为无机多功能交联剂制备明胶基纳米复合膜和胶原基纳米复合水凝胶等有机/无机纳米复合材料,目前在包装材料^[11]、组织工程^[12]和生物材料^[13]等领域表现出潜在应用前景。前期研究发现,锂藻土因其颗粒尺寸小且具有良好的纳米分散性,易于渗透和结合在皮胶原内部^[14],而且与植物单宁、季磷盐等有机交联剂间的协同效应可显著提

升皮胶原的力学性能,其纳米结构赋予皮革显著的耐紫外黄变等性能^[15,16]。然而,目前关于紫外光照前后锂藻土纳米粒子改性皮胶原多层次微观结构的变化,以及由纳米粒子改性对皮胶原耐紫外光照性能的影响机制还未有系统深入的研究。因此,如何实现从不同微纳尺度揭示紫外光照对纳米粒子改性皮胶原微观结构演变和宏观物理性能差异的影响,将为研究新型多功能皮革材料及工艺技术提供重要依据,也为胶原基纳米复合材料的研究提供有价值的信息。

本文采用紫外-可见光漫反射光谱(UV-vis DRS)、衰减全反射傅里叶-红外光谱(ATR-FTIR)和广角X射线衍射(WAXD)等分析了紫外光照下锂藻土纳米粒子改性皮胶原分子结构(肽链结构)和聚集态结构(三股螺旋构象)的变化,并借助原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)等观察了紫外光照下改性皮胶原形态结构(原纤维周期性结构、纤维束和纤维网络结构)的变化,以此考察纳米粒子改性对皮胶原耐紫外光照性能的影响机制。这将为深入理解纳米粒子改性胶原提升胶原基材料的耐紫外性能提供理论解释。

1 实验部分

1.1 实验材料

浸酸羊皮(皮胶原),实验室自制;锂藻土(Laponite),英国BYK公司;氯化钠(NaCl),分析纯,天津天力化学试剂有限公司;硫酸(H_2SO_4),分析纯,天津天力化学试剂有限公司;甲酸(HCOOH),分析纯,天津天力化学试剂有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3),分析纯,天津天力化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 Laponite 纳米粒子改性皮胶原的制备

参照文献报道方法^[14],实验步骤如图 1 所示.首先称取 10.0 g 皮胶原浸没在 20 mL NaCl/H₂SO₄ 溶液中搅拌 30 min,然后加入适量 NaHCO₃ 溶液(1.5%,w/w)调节溶液 pH 至 5.0;接着加入皮重 4% 的 Laponite 纳米粒子,在室温下搅拌 4 h,之后加入适量 HCOOH 溶液(1:10,v/v)调节溶液 pH 至 3.0,静置 24 h 后将所得样品采用去离子水冲洗多次.最后将样品冷冻干燥 24 h 后备测.

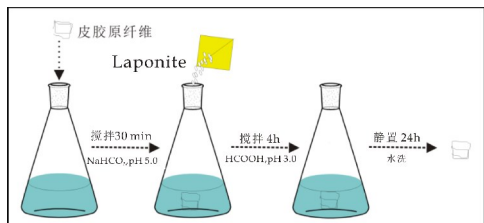


图 1 Laponite 纳米粒子改性皮胶原的示意图

1.3 Laponite 纳米粒子改性皮胶原的紫外光照实验

参照文献报道方法^[17],实验在紫外光辐射量为 2.5 W/m² 的条件下对未改性皮胶原和 Laponite 纳米粒子改性皮胶原进行照射,由短波紫外线灯箱和紫外灯灯管(最大波长为 254 nm)组成紫外光源,紫外灯管与照射样品之间的距离保持在 5 cm 左右.照射分为 4 个阶段:第一个检测阶段从 0~100 min,每 10 min 检测一次;第二个检测阶段从 100~300 min,每 60 min 测一次;第三个检测阶段 300~600 min,每 100 min 测一次.在被测样照射 0 min、60 min、120 min、240 min 和 480 min 时,分别取 1×1 cm 的样品用于进一步的分析检测.

1.4 实验仪器及表征

1.4.1 紫外-可见光漫反射光谱(UV-vis DRS)表征

采用日本 Shimadzu 公司的 UV3600 型紫外-可见光漫反射分光光度计,以 BaSO₄ 作为参比,对样品进行扫描.将样品置于采样器并固定与光栅处,在扫描范围 200~800 nm、扫描带宽 2 nm 的条件下扫描.参比样和待测样反射光通过积分球收集,两束独立的光柱穿过参照物和样品上的缝隙后分别照射到硫酸钡标准样品和测试样品上,反射回来的光柱被球形积分附加器上的光电倍增探测器收集,并以谱图形式保存用于数据分析.

1.4.2 衰减全反射-傅里叶红外光谱(ATR-FT-IR)测试

采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet iS5 型衰减全反射傅里叶红外光谱仪对样品进行测试.扫描范围为 650~4 000 cm⁻¹,扫描带宽 4 cm⁻¹,扫描 32 次.

1.4.3 广角 X 射线衍射(WAXD)分析

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X-射线衍射分析仪对样品进行扫描.具体以 X 光光源为 CuKα1 辐射石墨单色器,将样品固定在样品台上,利用直径为 16.5 cm 的 2D 面探测器进行 X 射线散射实验.管电压为 30 kV,管电流为 35 mA,衍射角(2θ)扫描范围为 5°~50°,步长为 0.03°,扫描速率为 2°/min,曝光时间 10 min,探测器到光源的测量距离为 260 mm,实验数据采用自带 Fit2D 软件处理,并根据布拉格方程(方程 1)将衍射峰换算为实空间中的晶面间距.

$$2d\sin\theta=\lambda \quad (1)$$

式(1)中: d 为晶面间距, θ 为入射 X 射线与相应晶面的夹角, λ 为 X 射线的波长.

1.4.4 原子力显微镜(AFM)观察

首先在德国 Leica 公司的 CM1950 型冷冻切片机上将皮胶原样品切成厚度为 50 μm 的薄片,粘贴在新剥离的云母片上,并置于放有硅胶颗粒干燥器中,在室温条件下自然干燥 24 h.之后采用日本 Seiko 公司的 SPI3800N 型原子力显微镜在轻敲模式下观察样品.

1.4.5 扫描电子显微镜(SEM)观察

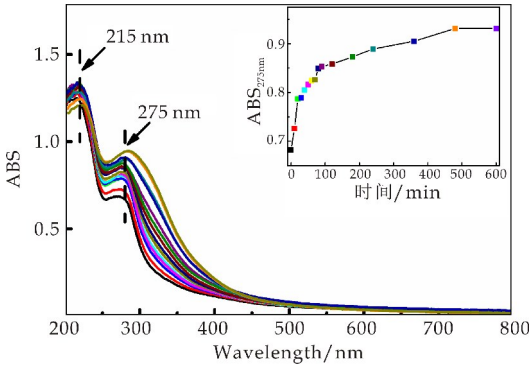
首先在德国 Leica 公司的 CM1950 型冷冻切片机上将皮胶原样品切成厚度为 50 μm 的薄片,之后对样品进行喷金处理.采用日本 JEOL 公司的 JSM-7500F 型场发射扫描显微镜在 15.0 kV 条件下观察样品.

2 结果与讨论

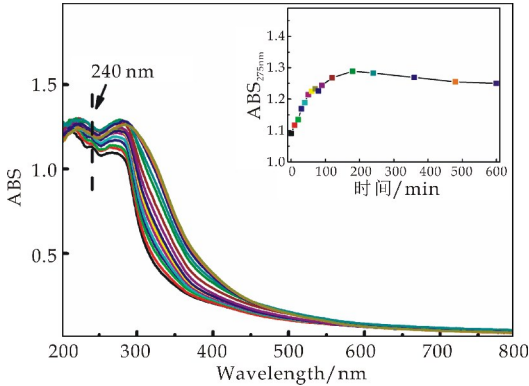
2.1 UV-vis DRS 分析

图 2(a)和 2(b)分别为未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在不同紫外光照时间的 UV-vis DRS 图.由图 2(a)可以看出,皮胶原表现出胶原分子两个明显的特征吸收峰,即位于 215 nm 和 275 nm 处,分别归属于胶原分子中多肽链和酪氨酸与苯丙氨酸残基的苯环结构^[18];其中位于 275 nm 处的吸光度随照射时间的延长明显增加,在 0~90 min 时,此处吸光度增加较快,而在 90~600 min 增加则较慢.这可能是由于酪氨酸和苯丙氨酸的光降解产物增加所导致.

图 2(b)是紫外光照后 Laponite 改性皮胶原的 UV-vis DRS 图. 由图可知,改性皮胶原在 240 nm 处出现了归属于纳米粒子的特征吸收峰^[19];位于 275 nm 处的吸光度随照射时间的延长明显增加,在 0~90 min 时,此处吸光度增加较快,而在 90~600 min 增长则不明显. 这表明,紫外光照对皮胶原分子的多肽链结构有影响,而通过 Laponite 改性在一定程度上减缓了紫外光照对胶原分子多肽链结构的影响.



(a)未改性皮胶原



(b)Laponite 改性皮胶原

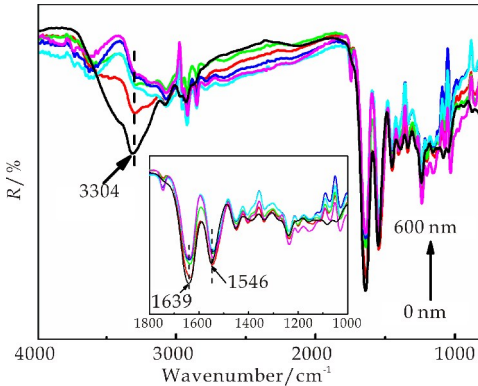
图 2 皮胶原在不同紫外光照时间下的 UV-vis DRS 图(插图为皮胶原在 275 nm 处的紫外吸光值)

2.2 ATR-FTIR 分析

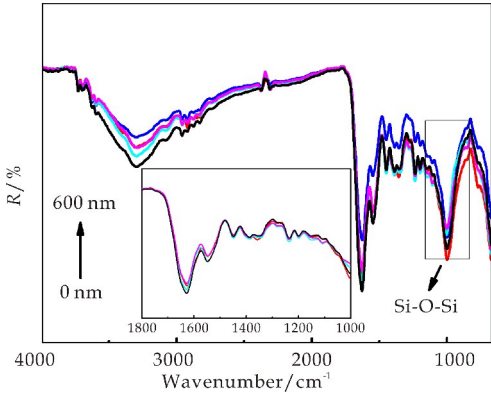
图 3(a)和 3(b)分别为未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在不同紫外光照时间的 ATR-FTIR 图. 完整的胶原有特殊的三股螺旋构象,并在红外光谱上表现为特征酰胺带^[20],即 3 304 cm^{-1} 处的酰胺 A 带和 3 060 cm^{-1} 处的酰胺 B 带归属于氨基的伸缩振动峰,1 639 cm^{-1} 处的酰胺 I 带归属于肽链羰基的伸缩振动峰,以及 1 545 cm^{-1} 处的酰胺 II 带归属于 N-H 弯曲振动和 C-N 的伸缩振动的耦合. 由图 3(a)可知,随紫外光照时间的延长,未改性皮胶原分子的酰胺 A 带向低波数偏移,且强度明显降低;酰胺 I 带和酰胺 II 带均向低波数偏

移. 这可能是由于紫外光照引起胶原分子间的氢键断裂而导致三股螺旋构象发生破坏以及胶原分子肽链上的氨基等活性基团的断裂.

而由图 3(b)可知,Laponite 改性皮胶原随紫外光照时间的延长,胶原分子的酰胺 A 带、I 带和 II 带均未有明显的偏移和强度的变化. 这表明利用纳米粒子改性可减缓紫外光照对皮胶原三股螺旋构象的影响.



(a)未改性皮胶原



(b)Laponite 改性皮胶原

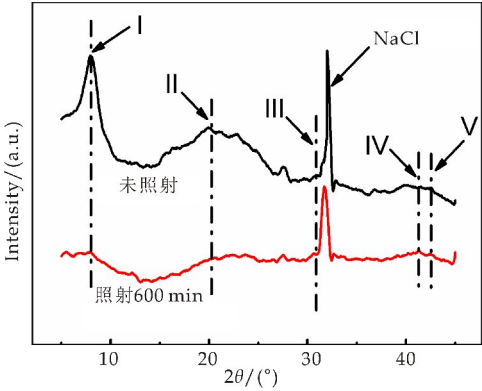
图 3 皮胶原在不同紫外光照时间下的 ATR-FTIR 图(插图为 1 800~1 000 cm^{-1} 范围的 ATR-FTIR 图)

2.3 WAXD 分析

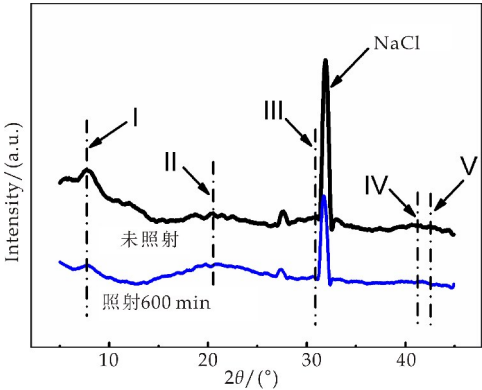
图 4(a)和 4(b)分别为未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在紫外光照 600 min 前后的 WAXD 图. 由图 4(a)可以明显看出,未改性皮胶原表现出天然皮胶原纤维特有的五个衍射峰,分别是胶原分子内侧向堆积、非晶区、多肽链螺旋区内轴向氨基酸残基平移值,即 1.18 nm(衍射峰 I)是组成胶原分子间的距离,0.426 nm(衍射峰 II)是非晶区的无定型散射,0.280 nm(衍射峰 III)是胶原分子三股螺旋结构区轴向氨基酸残基平移值,0.241 nm(衍射峰 IV)和 0.20 nm(衍射峰 V)分别是胶原分子 N 端和 C 端氨基酸轴向平移值^[21]. 而

经紫外光照 600 min 后,未改性皮胶原在衍射峰 I 处的峰强明显减弱,且向低衍射角发生偏移,表明组成微纤维的胶原分子间距增大。

而由图 4(b)可以看出,与未改性皮胶原相比,Laponite 改性皮胶原仍表现出相似的衍射图谱,特别是归属于微纤维的胶原分子间距的衍射峰 I 未发生明显变化^[14];值得注意的是,经紫外光照 600 min 后,改性皮胶原在衍射峰 I 的衍射角未发生明显偏移,这进一步说明利用纳米粒子改性皮胶原可降低紫外光照对其三股螺旋构象的影响。



(a) 未改性皮胶原



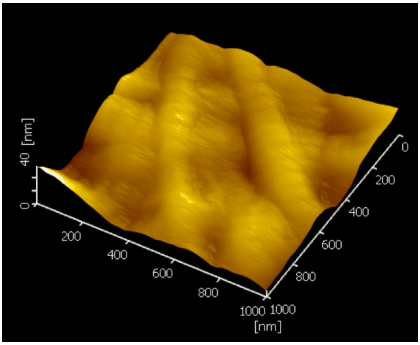
(b) Laponite 改性皮胶原

图 4 皮胶原在紫外光照 600 min 前后的 WAXD 图

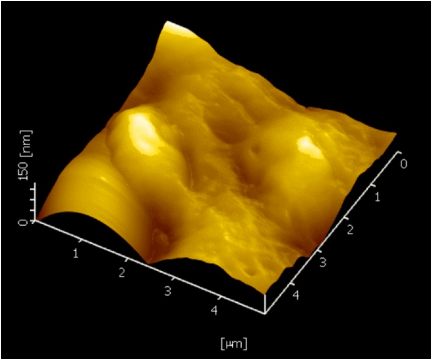
2.4 AFM 观察

图 5 为未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在紫外光照 600 min 前后的 AFM 图. 如图 5(a)所示,未改性皮胶原的原纤维表现出明暗相间的周期性结构(周期约为 65 nm);经紫外光照 600 min 后,原纤维的周期性结构消失(图 5(b)). 这与文献中报道一致^[22]. 对比图 5(c)和 5(d)可以看出,部分 Laponite 纳米片晶聚集并附着在胶原原纤维表面及纤维之间^[14],而且改性后皮胶原的原纤维在同样紫外光照条件下仍保留明暗交替的周期性结构. 这进一步证实,Laponite 独特的纳米片晶结构

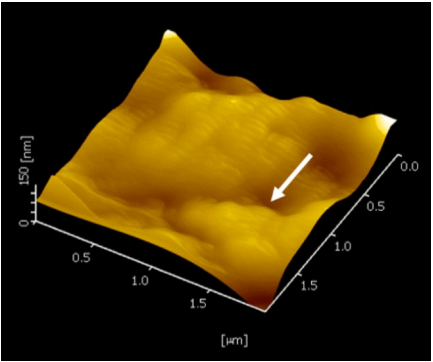
可反射入射的紫外光,起到屏蔽紫外光的作用,从而降低了紫外光照对皮胶原原纤维周期性结构的破坏^[23].



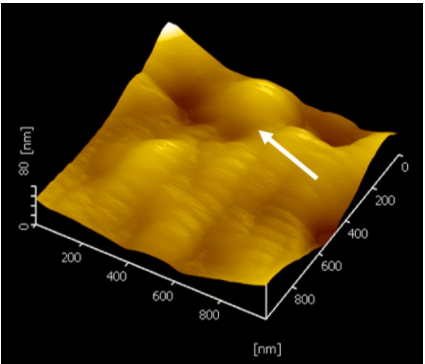
(a) 未改性皮胶原照射前



(b) 未改性皮胶原照射后



(c) Laponite 改性皮胶原照射前



(d) Laponite 改性皮胶原照射后

图 5 未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在紫外光照 600 min 前后的 AFM 图

2.5 SEM 观察

图 6 为未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在紫外光照 600 min 前后的 SEM 图. 对比图 6(a) 和 6(b) 可知, 经紫外光照 600 min 后, 未改性皮胶原纤维编织松散、排列凌乱、纤维间隙增加, 与文献报道结果一致^[8]. 这说明紫外光照会对皮胶原的纤维网络结构造成破坏. 图 6(c) 和 6(d) 分别是紫外光照前后 Laponite 改性皮胶原的 SEM 图. 可以明显看出, 在同样紫外光照条件照射后, Laponite 改性皮胶原的纤维编织状态及纤维间隙等纤维网络结构特征均无明显变化. 由此可知, 紫外光照对经 Laponite 纳米粒子改性后皮胶原的影响明显减弱.

结合 UV-vis DRS、ATR-FTIR 和 WAXD 分析以及 AFM 和 SEM 观察等结果可知, Laponite 纳米粒子改性皮胶原可起到屏蔽紫外光的作用, 延缓紫外辐射对皮胶原多肽链结构、三股螺旋构象、原纤维周期性结构和纤维网络结构等多层次结构的影响, 从而改善皮胶原的耐紫外光照性能.



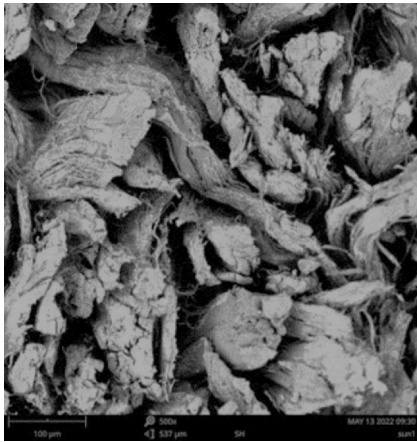
(a) 未改性皮胶原照射前



(b) 未改性皮胶原照射后



(c) Laponite 改性皮胶原照射前



(d) Laponite 改性皮胶原照射后

图 6 未改性皮胶原和 Laponite 改性皮胶原在紫外光照 600 min 前后的 SEM 图

3 结论

(1) UV-vis DRS、ATR-FTIR 和 WAXD 分析结果表明, 紫外光照可引起皮胶原分子间的氢键断裂和胶原分子肽链上的氨基等活性基团的断裂, 导致胶原分子的三股螺旋构象发生破坏; 通过 Laponite 改性可减缓紫外光照对皮胶原分子的光降解过程, 降低紫外光照对胶原分子肽链结构和三股螺旋构象的影响.

(2) AFM 和 SEM 观察显示, 紫外光照可破坏皮胶原的原纤维周期性结构和纤维网络结构, 而经纳米粒子改性的皮胶原仍保留原纤维周期性结构, 且胶原纤维网络变化不明显.

参考文献

[1] Shoulders M D, Raines R T. Collagen structure and stability[J]. Annual Review of Biochemistry, 2009, 78: 929-

- 958.
- [2] Rabotyagova O S, Cebe P, Kaplan D L. Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2008, 28(8):1 420-1 429.
- [3] Torikai A, Shibata H. Effect of ultraviolet radiation on photodegradation of collagen[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(7):1 259-1 265.
- [4] Kaminska A, Sionkowska A. Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 51(1):19-26.
- [5] Kato Y, Uchida K, Kawakishi S. Oxidative degradation of collagen and its model peptide by ultraviolet irradiation [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40(3):373-379.
- [6] Sionkowska A, Wess T. Mechanical properties of UV irradiated rat tail tendon (RTT) collagen[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2004, 34(1-2):9-12.
- [7] Kaminska A, Sionkowska A. The effect of UV radiation on the values of thermal parameters of collagen containing β -carotene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(1):87-90.
- [8] 高艳平, 杨爽, 张金伟, 等. 紫外光照对铝鞣胶原基材料的影响[J]. *中国皮革*, 2015, 44(16):5-8.
- [9] Li H, Wang D, Chen H, et al. The shielding effect of nano TiO_2 on collagen under UV radiation[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2003, 3(7):351-353.
- [10] Thompson D W, Butterworth J T. The nature of laponite and its aqueous dispersions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 151(1):236-243.
- [11] Valencia G A, Lourenco R V, Sobral P J D A, et al. Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 124-125:260-266.
- [12] Zhai X, Ruan C, Ma Y, et al. 3D-bioprinted osteoblast-laden nanocomposite hydrogel constructs with induced microenvironments promote cell viability, differentiation, and osteogenesis both in vitro and in vivo[J]. *Advance Science*, 2018, 5(3):1 700 550.
- [13] Peak C W, Stein J, Gold K A, et al. Nanoengineered colloidal inks for 3D bioprinting[J]. *Langmuir*, 2018, 34(3):917-925.
- [14] Shi J, Wang C, Ngai T, et al. Diffusion and binding of Laponite clay nanoparticles into collagen fibers for the formation of leather matrix[J]. *Langmuir*, 2018, 34:7 379-7 385.
- [15] Shi J, Ren K, Wang C, et al. A novel approach for wet-white leather manufacture based on tannic acid-Laponite nanoclay combination tannage[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2016, 100(1):25-30.
- [16] Shi J, Wang C, Hu L, et al. Novel wet-white tanning approach based on Laponite clay nanoparticles for reduced formaldehyde release and improved physical performances[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1):1 195-1 201.
- [17] Liang Z, Shan Z. In situ spectroscopic study on the effect of UV radiation on stabilized collagen fibre: Role of plant tannin[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2012, 96(5):210-214.
- [18] Wu H, Huang X, Gao M, et al. Polyphenol-grafted collagen fiber as reductant and stabilizer for one-step synthesis of size-controlled gold nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(3):651-658.
- [19] Cheng M, Ma W, Chen C, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants catalyzed by layered iron(II) bipyridine complex-clay hybrid under visible irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65(3-4):217-226.
- [20] He L, Mu C, Shi J, et al. Modification of collagen with a natural cross-linker, procyanidin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(2):354-359.
- [21] Wu B, Mu C, Zhang G, et al. Effects of Cr^{3+} on the structure of collagen fiber [J]. *Langmuir*, 2009, 25(19):11 905-11 910.
- [22] Kontomaris S, Yova D, Stylianou A. The effects of UV irradiation on collagen D-band revealed by atomic force microscopy[J]. *Scanning*, 2015, 37(2):101-111.
- [23] Essawy H A, Abd El Wahab N A, Abd El Ghaffar M A. PVC-laponite nano-composites: Enhanced resistance to UV radiation [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93:1 472-1 478.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2019)05-0027-06

羧基化改性水解胶原蛋白铬鞣助剂的制备及其性能

陈 博, 张 辉*, 强西怀, 侯旭涛, 俞力栋, 王新科

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

摘 要:采用从废弃皮胶原提取得到的蛋白粉,对其进行水解,控制不同水解时间分别为 2 h、4 h、6 h 得到三种水解蛋白,再利用乙醛酸对其进行羧基化改性,制备成三种铬鞣助剂,依次命名为 PGA-1、PGA-2、PGA-3. 对其进行应用研究,采用 SEM 和 ICP-OES,对其结构进行表征,再测定蓝湿皮的收缩温度以及废液中铬离子的含量. 结果表明,当加入质量分数 20% 的 PGA-2 时,其蓝皮收缩温度为 119.9 °C,SEM 显示胶原纤维分散均匀. 当应用 4.5% 的铬粉时,其收缩温度比加入 6.0% 铬粉仅仅降低了 1.4 °C,但是废水中铬离子含量降低了 35%,而且胶原纤维分散均匀,蓝皮中 Cr_2O_3 含量也相差不大. 采用 4.5% 的铬粉,降低了铬粉用量,有利于清洁化生产.

关键词:废弃皮胶原; 羧基化改性; 清洁生产
中图分类号:TQ94 **文献标志码:**A

Preparation and properties of carboxylation modified hydrolyzed collagen chromium oxide promoter

CHEN Bo, ZHANG Hui*, QIANG Xi-huai, HOU Xu-tao,
YU Li-dong, WANG Xin-ke

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

Abstract:In this paper, the protein powder extracted from the waste skin collagen was used to hydrolyze and control the three hydrolysis proteins with different hydrolysis time of 2 h, 4 h and 6 h respectively, and then carboxylated with glyoxylic acid to prepare three kinds of chrome tanning aids, which were named PGA-1, PGA-2 and PGA-3 respectively. The application was studied, and the structure was characterized by SEM and ICP-OES. The shrinkage temperature of the wet blue skin and the content of chromium in the waste liquid were determined. The results showed that when add the mass fraction of 20% PGA-2, the blue leather shrinkage temperature is 119.9 °C, SEM showed collagen fiber dispersed evenly. When 4.5% chromium powder is applied, the shrinkage temperature is only 1.4 °C lower than the addi-

* 收稿日期:2019-05-12

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:陈 博(1993—),男,陕西永寿人,在读硕士研究生,研究方向:高吸收铬鞣助剂

通讯作者:张 辉(1976—),男,陕西周至人,副教授,硕士生导师,研究方向:轻化工助剂, qyzhui2001@163.com

tion of 6.0% chromium powder, but the chromium ion content in the wastewater is reduced by 35%, and the collagen fibers are evenly dispersed, and the Cr_2O_3 content in the blue skin is also similar. Reduce the amount of chromium powder, which is conducive to clean production.

Key words: waste leather collagen; carboxylation modification; clean production

0 引言

鞣制是使生皮变成革的关键步骤,目前应用最广泛的鞣制方法为铬鞣法。但是传统铬鞣法的吸收率却比较低,有部分铬没有被吸收,残留在废水中,在自然界中 Cr^{3+} 容易受到外界条件的影响被氧化成具有致癌作用的 Cr^{6+} , 对人类健康造成危害,为了减少或消除铬对环境的污染,主要有两种途径,第一种就是开发出新的鞣剂来代替铬鞣剂,但是由于铬鞣革良好的性能,所开发出来的鞣剂无法与铬鞣相媲美。短时间内还无法找到一种可以替代铬鞣的鞣剂。

减少废水中残留铬的第二个途径就是开发出一种铬鞣助剂,可以提高铬的吸收率。目前,国内外众多制革工作者相继开发出多种铬鞣助剂。白云翔等^[1]利用醛、氨和酸作为原料,在弱酸性条件下合成了 SY 醛胺型助鞣剂。经过应用研究表明,当溶液 pH 为 6.0 ± 0.5 时,加入灰皮重量 8% 的 SY, 5% 的铬粉,鞣制 90 min 后,蓝皮收缩温度达 96°C , 废水中的铬离子含量也有所降低。张彪等^[2]利用可聚合非离子性聚氨酯表面活性剂和丙烯酸为原料,合成了多羧基高分子铬鞣助剂,对其进行应用研究,试验结果表明:不同的共聚物结构会产生不同的助鞣效果,当聚氨酯与丙烯酸摩尔比为 1:39 时所产生的助鞣效果比较明显,而聚氨酯与丙烯酸比例为 19:1 时成革粒面更加平整细致。成革的收缩温度高于传统铬鞣。上述铬鞣助剂虽然可以提高铬的吸收^[3],但是由于助剂成本高,很难在制革厂中推广。

废弃皮胶原在制革中属于废弃物^[4],对废弃皮胶原进行提取可以应用于多个行业。蛋白质的水解产物 N-酰基衍生物,可以用作为一种表面活性剂。同时对于大分子量的明胶可作为絮凝剂使用,小分子量的胶原蛋白经过交联剂交联后也可以具备絮凝能力。明胶也可以作为施胶剂使用,将其添加到造纸浆料中,可以增强纸张的吸水性和透气性。

本文利用柠檬酸水溶液将蛋白粉水解成不同分子量的多肽^[5],再利用乙醛酸分别对其进行改性,得到一系列铬鞣助剂。柠檬酸酸性较弱,用其水解蛋白,容易控制分子量,不破坏蛋白的内部结构。对铬鞣助剂进行应用研究,以收缩温度和鞣制废液

中的铬离子含量为指标,确定最佳铬鞣助剂及其用量。并对鞣制废水及成革性能进行检测,验证铬鞣助剂的助鞣效果^[6]。本文所开发的铬鞣助剂基于废弃皮胶原,为废弃皮胶原的再利用增加了一种新的途径,从可持续发展角度出发,本研究具有深远意义^[7]。

1 实验部分

1.1 主要实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

蛋白粉(东明制革有限公司);柠檬酸(AR),天津市河东区红岩试剂厂;乙醛酸(质量分数 40%);氢氧化钠(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;绵羊酸皮,河北东明实业集团有限公司;铬粉,内蒙古黄河铬盐股份有限公司。

1.1.2 实验仪器

GSD400-4 型泵热循环不锈钢对比实验转鼓,无锡市新轻达机械有限公司;MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;Waters 凝胶色谱仪 GPC(Waters 2695 GPC),Waters 公司;ICP(电感耦合等离子体发射光谱),美国 THEM 公司;扫描电镜,捷克 TESCAN。

1.2 铬鞣助剂的制备

1.2.1 水解蛋白的制备

配制 50 g 柠檬酸水溶液(质量分数 4%)^[8],称取 25 g 蛋白粉加入 500 mL 四口烧瓶中,并将配制好的 50 g 柠檬酸水溶液加入四口烧瓶中,在 55°C 下分别反应 2 h、4 h、6 h 制得 SJDB-1、SJDB-2、SJDB-3。

1.2.2 水解蛋白铬鞣助剂的制备

分别取 20 g SJDB-1、SJDB-2、SJDB-3 加入四口烧瓶中^[9],取 20 g(质量分数 40%)的乙醛酸水溶液用 200 mL 水稀释,并用 NaOH(质量分数 30%)调节 pH 为 6.5,然后通过滴液漏斗缓慢加入到四口烧瓶中,在 40°C 下反应 6 h,制得 PGA-1、PGA-2、PGA-3^[10]。

1.3 铬鞣助剂的应用

以绵羊酸皮为原料,对其重量增重 2.5 倍至灰皮重量,作为后续化料计量基准^[11]。

1.3.1 脱脂

按照背脊线对称取两张皮,同时加入转鼓中,加入液比为 2,浓度为 8%的食盐水,脱脂剂 0.5%,渗透剂 0.5%,在常温下转动 30 min,排液。

1.3.2 复浸酸

将两张皮加入两个转鼓中,分别加入液比为 1,浓度为 8%的食盐水,用甲酸水溶液(质量分数 10%)分次加入,将 pH 调节至 2.5 左右。

1.3.3 铬鞣

加入 6%的铬粉,转动 2 h 后,实验组加入 PGA,继续转动 1.5 h。对照组不加 PGA,继续转动 1.5 h。

1.3.4 提碱

用小苏打水溶液(质量分数 10%)分次加入将 pH 调节至 4.0 左右。继续转 1 h 后补 1 倍水,再转动 30 min,升温到 40 ℃,转动 2 h,停鼓过夜,次日出鼓,将废液收集起来,皮革搭马静置。

1.4 测试与表征

1.4.1 水解蛋白 GPC 测试

利用 GPC 测试不同降解时间蛋白的分子量,对其测试结果进行分析。

1.4.2 水解蛋白铬鞣助剂的应用

将一张绵羊皮沿背脊线对称分割取样^[12],编号为 1、2、3、4,如图 1 所示。其中,1 号皮不加铬鞣助剂^[13],2 号皮加入铬鞣助剂 20%PGA-1,3 号皮加入 20%PGA-2,4 号皮加入 20%PGA-3。按照章节 1.3 所给的工艺进行鞣制,以收缩温度和废铬液中 Cr₂O₃ 的含量为指标选取最佳铬鞣助剂 PGA-2。

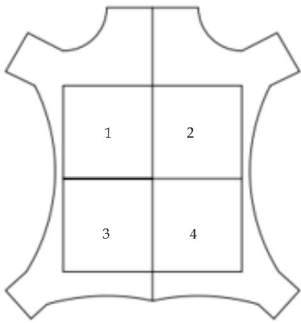


图 1 皮革取样示意图

1.4.3 不同用量 PGA-2 的应用

同理,按照图 1 取样。其中 1 号皮不加铬鞣助剂^[14],2 号皮加入 10%的 PGA-2,3 号皮加入 20%的 PGA-2,4 号皮加入 30%的 PGA-2。按照章节 1.3 所给工艺进行鞣制,以收缩温度和废铬液中 Cr₂O₃ 的含量为指标选取最佳铬鞣助剂用量为 20%^[15]。

1.4.4 不同用量铬粉的应用

同理按照图 1 取样,其中每张皮中均加入 20%的 PGA-2,1 号皮加入 6%的铬粉,2 号皮加入 4.5%的铬粉,3 号皮加入 3%的铬粉。4 号皮加入 1.5%的铬粉,以收缩温度和废铬液中 Cr₂O₃ 的含量和综合成本为指标选取最优铬粉用量^[16]。

1.4.5 废水铬离子含量的测定

利用硝酸将废液中的杂质消解干净,并用针筒过滤器过滤,取 10 mL 过滤后的废液,利用 ICP-OES 测定废液中 Cr³⁺ 的含量,并换算成 Cr₂O₃ 的含量^[17]。

1.4.6 皮革中 Cr₂O₃ 含量分布的测定

利用精密切片机将皮革沿横截面分成三部分,分别为粒面层、中间层、肉面层,称重并计量,利用硝酸将皮革消解,彻底赶酸后,用针孔过滤器将消解液过滤后装入 10 mL 离心管中,利用 ICP-OES 测试 cr 的含量,并换算成 Cr₂O₃ 含量^[18]。

1.4.7 SEM 测试

使用真空冷冻干燥机将皮革样品冷冻干燥,然后将样品切成小块,固定在样品台上,利用喷金机在皮革表面喷金。在低真空模式下使用扫描电子显微镜^[19]。

1.4.8 物理机械性能测试

按照 GB/T 2710-2005 和 GB/T 2711-2005 中的方法,测定皮革的撕裂强度、抗张强度、断裂伸长率^[20]。

1.4.9 环保测试

测试废水中的 COD_{Cr}、BOD₅、SS 等含量。

2 结果与讨论

2.1 水解蛋白 GPC 分析

不同水解蛋白 GPC 测试结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,随着水解时间的延长,水解蛋白的重均分子质量和数均分子质量均逐渐降低。这表明利用其合成的铬鞣助剂分子质量也不相同。

表 1 水解蛋白 GPC 分析

水解蛋白	Mn	Mw	MP	Mz	多分散性
SJDB-1	2 034	3 681	2 284	6 875	1.809 817
SJDB-2	1 580	2 975	1 682	5 136	1.883 012
SJDB-3	976	1 025	1 058	3 158	1.050 212

2.2 水解蛋白铬鞣助剂的助鞣效果分析

对不同铬鞣助剂进行应用研究,以收缩温度和废水中铬离子为指标,选取最佳铬鞣助剂,其结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,当加入 20%的 PGA-2

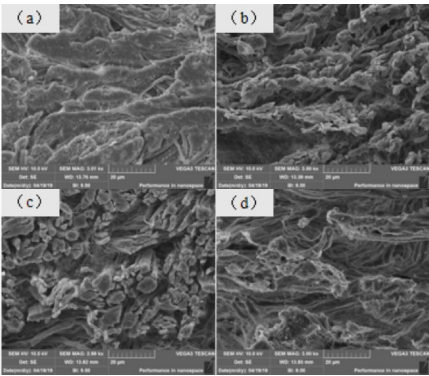
时其废水中铬离子含量最低为 311.1 mg/L,收缩温度为 119.9 ℃,高于其他铬鞣助剂.选取最佳铬鞣助剂为 PGA-2^[21].

表 2 水解蛋白铬鞣助剂的助鞣效果

铬鞣助剂	铬鞣助剂用量 /%	废水中铬离子的含量/(mg/L)	收缩温度 /℃
传统铬鞣	0	965.5	108.0
PGA-1	20	465.9	112.5
PGA-2	20	311.1	119.9
PGA-3	20	332.8	114.7

注:铬粉用量都为 6%.

图 2 为不同铬鞣助剂的 SEM 胶原纤维分散图.从图 2 可以看出,加入 20% PGA-2 时胶原纤维分散性最好,这可能是由于合成 PGA-2 所采用的 SJDB-2 分子量大小刚好可以渗透进皮胶原纤维内,而且其分子链上的羧基,可以更好地与铬形成配位.而 PGA-1 所采用的 SJDB-1 为水解两小时的产物,可能是由于其水解时间较短,水解蛋白分子量较大,羧基化改性后渗透进皮胶原纤维内部比较困难,这就导致了皮胶原纤维内部的铬鞣助剂较少,未结合的铬离子较多,从而会影响其胶原纤维分散. PGA-3 所采用的 SJDB-3 为水解 6 h 的产物,由于其水解时间较长,水解蛋白分子量较小,渗透进皮胶原内部,由于其分子链短,很难在皮胶原纤维之间形成多点结合,从而会影响其胶原纤维的分散性.应用铬鞣助剂之后的胶原纤维分散情况与表 2 中废液中铬离子浓度含量和收缩温度结果相一致^[22].



(a)6%铬粉 (b)20% PGA-1、6%铬粉 (c)20% PGA-2、6%铬粉 (d)20% PGA-3、6%铬粉

图 2 水解蛋白铬鞣助剂鞣制皮革胶原 SEM 胶原纤维分散图

图 3 为应用不同铬鞣助剂后蓝湿皮中 Cr₂O₃ 含量分布图.从图 3 可以看出,加入 PGA-2 之后,中间层 Cr₂O₃ 含量明显高于其他铬鞣助剂,这说明加入 PGA-2 之后,能够很好的促进铬鞣剂进入皮胶原纤维内部,在皮胶原纤维内部与之结合.而

且加入 PGA-2 之后,蓝湿皮中 Cr₂O₃ 含量平均值高于其余铬鞣助剂,这表明有更多的铬粉与皮胶原纤维结合,刚好验证了表 2 中废水中铬离子含量测定结果,其加入 PGA-2 之后废液中铬离子含量最低^[23].

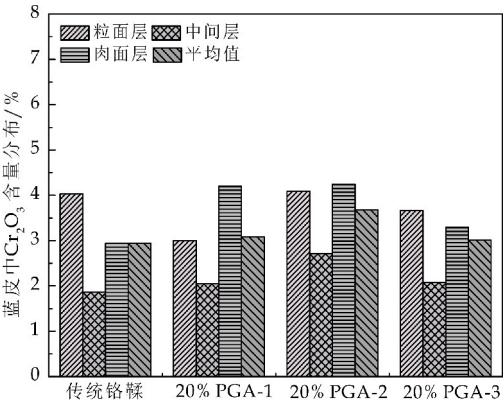


图 3 不同铬鞣助剂鞣制皮革中 Cr₂O₃ 含量分布图

2.3 PGA-2 的助鞣性能效果分析

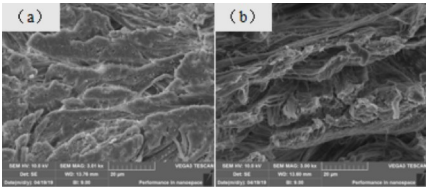
对于不同用量 PGA-2 助鞣效果进行分析,以收缩温度和废液中铬离子含量为指标,选取最佳 PGA-2 用量.从表 3 可以看出,当 PGA-2 用量为 20%时,废液中铬离子含量最低,其收缩温度高于其他铬鞣助剂,因此最优铬鞣助剂用量为 20%.

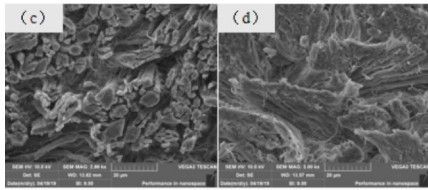
表 3 不同用量 PGA-2 助鞣性能效果

铬鞣助剂	铬鞣助剂用量/%	废水中铬离子的含量/(mg/L)	收缩温度 /℃
传统铬鞣	0	965.5	108.0
PGA-2	10	410.1	114.1
PGA-2	20	311.1	119.9
PGA-2	30	468.4	113.4

注:铬粉用量都为 6%.

图 4 为不同用量 PGA-2 胶原纤维分散图.从图 4 可以看出,加入不同用量 PGA-2 之后,皮胶原纤维分散情况不同,其中加入 20% PGA-2 的胶原分散性最好,这可能是因为加入 10%的 PGA-2,由于加入用量较少,因此助鞣效果不好,从而会影响胶原纤维分散.而加入 30% PGA-2 时胶原纤维分散性较差,可能是由于加入的 PGA-2 过多,从而会影响铬离子的渗透,使得进入到胶原纤维内部的铬离子较少,从而会影响胶原纤维的分散性.





(a)6%铬粉 (b)10% PGA-2、6%铬粉 (c)20% PGA-2、6%铬粉 (d)30% PGA-2、6%铬粉

图 4 不同用量 PGA-2 SEM 胶原纤维分散图

图 5 为应用不同用量 PGA-2 后蓝湿皮中 Cr_2O_3 含量分布图。从图 5 可以看出,加入 20% PGA-2 之后,皮胶原纤维中结合的铬鞣剂最多,其中间层 Cr_2O_3 高于其余铬鞣助剂,这表明有更多的铬鞣剂渗透进了皮胶原纤维内部,在皮胶原纤维内部与之结合。而且加入 PGA-2 之后蓝皮中 Cr_2O_3 含量分布均高于未加铬鞣助剂的蓝湿皮。这表明加入铬鞣助剂之后可以提高铬粉的吸收,从而降低废水中铬离子的含量,这与表 3 中废液中铬离子含量测定结果一致。

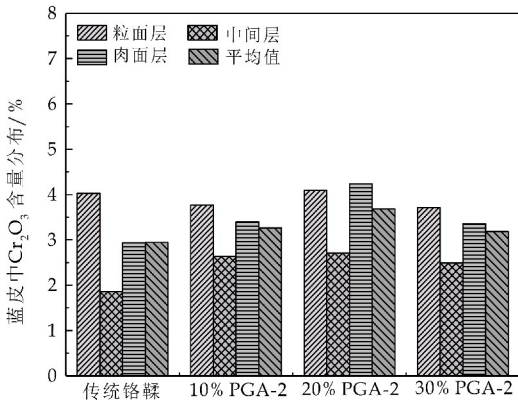


图 5 不同用量 PGA-2 鞣制皮革中 Cr_2O_3 含量分布图

2.4 20% PGA-2 下不同铬粉用量效果分析

表 4 为不同铬粉用量的助鞣性能效果分析。在表 4 中可以看出,当铬粉用量从 4.5% 增加到 6.0% 时,收缩温度上升了 1.3℃,但是废液中铬离子含量增加了 35%,而 3.0% 的铬粉收缩温度相差较大,因此综合性能最好的为 4.5% 的铬粉。

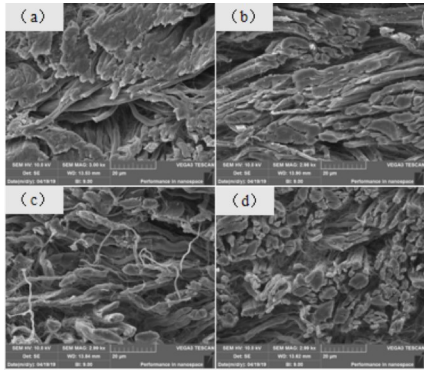
表 4 不同铬粉用量助鞣性能效果

铬鞣助剂	铬粉用量 / %	废水中铬离子的含量 / (mg/L)	收缩温度 /℃
PGA-2	6.0	342.1	116.7
PGA-2	4.5	252.7	115.3
PGA-2	3.0	160.8	107.9
PGA-2	1.5	96.1	93.1

注:PGA-2 用量都为 20%。

图 6 为不同铬粉用量的胶原纤维分散 SEM 图。从图 6 可以看出,加入 1.5% 和 3% 铬粉的胶原纤维分散性较差。而 4.5% 和 6% 铬粉的胶原纤维

分散性较好,且两者差别不是很明显。这就表明当铬粉用量从 6% 降低到 4.5% 时对于胶原纤维的分散性影响不明显。这印证了表 4 的结果。这可能是因为与铬发生配位的基团有限,当铬粉用量超过 4.5% 时,配位基团基本反应完毕。虽然铬粉的用量提高了 1.5%,但是大多数铬都为与皮胶原纤维结合,而进入到废水中。



(a)20% PGA-2、1.5%铬粉 (b)20% PGA-2、3%铬粉 (c)20% PGA-2、4.5%铬粉 (d)20% PGA-2、6%铬粉

图 6 不同用量铬粉 SEM 胶原纤维分散图

图 7 为不同铬粉用量蓝皮中 Cr_2O_3 含量分布图。从图 7 可以看出,随着铬粉用量的增加,蓝皮中 Cr_2O_3 含量逐渐上升。但是当铬粉用量从 4.5% 增加到 6% 时,蓝皮中 Cr_2O_3 含量增加不明显,这有可能时因为当铬粉用量超过 4.5% 时,蓝湿皮中 Cr_2O_3 含量逐渐达到饱和。蓝皮中 Cr_2O_3 含量测定结果与皮胶原纤维分散情况相一致。

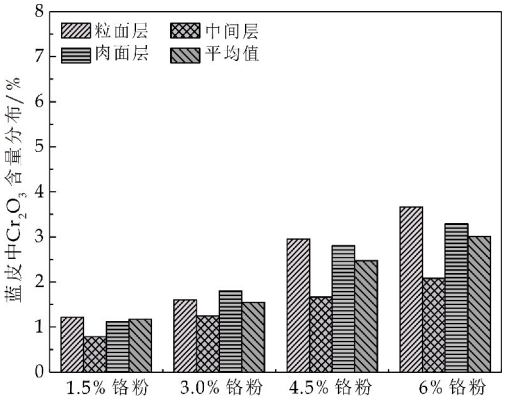


图 7 不同铬粉用量蓝皮中 Cr_2O_3 含量分布图

2.5 物理机械性能分析

表 5 为不同铬鞣助剂物理机械性能测定结果。从表 5 可以看出,加入铬鞣助剂之后,其物理机械性能均优于传统铬鞣。其中 PGA-2 的物理机械性能最好,这可能是因为加入 PGA-2 之后,进入到皮胶原纤维内部的 Cr_2O_3 最多,与皮胶原纤维结合最好,从而具有优异的物理机械性能。这表明加入铬鞣助剂之后,不仅可以提高铬的吸收率,而且还可

以提高皮革的物理机械性能。

表 5 不同铬鞣助剂物理机械性能分析

铬鞣助剂	铬粉用量 /%	撕裂强度 /(N/mm)	拉伸强度 /(N/mm ²)	断裂伸长率 /%	崩裂高度 /mm	崩裂强度 /(N/mm)
传统铬鞣	6	59	11	56	298	6.4
PGA-1	6	72	12	64	342	7.8
PGA-2	6	84	15	72	374	8.6
PGA-3	6	78	13	67	357	7.9

2.6 环保分析

表 6 为测定废水中 COD_{Cr}、BOD₅、SS 等值。从表 6 可以看出，COD_{Cr}最高的为传统铬鞣，当加入铬鞣助剂之后废水中的 COD_{Cr}含量均有所降低，其中降低最明显的为 PGA-2。而且加入铬鞣助剂之后废水中的 BOD₅ 以及悬浮固体物也均有所降低。说明加入铬鞣助剂 PGA 之后不仅可以提高铬的吸收率，而且还可以降低废水中的生化值。从环保角度出发，该铬鞣助剂对皮革行业的可持续发展有一定的促进作用。

表 6 环保性能分析

铬鞣助剂	铬粉用量 /%	COD _{Cr} /(mg/L)	BOD ₅ /(mg/L)	BOD ₅ /COD _{Cr}	SS /(mg/L)
传统铬鞣	0	1 781.45	653.14	0.37	785
PGA-1	15	1 126.94	556.85	0.49	529
PGA-2	15	617.32	328.67	0.53	324
PGA-3	15	998.42	512.73	0.51	516

3 结论

- (1)对不同铬鞣助剂 PGA 进行应用研究，结果发现随着水解时间的增加，助铬鞣效果先上升，再下降，效果最好的为水解 4 h 之后改性的 PGA-2，胶原纤维分散最好，其收缩温度也高于其他铬鞣助剂，并且对于物理机械性能也有所提升。
- (2)对不同用量的 PGA-2 进行应用研究，结果发现当加入 20% 的 PGA-2 时，废水中铬离子含量最低，并且蓝皮中 Cr₂O₃ 含量分布也是最多的，因此最佳 PGA-2 用量为 20%。
- (3)在 20% PGA-2 下，研究不同铬粉用量对于蓝湿皮性能的影响，结果发现，当加入铬粉用量为 4.5% 时胶原纤维分散性与铬粉用量为 6.0% 时相差不大，并且铬粉用量为 4.5% 时废水中铬离子含量可以降低 35%，并且其他性能也相差不大，因此最佳铬粉用量为 4.5%。符合清洁化生产的需求。

参考文献

[1] 白云翔,王鸿儒. 醛胺型铬鞣助剂 SYY 的结构及应用研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2002, 20(4): 12-17.

[2] 张彪,金勇,马春彦,等. 聚丙烯酸-g-非离子性聚氨基酯在铬鞣中的应用[J]. 中国皮革, 2011, 40(19): 1-6.

[3] Saghafi H, Ghaffarian S R, Brugo T M, et al. The effect of nanofibrous membrane thickness on fracture behaviour of modified composite laminates a numerical and experimental study[J]. Journal of Composites Engineering, 2016,

101(5): 116-123.

[4] 王鸿儒,王文勇,薛朝华. 丙烯酸接枝铬鞣方法的研究[J]. 中国皮革, 2002, 31(5): 23-27.

[5] 桑军,郑超斌,强西怀,等. 没食子酸与铬铝结合鞣制研究[J]. 中国皮革, 2010, 39(13): 17-20.

[6] 朱正鑫,李魏,张宗才,等. 乙二醛、丙烯酸及胶原水解物制备铬鞣助剂[J]. 皮革科学与工程, 2012, 12(1): 19-25.

[7] 栾世方. 高吸收铬鞣助剂的合成及应用研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.

[8] 栾世方,石碧,范浩军,等. 大分子铬鞣助剂的多官能团对铬吸收及成革性能的影响[J]. 中国皮革, 2003, 32(21): 24-28.

[9] Min Liu, Jianzhong Ma, Bin Lyu, et al. Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 133(10): 18-22.

[10] 马兴元,国峰,俞从正. 免浸酸铬鞣剂 NPC-1 的制备及应用研究[J]. 皮革化工, 2001, 15(1): 14-16.

[11] 汤克勇. 制革铬污染的防治方法综述[J]. 中国皮革, 1998, 27(9): 15-18.

[12] Gao Q G, Li Z M, Wu K Q. Partial least squares based analysis of pathways in recurrent breast cancer. [J]. European Review for Medical & Pharmacological Sciences, 2013, 17(16): 2 159-2 165.

[13] 强西怀,刘爱珍,许伟,等. 聚氨酯型不浸酸铬鞣助剂的合成及应用性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(6): 33-37.

[14] Bowes J H, Lin W, Chang Dao M U. Progress in extraction and purification of collagen from animal skin [J]. Leather Science & Engineering, 2006, 19(12): 223-231.

[15] Sathish, Murali. Dry ice an eco-friendly alternative for ammonium reduction in leather manufacturing. [J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 23(11): 289-295.

[16] Marsal, Agustí. Formaldehyde scavengers for cleaner production: A case study focused on the leather industry [J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 31(14): 75-81.

[17] B. Boye, G. Farnia, G. Sandonà, et al. Removal of vegetal tannins from wastewater by electroprecipitation combined with electrogenerated Fenton oxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 24(13): 369-374.

[18] 高党鸽,吕秀娟,马建中,等. 纳米复合高吸收铬鞣助剂在牛皮鞣制中的应用[J]. 中国皮革, 2013, 42(19): 32-36.

[19] 吕生华,崔亚亚,周庆芳,等. 纳米氧化石墨烯与铬鞣剂配合物鞣制性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(6): 19-22.

[20] 王学川,强涛涛,任龙芳,等. 超支化聚合物铬鞣助剂的合成及应用[J]. 中国皮革, 2006, 35(5): 43-44.

[21] 强西怀,刘安军,管建军,等. 端羟基超支化聚合物助鞣剂的合成及应用[J]. 精细化工, 2008, 25(9): 900-903.

[22] Sundar V J, Rao L R, Muralidharan C. Cleaner chrome tanning Emerging options[J]. Journal of Cleaner Production, 2002, 12(4): 29-34.

[23] 强涛涛,李娟,王学川,等. 端羧基超支化铬鞣助剂的合成及应用研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 20-24.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0033-07

零价铁对厌氧发酵产酸特性的影响

郭昌梓, 强雅洁, 武毅, 马宏瑞

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:厌氧发酵产酸是产甲烷的前提,优化产酸阶段的处理效果,可提高整个厌氧消化的效率.探究了不同 Fe^0 的投加量(0、1、5、10、20 g/L)对厌氧发酵产酸特性的影响.在进水 COD 浓度为 4 000 mg/L,水力停留时间为 48 h 的运行条件下,投加 Fe^0 有利于 COD 的去除和 VFA 的产生.当 Fe^0 投加量为 10 g/L 时,COD 去除率和 VFA 产量增加到最大,其 COD 去除率比对照组高 4.82%,VFA 产量比对照组高 179 mg/L.当 Fe^0 投加量继续增加为 20 g/L 时,COD 去除率和 VFA 产量均有所减小,但仍大于对照组.VFA 的主要组分为乙酸和丙酸,当 Fe^0 的投加量逐渐增大时,乙酸占比也逐渐增大,而丙酸占比逐渐减小.当 Fe^0 投加量为 20 g/L 时,乙酸占比最大,达到 35.9%,比对照组高 8.1%;丙酸占比最小,达到 45.4%,比对照组低 7.2%.厌氧发酵产酸相中的气体组分主要为 H_2 和 CO_2 .在投加 Fe^0 系统中, H_2 占比始终低于对照组,对应的 CO_2 占比始终高于对照组,发生了同型产乙酸过程.改变进水 COD 浓度,得到类似的结果.研究结果对于提高产酸效率和改善产酸种类具有指导意义,为水解酸化的广泛应用提供了技术方法和理论基础.

关键词:零价铁;厌氧发酵;产酸;挥发性脂肪酸

中图分类号:X703.1 文献标志码:A

Effect of Fe^0 on acid production characteristics of anaerobic fermentation

GUO Chang-zi, QIANG Ya-jie, WU-Yi, MA Hong-rui

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

Abstract: Acid produced by Anaerobic fermentation is the premise of methanogenesis, so the efficiency of the entire anaerobic digestion can be improved by optimizes the treatment effect of the acid-producing stage. The effect of different Fe^0 dosages (0, 1, 5, 10, 20 g/L) on the acidogenic characteristics of anaerobic fermentation was studied in this work. The results indicated in this situation which operating conditions of influent chemical oxygen demand (COD) concentration of 4000 mg/L and hydraulic retention time of 48 h, Fe^0 was beneficial to COD removal and VFA (Volatile Fatty Acid) production. When the Fe^0 dosage was 10 g/L, the

* 收稿日期:2019-04-20
基金项目:国家科技重大专项项目(2017ZX07602-001)
作者简介:郭昌梓(1968—),男,安徽舒城人,副教授,博士,研究方向:废水处理及其资源化技术

COD removal rate and VFA production increased to the maximum. The COD removal rate was 4.82% higher than the controlled group, and the VFA yield was 179 mg/L higher than the controlled group. When the Fe^0 dosage continued to increase to 20 g/L, COD removal rate and the VFA yield were reduced, but still greater than the controlled group. The main components of VFA are acetic acid and propionic acid. When the dosage of Fe^0 is gradually increased, the proportion of acetic acid is also gradually increased, while the proportion of propionic acid is gradually decreasing. When Fe^0 dosage was 20 g/L, acetic acid accounted for the largest proportion, reaching 35.9%, which was 8.1% higher than the controlled group; propionic acid accounted for the smallest, reaching 45.4%, which was 7.2% lower than the controlled group. The gas components in the anaerobic fermentation acid phase are mainly H_2 and CO_2 . In the Fe^0 system, the proportion of H_2 was always lower than the controlled group. The corresponding CO_2 ratio was always higher than the controlled group, and the same type of hydrogen production and acetic acid production occurred. A similar result was obtained by changing the COD concentration of inlet water. The results of this study have guiding significance for improving acid production efficiency and perfecting the variety of acid production, and provide technical methods and theoretical basis for the wide application of hydrolysis acidification.

Key words: Fe^0 ; anaerobic fermentation; acid production; VFA

0 引言

厌氧消化具有处理负荷大, 能耗低, 可产生沼气等特点, 广泛应用于污水及污泥处理系统^[1,2]. 厌氧消化主要可分为两个阶段, 即产酸阶段和产甲烷阶段^[3]. 厌氧发酵产酸是产甲烷的前提, 故提高产酸阶段的处理效果对整个厌氧发酵过程具有重要意义.

发酵产酸是指有机物在产酸菌的作用下将有机物转化为挥发性脂肪酸(VFA). VFA 主要包括乙酸、丙酸、丁酸^[4], 根据各组分含量的多少, 可将发酵类型分为乙酸型、丙酸型和丁酸型^[5]. 其中乙酸是最理想的发酵产物, 可被产甲烷菌直接利用, 而丙酸和丁酸需在产氢产乙酸菌的作用下进一步转化为乙酸^[6], 才可被产甲烷菌利用. 丙酸和丁酸分解为乙酸的标准吉布斯自由能均大于 0, (分别为 +76.1 kJ/mol 和 +48.1 kJ/mol)^[7], 是一个不可自发反应过程, 容易在厌氧体系积累, 从而使厌氧反应器崩溃. 因此减少 VFA 中丙酸和丁酸的含量有利于厌氧消化过程.

综上所述, 在产酸阶段提高液相末端发酵产物总量^[8]及促使发酵产物向乙酸转化均可优化产酸阶段, 进而提高厌氧处理效果.

Fe^0 是一种廉价的强还原剂, 已被广泛应用于土壤修复^[9]、养殖废水修复^[10]、纺织废水处理^[11]、剩余污泥厌氧消化^[12]等方面. Fe^0 存在于厌氧体系中, 可与氧化性物质发生反应, 从而降低系统的氧化还原电位(ORP), 为厌氧微生物提供更加有利的生存环境^[13]. 同时, 铁是微生物不可缺少的微量元素, 可增强水解产酸过程和产甲烷过程中相关酶的活性^[14], 其中水解产酸过程中的酶主要包括脱氢酶(DH)、乙酸激酶(AK)、磷酸转乙酰酶(PTA)、丁酸激酶(BK)和磷酸转丁酰酶(PTB)等. 产甲烷过程中的酶主要包括甲酰基甲基辅酶脱氢酶(Fmd)、 F_{420} 还原氢化酶和一氧化碳脱氢酶(CODH)等^[15]. 因此, Fe^0 存在的厌氧废水处理系统中, COD 去除率明显增大^[16], 沼气产量上升^[17].

以上研究大部分体现在 Fe^0 对整个厌氧消化过程的影响, 而对单独的产酸阶段研究较少, 故本研究主要探究不同浓度 Fe^0 的投加对厌氧发酵产酸阶段的影响, 研究内容主要包括反应器内 pH、ORP、COD 去除率、VFA 产量、VFA 组分占比及气体组分, 旨在优化产酸阶段液相末端发酵产物类型, 减少丙酸积累, 为实际工程中酸积累提供一种行之有效的解决思路.

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验采用 250 mL 血清瓶作为反应装置,具体如图 1 所示. 血清瓶上部开两个孔,一个为集气口,另一个为进出水口,将血清瓶用胶带及石蜡密封,实现厌氧条件,置于 35 ℃ 恒温摇床中,转速为 120 r/min,保证泥水充分混合.

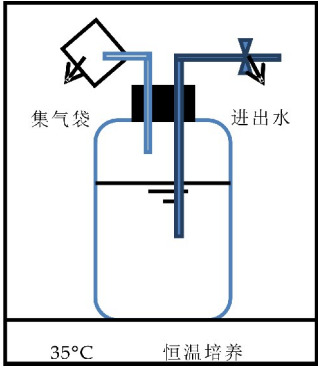


图 1 实验装置

1.2 接种污泥

实验所用接种污泥为某啤酒厂厌氧发酵罐污泥,污泥为灰黑色絮体,MLSS 为 18 600 mg/L,MLVSS 为 8 552 mg/L,MLVSS/MLSS 比为 0.46.

接种污泥首先淘洗三次,以去除原有厌氧污泥中的溶解性有机或无机物质;其次,将淘洗过的厌氧污泥经过 0.5 mm 的标准筛,去除杂质及大分子物质;之后,对污泥进行培养,主要方法如下:

以葡萄糖为基质,逐步提高有机负荷,控制 pH 在 5~6 之间,ORP 在 -350 mV 左右,同时在驯化前期加入 2 mmol/L 钼酸钠(抑制产甲烷). 一个月左右有机物去除率、VFA 产量、产气量及气体组分等指标相对稳定,污泥由黑色变为黄褐色,标志着厌氧产酸菌培养成功. 本实验所用污泥皆为培养成功的产酸菌.

1.3 进水组分

进水组成成分主要有: $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ 、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 、 $NaHCO_3$ 和 1 mL/L 的微量元素^[18],其中 COD : N : P = 200 : 5 : 1^[19,20],进水基质中投加 $NaHCO_3$ 及 $NaOH$ 以保证适宜的碱度及 pH.

1.4 主要仪器和设备

电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;紫外分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;恒温培养

摇床,常州冠军仪器制造有限公司;智能多参数消解仪,北京连华永兴科技发展有限公司;ORP 测定仪,上海大普仪器有限公司;pH 计,雷磁-上海仪电科学仪器股份有限公司;气相色谱仪(A90),上海仪盟电子科技有限公司;安捷伦 GC7890 气相色谱仪,美国.

1.5 运行方法

本实验反应器为 5 个 250 mL 的血清瓶,分别接种 150 mL 1.2 培养所得的产酸菌,分别加入 0 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L 的 Fe^0 . 五个血清瓶每天进出水 100 mL,其中进水组成相同. 每次进水后,通氮气 5 min,赶走反应器内的氧气. 实验总共分为三个阶段,其进水 COD 浓度分别为 4 000 mg/L、6 000 mg/L、8 000 mg/L,当反应器各项出水指标稳定时,改变进水 COD 浓度. 反应器总共运行 83 d. 所有的实验都是一式三份进行.

1.6 分析方法

1.6.1 COD 采取快速消解法测定

取消解液于消解管中,随后加入水样,混匀;将消解管置于智能多参数消解仪中,待加热到 165 ℃ 后消解 15 min;消解结束后待其冷却到室温,在 600 nm 处比色,根据吸光度值计算 COD.

1.6.2 VFA 测定

(1)VFA 总量测定

测定方法参照洗超彦所著文献^[18].

(2)酸化率的计算

酸化率的计算方法参照 Chen 等^[21]的计算方法.

(3)VFA 组分测定

本实验采用气相色谱法(福立 FL9790Plus)测定 VFA 组分,检测器 FID 检测器,使用的毛细管柱型号为 KB-FFAP (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm),载气(N_2)流量为 30 mL/min,燃烧气(氢气)流量为 30 mL/min,助燃气(空气)流量为 300 mL/min. 柱温箱采用程序升温,初始温度为 90 ℃,保持 2 min,再以 10 ℃/min 的速度升温至 140 ℃,最后 40 ℃/min 的速度升温至 200 ℃,并在 200 ℃ 下保持 2 min,总运行时间为 10.5 min. 进样口温度 195 ℃,检测器温度为 250 ℃,辅助炉温度为 50 ℃,手动进样.

水样经 0.45 μm 膜过滤后,加入甲酸酸化(1 mL 水样加 50 μL 甲酸),密封置于 4 ℃ 冰箱待测.

1.6.3 气体组分测定

本实验采用安捷伦气相色谱仪 (Agilent 6890N)测定气体组分,进样口温度设定为 120 ℃,色谱柱为 TDX-01(2 m×0.3 mm,Agilent),温度设定为 100 ℃,热导检测器(TCD)温度设定为 160 ℃,载气为 Ar,流速为 49.9 mL/min,尾吹气为 N₂,流速为 10 mL/min,手动进样。
气体用集气袋收集,备留待测。

2 结果与讨论

2.1 不同 Fe⁰ 投加量对 COD 去除率的影响

在 Fe⁰ 投加量分别为 0 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L 下,进水 COD 浓度为 4 000 mg/L、6 000 mg/L、8 000 mg/L 时运行的 COD 去除率如图 2 所示。由图 2 可知,当进水 COD 浓度相同时,投加 Fe⁰ 的反应器 COD 去除率更高,但 COD 去除率并不是随 Fe⁰ 浓度的增大而增大。以进水 COD 浓度 4 000 mg/L 时为例,当 Fe⁰ 投加量分别为 0 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L 时,对应的 COD 去除率为 13.93%、15.00%、15.20%、18.75%、16.20%,投加 Fe⁰ 的反应器 COD 去除率均高于空白组。当 Fe⁰ 的浓度为 10 g/L 时,COD 去除率为 18.75%,达到最大,比对照组高 4.82%。Fe⁰ 的浓度继续增大到 20 g/L 时,COD 去除率降低为 16.20%,但始终大于空白组的 COD 去除率。

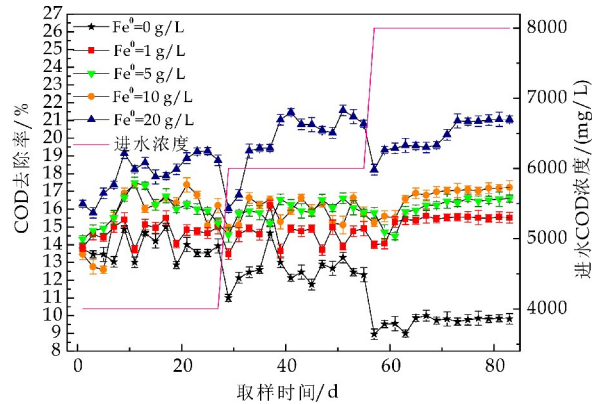


图 2 不同 Fe⁰ 投加量对应的 COD 去除率
(图中每个点是三个平行样品的平均值,误差棒是三次测量的标准方差。)

当进水 COD 浓度增大到 6 000 mg/L 和 8 000 mg/L 时,在不同 Fe⁰ 投加量时可得到和上述相同的结论。进水 COD 浓度分别为 4 000 mg/L、6 000 mg/L、8 000 mg/L 时,从图 2 可看出未投

加 Fe⁰ 的空白组中 COD 去除率随着进水 COD 浓度的增大而减小,分别为 13.80%、12.55%、9.65%,但投加 Fe⁰ 的实验组 COD 去除率并未随进水 COD 浓度增大而减小,基本保持同一水平。当 Fe⁰ 的浓度为 10 g/L,三个进水浓度对应的 COD 去除率最大,分别为 18.75%、19.96%、20.11%。COD 去除率增大的原因只能归因于 Fe⁰ 的存在,Fe⁰ 可在厌氧发酵产酸阶段生成 Fe²⁺,主要方程式如下:Fe⁰ + 2H⁺ → Fe²⁺ + H₂^[5,22],因此 Fe²⁺ 的浸出浓度可以反映 Fe⁰ 的作用。

从表 1 可看出,当 Fe⁰ 投加量为 10 g/L,三个进水浓度对应的 Fe²⁺ 浓度分别为 24.7 mg/L、32.5 mg/L、39.1 mg/L。三个进水浓度对应的 pH 值分别为 5.40、5.19、5.05,低 pH 更有利于 Fe²⁺ 的浸出。

表 1 不同 Fe⁰ 投加量对应的出水 pH、ORP 和 Fe²⁺

项目	Fe ⁰ 投加量 /(g/L)	进水 COD/(mg/L)		
		4 000	6 000	8 000
pH	0	5.24±0.12	5.07±0.16	4.90±0.11
	1	5.30±0.14	5.10±0.13	4.94±0.12
	5	5.35±0.12	5.14±0.15	5.01±0.14
	10	5.40±0.17	5.19±0.12	5.05±0.13
	20	5.49±0.15	5.25±0.14	5.09±0.12
ORP/mV	0	-112±5	-116±12	-114±12
	1	-133±9	-137±8	-132±9
	5	-230±7	-237±9	-235±10
	10	-279±11	-282±11	-285±8
	20	-331±7	-338±8	-329±11
Fe ²⁺ /(mg/L)	0	2.2±0.1	1.9±0.1	1.6±0.1
	1	5.5±0.1	8.5±0.2	13.6±0.2
	5	13.1±0.3	21.6±0.8	23.1±0.5
	10	24.7±0.4	32.5±0.8	39.1±1.2
	20	35.9±0.6	42.6±1.1	56.0±1.4

注:表中的数值是三个平行样品的平均值,误差代表测定三次统计分析的标准方差。

2.2 不同 Fe⁰ 投加量对 VFA 产量及其组分的影响

2.2.1 对 VFA 产量及酸化率的影响

在厌氧发酵产酸阶段,有机物在产酸菌的作用下主要转化为 VFA、CO₂ 和 H₂O^[23]。在 Fe⁰ 投加量分别为 0 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L 下,进水 COD 浓度为 4 000 mg/L、6 000 mg/L、8 000 mg/L 时运行的 VFA 产量如图 3 所示。

由图 3 可知,当进水 COD 浓度相同时,投加 Fe⁰ 的反应器产酸量随 Fe⁰ 投加量先增大后减小。以进水 COD 浓度为 4 000 mg/L 时为例,当 Fe⁰ 投加量分别为 0 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L 时,对应的 VFA 产量为 1 677 mg/L、1 733 mg/L、1 801 mg/L、1 856 mg/L、1 696 mg/L,对应的酸化率如表 2 所示,分别为 41.94%、43.35%、45.03%、46.40%、42.42%。Fe⁰ 投加量为 10 g/L

时,VFA 产量和酸化率均最大,分别为 1 856 mg/L和 46. 40%,VFA 产量比空白组高 179 mg/L,酸化率比空白组高4. 46%。 Fe^0 投加量为 20 g/L 时,VFA 产量和酸化率不再持续增大,开始减少。

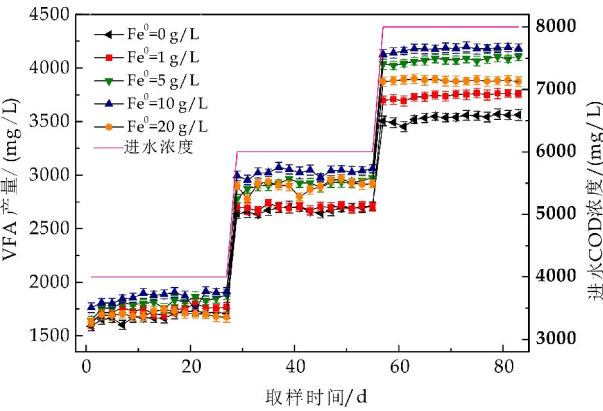


图 3 不同 Fe^0 投加量对应的 VFA 产量
(图中每个点是三个平行样品的平均值,
误差棒是三次测量的标准方差.)

当进水 COD 浓度增大到 6 000 mg/L 和 8 000 mg/L 时,可得到同样的结论. 当 Fe^0 的浓度为 10 g/L,三个进水浓度对应的 VFA 产量最大,分别为 1 856 mg/L、3 027 mg/L、4 174 mg/L,对应的酸化率如表 2 所示,分别为 46. 40%、50. 45%、52. 18%. 投加 Fe^0 组与空白组相比,VFA 产量增大,对应的酸化率增高,其原因可能是在 Fe^0 存在的体系中,产酸菌的丰度更高,进而可将更多的有机物转化为短链的有机酸. Liu 等^[7]对投加 Fe^0 与未投加 Fe^0 反应器中的菌种丰度进行检测,发现投加 Fe^0 的实验组产酸菌丰度为 88. 3%,而未投加 Fe^0 的空白组产酸菌丰度为 72. 4%,可以看出投加 Fe^0 的反应器中产酸菌丰度更高。

表 2 不同进水 COD 浓度及 Fe^0 投加量下的酸化率

Fe^0 投加量 (g/L)	酸化率/%		
	COD=4 000 mg/L	COD=6 000 mg/L	COD=8 000 mg/L
0	41. 94±1. 12	44. 59±1. 08	44. 18±1. 16
1	43. 35±1. 32	44. 99±1. 13	46. 74±1. 14
5	45. 03±1. 28	48. 56±1. 12	50. 92±1. 13
10	46. 40±1. 22	50. 45±1. 06	52. 18±1. 15
20	42. 42±1. 12	48. 29±1. 23	48. 53±1. 32

注:表中的数值是三个平行样品的平均值,误差代表测定三次统计分析的标准方差。

2. 2. 2 对 VFA 组分的影响

厌氧发酵产物(VFA)主要由乙酸、丙酸和丁酸组成,根据产物的占比可将发酵类型分为乙酸型、丙酸型和丁酸型^[15]. 其中乙酸型发酵是理想的厌氧发酵产酸类型,乙酸可直接被产甲烷菌利用产

生沼气,而其他酸则需进一步转化为乙酸才能被产甲烷菌利用,所以增大厌氧体系乙酸占比,减少其他 VFA 占比可优化液相末端发酵产物。

增强产酸阶段的处理效果,同时有利于后续的产甲烷阶段. 5 个反应器在不同进水 COD 浓度(4 000 mg/L、6 000 mg/L、8 000 mg/L)和不同 Fe^0 投加量时对应 VFA 组分占比如图 4 所示。

从图 4 可看出,本实验的发酵产物中乙酸和丙酸占 70% 以上,为厌氧发酵产物的主要组成部分. 当进水 COD 相同时,投加 Fe^0 的反应器乙酸浓度高于空白组,丙酸浓度低于空白组. 随着 Fe^0 投加量增大,乙酸占比增大,丙酸占比减小,该结果有利于后续的产甲烷阶段,进而可提高整个厌氧消化的处理效果. 以进水 COD 浓度为 4 000 mg/L 时为例,当 Fe^0 投加量分别为 0 g/L、1 g/L、5 g/L、10 g/L、20 g/L,对应的乙酸占比为 27. 8%、33. 8%、35. 3%、35. 7%、35. 9%;丙酸占比为 52. 6%、47%、45. 9%、45. 7%、45. 4%. Fe^0 投加量为 20 g/L 时,乙酸产量最大,比空白组高 8. 1%;丙酸产量最小,比空白组低 7. 2%。

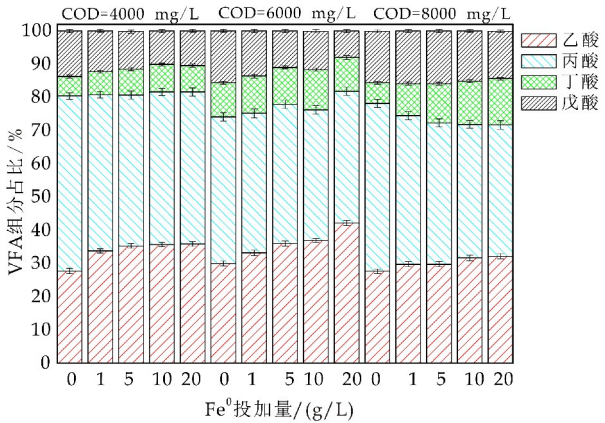


图 4 不同 Fe^0 投加量对应的 VFA 组分占比
(图中每个点是三个平行样品的平均值,
误差棒是三次测量的标准方差)

当进水 COD 浓度增大到 6 000 mg/L 和 8 000 mg/L 时,可得到同样的结论. 当 Fe^0 的浓度为 20 g/L,三个进水浓度对应的乙酸占比最大,分别为 35. 9%、42. 2%、32. 2%;丙酸占比最小,分别为 45. 7%、39. 6%、39. 5%. 厌氧发酵中乙酸产生途径主要有三条^[12],即:有机物在产酸菌的作用下直接产生; H_2 和 CO_2 在同型产乙酸菌的作用下产生;除乙酸外的其他挥发性脂肪酸在产氢产乙酸菌的作用下产生. 本实验中乙酸含量增加主要原因可能有以下几个部分: Fe^0 存在条件下,体系的 ORP 降低,有利于产生乙酸型发酵类型,从而增大乙酸产

量.

从表 1 可看出,随着 Fe^0 投加量增大,体系 ORP 不断降低. ORP 是影响厌氧发酵产酸类型的关键因素,丙酸型发酵在 ORP 高于 -278 mV 发生,而乙酸型和丁酸型发酵在更负的 ORP 下发生^[13],ORP 降低有利于乙酸的生成; H_2 和 CO_2 在同型产乙酸菌的作用下产生乙酸. 从下文 2.3 节可知 Fe^0 的存在触发了同型产乙酸过程^[23],详细解释见 2.3 节;丙酸在丙酸氧化菌的作用下分解生成乙酸. 丙酸分解为乙酸过程的方程式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$ ($\Delta G = +76.1\text{ kJ/mol}$),是不可自发过程,需在较低的氢分压下进行^[24],本实验中丙酸占比在 Fe^0 存在下减小,可能有部分丙酸转化为乙酸,从而使乙酸含量增大.

丙酸含量减少主要原因如下:体系 ORP 降低,更有利于发酵类型向乙酸型转化,从源头上减少丙酸的生成;丙酸在丙酸氧化菌的作用下分解生成乙酸,从而使丙酸含量减少;丙酸分解过程中部分酶为含铁酶,如铁氧还原蛋白酶(POR), Fe^0 的存在可使酶活性增大^[5],从而促进丙酸向乙酸转化.

2.3 不同 Fe^0 投加量对气体组分的影响

厌氧发酵过程中主要的气体产物有 CO_2 、 H_2 和 CH_4 . 本实验研究的是厌氧发酵产酸阶段,前期污泥驯化过程中抑制了产甲烷菌,故产生的气体主要为 CO_2 和 H_2 . 5 个反应器在不同进水 COD 浓度($4\ 000\text{ mg/L}$ 、 $6\ 000\text{ mg/L}$ 、 $8\ 000\text{ mg/L}$)和不同 Fe^0 投加量时对应的气体占比如图 5 所示.

从图 5 可看出,随着 Fe^0 投加量增大, CO_2 占比增大, H_2 占比减小. 以进水 COD 浓度为 $4\ 000\text{ mg/L}$ 时为例,忽略 CH_4 占比,当 Fe^0 投加量分别为 0 g/L 、 1 g/L 、 5 g/L 、 10 g/L 、 20 g/L ,对应的 CO_2 占比为 91.10% 、 99.10% 、 99.04% 、 98.90% 、 97.70% ;对应的 H_2 占比为 8.30% 、 0.90% 、 0.96% 、 1.10% 、 2.30% . 空白组的 CO_2 占比低于投加 Fe^0 的实验组, H_2 占比高于投加 Fe^0 的实验组.

当进水 COD 浓度增大到 $6\ 000\text{ mg/L}$ 和 $8\ 000\text{ mg/L}$ 时,可得到同样的结论. 投加 Fe^0 的实验组在酸性条件下发生铁蚀析氢作用产生 H_2 ,理论上投加 Fe^0 的组 H_2 含量应该大于空白组,但实际检测到的空白组 H_2 含量更高,证明在 Fe^0 存在下触发了同型产乙酸过程, H_2 被同型产乙酸菌利用产生乙酸,体系内 H_2 含量减少,对应的 H_2 占比减

少, CO_2 占比增大. 李杨^[25]将 Fe^0 加入到厌氧水解酸化反应器内,发现投加 Fe^0 加速了反应器内某种耗氢过程,即同型产乙酸过程,他认为零价铁可强化同型产乙酸过程促进有机酸分解,本文也得到类似的结论.

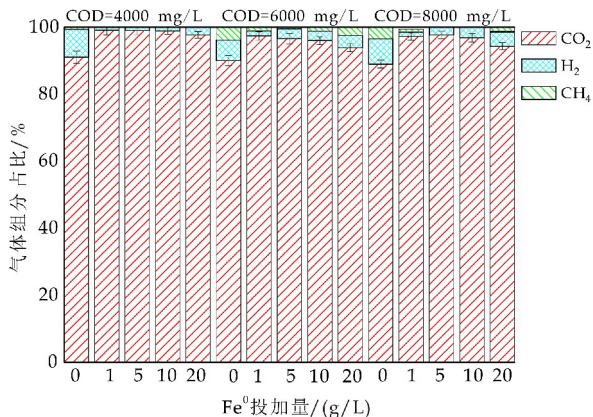


图 5 不同进水 COD 及 Fe^0 投加量时气体组分占比(图中每个点是三个平行样品的平均值,误差棒是三次测量的标准方差)

3 结论

本课题探究了不同 Fe^0 投加量(0 g/L 、 1 g/L 、 5 g/L 、 10 g/L 、 20 g/L)对厌氧发酵产酸的影响,在进水 COD 浓度为 $4\ 000\text{ mg/L}$,水力停留时间为 48 h 的运行条件下,得到的结论如下:

(1)投加 Fe^0 有利于发酵产酸阶段中 COD 的去除和 VFA 的产生. COD 去除率和 VFA 产量随 Fe^0 投加量先增大后减小. 当 Fe^0 投加量为 10 g/L 时,COD 的去除率和 VFA 产量增加到最大,其 COD 去除率比对照组高 4.82% ,VFA 产量比对照组高 179 mg/L . 当 Fe^0 投加量继续增加为 20 g/L 时,COD 去除率和 VFA 产量均有所减小,但仍大于对照组.

(2)投加 Fe^0 有利于乙酸生成,抑制丙酸产生. 当 Fe^0 投加量从 1 到 20 g/L 时,乙酸占比逐渐增大,丙酸占比逐渐减小. 当 Fe^0 投加量为 20 g/L 时,乙酸占比最大,丙酸占比最小,其中乙酸占比高出对照组 8.1% ,丙酸占比较对照组低 7.2% .

(3)厌氧发酵产酸相中产生的气体主要为 H_2 和 CO_2 . 在投加 Fe^0 系统中, H_2 占比始终低于对照组,对应的 CO_2 占比始终高于对照组,发生同型产氢产乙酸过程.

改变进水 COD 浓度,可得到与上述类似的结果.

参考文献

- [1] Zhang Q, Hu J, Lee D J, et al. Sludge treatment: Current resea-arch trends[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 1 159-1 172.
- [2] Lizama A C, Figueiras C C, Pedreguera A Z, et al. Enhancing the performance and stability of the anaerobic digestion of sewage sludge by zero valent iron nanoparticles dosage[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275: 352-359.
- [3] Liu Y, Wang Q, Zhang Y, et al. Zero valent iron significantly enhances methane production from waste activated sludge by improving biochemical methane potential rather than hydrolysis rate[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1-5.
- [4] Wu Y, Wang C, Liu X, et al. A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 16-23.
- [5] Meng X, Zhang Y, Li Q, et al. Adding Fe^0 powder to enhance the anaerobic conversion of propionate to acetate [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 73: 80-85.
- [6] Liu C, Li J, Wang S, et al. A syntrophic propionate-oxidizing microflora and its bioaugmentation on anaerobic wastewater treatment for enhancing methane production and COD removal[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(4): 13-22.
- [7] Liu Y, Zhang Y, Quan X, et al. Optimization of anaerobic acidogenesis by adding Fe^0 powder to enhance anaerobic wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 179-185.
- [8] Yuan Y, Liu Y, Li B, et al. Short-chain fatty acids production and microbial community in sludge alkaline fermentation: Long-term effect of temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 685-690.
- [9] Carvalhod A C, Muñoz Morales M, Sáez C, et al. Integrating ZVI-dehalogenation into an electrolytic soil-washing cell[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 28-34.
- [10] Chokejaroenrat C, Sakulthaew C, Angkaew A, et al. Remediating sulfadimethoxine-contaminated aquaculture wastewater using ZVI-activated persulfate in a flow-through system[J]. *Aquacultural Engineering*, 2019, 84: 99-105.
- [11] 张 扬. 零价铁、厌氧及联合处理法降解印染废水影响因素研究和机理分析[D]. 广州: 广州大学, 2013.
- [12] Zhao Z, Zhang Y, Li Y, et al. Comparing the mechanisms of ZVI and Fe_3O_4 for promoting waste-activated sludge digestion[J]. *Water Research*, 2018, 144: 126-133.
- [13] Feng Y, Zhang Y, Quan X, et al. Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron[J]. *Water Research*, 2014, 52: 242-250.
- [14] Cai Y, Zhao X, Zhao Y, et al. Optimization of Fe^{2+} supplement in anaerobic digestion accounting for the Fe-bio-availability[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 250: 163-170.
- [15] 魏 静. 废铁屑强化剩余污泥厌氧消化产甲烷机理研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2016.
- [16] Liu Y, Zhang Y, Zhao Z, et al. Enhanced azo dye wastewater treatment in a two-stage anaerobic system with Fe^0 dosing[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 148-153.
- [17] Hao X, Wei J, Van Loosdrecht M C, et al. Analysing the mechanisms of sludge digestion enhanced by iron [J]. *Water Research*, 2017, 117: 58-67.
- [18] 洗超彦. ABR 作为产甲烷反应器的两相厌氧工艺处理有机废水的试验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [19] 何 化. 两相厌氧处理苯胺基乙腈生产废水试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [20] 章育铭. 两相厌氧工艺处理高浓度中药废水启动及运行调控研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [21] Chen X, Yuan H, Zou D, et al. Improving biomethane yield by controlling fermentation type of acidogenic phase in two-phase anaerobic codigestion of food waste and rice straw[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 254-260.
- [22] Kong X, Wei Y, Xu S, et al. Inhibiting excessive acidification using zero-valent iron in anaerobic digestion of food waste at high organic load rates[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 65-71.
- [23] Xu K, Liu H, Chen J. Effect of classic methanogenic inhibitors on the quantity and diversity of archaeal community and the reductive homoacetogenic activity during the process of anaerobic sludge digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(8): 2 600-2 607.
- [24] Yang Y, Zhang Y, Li Z, et al. Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149(Complete): 1 101-1 108.
- [25] 李 杨. 铁强化厌氧水解酸化微生物种间氢传递及其调控[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0040-06

锑矿区土壤中锑氧化菌的分离 鉴定及其特性

花莉¹, 杨春燕¹, 吴川¹, 李军军²

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 河南省栾川县自然资源局, 河南 栾川 471500)

摘要:为分离更多高效的锑氧化菌,本研究采用传统微生物分离的方法从锑矿区土壤中分离了 8 株耐锑微生物,分别命名 ZH1~ZH8. 且利用氧化性鉴定发现 5 株菌具有较强的锑氧化能力. 对分离的 8 株菌株进行了基于分子生物学的菌种鉴定,并分析了 5 株锑氧化菌的氧化效率以及生长特性. 结果发现,分离的 8 株菌分别属于假单胞菌属(*Pseudomonas*),不动杆菌属(*Acinetobacter*)和贪铜菌属(*Cupriavidus*). 氧化效率测定结果发现,5 株锑氧化菌中,ZH4 的氧化性最强,在培养的第十天将培养基的 Sb(Ⅲ)氧化 95%. 正交试验结果显示,ZH4 的最佳生长条件为:温度 28 ℃,pH5.2,锑浓度 50 μmol/L,盐度 1%.
关键词:锑污染土壤; 锑氧化菌; 分离鉴定; 氧化特性
中图分类号:X53 **文献标志码:**A

Isolation, identification and characterization of Sb(Ⅲ)-oxidizing bacteria from soil in antimony mining area

HUA Li¹, YANG Chun-yan¹, WU Chuan¹, LI Jun-jun²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Natural Resources Bureau of Henan Luanchuan County, Luanchuan 471500, China)

Abstract:In order to separate more Sb(Ⅲ)-oxidizing bacteria, 8 Sb(Ⅲ)-resistant bacteria were isolated from the antimony contaminated soil by traditional microbial separation method, which was named as strains ZH1~ZH8. Five strains with strong oxidative capacity were found out by oxidative identification. The phylogenetic study of 8 Sb(Ⅲ)-resistant bacteria were analyzed. The results showed that 8 strains belonged to *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, and *Cupriavidus* respectively. The oxidation efficiency and growth characteristics of 5 Sb(Ⅲ)-oxidizing bacteria were identified. Among 5 strains, ZH4 strain had the strongest oxidation ability, it was able to oxidize 95% of the Sb(Ⅲ) to Sb(V) on the tenth day of culture. The optimal growth conditions of the most oxidized ZH4 bacteria were determined by orthogonal test. The results showed that ZH4 bacteria grew optimally at a temperature of 28 ℃, a pH of 5.2, an antimony concentration of 50 μmol/L, and a salinity of 1%.
Key words:antimony-contaminated soil; Sb(Ⅲ)-oxidizing bacteria; isolation; oxidation characteristics

* 收稿日期:2019-04-07
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018SF363)
作者简介:花莉(1978—),女,贵州兴义人,教授,博士,研究方向:土壤污染修复及固体废弃物处理

0 引言

锑(Sb)位于元素周期表第五周期第ⅤA族,Sb在自然条件下以较低浓度广泛分布于水体以及土壤.近几年锑的工业用量不断上升,导致了锑向人类生活环境不断扩散^[1].锑及其化合物在1979年就已经被国际环境保护组织列为重要污染物,并被美国环境保护局列为优先控制污染物^[2].根据世界卫生组织的规定,饮用水中的锑浓度不得超过5 μg/L^[3].我国《重金属污染综合防治“十二五”规划》中把锑列为主要控制污染物之一,根据我国《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB30770-2014)规定,锑在工业排污过程中不得超过1.0 mg/L^[4].

锑在自然界中的存在形式以辉锑矿(Sb₂S₃)为主,常见价态为Sb(Ⅲ)和Sb(Ⅴ),Sb(Ⅲ)毒性害高于Sb(Ⅴ).有研究报道,Sb(Ⅲ)毒性是Sb(Ⅴ)毒性的十倍^[5].Paul Westerhoff等^[6]和Maher^[7]研究发现,水体中的锑同时具有急性与慢性毒理效应,短间接接触会造成人体恶心、呕吐等症状,长期接触可能会引起人体的角膜炎、结膜炎和胃炎等病症.我国锑矿储量位居世界第一,锑产量约占世界总量的79.6%^[8].在中国湖南冷水江,因为锑矿分布较多,被称为世界锑都,此外,在贵州和广西等省份也有比较集中的锑矿分布^[9].近年来由于人类对锑矿的开采,冶炼以及运输也对当地造成了锑污染^[10],严重影响了当地的土壤环境.

目前,Sb污染土壤的修复方法包括生物氧化、植物修复、生物修复和吸附等.研究发现,自然界中存在部分植物,原生生物,藻类以及微生物可以通过自身作用氧化Sb(Ⅲ),污染地区的Sb(Ⅲ)可以通过锑氧化细菌转化为毒性较小的Sb(Ⅴ),从而达到对锑的解毒,减轻锑对周围动植物的毒害作用,改善周围动植物的生存条件^[11].Lialikova^[12]首次报道了一株锑氧化细菌,该菌株能够把Sb(Ⅲ)氧化成Sb(Ⅴ),并为自身提供能量.微生物的氧化作用被认为是一种锑污染环境潜在的修复方法.这些微生物在整个锑的地球循环过程中发挥着重要作用.近年来,对Sb(Ⅲ)氧化菌的发现已有报道,Li等^[13]从锡矿山分离得到了6株具有Sb(Ⅲ)氧

化能力的菌,这些菌株表现出不同的Sb(Ⅲ)氧化能力.Hamamura等^[14]从日本锑矿区分离到了3株具有Sb(Ⅲ)氧化能力的菌株,经过鉴定属于α-和γ-变形菌门.然而,由于对于锑氧化微生物的研究开展得相对较晚,目前报道的锑氧化微生物的种类相对较少.微生物对于锑的代谢机制具有一定的多样性.截止目前,完整的锑氧化酶系统还没有被鉴定得到.为了尽快开展对锑氧化酶的深入探索,急需从不同锑污染样品中分离纯化得到多株高效锑氧化菌,以全面揭示锑氧化微生物的氧化机制,从而利用微生物修复锑污染土壤.

基于此,本研究采用湖南锑矿区的锑污染土壤,为分离更多种不同的锑氧化菌,并探究这些锑氧化菌氧化效率和最佳生长条件,为完善锑氧化酶系统以及利用微生物修复锑污染土壤技术的推广应用提供更多的理论依据.

1 实验部分

1.1 锑污染土壤的收集与处理

锑污染土壤取自于湖南冷水江锑矿区(27°43′08.60″N,111°27′08.66″E),采用无菌袋密封运输,在实验室内风干并剔除植物残体以及其他杂物,研磨并过2 mm筛使用.土壤的pH/Eh采用1:10土水比,pH计(Sartorius pH 10,中国)测定;电导率(EC)采用1:5土水比,电导仪(YP220,中国)测^[15].土壤的阳离子交换量(CEC)的测定方法参考(NIAST,2000)^[16],有效磷(P)含量的测定采用国标法NY/T 1121.7-2014.土壤Sb、As、Pb、Zn、Cu总含量采用浓硝酸-氢氟酸电热板消解法,将Guo等^[17]的测定方法改进,具体方法:称取0.25 g土样于加消解管中,加入10 mL浓硝酸,4 mL氢氟酸泡酸过夜,于电热消解仪(DigiBlock ED54,LabTech)中120℃下消解1 h,150℃消解2 h(该过程中间断摇匀消解管),175℃赶酸至1 mL,冷却后用1%的硝酸冲洗,转移并定容,用0.45 μm的滤膜过滤后,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,ICAP6000 Radial,Thermo,英国)测定土壤中重金属总含量.

土壤的理化性质如表1所示.供试土壤中锑含量高达220.97 mg·kg⁻¹,已达到重度污染级别.

表 1 锑污染土壤基本理化性质

pH	EC /(mS·cm ⁻¹)	CEC /(cmol(+)·kg ⁻¹)	P/(mg·kg ⁻¹)					重金属总量	
			Sb	Pb	Cu	Zn	As	/(mg·kg ⁻¹)	
6.86	0.18	2	222.97	44.18	18.68	187.04	BDL	10.18	

1.2 耐锑细菌的分离及其氧化性的鉴定

用于细菌分离的培养基 CDM^[18] ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2.0 g; NH_4Cl , 1.0 g; Na_2SO_4 , 1.0 g; K_2HPO_4 , 0.013 g; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.067 g; Na-lactate , 5.0 g; 琼脂, 15.0 g; 蒸馏水 1 000 mL; pH7.2), 其中酒石酸锑钾 ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$) 最终浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 培养基经过 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 灭菌 20 min 后, 用于分离耐锑细菌。

具体分离方法: 取 1 g 孵化的土壤到 9 mL 0.85% 的 NaCl 溶液中, 30°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 震荡 30 min, 采用连续稀释的方法在 CDM-A 固体培养基涂布培养 1 周, 挑取单菌落划线纯化培养 1 周, 分离出耐锑的纯菌株。对于耐锑菌株的锑氧化性鉴定, 挑取纯化后的单菌株在无菌条件下接种到装有 10 mL 已灭菌的 CDM-A 液体培养基的试管中, 在 30°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下连续震荡培养 10 d, 10 d 后取 9 mL 菌液用 $0.22 \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤细菌后, 加入 1 mL 1% APDC 溶液(吡咯烷二硫代氨基甲酸), 摇匀, 震荡 10 min 后, 滤过 C-18 固相萃取小柱。由于 APDC 与 Sb(III) 生成络合物, 无法通过萃取小柱, 被氧化的 Sb(V) 无法与 APDC 络合, 可以通过萃取小柱。以不加菌的培养基作为空白对照, 因此用 ICP-OES 测定滤液中 Sb 的含量, 该含量与空白的差值即为被氧化的 Sb(III) 含量, 即生成的 Sb(V) 的量^[1]。

1.3 耐锑细菌的系统发育鉴定

将分离的纯菌株在 LB 培养基中培养之后进行 16sPCR 扩增, 16s 引物序列为: 27F(5-AGAGTTT-GATCCTGGCTCAG-3) and 1492R(5-GGTTACCT-TGTTACGACTT-3), 扩增产物送至上海生物工程有限公司测序进行菌种鉴定^[13]。

1.4 耐锑细菌的形貌特征分析

取液体或固体培养基中培养 20 h 左右、旺盛生长的菌体。

(1) 收集菌体: ①液体培养基中的菌体, 取 10 mL 培养液 8 000 rpm 离心 3~5 min, 弃上清液, 倒入 2.5% 戊二醛固定液; ②固体培养基上的菌体, 在菌落表面滴几滴戊二醛固定液, 轻刮菌落。将菌液吸入离心管, 离心后换入新鲜戊二醛固定。

(2) 固定、脱水, 按常规方法进行: 2.5% 戊二醛, 磷酸缓冲液清洗 3 次-乙醇梯度脱水, 30%, 50%, 70%, 85%, 95% 各一次, 100% 乙醇 2 次, 15

~20 min/次-乙酸异戊酯置换 2 次, 20 min/次。将样品进行冷冻干燥处理。干燥后的样品进行离子溅射仪喷镀后, 透射电子显微镜(美国 FEI, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN)观察、拍照^[19,20]。

1.5 耐锑细菌的氧化效率及生长特性

将具有氧化性的单菌落挑在 100 mL LB 液体培养基中, 28°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡培养至对数期, 将菌液在 6 000 g 下离心 5 min 后用 PBS 溶液洗涤两次, 将 OD_{600} 调到 1。取 1 mL 菌液接种到 200 mL 的 CDM-A 培养基中, 28°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡培养 10 d, 前 24 h 每隔 2 h 取一次样, 随后每隔 12 h 取一次样测 OD 值(用 96 孔板测, 每个样只需要 200 μL), 同时每 2 d 取样采用 1.2 中氧化性鉴定的方法测定生成的 Sb(V) 浓度(每次需要取 10 mL)。试验均设置三个平行。

1.6 耐锑细菌最佳生长条件测定

根据氧化效率结果, 选择氧化效率最强的菌株, 采用正交试验考察温度, pH, 盐度以及锑浓度对该菌株生长的影响并研究其最佳生长条件。用于试验的 CDM-A 培养基除锑含量以及盐分浓度变化外, 其余各组分保持一致, 并按照正交试验安排调整培养基 pH。将具有氧化性的单菌落先挑在 100 mL LB 液体培养基中, 28°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡培养至对数期($\text{OD}_{600} = 0.4 \sim 0.5$ 左右), 将菌液在 6 000 g 下离心 5 min 后用 PBS 溶液洗涤两次, 将 OD_{600} 调到 1。取 1 mL 菌液接种到 50 mL 的 CDM-A 培养基中, 按照正交试验安排调整试验温度, 在 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡培养 24 h 后测定 OD 值。试验均设置三个平行, 同时做不加菌的空白^[21-23]。

2 结果与讨论

2.1 耐锑细菌的分离及其锑氧化性的鉴定

本研究从锑污染土壤中分离了 8 株耐锑细菌, 对 8 株细菌进行氧化性鉴定, 结果如图 1 所示。8 株耐锑细菌均表现出一定的氧化能力, 且 ZH1、ZH2、ZH3、ZH4、ZH6 表现出了较强的氧化能力, ZH4 的氧化能力显著较高($p < 0.01$)。在自然界中, 锑的氧化是一个极其缓慢的过程^[24], 而在微生物的作用下, 锑的氧化速率明显提高^[25]。此类微生物的存在, 有利于促进锑从低价态往高价态转变, 从而降低其环境风险。

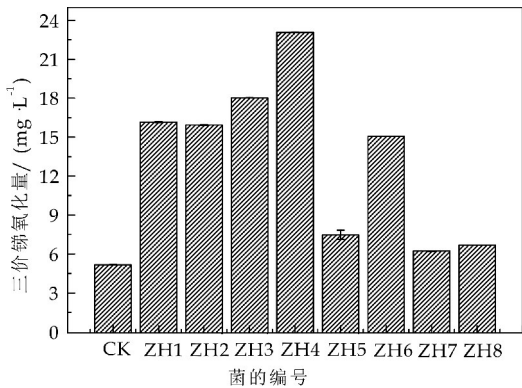


图 1 耐锑细菌锑氧化性能力测定

2.2 锑氧化菌的微观形态及系统发育鉴定

对 Sb 矿区土壤进行 Sb 氧化菌的分离筛选, 从 Sb 浓度为 $200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CDM-A 培养基中分离筛选出 8 株耐 Sb 的细菌. 对菌进行氧化性鉴定之后发现有 6 株具有氧化性. 菌株 ZH1 (如图 2 所示) 属于假单胞菌属, 该菌株为杆状, 菌落呈乳白色, 圆形, 表面凸起. 菌株 ZH2 属于假单胞菌属, 该菌株为球状, 菌落不规则形状, 皱纹, 干燥. ZH3 为不动杆菌属, 该菌株为杆状, 菌落为圆形, 边缘湿润, 黄色. ZH4 为假单胞菌属, 该菌株球状, 表面有褶皱, 菌落较干燥, 贴合培养基不易脱落, 淡黄色. ZH6 为贪铜菌属, 该菌株为杆状, 菌落呈圆形, 光滑, 湿润. 其中前四株菌的基因测序序列上传 NCBI 数据库并获取 ACCESSION No. 分别为 SUB5682247 ZH1 MK990007, SUB5682247 ZH2 MK990008, SUB5682247 ZH3 MK990009, SUB5682247 ZH4 MK990010.

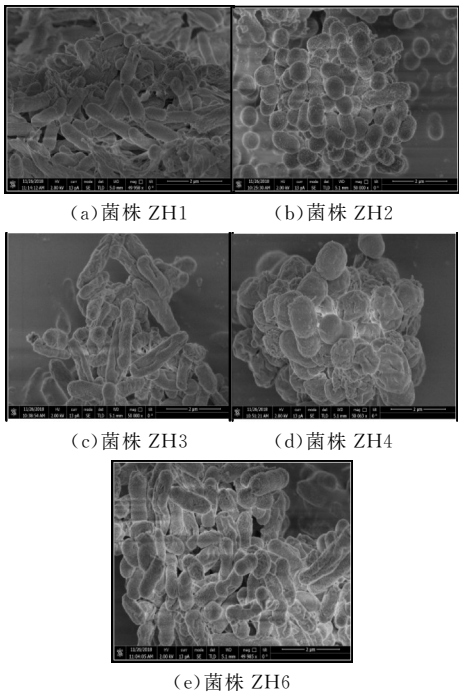


图 2 氧化菌株的电镜照片

将分离的耐锑细菌的 16s rRNA 基因序列经过 BLAST 比对发现, 分离的菌株与已发表的模式

菌株的相似度达 99%~100%. 菌株 ZH1, ZH2, ZH4, ZH5 属于假单胞菌属 (*Pseudomonas*) (最大相似度 99%~100%), 菌株 ZH3, ZH7, ZH8 属于不动杆菌属 (*Acinetobacter*) (最大相似度 99%~100%), 菌株 ZH6 属于贪铜菌属 (*Cupriavidus*) (最大相似度 100%) (如图 3 所示). 因此该土壤中锑氧化菌主要是假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 和不动杆菌属 (*Acinetobacter*). 这与 Shi 等^[11] 的研究结果一致. Shi 等从中国采集了 11 种不同的矿物样品 (富含 Sb/Cu 等), 分离得到了 100 多株耐锑和耐铜菌, 其中 36 株具有 Sb(III) 氧化能力, 这些菌株主要来自于假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、丛毛单胞菌属 (*Comamonas*) 和不动杆菌属 (*Acinetobacter*).

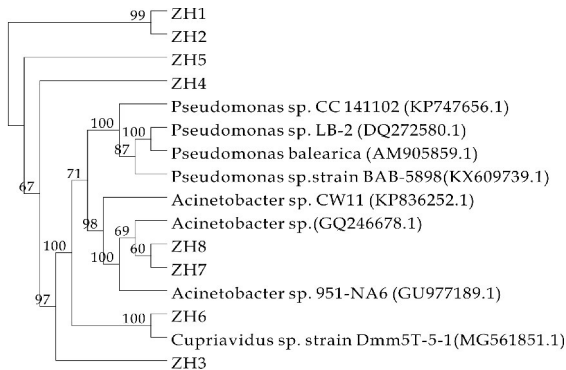


图 3 基于 16S rRNA 基因序列 Neighbor-Joining 法构建的系统发育树

2.3 锑氧化菌的氧化效率以及生长曲线

选择氧化能力较强的 ZH1、ZH2、ZH3、ZH4、ZH6 进行氧化效率及生长测定. 5 株锑氧化菌的氧化效率如图 4(a)~(e) 所示, 5 株菌均表现出良好的三价锑氧化能力, 其中 ZH1、ZH2 和 ZH6 号菌在培养的第 10 天能氧化超过 60% 的三价锑, ZH3 号菌在培养的第 10 天氧化超过 70% 的三价锑, 而 ZH4 号菌能在培养的第 10 天氧化培养基中 95% 的三价锑. 这与 Nguyen V K 等^[1] 的研究结果相似. Van 等共分离出 8 株锑氧化菌, 培养基所含三价锑浓度为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 8 株菌的氧化性在 35.8% 以上, 其中氧化效率最高的菌 *Cupriavidus* sp. NL4 在 21 天内可氧化掉 98.7% 的锑. 此外, 在 Li 等^[13] 分离得到的锑氧化菌中, *Comamonas* spp. S44 和 JL40, 能在 3~5 天后氧化 $50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sb(III).

由此可知, 相比于已有的研究分离的锑氧化菌, 本研究中所分离出来的几种锑氧化菌均可在 10 d 内达到 60% 甚至 95% 的氧化能力. 此外本研究分离菌所用土壤, 除了锑浓度较高之外, Pb、Zn、Cu 的含量也严重超标 (表 1), 说明这些菌株在复合重金属

污染土壤中的耐受性较强,其应用范围更加广泛.

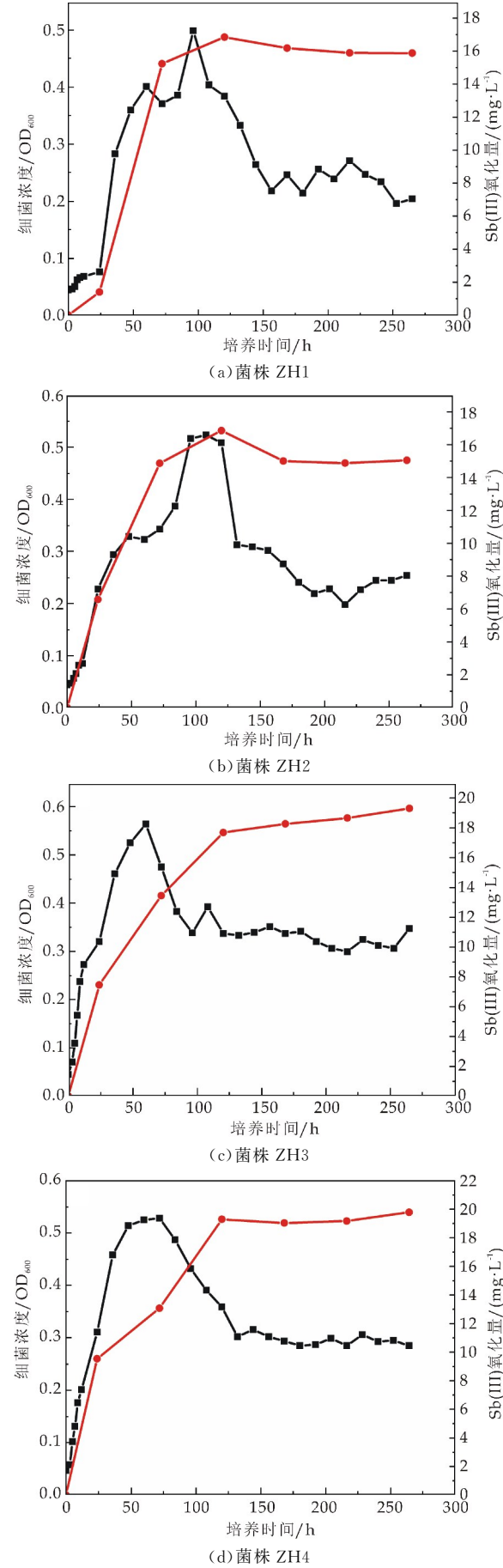


图 4 不同锑氧化菌氧化曲线和生长曲线
(图中红线代表三价锑氧化曲线;黑线代表生长曲线)

5 株菌生长曲线结果显示,不同菌株达到对数生长期所用的时间不同. ZH1、ZH2 生长到 96 h 左右 OD₆₀₀ 分别达到 0.5 mg/L,0.54 mg/L. ZH3、ZH4 在 72 h 左右 OD₆₀₀ 分别达到 0.58 mg/L,0.53 mg/L. ZH6 在 36 h 左右 OD₆₀₀ 达到 0.54 mg/L. 在实际的锑氧化菌运用中,应明确不同锑氧化菌生长周期,使得其在生长对数期发挥最大的氧化效率.

2.4 锑氧化菌最佳生长条件测定

选择氧化性最强的 ZH4 进行最佳生长条件的测定,采用正交试验考察温度、pH、锑浓度以及盐度对 ZH4 生长的影响. 正交试验结果如表 2 所示. 由极差分析,可以得出主要因子为盐度以及温度,次要因子为锑浓度和 pH; 最佳水平组合为 A₃B₂C₂D₁,即 ZH4 在温度为 28 ℃,pH 为 5.2,锑浓度为 50 μmol · L⁻¹,盐度为 1% 条件下生长,其 OD₆₀₀ 达到最高,说明该条件适合该菌株的生长,通过 Design-Expert 8.06 Trial 对因子数据进行进一步分析,得到该菌株菌体个数和生长条件的函数公式如下:

$$OD_{600} = 0.118\ 91 - 0.136\ 19 * A + 0.074\ 801 * B + 6.112\ 91 \times 10^{-4} * C + 0.143\ 9 * D \tag{1}$$

式(1)中:A 代表温度,B 代表 pH,C 代表锑浓度,D 代表盐度.

该条件适合该菌株的生长,但其他条件下的氧化效率,还有待进一步的实验研究. 刘成佐等^[26]发现,从锑矿区受污染的土壤中筛选的菌株对碱性环境最为敏感,适宜生长的 pH 在 6.5 左右. 其次是温度,适宜温度为 25 ℃ 左右. 适宜的培养基锑质量

浓度为 $300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 锑质量浓度过高会对菌株有一定抑制作用; 聂孝红等^[27]的研究中 4 株细菌的生长对 pH 和渗透压变化的响应也存在差异, 不同的菌株对 pH 和渗透压条件要求不同。

表 2 正交试验表 $L_{16}(4^5)$

实验号	A	B	C	D		OD ₆₀₀
	1	2	3	4	5	
1	1	1	1	1	1	0.067
2	1	2	2	2	2	0.167
3	1	3	3	3	3	0.026
4	1	4	4	4	4	0.037
5	2	1	2	3	4	0.021
6	2	2	1	4	3	0.028
7	2	3	4	1	2	0.082
8	2	4	3	2	1	0.012
9	3	1	3	4	2	0.026
10	3	2	4	3	1	0.037
11	3	3	1	2	4	0.493
12	3	4	2	1	3	0.483
13	4	1	4	2	3	0.031
14	4	2	3	1	4	0.42
15	4	3	2	4	1	0.03
16	4	4	1	3	2	0.061
T1	0.074	0.036	0.162	0.263	0.036	
T2	0.036	0.163	0.175	0.176	0.084	
T3	0.26	0.158	0.121	0.036	0.142	
T4	0.136	0.148	0.047	0.03	0.243	
极差	0.224	0.127	0.128	0.233	0.207	
因子主次				DACB		
最佳水平				$A_3B_2C_2D_1$		

3 结论

本研究从锑矿区土壤中分离筛选出 8 株耐锑菌, 其中有 5 株菌均表现出了较强的氧化能力, 分离的锑氧化菌主要属于假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 和不动杆菌属 (*Acinetobacter*), 不同的锑氧化菌其形态存在差异。其中 ZH4 的氧化性最强, ZH3、ZH4、ZH6 的氧化效率较高, 且不同的菌株表现出不同的生长特性, 且在常规的自然条件下便能很好的繁殖, 为微生物修复锑污染提供了良好的菌种资源, 可以作为较好的试验材料应用于生物修复 Sb 污染土壤的研究。

参考文献

[1] Nguyen V K, Lee J U. Antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony-contaminated sediment-A phylogenetic study[J]. Geomicrobiology Journal, 2015, 32(1): 50-58.

[2] US Environmental Protection Agency. Water related fate of the 129 priority pollutants[M]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 1979.

[3] 李明顺, 李洁, 王革娇. 微生物对锑的代谢机制研究进展

[J]. 华中农业大学学报, 2013, 32(5): 15-19.

[4] 李志萍, 杨晶晶, 孙程奇, 等. 水中锑污染处理方法的研究进展[J]. 工业水处理, 2018, 38(6): 12-16.

[5] 尹鑫, 周广柱, 王翠珍, 等. 含锑废水处理技术研究进展[J]. 山东化工, 2014, 43(11): 53-56.

[6] Westerhoff P, Prapaipong P, Shock E, et al. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water[J]. Water Research, 2008, 42(3): 551-556.

[7] Maher W A. Antimony in the environment-the new global puzzle[J]. Environmental Chemistry, 2009, 6(2): 93-94.

[8] 袁爱萍, 唐艳霞, 黄玉龙, 等. 氢化物-原子荧光法测定锑精矿中痕量砷、汞的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8): 1553-1556.

[9] 蓝唯源, 宋书巧, 吴浩东, 等. 土壤三价锑污染对甜芥菜生长及品质的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(2): 20-23.

[10] 何孟堂, 季海冰, 赵承易, 等. 锑矿区土壤和植物中重金属污染初探[J]. 北京师范大学学报, 2002, 38(3): 417-420.

[11] Shi Z J, Cao Z, Qin D, et al. Correlation models between environmental factors and bacterial resistance to antimony and copper[J]. Plos One, 2013, 10(8): 78 533.

[12] Lialikova N N. Stibiobacter senarmontii: A new microorganism oxidizing antimony[J]. Mikrobiologiya, 1974, 43(6): 941-948.

[13] Li J, Wang Q, Zhang S, et al. Phylogenetic and genome analyses of antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 76(76): 76-80.

[14] Hamamura N, Fukushima K, Itai T. Identification of antimony-and arsenic-oxidizing bacteria associated with antimony mine tailing[J]. Microbes and Environments, 2013, 28(2): 257-263.

[15] Ahmad M, Sang S L, Lee S E, et al. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils[J]. Soils & Sediments, 2017, 17: 1-14.

[16] 赖晨煊. 成都市周边蔬菜土壤中锑的形态分布及其影响因素研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010.

[17] Guo J, Zhou R, Ren X, et al. Effects of salicylic acid epibrassinolide and calcium on stress alleviation and Cd accumulation in tomato plants[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 157: 491-496.

[18] Weeger W, Didier Lièvremont, Perret M, et al. Oxidation of arsenite to arsenate by a bacterium isolated from an aquatic environment[J]. Biometals, 1999, 12(2): 141-149.

[19] 谢家仪, 董光军, 刘振英. 扫描电镜的微生物样品制备方法[J]. 电子显微学报, 2005, 24(4): 440.

[20] 岑荣光, 李博, 韦绍英, 等. 慢性锑中毒与肝纤维化相关性研究[J]. 标记免疫分析与临床, 2007, 14(2): 106-107.

[21] Yamamura S, Amachi S. Microbiology of inorganic arsenic: From metabolism to bioremediation[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2014, 118(1): 1-9.

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0046-07

冷藏鲜切猕猴桃片微生物污染的近红外检测

闫思雨, 寇婕妤, 张 茜, 张 敏, 周媛媛,
王若晨, 孙宏民, 王虎玄*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:微生物污染水平是衡量鲜切猕猴桃片冷藏过程中品质优劣的关键指标之一.本研究首先根据《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》GB 4789.2-2016 分析了 4 ℃ 冷藏过程中鲜切猕猴桃片菌落总数的变化规律;然后通过傅里叶变换近红外光谱仪对 4 ℃ 冷藏过程中鲜切猕猴桃片进行光谱扫描;最后采用偏最小二乘回归(PLSR)方法建立 4 ℃ 冷藏过程中鲜切猕猴桃片微生物污染水平快速检测的近红外模型.在模型建立过程中,具体分析近红外光谱最优预处理、特征波段优选等问题,最终实现对鲜切猕猴桃片 4 ℃ 冷藏过程中微生物污染水平进行可靠的实时动态监控.研究表明:4 ℃ 冷藏 6 天后鲜切猕猴桃片菌落总数值达到 $5.46 \pm 0.03 \lg(\text{CFU/g})$,开始腐败变质;近红外光谱波数范围在 $9\,403.2 \sim 4\,246.5 \text{ cm}^{-1}$ 内,应用 PLSR 结合减去一条直线预处理方法得到的快速检测模型预测效果最佳, $R_p^2 = 95.81$, $\text{RMSEP} = 0.389$, $\text{RPD} = 4.7$.

关键词:鲜切猕猴桃片;近红外光谱;冷藏;微生物污染水平;偏最小二乘回归
中图分类号:TS255; S182 **文献标志码:** A

Near infrared detection of microbial contamination in refrigeration fresh Kiwi slices

YAN Si-yu, KOU Jie-yu, ZHANG Xi, ZHANG Min, ZHOU Yuan-yuan,
WANG Ruo-chen, SUN Hong-min, WANG Hu-xuan*

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

Abstract: Microbial contamination level is one of the key indexes to measure the quality of fresh Kiwi slices in refrigeration process. In this study, according to the “food safety national standard food microbiological test colony total number of colonies” GB 4789.2-2016 analysis of 4 ℃ refrigeration process of the total number of fresh Kiwi slices changes the law; then the Fourier transform near infrared spectrometer was followed by a spectral scan of the fresh Kiwi slices in the refrigeration process of 4 ℃. Finally, the near infrared model for rapid detection of microbial contamination level of fresh Kiwi slices in 4 ℃ refrigeration process was established by partial least-squares regression (PLSR) method. In the process of model establishment, the problems of optimal pretreatment and feature band optimization of near-in-

* 收稿日期:2019-05-22
基金项目:国家自然科学基金项目(31801506); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2018JQ3016); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-39); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(113).
作者简介:闫思雨(1996—),女,内蒙古鄂尔多斯人,本科生,研究方向:食品科学与工程
通讯作者:王虎玄(1986—),男,陕西韩城人,讲师,博士,研究方向:食品腐败微生物检测与控制, wanghuxuan@sust.edu.cn

frared spectra are analyzed, and the microbial pollution level in the refrigeration process of 4 °C in fresh Kiwi slices is finally realized by reliable real-time dynamic monitoring. The results showed that the total value of fresh Kiwi slices reached $5.46 \pm 0.03 \lg(\text{CFU/g})$ after 6 days of 4 °C refrigeration, and the wavenumber range of near-infrared spectra was in $9\,403.2 \sim 4\,246.5 \text{ cm}^{-1}$. The rapid detection model obtained by using PLSR combination minus a linear preprocessing method has the best prediction effect, $R_p^2 = 95.81$, $\text{RMSE}_p = 0.389$, $\text{RPD} = 4.7$.

Key words: fresh Kiwi slices; near infrared spectral; refrigeration; microorganism contamination level; partial least squares regression

0 引言

猕猴桃(奇异果)营养丰富,口感酸甜,具有降火通便、降低胆固醇、增强免疫系统等保健功效,是消费者喜爱的滋补水果之一^[1]. 陕西省猕猴桃种植面积和产量居全国第一,以秦岭北麓(周至县、眉县以及武功县为主)为主产区,猕猴桃资源极其丰富^[2]. 随着人们对高质量生活的追求和对服务水平的提高,鲜切果片市场不断壮大,“水果捞”、“水果沙拉”、“鲜果茶”等逐渐流行,发展势头迅猛. 鲜切果片是以鲜果为原材料,经过清洗、去皮、切分、修整、包装、冷藏等加工过程制成的可供即食的水果加工品^[3]. 由于猕猴桃的营养、保健价值,鲜切猕猴桃片备受消费者青睐.

然而,由于去皮、切分等工序造成果片裸露和汁液外渗,汁液中丰富的营养物质为微生物繁殖创造了有利条件,同时切片工序也增加了微生物对猕猴桃片的污染机率,微生物污染难以避免. 猕猴桃片冷藏过程中,果实内部组织损伤不断加重,造成切片表面逐渐变成深褐色,汁液大量流失,微生物尤其是嗜冷菌大量繁殖引起腐烂变质. 此外,猕猴桃是典型的呼吸跃变型水果^[4],呼吸活性随着成熟度的升高不断增强^[5],导致冷藏过程中鲜切猕猴桃片腐败变质速度不断加快. 这些不良因素对猕猴桃片质量和国内外贸易造成负面影响,也对猕猴桃深加工产业的可持续发展形成阻碍^[6]. 因此,对鲜切猕猴桃片冷藏过程中微生物污染水平进行快速检测具有重要的应用价值.

果蔬微生物污染传统检测方法主要基于微生物分离纯化后的形态观察、生理生化和分子鉴定,费时费力,所需样品量较大且对样品具有破坏性,同时由于操作因素和环境差异的影响导致检测结果误差较大^[7]. 高效液相色谱、气相色谱质联用和酶联免疫法等微生物污染检测方法已经被广泛应用^[8-10]. 但从检测时间、检测成本以及仪器操作要求方面考虑,上述方法并不适用于大量样品的快速检测. 光谱技术具有简便快速、无破坏性、绿色无污

染、智能操作、灵敏度高、误差较小等优点^[11],近年来被证明是一种有效的微生物污染识别方法,在果蔬品质快速检测方面发展迅速^[12]. 近红外光谱可对果片中含氢基团产生特征吸收,吸收光谱含有与果片微生物污染相关的内在信息^[13]. 因此,可通过近红外光谱技术结合化学计量学方法建立冷藏条件下猕猴桃片微生物污染快速检测模型,实现冷藏条件下猕猴桃片品质的快速识别. 目前针对鲜果及果汁(苹果^[14]、橘子^[15]、橙子^[16]等)品质指标的近红外光谱快速检测报道较为常见,但对鲜切猕猴桃片冷藏过程中微生物污染水平快速检测仍缺乏系统研究.

本研究以陕西省周至县(猕猴桃产量第一大县)主栽品种(秦美猕猴桃)为原料,经过无菌切片处理后置于4 °C冷藏,采用稀释平板法对冷藏过程中猕猴桃片微生物总数进行测定,通过傅里叶变换近红外光谱技术对冷藏过程中猕猴桃片进行光谱扫描,并基于偏最小二乘回归(PLSR)对冷藏过程中猕猴桃片微生物污染水平建立定量检测模型,以期实现冷藏条件下鲜切猕猴桃片微生物污染的无损、快速识别,为鲜切猕猴桃片冷藏过程中品质变化的实时动态监控提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 试验原材料与仪器

1.1.1 试验原材料

(1)猕猴桃

陕西省西安市周至县“秦美”猕猴桃,采摘后带至实验室进行无菌切片处理,置于4 °C冷藏保存.

(2)主要试剂

氯化钠、胰蛋白胨、酵母浸膏、葡萄糖、琼脂等(西安科昊生物工程有限责任公司).

(3)培养基^[17]

平板计数琼脂培养基:琼脂 15.00 g,胰蛋白胨 5.00 g,葡萄糖 1.00 g,酵母浸膏 2.50 g,蒸馏水 1 000 mL;

营养培养液:氯化钠 5.00 g,牛肉膏 3.00 g,蛋白胨 10.00 g,蒸馏水 1 000 mL;

生理盐水:氯化钠 8.50 g,蒸馏水 1 000 mL.

1.1.2 主要仪器

VECTOR22/N 型傅里叶近红外光谱仪(德国布鲁克公司);JM-B20001 型电子天平(余姚市铭称重校验设备有限公司);HPX-9162MBE 型油电两用恒温培养箱(常州润华电器有限公司);DXS-280B 型手提式压力蒸汽灭菌器(杭州俊升科学器材有限公司);JH-2S 型超净工作台(西安太康生物科技有限公司)等.

1.2 试验方法

1.2.1 鲜切猕猴桃样品制备

将新鲜猕猴桃用无菌水洗净,滤纸沥干,在超净工作台中进行去皮.无菌水对去皮果实冲洗 2~3 次,滤纸沥干.在超净工作台用无菌小刀将猕猴桃切成约 5 mm 薄片(约 10 g/片),装入无菌自封袋中(24 片/包×10 包=240 片),置于 4 ℃冷藏 12 天.每 3 天取 2 包进行近红外光谱扫描和菌落总数测定,共进行 5 次实验(第 0、3、6、9、12 天取样).

1.2.2 菌落总数测定

菌落总数是判断微生物污染水平的关键依据,因此,可通过测定鲜切猕猴桃片 4 ℃冷藏过程中微生物总数的变化来衡量冷藏过程中的微生物污染水平^[18].从两个自封袋中各取 10 g 样品分别置于盛有 90 mL 无菌生理盐水的烧杯中,摇动烧杯 3~5 分钟,制成 1:10 样品均液,上述操作在超净工作台中进行.通过预实验得到微生物总数检测的样品稀释倍数分别为 10^2 和 10^3 (0d)、 10^3 和 10^4 (3d)、 10^5 和 10^6 (6d)、 10^6 和 10^7 (9d)、 10^7 和 10^8 (12d),取 500 μ L 稀释液于平皿内,摇匀,然后向平皿倾注琼脂培养基,待培养基凝固后将所有培养皿置于 37 ℃下培养 48 h 后取出计数.每个稀释梯度样品作 3 次平行,测定结果以 lg(CFU/g)表示.样品匀液稀释方法、测定步骤及计数方法均参照《食品卫生微生物学检验 菌落总数测定》(GB 4789.2-2016)进行^[19].

1.2.3 近红外光谱采集

从两个无菌袋中各取 12 片猕猴桃直接进行近红外光谱扫描.采集近红外光谱的仪器参数如下:固定光纤探头;波数范围 12 000~4 000 cm^{-1} ;分辨率 8 cm^{-1} ;扫描次数 64 次^[20].对每个猕猴桃片样品前、中、后位置分别进行扫描,对不同扫描位置的近红外光谱进行平均后得到每个样本的代表性近红外光谱图^[21].

1.2.4 微生物污染水平定量检测模型建立及优化

为了利用近红外光谱检测信号对鲜切猕猴桃片 4 ℃冷藏过程中微生物污染水平进行预测,采用 PLSR 方法将菌落总数对数值 lg(CFU/g) 与光谱检测信号值进行拟合.采用光谱分析软件 OPUS 7.0(德国布鲁克公司),从中启动定量分析 2 软件包,按窗口指示添加样品组分为菌落总数,并添加近红外光谱数据及稀释平板法测定的菌落总数真实值,并将所有光谱随机分为校正集和检验集^[22](校正集:检验集=90:30,各取样时间点 24 个重复样品中随机选取 18 个样品作为校正集(18×5)进行模型建立,剩余 6 个样品作为预测集(6×5)进行模型性能预测.为了提高所建模型的准确性与精度,通过留一交互验证法(LOOCV)对校正集进行建模.利用软件包的自动优化功能,对原始光谱分别进行了减去一条直线、矢量归一化、求导等 11 种预处理后得到优化光谱信息.选择最佳波段范围、最佳光谱预处理方式和最佳主成分维数,并剔除异常光谱数据^[23],将这些优化值作为检验参数并不断调试,最后选择最优参数建立基于近红外光谱的 4 ℃冷藏条件下鲜切猕猴桃片微生物污染水平快速检测模型.

1.2.5 检测模型预测性能评价

所建 PLSR 模型预测性能通过交互验证相关系数(R_{cv}^2)、校正均方根误差($RMSE_{cv}$)、检验集检验相关系数(R_p^2)、检验均方根误差($RMSE_p$)、预测残差平方和(PRESS)以及预测相对分析误差(RPD)进行评价. R_{cv}^2 越高、 $RMSE_{cv}$ 越小,则近红外光谱校正模型预测值越接近于实测值,模型预测准确性越高; R_p^2 越高、 $RMSE_p$ 越小、残差分布越均匀、PRESS 越小,RPD 大于 3.0 时,预测效果越好^[21,22].

各评价指标的计算公式:

$$R^2 = \left[1 - \frac{\sum (Y_i - D_i)^2}{\sum (Y_i - Y_m)^2} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$RMSE_{cv} = \left[\frac{1}{(n - R - 1) \sum (Y_i - D_i)^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$RMSE_p = \frac{1}{n \sum (Y_i - D_i)^2} \quad (3)$$

$$PRESS = \sum (X_i - Y_i)^2 \quad (4)$$

$$RPD = \frac{SD}{RMSE_p} \quad (5)$$

式(1)~(5)中: D_i 为第 i 个样品的交叉验证测定值; Y_i 为第 i 个样品的真值; Y_m 为所有样品真值的平均值; X_i 为第 i 个样品的光谱预测值; SD 为检验集标准差; n 为的样品总数, R 为维数.

2 结果与讨论

2.1 鲜切猕猴桃片冷藏过程中菌落总数测定结果与分析

图 1 为鲜切猕猴桃片 4 ℃ 冷藏过程中菌落总数随冷藏时间延长的变化情况,可看出冷藏 12 天后猕猴桃片中菌落总数从 $2.969 \pm 0.016 \lg(\text{CFU/g})$ 增加至 $7.357 \pm 0.214 \lg(\text{CFU/g})$. 方差分析结果显示不同冷藏时间下鲜切猕猴桃片菌落总数差异显著 ($P < 0.05$),表明冷藏时间对鲜切猕猴桃片菌落总数有显著影响. 多重比较结果进一步表明各冷藏天数间鲜切猕猴桃片菌落总数差异显著 ($P < 0.05$). 鲜切猕猴桃片在 4 ℃ 冷藏 12 天的过程中菌落总数随着冷藏时间持续呈现快速上升趋势,这可能是因为猕猴桃切片过程中污染的嗜温菌被低温抑制,而污染的嗜冷菌如李斯特菌、假单胞菌及耶氏菌等在 4 ℃ 下仍能存活且在较短时间内调整新陈代谢途径以适应低温环境,并利用猕猴桃片营养成分快速繁殖,使菌落总数呈快速上升趋势^[24]. 0~3 天菌落总数增速较 3~9 天增速缓慢可能因为此时间阶段处在嗜冷菌的适应期. 随着冷藏时间延长,鲜切猕猴桃片中嗜冷菌快速繁殖并分泌蛋白酶、脂肪酶等分解酶,通过酶解作用导致猕猴桃片组织腐烂程度加重,汁液流失增多,逐渐失去光泽^[25]. 有研究指出新鲜果蔬菌落数应不超过 $5.0 \lg(\text{CFU/g})$ ^[26],故在本研究

中,4 ℃ 冷藏 6 天后鲜切猕猴桃片开始腐败变质,失去食用价值.

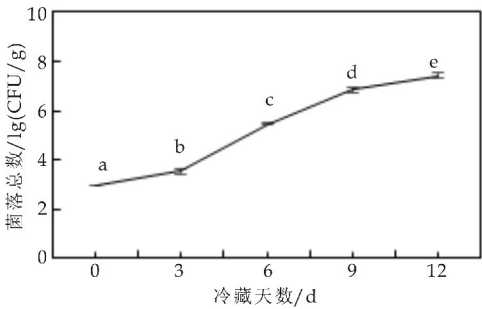


图 1 鲜切猕猴桃片冷藏过程中菌落总数真值分布

2.2 近红外原始吸收图谱分析

图 2 为 4 ℃ 冷藏条件下鲜切猕猴桃片样品全波数范围 ($4\,000 \sim 12\,000 \text{ cm}^{-1}$) 内的近红外原始吸收光谱图. 可以看出,鲜切猕猴桃片在各检测时间的光谱峰形大致相同,整体趋势类似,可能是因为所制备的鲜切猕猴桃片均为同品种、同批次. 在扫描波数范围 $4\,000 \sim 12\,000 \text{ cm}^{-1}$ 内包含非常丰富光谱吸收信息,在 $10\,220 \text{ cm}^{-1}$ 、 $9\,340 \text{ cm}^{-1}$ 、 $8\,375 \text{ cm}^{-1}$ 、 $7\,900 \text{ cm}^{-1}$ 、 $6\,945 \text{ cm}^{-1}$ 、 $5\,940 \text{ cm}^{-1}$ 、 $5\,160 \text{ cm}^{-1}$ 等处可观察到明显的波谷或波峰形成. 随着光谱曲线的增多,不同冷藏时间鲜切猕猴桃片的近红外光谱重合交叉比较严重,较难直接从光谱曲线中区分不同冷藏时间的猕猴桃片.

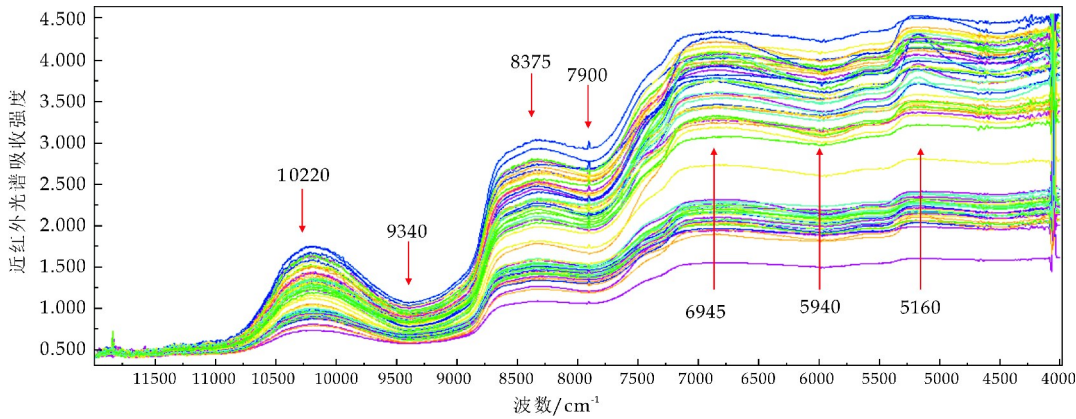


图 2 猕猴桃片冷藏过程中的原始吸收光谱

图 3 和 4 分别为鲜切猕猴桃片冷藏 0 天和 12 天的原始吸收光谱图. 除冷藏时间不同,其他环境条件均相同,可以看到在 $5\,500 \sim 5\,000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $7\,000 \sim 6\,500 \text{ cm}^{-1}$ 、 $8\,000 \sim 7\,500 \text{ cm}^{-1}$ 处两光谱图存在明显差异. 这可能是由于猕猴桃片冷藏过程中,微生物生长繁殖,生化酶解,果片呼吸代谢等活动致使果片品质尤其是总酸含量、pH 值、总糖含

量、Vc 含量、可溶性固形物含量、硬度等理化品质产生明显变化,导致不同贮藏时间猕猴桃片在波峰或波谷处的吸收强度不同,初步推断基于近红外光谱技术可对不同冷藏时间的鲜切猕猴桃片进行区分,建立冷藏过程中鲜切猕猴桃片微生物污染水平的近红外模型是可行的.

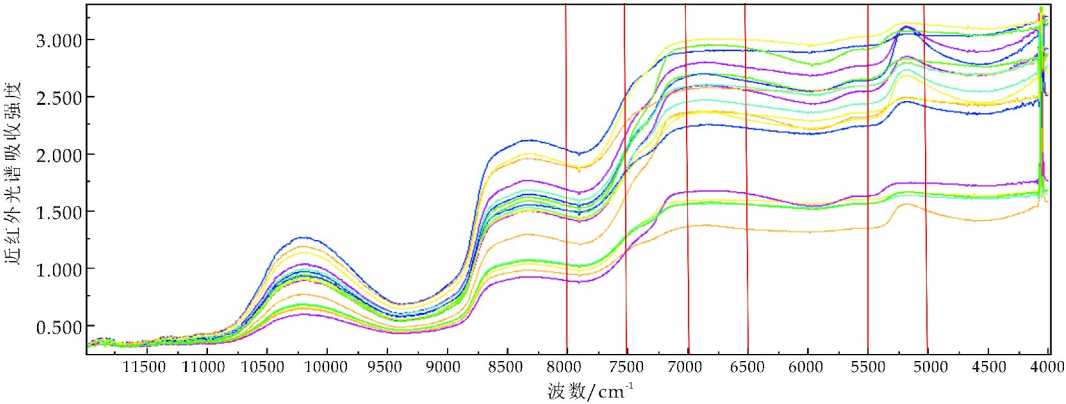


图 3 猕猴桃片冷藏 0 天的原始吸收光谱

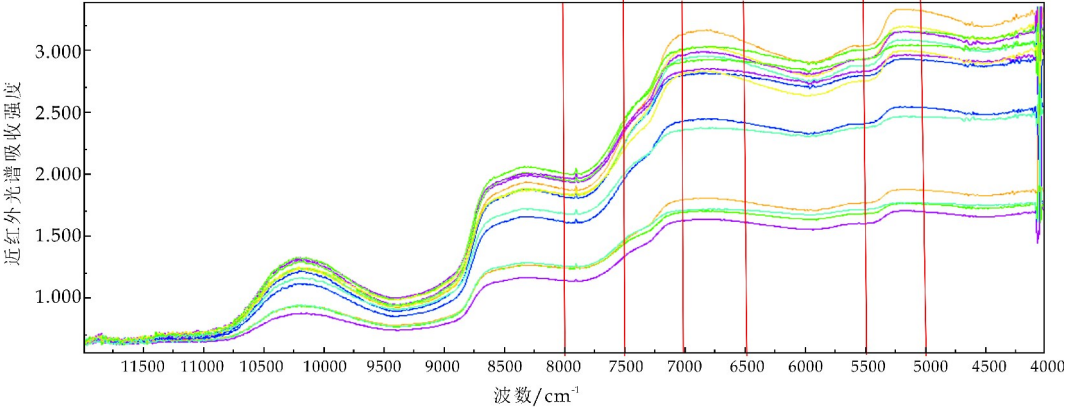


图 4 猕猴桃片冷藏 12 天的原始吸收光谱

2.3 鲜切猕猴桃片冷藏过程中微生物污染水平近红外模型建立

2.3.1 光谱预处理和光谱区间选择

采用 PLSR 方法建模,利用 OPUS 7.0 软件探究不同光谱预处理方法对 PLSR 模型性能的影响,从而找到最优预处理方法以及对应最佳建模光谱区间。不同光谱预处理的冷藏条件下鲜切猕猴桃片

菌落总数的 PLSR 建模结果如表 1 所示,图 5 为最佳预处理(减去一条直线)优选波段光谱图。一般来说,较优的模型有较高的 R^2 、较低的 $RMSE_{CV}$ 和 $RMSE_P$ 、 $RMSE_{CV}$ 与 $RMSE_P$ 比值越接近 1 越好。可以看出采用“减去一条直线”的预处理方法得到的 $RMSE_{CV}$ 值最小,误差最小,即通过减去一条直线预处理在 $9\,403.2\sim4\,246.5\text{ cm}^{-1}$ 波段所建立的模型最佳。

表 1 不同预处理对菌落总数校正结果及优选波长范围

处理方法	菌落总数/ $\lg(\text{CFU/g})$				
	R_{CV}^2	$RMSE_{CV}$	维数	波数范围/ cm^{-1}	
无光谱预处理	91.35	0.508	7	9 403.2~7 497.9	6 101.7~4 246.5
减去一条直线	91.35	0.504	6	9 403.2~4 246.5	
消除常数偏移量	91.27	0.508	7	9 403.2~4 246.5	
多元散射校正	88.07	0.583	4	9 403.2~7 497.9	6 101.7~5 449.8
最小-最大归一化	87.33	0.609	5	9 403.2~5 449.8	
矢量归一化	86.33	0.635	4	9 403.2~7 497.9	
一阶导数	87.56	0.6	6	8 450.5~7 497.9	5 453.7~4 246.5
二阶导数	77.4	0.785	4	9 403.2~7 497.9	6 101.7~4 597.5
一阶导数+矢量归一化	85.45	0.64	6	9 403.2~7 497.9	5 453.7~4 597.5
一阶导数+减去一条直线	82.77	0.729	5	9 403.2~4 246.5	
一阶导数+MSC	81.45	0.724	6	9 403.2~4 597.5	

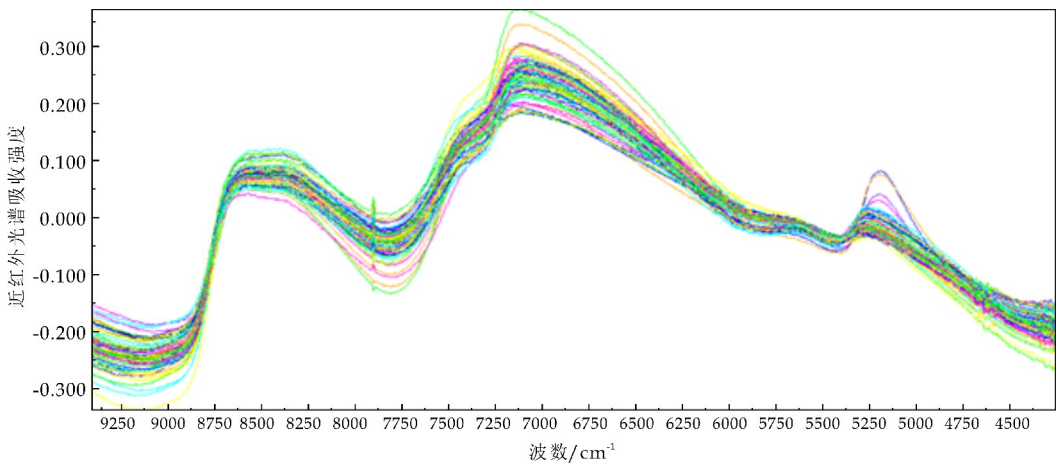


图 5 减去一条直线预处理优选范围光谱

2.3.2 校正集和检验集样品划分

表 2 为校正集和检验集样品随机划分结果. 可以看出,校正集和检验集猕猴桃片样品菌落总数真值分布范围广,代表性强,并且样品检验集菌落总数范围包含在校正集范围内,用该校正集所建立的 PLSR 模型可以适用于检验集进行外部检验,以便分析模型的预测性能.

表 2 样品集划分结果

	样品数	最小值	最大值	平均值	标准偏差
校正集	90	2.948	7.802	5.244	1.758
检验集	30	2.948	7.428	5.247	1.764

2.3.3 留一交互验证法建立 PLSR 校正模型

经过交互验证,去除 1 条异常数据后得到优化参数.通过所得优化参数再次进行“留一法”交互验证得到优化 PLSR 校正模型.模型性能评价指标值:RMSE_{CV} = 0.473, R_{CV}² = 92.86, RPD = 3.74. 图 6 为校正集中猕猴桃片菌落总数 PLSR 模型预测值和稀释平板法测定真实值拟合图.可以看出,菌落总数模型预测值与真实值拟合性好,相关性高,模型预测可靠性强.

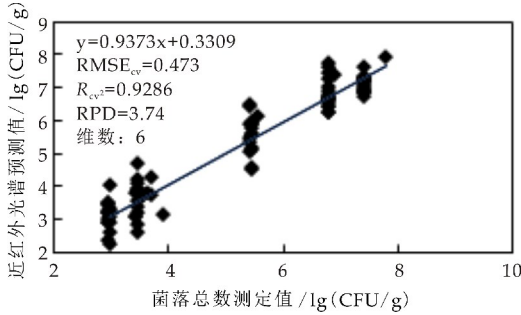


图 6 菌落总数交叉检验预测值与真值散点图

2.3.4 检验集检验 PLSR 模型

模型预测性能不能仅取决于校正过程的内部交互验证,还得通过未参与建模的未知(外部)样品进行验证.为了更好的评价 PLSR 校正模型的预测

性能,利用已建立的近红外校正模型对检验集未知样品菌落总数进行预测分析.检验集检验校正模型调整模数并剔除 3 个校正集异常数据后使模型 RMSEE 进一步降低至 0.413, R_E² = 95.07, 模型预测更准确,结果如图 7 所示.

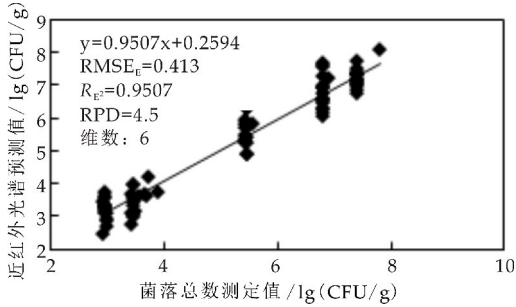


图 7 菌落总数校正模型拟合值与真值散点图

将调整优化后的模型继续进行检验集检验,发现 3 个检验集异常数据,剔除后得到最佳 PLSR 模型.检验结果显示:预测值与真值拟合较好, RMSEP = 0.389, 误差范围合理, R_p² = 95.81, 表明该模型预测效果极佳,结果如图 8 所示.

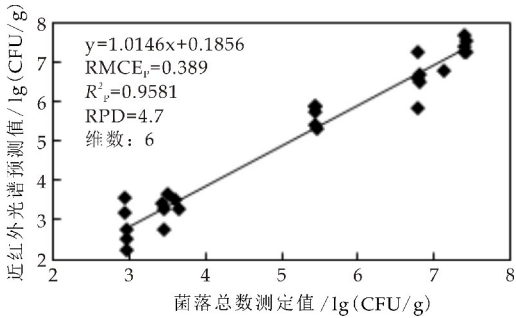


图 8 菌落总数检验集检验预测值与真值散点图

对检验集近红外光谱预测值进行残差分析如图 9 所示.光谱残差值均小于 0.15, PRESS 小于 0.2, 残差分布较为均匀,模型预测较稳定,可以得到很好的预测分析效果.综上分析可知,基于近红

外光谱技术所建立的鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程菌落总数 PLSR 模型预测准确、稳定,可用于鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中微生物污染水平变化的实时动态监控。

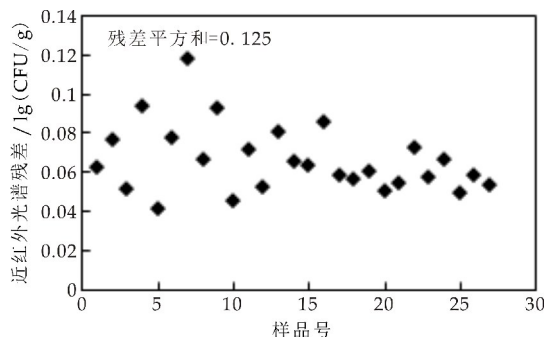


图 9 菌落总数近红外光谱残差分布

3 结论

本研究基于傅里叶变换近红外光谱技术与偏最小二乘回归建模方法的结合,对鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中微生物污染水平变化进行定量分析,同时建立鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中微生物污染水平变化近红外快速检测模型。建立模型的最佳预处理方法为减去一条直线,最佳波数范围为 $9\,403.2\sim 4\,246.5\text{ cm}^{-1}$ 。最佳模型验证结果显示: $R_p^2=95.81$,预测值与真值相关性高; $\text{RMSE}_p=0.389$,误差在可接受范围; $\text{RPD}=4.7(>3)$,验证模型可靠,可用该模型进行预测;残差分布均匀,检验集光谱残差平方和为 $0.125(<0.2)$,预测性能强。所得模型可对鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中微生物污染水平变化进行有效识别。该模型可用于鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中微生物污染水平变化无损、快速检测,实现对鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中品质变化进行可靠的实时动态监控,但由于模型对样品的品种、批次等高要求,在实际应用中仍需针对具体情况对模型进行不断的调试以达到检测目的。

参考文献

- [1] 李华丽,魏仲珊,邓 萍,等.猕猴桃的营养价值及其加工应用[J].湖南农业科学,2019,49(1):119-122.
- [2] 许牡丹,黄 萌,马可纯,等.基于数学统计分析的猕猴桃品质评价指标筛选[J].食品科技,2016,41(6):310-314.
- [3] 程丽林,吴 波,袁海君,等.鲜切果蔬贮藏保鲜技术研究进展[J].保鲜与加工,2019,19(1):147-152.
- [4] 李圆圆,罗安伟,苏 苗,等.CPPU 处理对秦美猕猴桃采后贮藏品质及呼吸生理的影响[J].食品工业,2018,39(7):198-203.

- [5] Fangxu Xu,Shiyang Liu,Yefei Liu,et al. Effectiveness of lysozyme coatings and 1-MCP treatments on storage and preservation of kiwi fruit[J]. Food Chemistry,2019,288: 201-207.
- [6] Xuetong Fan,Kimberly Sokorai,John Phillips. Development of antibrowning and antimicrobial formulations to minimize *Listeria monocytogenes* contamination and inhibit browning of fresh-cut “Granny Smith” apples[J]. Postharvest Biology and Technology,2018,143:43-49.
- [7] 庞 滂.近红外定性定量模型的建立与应用[D].西安:西北大学,2008.
- [8] 袁浩滨.变性高效液相色谱技术在快速检测食品微生物中的应用研究[J].食品安全导刊,2016(24):45.
- [9] 邢丽杰,王 远,向晓黎,等.石河子绿洲奶牛饲料的品质分析[J].草业科学,2015,32(10):1 702-1 706.
- [10] 李 璐.食品微生物快速检测技术研究[J].食品安全导刊,2018(11):76-77.
- [11] A. Giraudo,S. Grassi,F. Savorani,et al. Determination of the geographical origin of green coffee beans using NIR spectroscopy and multivariate data analysis [J]. Food Control,2018,99:137-145.
- [12] 傅霞萍,应义斌,刘燕德.近红外光谱技术在水果内部品质无损检测中的应用[J].农机化研究,2004,41(2):201-203.
- [13] 张 鹏,李江阔,陈绍慧.苹果质地的近红外光谱无损检测模型研究[J].食品工业科技,2015,36(4):79-83,88.
- [14] 李光辉.苹果近红外无损检测技术研究[D].西安:西北农林科技大学,2012.
- [15] Irina Torres,María Teresa Sánchez,María José de La Haba,et al. Local regression applied to a citrus multispecies library to assess chemical quality parameters using near infrared spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 217: 206-214.
- [16] Dolores Pérez Marín,Luis Calero,Tom Fearn,et al. A system using in situ NIRS sensors for the detection of product failing to meet quality standards and the prediction of optimal postharvest shelflife in the case of oranges kept in cold storage[J]. Postharvest Biology and Technology,2019,147:48-53.
- [17] 王虎玄,代春吉,孙宏民,等.鲜切猕猴桃片冷藏过程中优势腐败细菌的分离鉴定[J].陕西科技大学学报,2019,37(1):37-42.
- [18] 兰欣怡.我国生鲜乳微生物污染状况及其影响因素研究[D].兰州:甘肃农业大学,2018.
- [19] GB 4789.2-2016,食品安全国家标准 食品微生物学检验菌落总数测定[S].
- [20] 李光辉,任亚梅.近红外技术在果品品质无损检测中的研究进展[J].食品研究与开发,2012,33(10):207-211,240.
- [21] 陈 辰,鲁晓翔,张 鹏,等.红提葡萄 V_C 含量的可见/近红外检测模型[J].食品与机械,2015,31(5):70-74.

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0053-05

复合酶解对苹果出汁率的影响

杨 辉, 黄莎莎, 董腾达, 苏 文, 王丽红, 赵 敏, 王婷婷

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了寻找新途径进一步提高苹果的出汁率,以洛川红富士苹果为原料,采用复合酶解榨汁,以出汁率为指标,通过单因素试验和正交试验对酶解条件进行优化,研究了复合酶制剂添加量、酶解温度、酶解时间及其交互作用对苹果出汁率的影响.结果表明,复合酶解可以提升苹果出汁率,其适宜酶解条件为:果胶酶与纤维素酶比例 3 : 1、复合酶制剂添加量为 0.05%,温度为 55 ℃,时间为 120 min.该条件下苹果的出汁率可提升至 79.04%,相对于不酶解提高了 21.02%.

关键词:苹果; 纤维素酶; 果胶酶; 出汁率
中图分类号:TS255.44 **文献标志码:**A

Effect of compound enzymolysis on apple juice yield

YANG Hui, HUANG Sha-sha, DONG Teng-da, SU Wen,
WANG Li-hong, ZHAO Min, WANG Ting-ting

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

Abstract:In order to find a new way to further improve the juice yield of apples,taking Red Fuji apples from Luochuan as raw materials,using compound enzyme to extract juice,and the enzymatic conditions were optimized by single factor experiment and orthogonal test. The effect of enzymolysis conditions such as mix-enzyme amount,enzymatic hydrolysis temperature,enzymatic hydrolysis time and interactions of chosen factors on the juice yield of apple were studied. The results showed that compound enzymatic hydrolysis can increase the juice yield of apple. The suitable enzymatic hydrolysis conditions were the ratio of pectinase and cellulase of 3 : 1,complex enzyme dosage of 0.05%,enzymatic hydrolysis temperature at 55 ℃,and enzymatic hydrolysis time of 120 min. Under this condition,apple's juice yield can be increased to 79.04%,higher than non-enzymatic processing by 21.02%.

Key words:apple; cellulase; pectinase; juice yield

* 收稿日期:2019-05-24
基金项目:陕西省科技厅技术创新引导专项基金项目(2017CG-003)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程、生物工程

0 引言

苹果中含有碳水化合物、维生素、有机酸、膳食纤维及丰富的微量元素,具有降低胆固醇,维持酸碱平衡,促进肠胃蠕动等多种生理功能^[1]. 苹果在中国主要有五大产区,分别是黄土高原、渤海湾、黄河故道、西南高地及特色产区,是世界最大的苹果生产国^[2]. 随着市场需求增加,苹果深加工产业链日渐丰富与成熟,苹果汁、苹果酒、苹果醋等较受市场欢迎. 但传统的直接压榨法所得出汁率较低,这主要是因为水果细胞壁中含有纤维素、半纤维素和果胶质等多糖类物质^[3]. 采用酶解-压榨可以提升出汁率,因为酶解可破坏果实细胞壁的纤维素、半纤维素和果胶等物质,导致细胞壁降解,使细胞交联断裂,降低果浆黏度.

郑瑞婷等^[4]采用果胶酶酶解苹果后所得最高出汁率为 92.05%,较直接压榨法相比提升了 12.90%,但仅采用了单一的果胶酶酶解苹果. 刘莹等^[5]采用果胶酶、纤维素酶、半纤维素酶复合酶制剂生产苹果汁,出汁率为 86.76%,直接压榨所得出汁率为 78.70%,出汁率提升了 8.06%,研究虽然采用了三种酶制剂,但并没有考虑不同酶制剂以及其他因素间交互作用的影响,且与未酶解的出汁率相比较,酶解后出汁率提升的百分点较低.

本研究以洛川红富士苹果作为研究对象,根据苹果细胞壁的特性,采用果胶酶和纤维素酶做复合酶制剂,无需调节 pH,通过单因素试验和正交试验优化苹果的酶解工艺,旨在提高苹果出汁率,为苹果酒、苹果醋的开发提供试验参数.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

红富士苹果:洛川果园;果胶酶(酶活力 10 u/mg):法国 laffort 公司;纤维素酶 R-10(酶活力 10 u/mg):上海源叶公司.

1.2 仪器与设备

榨汁机,美的集团;PL203 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;SC-3610 低速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司.

1.3 工艺流程

新鲜苹果→挑选→清洗→打浆→酶解→过滤→离心(计算出汁率)

1.4 实验方法

1.4.1 酶解单因素实验

取适量的苹果加水榨汁,酶解后过筛、离心,以出汁率为指标,选择果胶酶添加量(0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%)、纤维素酶添加量(0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06%)、果胶酶和纤维素酶的添加比例(1:1、4:3、2:1、5:2、3:1、7:2、4:1,复合酶添加总量为 0.04%),复合酶添加量(0.03%、0.04%、0.05%、0.06%、0.07%)、复合酶解温度(35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃)和复合酶解时间(45 min、60 min、75 min、90 min、105 min、120 min、135 min)为单因素进行试验.

1.4.2 酶解正交试验

根据单因素试验结果,选取复合酶添加量、酶解时间和酶解温度做 $L_8(2^7)$ 正交试验. 酶解正交试验如表 1 所示.

表 1 酶解正交试验因素水平表

水平	因素					
	复合酶添加量(A)/%	温度(B)/℃	A×B	时间(C)/min	A×C	B×C
1	0.04	50	1	120	1	1
2	0.05	55	2	135	2	2

1.4.3 出汁率计算

出汁率的计算如式(1)所示.

$$\text{出法率}(\%) = \frac{\text{离心所得上清液} - \text{加水重量}}{\text{水果重量}} \times 100\% \tag{1}$$

1.5 数据处理与分析

每个试样做 3 次平行,取平均值,采用 spss22.0 软件对结果进行显著性方差分析.

2 结果与讨论

2.1 苹果酶解单因素实验

2.1.1 果胶酶添加量对苹果出汁率的影响

果胶酶添加量对苹果出汁率的影响如图 1 所示. 由图 1 可以看出,果胶酶添加量在 0~0.04% 范围内,随着果胶酶添加量的增加,苹果出汁率呈上升趋势,且当果胶酶添加量为 0.04% 时,苹果出汁率最大,为 68.93%,较对照品(未添加酶制剂)相比出汁率提升了 13.11%. 这是因为果胶存在于胞间层和细胞壁中,果胶酶可分解果胶,导致细胞间粘连度下降,破坏细胞组织,从而提升出汁率^[6];而添加量超过 0.04% 后,苹果出汁率不再上升,这是因为添加一定量的果胶酶后,底物基本与果胶酶反

应完全^[7]. 因此,确定最佳果胶酶添加量为 0.04%.

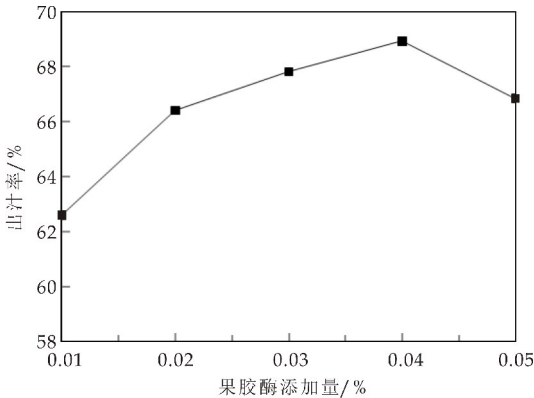


图 1 果胶酶添加量对苹果出汁率的影响

2.1.2 纤维素酶添加量对苹果出汁率的影响

纤维素酶添加量对苹果出汁率的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出,在添加纤维素酶后出汁率较未添加纤维素酶样品相比出汁率不增反降. 这是因为在果浆中,果胶通常与纤维素相互结合,一定量的纤维素酶可分解细胞壁中的纤维素,破坏细胞组织,使与果胶相互结合的纤维素被充分降解,果胶完全释放,导致果浆黏度提高,影响出汁率^[8-10].

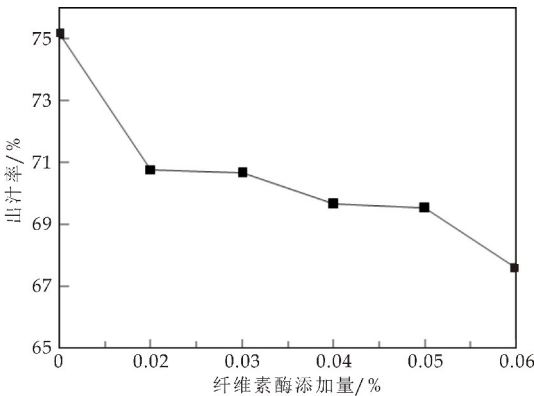


图 2 纤维素酶添加量对苹果出汁率的影响

2.1.3 果胶酶与纤维素酶的添加比例对苹果出汁率的影响

在复合酶制剂添加量为 0.04% 条件下,其对苹果出汁率的影响如图 3 所示. 由图 3 可知,出汁率呈逐步上升趋势,但在 3 : 1 后大幅下降. 这是因为在适当的比例下,果胶酶可与纤维素酶产生协同作用,果胶酶分解胞间层的果胶,降低胞间黏度,细胞彼此分开,使胞间溶液流出^[11];细胞的分开有利于纤维素酶作用于细胞壁中的纤维素,一方面可以破坏细胞结构,另一方面水解与果胶结合的纤维素,释放大分子果胶,使果胶酶充分水解各类果胶物质,提高出汁率^[12]. 但若其中一种酶添加量过大,会导致 2.1.1 和 2.1.2 所示出汁率不增返降现象. 因此,选择果胶

酶与纤维素酶添加量比例为 3 : 1,有最大出汁率为 71.4%,较对照品出汁率提升了 14.06%,优于单一酶解所得出汁率.

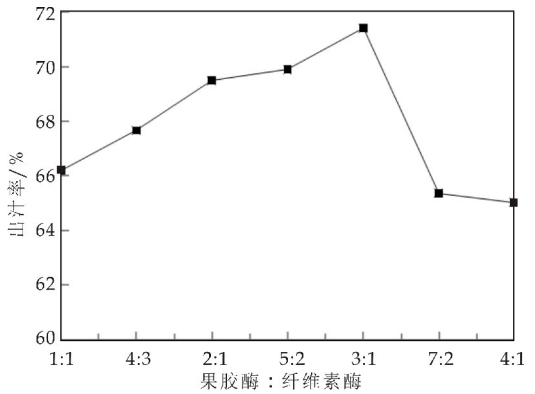


图 3 果胶酶与纤维素酶比例对苹果出汁率的影响

2.1.4 复合酶制剂添加量对苹果出汁率的影响

图 4 表示在果胶酶与纤维素酶添加量比例为 3 : 1 时,复合酶制剂添加量对苹果出汁率的影响. 由图 4 可知,复合酶制剂添加量为 0.05% 时,出汁率达到最大,为 73.16%,较对照品相比,出汁率提升了 15.4%. 而添加量达到 0.05% 后,出汁率不再有变化,可能是由于后期底物已反应完全. 因此选择 0.05% 为最佳复合酶制剂添加量.

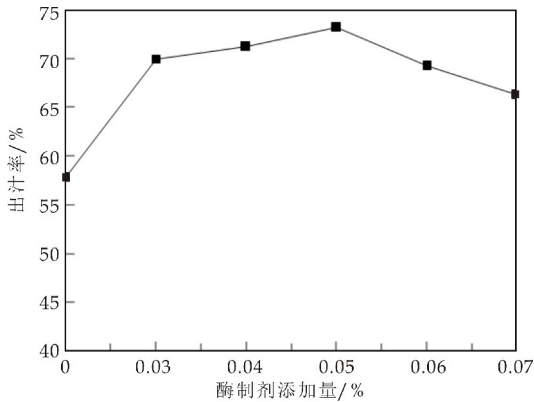


图 4 酶制剂添加量对苹果出汁率的影响

2.1.5 复合酶解温度对苹果出汁率的影响

酶解温度对苹果出汁率的影响如图 5 所示. 由图 5 可知,在果胶酶与纤维素酶添加量为 3 : 1,复合酶制剂添加量为 0.04% 的条件下,当酶解温度达到 55℃ 时,苹果汁的出汁率为 73.57%;而温度继续上升,出汁率下降. 这是因为低温时酶活力不足,而温度过高会导致酶钝化、失活. 当温度为 55℃ 时,在酶的最适温度范围内,出汁率最高,故 55℃ 为最佳酶解温度.

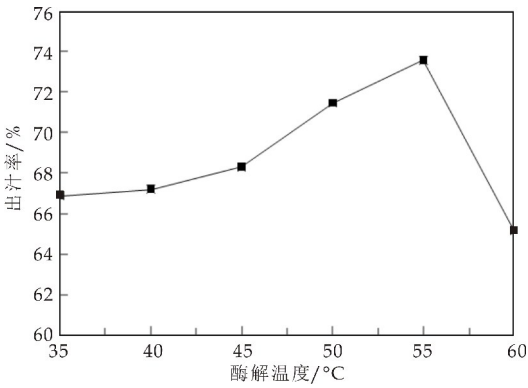


图 5 酶解温度对苹果出汁率的影响

2.1.6 复合酶解时间对苹果出汁率的影响

酶解时间是影响酶解是否充分的重要因素. 酶解时间对苹果出汁率的影响如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 当酶解时间为 120 min 时, 出汁率达到最大为 76.03%; 当酶解时间继续延长, 出汁率有所下降. 这是因为随着时间的增加, 酶与底物反应较完全^[6]; 但在达到最适时间后, 随着时间延长, 出汁率会下降, 一方面是因为水分蒸发, 另一方面可能是由某些营养成分损失造成^[13,14].

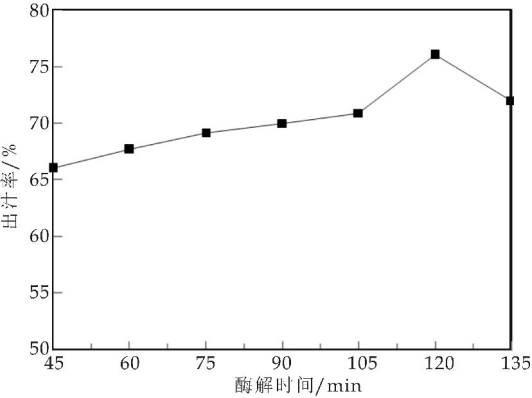


图 6 酶解时间对苹果出汁率的影响

2.2 酶解正交试验

根据单因素试验, 选定果胶酶与纤维素酶添加比例为 3 : 1, 选择复合酶制剂添加量(A)、酶解温度(B)、酶解时间(C)及各因素间的交互作用做七因素二水平正交试验, 以出汁率为指标, 确定酶解苹果的最佳工艺参数. 正交试验结果如表 2 所示, 方差分析如表 3 所示.

表 2 的正交试验结果及表 3 的方差分析显示, 复合酶添加量(A)对出汁率影响显著, 影响苹果出汁率的因素主次顺序为 $A > C > A \times C > B > A \times B > B \times C$. 果胶酶和纤维素酶复合酶解苹果的最优化组合为 $A_2B_2C_1$, 即在果胶酶与纤维素酶添加比例为 3 : 1 的条件下, 复合酶制剂添加量为 0.05%,

酶解温度为 55 °C, 酶解时间为 120 min. 此酶解条件下出汁率可达 79.04%, 较对照品出汁率提升了 21.02%, 出汁率提高的百分点高于卢燕燕等^[15]报道的 12.74%、吴定等^[16]报道的 13%、方亚叶等^[17]报道的 9.8%.

表 2 酶解正交试验结果

试验号	A	B	A×B	C	A×C	B×C	空列	出汁率/%
1	1	1	1	1	1	1	1	74.01
2	1	1	1	2	2	2	2	73.22
3	1	2	2	1	1	2	2	74.12
4	1	2	2	2	2	1	1	74.07
5	2	1	2	1	2	1	2	77.38
6	2	1	2	2	1	2	1	75.49
7	2	2	1	1	2	2	1	79.04
8	2	2	1	2	1	1	2	75.50
K ₁	295.42	300.1	301.77	304.55	299.12	300.96	302.61	
K ₂	307.41	302.73	301.06	298.28	303.71	301.87	300.22	
R	3.00	0.66	0.18	1.57	1.15	0.23	0.60	

表 3 酶解正交试验方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F	显著性
A	17.970	1	10.485	*
B	0.865	1	0.504	
A×B	0.063	1		
C	4.914	1	2.867	
A×C	2.634	1	1.537	
B×C	0.104	1		
误差 e	0.714	1		
误差 e [△]	0.881	3		

本研究得出汁率低于部分其他研究, 这是因为研究选用苹果未经酶解的出汁率范围为 55%~70%, 苹果含水量较低, 低于其他研究的 70%~80%. 另外, 苹果出汁率还与榨汁时间有关, 新鲜苹果出汁率高, 采收后的贮存时间对出汁率影响显著, 随着贮存时间的延长, 出汁率下降, 本研究是采收后贮存 4 个月左右的苹果, 但与非酶解工艺比较, 酶解后出汁率提升的百分点较高; 不同于其他酶解研究, 本研究在果浆自然 pH 下进行酶解, 无需调整 pH, 简化酶解工艺, 具有一定的参考价值.

3 结论

研究结果表明, 果胶酶与纤维素酶的添加比例为 3 : 1 时, 苹果的出汁率较好. 复合酶解苹果的最佳工艺参数为复合酶添加量 0.05%, 酶解温度 55 °C, 酶解时间 120 min. 在最佳条件下, 苹果的出汁率为 79.04%, 与直接压榨法所得对照品相比, 出汁率提升了 21.02%. 研究所提升的出汁率高于其他研究, 且无需调整果浆 pH 值, 可为苹果酒、苹果醋等苹果深加工产品的研究提供依据.

参考文献

[1] 孙倩倩,权美平. 苹果的食品加工研究[J]. 江苏调味副食品,2018(4):11-13.

[2] 张聪颖,杨 倩,霍学喜. 中国苹果生产区域变迁分析[J]. 经济地理,2018,38(8):141-151.

[3] 于乐谦,杨 力,马惠玲,等. 2 种预处理方法对"秦冠"苹果果实细胞壁物质降解和出汁率的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2012,40(11):159-164,171.

[4] 郑瑞婷,刘长海,马菽浩,等. 果胶酶制取苹果汁的优化工艺研究[J]. 广东农业科学,2010,37(5):110-111.

[5] 刘 莹,王 璋,许时婴. 复合酶制剂在混浊苹果汁加工中的应用[J]. 食品与发酵工业,2007,33(9):164-168.

[6] Wang B,Cheng F,Gao S,et al. Double enzymatic hydrolysis preparation of heme from goose blood and microencapsulation to promote its stability and absorption[J]. Food Chemistry,2017,217:699-704.

[7] 孙小华,马艳弘,崔 晋,等. 响应面法优化无花果果汁酶解提取工艺研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2018,46(12):58-64,73.

[8] 程雅芳,杨 洋,温富雄,等. 响应面分析法优化酶提取甜

茶多酚工艺[J]. 食品科学,2012,33(10):10-15.

[9] 裴海闰,曹学丽,徐春明. 响应面法优化纤维素酶提取苹果渣多酚类物质[J]. 北京农学院学报,2009,24(3):50-54.

[10] 李昌宝,李 丽,任二芳,等. 果胶酶和纤维素酶对芒果出汁率及品质的影响[J]. 食品工业科技,2015,36(13):217-219.

[11] 赵 能,罗安伟,姚 婕,等. 响应面试验优化胡萝卜浆复合酶解工艺[J]. 食品科学,2015,36(16):83-87.

[12] 王新惠,白 婷,梁 琴,等. 酶法提高草莓出汁率的研究[J]. 食品研究与开发,2015,36(20):1-4.

[13] Bora S J,Handique J,Sit N. Effect of ultrasound and enzymatic pre-treatment on yield and properties of banana juice[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2017,37:445-451.

[14] 马艳弘,田丽敏,孙小华,等. 无花果酶解制汁工艺优化及抗氧化活性[J]. 食品研究与开发,2019,40(1):111-117.

[15] 卢燕燕,王宝维,葛文华,等. 鹅源草酸青霉果胶酶提高苹果出汁率工艺[J]. 食品科学,2012,33(24):36-41.

[16] 吴 定,孙嘉文,黄卉卉,等. 固定化果胶酶提高苹果出汁率的研究[J]. 食品科学,2012,33(16):40-44.

[17] 方亚叶,付五兵,唐 鹏,等. 酶制剂在苹果液化过程中的应用研究[J]. 食品科技,2007,32(2):190-192.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 45 页)

[22] Wang P P,Sun G X,Jia Y,et al. A review on completing arsenic biogeochemical cycle; Microbial volatilization of arsines in environment[J]. Journal of Environmental Sciences,2014,26(2):371-381.

[23] Zhang S Y,Zhao F J,Sun G X,et al. Diversity and abundance of arsenic biotransformation genes in paddy soils from southern China[J]. Environmental Science & Technology,2015,49(7):4 138-4 146.

[24] Leuz A K,Johnson C A. Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2005,69(5):1 165-1 172.

[25] Wang Q,Zhang S Z. Phylogenetic and genome analyses of antimony-oxidizing bacteria isolated from antimony mined soil[J]. International Biodeterioration & Biodegradation,2013(76):76-80.

[26] 刘成佐,梁华正,罗明标. 耐锑微生物的筛选及其性状研究[J]. 湿法冶金,2012,31(4):213-215.

[27] 聂孝红,尹 昊,郭东鑫,等. 四株耐锑细菌的生物学特性及其对油菜在锑污染土壤中的促生作用[J]. 生态学杂志,2017,36(6):1 658-1 666.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0058-05

茯砖茶提取物对秀丽隐杆线虫 抗氧化及寿命的影响

曾 桥^{1,2}, 张昊亮¹, 夏 飞¹, 胡 歆³, 樊 成⁴,
段 洁⁴, 毛浓武¹, 米柱先¹

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 咸阳泾渭茯茶有限公司, 陕西 咸阳 712044; 4. 陕西省产品质量监督检验研究院, 陕西 西安 710048)

摘 要:以秀丽隐杆线虫(*Caenorhabditis elegans*, *C. elegans*)为模型,研究茯砖茶提取物抗氧化和延长寿命及可能的作用机制.分别饲喂线虫不同质量浓度(200、400、600、800、1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)茯砖茶提取物,研究提取物对线虫急性氧化应激、寿命、抗氧化酶活力以及抗氧化基因表达水平的影响.结果表明,浓度为 400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 茯砖茶提取物对 H_2O_2 损伤组线虫的保护作用最好,和空白组相比平均存活率提高了 23.12%.茯砖茶提取物延长了线虫寿命并提高线虫超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)活力,和空白组相比,饲喂浓度为 400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 茯砖茶提取物的线虫组平均寿命延长了 19.82%,SOD 和 CAT 酶活力分别提高了 23.31%和 38.29%.抗氧化基因表达水平测定结果表明,茯砖茶提取物能上调 *daf-16*、*ctl-1*、*sod-3*、*sir-2.1* mRNA 表达水平,下调 *age-1* mRNA 表达水平.

关键词:秀丽隐杆线虫;茯砖茶;寿命;抗氧化
中图分类号:TS272.5 **文献标志码:**A

Effects of Fu brick tea extract on the antioxidant and lifespan of *Caenorhabditis elegans*

ZENG Qiao^{1,2}, ZHANG Hao-liang¹, XIA Fei¹, HU Xin³, FAN Cheng⁴,
DUAN Jie⁴, MAO Nong-wu¹, MI Zhu-xian¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Xianyang Jingwei Fu Tea Co., Ltd., Xianyang 712044, China; 4. Shaanxi Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Xi'an 710048, China)

Abstract: In this paper, effects of Fu brick tea extract on the antioxidation and lifespan of *C. elegans* and its possible mechanism. Different concentrations (200, 400, 600, 800, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) of the extracts of Fu brick tea were fed on *C. elegans* to investigate the effects of acute

* 收稿日期:2019-03-24
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018NY-093); 陕西省创新能力支撑计划项目(2018TD-019); 陕西省咸阳市科技计划项目(2017K02-108); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201810060); 陕西省质监局科技计划项目(2018)
作者简介:曾 桥(1982—),男,湖北宜昌人,工程师,在读博士研究生,研究方向:食品新材料制备

oxidative resistance,lifespan,antioxidant enzyme activity and the expressions of antioxidant-related genes. The results showed that the average survival rate of *C. elegans* fed with 400 $\mu\text{g/mL}$ Fu brick tea extract increased by 23. 12%,the protective effect was the best. And significantly prolonged the lifespan of *C. elegans* by 19. 82%,the activity of SOD and CAT increased by 23. 31% and 38. 29% compared with the blank group. The results of antioxidant-related genes expressions showed that the extract of Fu brick tea could up-regulate the expression of *daf-16*,*ctl-1*,*sod-3*,*sir-2. 1*,and down-regulate the expression of *age-1*.

Key words:*Caenorhabditis elegans* ; Fu brick tea; lifespan; antioxidation

0 引言

茯砖茶属于后发酵茶,主要以黑毛茶为原料,经原料筛选、渥堆、气蒸、压制成型、发花、干燥、陈化等工艺制作而成. 茯砖茶加工工艺复杂,生产历史悠久,且具有内质金花普茂,开汤后汤色红浓、菌香浓郁、香气纯正、滋味醇厚的独特品质^[1]. 研究表明,茯砖茶含有茶多酚、生物碱、氨基酸、黄酮、多糖、茶色素等多种活性成分,具有健胃消食、降血压、降血脂、抗氧化、保肝护肝、抗肿瘤、免疫调节等保健功能^[2],因而受到消费者的青睐,成为近年来茶叶市场上的热销品种. 目前,对于茯砖茶的研究主要集中于茯砖茶发花工艺、冠突散囊菌分类鉴定、活性成分提取分离及纯化、保健功能及其机制研究等方面.

秀丽隐杆线虫(以下简称线虫)生命周期短,易于观察与计数,与人类具有相似的衰老过程,且遗传信息与信号通路相对保守,常被作为生物学研究的模式生物^[3,4],可以用于评价天然活性物质抗氧化活性和延缓衰老作用. 因此,本实验以秀丽隐杆线虫为模型,探索了茯砖茶提取物对线虫急性氧化应激、寿命、抗氧化酶活力以及抗氧化基因表达水平的影响,以研究茯砖茶的抗氧化和延长寿命作用及其机制,从而为茯砖茶的科学饮用提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茯砖茶,以湖南安化天尖黑茶为原料,由陕西朴道茯茶股份有限公司加工制成茯砖茶.

野生型线虫 *N₂* 和大肠杆菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)OP50,由陕西科技大学药学系提供.

超氧化物歧化酶(SOD)测定试剂盒、过氧化氢酶(CAT)测定试剂盒,购自南京建成生物工程研究所.

30%双氧水、氯化钙、硫酸镁、磷酸二氢钾、磷

酸氢二钾、磷酸氢二钠、胆固醇、无水乙醇、氢氧化钠、胰蛋白胨、琼脂粉、酵母抽提物、0. 9%生理盐水,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

NGM 培养基、M9 缓冲液,按照参考文献[5]稍作修改配制而成.

1.2 仪器与设备

Varioskan flash 酶标仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;TU-1810 紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;FA1004N 电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司;GH-420ASB 隔水式恒温培养箱,北京科伟永兴仪器有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 茯砖茶制备

取茯砖茶 1 块(500 g),掰开揉碎,混合均匀,称取 1 g,置于 50 mL 沸水中冲泡 5 min 后立即过滤,收集滤液并灭菌,待冷却后用无菌水定容至 50 mL,得浓度为 20 mg/mL 茯砖茶提取物母液. 精密吸取茯砖茶提取物母液用无菌水配制质量浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 、400 $\mu\text{g/mL}$ 、600 $\mu\text{g/mL}$ 、800 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物工作液,喂食前经 0. 22 μm 微孔膜过滤.

1.3.2 线虫同期化培养

挑取 20 条处于产卵期的线虫至涂 *E. coli* OP50 的 NGM 培养基平板上,于 20 $^{\circ}\text{C}$ 生化培养箱中培养 2 h,取出平板,挑走线虫,继续将平板置于 20 $^{\circ}\text{C}$ 生化培养箱中培养 3 d,即得同期化线虫.

1.3.3 氧化应激实验

挑取同期化线虫 20 ± 2 条转移到分别喂食含不同质量浓度茯砖茶提取物 100 μL 的 NGM 培养基中,其中每 10 mL NGM 培养基添加浓度 30% 的双氧水 10 μL ,每 20 min 挑出死亡线虫并计数,直至线虫全部死亡. 每组实验 3 板,同时做空白,绘制线虫存活时间曲线.

1.3.4 线虫寿命测定

挑取同期化线虫 20 ± 2 条转移到分别喂食质量浓度为 $0 \mu\text{g/mL}$ 、 $200 \mu\text{g/mL}$ 、 $400 \mu\text{g/mL}$ 、 $600 \mu\text{g/mL}$ 、 $800 \mu\text{g/mL}$ 、 $1\,000 \mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物 $100 \mu\text{L}$ 的 NGM 培养基中,置于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生化培养箱中培养,每 1 d 观察平板上线虫生长情况,记录死亡线虫数量,并将死亡线虫挑出。每 2 d 更换新鲜培养基,直至所有线虫死亡,每组实验 3 板,计算线虫平均寿命,并绘制寿命曲线。

1.3.5 线虫体内抗氧化酶活力测定

将同期化线虫分别于含不同质量浓度茯砖茶提取物 $100 \mu\text{L}$ 的 NGM 培养基中培养 5 d 后,收集至 EP 管。加入 1 mL 磷酸盐缓冲液($\text{pH}6.0$)于 $3\,000 \text{ r/min}$ 离心 1 min,弃上清。进一步加入灭菌后的生理盐水洗涤,离心弃上清,重复 3 次。将经生理盐水洗涤后的线虫置于研钵中,加入液氮至液面没过样品,待液氮挥发后,在研钵内研磨样品约

2 min,待样品融化后,继续加入液氮,如此反复冻融 3 次,离心取上清液,按试剂盒说明书要求测定 SOD、CAT 活力,实验重复 3 次。

1.3.6 抗氧化基因表达水平测定

收集同期化线虫,将同期化线虫分别在空白培养基及 $400 \mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物的 NGM 培养基中培养 5 d 后,用 M9 缓冲液将线虫冲洗至 EP 管中, $3\,000 \text{ r/min}$ 离心 1 min,弃上清。加灭菌生理盐水,离心弃上清,重复洗涤 3 次,含线虫悬液的 EP 管放入 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱备用,并送往上海生工依次进行线虫 RNA 的提取、RNA 纯度及完整性的鉴定,合成 cDNA,采用实时荧光定量 PCR 监测线虫体内相关抗氧化基因 mRNA 表达水平,以 *gpd-1* 为持家基因,分别监测 *age-1*、*sir-2.1*、*sod-3*、*daf-16*、*ctl-1* mRNA 表达。mRNA 表达水平测定用 PCR 引物见表 1 所示。

表 1 秀丽隐杆线虫抗氧化基因 mRNA 表达水平测定用 PCR 引物^[6]

基因	登录号	上游引物(5'-3')	下游引物(5'-3')
<i>gpd-1</i>	NM_063836.4	TCAAGGAGGAGCCAAGAAGG	CAGTGGTGCCAGACAGTTG
<i>age-1</i>	NM_064061.4	CCTGAACCGACTGCCAATC	GTGCTTGACGAGATATGTGTATTG
<i>sir-2.1</i>	NM_001268555.1	ACTGAGATGCTCCATGACAATAAG	GCAAGACGAACCACACGAAC
<i>sod-3</i>	NM_078363.6	GGCTAAGGATGGTGGAAG	ACAGGTGGCGATCTTCAAG
<i>daf-16</i>	NM_001264561.1	TCAAGCCAATGCCACTACC	TGGAAGAGCCGATGAAGAAG
<i>ctl-1</i>	NM_064578.4	CGGATACCGTACTCGTGATGAT	CCAAACAGCCACCCAAATCA

1.4 数据处理

采用 Graph Pad Prism 6 软件对氧化应激、寿命以及 SOD 和 CAT 酶活力数据进行处理,SOD 和 CAT 酶活力数据表示为 $\bar{x} \pm s$,其他数据使用 Excel 2010 处理分析。

2 结果与讨论

2.1 茯砖茶提取物对 H_2O_2 损伤组线虫的保护作用

研究表明,双氧水在线虫体内的氧化还原反应会诱导产生细胞内的氧化应激^[7]。由图 1 可以发现,相对于空白组, $200 \mu\text{g/mL}$ 、 $400 \mu\text{g/mL}$ 、 $600 \mu\text{g/mL}$ 、 $800 \mu\text{g/mL}$ 、 $1\,000 \mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物组线虫平均存活率分别提高了 19.65%、23.12%、11.56%、4.62%、1.73%,说明茯砖茶提取物对 H_2O_2 损伤组线虫具有一定保护作用。

茯砖茶提取物中含有茶多酚、黄酮、多糖等抗氧化活性成分,一方面抗氧化活性成分对线虫体内与自由基的生成有关的酶如髓过氧化物酶(MPO)、脂氧化酶和环氧酶等有抑制作用,另一方面抗氧化

成分能够防护体内抗氧化酶和增强体内抗氧化酶活性,从而起到抗氧化作用,因此提高了线虫氧化应激能力^[8]。

从图 1 还可以看出,茯砖茶提取物组对提高线虫氧化应激能力随浓度的增加先上升后下降,饲喂 $400 \mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物组效果最佳,这可能是由于茶叶中还含有咖啡因等^[9],提取物浓度过高对线虫有一定毒害作用。

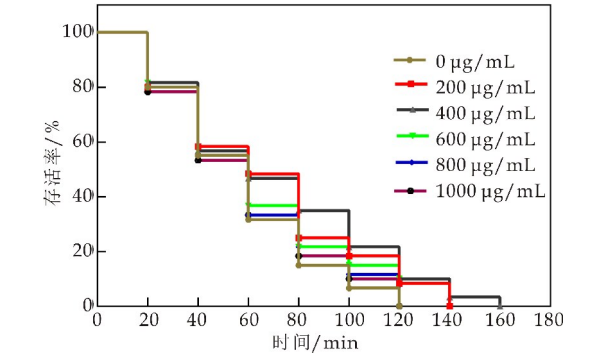


图 1 茯砖茶提取物对双氧水损伤组线虫的保护

2.2 茯砖茶提取物对线虫寿命的影响

有研究表明,抗氧化被认为是实现抗衰老的重要方法,吕振宇等^[10]研究发现枸杞可以降低线粒体中 $O_2^{\cdot-}$ 的水平,主要在线粒体中发挥抗氧化作用.从图 2 可以看出,与空白组相比,200 $\mu\text{g/mL}$ 、400 $\mu\text{g/mL}$ 、600 $\mu\text{g/mL}$ 、800 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物组平均寿命分别延长 14.05%、19.82%、7.69%、5.33%、2.66%,说明一定质量浓度的茯砖茶提取物能够有效的延缓线虫的衰老.实验结果还发现,400 $\mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物组线虫最高寿命可达 22 d,而空白组线虫最高寿命分别为 18 d,最高寿命延长了 22.2%,这和氧化应激实验结果一致.

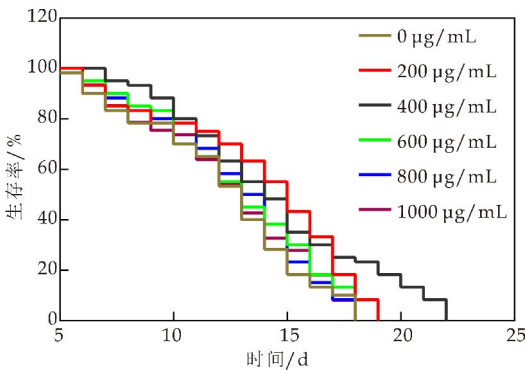


图 2 茯砖茶提取物对线虫寿命影响

2.3 茯砖茶提取物对线虫体内主要抗氧化酶活力的影响

SOD 是有效清除生物体内活性氧的主要酶类之一,是抗氧化系统的第一道防线^[11],CAT 也是清除生物细胞中活性氧的重要保护酶类,通过催化细胞代谢过程中产生的过氧化氢,从而防止氧自由基的形成,因此,适当增加生物体内 SOD 和 CAT 含量有助于抗氧化和延长寿命.

从图 3 可以看出,相对于空白组,饲喂 200 $\mu\text{g/mL}$ 、400 $\mu\text{g/mL}$ 、600 $\mu\text{g/mL}$ 、800 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物线虫体内 SOD 酶活分别提高 15.61%、23.31%、12.82%、4.87%和 1.42%.从图 4 可以看出,相对于空白组,饲喂 200 $\mu\text{g/mL}$ 、400 $\mu\text{g/mL}$ 、600 $\mu\text{g/mL}$ 、800 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 茯砖茶提取物线虫体内 CAT 酶活分别提高 24.71%、38.29%、14.27%、5.26% 和 4.12%.说明饲喂茯砖茶提取物可提高线虫体内 SOD 及 CAT 酶活力,且提高 SOD 及 CAT 酶活的能力随浓度的增加先上升后下降,这和氧化应激以及寿命实验研究结果相吻合.

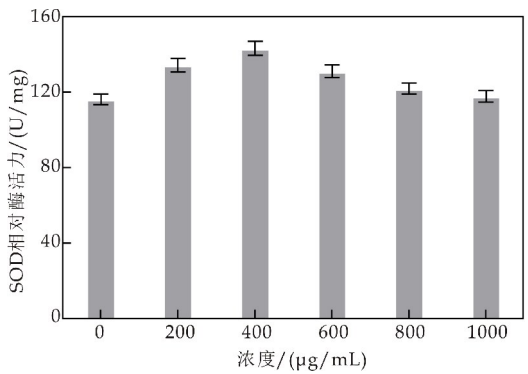


图 3 茯砖茶提取物对线虫体内 SOD 活力的影响

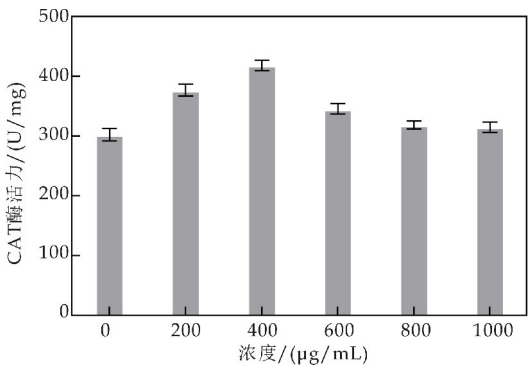


图 4 茯砖茶提取物对线虫体内 CAT 酶活力的影响

2.4 茯砖茶提取物对线虫抗氧化基因表达水平的影响

图 5 反映了茯砖茶提取物对线虫抗氧化基因表达水平的影响.从图 5 可以看出,相对于空白组,经茯砖茶提取物处理的线虫体内 *ctl-1*、*daf-16*、*sir-2.1* 和 *sod-3* mRNA 相对表达量均有不同程度的提高,而 *age-1* mRNA 表达水平呈下降趋势. *ctl-1*、*daf-16*、*sir-2.1* 和 *sod-3* mRNA 相对表达量分别提高 44.5%、13.7%、22.5%和 42.9%;*age-1* mRNA 相对表达量下降 5.4%.在秀丽隐杆线虫中,许多基因发挥延长寿命的作用与 *daf-16* 转录因子的作用密切相关^[12],且已被 *daf-16* 缺陷型线虫寿命实验证实^[13].*age-1* 是最早发现的与线虫寿命有关的基因,是胰岛素/类胰岛素信号通路中抑制 *daf-16* 活性的关键因子,*age-1* mRNA 表达水平的下降可降低对 *daf-16* 活性的抑制,而 *sir-2.1* 作为一种长寿基因,可以通过脱乙酰化直接激活 *daf-16*^[6],*daf-16* 激活可以促进 *sod-3* 及 *ctl-1* 的激活,从而延长线虫寿命,这与本实验的结果一致.

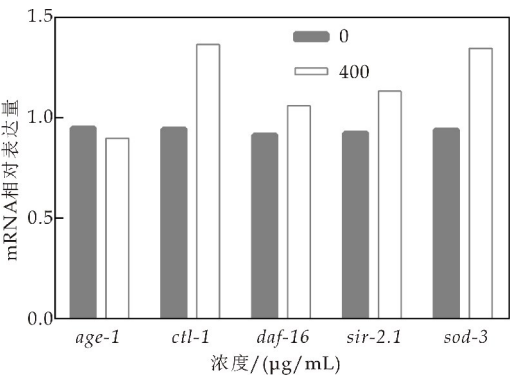


图 5 茯砖茶提取物对线虫相关基因相对表达影响

3 结论

本实验采用线虫这一模式生物,以整体动物抗氧化和寿命实验作为检测手段,研究茯砖茶提取物对线虫抗氧化和寿命的影响。结果表明,饲喂茯砖茶提取物提高了线虫体内 SOD 及 CAT 酶活力,增强了线虫氧化应激能力,延长了线虫寿命。抗氧化基因表达水平测定结果表明,饲喂茯砖茶提取物组可不同程度的提高线虫体内 *ctl-1*、*daf-16*、*sir-2.1* 和 *sod-3* mRNA 的表达水平,同时降低 *age-1* mRNA 表达水平,因而使得线虫寿命得到延长。因此,饲喂茯砖茶提取物提高线虫氧化应激能力及寿命的机制可能在于茯砖茶提取物增强了线虫体内抗氧化酶活性同时调节抗氧化基因表达水平,这为科学饮用茯砖茶提供了参考。

参考文献

[1] 刘子音,许爱清,李宗军,等. 茯砖茶中冠突散囊菌及其代谢产物研究进展[J]. 茶叶通讯,2010,37(1):23-26.

[2] 樊成. 茯砖茶主要活性成分研究新进展[J]. 农产品加工,2018(7):52-55.

[3] Collins J J, Evason K, Kornfeld K. Pharmacology of delayed aging and extended lifespan of *Caenorhabditis elegans*[J]. Experimental Gerontology,2006,41(10):1 032-1 039.

[4] Wilson M A, Shukitt Hale B, Kalt W, et al. Blueberry polyphenols increase lifespan and thenlltolerance in *Caenorhabditis elegans*[J]. Aging Cell,2006,5(1):59-68.

[5] 张照康, Billy Kirunda John, 努尔古丽·苏里坦,等. MicroRNA-260 在秀丽隐杆线虫衰老进程中的作用研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2016,50(6):897-903.

[6] 王红,张晓寒,程静,等. 紫薯提取物对秀丽隐杆线虫抗氧化作用的影响[J]. 食品科学,2017,38(23):165-170.

[7] 陈纯. 紫薯提取物对果蝇和线虫抗氧化作用的研究[D]. 天津:天津科技大学,2016.

[8] 谭槿新,叶涛,刘湘新,等. 植物提取物抗氧化成分及机理研究进展[J]. 食品科学,2010,31(15):288-292.

[9] Watson E J, Banks S, Coates A M, et al. The relationship between caffeine, sleep and behavior in children[J]. Journal of Clinical Sleep Medicine,2017,13(4):533-543.

[10] 吕振宇,孟姣,孙传鑫,等. 枸杞对秀丽隐杆线虫寿命和产卵的影响及其抗氧化作用[J]. 食品科学,2019,40(5):183-188.

[11] 袁牧,王昌留,王一斐. 超氧化物歧化酶的研究进展[J]. 中国组织化学与细胞化学杂志,2016,25(6):550-558.

[12] 毛玉琴,韩三峰,王立顺. pro-1 基因通过 DAF-16 调控秀丽隐杆线虫的寿命[J]. 上海交通大学学报(医学版),2016,36(10):1 415-1 424.

[13] Kim D K, Jeon H, Dong S C. 4-Hydroxybenzoic acid-mediated lifespan extension in *Caenorhabditis elegans*[J]. Journal of Functional Foods,2014,7(2):630-640.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 52 页)

[22] 陈香维,杨公明. 猕猴桃糖度傅里叶变换近红外光谱无损检测[J]. 西北农业学报,2011,20(7):143-148.

[23] 祝诗平,王一鸣,张小超,等. 近红外光谱建模异常样品剔除准则与方法[J]. 农业机械学报,2004,35(4):115-119.

[24] 胡守江,李保国,于晓博. 鲜切猕猴桃在贮藏期间的微生物生长模型[J]. 吉林农业科学,2012,37(4):54-56,71.

[25] 李菁雯. 鲜切果蔬包装内环境对其品质的影响[D]. 西安:西安理工大学,2017.

[26] 刘小芳,王发祥,俞健,等. 鲜切莲藕冷藏过程中优势腐败菌的分离与鉴定[J]. 食品与机械,2016,32(4):148-150,186.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2019)05-0063-04

链脲佐菌素对糖尿病小鼠性腺功能的影响

杨文娟¹, 张嘉园¹, 马养民^{2*}, 龚 频¹, 王 兰¹, 陈 瑶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)

摘 要:研究了链脲佐菌素(streptozotocin, STZ)对糖尿病小鼠性腺功能的影响。取性功能正常雄性昆明小鼠 70 只, 随机分为对照组(10 只)和模型组(60 只), 模型组腹腔注射 STZ (75mg/kg), 连续注射 2 d, 1 次/d, 对照组腹腔注射柠檬酸缓冲液。末次注射 72 h 后测定空腹血糖(fasting blood glucose, FBG), 取血糖值 ≥ 11.1 mmol/L 模型组小鼠进行后续试验, 分别于 7 d、14 d、21 d、28 d 测定空腹血糖, 并进行交配实验, 监测跨骑次数和交配次数, 于 28 d 交配实验后处死小鼠, 测定血清睾酮水平。结果表明, 与对照组相比, 模型组小鼠在注射 STZ 后 7 d、14 d、21 d、28 d, 血糖均明显升高($P < 0.05$); 且 7 d、14 d、21 d、28 d 交配试验跨骑次数及交配次数均明显减少($P < 0.05$, $P < 0.01$), 28 d 小鼠血清睾酮水平显著降低($P < 0.01$)。因此, STZ 小剂量多次腹腔注射可成功诱导糖尿病小鼠性腺功能减退。

关键词:链脲佐菌素; 性腺功能减退症; 糖尿病

中图分类号:R965.2

文献标志码:A

Effect of streptozotocin on gonadal function in diabetic mice

YANG Wen-juan¹, ZHANG Jia-yuan¹, MA Yang-min^{2*}, GONG Pin¹,
WANG Lan¹, CHEN Yao¹

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

Abstract: In this paper, the effect of streptozotocin (STZ) on gonadal function in diabetic mice was studied. Seventy male Kunming mice were randomly divided into control group (10 rats) and model group (60 rats). Model group was intraperitoneally injected with STZ (75 mg/kg) for 2 days, 1 time/d, and the control group. The citrate buffer was injected intraperitoneally. Fasting blood glucose (FBG) was measured 72 hours after the last injection, and the mice in the model group with blood glucose ≥ 11.1 mmol/L were taken for follow-up test. Fasting blood glucose was measured at 7 d, 14 d, 21 d and 28 d, and the mating experiment was carried out. The number of straddles and the number of matings were sacrificed after the 28 d mating experiment, and serum testosterone levels were determined. The results showed that compared with the control group, the blood glucose of the model group was sig-

* 收稿日期:2019-04-11

基金项目:国家自然科学基金项目(81803698); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JM8079)

作者简介:杨文娟(1980—), 女, 陕西咸阳人, 讲师, 在读博士研究生, 研究方向:天然产物化学成分及活性

通讯作者:马养民(1963—), 男, 陕西咸阳人, 教授, 博士, 研究方向:天然产物化学, mayangmin@sust.edu.cn

nificantly increased at 7 d, 14 d, 21 d and 28 d after STZ injection ($P < 0.05$); and the number of straddles in the mating test at 7 d, 14 d, 21 d and 28 d and The number of matings was significantly reduced ($P < 0.05$, $P < 0.01$), and serum testosterone levels were significantly decreased in 28 d mice ($P < 0.01$). Therefore, STZ low-dose multiple intraperitoneal injection can successfully induce hypogonadism in diabetic mice.

Key words: streptozotocin; hypogonadism; diabetes

0 引言

性腺功能减退症临床表现为性欲减退、勃起功能障碍 (erectile dysfunction, ED) 等, 且患者病情随着年龄的增长而加重^[1,2]. 由于该病发病率高, 患者大多讳疾忌医, 加之传统观念束缚, 易造成病情延误, 严重影响生活质量, 增加心理负担. 目前涉及 STZ 对糖尿病小鼠的性腺功能影响的研究较少, 因此, 探究 STZ 对小鼠性腺功能的影响进而开展性腺功能减退症临床前研究的工作尤为必要^[3].

Abidu Figueiredo M 等^[4]采用四氧嘧啶对新西兰白兔进行耳缘静脉注射从而诱导 ED 动物模型, 但缺点是四氧嘧啶对机体组织毒性较高, 且用量差异较大^[5]. Mulhall J P 等^[6]通过手术或药物去势的方法, 对大鼠输精管和相关血管进行结扎和切除, 建立雄激素分泌减少或作用障碍的 ED 模型, 但手术难度较高. Huang Y C 等^[7]采用高脂饲料对大鼠饮食进行干预, 5 个月后血脂升高, 且表现出明显的性腺功能损伤, 但造模时间周期较长.

造成性腺功能减退症的危险因素包括糖尿病、高血压、肥胖、抑郁及其他因素^[8,9], 其中糖尿病患者性腺器官损伤及功能减退尤为严峻^[10]. 流行病学表明, 全世界 35%~70% 的糖尿病男性患者受到性欲减退、勃起功能障碍的影响, 其发病率是非糖尿病男性的 3 倍, 年龄超过 45 岁, 病程超过 10 年, 表现的更为显著^[11]. 糖尿病患者勃起功能障碍患病率为 52.5%, 其中 37.5% 的男性患者由 I 型糖尿病引起, 66.3% 的男性患者由 II 型糖尿病引起^[12].

目前糖尿病造模方法包括链脲佐菌素或四氧嘧啶注射, 以及联合高脂高糖饮食干预等方法, 链脲佐菌素 (STZ) 诱导是最经典的糖尿病建模方法^[13], 通过进一步减少或终止动物胰岛素分泌, 导致血糖升高, 体内代谢发生紊乱, 但大剂量注射易造成动物死亡率上升. 在糖尿病动物勃起功能障碍筛选过程中, 阿扑吗啡需要较长的观测时间, 且只能以大鼠阴茎勃起情况进行定性研究^[14]; 而对阴茎海绵体内压进行测定可对勃起功能进行定量评价, 具有一定稳定性^[15], 但预先要对动物进行麻醉

处理, 易造成实验动物死亡, 进而影响后续研究. 小鼠是最常用实验动物之一, 其阴茎内部生理结构及勃起时海绵体内生理变化都与人类具有较高的相似度, 且体型小、易捕捉、性成熟较快^[16]. 因此, 本研究旨在以小鼠为实验动物, 采用小剂量多次腹腔注射 STZ, 通过 STZ 诱导小鼠血糖升高进而影响性腺功能的研究. 以期对糖尿病并发性腺功能减退的发病机理、治疗靶点及药物研究奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验动物

昆明雄性小鼠 70 只, 雌性小鼠 70 只, 购于西安交通大学医学部实验动物中心, 生产许可证号 SCXK(陕)2017-003, 体质量 25 ± 2 g. 室温 $18^\circ\text{C} \sim 22^\circ\text{C}$, 空气流通, 定期更换垫料, 雌雄分笼, 自由摄食饮水, 保持昼夜节律周期.

1.2 实验药品及试剂

链脲佐菌素 (美国 Sigma 公司, 溶解于 0.1 mol/L (pH4.4) 柠檬酸盐缓冲液, 临用前配制); 雌二醇注射液 (四川金科药业有限责任公司); AC-CU-CHEK 活力型血糖试纸 (罗氏诊断试剂公司); 睾酮测定试剂盒 (南京翼飞雪生物科技有限公司), 其余试剂均为分析纯.

1.3 实验仪器

全活力血糖仪 (德国罗氏公司); Varioskan Flash 全波长扫描式多功能读数仪 (芬兰 THERMO); BSASS2S 电子天平 (德国赛多利斯科学仪器有限公司); PHS-3C 精密 PH 计 (上海仪电科学仪器股份有限公司); WH3 微型涡旋混合仪 (上海沪西分析仪器厂有限公司); DM2500/DFC 正置式显微镜 (德国 Leica); HA/KD-202A 电脑快速冷冻石蜡两用切片机 (北京恒奥德仪器有限公司).

1.4 实验方法

1.4.1 STZ 腹腔注射

昆明雄性小鼠 70 只, 适应性饲养 7 d, 通过与性成熟雌性小鼠进行交配, 交配实验证明小鼠具有正常性功能. 随机分为对照组 (Control, 10 只) 和模型组 (Model, 60 只), 模型组小鼠禁食 12 h 后, 腹

腔注射 1%STZ 溶液,剂量为 75 mg/kg,连续注射 2 d,1 次/d,72 h 后测小鼠空腹血糖值,再分别于 7 d、14 d、21 d、28 d 测定小鼠空腹血糖值。

1.4.2 交配实验

分别于 7 d、14 d、21 d、28 d 对小鼠进行交配实验。交配前 2 d,雌性小鼠每日皮下注射雌二醇注射液(1 mg/kg)刺激雌鼠发情。交配于 19:00~23:00 进行,观察时保持室内安静,减少灯光照明,调至昏暗,足以观察交配行为即可,并采集交配行为录像。具体操作为:取雄性小鼠 1 只置于 30 cm×50 cm×20 cm 的观察盒内,适应 5 min 后,放入发情雌性小鼠 1 只,记录 20 min 内骑跨次数(mount frequency,MF):观察时间内爬高总次数,有无插入均计数;交配次数(intromission frequency,IF):雄鼠射精前插入的总次数。统计小鼠交配行为的相关数据^[17]。

1.4.3 血清指标测定

造模 28 d 天后,小鼠脱颈椎处死,眼球取血,3 000 r/min 离心 10 min,分离血清。采用酶联免疫吸附试验(ELISA)试剂盒测定血清睾酮水平。在 450 nm 处测定吸光度,绘制标准曲线计算小鼠血清睾酮浓度。

1.4.4 睾丸组织形态观察

打开小鼠腹腔,迅速取出睾丸,切成 1 cm³ 组织块,放入 10%甲醛溶液中固定 24 h,流水冲洗 24 h,依次经过乙醇脱水,二甲苯透明,液体石蜡包埋,切片、脱蜡、复水,苏木精染色,1%盐酸酒精分化,氨水返蓝,曙红染色,中性树胶封片,于镜下观察睾丸组织形态。

1.4.5 统计学分析

用 SPSS 19.0 统计软件进行统计学分析,数据以均数±标准差(mean±SD)表示,用以计算模型组、对照组均数并进行单因素分析。比较独立组别选用 t-test,以 $P<0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 小鼠空腹血糖测定结果

72 h 血糖测定结果为:模型组 60 只小鼠中血糖值高于 11.1 mmol/L 的小鼠为 53 只,糖尿病成模率为 88.33%。再分别于 7 d、14 d、21 d、28 d 检测小鼠空腹血糖的变化。由图 1 可知,对照组小鼠血糖值均处于正常范围内。与对照组相比,模型组小鼠的血糖值显著增高($P<0.05$),差异具有统计学意义,表明 STZ 造成小鼠胰腺损伤,血糖持续升高。

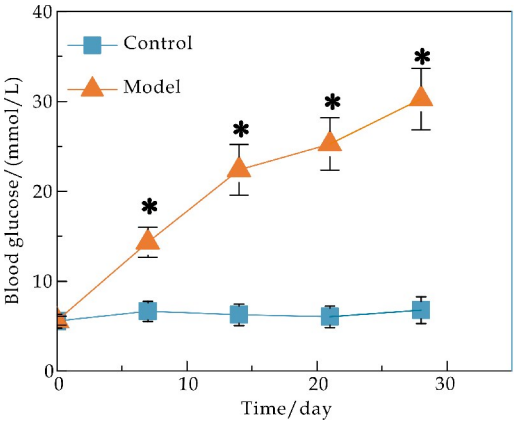


图 1 小鼠血糖变化趋势图

2.2 小鼠交配实验结果

分别于 7 d、14 d、21 d、28 d,对对照组和模型组小鼠进行交配实验,结果如图 2、图 3 所示。与对照组比较,STZ 损伤后 14 d,模型组小鼠骑跨次数(MF)、交配次数(IF)明显减少,其差异具有统计学意义($P<0.01$)。且该损伤不能自愈,21 d、28 d 仍然表现出持续性的性腺功能减退,结果表明 STZ 诱导的糖尿病小鼠出现典型的性腺功能减退。

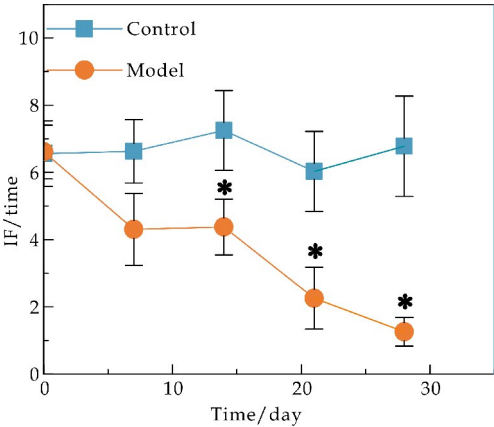


图 2 小鼠交配次数变化

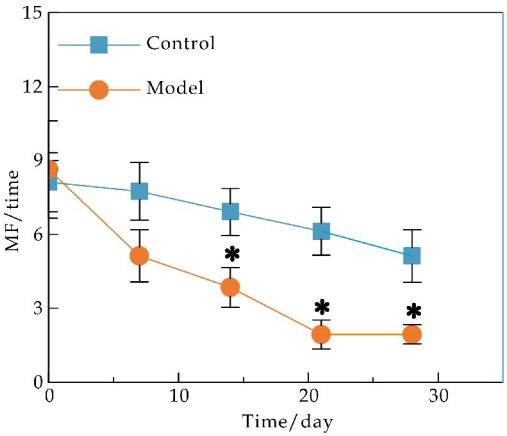


图 3 小鼠跨骑次数变化

2.3 血清睾酮水平测定结果

对照组、模型组小鼠的血清睾酮测定结果如图

4 所示。由结果可知,模型组血清睾酮水平明显降低,与对照组相比具有显著性差异($P<0.05$)。表明 STZ 诱导的糖尿病可以引起小鼠血清睾酮水平降低,进而使性腺功能减退,与交配实验结果相符。

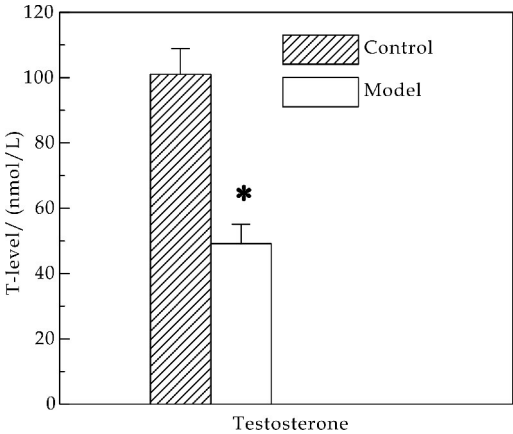
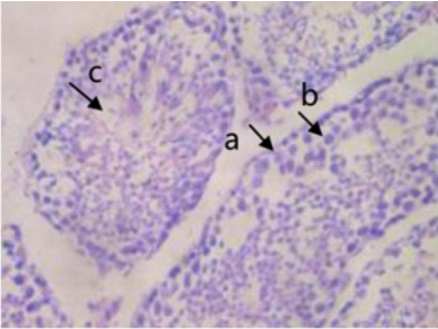


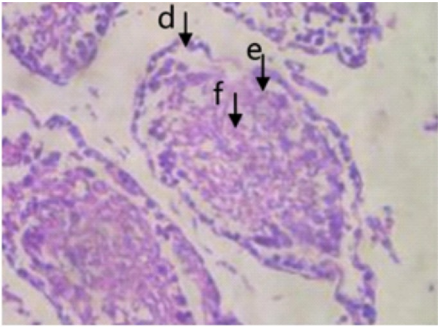
图 4 小鼠血清睾酮水平测定结果

2.4 睾丸组织病理形态改变

小鼠睾丸组织切片 H. E 染色观察,结果如图 5 所示。对照组睾丸的曲精小管中细胞排列较紧密,精原细胞、初级精母细胞紧贴基膜内缘,精子细胞可见,形态规则;模型组睾丸组织生精细胞与基底膜脱离,生精上皮细胞排列紊乱,精子细胞数量减少。



a:精原细胞;b:初级精母细胞;c:精子细胞
(a)Control 组



d:生精细胞与基底膜脱离;e:生精上皮细胞排列紊乱;f:精子细胞数量减少

(b)Model 组

图 5 小鼠睾丸组织形态图(10×4)

性腺功能减退症是糖尿病的常见并发症之一,其主要表现为勃起功能障碍。有研究表明,糖尿病勃起功能障碍的发病机制主要包括糖尿病性血管神经病变、内分泌改变及社会心理等各方面因素,虽然在病理生理学研究领域已取得一定的研究进展,但由于其发病机制错综复杂,影响因素众多,至今无法完全阐明^[18]。临床上相应的治疗手段还处于不完善阶段,治疗效果仍然不尽人意,有必要对其发病机理,影响因素进行更加深入的研究。因此通过研究 STZ 对糖尿病小鼠性腺功能的影响,构建有效、稳定的 ED 动物模型就显得尤为重要,本研究旨在探索 STZ 对糖尿病性腺功能减退小鼠的诱导作用,总结 STZ 作为诱导剂的适宜剂量,具有安全稳定的特点。

链脲佐菌素(STZ)是一种氨基葡萄糖-亚硝基脲,是一种强烷基化药剂。可诱导 DNA 双键断裂,抑制葡萄糖转运,影响葡萄糖激酶功能,通过质膜中的 GLUT2 葡萄糖转运蛋白(GLUT2 glucose transport protein)有选择性地进入胰岛 β 细胞中,产生特异性细胞毒性,损伤胰岛 β 细胞^[19],导致胰岛素分泌减少,血糖升高,进而引发机体代谢紊乱而改变性腺内环境,干扰性腺代谢,使其机能发生变化。本研究通过对模型组小鼠进行 STZ 小剂量多次腹腔注射,诱导建立糖尿病性腺功能减退动物模型,并通过交配实验、血清睾酮水平、组织形态观察等对模型进行验证,其中模型组跨骑次数、交配次数明显减少($P<0.01$);血清睾酮水平显著降低($P<0.05$);对睾丸进行组织形态观察发现,与对照组相比,模型组精子细胞数量减少、生精上皮细胞排序紊乱。研究表明,STZ 注射产生的毒性小鼠年龄具有一定相关性。在造模过程中为了降低死亡率,应筛选 12 周或更小的小鼠进行 STZ 注射,如使用老年小鼠则需要相应减少 STZ 的剂量,以保证小鼠存活率^[20]。

3 结论

采用小剂量多次腹腔注射 STZ 可导致糖尿病小鼠的性腺功能减退症和勃起功能障碍。在整个实验过程中无小鼠死亡,且具有所选物易得,操作方便的特点。该方法实验时间短,无手术风险,成功率较高,具有性腺功能低下等病理表现,病理学检查符合性腺功能减退症的病理变化,为开展男性性功能相关研究提供实验基础。

(下转第 71 页)

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0067-05

十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴 镇痛作用研究

蒋雅娴, 王志萍*, 李晓霞, 苏佳昇, 施显怡

(广西中医药大学 广西高校中药制剂共性技术研发重点实验室, 广西 南宁 530001)

摘 要:考察十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴的镇痛作用. 将 80 只 SPF 级 KM 小鼠按体重随机分为空白组、阳性组、药酒组、巴布剂组及联用组, 每天给予相应药物外敷 6 h, 于 7 d 后测定各组小鼠注射冰醋酸后 15 min 内小鼠出现第一次扭体反应的潜伏期(s)和出现扭体反应的次数. 利用热板法测定各组小鼠痛阈值及痛阈值提高百分率(%). 与空白组相比较, 联用组、巴布剂组小鼠 15 min 内扭体反应潜伏期均显著延长(** $P<0.01$, * $P<0.05$), 扭体次数均显著减少(** $P<0.01$, * $P<0.05$); 与空白组相比较, 联用组、巴布剂组小鼠给药后 30 min 的痛阈值均显著提高(* $P<0.05$, * $P<0.05$), 给药后 60 min 的痛阈值提高有所变化(** $P<0.01$, * $P<0.05$). 研究证实十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴具有镇痛效果.

关键词:十一方巴布剂; 石墨烯热敷贴; 醋酸扭体法; 热板法; 镇痛

中图分类号:R285 **文献标志码:**A

Study on the analgesic effect of the combination of shiyifang cataplasm and graphene fomentation

JIANG Ya-xian, WANG Zhi-ping*, LI Xiao-xia, SU Jia-sheng, SHI Xian-yi

(Key Laboratory of Common Technology of Traditional Chinese Medicine Preparation, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

Abstract: To study on the analgesic effect of Shiyifang cataplasm and the combination of Shiyifang cataplasm and graphene fomentation. 80 mice were randomly divided into five groups: Blank control group, positive control group, the group of medicated wine with Shiyifang, Shiyifang cataplasm and the combination of Shiyifang cataplasm and graphene fomentation, mice of each group were given the corresponding Cataplasm to external apply 6 h daily for 7 days, on the seventh day, testing latent phase and writhing times in 15 minutes by acetic acid induced writhing mice and testing pain threshold and The percent of increase of pain threshold by hot plate induced pain mice. Compared with blank group in acetic acid induced writhing mice, The Shiyifang cataplasm and the combination of Shiyifang cataplasm

* 收稿日期:2019-06-06
基金项目:广西高校科技创新能力提升工程专项项目子课题(70-ZJGX2016001); 广西壮族自治区硕士研究生科研创新项目(YCSW2017170); 广西中医药大学校级石墨烯医药类委托专项项目(P2016001)
作者简介:蒋雅娴(1995—),女,广西灌阳人,在读硕士研究生,研究方向:中药、民族药的新剂型、新制剂的研制与开发
通讯作者:王志萍(1965—),女,广西三江人,教授,硕士生导师,研究方向:中药、民族药的新剂型、新制剂的研制与开发,318007460@qq.com

and graphene fomentation could prolong latent phase and reduce the writhing times in 15 minutes (** $P < 0.01$, * $P < 0.05$); The pain threshold value at 30 minutes were significant higher in Shiyifang cataplasm group and the combination of Shiyifang cataplasm and graphene fomentation group than blank group in mice model of hot plate induced pain (** $P < 0.01$, * $P < 0.05$), The increase of pain threshold at 60 min after administration changed somewhat(** $P < 0.01$, * $P < 0.05$). The Shiyifang cataplasm and the combination of Shiyifang cataplasm and graphene fomentation can effectively possesses analgesic effects.

Key words: shiyifangcataplasm; graphene fomentation; acetic acid induced writhing; hot plate induced pain; analgesic effects

0 引言

石墨烯也可称为“单层石墨”,是二维的平面多环芳香烃原子晶体.近年来,石墨烯类材料由于其具有优良的电化学^[1-3]、热学和机械性能^[4-6]、被认为是材料科学和物理学的新星,而其独特的结构、优异的性能特点、良好的生物相容性^[7]在生物医学领域也引起了极大的兴趣^[8].

石墨烯作为一种新型制剂材料,比表面积达到 $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$,比大多数纳米材料的比表面积大 1 个数量级以上,巨大的比表面积使石墨烯具有较高的载药能力^[9]. Yang 等^[10]利用氢键作用实现抗肿瘤药物多柔比星(DOX)在氧化石墨烯上的高效负载,其负载量可达 235%,远远高于其他传统药物载体.石墨烯具有导热性能良好的优势,其作为载体时导热系数可达 600 W/mK ^[11].文献^[12,13]研究发现,化学药物、DNA、RNA 等均能通过 π - π 共轭、静电作用等非共价键作用,有效地固定在氧化石墨烯上,从而实现高效运载药物的功能.

十一方药酒是由广西中医药大学第一附属医院专家结合古方及临床经验所研发的院内制剂,由红花、续断、自然铜(煅)等中药组成,具有跌打止痛、消肿散瘀的功效,且临床应用和动物实验表明其疗效显著、毒性小、致敏性低^[14-18].

但由于药酒在临床应用过程中存在难保存携带、稳定性差等缺点,本研究将十一方药酒与适宜的亲水性基质混匀后涂布在背衬材料上制成贴膏剂,制成基质载药量大、释药性能良好、皮肤刺激性小且易于使用的十一方巴布剂^[19,20].

为研究十一方巴布剂及联用石墨烯的镇痛效果,本实验通过利用醋酸及热板致疼痛动物模型,证实石墨烯热敷贴与十一方巴布贴联用的镇痛活性,从而为开发效果好、安全性高的相关制剂提供实验依据.

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

电热恒温水浴锅(上海齐欣科学仪器有限公司, HWS-12);电子天平(余姚市纪铭称重校验设备有限公司, JM-A5002);智能热板仪(成都泰盟软件有限公司, RB-200).

1.1.2 主要试剂及药品

水合氯醛(成都市科隆化学品有限公司,批号:2017030302);硫化钠(成都市科龙化工试剂厂,批号:2016081601);冰醋酸(成都市科隆化学品有限公司,批号:2017041301).

十一方巴布剂(自制,批号:20170701);空白十一方巴布剂(自制,批号:20170701);石墨烯热敷贴(烯旺新材料科技有限公司提供);天和骨通贴膏(桂林华润天和药业有限公司,批号:20170223);十一方药酒(广西中医药大学第一附属医院,批号:20170518).

十一方巴布剂制法:取 CMC-Na 1.6 g 加入 12 倍量的水,于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴进行溶胀,制得 A 相;PVP-K30 10.0 g,加入 0.2% 尼泊金乙酯和 20 mL 十一方药酒,于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴进行溶解,制得 B 相;称取 15.0 g 甘油和 1.0 g PEG400,加入 13.0 g 高岭土,搅拌均匀,制得 C 相.将 A、B 二相依次加入到 C 相中,高速搅拌均匀后,用涂膜机将药膏均匀地涂布于无纺布上,然后 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥 8 h,取出,放冷,覆上保护膜,裁剪成 $7\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 大小的贴片,包装,即得.

1.1.3 实验动物

SPF 级 KM 小鼠 200 只,雌鼠 150 只,雄鼠 50 只,体重(20 ± 2) g,购于广西医科大学实验动物中心,饲养于广西中医药大学动物房.合格证号:SCXK 桂(2014-0002),饲养环境温度为 $(23 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,湿度为 40% ~ 60%,明暗交替周期为 12 h.实

验前适应性喂养 7 天,自由取食饮水。

1.2 实验方法

1.2.1 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对醋酸致小鼠疼痛的作用^[21]

取健康 KM 小鼠 80 只,雌雄各半,适应性喂养 3 d 后,按体重随机分为 5 组,即空白组(450 cm² · kg⁻¹空白基质)、阳性组(450 cm² · kg⁻¹天和骨通贴膏)、药酒组(27 mL · kg⁻¹十一方药酒)、巴布剂组(450 cm² · kg⁻¹十一方巴布剂)、联用组(450 cm² · kg⁻¹十一方巴布剂联用石墨烯热敷贴)。给药前 24 h,各组小鼠腹部处用剃毛器进行约 3 cm × 3 cm 的脱毛处理,脱毛后饲养 24 h,并检查脱毛区皮肤是否有损伤。24 h 后使用 5%水合氯醛(0.08 mL/10 g)进行麻醉,后按剂量在小鼠脱毛区皮肤给药 6 h,连续给药 7 d。末次给药后 1 h,小鼠腹腔注射 0.8%冰醋酸溶液(0.1 mL/10 g),观察计数注射后小鼠出现第一次扭体反应的潜伏期(s)及 15 min 内出现扭体反应的次数。可按公式(1)计算各组给药小鼠扭体反应潜伏期延长百分率(%)。

潜伏期延长百分率 =

$$\frac{\text{各给药组扭体潜伏期} - \text{空白组扭体潜伏期}}{\text{空白组扭体潜伏期}} \times 100\%$$

(1)

1.2.2 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对热板致小鼠疼痛的影响^[22]

小鼠分组及给药方法同 1.2.1,预热热板仪致至 55 ℃,以小鼠放入热板中至出现舔后足的时间为该小鼠的疼痛阈值,取两次测定的平均值作为小鼠给药前的疼痛阈值(s),若小鼠疼痛阈值超过 30 s(痛觉不敏感)或小于 3 s(痛觉过于敏感)则剔除。各组合格小鼠给药前用 5%水合氯醛(0.08 mL/10 g)进行麻醉,后按剂量在小鼠脱毛区皮肤给药,每天给药 6 h,连续给药 7 d。末次给药后 30 min、60 min 分别测定各组小鼠的痛阈值。可按公式(2)计算各组小鼠给药后在不同时间点的痛阈值提高百分率(%)。

痛阈提高百分率 =

$$\frac{\text{给药后平均痛阈值} - \text{给药前平均痛阈值}}{\text{给药前平均痛阈值}} \times 100\%$$

(2)

1.2.3 给药剂量

空白组给予 450 cm² · kg⁻¹的空白基质;阳性组给予 450 cm² · kg⁻¹的天和骨通贴膏;药酒组给予与巴布剂等效剂量的药酒(27 mL · kg⁻¹);巴布

剂组给予 450 cm² · kg⁻¹的十一方巴布剂;联用组给予 450 cm² · kg⁻¹的十一方巴布剂并联用石墨烯热敷贴,热敷时间为 2 h。

1.2.4 数据统计学分析

数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示,采用 SPSS21.0 软件进行统计学分析,对数据平均值用单因素方差分析(One-way analysis of,ANOVA)和独立样本 *t* 检验,**P* < 0.05 为有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对醋酸致小鼠疼痛影响的实验结果

联用组、巴布剂组小鼠 15 min 内扭体反应潜伏期均比空白组显著延长,差异具有统计学意义(***P* < 0.01,**P* < 0.05),扭体次数也均比空白组显著减少(***P* < 0.01,**P* < 0.05)。联用组与巴布剂组比较,小鼠 15 min 内扭体反应潜伏期无显著性延长,扭体次数也无显著性减少(**P* > 0.05),但是联用组小鼠 15 min 内扭体反应潜伏期延长百分率较巴布剂组延长。结果说明十一方巴布剂及其联用石墨烯热敷贴均能缓解醋酸所致小鼠的疼痛,石墨烯热敷贴具有提高十一方巴布剂缓解醋酸所致小鼠疼痛作用的趋势。其实验结果如表 1 及表 2 所示。

表 1 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对醋酸致小鼠扭体反应潜伏期的影响($\bar{x} \pm s,n=10$)

组别	剂量	扭体反应潜伏期 /s	潜伏期延长 /%
空白组	450 cm ² · kg ⁻¹	173.7 ± 14.59	-
阳性组	450 cm ² · kg ⁻¹	235.6 ± 22.77**	35.64**
药酒组	27 ml · kg ⁻¹	222.7 ± 34.37**	28.21**
联用组	450 cm ² · kg ⁻¹	213.9 ± 35.04**	23.14**
巴布剂组	450 cm ² · kg ⁻¹	209.2 ± 36.18*	20.44*

注:与空白组比较,**P* < 0.05,***P* < 0.01

表 2 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对醋酸致小鼠扭体反应次数的影响($\bar{x} \pm s,n=10$)

组别	剂量	15 min 内扭体 次数/次
空白组	450 cm ² · kg ⁻¹	38.6 ± 10.19
阳性组	450 cm ² · kg ⁻¹	22.2 ± 8.23**
药酒组	27 ml · kg ⁻¹	25.1 ± 10.64**
联用组	450 cm ² · kg ⁻¹	29.4 ± 7.40*
巴布剂组	450 cm ² · kg ⁻¹	30.0 ± 11.58*

注:与空白组比较,**P* < 0.05,***P* < 0.01

2.2 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对热板致小鼠疼痛影响的实验结果

联用组与巴布剂组小鼠在给药后 30 min 其痛阈值比空白组显著提高(**P* < 0.05),60 min 时两

组痛阈值显著性提升(* $P<0.01$, * $P<0.05$). 联用组与巴布剂组比较, 小鼠给药后 30 min 和 60 min 的痛阈值均无显著提高(* $P>0.05$), 但联用组小鼠给药前后不同时间点的痛阈提高百分率较巴布剂组增长. 结果说明十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴均能缓解热板所致小鼠的疼痛. 其实验结果如表 3 及表 4 所示.

表 3 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对热板致小鼠痛阈值的影响($x\pm s, n=10$)

组别	给药前痛阈值/s	给药后不同时间点痛阈值/s	
		30 min	60 min
空白组	17.81±2.87	18.38±2.32	17.99±1.96
阳性组	18.00±2.02	20.57±2.57*	20.93±2.42**
药酒组	18.14±3.04	21.42±2.27**	21.81±2.59**
联用组	17.10±1.43	20.85±1.34*	20.71±2.17**
巴布剂组	17.33±1.36	20.71±2.39*	20.18±1.36*

注:与空白组比较, * $P<0.05$, ** $P<0.01$

表 4 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴对热板致小鼠痛阈值提高百分率的影响($x\pm s, n=10$)

组别	给药前痛阈值/s	给药后不同时间点痛阈提高百分率/%	
		30 min	60 min
空白组	17.81±2.87	3.20	1.01
阳性组	18.00±2.02	13.02*	15.0**
药酒组	18.14±3.04	18.08**	20.23**
联用组	17.10±1.43	21.93*	21.11**
巴布剂组	17.33±1.36	19.50*	16.45*

注:与空白组比较, * $P<0.05$, ** $P<0.01$

由上述实验结果可知, 十一方巴布剂及联用石墨烯热敷贴均能缓解热板所致小鼠的疼痛. 但联用组与巴布剂组比较, 小鼠给药后 30 min 和 60 min 的痛阈值均无显著提高($P>0.05$), 其原因可能有: 一为石墨烯热敷贴材质偏硬, 在给药时由于实验动物的活动不能与巴布剂完全贴合, 从而导致传热不均匀, 二为石墨烯热敷贴使用时间不充分, 未能提升十一方药酒巴布剂的经皮吸收, 但是联用组小鼠给药前后不同时间点的痛阈提高百分率较巴布剂组大些, 说明石墨烯热敷贴具有提高十一方巴布剂缓解热板所致小鼠疼痛作用的趋势.

3 结论

本研究以石墨烯类材料与传统的巴布剂结合——石墨烯热敷贴作为研究对象, 开展了以石墨烯热敷贴联合十一方巴布剂对镇痛作用的药效研究. 研究发现, 联用组、巴布剂组小鼠 15 min 内扭体反应潜伏期均显著延长, 扭体次数均显著减少给药后 30 min 的痛阈值均显著提高, 给药后 60 min 的痛阈值提高有所变化.

实验表明, 石墨烯热敷贴具有提升十一方巴布

剂镇痛活性的趋势, 石墨烯热敷贴尽管对十一方巴布剂的镇痛效果提升不显著, 但其温热理疗作用可以增加患者肿痛部位的舒适感, 提高患者对十一方巴布剂的顺应性. 石墨烯良好的生物相容性以及二维平面结构与药物的微妙作用仍需进一步开发^[21], 方使其更好地应用于生物医药领域, 这其中具体的作用机制仍需实验进一步去验证和探究.

参考文献

[1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(3): 183-191.

[2] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5 887): 385-388.

[3] Xu C, Xu B, Gu Y, et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(5): 1 388-1 414.

[4] Novoseov K S, Geim A K, Morozov S V. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5 696): 666-669.

[5] Liu J, Cui L, Losic D. Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications[J]. Acta Biomater, 2013, 9(12): 9 243-9 257.

[6] Huang T Y, Huang J H, Wei H Y, et al. GO/SWCNT composites as novel electrode materials for electrochemical biosensing[J]. Biosens Bioelectron, 2013, 43: 173-179.

[7] 赵媛媛, 殷婷婕, 霍美蓉, 等. 石墨烯及其衍生物氧化石墨烯作为新型药物载体材料在肿瘤治疗领域的应用研究[J]. 药学进展, 2015, 39(1): 32-39.

[8] 赵灵芝, 张成孝. 石墨烯作为活细胞生长基底的药效研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 210-212, 215.

[9] 王国权, 庞素秋, 林俊生, 等. 石墨烯及其衍生物在生物医药领域的研究进展[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2018, 39(6): 787-793.

[10] Yang Xiaoying, Zhang Xiaoyan, Liu Zunfeng, et al. High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(45): 17 554-17 558.

[11] 曹宇臣, 郭鸣明. 石墨烯材料及其应用[J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1 149-1 159.

[12] Li Ming, Liu Qian, Jia Zhaojun, et al. Electrophoretic deposition and electrochemical behavior of novel graphene oxide-hyaluronic acid-hydroxyapatite nanocomposite coatings[J]. Appl Surf Sci, 2013, 284(11): 804-810.

[13] Zhou Ting, Zhou Xiaoming, Xing Da. Controlled release of doxorubicin from graphene oxide based charge-reversal nanocarrier[J]. Biomaterials, 2014, 35 (13): 4 185-4 194.

[14] 田元春, 伍小燕. 十一方药酒的临床应用及实验研究概况[J]. 广西中医药, 2010, 33(4): 1-2.

[15] 田元春,宣 强,黄鼎坚,等.十一方药酒对大鼠实验性骨折的影响[J]. 中国医院药学杂志,2010,30(3):266-267.

[16] 田元春,伍小燕,卢鲜云,等.十一方药酒急性毒性、皮肤刺激性和过敏性试验[J]. 中国新药杂志,2011,20(14): 1 341-1 343,1 350.

[17] 田元春,张 泉,王振发,等.十一方药酒对家兔长期毒性实验研究[J]. 中华中医药杂志,2011,26(12):2 979-2 981.

[18] 施显怡,黎 芳,王志萍,等.中药复方透皮贴剂基质研究进展[J]. 大众科技,2017,19(6):78-81.

[19] 施显怡,王志萍,黎 芳,等. HPLC 法测定十一方药酒中 6 种成分[J]. 中成药,2018,40(5):1 088-1 093.

[20] 车富强,张国柱,韦邦年,等. 几种适合中药复方的新型给药系统研究进展[J]. 上海中医药大学学报,2015,29(4): 83-86.

[21] 朱力阳. 丁桂凝胶膏剂的制备工艺及主要药效学研究[D]. 成都:成都中医药大学,2015.

[22] 张文平,朱培芳,马雅鸽,等. 马钱子的毒理学及安全性研究进展[J]. 中国民族民间医药,2012,21(8):53-54.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 66 页)

参考文献

[1] Sánchezcruz J J, Cabreraleón A, Martínmorales A, et al. Male erectile dysfunction and health-related quality of life [J]. European Urology,2003,44(2):245-253.

[2] Yafi F A, Jenkins L, Albersen M, et al. Erectile dysfunction[J]. Nat Rev Dis Primers,2016,2:1-20.

[3] 燕 浩,王 琼,肖冬冬,等. 勃起功能障碍的动物模型建立及检测评价[J]. 中华男科学杂志,2017,23(11):1 032-1 037.

[4] Abidu Figueiredo M, Ribeiro I C, Chagas M A, et al. The penis in diabetes: Structural analysis of connective tissue and smooth muscle alterations in a rabbit model[J]. Bju International,2011,108(3):400-404.

[5] Wang Fischer Y, Garyantes T. Improving the reliability and utility of streptozotocin-induced rat diabetic model [J]. Journal of Diabetes Research,2018,2018:1-14.

[6] Mulhall J P, Verma N, Deveci S, et al. Sildenafil-citrate improves erectile function after castration in a rat model [J]. Bju International,2014,113(4):656-661.

[7] Huang Y C, Ning H, Shindel A W, et al. The effect of intracavernous injection of adipose tissue derived stem cells on hyperlipidemia asso-ciated erectile dysfunction in a rat model[J]. Journal of Sexual Medicine,2010,7(4):1 391-1 400.

[8] McCabe M P, Sharlip I D, Lewis R, et al. Risk fact-ors for sexual dysfunction among women and Me-n; A consensus statement from the fourth internat-ional consultation on sexual medicine 2015 [J]. Journal of Sexual Medicine, 2016,13(2):144-152.

[9] 刘 涛,李维仁. 糖尿病性勃起功能障碍的发病机制及其治疗[J]. 中国糖尿病杂志,2011,19(4):311-313.

[10] Kumar R, Malhotra N, Jacob J J. Targeting testosterone measurements to patients with type 2 diabetes mellitus and moderate to severe symptomatic erectile dysfunction [J]. Diabetes Res Clin Pract,2018,137:221-223.

[11] Dan A, Chakraborty K, Mondal M, et al. Erectile dysfunction in patients with diabetes mellitus: Its magnitude, predictors and their biopsyo-social interaction; A study from a developing country[J]. Asian J Psychiatr, 2014,7(1):58-65.

[12] Kouidrat Y, Pizzol D, Cosco T, et al. High prevalence of erectile dysfunction in diabetes: A systematic review and meta-analysis of 145 studies [J]. Diabet Med, 2017, 34 (9):1 185-1 192.

[13] 孙 昱,杨海山,柳 林. 链脲佐菌素与四氧嘧啶诱导建立兔 1 型糖尿病模型的比较[J]. 中国实验诊断学,2008, 12(4):442-444

[14] 崔险峰,张云山,刑俊平. 阴茎勃起动物模型的建立和监测研究进展[J]. 山西医药杂志,2006,35(10):907-908.

[15] 潘卫兵,曹石金,谢礼仁,等. 大鼠糖尿病性勃起功能障碍模型的制备[J]. 海南医学,2015,26(5):629-631.

[16] Chatzigeorgiou A, Halapas A, Kalafatakis K, et al. The use of animal models in the study of diabetes mellitus [J]. Vivo,2009,23(2):245-246.

[17] Facio F N, Facio M F, Spessoto L F, et al. Antiin-flam-matory and anti-fibrotic effects of annexin1 on erectile function after cavernous nerve injury in rats[J]. International Journal of Impotence Research,2016,28(6):1-7.

[18] 郭 军,晏 斌,王 福,等. 基于 5-羟色胺调控的翘芍方干预早泄大鼠的实验研究[J]. 中国男科学杂志,2018,24 (8):724-728.

[19] 周 斌,谢高宇,齐敏友. 糖尿病性勃起障碍发病机制及治疗研究进展[J]. 中国药理学与毒理学杂志,2015,29 (4):626-632.

[20] Hosokawa M, Dolci W, Thorens B. Differential sensitivity of GLUT1- and GLUT2- expressing beta cells to strepto-zotocin. [J]. Biochemical & Biophysical Research Communications,2001,289(5):1 114-1 117.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0072-06

二甲基二烯丙基氯化铵分子内掺杂 氮氧自由基聚合物 PTAm 研究

朱军峰, 朱 婷, 拓 欢, 高薇春, 张万斌, 任军哲

(陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:合成出 4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶单体,与二甲基二烯丙基氯化铵通过内掺杂法合成共聚物,在析出产物后再用氧化剂间氯过氧苯甲酸(mCPBA)氧化成氮氧自由基聚合物.采用核磁共振波谱、傅里叶红外光谱、电子顺磁共振、X 射线光电子能谱对自由基聚合物进行了表征和分析,最后确认得到目标产物 PTAm-co-PDMDAAC.同时,组装扣式电池,通过电化学阻抗和充放电循环测试,结果表明自由基聚合物 PTAm-co-PDMDAAC 作为正极材料的首次放电比容量高达 106.1 mAh/g,充电比容量为 100.3 mAh/g,首次库伦效率为 94.6%,经过 100 次循环之后,PTAm-co-PDMDAAC 的充电比容量降到了 61 mAh/g 并趋于稳定,容量保持率为 61.8%.这说明其作为电池正极材料具有良好的导电性,较低的电荷转移电阻,充放电循环容量保持率良好,循环寿命稳定.

关键词:氮氧自由基; 聚合物; 掺杂; 电极材料

中图分类号:TQ150 **文献标志码:** A

Study on intramolecular doping of nitroxyl radical polymer PTAm with dimethyl diallyl ammonium chloride

ZHU Jun-feng, ZHU Ting, TUO Huan, GAO Wei-chun,
ZHANG Wan-bin, REN Jun-zhe

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A 4-acrylamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine monomer was synthesized, and a copolymer was synthesized by internal doping with dimethyldiallylammonium chloride. After the product is precipitated, it is oxidized to a nitroxide polymer with an oxidizing agent, chloroperoxybenzoic acid (mCPBA). The free radical polymer was characterized and analyzed by NMR spectrometer, Fourier transform infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy. Finally, the target product PTAm-co-PDMDAAC was confirmed. The results show that the free-radical polymer PTAm-co-PDMDAAC as the positive electrode material has a first discharge specific capacity of 106.1 mAh/g, a charge specific capacity of 100.3 mAh/g, and the first coulombic efficiency of 94.6%. After 100 cycles, PTAm-co-PDMDAAC The charging specific capacity of co-PDMDAAC decreased

to 61 mAh/g and stabilized. The capacity retention rate was 61.8%, indicating that it has good conductivity as a battery positive electrode material, has low charge transfer resistance, and maintains charge and discharge cycle capacity. Good rate and stable cycle life.

Key words: nitroxide; polymer; doping; electrode material

0 引言

目前大量研究的二次电池,主要是以无机氧化物为电极材料的锂离子电池,其离子的传递速率受制于离子在电极材料中较慢的嵌入和转移的动力学过程,很难大幅度提高其功率密度^[1],且过渡金属氧化物的二次电池由于制备过程所需能量高并存在环境危害问题,亟待寻求新的替代品^[2,3],因此具有氧化还原活性的有机自由基聚合物因其在储能密度和环境等方面的优势,作为一种新型正极材料进入人们的视野。

2002年,Nakahara等^[4]首次将氮氧自由基聚合物 PTMA(聚(4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基))用于电池正极材料后,氮氧自由基聚合物结构中的稳定自由基迅速、可逆的单电子氧化还原反应和在充放电循环过程中表现出的优异的倍率性能及循环稳定性,使其有望成为新一代电极正极材料^[5-7].将有活性基团的化合物掺杂到有机自由基聚合物链上可增加其活性基团的数量,提供更多导电载流子(自由电子、正负离子或空穴),使链段更柔顺,更易传递电子,增强其导电性^[8,9].二甲基二烯丙基氯化铵是带有活性阴离子季铵盐的水溶性化合物,其阳离子基团能够有效促进自由基还原,因而能在有机电解质溶剂中促进离子在聚合物/电解质界面的迁移。

本文选用典型的 TEMPO 型氮氧自由基聚合物 PTAm(聚(2,2,6,6-四甲基哌啶基-4-丙烯酰胺基)),用季铵盐型阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)作为电荷平衡的阳离子基团掺杂 PTAm 获得无规共聚物 PTAm-co-PDMDAAC,以提升氮氧自由基聚合物 PTAm 作为有机电池电极材料的应用,对目标产物进行结构表征,并组装扣式电池分析电化学性能^[10].

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶,丙烯酰氯,以上购于梯希爱化成工业发展有限公司;二甲基二烯丙基氯化铵,间氯过氧苯甲酸(mCPBA),偶氮二异丁腈,三乙胺,碳酸氢钠以上购于上

海麦克林生化科技有限公司;甲苯,无水乙醇,正戊醇,二氯甲烷,氢氧化钠,氯仿,四氢呋喃,以上均购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:ADVANCE III 400MHz 型核磁共振仪,德国 Bruker 公司;VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;MaXisTOF 型液相/质谱联用仪(HPLC-MS),德国 Bruker 公司;E500 电子顺磁共振仪(EPR),德国 Bruker 公司;AXISSUPRA 型 X 光电子能谱仪(XPS),英国 Kratos 公司;Parstat Mc 型电化学工作站,美国 Princeton 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 单体 4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶(AATP)的合成

如图 1 所示合成路线,在氮气氛下,在圆底烧瓶中加入经分子筛处理的无水甲苯 60 毫升,冰浴下使用注射器向反应瓶中加入 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(4.5 mL),磁力搅拌约 10 min 后,滴加丙烯酰氯(1.5 mL),30 min 内滴加完毕.混合物在冰浴下搅拌 1 h,在室温下继续反应 1 h.反应结束后过滤混合液,收集白色沉淀物,用二氯甲烷洗涤三次,再用饱和 NaHCO₃ 溶液洗涤,真空干燥 24 h 去除溶剂,经甲醇重结晶、无水 MgSO₄ 除水后过滤并干燥得到白色晶体。

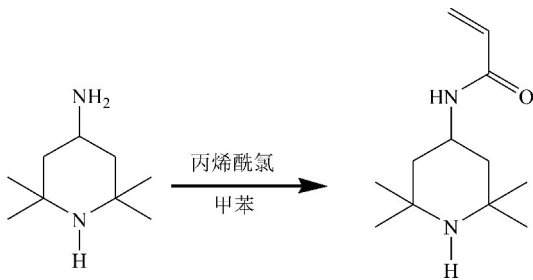


图 1 单体 AATP 的合成

1.2.2 聚合物 PAATP-co-PDMDAAC 的合成

如图 2 所示合成路线,在 Schlenk 反应管中,将 4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶(AATP)(0.505 0 g,2.4 mmol)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)(0.388 87 g,2.4 mmol)溶于甲醇/H₂O(体积比为 2:1,4.76 mL)溶液,向溶液中加入 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)(0.019 g,0.116 mmol),密封反应管,搅拌使固体完全溶解.将反应

管重复三次冷冻-真空-解冻循环后,在 65 °C 油浴加热下搅拌反应 10 h,将所得溶液滴加到氯仿/乙醚(体积比为 1 : 1,50 mL)中.过滤收集沉淀,真空干燥 24 h 得到 PAATP-co-PDMDAAC.

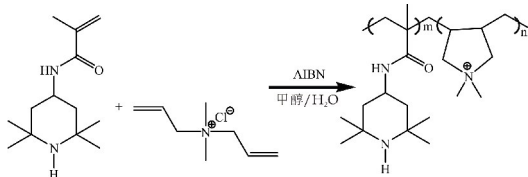


图 2 聚合物 PAATP-co-PDMDAAC 的合成

1.2.3 自由基聚合物 PTAm-co-PDMDAAC 的合成

如图 3 所示,将聚合物(300 mg)溶解在装有 5 mL 甲醇的圆底烧瓶中,间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)(460 mg)溶于甲醇中,在氮气下,通过恒压滴液漏斗慢慢滴入到溶液中,磁力搅拌下反应 12 h,聚合物发生氧化作用,反应结束后,将得到的溶液用 10% 的 Na_2CO_3 洗涤三次,然后在室温下将溶液滴加到 20 mL 的正己烷中萃取,静置分层后取下层液体,真空干燥 48 h,得到目标产物 PTAm-co-PDMDAAC.

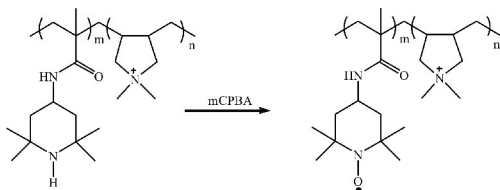


图 3 聚合物 PTAm-co-PDMDAAC 的合成

1.3 扣式电池组装及电化学性能分析

将合成的 PTAm-co-PDMDAAC、乙炔黑和聚四氟乙烯按 8 : 1 : 1 的质量比混合研磨均匀,加入 N,N-二甲基吡咯烷酮研磨至粘稠状,涂膜于铝箔上,放入真空干燥箱干燥 12 h,切片作为电池正极,以金属锂片作为负极,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比为 1 : 1)混合溶液为电解液,在手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池,在开路电位下测试电池电化学阻抗,电压值振幅为 10 mV,频率范围为 100 kHz~0.1 Hz;在充放电电压范围为 2.0~4.3 V、电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行恒流充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 单体 AATP 的结构表征

2.1.1 单体 AATP 的 ^1H NMR 分析

如图 4 所示,以 CDCl_3 为溶剂,经核磁氢谱测

试,6.28(1H,d,乙烯基 CH_2),6.08(1H,q,乙烯基 CH),5.67(1H,dd,乙烯基 CH_2),5.32(1H,s,酰胺 NH),4.37(1H,d,哌啶 CH),1.97(2H,dd,哌啶 CH_2),1.29(6H,s, $2 \times \text{CH}_3$),1.15(6H,s, $2 \times \text{CH}_3$),0.97(2H,t,哌啶 CH_2),单体上所有的峰都找到归属,以上初步认为合成的产物为 4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶(AATP)^[11].

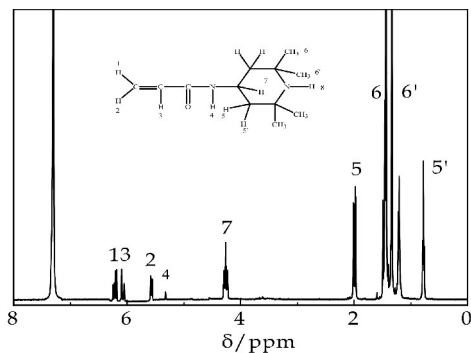


图 4 单体 AATP 的 ^1H NMR 谱图

2.1.2 AATP 的 FT-IR 分析

对 KBr 压片进行红外测试分析,其结果如图 5 所示,证明了 AATP 的特征峰:3 199.71 cm^{-1} 为仲胺基 N-H 伸缩振动峰,1 558.94 cm^{-1} 为酰胺 N-H 弯曲振动峰,2 953.75 cm^{-1} ,2 881.56 cm^{-1} ,2 873.16 cm^{-1} 分别为哌啶环上的 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ 伸缩振动峰,1 657.50 cm^{-1} 为酰胺 C=O 伸缩振动峰,1 618.23 cm^{-1} 为双键 C=C 伸缩振动峰.由上述特征峰结合以下质谱分析可确定生成的产物为目标产物 AATP.

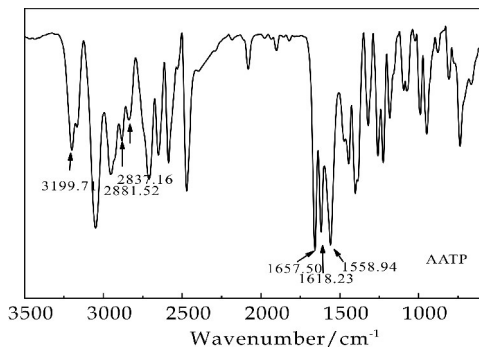


图 5 单体 AATP 的 FT-IR 谱图

2.1.3 单体 AATP 的 HPLC-MS 分析

对产物进行 HPLC-MS 测试,将样品溶入甲醇中,以甲醇/乙腈为流动相,将所合成的 AATP 溶于甲醇进行梯度洗脱 8 min.结果如图 6 所示,通过对所出的液相色谱图中 1.4 min 所对应的峰值进行质谱分析,211.19 为 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}_2[\text{M}+\text{H}]$ 的分子离子峰,与产物 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ON}_2[\text{M}]$ 理论相对分子质量为 210.17 相比,偏差为 0.009 5%,则可以

进一步确定产物为 AATP.

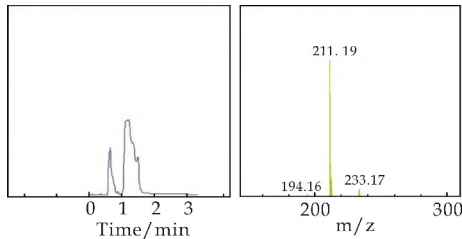


图 6 单体 AATP 的 HPLC-MS 谱图

2.2 自由基聚合物 PTAm-co-PDMDAAC 结构表征

2.2.1 PAATP-co-PDMDAAC 的 ¹H NMR 分析

以 DMSO 为氘代试剂进行测试,如图 7 所示,3.4 ppm 和 2.5 ppm 附近为溶剂峰.通过分析发现,4.20 ppm 处为 AATP 聚合后酰胺中与 N—H 相连哌啶上 H 的化学位移,聚合后以宽峰形式出现,在 4.3 ppm 处出现与 N⁺离子键接的—CH₂—的共振峰,1.70 ppm 处为 AATP 上亚甲基和次甲基的质子峰重叠在一起出现显示出宽峰形式,1.22 ppm 为主链上—CH₂—基团上 H 原子的特征吸收峰,CH₂ 的特征吸收峰出现在 0.91 ppm 处.5.47~5.93 ppm 范围的多重峰属于—CH=CH₂,而该聚合物谱图中并没有 AATP 和 DMDAAC 的双键质子峰出现,证明了 AATP 与 DMDAAC 成功发生聚合.

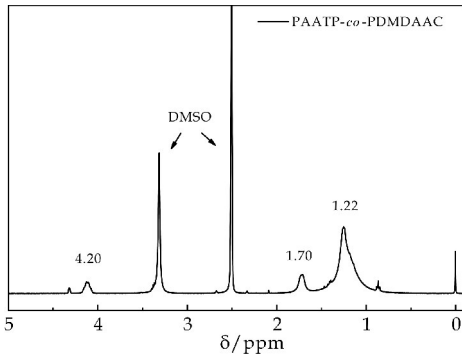


图 7 PAATP-co-PDMDAAC 的 ¹H NMR 谱图

2.2.2 PAATP-co-PDMDAAC 和 PTAm-co-PDMDAAC 的 FT-IR 分析

从图 8 PAATP-co-PDMDAAC 的红外谱图可以观察到,3 433 cm⁻¹处是仲胺基及少量水中—OH 的伸缩振动吸收峰,2 975 cm⁻¹是甲基的反对称伸缩振动及亚甲基的伸缩振动吸收峰,单体 DMDAAC 聚合后 2 980 cm⁻¹的吸收峰发生红移,由于发生聚合后形成五元杂环,引起了环上键能降低.季胺基团 NR⁴⁺在 1 646 cm⁻¹处出现明显的特

征吸收.在单体聚合后,双键打开的同时,生成了含氮五元杂环,由杂环上的 N—C 键振动引起的,1 240 cm⁻¹、1 188 cm⁻¹处是它的伸缩振动吸收峰,单体上 1 375 cm⁻¹对应的双键吸收峰消失.从以上主要特征结构可以判断出,合成的共聚产物应该为 PAATP-co-PDMDAAC;而从图中 PTAm-co-PDMDAAC 的红外谱图可看出,2 968 cm⁻¹处仍然为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,1 390 cm⁻¹是 N—O· 的出峰位置.从以上主要特征结构可以判断出,PAATP-co-PDMDAAC 已经被氧化为 PTAm-co-PDMDAAC.

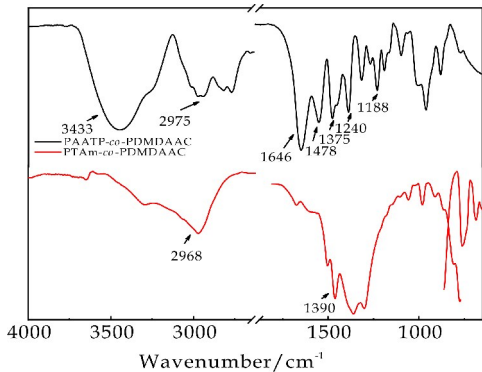


图 8 PAATP-co-PDMDAAC 和 PTAm-co-PDMDAAC 的 FT-IR 谱图

2.2.3 PAATP-co-PDMDAAC 和 PTAm-co-PDMDAAC 的 XPS 分析

因 PAATP-co-PDMDAAC 氧化过程中六元环上的氮原子不参与氧化反应,所以氮信号用于分析 PTAm-co-PDMDAAC 中自由基的氧化结果.对 PAATP-co-PDMDAAC 和 PTAm-co-PDMDAAC 进行 X 光电子能谱分析,如图 9 所示.从全谱图 9(a)可以清楚地看到氮元素的信号.此外,N1s 峰例证了三种不同的氮化学状态(如图 9(b)所示).每个峰指示 PTAm-co-PDMDAAC 侧基上的不同化学官能团.氧化前结合能为 399.27 eV 的峰对应六元环上的 N—H 键中的氮信号,氧化后该信号消失,因为随着氧化态的增加,氧化侧基的结合能增加,因此在 401.56 eV 处出现与 N—O· 官能团对应的信号峰^[12,13];此外结合能在 398.06 eV 处出现的信号峰可以归属于酰胺基上的 N—H^[14],而由于氧化态增加,侧链上的 N⁺离子在 400.59 eV 处产生信号.通过对 PTAm-co-PDMDAAC 大分子链上的自由基 N—O· 对应的位点分析,进一步证实了 PAATP-co-PDMDAAC 通过 mCPBA 成功被氧化成带有季铵盐的自由基聚合物 PTAm-co-PDMDAAC.

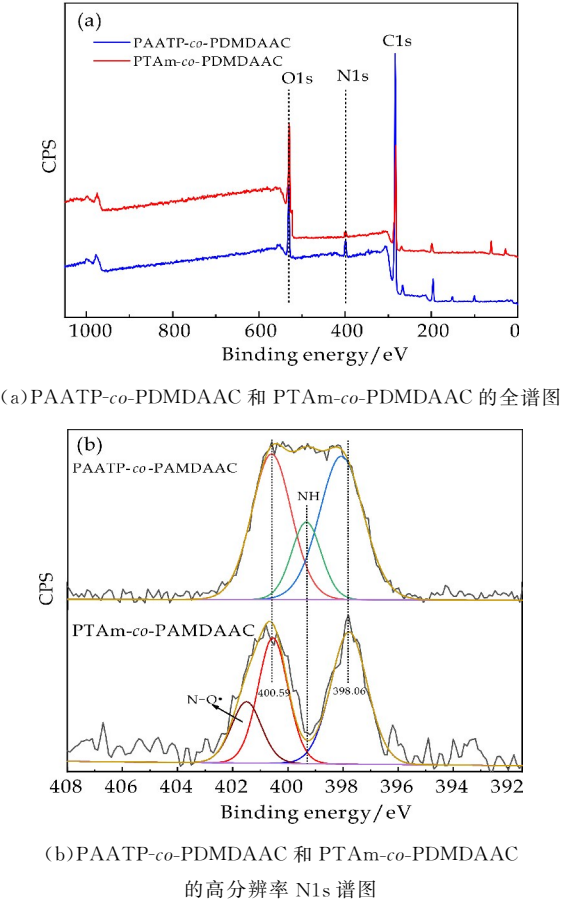


图 9 PAATP-co-PDMAAC 和 PTAm-co-PDMAAC 的 XPS 全扫描谱图

2.2.4 PTAm-co-PDMAAC 的 EPR 分析

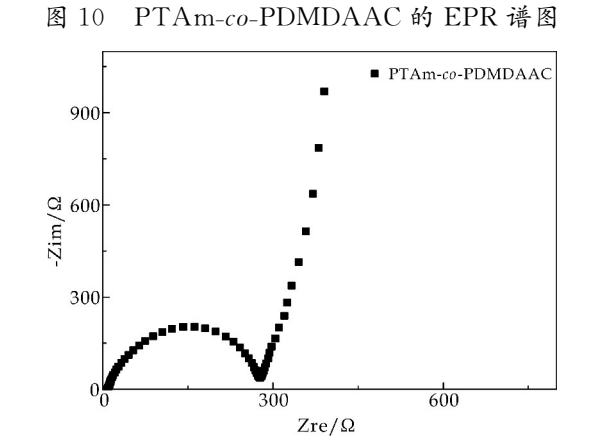
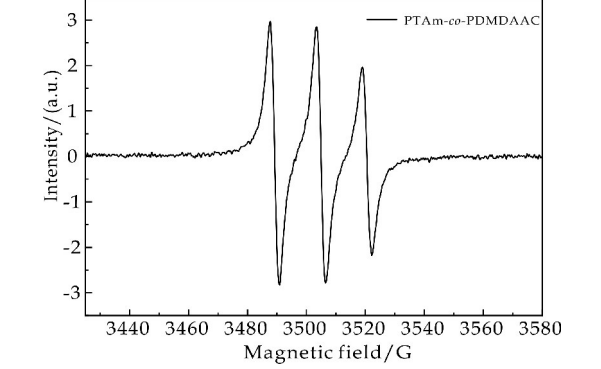
将合成的自由基共聚物溶于四氢呋喃,用 EPR 对样品进行表征,用来确定共聚物上携带的自由基.图 10 是共聚产物的 EPR 图谱,自由基聚合物 PTAm-co-PDMAAC 的 EPR 光谱在 $H = 3\ 505$ 时显示出宽峰,这可归因于体系中强的分子间自旋-自旋交换和偶极-偶极相互作用.由 $h_\nu = gH$ 可计算出 PTAm-co-PDMAAC 的 g 值为 2.010 1,与 TEMPO 的 g 值相符,可证实氮氧自由基已经被成功氧化,在室温中并未发生变化.可以观察到该单线信号实际上由部分重叠的三线信号组成的.这可能是由酰胺键上的氮原子($N=1$)对 Trityl 单电子引起的超精细裂分.由于 PDM-DAAC 区段可以有效地屏蔽内部 TEMPO 自由基,并且由于对 TEMPO 自由基的限制,以及分子内自旋-自旋交换和偶极偶极子相互作用的减弱,使得自由基的超精细信息能够很好的被展示出来.

2.3 PTAm-co-PDMAAC 的电化学性能测试

2.3.1 交流阻抗测试

图 11 为 PTAm-co-PDMAAC 在充放电前(电流密度为 200 mA/g)的交流阻抗谱图.本文测试了自由基聚合物 PTAm-co-PDMAAC 在充放电前的

交流阻抗,以进一步探索储锂动力学过程. PTAm-co-PDMAAC 在循环前的电荷转移电阻值为 274 Ω ,这主要是由于随着充放电过程的进行,含有离子空穴的自由基聚合物得到活化,也说明氮正离子的掺杂会影响整个电极内阻.在充放电过程中氮正离子所掺杂的主链结构能够很好的保持,自由基结构不会被破坏,从而保证了自由基聚合物作为锂正极材料的循环稳定性和安全性能^[15].



2.3.2 充放电容量及效率分析

此外,还测试了 PTAm-co-PDMAAC 的充放电比容量和循环效率图.如图 12 所示,二甲基二烯丙基掺杂改性的自由基聚合物 PTAm-co-PDMAAC 作为锂半电池测试的充放电比容量,自由基聚合物 PTAm-co-PDMAAC 的首次放电比容量为 106 mAh/g,充电比容量为 100.3 mAh/g,相应的首次库伦效率为 94.6%.经过 100 次循环之后,PTAm-co-PDMAAC 的充电比容量降到了 62 mAh/g,容量保持率为 61.8%,并基本趋于稳定. PTAm-co-PDMAAC 的电化学性能主要是由于聚合物本身稳定的自由基结构与 N+掺杂改性的协同效应.主要表现在,其一是四甲基哌啶侧基个甲基的存在,阻止了氮氧自由基进一步与其他物质进行反应,增大了整个聚合物的稳定性;又进一步使得自由基聚合物 PTAm-co-PDMAAC 的结构更加稳定.

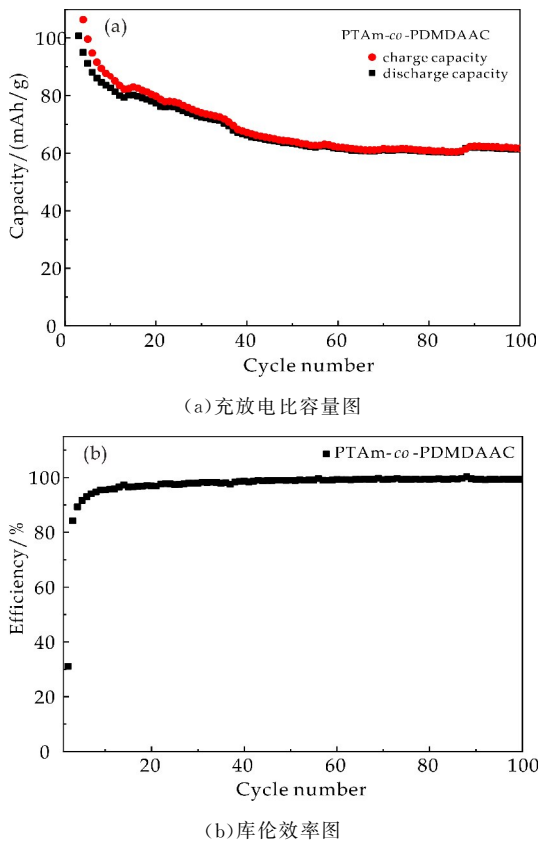


图 12 PTAm-co-PDMAAC 的充放电比容量图和循环效率图

3 结论

本文成功在合成了 4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶单体,并与二甲基二烯丙基氯化铵通过内掺杂法合成共聚物后再氧化得到氮氧自由基聚合物 PTAm-co-PDMAAC,采用 ^1H NMR、FT-IR 等表征手段对所合成的产物进行结构表征,表明成功合成目标产物,通过 XPS 和 EPR 分析进一步证实最终产物中确实有 $\text{N}-\text{O}\cdot$ 存在。

通过组装扣式电池,对 PTAm-co-PDMAAC 的电化学阻抗分析和充放电循环分析,证明 PTAm-co-PDMAAC 作为正极材料具有较低的电荷转移电阻,充放电循环容量保持率良好,循环寿命稳定,具有优良的应用前景。

参考文献

[1] Nakahara K, Oyaizu K, Nishide H. ChemInform abstract; Organic radical battery approaching practical use [J]. Cheminform, 2011, 42(35): 222-227.

[2] Xu L, Fang Y, Chang S, et al. Synthesis and properties of novel TEMPO-contained polypyrrole derivatives as the cathode material of organic radical battery [J]. Electrochimica Acta, 2014, 130(130): 148-155.

[3] Hauffman G, Rolland J, Bourgeois J P, et al. Synthesis of nitroxide-containing block copolymers for the formation of organic cathodes [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2012, 51(1): 101-108.

[4] Nakahara K, Iwasa S, Satoh M, et al. Rechargeable batteries with organic radical cathodes [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359(5-6): 351-354.

[5] Bugnon L, Morton C J H, Novak P, et al. Synthesis of poly (4-methacryloyloxy-TEMPO) via group-transfer polymerization and its evaluation in organic radical battery [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(11): 2 910-2 914.

[6] 朱军峰, 拓欢, 朱婷, 等. RAFT 聚合方法合成自由基聚合物 PTMA [J]. 应用化工, 2018, 47(12): 2 670-2 673.

[7] Joo Y, Agarkar V, Sung S H, et al. A nonconjugated radical polymer glass with high electrical conductivity [J]. Science, 2018, 359(6 382): 1 391-1 395.

[8] Nakahara K, Iwasa S, Satoh M, et al. Rechargeable batteries with organic radical cathodes [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359(5): 351-354.

[9] Nishide, Kiyoharu, Miyamoto, et al. Synthetic equivalents of benzenethiol and benzyl mercaptan having faint smell; Odor reducing effect of trialkylsilyl group [J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(47): 8 569-8 573.

[10] 刘承梅, 陈剑, 衣宝廉. 有机自由基聚合物 PTMA 电极的研究和制备 [J]. 电源技术, 2012, 36(4): 458-462.

[11] Allen N S, Lo D, Salim S. Aspects of the inhibition of post-cure photo-yellowing of novel amine-diacrylate-terminated ultraviolet and electron-beam-cured TMPTA-based coatings [J]. Polymer Degradation & Stability, 1994, 45(3): 277-283.

[12] Feltham R D, Brant P. XPS studies of core binding energies in transition metal complexes 2. Ligand group shifts [J]. Journal of the American Chemical Society, 1982, 104 (3): 641-645.

[13] Rostro L, Wong S H, Boudouris B W. Solid state electrical conductivity of radical polymers as a function of pendant group oxidation state [J]. Macromolecules, 2014, 47 (11): 3 713-3 719.

[14] Pelavin M, Hendrickson D N, Hollander J M, et al. Phosphorus 2p electron binding energies: Correlation with extended hueckel charges [J]. Journal of Physical Chemistry, 1969, 74(5): 1 116-1 121.

[15] 刘孝武. 石墨烯复合材料用于高性能锂(钠)离子电池负极材料的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2019)05-0078-06

基于氮氧化烟酸 Cd(Ⅱ)配合物的合成、结构和荧光性质研究

康祎璠, 张 岭, 靳 猛, 刘 侠, 陈一桐, 杨欣慧, 杨欣玉

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

摘 要:通过氮氧化吡啶羧酸类配体(氮氧化烟酸, HNNO)与四水合硝酸镉的混合溶剂热反应, 合成了两例配合物. 对合成的配合物通过 X-射线单晶衍射、元素分析和红外光谱等进行结构表征. 结构分析表明配合物 $1[\text{Cd}(\text{NNO})_2]_n$ 的环状四链单元在 a 方向堆积为链状框架结构, 并经过 C—H \cdots O 的弱作用连接为平面网状结构; 配合物 $2[\text{Cd}(\text{NNO})(2\text{-bpy})_2\text{NO}_3]_n$ 中轮桨式单元在空间中堆积成平面网状结构, 并经 C—H \cdots O 弱作用连接为三维超分子结构. 此外, 对配合物 1-2 进行热稳定性和固体荧光研究, 荧光分析表明这两例配合物的最大荧光发射均在 390 nm 处, 可以作为潜在的荧光材料.

关键词:金属有机配合物; 氮氧化烟酸; Cd(Ⅱ)配合物; 荧光性质

中图分类号:O614.24⁺2

文献标志码:A

Study on synthesis, structure and fluorescence properties of Cd(Ⅱ) complexes of N-oxide nicotinic acid

KANG Yi-fan, ZHANG Ling, JIN Meng, LIU Xia,
CHEN Yi-tong, YANG Xin-hui, YANG Xin-yu

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

Abstract: Two kinds of complexes were synthesized by thermal reaction of N-oxide pyridine carboxylic acid ligand (HNNO) and cadmium nitrate tetrahydrate. The synthesized complexes were subjected to structural characterization by X-ray single crystal diffraction, elemental analysis and infrared spectroscopy. Structural analysis indicated that the cyclic four-chain unit of complex 1 was stacked in the a direction as a chain frame structure, and through the weak action of C—H \cdots O, it is connected into a planar network structure; in the complex 2, the paddle unit is stacked into a planar network in space, and connected by a weak action of C—H \cdots O into a three-dimensional supramolecular structure. In addition, the stability of the complexes 1-2 were investigated by thermal stability and solid fluorescence. Fluorescence analysis showed that the maximum fluorescence emission of the two complexes was at 390

* 收稿日期:2019-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21801161); 中国博士后科学基金面上项目(2019M653524); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-35); 西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室开放基金项目(338050067(2018-003))

作者简介:康祎璠(1984—), 男, 陕西宝鸡人, 讲师, 博士, 研究方向:功能配合物

nm, which could be used as a potential fluorescent material.

Key words: metal-organic complexes; N-oxide nicotinic acid; Cd(II) complexes; fluorescence

0 引言

近 20 年来,金属-有机骨架材料的发现引起了化学领域的一场新革命. 金属-有机骨架材料也叫配位聚合物(简称配合物),是指金属离子经有机桥连体桥接而成的复合多孔晶体材料^[1]. 金属-有机骨架材料合成灵活,在适当的条件下调控结合合适的有机连接剂(离子、簇、链等)和金属离子,从而容易地调整其结构、拓扑结构和功能. 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^[2-5];这一系列材料的出现为富有想象力的化学家提供了巨大的化学和结构上的可能,这迅速地促使越来越多的研究人员参与这个新领域. 独特的框架和开放的孔道结构使得金属有机框架材料在催化^[6-8]、气体吸附与分离^[9-11]、药物负载与癌症治疗^[12]、电化学储能与转化^[12-15]、功能发光和光子材料等领域有着广泛的应用前景.

物质在适宜条件下吸收能量后,基态电子跃迁至激发态,随之电子由激发态回到基态或者更低能级时,多余的能量以光的形式释放,这个过程称为发光^[16]. 按照组成的不同,发光材料分为三类:具有特定结构的有机共轭体系发光材料;镧系金属和部分过渡金属[如 d¹⁰ 构型的 Zn(II)、Cd(II)、Hg(II)或金属盐组成的无机发光材料;配位聚合物发光材料^[17].

柔性的羧酸类配体中 O 原子含有孤对电子,具有出众的给电子能力. 在众多的羧酸类配体中,烟酸等杂环有机羧酸类配体越来越受到研究者的青睐,这是由于共轭结构中有 N、O 等给电子基团,一方面可以通过吡啶 N 原子和羧酸 O 原子进行配位,使得配位模式增加、配位构型复杂;另一方面,杂原子可以作为活性位点能够提高材料的性能. 因此,含氮杂环配体是构筑发光 MOF 材料的优秀配体. 氮氧化物是一种比较特殊的配体,其种类繁多. 吡啶类氮氧化物中与杂环 N 原子直接相连的氧原子电子云密度较大,易与金属离子配位形成新颖的结构. 根据软硬酸碱规则(HSAB),在水溶液中,含氮配体不易于稀土元素发生配位,只可与过渡金属元素发生配位,但是将其氧化后,不仅能与过渡金属发生配位,还可与稀土金属元素发生配位,甚至可以同时结合两种不同的金属,增加了合成的选择性和多样性^[18-22].

本文中,氮氧化烟酸(HNNO)有机配体与四水硝酸镉在不同的反应条件下,合成了两例配合

物,结构分析表明配合物 $1[\text{Cd}(\text{NNO})_2]_n$ 的环状四链单元在 a 方向堆积为链状框架结构. 并经过 C—H...O 的弱作用连接为平面网状结构;配合物 $2[\text{Cd}(\text{NNO})(2\text{-bpy})_2\text{NO}_3]_n$ 中轮桨式单元在空间中堆积成平面网状结构,并经 C—H...O(3.301/3.383 Å)弱作用连接为三维超分子结构.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

(1)主要试剂:四水合硝酸镉、2,2'-联吡啶(2-bpy)在国药集团化学试剂有限公司购买,以上试剂均为分析纯. 氮氧化烟酸(HNNO)根据文献^[23]合成并纯化.

(2)主要仪器:德国 Bruker 公司的 Bruker Smart APEX-II 型单晶 X-射线衍射仪;日本 Rigaku 公司的 Rigaku RU200 型粉末 X-射线衍射仪;德国 Elemeror 公司的 VarioEL III 型元素分析仪;德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪;德国 Netzsch 公司的 NETZSCH STA449C 型热重分析仪;英国爱丁堡的爱丁堡 FS5 型荧光光谱仪.

1.2 配合物 $[\text{Cd}(\text{NNO})_2]_n$ (1) 的合成

准确称取四水合硝酸镉(0.061 6 g, 0.2 mmol)和 HNNO 配体(0.027 8 g, 0.2 mmol)在乙醇:DMF=2:1 的混合溶剂中搅拌 30 min 后,装入 25 mL 水热釜在 120 °C 反应条件下反应三天后自然冷却到室温,得到无色透明块状晶体. 产率:64%(基于 HNNO 配体). 元素分析 C₁₂H₈CdN₂O₆(%),理论值 C, 37.089; H, 2.075; N, 7.208; 实测值 C, 37.09; H, 2.08; N, 7.3; 红外光谱(KBr, cm⁻¹) 3 030(s), 2 428(s), 1 630(s), 1 530(vs), 1 400(vs), 1 295(s), 1 218(vs), 1 164(ms), 1 020(w), 946(vs).

1.3 配合物 $[\text{Cd}(\text{NNO})(2\text{-bpy})_2\text{NO}_3]_n$ (2) 的合成

准确称取四水合硝酸镉(0.061 6 g, 0.2 mmol)、HNNO 配体(0.027 8 g, 0.2 mmol)、辅配 2-bpy(0.312 g 0.2 mmol)在乙醇:DMF=2:1 的 25 mL 溶剂中搅拌 30 min 后,封入反应釜. 在 120 °C 下反应 3 天,冷却至室温,得到无色块状晶体. 产率 58%(基于辅配 2-bpy). 元素分析 C₁₆H₁₂CdN₄O₆(%),理论值 C, 41.05; H, 2.58; N, 11.91; 实际值 C, 41.07; H, 2.73; N, 12.09; 红外光谱(KBr, cm⁻¹) 3 084(m), 1 908(w), 1 616(s),

1 389(vs), 1 234(s), 932(m), 775(s), 554(w).

1.4 配合物晶体结构测定

选取适合大小的配合物 1、2 单晶置于 Bruker APEX-II CCD 单晶 X-射线衍射仪上. 用经过石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 50 kV 30 mA 以 XSCANS 程序寻找衍射峰后并精确测定出晶胞参数. 以 ω - 2θ 扫描方式, 收集衍射数据, 全部强度数据经 Lp 校正和吸收校正 (MLILT-SCAN 程序 SADABS). 配合物 1-2 的晶体结构采用程序 SHELXL-14 由直接法解得. 全部非氢原子经 Fourier 合成及差值电子密度函数修正, 全部氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得. 全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经最小二乘法修正至收敛; 所有解析均采用 SHELXS-14 和 SHELXL-14 解析程序包完成. 配合物 1、2 的晶体学数据如表 1 所示.

表 1 配合物 1 和 2 晶体结构与精修参数

Identification code	配合物 1	配合物 2
Empirical formula	C ₁₂ H ₈ CdN ₂ O ₆	C ₁₆ H ₁₂ CdN ₄ O ₆
Temperature/K	302(2)	299(2)
Formula weight	388.60	468.70
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c
a/Å	8.037 0(3)	11.148(3)
b/Å	8.160 8(4)	9.836(3)
c/Å	10.699 2(5)	15.780(4)
$\alpha/^\circ$	70.813(3)	90
$\beta/^\circ$	70.460(3)	106.033(15)
$\gamma/^\circ$	71.714(3)	90
Volume/Å ³	607.99(5)	1663.1(7)
Z	2	4
$\rho_{\text{cell}}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.123	1.872
μ/mm^{-1}	1.828	1.358
F(000)	380.0	928.0
$2\theta/^\circ$	5.43~56.606	5.372~57.026
GOF on F ²	1.011	1.010
$R_1[I>2\sigma(I)]^a$	0.041 4	0.042 9
$wR^2(\text{all data})^b$	0.074 5	0.084 8
max/min(e Å ⁻³)	0.92/-0.64	0.53/-0.51

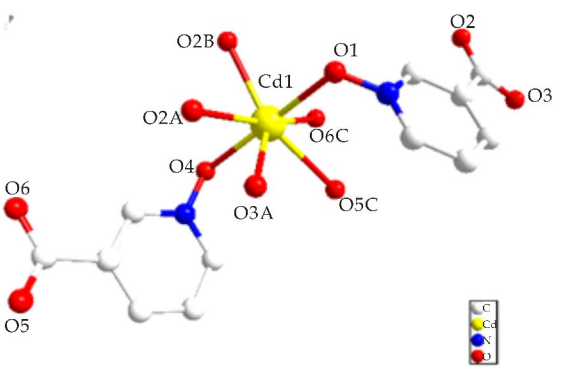
注:^a $R_1=||F_o|-|F_c||/|F_o|$; ^b $wR_2=[w(F_o^2-F_c^2)^2/w(F_o^2)^2]^{1/2}$

2 结果与讨论

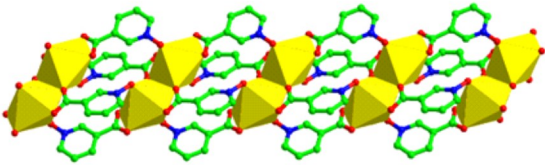
2.1 配合物 1 的晶体结构

X-射线单晶衍射表明, 配合物 1 晶体属于三斜晶系, 空间群为 P-1. 如图 1(a)所示, 配合物 1 的一个不对称单元中包含两个脱质子的 NNO 配体和一个 Cd(II). 中心 Cd(II)与配体 NNO 中的 O 原子配位, 为七配位构型的五角双锥结构. 赤道面上 O2A、O2B、O3A、O5C、O6C 分别来自于 3 个 NNO⁻ 配体的羧酸根, 轴向的 O1、O4 来自于两个

配体氮氧化功能团. Cd-O 键长 2.294(6)-2.528(4) Å 在合理的范围之内^[24].



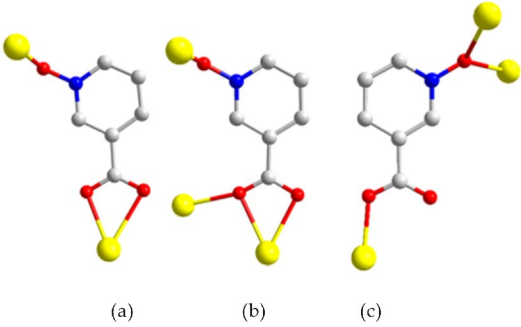
(a) 配合物 1 中的金属离子配位环境图



(b) 配合物在空间中的链状框架(四链)结构

图 1 配合物 1 的配位环境图和链状框架结构 (为清晰可见, 删掉氢原子)

结构中配体有两种配位方式(图 2(a)、(b)). 相近的 Cd(II)与配体 NNO⁻ 上的 O2 桥连, 形成 4.94×3.69×3.30 Å³ 的空间框架单元. 环状单元在 a 方向堆积为链状框架结构, 并通过 C—H \cdots O (2.780 Å) 的弱作用连接为平面网状结构.



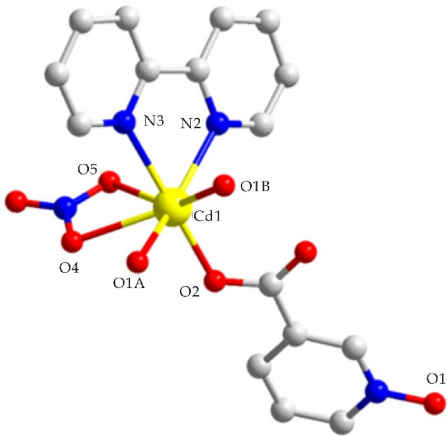
(a) (b) (c)

图 2 配合物中 NNO⁻ 配体的配位方式

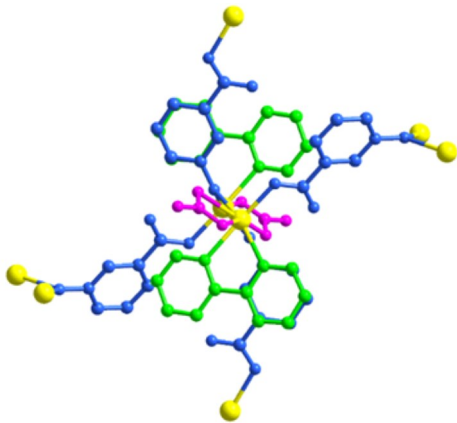
2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的属于单斜晶系, 空间群为 P2₁/c. 如图 3(a)所示, 一个不对称单元中包含一个脱质子的 NNO-配体、一个 2,2'-联吡啶、一个硝酸根和一个 Cd(II)原子. 中心 Cd(II)为 7 配位的五角双锥构型. 赤道面上的 O4、O5 来自于硝酸根, N2 来自于 2,2'-联吡啶, O1A、O1B 来自于 NNO-上的氮氧化基团. 轴向的 N3 来自于 2,2'-联吡啶、O2 来自于脱氢后的配体羧酸根. Cd-N 键长为 2.350(3) 和 2.328(3) Å、赤道面上的 Cd—O 的键长 2.356(2) — 2.578(3) Å、轴向 Cd—O2 的键长为

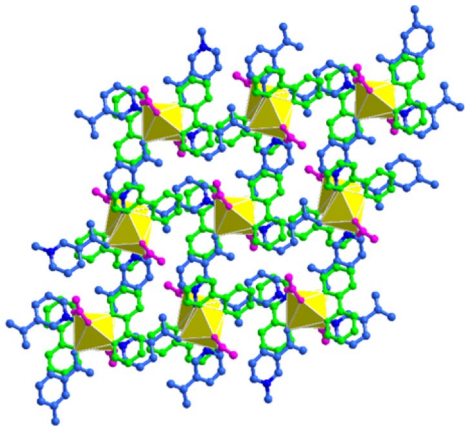
2.182(3)Å. 均在合理范围内^[25].



(a)配合物 2 中的金属离子配位环境图



(b)金属离子与有机配体形成的结构单元(蓝色:配体 NNO⁻;绿色:2,2'-联吡啶;紫色:硝酸根)



(c)结构单元在空间中堆积形成的网状结构

图 3 配合物 2 的配位环境图及相关结构图
(为清晰可见,删掉氢原子)

结构中 NNO⁻ 配体配位方式:每个 NNO⁻ 连接有三个 Cd(II),形成一维之字形链,进而通过 NNO⁻ 配体连接为网状结构;相邻的两个 Cd(II) 经 NNO⁻ 上的氮氧化基团桥连,形成图 3(b)所示的轮桨式单元. 轮桨式单元在空间中堆积成平面网

状结构(图 3(c)),层间距 11.148Å. 拓扑分析表明配合物 2 为正则(4,4)网,即 Kagomé 网(图 4),并经 C—H...O(3.301/3.383Å)弱作用连接为三维超分子结构.

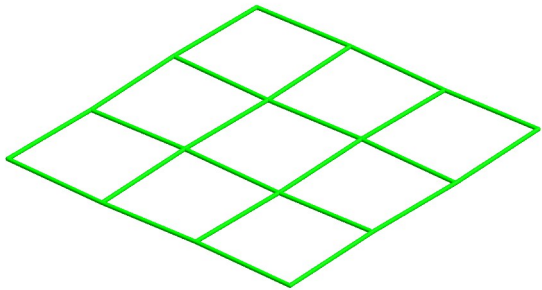
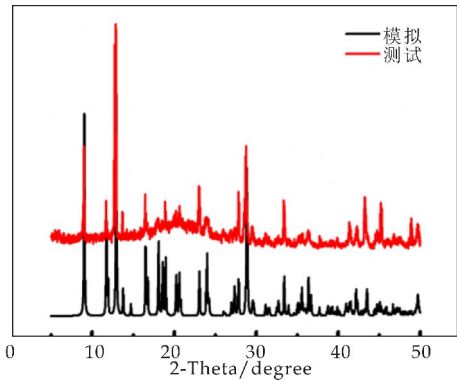


图 4 配合物 2 的拓扑网络结构示意图

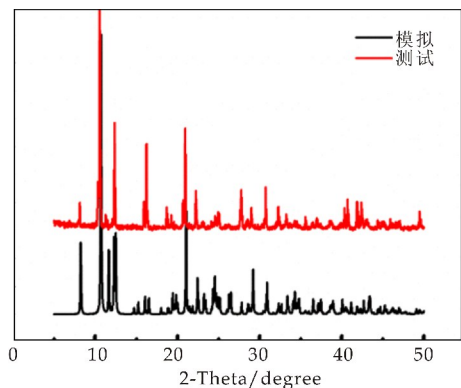
结构分析表明,两例配合物中有 3 种不同配位方式的 NNO⁻ 配体. 图 2(a)中配体 NNO⁻ 中羧酸基团螯合了一个 Cd,测量发现以 Cd—O6—C12—O5 为顶点的四边形有一定扭转,同时氮氧化基团连接了一个 Cd(Cd—O—N=114.3°);图 2(b)中配体 NNO⁻ 中羧酸基团螯合了一个 Cd1A 的同时桥连了一个 Cd1B,测量发现 Cd1A—O2—C6—O3—Cd1B 五原子共面,氮氧化基团连接一个 Cd(Cd—O—N=111.5°);图 2(c)中配体 NNO⁻ 中羧酸基团连接了一个 Cd,测量发现 Cd1—O2—C6—O3 四原子共面,氮氧化基团同时连接两个 Cd(Cd1A—O—N=118.8°、Cd1B—O—N=126.2°),测量发现 Cd1A—O1—N1—Cd1B 四原子共面.

2.3 配合物 1-2 的 X-射线粉末衍射分析(PXRD)

为了研究配合物 1-2 的相纯度,在 2θ 为 5°~50° 范围内对配合物进行粉末 X-射线衍射表征. 如图 5 所示,配合物的测试结果与单晶结构模拟结果基本吻合,证明合成的配合物均为纯相,能满足后续实验需要.



(a)配合物 1 的 PXRD 图



(b)配合物 2 的 PXRD 图

图 5 配合物 1 和 2 的 PXRD 图

2.4 配合物的热稳定性分析

为了探讨所制备配合物的热稳定性,本文在 10 °C/min 的升温速率下,对配合物 1-2 做了热重分析(TG). TG 曲线如图 6 所示. 由图 6 可知,两例配合物均能稳定在 310 °C 附近,随着温度的继续上升,配体 NNO^- 逐渐分解,骨架坍塌.

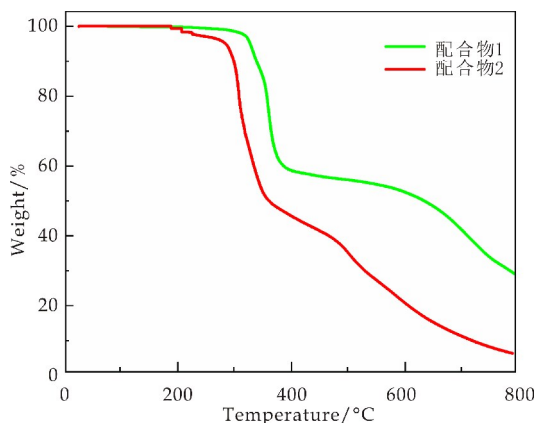


图 6 配合物 1 和配合物 2 的 TGA 曲线

2.5 荧光性质

本文中构筑的两例配合物 1-2 的中心原子为 $\text{Cd}(\text{II})$, 为 d^{10} 电子构型, 有着丰富的结构、发光性能良好、量子产率高, 当 d^{10} 金属与共轭性的有机配体配形成配合物时, 在金属和配体之间有着不同类型的跃迁方式, 配合物就会有不同的发光特性^[17,26]. 对此研究了配体和配合物的固体荧光发光行为.

如图 7 所示, 在激发波长为 250 nm^[27] 时, 配体 HNNO、2-bpy 的发射峰较弱, 配合物 1-2 在 390 nm 处出现最大发射峰, 与配体的发射峰均不匹配, 归因于 $\text{Cd}(\text{II})$ 和配体的相互作用. 配合物 1 的发射峰强度比配合物 2 要强很多也归因于金属与配体的相互作用. 荧光分析表明, 这两例配合物的最大

荧光发射均在 390 nm 处, 可以作为潜在的荧光材料.

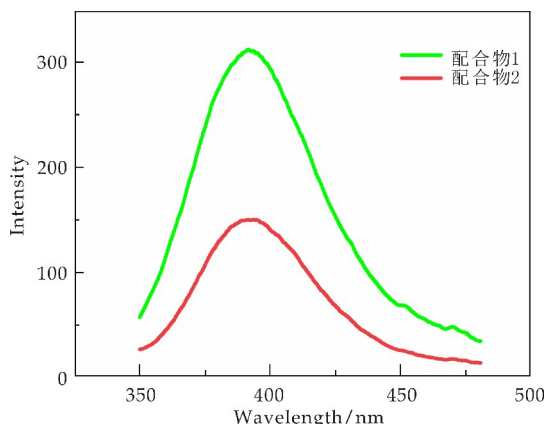


图 7 配合物 1-2 的荧光发射曲线

3 结论

本文以氮氧化烟酸(HNNO)有机配体与四水硝酸镉在不同的反应条件下, 合成了两例配合物. 结构分析表明, $[\text{Cd}(\text{NNO})_2]_n$ 的环状四链单元在 a 方向堆积为链状框架结构, 并经过 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的弱作用连接为平面网状结构; 配合物 2 $[\text{Cd}(\text{NNO})(2\text{-bpy})_2\text{NO}_3]_n$ 中轮桨式单元在空间中堆积成平面网状结构, 并经 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 弱作用连接为三维超分子结构. 荧光分析表明, 这两例配合物的最大荧光发射均在 390 nm 处, 可以作为潜在的荧光材料.

参考文献

- [1] Yang S L, Yuan Y Y, Sun P P, et al. 3D water-stable europium metal organic frameworks as a multi-responsive luminescent sensor for high-efficiency detection of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Cr^{3+} ions and SDBS in aqueous solution[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(24): 20 137-20 143.
- [2] Hao J N, Yan B. Amino-decorated lanthanide(III) organic extended frameworks for multi-color luminescence and fluorescence sensing[J]. J Mater Chem C, 2014, 33(2): 6 758-6 764.
- [3] Li Z G, Wang G H, Jia H Q, et al. Constructing porous frameworks from one-dimensional cobalt-oxygen clusters and pyridinedicarboxylate ligand adopting two rare coordination modes[J]. Cryst Eng Comm, 2008, 10(2): 173-176.
- [4] Li J M, Li R, Li X. Construction of metal-organic frameworks (MOFs) and highly luminescent Eu(III)-MOF for the detection of inorganic ions and antibiotics in aqueous medium[J]. Cryst Eng Comm, 2018, 20(34): 4 962-4 972.
- [5] Das A, Das S, Trivedi V, et al. A dual functional MOF-based fluorescent sensor for intracellular phosphate and extracellular 4-nitrobenzaldehyde [J]. Dalton Transac-

- tions, 2019, 48(4): 1 332-1 343.
- [6] Zhao S N, Song X Z, Song S Y, et al. Highly efficient heterogeneous catalytic materials derived from metal-organic framework supports/precursors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 337: 80-96.
- [7] Jiao L, Wang Y, Jiang H L, et al. Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 201 703 663.
- [8] Zhuang J L, Liu X, Zhang Y, et al. Zr-MOFs featuring TEMPO radicals; Synergistic effect between TEMPO and hydrophilic Zr-node defects boosting aerobic oxidation of alcohols[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(3): 3 034-3 043.
- [9] Xie W, Yao C, Shao K Z, et al. Controllable synthesis of isorecticular pillared-layer MOFs based on N-rich triangular prism building units; Gas adsorption and luminescent properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(24): 20 056-20 060.
- [10] Adil K, Belmabkhout Y, Pillai R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: Insights into the structure/separation relationship [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(11): 3 402-3 430.
- [11] Humphrey S M, Chang J S, Jung S H, et al. Porous cobalt(II)-organic frameworks with corrugated walls: Structurally robust gas-sorption materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(1-2): 272-275.
- [12] Wu M X, Yang Y W. Metal-organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1 606 134.
- [13] Guan B Y, Yu X Y, Wu H B, et al. Complex nanostructures from materials based on metal-organic frameworks for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(47): 1 703 614.
- [14] Liang Z, Qu C, Guo W, et al. Pristine metal-organic frameworks and their composites for energy storage and conversion [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 1 702 891.
- [15] Liu J, Woell C. Surface-supported metal-organic framework thin films; Fabrication methods, applications, and challenges[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 5 730-5 770.
- [16] Cui Y G, Chen B L, Qian G D. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 273-274: 76-86.
- [17] Tang Q, Liu S, Liu Y, et al. Cation sensing by a luminescent metal-organic framework with multiple lewis basic sites[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(6): 2 799-2 801.
- [18] Chen M, Han S, Liao Z, et al. Structure-binding ability relationship of pyridine N-oxide derivatives with diamide-based macrocycles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2015, 35(11): 2 358-2 365.
- [19] Liu J J, Liu Z L, Cheng J, et al. Synthesis, crystal structure and catalytic properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide cobalt(III)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(2): 289-294.
- [20] Lu Z D, Yao J, Lin J G, et al. Syntheses and structures of lanthanide metal-organic frameworks mainly assembled by 5-sulfosalicylic acid[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(8): 1 335-1 342.
- [21] Qin F, Chen X, Ding H, et al. Protective effects of Zn-metallothionein on erythrocyte membrane of rats with severe scalding after delayed resuscitation[J]. *Chinese Journal of Surgery*, 2002, 40(3): 222-224.
- [22] Xiang P, Chen L H, Wu J C, et al. Synthesis and catalysis of chiral salen Mn(III) complexes containing multi-hydroxyl substituents[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(3): 391-396.
- [23] Gowda N B, Rao G K, Ramakrishna R A. A chemoselective deoxygenation of N-oxides by sodium borohydride-Raney nickel in water[J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(43): 5 690-5 693.
- [24] Kang Y F, Liu J Q, Liu B, et al. Series of Cd(II) and Pb(II) coordination polymers based on a multilinker (R, S)-2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylate-1,1'-dioxide[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 5 466-5 476.
- [25] Zhang M L, Wang J J, Ma Z Z, et al. Color-tunable entangled coordination polymers based on long flexible bis(imidazole) ligands and phenylenediacetate[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(20): 12 139-12 146.
- [26] Li L, Zou J Y, You S Y, et al. Tuning the luminescence of two 3d-4f metal-organic frameworks for the fast response and highly selective detection of aniline[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(47): 16 432-16 438.
- [27] Agrawal A, Sailani R, Gupta B, et al. The kinetics and mechanism for the oxidation of nicotinic acid by peroxomonosulfate in acidic aqueous medium[J]. *Journal of the Korean Chemical Society*, 2012, 56(2): 212-216.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0084-05

魔芋胶改性水性聚氨酯的制备及其性能

来水利¹, 葛茹月¹, 刘 筱¹, 蒋 婷²

(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. 陕西长隆科技发展有限公司, 陕西 西安 710000)

摘 要:以聚己内酯二元醇(PCL-1000)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为主要原料,以 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂,以魔芋胶(KGM)为交联改性剂,成功合成了魔芋胶改性水性聚氨酯离聚体的水溶液(KGM/WPU),并探讨了 KGM 用量对分散液及胶膜性能的影响。结果表明,当 KGM 用量为 0.3% 时,分散液透明泛蓝光,粒径较小,具备 6 个月及以上储存期;胶膜拉伸强度大于 20 MPa 时,同时表现出了良好的透水气性和柔软度,在耐水性、耐溶剂性及耐热性等方面较未改性水性聚氨酯(KGM/WPU-0)有了明显改善。

关键词:水性聚氨酯;魔芋胶;改性;交联
中图分类号:O636.9 **文献标志码:**A

Preparation and properties of konjac modified waterborne polyurethane

LAI Shui-li¹, GE Ru-yue¹, LIU Xiao¹, JIANG Ting²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Changlong Science & Technology Development Co., Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: Aqueous solution (KGM/WPU) of konjac modified waterborne polyurethane ionomer was successfully synthesized with polycaprolactone diol (PCL-1000) and hexamethylene diisocyanate (HDI) as the main materials, 2,2-dimethylolpropionic acid (DMPA) as hydrophilic chain extender and konjac (KGM) as a cross-linking modifier. The effect of KGM dosage on the performance of dispersion and film was discussed. The results show: When the amount of KGM is 0.3%, the dispersion is transparent and blue, which also exhibits small particle size and its storage period is more than 6 months. The tensile strength of the film is greater than 20 MPa, at the same time, it exhibits a good water vapor permeability and softness, which is significantly improved in water resistance, acid and alkali resistance and solvent resistance compared with unmodified waterborne polyurethane (KGM/WPU-0).

Key words: waterborne polyurethane; konjac gum; modification; cross-linking

0 引言

随着石油资源日益减少,可再生资源以来源广泛、价格低廉、易降解等优点被用于合成环境友好材料,已成为发展趋势^[1-5]。水性聚氨酯(WPU)以水为溶剂,具有无污染、安全、力学性能可靠等特点,在皮革、建筑、纺织、印刷等领域广泛应用^[6-8]。但单一的 WPU 多以线性分子为主,存在分子量

* 收稿日期:2019-04-30
基金项目:陕西省西安市科技计划项目(2017138SF/WM032);陕西省教育厅重点实验室开放基金项目(14JS016)
作者简介:来水利(1965—),男,陕西富平人,教授,研究方向:精细化工助剂

小、抗溶剂性差及力学性能不足等缺点,对其改性已成发展趋势^[9-12]. 研究证明,通过分子间相互交联形成氢键或化学键可有效改善以上缺点^[13]. 利用天然高分子功能性官能团将其引入 WPU 大分子上,可使两者优势互补,显示良好的综合性能^[14]. 魔芋葡甘聚糖又称魔芋胶(简称 KGM),是继淀粉、纤维素后另一种产量丰富、绿色环保、可再生的天然高分子,被广泛应用于食品、医药及化工等领域^[15-17].

本文利用 KGM 的长链和支链富含羟基的结构特性,将其作为交联改性剂与 -NCO 反应引入到聚氨酯大分子结构上,以期使两者优势互补,制备出综合性能优异的魔芋胶改性水性聚氨酯(KGM/WPU)乳液,拓宽其应用范围. 并以制得的 KGM/WPU 乳液为基础配制出水性皮革涂饰剂,对皮革透水气性和柔软度进行表征.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

聚己内酯二元醇(PCL, $M_w = 1\ 000$),工业级,济宁百川化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,西陇精细化工有限公司;六亚甲基二异氰酸酯(HDI),分析纯,江苏富力化工有限公司;2,2 二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;魔芋胶(KGM),食品级,天津市福晨化学试剂厂;三乙胺(TEA)、无水乙二胺(EDA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸(H_2SO_4)、甲苯,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;消泡剂,工业级,广州止境科技有限公司;流平剂(RM-20200),工业级,山东优索化工科技有限公司;水性增稠剂(5016),工业级,深圳市吉田化工有限公司.

1.2 KGM/WPU 乳液的制备

预处理:将 PCL-1000 聚酯二元醇置于微波 120 ℃脱水处理 30 min,含水率达 0.15 %/L;DM-PA 于 80 ℃下减压干燥 2 h;HDI、TEA、EDA、NMP 分别用 5A 分子筛干燥处理 7 d.

将计量好的 PCL、HDI、2~3 滴 DBTDL 加入装有冷凝管、搅拌器和氮气保护的三口烧瓶中,升温至 80 ℃~85 ℃后保温反应 1.5 h;加入亲水扩链剂 DMPA 反应 1 h,经二正丁胺法测定 -NCO 达到理论剩余摩尔数的 92 %~98 %后,加入干燥的 KGM 继续反应 2 h(反应期间视体系粘度加入适量溶剂);降温至 30 ℃~45 ℃再加入 TEA 反应

0.5 h;加入去离子水高速剪切进行乳化分散,然后加入 EDA 扩链反应 0.5 h,制成固含量为 35 %的魔芋胶改性水性聚氨酯分散液(KGM/WPU),具体反应机理如图 1 所示.

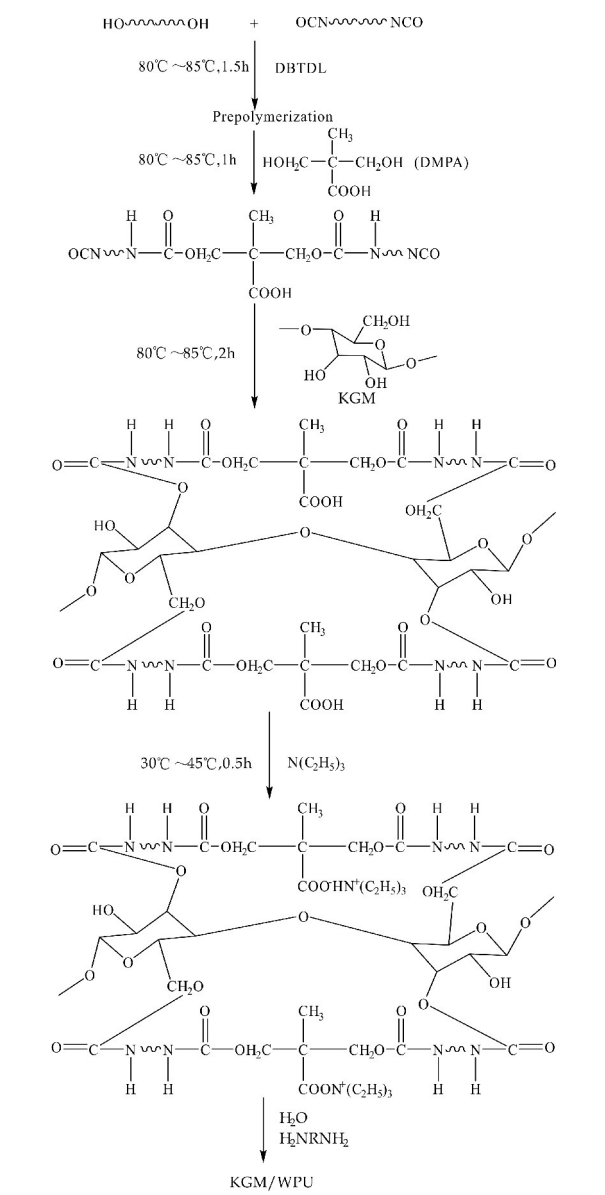


图 1 反应机理图

改变 KGM 的添加量,设计乳液配方如表 1 所示.

表 1 不同 KGM/WPU 乳液配方

编号	PCL /g	HDI /g	DMPA /g	KGM /wt%	TEA /g
KGM/WPU-0	14.67	4.88	1.03	0	1.03
KGM/WPU-1	14.67	4.88	1.03	0.1	1.03
KGM/WPU-2	14.67	4.88	1.03	0.2	1.03
KGM/WPU-3	14.67	4.88	1.03	0.3	1.03
KGM/WPU-4	14.67	4.88	1.03	0.4	1.03
KGM/WPU-5	14.67	4.88	1.03	0.5	1.03

注: $w(KGM) \% = m(KGM) / m(\text{总})$. 其中, $m_{\text{总}} = m(\text{PCL}) + m(\text{HDI}) + m(\text{DMPA}) + m(\text{KGM})$

1.3 KGM/WPU 乳胶膜的制备

将已制备好的 KGM/WPU 乳液等质量倒入相同规格的聚四氟乙烯模具中,室温自然风干成膜后,再放入烘箱 60 ℃ 烘干至膜恒重后揭膜,得厚度约为 0.1 mm 的透明膜,保存至干燥器中备用。

1.4 KGM/WPU 水性皮革涂饰剂的制备

表 2 为 KGM/WPU 水性皮革涂饰剂配方表。称取一定质量的 KGM/WPU 乳液放入带有磁子的烧杯中,置于磁力搅拌器上调节转速适中,再依次加入消泡剂、流平剂、增稠剂和去离子水,持续搅拌 30 min 待体系粘度稳定,即可得到 KGM/WPU 水性皮革涂饰剂。

表 2 KGM/WPU 水性皮革涂饰剂配方

KGM/WPU 乳液/g	消泡剂 /%	流平剂 /%	增稠剂 /%	去离子水 /%
50~80	0.1~0.2	0.5~1	1.5~2	20~50

1.5 结构与性能测试

采用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪表征胶膜结构。

采用英国 Malvern 公司的 Mastersizer2000 型激光粒度分析仪测定乳液的粒径及粒径分布,测量温度为 25 ℃,每个样品测量三次取平均值。

按照 GB/T16777-97 标准,测定胶膜耐酸性、耐溶剂性,将涂膜分别浸泡在 10% 的 H₂SO₄ 水溶液、10% 的 NaOH 水溶液和二甲苯中,室温放置 7 d 后,观察其表面情况。

吸水率测试:将膜裁剪成 20×20 mm 的正方形,在 60 ℃ 烘箱中烘干至恒重,称重记为 M₁,将其浸泡在去离子水中室温放置 24 h 后取出,用滤纸吸干表面水分,再次称重记为 M₂。吸水率 W 的计算按公式(1)进行:

$$W(\%) = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\% \quad (1)$$

通过离心加速沉降试验模拟乳液储存稳定性,以转速 3 000 r/min 离心 15 min,若无沉降,可认为具有 6 个月的储存稳定期。

采用台湾高铁科技股份有限公司的 TS2000-S 型多功能材料实验机,测试胶膜的机械性能。裁剪胶膜为 10 mm×50 mm 哑铃状胶膜的样条,拉伸速率为 20 mm/min,每个样品测量三次取平均值。

采用美国 TA 公司的 Q500 型热重分析仪测定胶膜热稳定性。参数为:氮气氛围,升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 20 ℃~600 ℃。

将所制得的 KGM/WPU 水性皮革涂饰剂均匀地涂抹在皮革表面,按照 QB/T4870-2015 标准,测试皮革柔软度;按照 QB/T1811-1993 标准,测试

涂饰有 KGM/WPU 乳液皮革的透水气性。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 2 为 KGM、KGM/WPU-0 和 KGM/WPU-4 的红外光谱图。由图 2 可知,3 550~3 250 cm⁻¹ 对应—OH 和—NH 的伸缩振动峰,2 920 cm⁻¹ 和 2 857 cm⁻¹ 附近归属于饱和—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动峰,1 750~1 650 cm⁻¹ 出现了宽而强的 C=O 伸缩振动峰,说明体系中生成了氨基甲酸酯键,1 538 cm⁻¹ 和 1 158 cm⁻¹ 附近出现了一NH 的弯曲振动峰及 C—O 的伸缩振动峰,而在 KGM/WPU 曲线中显示 2 270 cm⁻¹ 附近均未出现特征吸收峰,说明体系中的一NCO 已完全参与反应。与 KGM/WPU 红外谱图相比,KGM 并未出现明显的特征吸收峰,但是 KGM/WPU-4 在 3 345 cm⁻¹ 附近吸收峰明显减弱,1 730 cm⁻¹ 左右特征峰增强,说明 KGM 已作为交联剂成功接枝到聚氨酯大分子结构上。

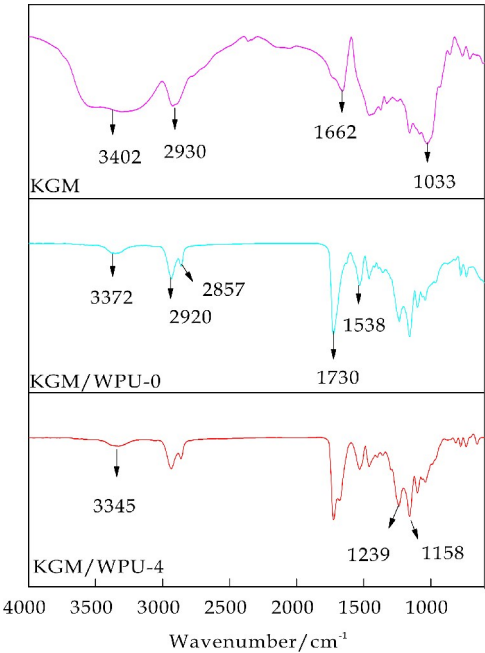


图 2 KGM、KGM/WPU-0 和 KGM/WPU-4 的红外光谱图

2.2 乳液粒径及储存稳定性分析

图 3 为不同 KGM 添加量 KGM/WPU 乳液粒径图,表 3 为不同 KGM 添加量 KGM/WPU 乳液稳定性及外观表。由图 3 和表 3 可知,随着体系中 KGM 含量地增加,乳液粒径不断增大,粒径分布整体较窄,外观由透明泛蓝光逐渐变为半透明泛蓝光,状态良好,具有较好的流动性。这是因为

KGM 分子结构上的—OH 与体系中—NCO 反应存在较大的位阻效应,无法保证—OH 完全参与反应,从而使得预聚体中存留少量的—NCO,在最后加水乳化过程中,水参与扩链反应生成内聚力和黏结力较强的脲键,造成乳化相转移困难,粒径增大,乳液发白;另外随着 KGM 用量地增多,会导致聚合物平均摩尔质量变大,分散性降低,粒径随之增大,但是经离心测试表明,乳液未出现沉降或破乳,可以认为具有 6 个月及以上储存期。

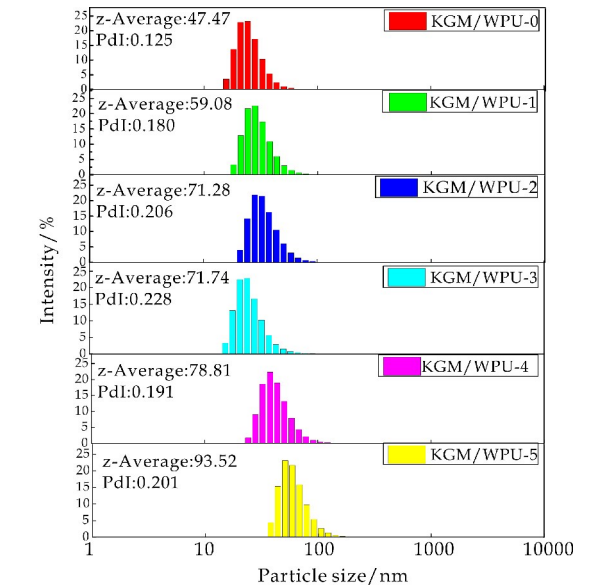


图 3 不同 KGM 添加量 KGM/WPU 乳液粒径图

表 3 KGM/WPU 乳液稳定性及外观

	KGM/WPU-0	KGM/WPU-1	KGM/WPU-2	KGM/WPU-3	KGM/WPU-4	KGM/WPU-5
乳液外观	透明泛蓝光	透明泛蓝光	透明泛蓝光	透明泛蓝光	半透明泛蓝光	半透明泛蓝光
流动性	良好	良好	良好	良好	稍粘稠	稍粘稠
稳定性	>6	>6	>6	>6	>6	>6
固含量/%	35	35	35	35	35	35

2.3 胶膜抗溶剂耐化学品性及抗水性分析

表 4 为胶膜抗溶剂耐化学品性及抗水性表。由表 4 可知,随着 KGM 添加量地增多,胶膜的吸水率降低,耐酸碱性及耐溶剂性也随之增强,但是当 KGM 添加量超过一定值后,涂膜的吸水率又会提高,在化学品中浸泡后会出现起皱或起泡现象。这是因为 KGM 分子结构富含—OH,与聚氨酯大分子结构上的—NCO 反应生成氨基甲酸酯,使得体系的交联程度提高,另外残留在预聚体中的一—NCO 与水作用生成脲键并通过脲键再进一步交联,相比于氨基甲酸酯键,脲键的憎水性更强,体系中的交联结构使得胶膜致密性提高,抗变形能力增强,抵御溶剂侵蚀的能力提高;但是交联程度过大会阻碍硬段间的彼此靠近,使得体系微相分离程度增大,分子间孔隙变大,使得小分子物质容易进入

分子内部从而溶解聚合物分子链段,并且随着 KGM 添加量地增多,体系中会存在大量的—OH,而—OH 的亲水性很强,因此宏观上表现为抗水、酸碱和溶剂腐蚀能力减弱。

表 4 胶膜抗溶剂耐化学品性及抗水性

编号	吸水率/%	耐酸性	耐碱性	耐溶剂性
KGM/WPU-0	16.7	起泡	起皱	轻微起泡
KGM/WPU-1	14.5	无变化	无变化	无变化
KGM/WPU-2	11.0	无变化	无变化	无变化
KGM/WPU-3	8.8	无变化	无变化	无变化
KGM/WPU-4	7.6	无变化	无变化	轻微起皱
KGM/WPU-5	13.7	轻微起皱	无变化	起泡

2.4 物理机械性能及应用性能分析

图 4 为 KGM/WPU 胶膜应力-应变图,表 5 为胶膜力学性能及 KGM/WPU 涂饰皮革透水气性、柔软度表。由表 5 和图 4 可知,相比于未改性的 KGM/WPU-0 胶膜,改性之后的 KGM/WPU-1 至 KGM/WPU-5 胶膜拉伸强度变大,而断裂伸长率变小,其中拉伸强度最高可达 25.83 MPa,是未改性的 KGM/WPU-0 的 2.4 倍,同时将所制得的 KGM/WPU 水性皮革涂饰剂均匀地涂抹在皮革表面表现出良好的透水气性和柔软度。

这一方面是因为聚氨酯是由柔性软链段与刚性硬链段交替链接而成嵌段共聚物,而 KGM 加入会使体系中物理交联点增多,有助于聚氨酯中硬段结构的形成,阻止分子链间相互滑动;另一方面 KGM 作为多羟基化合物且含有刚性环,在与体系中的一—NCO 反应的同时,使得聚氨酯含有支链结构形成部分网状结构,抗形变能力提高;但是当 KGM 添加量超过 0.4% 时,体系交联程度过高,使得承载应力的网链分布不均,有效网链数减小,强度也随之下降。

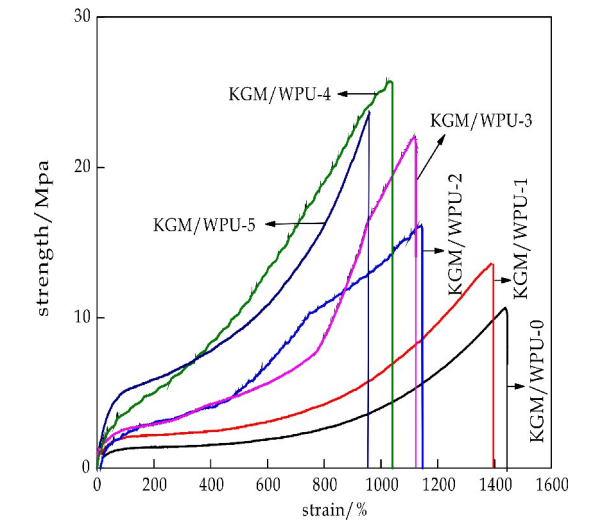


图 4 KGM/WPU 胶膜应力-应变图

表 5 胶膜力学性能及 KGM/WPU 涂饰皮革透气性、柔软度

编号	拉伸强度 /Mpa	断裂伸长率 /%	透气气性 /(mg/cm ² ·h)	柔软度 /mm
KGM/WPU-0	10.75	1 444.35	0.022	9.01
KGM/WPU-1	13.63	1 389.95	0.023	9.12
KGM/WPU-2	16.15	1 149.42	0.025	8.98
KGM/WPU-3	21.78	1 116.43	0.028	8.72
KGM/WPU-4	25.83	1 041.51	0.025	8.67
KGM/WPU-5	23.56	960.86	0.024	8.54

2.5 热重分析

图 5 和表 6 为不同添加量 KGM 组成的聚氨酯试样在氮气氛围下的 TG 曲线和相关数据. 由图 5 可以看出, 共聚物的分解主要有两个阶段; 第一阶段发生在 260 ℃ 附近为聚氨酯中硬段的分解, 第二阶段发生在 350 ℃ 附近为聚氨酯中软段的分解. KGM/WPU-0 与 KGM/WPU-3 热分解曲线走势大体一致, 但是 KGM/WPU-3 热分解温度相比于 KGM/WPU-0 出现一定的延迟. 一般选择热分解质量损失为 5% 时对应的温度 (T5%) 为胶膜的初始分解温度. 由表 6 可知, 在 T5% 时对应的温度, 由未改性的 256.9 ℃ 上升到改性后 268.3 ℃, 提高了 11.4 ℃; 在 T50% 时对应的温度, 由未改性的 295.6 ℃ 上升到改性后 324.1 ℃, 提高了 28.6 ℃. 这是因为 KGM 的加入使得体系交联密度增大, 氢键缔合作用增强, 形成网状结构或半互穿网络结构, 限制了聚合物分子链的活动性, 在热分解过程中需要吸收更多的热量来解离分子间的氢键作用和交联网状结构, 因此提高了胶膜的耐热性.

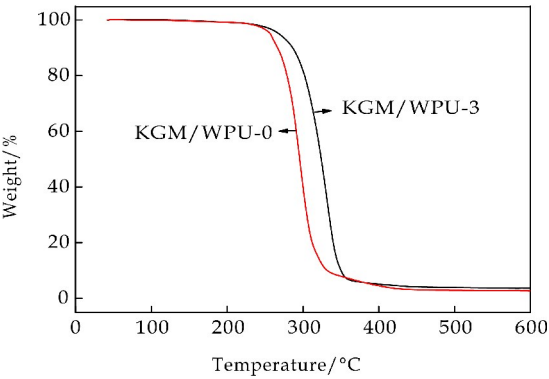


图 5 KGM/WPU-0 和 KGM/WPU-3 的胶膜热稳定性图

表 6 KGM/WPU-0 和 KGM/WPU-3 的胶膜热稳定性数据

编号	T5%	T20%	T50%	T90%
KGM/WPU-0	256.9	278.7	295.6	332.1
KGM/WPU-3	268.3	286.1	324.2	350.1

注: T5%、T20%、T50%、T90% 分别表示为样品热分解质量损失为 5%、20%、50%、90% 时的温度.

3 结论

(1) 通过 FT-IR 测试表明: KGM 作为改性交联剂已成功接枝到水性聚氨酯大分子结构上, 乳液外观透明泛蓝光, 经离心测试储存稳定性可达 6 个月及以上储存期.

(2) 通过对胶膜耐水性、耐酸碱性及耐溶剂测试表明: KGM 地加入使得聚氨酯体系交联程度加大, 胶膜致密性提高, 抗变形能力增强, 抵御水、酸碱和溶剂侵蚀的能力提高, 并且经热重分析仪测定, 胶膜在热分解一半时, WPU/KGM-3 相比于 WPU/KGM-0 提高了 28.6 ℃.

(3) 通过对胶膜机械性能测试表明: 当 KGM 添加量为 0.4% 时, 胶膜拉伸强度高达 25.83 MPa, 是未改性的 KGM/WPU-0 的 2.4 倍, 同时表现出良好的透气气性和柔软度.

参考文献

[1] Huang Y, Yu H, Xiao C. Effects of Ca²⁺ crosslinking on structure and properties of waterborne polyurethane-carboxymethylated guar gum films[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(4): 500-513.

[2] Wu Y, Lin W, Hao H, et al. Nanofibrous scaffold from electrospinning biodegradable waterborne polyurethane/poly(vinyl alcohol) for tissue engineering application[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2017, 28(7): 648-663.

[3] 王新闻, 薛晓武, 吴素平, 等. 水性聚碳酸酯聚氨酯的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(30): 252-254.

[4] 吴一帆, 赵海鹏. 国内水性聚氨酯研究进展[J]. 中外能源, 2018, 23(5): 64-72.

[5] Xia Jiang, Jiehua Li, Mingming Ding, et al. Synthesis and degradation of nontoxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly(ε-caprolactone) and poly(ethylene glycol) as soft segment[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(5): 1 838-1 846.

[6] 宋忠奥, 杨建军, 吴庆云, 等. 星型水性聚氨酯缔合型增稠剂的合成及其性能[J]. 精细化工, 2017, 34(1): 11-15.

[7] Jeon H T, Jang M K, Kim B K, et al. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2007, 302(1): 559-567.

[8] Liang L, Xia Z, Ou C, et al. Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88(7): 155-163.

[9] 王 炯, 李国平. 水性聚氨酯的改性研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 166-168.

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0089-06

高压压缩强度 P(AMPS-co-AM)/PAM 双网络水凝胶的制备及其性能

吕 斌, 王 浩, 高党鸽, 马建中

(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:采用两步法制备聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸-共聚-丙烯酰胺)/聚丙烯酰胺(P(AMPS-co-AM)/PAM)双网络水凝胶,研究了 AMPS 和 AM 单体比例对水凝胶压缩强度、溶胀速率及溶胀平衡比的影响. 结果表明,当 $n(\text{AMPS}):n(\text{AM})=5.3:1$ 时,P(AMPS-co-AM)/PAM 双网络水凝胶的压缩强度最大为 35.8 MPa,平衡溶胀比为 8.08,耗散能为 $24.67 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$. 采用傅里叶红外光谱(FT-IR)和扫描电镜(SEM)对其结构进行了表征.FT-IR 结果表明,AMPS 和 AM 发生共聚反应,SEM 结果表明,P(AMPS-co-AM)形成的第一网络水凝胶大孔结构中产生了新的交联网络,有利于提高水凝胶的压缩强度.

关键词:聚丙烯酰胺; 双网络; 水凝胶; 压缩强度
中图分类号:O632.63; TQ317.3 **文献标志码:**A

Synthesis and properties of P(AMPS-co-AM)/PAM double-network hydrogel with high compressive strength

LYU Bin, WANG Hao, GAO Dang-ge, MA Jian-zhong

(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: Poly(2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid-co-acrylamide)/polyacrylamide (P(AMPS-co-AM)/PAM) double-network hydrogels were synthesized through two-step method. The effect of AMPS and AM monomer ratio on hydrogel compressive strength, swelling rate and swelling equilibrium ratio was studied. The results show that the first network monomer ratio is $n(\text{AMPS}):n(\text{AM})=5.3:1$, the compressive strength of P(AMPS-co-AM)/PAM double-network hydrogels is 35.8 MPa, the equilibrium swelling ratio is 8.08, and the dissipative energy is $24.67 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$. The structure of double network hydrogels was characterized by Fourier Transformation infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). FT-IR show that AMPS and AM copolymerize and SEM show that a new cross-linking network is formed in the first network hydrogel formed by P(AMPS-co-AM), which is beneficial to increase the compressive strength of the hydrogel.

Key words: polyacrylamide; double network; hydrogels; compressive strength

0 引言

水凝胶是一种具有化学或物理交联结构的亲水聚合物,具有良好的生物相容性^[1]及低摩擦性^[2],作为软湿材料^[3]已广泛应用于高吸水性树脂^[4,5]、污水处理^[6,7]、医学^[8]、农业^[9]和食品化学^[10]等多种领域.然而传统水凝胶力学性能较弱,难以满足力学性能要求较高的行业,因此开发具有优异力学性能的水凝胶具有一定的挑战性.

构建具有独特微观结构的水凝胶被广泛认为是一种获得良好机械强度水凝胶的有效方法,双网络(DN)水凝胶包含 2 种相互独立的网络结构,第一层为交联度较高的聚电解质网络,第二层为低交联或不交联的中性网络结构.聚电解质网络结构为 DN 凝胶提供了刚性支架,保持凝胶外形,柔性的中性聚合物填补于刚性网络中,起到吸收外界应力的作用^[11].两个网络具有协同作用对水凝胶的力学性能有很大的提升,且第一网络的结构和性能是影响 PAMPS/PAM DN 凝胶强度和韧性的重要因素^[12].因此,本文采用两步法制备 PAMPS/PAM DN 凝胶,并通过将 AM 与 AMPS 共聚来改变第一网络水凝胶的结构,从而进一步提升 DN 凝胶的力学性能.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

丙烯酰胺(AM),N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),天津市科密欧化学试剂有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),新泰仪器有限公司;过硫酸钾(KPS),天津市天力化学试剂有限公司;以上药品均为分析纯.

高低温伺服拉力机,高铁检测仪器有限公司;101 型电热鼓风干燥箱,上海科恒实业发展有限公司;PL203 电子天平,梅特勒-托利多仪器公司;Vertex70 红外光谱仪,德国布鲁克公司;环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司.

1.2 双网络水凝胶的制备

1.2.1 P(AMPS-co-AM)第一网络水凝胶的制备

将 10 mmol AMPS,0.4 mmol MBA,0.1 mmol KPS 和 0.3 mmol AM 单体溶解在 10 mL 纯净水中.溶解完全后在超声仪中超声 10 min,将该溶液倒入模具密封,然后在电热鼓风干燥箱中放置 3 h 完成聚合得到第一网络水凝胶.该水凝胶被记为 P(AMPS-co-AM-i),i 为 AMPS 与 AM 的摩尔比.

1.2.2 P(AMPS-co-AM)/PAM 双网络水凝胶的制备

将 0.3 mol AM,0.3 mmol 的 KPS 和 0.12 mmol 的 MBA 溶解在 150 mL 纯净水中得到第二网络单体溶液,将得到的 P(AMPS-co-AM)第一网络水凝胶浸泡在该单体溶液中充分溶胀,得到溶胀平衡的第一网络水凝胶在电热鼓风干燥箱中放置 3 h 得到 P(AMPS-co-AM)/PAM DN 凝胶. DN 凝胶标记为 x/y , x 代表第一网络, y 代表第二网络.

1.3 溶胀性能测试

称取相同质量的不同配比的干凝胶,分别置于 40 mL 蒸馏水中,每隔一段时间取出凝胶,用滤纸拭去其表面的水分,称其质量,按式(1)计算凝胶的溶胀比:

$$SR = (m_s - m_d) / m_d \quad (1)$$

式(1)中: m_s 为溶胀状态下凝胶的质量, m_d 为干凝胶的质量.

按式(2)计算平衡溶胀比

$$SR_e = (m_e - m_d) / m_d \quad (2)$$

式(2)中: m_e 为溶胀平衡状态下凝胶的质量, m_d 为干凝胶的质量.

1.4 力学性能测试

压缩应力-应变曲线测试时,把样品做成高为 15 mm、直径为 20 mm 的圆柱形,压缩速率为 5 mm/min,读取最大压缩强度.循环压缩时取形变为 50%和 80%的压缩强度.能力耗散值由循环应力-应变曲线闭合环的面积计算得到.

1.5 结构表征

将溶胀平衡的 P(AMPS-co-AM)/PAM DN 凝胶经过冷冻干燥后,采用 KBr 压片测定其红外光谱(FT-IR).将冷冻干燥后的 DN 凝胶粘在导电胶上,喷金 1 min 后采用扫描电子显微镜(SEM)对其表面形貌进行表征.

2 结果与讨论

2.1 AMPS 与 AM 配比对双网络水凝胶溶胀性能的影响

第一网络单体不同配比的 DN 凝胶溶胀性能如图 1 所示.从图 1(a)可以看到,在第一网络反应单体为 AMPS 时, DN 凝胶的溶胀速率最快,这是由于 PAMPS 中亲水基团与水分子的水合作用,水分子迅速向网络内部扩散,同时聚合物链在水中迅速膨胀,产生网络内外浓度差,从而产生内外渗透压,而这又使水分子以渗透压作用向网络内部继续渗透,因此,表现为吸水速率较快^[13].在第一网络引入 AM 后, DN 凝胶的溶胀速率显著下降,随着 AM 比例增加,溶胀速率逐渐减小,当 $n(\text{AMPS}) : n(\text{AM}) = 2.1 : 1$ 时,溶胀速率最小,这是因为

AMPS 具有较强的渗透压导致高的吸水速率,且随着 AM 的增加,导致 DN 凝胶的孔间隙更加致密从而降低了凝胶的吸水速率.

从图 1(b)可以看到,第一网络反应单体为 AMPS 的 DN 凝胶平衡溶胀比为 20.75,明显高于引入 AM 后 DN 凝胶的平衡溶胀比,且随着 AM 用量的增加,平衡溶胀比逐渐减小.特别是当 $n(\text{AMPS}):n(\text{AM})=5.3:1$ 时,平衡溶胀比最低只有 8.08 且不再降低,说明第一网络的单体配比会影响水凝胶的平衡溶胀比,低的平衡溶胀比也就表明 DN 凝胶具有更致密的网络结构或更高的交联程度.这主要是由于 AMPS 具有较大的磺酸基和静电斥力,而 AM 的短分子链没有阻力,使它可能存在于磺酸基之间,从而导致 P(AMPS-co-AM)/PAM DN 凝胶中的网络密度增大.

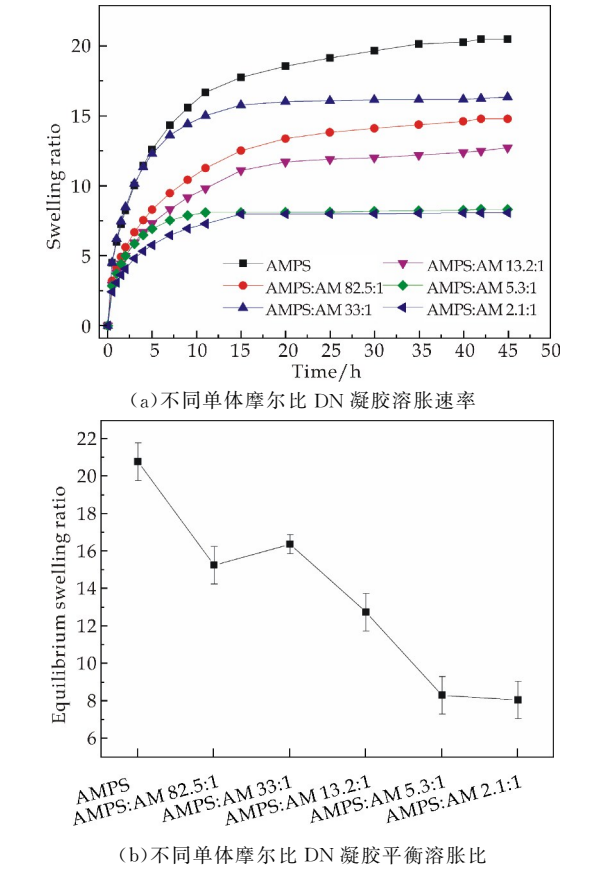


图 1 不同配比的 DN 凝胶溶胀速率及平衡溶胀比

2.2 AMPS 与 AM 配比对双网络水凝胶压缩强度的影响

图 2(a)为 P(AMPS-co-AM-i)/PAM DN 凝胶的应力-应变曲线,图 2(b)为不同单体配比压缩模量.从图 2(a)可以看到,当应变大于 60% 时 P(AMPS-co-AM-i)/PAM DN 凝胶的应力-应变斜率明显增大,这可能是由于 P(AMPS-co-AM-i)网络中的静电斥力比 PAMPS 网络低,在相同应变下

P(AMPS-co-AM-i)/PAM DN 凝胶的结构更加致密,使得 AM 配比增加时应力增大.特别值得注意的是,P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶的抗压强度最高可达 35.8 MPa,约为 PAMPS/PAM DN 凝胶的 1.8 倍,高于文献[14]报道的水凝胶的最大值 21.0 MPa.此外,当压缩应变达到 95.0% 时,P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶仍未发生断裂,表明所制备的 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM-DN 凝胶具有显著的韧性.

如图 2(b)所示,在应变小于 70% 时,随着共聚单体配比增加,DN 凝胶的压缩模量增大,压缩模量最大的 DN 凝胶第一网络单体 $n(\text{AMPS}):n(\text{AM})=5.3:1$,其次是 $n(\text{AMPS}):n(\text{AM})=5.3:1$,这可能是由于 DN 凝胶的第一个网络主要由刚性的、化学交联的 PAMPS 组成,AMPS 分子链上由于大的磺酸基而存在空间位阻和静电斥力导致其结构不够致密,AM 由于分子链小,不存在静电斥力,可以穿梭在磺酸基间,因此随着共聚单体 AM 在第一网络中的增加,AM 与 AMPS 单体共聚合得到的第一网络水凝胶的交联网络结构可能更加致密,这使得压缩模量增加.

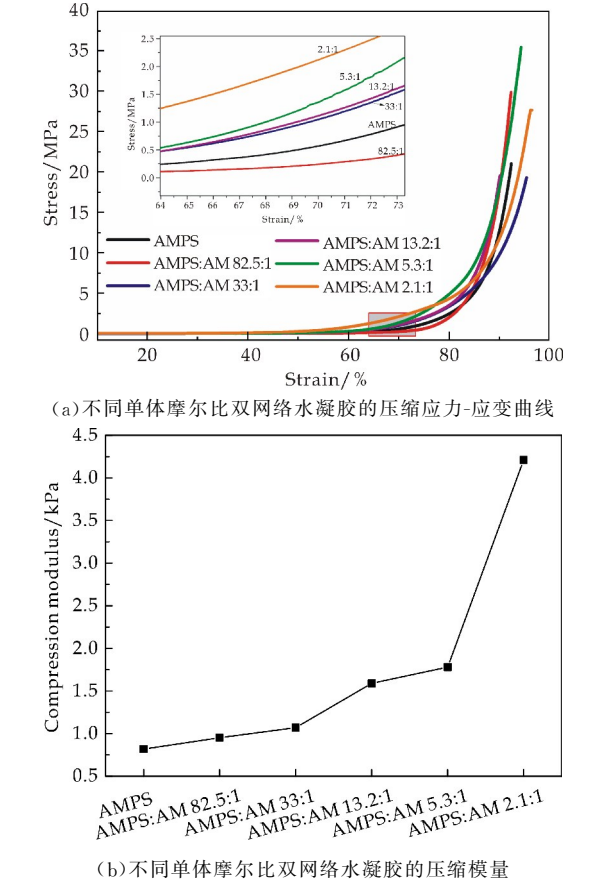
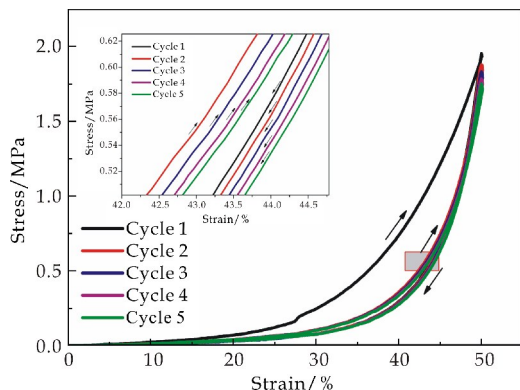


图 2 DN 凝胶的压缩性能

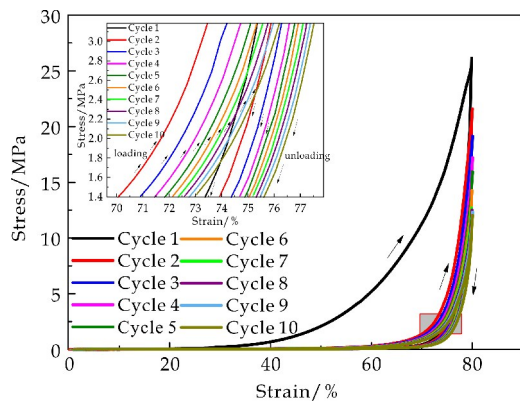
2.3 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM 双网络水凝胶循环压缩强度分析

一般情况下,加载-卸载曲线中的滞后环面积

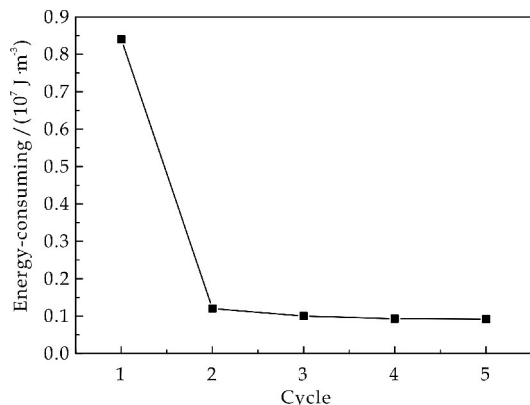
表示单位凝胶体积的能量耗散. 图 3(a)~(d)显示了 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶 50% 和 80% 的压缩应变时, 加载-卸载循环下的滞后环(图 3(a)和图 3(b))和能量耗散(图 3(c)和图 3(d)). 对于第一次加载-卸载曲线, 从图 3(a)和图 3(b)观察到一个大的滞后环, 随着应变的增加, P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶在应变为 15% 时开始产生能量耗散, 这意味着在应变为 15% 时单网络 P(AMPS-co-AM-5.3)开始破碎吸收能量^[15]. 在图 3(b)中也出现了同样的现象, 这是由于第一网络的破碎提供了“牺牲键”耗散能量, 这是 DN 凝胶机械强度显著提高的原因.



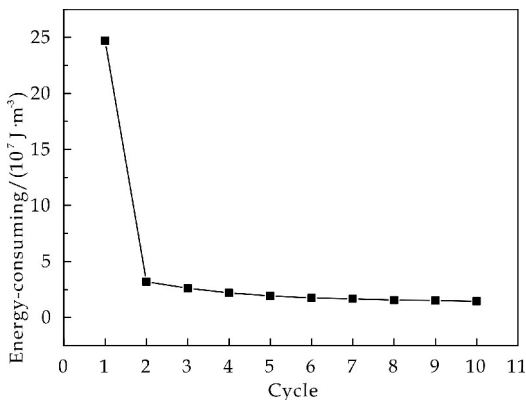
(a) P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM 50% 循环
压缩应力-应变曲线



(b) P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM 80% 循环
压缩应力-应变曲线



(c) 50% 循环压缩能量耗散



(d) 80% 循环压缩能量耗散

图 3 DN 凝胶的循环压缩性能

从图 3(c)和图 3(d)可以看到, 当压缩应变分别增加到 50% 和 80% 时, P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶滞后环面积高达 $0.84 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $24.67 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, 分别占总功的 48.28% 和 81.25%。从图 3(c)和图 3(d)中可以看到, 在之后的加载-卸载循环时, 滞后环的面积都会略有减少. 这意味着在第一个负载卸载循环之后, 第一个网络基本上被破坏, 形成一个支离破碎的网络^[16]. 这些破碎的网络成为双网络水凝胶的物理交联点, 在随后的周期中, 这些交联点仍承受一定应力, 当应力过大时, 对第二网络或支离破碎的第一网络仍有少量的破坏, 导致之后的负载卸载循环仍有较小的滞后环.

2.4 水凝胶 FT-IR 分析

图 4 是 PAMPS 和 P(AMPS-co-AM-5.3) 第一网络水凝胶以及 PAMPS/PAM 和 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶的红外图. 在 PAMPS 和 P(AMPS-co-AM-5.3) 的曲线中, 3325 cm^{-1} 处有一个强的吸收峰, 归因于酰胺官能团中 N-H 的反对称伸缩振动, 在 1033 cm^{-1} 和 620 cm^{-1} 处的峰被指定为磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 的特征吸收峰, 1654 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺官能团中羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰(酰胺 I), 1554 cm^{-1} 处为酰胺官能团中 N-H 的面内弯曲吸收峰(酰胺 II), 1400 cm^{-1} 处的带被指定为酰胺官能团中 C-N 的伸缩振动峰(酰胺 III), 表明 AMPS 和 AM 共聚成功. 通过对比第一网络 PAMPS 和 P(AMPS-co-AM-5.3) 曲线可以看到, 在 PAMPS/PAM 和 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶的曲线中 N-H 伸缩振动吸收峰从 3325 cm^{-1} 移动到 3445 cm^{-1} , $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰从 1654 cm^{-1} 移动到 1625 cm^{-1} , 而第一网络 PAMPS 和 P(AMPS-co-AM-5.3) 的红外曲线出峰并未发生移动, 意味着在 N-H 和 C=O 之间产生了氢键, 且该氢键是

在第一网络和第二网络间生成的^[17].

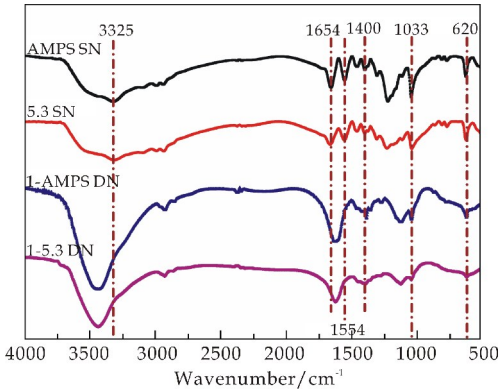


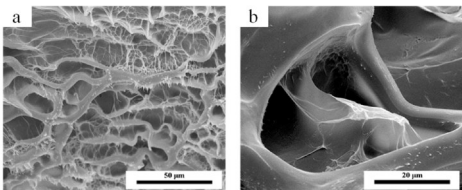
图 4 第一网络水凝胶和双网络水凝胶的 FT-IR 图

2.5 水凝胶 SEM 分析

图 5 和图 6 是 PAMPS 和 P(AMPS-co-AM-5.3)的第一网络水凝胶的扫描照片,图 7 和图 8 是 PAMPS/PAM 和 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶的扫描照片.由于 DN 凝胶在干燥过程中会失水,网络结构发生形变,而第一网络是刚性结构,在形变过程中会导致第一网络的结构塌陷,所以不能用 SEM 观察到它们的双网络形貌,仅能观察到图 7 和图 8 所示的第一网络水凝胶孔壁中的第二网络^[18].

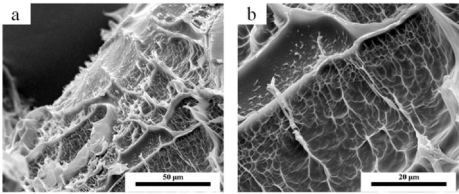
如图 5(a)和图 6(a)所示,PAMPS 和 P(AMPS-co-AM-5.3)第一网络水凝胶的孔壁均是随机分布的,对比图 5(b)和图 6(b)可以看到,P(AMPS-co-AM-5.3)第一网络水凝胶的大孔结构中产生了新的交联网络,说明通过在第一网络引入 AM 单体,可以改变第一网络的结构.

通过对比图 7(a)和图 8(a)可以发现,P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶的孔壁表面比 PAMPS/PAM-DN 凝胶的孔壁表面光滑.从图 7(c)和图 8(c)可以看到 PAMPS/PAM DN 凝胶的孔径明显大于 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶.这意味着单体共聚形成的第一网络凝胶网络结构可以改变 DN 凝胶的网络结构,使 DN 凝胶网络结构更加致密,因此,第一网络的结构和性能是影响 PAMPS/PAM DN 凝胶强度和韧性的重要因素^[19].



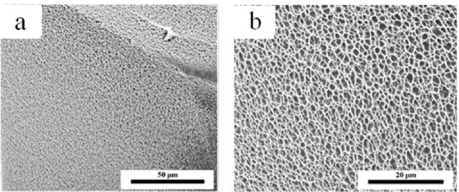
(a)PAMPS (b)PAMPS 的放大图

图 5 PAMPS 单网络水凝胶的 SEM 照片

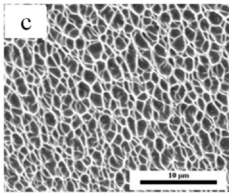


(a)P(AMPS-co-AM) (b)P(AMPS-co-AM)放大图

图 6 P(AMPS-co-AM-5.3)单网络水凝胶的 SEM 照片

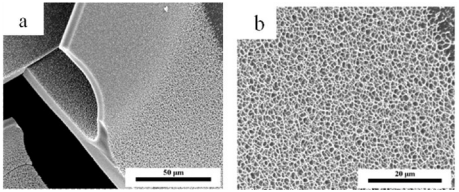


(a)PAMPS/PAM (b)PAMPS/PAM 放大图

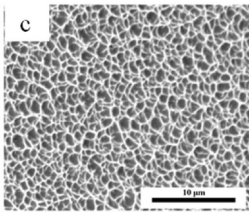


(c)PAMPS/PAM 进一步放大图

图 7 PAMPS/PAM DN 凝胶 SEM 照片



(a)P(AMPS-co-AM) (b)P(AMPS-co-AM)/PAM 放大图



(c)P(AMPS-co-AM)/PAM 进一步放大图

图 8 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶 SEM 照片

3 结论

通过改变双网络水凝胶中第一网络单体的配比,获得了高压缩强度的 P(AMPS-co-AM-5.3)/PAM DN 凝胶,当第一网络单体 AMPS 与 AM 摩尔比为 5.3 : 1 时,压缩强度达到 35.8 MPa,压缩模量为 1.8 kPa,耗散能为 $24.67 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$. FT-IR 和 SEM 结果表明两个网络之间产生氢键作用,AM 的加入促进了双网络水凝胶交联网络孔

径变小,从而有利于提高 DN 凝胶的力学性能。

参考文献

- [1] Picone P, Sabatino M A, Ajovalasit A, et al. Biocompatibility, hemocompatibility and antimicrobial properties of xyloglucan-based hydrogel film for wound healing application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 784-795.
- [2] Kai C, Guangyan C, Sheng W, et al. Preparation and property of high strength and low friction PVA-HA/PAA composite hydrogel using annealing treatment[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 91: 579-588.
- [3] Dai Xiyang, Gao Lina, Bai Tao, et al. A mechanically strong, highly stable, thermoplastic, and self-healable supramolecular polymer hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3 566-3 571.
- [4] 汪丽梅, 刘明龙, 陈正伟. 聚丙烯酸/聚丙烯磺酸钠/二氧化硅互穿网络复合高吸水树脂制备的研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 113-115.
- [5] 刘展晴. 半互穿网络淀粉水凝胶的制备及溶胀性研究[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(3): 516-521.
- [6] 王珏珏. 吸附重金属水凝胶的制备及其在冶金污泥资源化中的应用[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
- [7] 熊星滢, 蒲生彦, 马 慧, 等. 水凝胶吸附法去除水中重金属离子研究综述[J]. *工业水处理*, 2016, 36(5): 1-4.
- [8] Ylä Outinen L, Harju V, Joki T, et al. Screening of hydrogels for human pluripotent stem cell-derived neural cells: Hyaluronan-polyvinyl alcohol-collagen-based interpenetrating polymer network provides an improved hydrogel scaffold[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2019, 19(7): 96-109.
- [9] Sharma S, Kumar V, Pathak D, et al. Experimental assessment of the utilization of a novel interpenetrating polymer network in different processes in the agricultural sector[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(28): 47 739-47 748.
- [10] Chen H, Gan J, Ji A, et al. Development of double network gels based on soy protein isolate and sugar beet pectin induced by thermal treatment and laccase catalysis[J]. *Food Chemistry*, 2019, 292: 188-196.
- [11] 陈咏梅, 董 坤, 刘振齐, 等. 高强度双网络高分子水凝胶: 性能、进展及展望[J]. *中国科学: 技术科学*, 2012, 42(8): 859-873.
- [12] Tominaga T, Tirumala V R, Lee S, et al. Thermodynamic interactions in double-network hydrogels[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(13): 3 903-3 909.
- [13] 徐继红, 赵素梅, 谭德新, 等. P(AMPS-co-AM)/凹凸棒黏土高吸水树脂的制备和溶胀性能[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(11): 139-141.
- [14] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(14): 1 155-1 158.
- [15] 朱 琳, 陈 强, 徐 昆. 高强度双网络水凝胶的增韧机理[J]. *化学进展*, 2014, 26(6): 1 032-1 038.
- [16] Thanh Tam Mai, Matsuda, Takahiro, et al. Distinctive characteristics of internal fracture in tough double network hydrogels revealed by various modes of stretching[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5 245-5 257.
- [17] Wang Y J, Li C Y, Wang Z J, et al. Hydrogen bond-reinforced double-network hydrogels with ultrahigh elastic modulus and shape memory property[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2018, 56(19): 1 281-1 286.
- [18] Wang Q, Hou R, Cheng Y, et al. Super-tough double-network hydrogels reinforced by covalently compositing with silica-nanoparticles[J]. *Soft Matter*, 2012, 22(8): 6 048-6 056.
- [19] Wang L, Shan G, Pan P. A strong and tough interpenetrating network hydrogel with ultrahigh compression resistance[J]. *Soft Matter*, 2014, 24(10): 3 850-3 856.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 88 页)

- [10] 胡苗苗, 沈一丁, 王海花, 等. 氯丙啶交联对水性聚氨酯-丙烯酸酯力学和防腐性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10): 75-80.
- [11] 黄 敏, 蒋平平, 张萍波, 等. 蔗糖改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 81-83.
- [12] Gurunathan T, Jin S C. Synthesis of aminosilane crosslinked cationomeric waterborne polyurethane nanocomposites and its physicochemical properties[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 522(2): 124-132.
- [13] Zhang Y, Zhou H, Li W, et al. Preparation and characterization of castor oil-based waterborne polyurethane crosslinked with 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1, 3-propanediol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(47): 45 532.
- [14] 董阜豪, 陈莉晶, 郭佳雯, 等. 生物质改性水性聚氨酯的合成及应用研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(5): 5-12.
- [15] Wang C H, Zhou X S, Zeng J X, et al. Effects of konjac gum on stability of soy protein emulsion[J]. *Modern Food Science & Technology*, 2009, 25(12): 1 412-1 415.
- [16] 杨新亭, 王林风, 王香东, 黄原胶与魔芋胶的协效凝胶性研究[J]. *食品科学*, 2001, 1(3): 38-40.
- [17] 邓 林, 刘延岭. 魔芋胶的流变学及加工特性的研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(18): 62-65.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0095-06

互穿网络型腐植酸保水材料的制备及其性能

张昌辉¹, 阮欢¹, 牛育华^{1, 2}, 宋洁¹, 任军哲³

(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. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西润中清洁能源有限公司, 陕西 咸阳 713600)

摘 要:以腐植酸钾(KHA)、聚乙烯醇(PVA)、丙烯酸(AA)为原料,过硫酸钾(KPS)为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用水溶液聚合法制备具有互穿网络结构的PVA/PAA/KHA 保水材料.结果表明:AA/PVA/KHA 质量比、AA 中和度、聚合温度、KPS 用量、MBA 用量分别为 10 : 1 : 1、65%、80 ℃、0.25 g、0.06 g 时,产物的吸水、保水倍率分别达 481.3 g/g 和 90.3%;保水材料添加量为 500 : 1 时,青菜叶片中的可溶性蛋白含量、叶绿素 a 含量分别可达 18.9 mg/g、1.28 mg/g,丙二醛含量可降至 0.086 mg/g.

关键词:互穿网络; 腐植酸钾; 聚乙烯醇; 保水材料
中图分类号:TQ314.1 **文献标志码:**A

Preparation and properties of interpenetrating network humic acid water retention materials

ZHANG Chang-hui¹, RUAN Huan¹, NIU Yu-hua^{1,2}, SONG Jie¹, REN Jun-zhe³

(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. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Shaanxi Runzhong Clean Energy Co., Ltd., Xianyang 713600)

Abstract: Water-retaining materials (PVA/PAA/KHA) with interpenetrating networks were prepared by solution polymerization using the partial neutralizing acrylic acid (AA), polyvinyl alcohol (PVA) and potassium humate (KHA) as raw materials, N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as cross-linking agent and potassium persulfate (KPS) as initiator, respectively. The results showed that PVA/PAA/KHA respectively have the highest water absorption and retention ratios of 481.3 g/g and 90.3%, when AA/PVA/KHA mass ratio, AA neutralization degree, polymerization temperature, KPS dosage, MBA dosage were 10 : 1 : 1, 65%, 80 ℃, 0.25 g, 0.06 g, separately. When the amount of water-retaining material added was 500 : 1, the soluble protein content and chlorophyll a content in vegetables were up to 18.9 mg/g and 1.28 mg/g, respectively, and the malondialdehyde content could be reduced to 0.086 mg/g.

Key words: interpenetrating network; potassium humate; polyvinyl alcohol; water-retaining agent

* 收稿日期:2019-04-29
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018ZDXM-NY-059); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(17JF003); 陕西省西安市科技计划项目(201806116YF04NC12(6)); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201829); 陕西省教育厅重点实验室开放基金项目(12JS019)
作者简介:张昌辉(1962—),男,陕西周至人,教授,研究方向:天然高分子材料

0 引言

保水材料属于农业领域新型的化学节水材料^[1],具有优良的吸水保水能力,可以作为“微型水库”提高土壤的保水保肥性能,减少土壤无效蒸发,从而稳定土壤结构、改良透气性、防止土壤表层结皮^[2,3].同时,保水材料还可以作为肥料的缓释载体,为植物提供所需的营养成分,有效提高种子的发芽率、幼苗的成活率,改善作物品质,同时提高作物产量^[4].虽然目前对于保水材料的研究很广泛,但改进其性能、发展其理论、提高其结构和性能的可操作性仍是关键问题.同时,如何改善保水材料的环境友好特性仍然是现在的研究热点.

为了提高保水材料的结构和性能,本研究采用天然高分子腐植酸、聚乙烯醇为原料,制备出低成本、环境友好的互穿网络结构型 PVA/PAA/KHA 保水材料.腐植酸广泛存在自然界的土壤、湖泊以及硅酸盐类、泥炭、褐煤、风化煤中,具有多种活性官能团及亲水基团,能够提高保水材料的亲水基数量与种类,提高保水材料的性能^[5].同时腐植酸还具有改良土壤、吸附土壤重金属离子、刺激作物生长等功效.将腐植酸应用于保水材料中有利于构建“土肥和谐”新关系,也符合现代生产力发展要求^[6,7].

聚乙烯醇(PVA)作为保水材料的原料,具有化学性质稳定,机械强度高,无毒副作用、可生物降解,生物相容性好等特点,是一种重要的功能材料.但现有的聚乙烯醇类保水材料溶胀性能较差、不具备 pH 敏感性和重金属离子络合功能,通过聚丙烯酸、腐植酸的添加可以有效提高聚乙烯醇类保水材料的结构和性能^[8].

通过 FT-IR、XRD 和 SEM 对保水的结构进行了表征,产物具有良好的吸水性、保水能力,材料本身也实现了“水肥一体化”.通过测定青菜叶片相关的生理活性指标,表明了保水材料可以提高植物品质、抗逆性.因此,制备的互穿网络结构 PVA/PAA/KHA 保水材料具有良好的应用潜力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

青菜种子,极速成 317;PVA,聚合度 1 700+50,天津市天力化学试剂有限公司;腐植酸钾,实验室自制;丙烯酸,纯度>99%,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠,纯度>96%,天津市大茂化学试剂厂;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,纯度>99%,天津市

大茂化学试剂厂;过硫酸钾,纯度>99%,天津市大茂化学试剂厂.

1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo 公司;D/max2200PC 型 X 射线多晶衍射分析仪(XRD),德国 Bruker AXS 公司;S4800 型扫描电镜,日本理学公司;FLB-100 型粉碎机,上海兆申科技有限公司.DR5000 型紫外可见分光光度计,美国哈希 HACH 公司.

1.2 PVA/PAA/KHA 的制备

PVA/PAA/KHA 采用水溶液聚合法制备.称取 1 g PVA 溶于 20 mL 蒸馏水中,至于装有冷凝回流管的 250 mL 三口烧瓶中,于 90 °C 的温度下完全溶解,得到 5% 的聚乙烯醇溶液,冷却至室温后加入 1 g 的腐植酸钾和 10 g 中和度为 65% 的丙烯酸,升温至 40 °C,随后缓慢滴加 0.25 g 引发剂过硫酸钾和 0.06 g 交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的混合溶液;按程序升温方式 30 min/10 °C,升温至 80 °C,待反应体系粘稠并出现爬杆现象时停止反应.将产品用蒸馏水浸泡洗涤 2~3 次,洗去未反应的反应物,然后用无水乙醇进行脱水处理,于 80 °C 条件下烘干粉碎即得到产品.反应路线如图 1 所示.

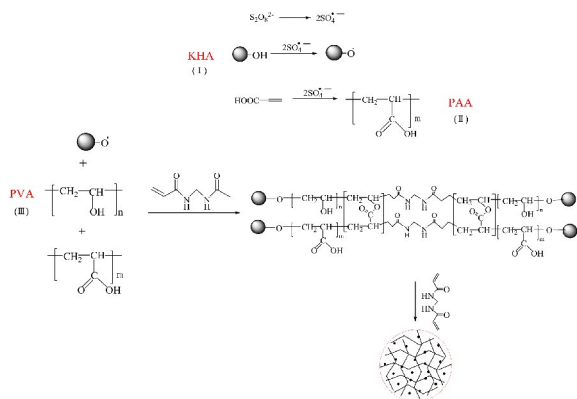


图 1 合成材料的反应路线

1.3 室内盆栽青菜实验

将青菜种子播种在盆内,待长出 3~4 片真叶时,移入营养钵中室内培养.取本地土壤装于直径为 10.5 cm、高为 7 cm 的营养钵内,每钵土 220 g,加入不同量的保水材料与土壤混匀配成不同处理样,每种处理样重复四组,并设置空白对照.每 7 天取一次样,测定叶片中的叶绿素、可溶性蛋白、丙二醛含量,取样周期为 28 天.

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱(FT-IR)分析

样品经过 KBr 压片后,采用 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪测定产物官能团,测定范围为 4 000~500 cm⁻¹.

1.4.2 X-射线衍射(XRD)分析

样品经过充分研磨,采用 D/max2200PC 型 X 射线多晶衍射分析仪进行测定,设置参数为:管电压 40 kV,管电流 40 mA,旋转 2θ 角:5 °~50 °,步进 0.02 °.

1.4.3 扫描电镜(SEM)表征

选取孔隙明显且吸水性较好的保水材料利用扫描电镜观察样品的微观结构,试样镀金厚度约为 25 nm,电压为 10 kV.

1.4.4 吸水倍率测试

吸水倍率按 GB/T 8810-2005 测定,计算公式如下:

A(吸水倍率) = (M₂ - M₁) / M₁ × 100% (1)

式(1)中:M₁ 为样品吸水前的质量,g;M₂ 为样品吸水后的质量,g.

1.4.5 保水倍率的测试

保水倍率按 GB/T 22905-2008 测定,计算公式如下:

B(保水倍率) = b₁ / b₂ (2)

式(2)中:b₁ 为充分吸水的保水材料的质量,g;b₂ 为该保水材料烘干后的质量,g.

1.4.6 可溶性蛋白质含量测定

采用考马斯亮蓝 G-250 法,利用蛋白质-染料显色反应,测定 595 nm 处吸光度值,计算可溶性蛋白含量.

1.4.7 叶绿素含量的测定

根据叶绿体色素提取液对可见光谱的吸收,测定 663 nm 和 645 nm 处吸光度值,计算叶片的叶绿素总量.

1.4.8 丙二醛(MDA)含量测定

采用硫代巴比妥酸(TBA)法,即硫代巴比妥酸与丙二醛的显色反应原理,测定 532 nm、600 nm 和 450 nm 波长处吸光度值,计算 MDA 浓度.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的考察

2.1.1 聚合温度对保水材料吸水、保水倍率的影响

AA/PVA/KHA 质量比为 10 : 1 : 1,AA 中和度 70 %,KPS 用量 0.25 g,MBA 用量 0.06 g,

讨论聚合温度对保水材料吸水、保水倍率的影响,如图 2 所示.

随着聚合温度的增加,产物的吸水倍率、保水倍率都为先增大后减小的趋势,当聚合温度在 80 °C 时产物的保水、吸水倍率达到最大值,分别为 90.5 % 和 481.3 g/g. 自由基聚合反应中,单体间的聚合速率取决于引发剂的分解速率,当引发剂的浓度是恒定时,引发剂的分解速率取决于温度. 聚合温度小于 80 °C 时,引发剂的分解速率慢,聚合速度慢,此时反应不完全,导致保水、吸水倍率不高;当聚合温度大于 80 °C 时,聚合速率过快,单体交联后聚合物的分子量迅速增大,产生暴聚现象,影响产物保水、吸水性能^[9].

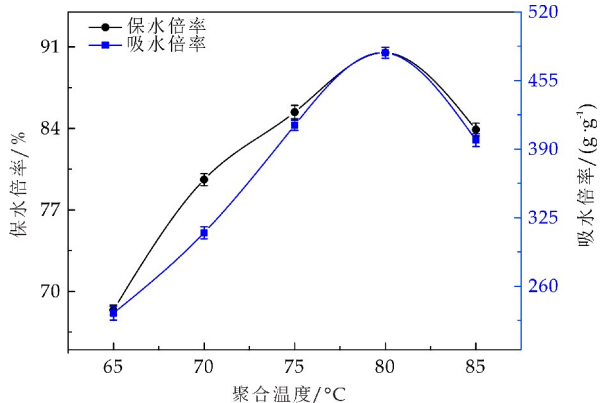


图 2 聚合温度对保水材料吸水、保水倍率的影响

2.1.2 AA : PVA : KHA 用量对比对保水材料吸水、保水倍率的影响

AA 中和度 70 %,KPS 用量 0.25 g,MBA 用量 0.06 g,聚合温度 80 °C,讨论 AA : PVA : KHA 用量对比对保水材料吸水、保水倍率的影响,如图 3 所示.

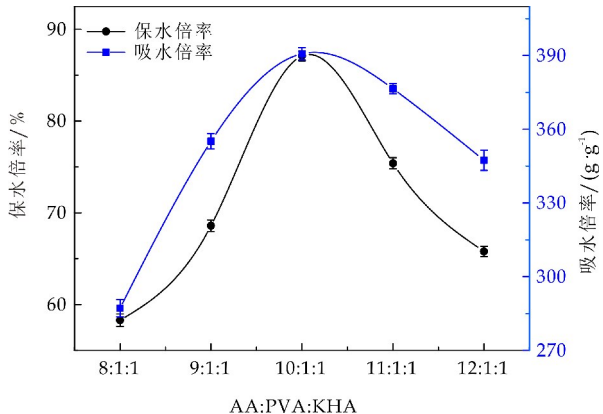


图 3 AA : PVA : KHA 用量对比对保水材料吸水、保水倍率的影响

随着 AA : PVA : KHA 用量配比从 8 : 1 : 1 升至 10 : 1 : 1,吸水、保水倍率先增大后减小,在

配比为 10 : 1 : 1, 聚合产物达到最佳的保水倍率 87.1 g/g, 吸水倍率 90.7 g/g。丙烯酸单体与聚乙烯醇、腐植酸钾配比值直接影响接枝支链分子量的大小, 由于交联剂用量不变, 所以配比大小又直接影响交联密度的高低, 从而影响产物的吸水、保水倍率。

2.1.3 引发剂用量对吸水、保水倍率的影响

AA/PVA/KHA 质量比为 10 : 1 : 1, AA 中和度 70%, 聚合温度 80 °C, MBA 用量 0.06 g, 讨论引发剂用量对吸水、保水倍率的影响, 如图 4 所示。

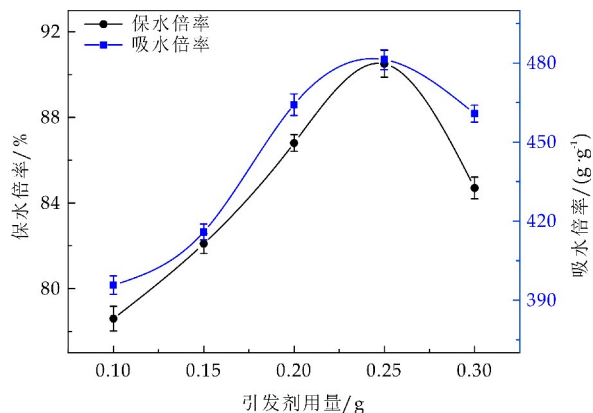


图 4 引发剂用量对保水材料吸水、保水倍率的影响

随着引发剂用量的不断增加, 产物的吸水倍率和保水倍率都为先增大后减小的趋势, 当引发剂用量为 0.25 g 时, 吸水倍率升至最高 481.3 g/g, 保水倍率达到 90.5%。在自由基聚合体系中, 引发剂经过加热引发单体产生自由基, 增加接枝位点有利于聚合网络的形成^[10]。当引发剂用量小于 0.25 g 时, 接枝位点少, 形成的产物接枝网络不完善, 导致产物可溶部分增多, 吸水、保水性能降低。而引发剂用量大于 0.25 g 时, 自由基浓度过高, 链终止点的数量增多, 发生暴聚现象, 导致产物吸水、保水性能变差。

2.1.4 交联剂用量对吸水、保水倍率的影响

AA/PVA/KHA 质量比为 10 : 1 : 1, AA 中和度 70%, 聚合温度 80 °C, KPS 用量 0.25 g, 讨论交联剂用量对吸水、保水倍率的影响, 如图 5 所示。

随着交联剂用量的不断增加, 产物的吸水倍率和保水倍率呈现先增大后减小的趋势, 在用量为 0.06 g 时, 吸水倍率升至最高 402.7 g/g, 保水倍率 88.6%。交联剂通过交联作用使分子链相互联结以形成三维网状结构^[11]。当交联剂的含量低于 0.06 g 时, 由于没有足够的交联点, 聚合物网络不能有效地形成, 对水分子的束缚能力减小, 宏观上表现产物的水溶性较大, 因此吸水、保水倍率下降。当交联剂的含量大于 0.06 g 时, 交联密度随之增加, 聚合物网

络空间紧凑, 导致吸水、保水倍率下降。

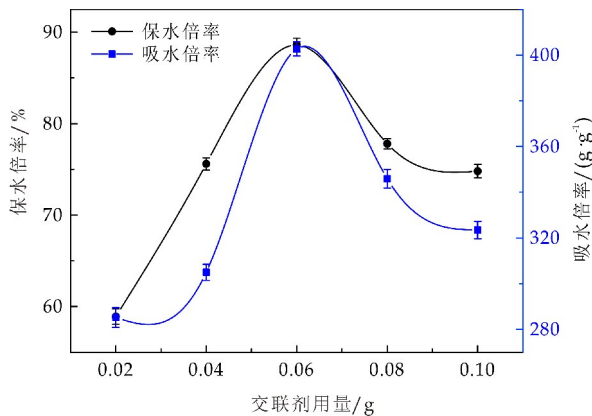


图 5 交联剂用量对保水材料吸水、保水倍率的影响

2.1.5 丙烯酸中和度对保水材料吸水、保水倍率的影响

当 AA/PVA/KHA 质量比为 10 : 1 : 1, KPS 用量 0.25 g, 聚合温度 80 °C, MBA 用量 0.06 g, 讨论丙烯酸中和度对保水材料吸水、保水倍率的影响, 如图 6 所示。

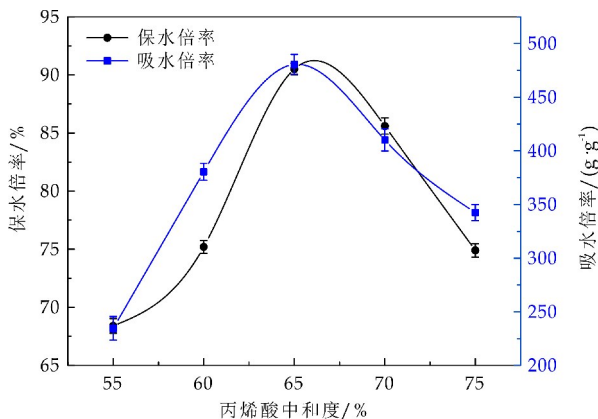


图 6 丙烯酸中和度对保水材料吸水、保水倍率的影响

随着丙烯酸中和度的不断增加, 产物的吸水倍率和保水倍率呈现先增大后减小的趋势, 在中和度为 65% 时, 保水倍率 90.5%, 吸水倍率升至最高 480.6 g/g。丙烯酸中和度较低时, 反应体系中—COOH 基团浓度较大, 聚合反应迅速, 不易形成长链和完整的网络结构, 所以吸水、保水倍率较低。过高的中和度会导致大量的—COOH 转化成—COONa, 体系中离子含量增加, 相邻的带羧基基团相互排斥, 体系交联程度降低, 可溶部分增多, 网络扩展受到抑制, 不利于产物的吸水、保水性能^[12]。

2.2 FT-IR 分析

KHA(a 曲线)、PVA(b 曲线)、PVA/PAA/

KHA(c 曲线)的 FT-IR 光谱如图 7 所示。在 $3\,650\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的宽而强的带是由于 $-\text{OH}$ 伸缩振动;在 KHA(a 曲线)的红外谱中, $1\,704\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,613\text{ cm}^{-1}$ 分别为 $\text{C}=\text{O}$ 、芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 处产生的吸收为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 及酚羟基的碳氧拉伸的叠加, $1\,242\text{ cm}^{-1}$ 处产生的吸收为羟基的碳氧拉伸及芳基醚和酚的碳氧拉伸,证明了腐植酸具有多种官能团。

在 PVA(b 曲线)的红外图谱中 $1\,690\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收属于残留的聚醋酸乙烯酯结构中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动, $1\,503\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动, $1\,202\text{ cm}^{-1}$ 和 931 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动和全同立构序列特征吸收峰。

PVA/PAA/KHA(c 曲线)显示了产物的特征吸收峰。KHA、PAA、PVA 三者发生了氢键缔合作用,所以 $-\text{OH}$ 伸缩振动区($3\,650\text{ cm}^{-1}$)向低波数移动且谱带变宽, $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 出现酯的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1\,346\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{COO}$ 的对称伸缩振动,PVA(b 曲线)的 $1\,202\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)处的峰值向低波数 $1\,167\text{ cm}^{-1}$ 移动,该转变表明在 PVA 和 KHA-g-PAA 之间形成氢键。在产物的 FT-IR 光谱中看不到与 PVA 全同立构序列相关的特征吸收峰(931 cm^{-1}),这表明 PVA 在互穿网络结构中处于非晶态。此外,由于交联,KHA 特征吸收峰发生了位移且强度减弱。结果证明了 PVA/PAA/KHA 保水材料的成功制备。

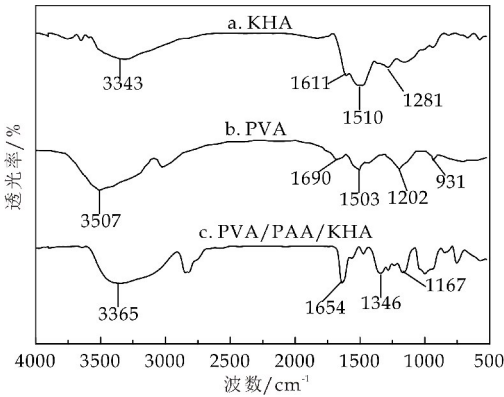


图 7 KHA、PVA、PVA/PAA/KHA 的红外光谱图

2.3 XRD 分析

从图 8 的 XRD 谱图可以看出,PVA(a 曲线)的 XRD 在 19.52° 附近产生了特征衍射峰,而 PVA/PAA/KHA(b 曲线)的 XRD 图中 19.52° 附近特征衍射峰强度减弱,说明 PVA、PAA、KHA 接枝共聚后,破坏了 PVA 中的结晶结构,从而使

其结晶度改善,衍射峰较 PVA 规整,合成出了新的材料。

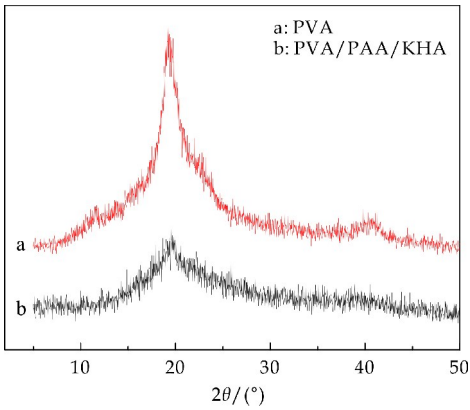


图 8 PVA、PVA/PAA/KHA 的 XRD 图

2.4 SEM 分析

从图 9 可以看出,在低倍放大中,材料表面呈现孔状,分布相对均匀;在高倍放大中,孔隙的内部还有小孔,由于 PVA 分子链的定向排列,孔隙之间相互贯通,呈褶皱条纹状。这种互穿网络结构具有较大的比表面积,从而提高了水化过程中亲水性基团对水的利用率。材料溶胀后形成一个“微型水库”,能够持续供水供肥,延缓了养分的溶出速率,具有比较好的缓释性能。

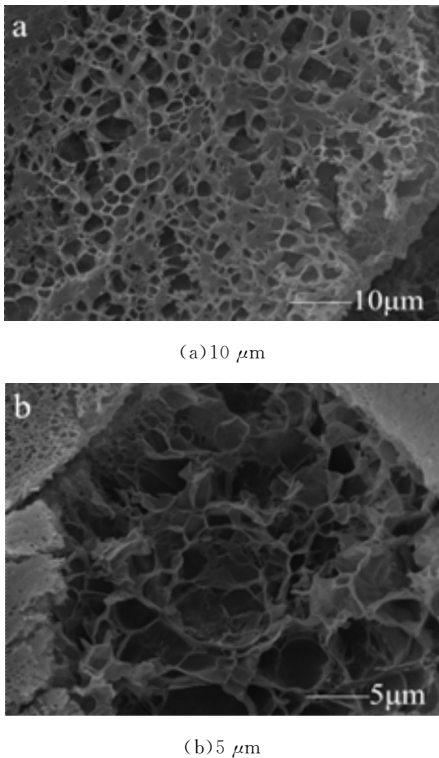


图 9 PVA/PAA/KHA 不同放大倍数的 SEM 照片

2.5 保水材料对青菜叶片生理活性的影响

2.5.1 保水材料对青菜叶片中可溶性蛋白含量的影响

可溶性蛋白是植物体内氮素存在的主要形式,参与各种代谢反应,是植物的渗透调节物质之一,其含量是衡量植物代谢反应强弱和对外界逆境抵抗能力的一个重要指标.如图 10 所示,不同保水材料添加量处理对青菜中叶绿素含量均有显著影响($p<0.05$).随着青菜生长周期变长,叶片可溶性蛋白含量呈先升高、后降低的趋势,且保水材料处理下青菜叶片可溶性蛋白含量均高于对照.第 7~14 天,青菜叶片中蛋白质含量普遍呈现上升趋势,保水材料处理对青菜叶片可溶性蛋白含量具有促进作用;青菜生长第 21 天时,当土壤(g):保水材料(g)为 500:1 的添加量时,叶片可溶性蛋白含量达到最大值,为 18.9 mg/g,其余处理可溶性蛋白含量均有所下降;第 28 天时青菜叶片中蛋白质含量普遍呈现下降趋势,但保水材料处理与对照差异显著,说明保水材料处理对青菜叶片可溶性蛋白含量的促进作用较为明显,最适宜的保水材料添加为 500:1.

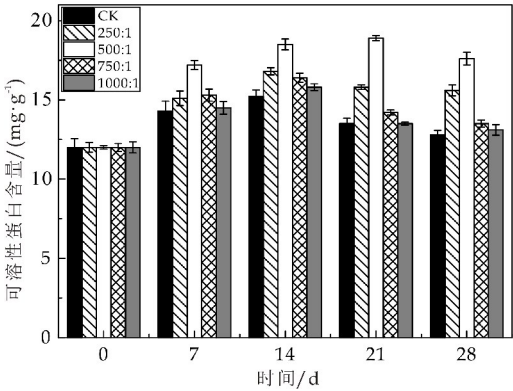


图 10 不同比例保水材料对青菜叶片中蛋白质含量的影响

2.5.2 保水材料对青菜叶片中叶绿素 a 含量的影响

由图 11 可知,不同保水材料添加量处理对青菜中叶绿素含量均有显著影响($p<0.05$),都呈先增大后降低的趋势,但保水材料处理与对照差异显著,其中 500:1 处理在第 7 天时青菜叶绿素含量达到最大值 1.28 mg/g. 叶绿素含量下降是因为叶绿素在青菜中处于不断更新状态,随着生长周期的延长,不断被叶绿素酶分解,或经光氧化而漂白,引起了叶绿素的分解破坏.保水材料中腐植酸作为重要碳源,可以将有效碳直接作用于植物根部,大大提高 CO_2 吸收转化量,增强叶绿素的光合作用和含量.其次添加保水材料处理能够对肥料养分进行缓慢释放,延长养分释放周期,从而为植物持续输

送养分,所以在植物生长后期,青菜中叶绿素含量均大于空白对照.

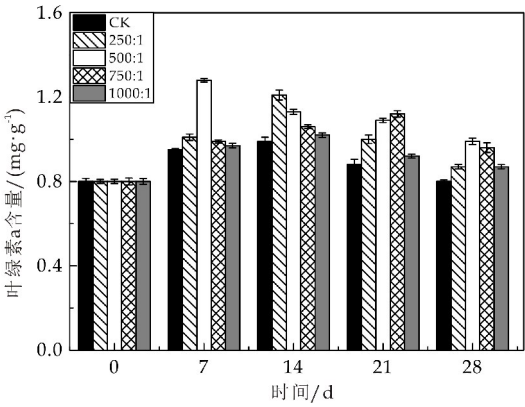


图 11 不同比例保水材料对青菜叶片中叶绿素 a 含量的影响

2.5.3 保水材料对青菜叶片中丙二醛(MDA)含量的影响

植物器官在逆境条件下时,往往发生膜脂过氧化,MDA 是其产物之一,MDA 含量越高,表明植物体细胞膜损伤越严重.如图 12 所示,添加保水材料初期,充足的肥效使青菜生长茂盛,膜脂过氧化逐渐降低,MDA 含量呈下降趋势;第 14 天,500:1 处理下,青菜 MDA 含量达到最低值 0.086 mg/g,随着环境的胁迫,MDA 含量开始升高,在 21~28 天 CK 对照 MDA 含量上升显著($p<0.05$),但保水材料处理依然维持在较低水平($p<0.01$),也进一步说明保水材料对青菜细胞代谢平衡起到协调和保护作用,避免了青菜受环境胁迫的伤害.

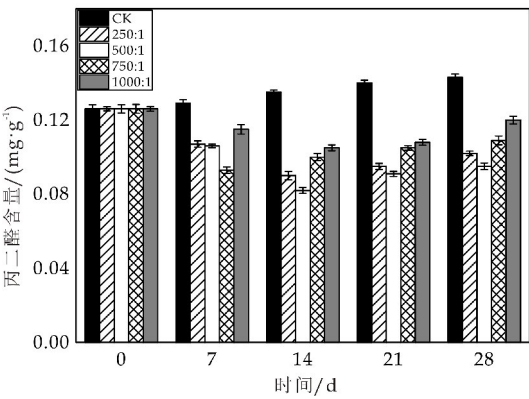


图 12 不同比例保水材料对青菜叶片中丙二醛含量的影响

3 结论

通过水溶液聚合法将腐植酸钾、聚乙烯醇、丙烯酸三者接枝共聚,成功合成了成本低廉、绿色环保

(下转第 108 页)



* 文章编号:2096-398X(2019)05-0101-08

溶液法制备层状 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片 及其光热性能

张堉凡¹, 葛万银^{1*}, 常 哲¹, 刘 纯², 焦思怡¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳陶瓷设计研究院, 陕西 咸阳 712000)

摘 要:近年来,二维层状材料因其独特结构在光热治疗癌症应用方面被广泛关注. 开发出一种简单合成工艺并可获得良好光热效应的材料,已经成为一个很活跃的研究课题. 本文发展了一种合成二维层状结构的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片的溶液方法. 将硫代乙酰胺(TAA)加入 NH_4VO_3 溶液中,通过成核以及核长大即可得到 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片,并利用X射线衍射、扫描电镜、X射线光电子能谱对样品进行了表征;提出了一种 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 的形成机理,TAA作为还原剂,将一部分五价钒还原为四价,从而形成具有混合价态的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$;此外,还在近红外诱导下,对于 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片进行了光热效应研究. 结果显示,浓度为2 mg/mL的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片,在光功率密度为1 W/cm²的红外光照射下升温可达32.11 °C,且具有良好的光热稳定性;通过计算得到其光热转换效率可达55.46%. 本研究提供了一种制备 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片的简单溶液法,并且验证 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片在红外诱导光热效应方面具有极大潜力.

关键词: $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片;简单溶液法;光热治疗;光热转换效率

中图分类号:O642.3⁺1

文献标志码:A

Preparation of layered $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets by solution method and its photothermal properties

ZHANG Gong-fan¹, GE Wan-yin^{1*}, CHANG Zhe¹, LIU Chun², JIAO Si-yi¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xianyang Research & Design Institute of Ceramics, Xianyang 712000, China)

Abstract: Two-dimensional layered materials have attracted extensive attention due to their unique application in photothermal cancer therapy in very recent years. Developing a simple synthesis route with excellent photothermal effect has become an active topic. Here, a solution method of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ with a layered structure was proposed. The $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets were obtained through the nucleation and growth by heating thioacetamide (TAA) in NH_4VO_3 solution. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. A formation mechanism of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ was proposed. TAA was used as a reducing agent to reduce a part of pentavalent vanadium to

* 收稿日期:2019-05-17

基金项目:陕西科技大学海外人才引进科研启动基金项目(2016XSGG03)

作者简介:张堉凡(1994—),男,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:二维功能材料

通讯作者:葛万银(1979—),男,陕西扶风人,教授,研究方向:功能材料与传感器,gewanyin@sust.edu.cn

tetravalent, thereby forming a mixed valence state of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$. Moreover, the photothermal effect was studied by exposure $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets under near infrared. The results show that the temperature can rise by 32.11 °C with concentration of 2 mg/mL $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets under the infrared laser power density of 1 W/cm². In addition, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets show a good thermal stability. Through calculation, its photothermal conversion efficiency can reach to 55.46%. This study not only offers a simple solution method to obtain $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets, but also proves that $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets may be a promising candidate for infrared induced photothermal therapy.

Key words: $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ microsheets; solution synthesis route; photothermal therapy; photothermal conversion efficiency

0 引言

光热治疗是一种利用光热试剂在激光照射下产生局部高温杀死癌细胞的有效方法^[1,2]. 与传统的癌症治疗如手术、化疗、放疗等相比,光热治疗对正常组织的侵袭性损伤更小,被认为是一种很有前途的肿瘤治疗方法^[3,4]. 随着纳米技术的快速发展,许多纳米材料因其良好的光热性能被广泛研究并应用于光热临床治疗.

目前,人们探索出了许多可作为光热治疗试剂的材料,如贵金属(Au、Ag等)、硫化物、铜硫系化合物、有机染料、碳基纳米材料等^[5-12]. 尽管这些材料的光热效应显著并且报道很多,但是它们依然存在不可避免的缺陷. 如贵金属纳米材料表面等离子吸收主要在400~500 nm之间,属于可见光区. 而光对人体皮肤的生物穿透波段主要在700~1100 nm^[8];可用于光热治疗的碳基纳米材料,制备过程复杂,条件苛刻;硫化物一般光热效率低,需要在更大的浓度和激光密度下才能达到预期效果^[9],并且毒性大,在人体内不易被肾脏排出;有机化合物光热材料,在光照下,可能会发生光降解,热稳定性存在问题. 因此,寻找并制备结构稳定,成本低,合成方法简单,并且具有良好近红外吸收性能的光热材料变得至关重要.

近年来,具有层状结构的钒酸盐材料因具备良好的光学、电化学、磁学特性,在锂电池、储能等领域展现出很好的应用前景. 在钒酸盐材料中,具有硅钛钽结构的 $\text{A}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (A=K, Rb, Cs, Ti 和 NH_4) 系列钒氧家族材料引起科研工作者的广泛兴趣. 这些层状的 $\text{A}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 钒酸盐类化合物结构由金字塔状的 V^{5+} 四棱锥和 V^{4+} 棱锥四面体相互连接形成五元环组成层状,而 A 原子镶嵌在五元环组成的层与层之间,形成特殊的二维层状结构. $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 即是这种典型的硅钛钽结构钒酸盐中的一种,具有由转角共享的方锥层和四面体层组成,层间配以 NH_4^{+} 离

子. 形式上,2/3 的钒离子处于 V^{5+} 价态,形成孤立的四面体,其余部分钒离子为磁性 V^{4+} 离子,形成方金字塔. 所以 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 因特殊二维层状结构,良好的近红外吸收特性,在光学方面具有良好前景,加之其生产成本低廉备受关注.

目前, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 已经被广泛研究用于超级电容器^[13,14], 锂电池电极材料^[15,16], 锂离子储存^[17]等领域. 由于钒的两种价态(V^{5+} 和 V^{4+})共存于该化合物中, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成基本上难以通过传统的合成路线(低温、常压、普通前驱体)成功合成^[18]. 已经报道的主要合成方法有固相法、水热法、电化学还原法等.

Andrukaitis E 等^[19]在真空条件下, NH_4VO_3 与 V_2O_5 进行固态反应,用铂电极电化学还原 NH_4VO_3 ; Theobald F R 等^[20]在不含锡粉的铵盐溶液中还原 V_2O_5 , 可制得 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$; Ren T Z 等^[21]在聚(环氧乙烷)-聚(丙烯酸氧化物)-聚(环氧乙烷)三嵌段共聚物存在下,用乙醇- H_2O 溶液对 NH_4VO_3 进行水热还原,合成了 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 单晶; Xu G 等^[17]在吡咯烷酮中加入 NH_4VO_3 , 所得溶液中加入一定量的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行水热反应即可得到薄片状 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 单晶; 最近, Qingfeng Zhou 等^[13]将 NH_4VO_3 溶液在 100 °C 下水热 24 h 得到 Ni^{2+} 掺杂的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8 @ \text{Ni}$. 然而所报道的这些方法过程太过于复杂,制备条件苛刻,耗时太长,过程不易控制,不利于批量制备.

本研究通过一种全新的简单溶液法制备出纯的四方相 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$. 以水为溶剂,将 NH_4VO_3 与硫代乙酰胺混合,通过升温、保温、降温三个阶段,制备出厚度大约为 160~400 nm 的微米片. 此过程全程仅在空气下进行,温度 150 °C,用时 15 min 即可. 本研究首次对其进行光热性能研究. 发现 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 在近红外区存在良好的吸收特性,同时在 2 mg/mL 十八烯溶液,激光波长为 808 nm,激

光密度为1 W/cm² 条件下照射 10 min,溶液温度上升了32.24 ℃,而作为对照组的纯十八烯,相同条件只升温了 0.56 ℃.表明所制备(NH₄)₂V₃O₈ 微米片具有良好的光热性能,是一种潜在的光热材料.

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

偏钒酸铵(NH₄VO₃),硫代乙酰胺(C₂H₅NS, TAA)和十八烯(C₁₈H₃₆)购自上海麦克林生化科技有限公司;乙醇(C₂H₅OH)购自于国药集团化学试剂有限公司;实验室用水为去离子水.化学试剂均为分析纯.

1.2 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片的制备

首先,在 50 mL 锥形瓶中,注入 15 mL 去离子水,将 3 mmol 偏钒酸铵混合在去离子水中,加热至 80 ℃溶解获得钒源溶液 A;然后对 A 溶液持续搅拌,升温至 150 ℃,将 12 mmol TAA 加入 A 溶液中,保温 15 min 完成纳米片生长,随后停止加热,冷却到室温.最后,在 9 600 r/min 下经过离心分离,并用去离子水和乙醇清洗 3 次,在 70 ℃下烘干获得黑色粉体,即为目标产物(NH₄)₂V₃O₈.

1.3 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片的表征

采用粉末 X 射线衍射仪 DX-2700BH(丹东浩元,K α =1.5406 Å,电压 40 kV,电流 30 mA)进行结构分析.利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)观察分析样品的形貌和尺寸.用 X 射线光电子能谱(ThermoFisher ESCALAB 250Xi)分析了样品的化学成分和价态.采用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 25)测试样品的光学性能.

1.4 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片的光热效应测试

配制不同浓度的(NH₄)₂V₃O₈ 十八烯溶液,采用波长为 808 nm 的近红外光,在不同光能量密度(0.5、1.0 W/cm²)下对其照射,同时用数字测温仪实时记录溶液温度变化.在同等条件下,测试十八烯温度变化作为对照组.随着温度升高,温度散射增强,因此应选用合适的能量密度,尽量缩短测试时间.

2 结果与讨论

2.1 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片的物相分析

图 1 所示为(NH₄)₂V₃O₈ 微米片的 XRD 衍射图谱.图谱与文献[20]报道的(NH₄)₂V₃O₈ 四方晶系标准粉末衍射[PDF: 00-051-1733;*a* = *b* = 8.899

Å,*c* = 5.577 Å 完全吻合,无其它杂峰出现.主要的衍射峰分别位于 15.9 °,22.337 °,27.519 °,33.848 °和 36.353 °,与四方方晶系(NH₄)₂V₃O₈的(100), (210), (211), (310)和(311)晶面相一一对应,证明已成功合成了四方相(NH₄)₂V₃O₈.

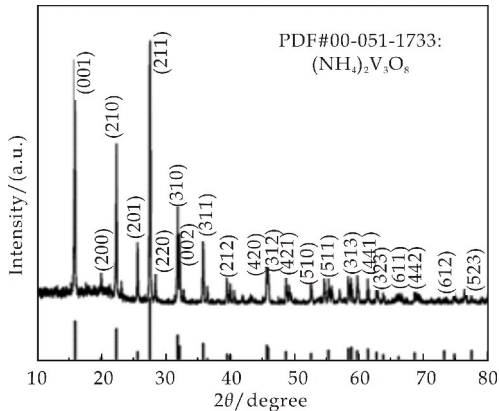


图 1 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片的粉末 XRD 谱

2.2 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片的形貌表征及红外吸收特性

此外采用扫描电子显微镜进行(NH₄)₂V₃O₈ 形貌与尺寸的研究.图 2 为不同放大倍数下的 SEM 图照片,可以看出其形貌为四方形片状,并且多个纳米片相互交叉重叠.图片中可以看出材料厚度为 170~400 纳米,片状大小为 5.6 微米左右.由此可知制备出的(NH₄)₂V₃O₈ 微米片为四方相.

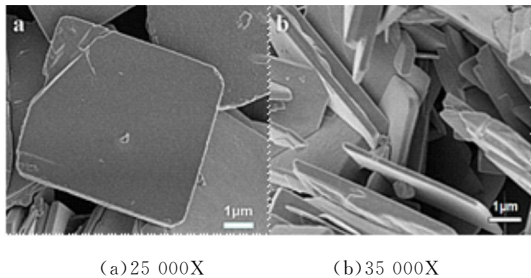


图 2 不同放大倍数下的(NH₄)₂V₃O₈ 微米片 SEM 照片

为了研究四方相(NH₄)₂V₃O₈ 微米片的吸收性能,利用紫外-可见-近红外分光光度计对(NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液和纯十八烯溶剂进行对比测试.图 3 所示分别为(NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液的吸收光谱和纯十八烯溶剂的吸收谱.从图中可以看出,在 400~900 nm 的可见-近红外波长范围之内,相比纯十八烯溶剂吸收谱,四方相(NH₄)₂V₃O₈ 微米片均有较好的吸收性能.有趣的是,在 500~900 nm 可见-近红外区域(NH₄)₂V₃O₈ 微米片有相对平缓而良好的吸收,由此可预见(NH₄)₂V₃O₈ 应该是一种具有良好吸

收性能的材料.

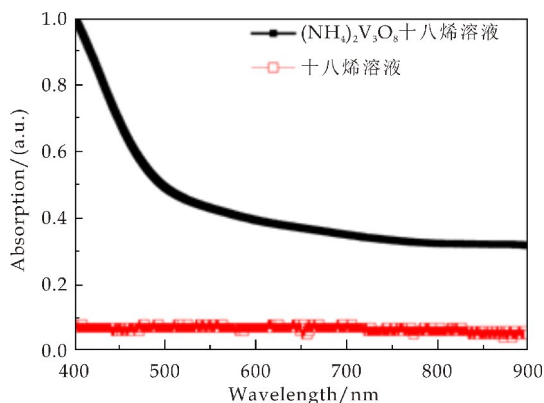


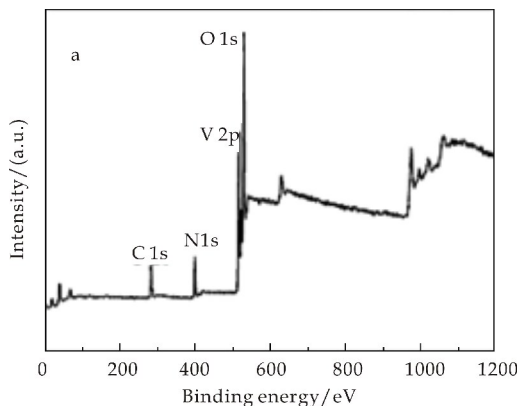
图 3 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片溶液以及十八烯溶剂的吸收光谱

2.3 成分及化学价态表征

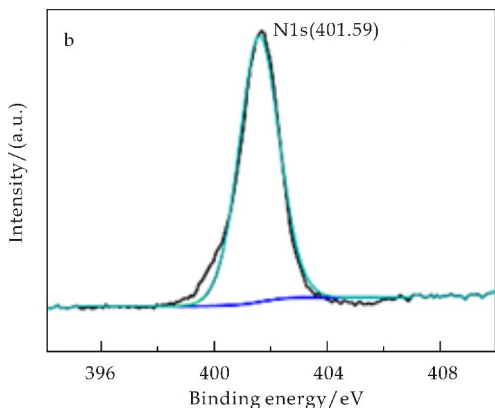
利用 X 射线光电子能谱进一步分析了样品的化学成分和价态. 图 4(a)为 XPS 全谱, 图中显示样品中包含 C、N、V、O 元素. 在 285.17 eV 处的 C 峰是起校准作用的基准峰. 结合能为 401.59 eV 处的峰对应 N 1s, 这归因于 NH_4^+ 离子的存在^[22], 如图 4(b)所示.

而 XPS 中 O 1s 呈现出两部分, 530.37 eV 处对应于 $\text{V}_3\text{O}_8^{2-}$ 中 V—O 键的结合, 531.47 eV 处峰则是由于样品表面羟基中的氧存在导致的, 如图 4(c)所示.

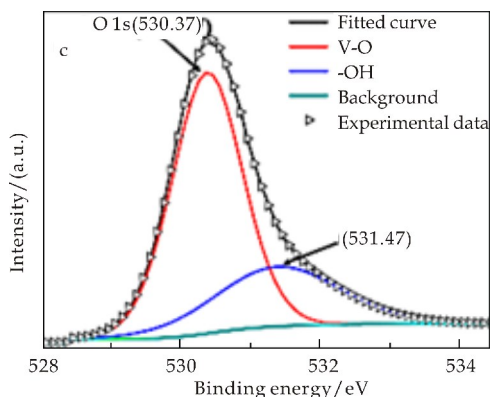
从图 4(d)可以清楚看到, V 2p 谱可拟合为 V 2p_{3/2} (517.17 eV) 和 V 2p_{1/2} (524.5 eV) 两个峰, V 2p_{3/2} 层又可以被拟合分为两部分, 分别对应 V^{5+} (517.5 eV) 和 V^{4+} (516.6 eV)^[23]. 对两个峰分别进行曲面积分计算, 结果表明 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 之比接近于 2, 这与 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 中 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 的化学计量比一致. 说明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 中三分之一的 V 处于四价状态. 最终证实了化合物晶体中存在两种非等价的 VOX 多面体的, 进一步证明本研究已成功制备出纯相 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$.



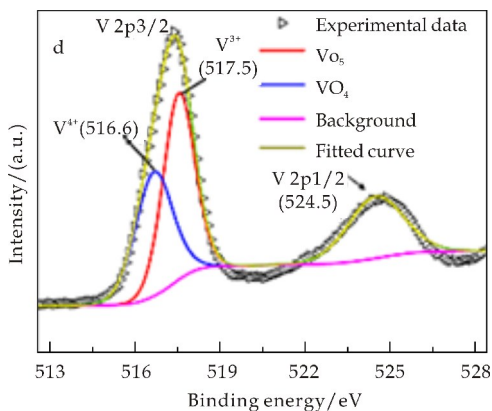
(a) $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 的 XPS 谱图



(b) V 2p 的 XPS 谱



(c) N 1s 的 XPS 谱



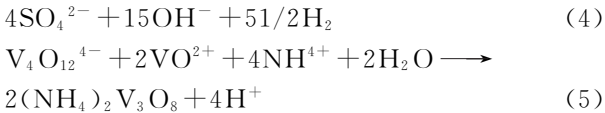
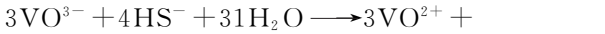
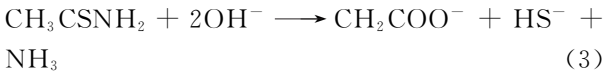
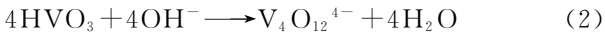
(d) O 1s 的 XPS 谱

图 4 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片的 XPS 图谱

2.4 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 形成机理分析

最近的研究结果表明, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微晶仅在 $\text{pH}=7.0\sim 10.0$ 和钒浓度 $C_V=0.1\sim 0.9\text{ mol/L}$ 时才能形成. 根据钒(V)在水溶液^[24]中的平衡图, 在此 pH 区间和钒浓度范围内, 合成溶液中存在 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ 离子, 它的存在是合成 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 的关键. 当钒浓度处于 $0.1\sim 0.9\text{ mol/L}$ 之间范围, $\text{pH}<7$, 水溶液中存在多种多核钒酸根离子, 比如 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$, 和 $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$ 等; 相反, 当溶液 pH 大于 10 的时候, 溶液中富含钒(V)的多氧根离子, 比如 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 和 VO_4^{3-} 等.

因此,V₄O₁₂⁴⁻的存在,合适的 pH,合适的钒离子浓度是合成(NH₄)₂V₃O₈ 的关键. 本报道所用原料并未加入可调节 pH 值得物质,反应溶液中 pH 值为 7,C_V=0.2 mol/L. 因此在反应必然有 NH₄VO₃ 的水解而使得溶液 pH 发生稍微的变化. 根据钒离子^[25]的优势图和多核钒离子之间的化学平衡^[26,27]推断(NH₄)₂V₃O₈ 的可能形成路径可分解为以下步骤:



式(1)为 NH₄VO₃ 的水解过程,其中 OH⁻ 的形成促进了 V₄O₁₂⁴⁻ 合成,反应过程如式(2)所示;在式(3)中,硫代乙酰胺的加入使得 HS⁻ 的出现并将部分五价钒还原为四价钒,反应式如式(4)所示. 由此可见,TAA 在反应体系中起到还原剂的作用,如式(5)所示最终进一步形成(NH₄)₂V₃O₈ 化合物.

2.5 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片光热效应及稳定性

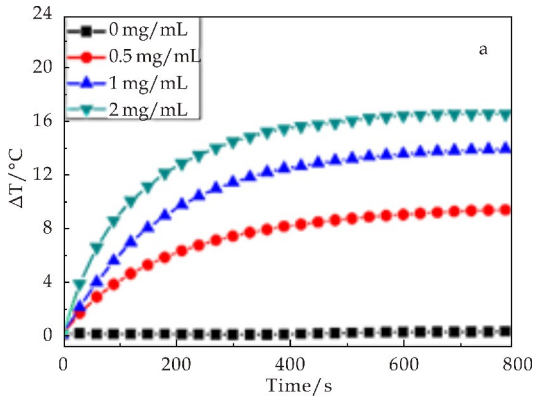
图 5 为不同浓度(0.5,1.0 和 2.0 mg/ml)下的(NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液在 808 nm 波长、激光功率密度为 0.5 和 1.0 W/cm² 的近红外光照辐射下的升温曲线图. 可以看出随着照射时间的延长,(NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液的温度不断上升.

图 5(a)所示为(NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液在 0.5 W/cm² 激光功率下的升温曲线. 明显可以看出,不同浓度溶液在照射 10 min 后温度分别上升了 9.21 °C、13.78 °C、16.5 °C,而在同等条件下,作为对比的十八烯只上升了 0.19 °C.

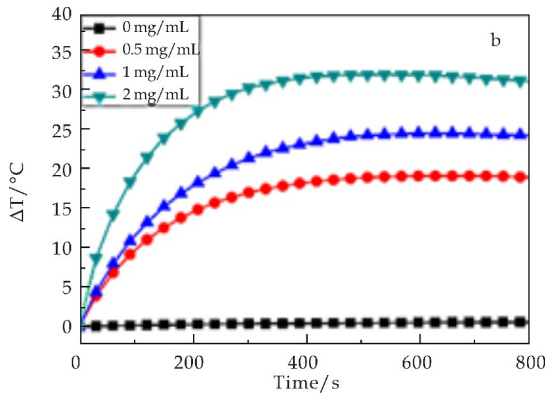
图 5(b)为 1.0 W/cm² 能量密度下的升温曲线. 可观察到溶液温度分别上升了 19.28 °C、24.75 °C、32.11 °C,作为的对比十八烯只上升了 0.56 °C,说明(NH₄)₂V₃O₈ 微米片对入射光有较强的吸收作用,将光能转化为热能. 同时值得注意的是,材料的光热转换效率是随着浓度的增加而增加的. 在 10 min 以后升温曲线变得平缓甚至存在略微的下降,是因为溶液的光吸收达到饱和,并且温度升高,系统散热加强,以至于升温趋于平缓,后续略微下降. 同时,图 5(c)曲线证明了(NH₄)₂V₃O₈ 十八烯溶液的温度上升也与激光功率有关.

为了对(NH₄)₂V₃O₈ 微米片的光热稳定性进

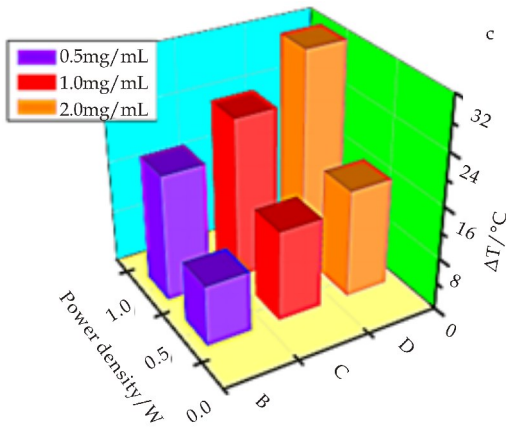
行研究. 使用了 808 nm 波长、激光密度为 1.0 W/cm² 的近红外激光为热源,对 2.0 mg/mL 的(NH₄)₂V₃O₈ 十八烯溶液进行照射,待升至最高温度后关闭激光,待溶液温度降至室温,此过程同时记录温度变化. 重复上述过程 4 次,得到溶液的循环稳定结果,如图 5(d)所示. 从图中可以看出,当(NH₄)₂V₃O₈ 微米片水溶液温度降至室温后用红外激光重复照射时,其温度依然可以上升至首次照射时的最高温度并保持稳定,说明(NH₄)₂V₃O₈ 微米片水溶液具有良好的光热稳定性.



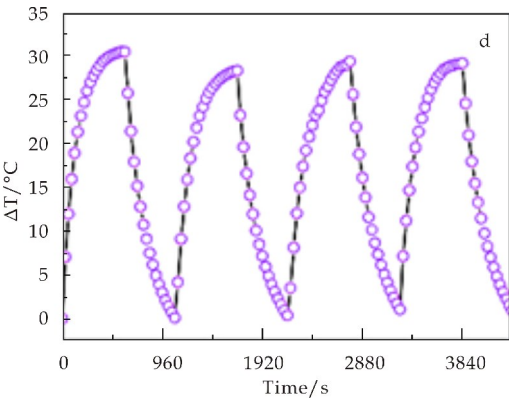
(a) 激光功率密度为 0.5 W/cm² 的升温曲线



(b) 1.0 W/cm² 激光照射下的升温图



(c) 不同激光功率密度在相同光照时间下的升温值随溶液浓度变化柱状图



(d)四个周期激光(808 nm)开与关过程中(NH₄)₂V₃O₈微米片十八烯溶液的温度变化曲线

图 5 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液的光热图谱

2.6 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片光热效率

持续照射浓度为 2.0 mg/ml(NH₄)₂V₃O₈ 十八烯溶液 10 min 后,溶液与周围环境达到热平衡,温度不再升高,溶液的温升值为 30.5 ℃.此时关闭激光,记录降温过程温度变化,得到系统的传热常数,计算(NH₄)₂V₃O₈ 微米片的光热转换效率.据 Roper 等^[28]的报道,光热转换效率可由公式(6)进行计算:

$$\eta=\frac{hS(T_{\max}-T_{\text{surr}})-Q_{\text{dis}}}{I(1-10^{-A_{808}})} \tag{6}$$

式(6)中: h 为系统传热系数, S 为系统的表面积, T_{\max} 是激光照射时达到的最高温度, T_{surr} 是起始温度, A_{808} 为纳米材料在 808 nm 激光下的吸光度, I 是系统吸收的总热量(激光总功率 1.0 W/cm²), Q_{dis} 是容器与溶剂吸收的热量.

从图 6(a)可以看出, $T_{\max}-T_{\min}=30.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,其中, hS 计算公式如下:

$$hS=\frac{\sum_i m_i C_{p,i}}{\tau_s} \tag{7}$$

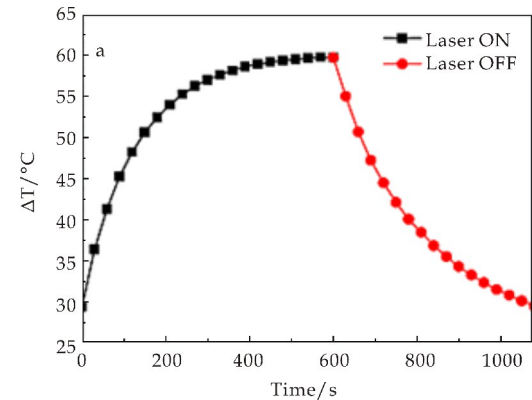
式(7)中: τ_s 为系统热平衡时间常数,其计算可参考文献[7]进行:

$$T=-\tau_s \ln \theta \tag{8}$$

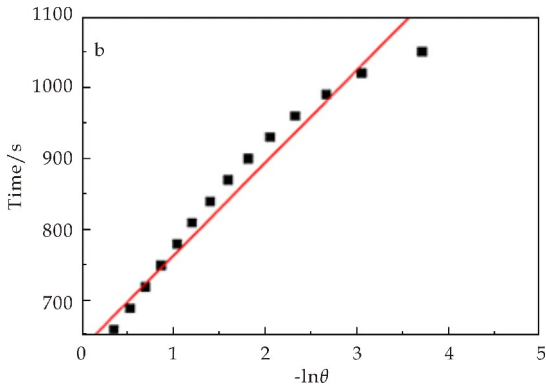
$$\text{其中,}\theta=\frac{T-T_{\text{surr}}}{T_{\max}-T_{\text{surr}}} \tag{9}$$

绘制 T 与 $\ln \theta$ 的关系曲线,如图 6(b)所示.其中, τ_s 即为直线的斜率, $\tau_s=130.25\text{ s}$.根据公式(6)计算得出,(NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液的光热转换效率可达 55.46%.

表 1 给出了目前已经报道的具有优异光热效应的材料列表.从表 1 可以知道,本研究所制备出的(NH₄)₂V₃O₈ 微米片光热转换效率已经非常接近目前所报道最高的效率(55.9%).



(a)加热和冷却过程的温度变化曲线



(b)温度 T 与 $\ln \theta$ 的线性拟合

图 6 (NH₄)₂V₃O₈ 微米片十八烯溶液在激光(808 nm,1 W/cm²)照射下的升降温及线性拟合

表 1 已报道光热纳米材料

光热材料	光热效率/%	激光波长/nm	参考文献
(NH ₄) ₂ V ₃ O ₈ 微米片	55.46	808	本研究
Ag ₂ S 纳米晶	13.90	980	[6]
Cu ₉ S ₅ NCS	25.70	980	[29]
Cu _{2-x} Se NCS	22.00	800	[30]
Cu ₂ Se	49.50	808	[31]
CuSe	49.00	808	[31]
CuSe ₂	51.00	808	[31]
WS ₂ 纳米片	32.83	808	[32]
MoSe ₂ NDS	46.50	785	[7]
MoSe ₂ 纳米片	57.90	808	[33]
铋量子点	45.50	808	[34]
Bi ₂ Se ₃ 球形海绵	31.10	808	[35]
CuFeS ₂ 纳米晶体	49.00	808	[36]
Cu _{2-x} S NCS	16.30	808	[8]

3 结论

本研究提供了一种新的制备单相(NH₄)₂V₃O₈ 微米片的简单溶液法,获得了形貌均一,结晶性好,无杂质相的(NH₄)₂V₃O₈ 微米片. X 射线光电能谱证实化合物晶体中存在 V⁴⁺、V⁵⁺ 两种不同价态,进一步证明所制备的样品为混合价化合物(NH₄)₂V₃O₈. 随后,研究发现其十八烯溶液在近红

外波段(800~900 nm)有良好的吸收。

本文首次对 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片十八烯溶液的光热性能进行初步探究,结果表明,浓度为2 mg/mL的 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片十八烯溶液在波长为808 nm的红外光(激光密度为1 W/cm²)照射下具有良好的光热效果,光热转换率可达55.46%。经过四个升降温循环证明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片具有良好的光热稳定性。本研究证明 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微米片作为一种光热转换材料在生物医学领域具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Nolsoe C, Torp Pedersen S, Burcharth F, et al. Interstitial hyperthermia of colorectal liver metastases with a US-guided Nd-YAG laser with a diffuser tip: A pilot clinical study[J]. *Radiology*, 1993, 187(2): 333-337.
- [2] Mcmillan K, Perepelitsyn I, Wang Z, et al. Tumor growth inhibition and regression induced by photothermal vascular targeting and angiogenesis inhibitor retinoic acid[J]. *Cancer Letters*, 1999, 137(1): 35-44.
- [3] Cheng L, Wang C, Feng L, et al. Functional nanomaterials for phototherapies of cancer[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 10 869-10 939.
- [4] Jaque D, Maestro L M, Del Rosal B, et al. Nanoparticles for photothermal therapies[J]. *Nanoscale*, 2014, 16(6): 9 494-9 530.
- [5] Liu X, He L, Zheng J, et al. Solar-light-driven renewable butanol separation by core-shell Ag@ ZIF-8 nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(21): 3 273-3 277.
- [6] 邓立儿, 李妍, 巩蕾, 等. Ag_2S 纳米晶的制备及其近红外光热治疗应用[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(8): 825-831.
- [7] Yuwen L, Zhou J, Zhang Y, et al. Aqueous phase preparation of ultrasmall MoSe_2 nanodots for efficient photothermal therapy of cancer cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5): 2 720-2 726.
- [8] Wang S, Riedinger A, Li H, et al. Plasmonic copper sulfide nanocrystals exhibiting near-infrared photothermal and photodynamic therapeutic effects[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1 788-1 800.
- [9] Li Y, Lu W, Huang Q, et al. Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells[J]. *Nanomedicine*, 2010, 5(8): 1 161-1 171.
- [10] Huang X, El Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(6): 2 115-2 120.
- [11] Yang J, Choi J, Bang D, et al. Convertible organic nanoparticles for near-infrared photothermal ablation of cancer cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(2): 441-444.
- [12] Antaris A L, Robinson J T, Yaghi O K, et al. Ultra-low doses of chirality sorted (6,5) carbon nanotubes for simultaneous tumor imaging and photothermal therapy[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(4): 3 644-3 652.
- [13] Zhou Q F, Gong Y, Lin J. Facile one-pot synthesis of Ni^{2+} -doped $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanoflakes @ Ni foam with visible-light-driven photovoltaic behavior for supercapacitor application[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 33-44.
- [14] Zhang Y, Zheng J, Wang Q, et al. One-step hydrothermal preparation of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ /carbon composites and conversion to porous V_2O_5 nanoparticles as supercapacitor electrode with excellent pseudocapacitive capability[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 728-742.
- [15] Pang H, Song Q, Tian P, et al. Non-hydrothermal synthesis of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ hierarchical flowers and their conversion into V_2O_5 for lithium ion battery[J]. *Materials Letters*, 2016, 171: 5-9.
- [16] 曹杉杉. 锂电池正极材料钒酸铵的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [17] Xu G, He H, Wan H, et al. Facile synthesis and lithium storage performance of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanoflakes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(8): 879-885.
- [18] Bernard J, Theobald F, Vidonne A. Identification of an ammonium vanadate-(IV) vanadate-(V) with a formula close to $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. *Bull. Soc. Chim*, 1970(6): 2 108-2 113.
- [19] Andrukaitis E, Jacobs P, Lorimer J. Electrochemical preparation and properties of the mixed-crystalline hexavanadates $\text{M}_4\text{M}'_{4-x}\text{V}_6\text{O}_{16}$, $\text{M}, \text{M}' = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1990, 68(8): 1 283-1 292.
- [20] Theobald F R, Theobald J G, Vedrine J, et al. Crystal growth, structure, electron paramagnetic resonance and magnetic properties of $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1984, 45(6): 581-587.
- [21] Ren T Z, Yuan Z Y, Zou X. Crystal growth of mixed-valence ammonium vanadates [J]. *Cryst. Res. Technol*, 2007, 42(4): 317-320.
- [22] Wagner C, Davis L, Zeller M, et al. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3(5): 211-225.
- [23] Zhu K, Yan X, Zhang Y, et al. Synthesis of $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ /reduced graphene oxide composite as a promising cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Chem Plus Chem*, 2014, 79(3): 447-453.
- [24] Livage J. Synthesis of polyoxovanadates via "chimie douce" [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, 178: 999-1 018.
- [25] Zakharova G, Enyashin A, Podval'naya N, et al. Structural, electronic properties of microscale $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ fabricated using a novel preparation method[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 101: 58-64.
- [26] Gharib F, Sayadian M, Shamel A, et al. Formation equilibria of vanadium (V) species in different ionic media: Salt effect and protonation constant[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2008, 138(1-3): 9-13.

- [27] Bouhedja L, Steunou N, Maquet J, et al. Synthesis of polyoxovanadates from aqueous solutions[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 162(2): 315-321.
- [28] Roper D K, Ahn W, Hoepfner M. Microscale heat transfer transduced by surface plasmon resonant gold nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(9): 3 636-3 641.
- [29] Tian Q, Jiang F, Zou R, et al. Hydrophilic Cu_9S_5 nanocrystals: A photothermal agent with a 25.7% heat conversion efficiency for photothermal ablation of cancer cells in vivo[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 9 761-9 771.
- [30] Hessel C M, Pattani V P, Rasch M, et al. Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy [J]. Nano Letters, 2011, 11(6): 2 560-2 566.
- [31] Wang X, Miao Z, Ma Y, et al. One-pot solution synthesis of shape-controlled copper selenide nanostructures and their potential applications in photocatalysis and photothermal therapy [J]. Nanoscale, 2017, 38(9): 14 512-14 519.
- [32] Yong Y, Zhou L, Gu Z, et al. WS_2 nanosheet as a new photosensitizer carrier for combined photodynamic and photothermal therapy of cancer cells [J]. Nanoscale, 2014, 17(6): 10 394-10 403.
- [33] Lei Z, Zhu W, Xu S, et al. Hydrophilic MoSe_2 nanosheets as effective photothermal therapy agents and their application in smart devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 32(8): 20 900-20 908.
- [34] Tao W, Ji X, Xu X, et al. Antimonene quantum dots: Synthesis and application as near-Infrared photothermal agents for effective cancer therapy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(39): 11 896-11 900.
- [35] Li Z, Liu J, Hu Y, et al. Multimodal imaging-guided anti-tumor photothermal therapy and drug delivery using bismuth selenide spherical sponge[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9 646-9 658.
- [36] Ghosh S, Avellini T, Petrelli A, et al. Colloidal CuFeS_2 nanocrystals: Intermediate Fe d-band leads to high photothermal conversion efficiency[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(13): 4 848-4 858.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 100 页)

保的互穿网络型腐植酸保水材料 PVA/PAA/KHA。最佳工艺条件下保水材料吸蒸馏水能力最高可达 481.3 g/g, 保水倍率可达 90.3%。通过 FT-IR、XRD 分析表明, PVA、PAA、KHA 三者发生了接枝共聚反应, 合成出了目标产物, SEM 表征结果显示产物有多孔型互穿网络结构。添加量为 500:1 时, 可溶性蛋白、叶绿素 a 含量分别高达 18.9 mg/g、1.28 mg/g, MDA 含量可降至 0.086 mg/g, 提高了植物品质、抗逆性, 将在农、林等领域有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Yang L X, Yang Y, Chen Z, et al. Influence of super absorbent polymer on soil water retention, seed germination and plant survivals for rocky slopes eco-engineering[J]. Ecological Engineering, 2014, 62: 27-32.
- [2] 井大炜, 王明友, 马海林, 等. 畦灌与保水剂配施对杨树根际土壤微环境特征及生长的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(1): 62-70.
- [3] Liao R K, Yang P L. Establishing and validating a root water uptake model under the effects of super absorbent polymers[J]. Land Degradation and Development, 2018, 29(5): 1 478-1 488.
- [4] Fang S X, Wang G J, Li P C, et al. Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 115: 754-761.
- [5] Leita L, Margon A, Pastrello A, et al. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(6): 1 862-1 866.
- [6] Tang Y F, Yang Y C, Cheng D D, et al. Value-added humic acid derived from lignite using novel solid-phase activation process with Pd/CeO_2 nanocatalyst: A physiochemical study[J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5(11): 10 099-10 110.
- [7] 牛育华, 骆 筱, 延小雨, 等. HA/AA-UREA 缓释保水剂的制备[J]. 精细化工, 2018, 35(2): 194-200.
- [8] Bian H Y, Wei L Q, Lin C X, et al. Lignin-containing cellulose nanofibril-reinforced polyvinyl alcohol hydrogels[J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6(4): 4 821-4 828.
- [9] 李好娜, 曹奇领, 化全县, 等. 秸秆纤维素系高吸水树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 131-134.
- [10] 来水利, 陈昱声, 王晶丽, 等. 微波辐射下耐盐性 P(AA/AM/DMC)高吸水性树脂的制备[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(2): 88-92.
- [11] 李本刚, 范玉曼, 张严丹, 等. 聚丙烯酸钠/纳米纤维素晶体-g-聚丙烯酰胺复合高吸水性树脂的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7): 156-161.
- [12] Choudhary M S. Inverse suspension polymerization of partially neutralized and lightly cross-linked acrylic acid: Effect of reaction parameters[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 277(1): 171-176.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0109-09

三维石墨烯基复合材料作为超级电容器电极的研究进展

李萌瑞¹, 熊传银^{1,2*}, 李冰冰¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 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:石墨烯由于其良好的导电性、较大的比表面积、较高的质量和面积比容量,从而成为理想的超级电容器电极材料.然而在实际应用中,石墨烯片层之间极易发生团聚,显著降低其电化学存储性能.将二维的单原子层石墨烯组装成三维宏观结构是石墨烯获得实际应用的最佳途径之一.而碳材料仅能提供双层电容,能提供的比容量和能量密度依然有限,因此引入其他物质构筑三维石墨烯基复合材料成为一种合理的选择.本文主要介绍了使用不同的方法制备三维石墨烯基复合材料,包括三维石墨烯材料、三维石墨烯-碳纳米管材料、三维石墨烯-金属氧化物材料及三维石墨烯-导电聚合物材料,并对三维石墨烯基复合材料应用于超级电容器电极的发展前景及面临的挑战进行了探讨.

关键词:超级电容器; 三维石墨烯基复合材料; 电化学性能

中图分类号:TB33; TM53 **文献标志码:**A

Research progress of 3D graphene-based composites for supercapacitor electrodes

LI Meng-rui¹, XIONG Chuan-yin^{1,2*}, LI Bing-bing¹

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

Abstract: Graphene is an ideal electrode material for supercapacitor due to its good electrical conductivity, large specific surface area, high mass and area specific capacity. However, in practical applications, graphene sheets are highly prone to agglomerate, which significantly reduces their electrochemical storage properties. The assembly of two-dimensional monatomic graphene into a three-dimensional macrostructure is one of the best ways to obtain practical applications of graphene. While carbon materials can merely provide double-layer capacitors, and the specific capacity and energy density are still limited, it is a reasonable choice

* 收稿日期:2019-05-31

基金项目:中国博士后科学基金面上项目(2019M653853XB); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放基金项目(SKLSP201815); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2018QNBj-03)

作者简介:李萌瑞(1996—),女,山西运城人,在读硕士研究生,研究方向:三维多级孔石墨烯基复合材料的导电性能

通讯作者:熊传银(1984—),男,湖北随州人,副教授,博士,研究方向:三维石墨烯基复合材料作为超级电容器电极的应用, xiong-chuan-yin@126.com

to introduce other materials to construct three-dimensional graphene-based composite materials. This paper mainly introduces different methods for preparing three-dimensional graphene-based composite materials, including three-dimensional graphene materials, three-dimensional graphene-carbon nanotube materials, three-dimensional graphene-metal oxide materials and three-dimensional graphene-conductive polymer materials. The development prospects and challenges of the application of three-dimensional graphene-based composite materials in supercapacitor electrodes are discussed.

Key words: supercapacitor; 3D graphene-based hybrids; electrochemical performance

0 引言

随着化石燃料的枯竭和全球气候的变暖以及人们环保意识的增强,新型绿色能源的开发利用变得更加迫切.电化学能源储存作为一种存储设备,被寄予厚望^[1-8],其中包括锂离子电池、燃料电池、超级电容器等.超级电容器(又称为电化学电容器或者双层电容器)是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件,与传统电容器相比具有更高的电容量和能量密度,与电池相比,则具有较高的功率密度,因而受到研究者的广泛关注,未来可以作为一种应用于电动汽车的绿色环保的清洁能源.但是,对于超级电容器来说,由于能量密度和功率密度很难同时大幅度的提高,以至于它在实际中的应用受到很大的局限.如何寻找一种具有新型结构的电极材料,在保持超级电容器大的功率密度的同时,尽可能提高其能量密度,是超级电容器能否满足更多的实际应用,进而大规模商业化量产的关键.

超级电容器的电极材料^[9-15]可分为两大类:双电层和赝电容电极材料.双电层电极材料主要包括活性炭材料^[16]、活性炭纤维材料^[17]、多孔碳材料^[18]、碳气溶胶材料、碳纳米管^[19]等.赝电容电极材料主要包括金属氧化物(如 RuO_2 、 Co_3O_4 、 MnO_2 ^[20,21]等)和导电聚合物材料(如聚苯胺、聚吡咯等^[22-27]).电极材料的选择对超级电容器的电化学性能有着重要影响,理想的电极活性材料应该具有如下特点:较小的内阻值、较高的比表面积、较高的能量密度、较高的功率密度、较好的循环稳定性、较宽的操作电压范围及较高的循环寿命等.目前研究人员对于电极材料的选择主要基于以下两个方面:一、开发出一种全新的电极材料,二、对现有的电极材料进行结构上的优化设计^[28].

石墨烯作为单层碳原子二维晶体,自从 2004 年被人们发现以来,由于其良好的导电性和较大的比表面积(理论值可以达到 $2\,630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$),受到人

们广泛的关注,成为了一种新型的超级电容器电极材料.但是由于石墨烯层与层之间强烈的范德华力和 π - π 键的存在,导致石墨烯容易发生团聚,大大降低了石墨烯的有效比表面积利用率(一般仅为 $500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,甚至更低),这直接影响了它用作电容器电极材料的综合电化学存储性能.而三维石墨烯基复合材料由于结构上的连通性,不仅能够创造多孔的导电通道,还能获得较大的石墨烯有效比表面积,并且具有良好的机械稳定性,已经成为了一种较理想的电极材料结构,受到研究人员的广泛关注和研究^[29-33].然而,仅仅只有石墨烯提供双层电容是不能够完全满足现实生活中人们对电化学储能的需求.因此,如何引入一种高性能的电极材料,与石墨烯复合来构造一种新型的三维复合结构,进而获得较大的能量密度,同时维持较高的功率密度,成为了研究人员关注的重点.当前,氧化物和导电聚合物作为石墨烯的添加剂被广泛的进行了研究^[34-36],其制备的三维石墨烯基复合材料不仅能够获得来源于石墨烯的双层电容,而且能够获得氧化物和导电聚合物产生的赝电容.因此,设计和优化三维石墨烯基电极材料的纳米结构对提高它们的电化学特性具有十分重要的作用.目前,三维石墨烯的制备方法主要有以下几种^[37-42]:光刻技术、溶剂热反应、有机溶胶-凝胶反应、在溶剂中化学改性石墨烯及其衍生物的自组装、基于界面的石墨烯自组装、模板引导法等.

本文主要就以下两个方面的内容进行了讨论和展望:(1)三维石墨烯基复合材料的研究现状;(2)石墨烯基复合材料未来发展的展望.

1 三维石墨烯材料的主要制备技术

Stoller 等^[43]首先报道了用化学法修饰的石墨烯用作超级电容器的电极材料,如图 1 所示.虽然这种三维石墨烯的片层之间仍然会有部分的团聚产生,但是它的有效比表面积在一定程度上得到了改善($705\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$),比电容值达到了 135 F g^{-1} .

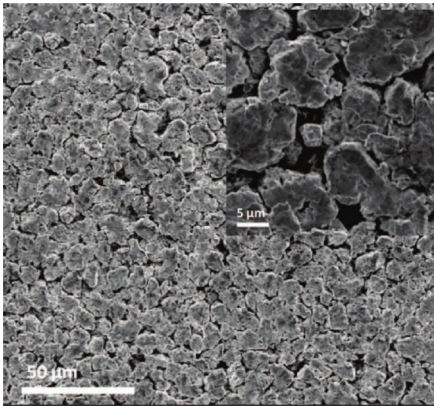


图 1 化学法修饰的石墨烯纳米片的 SEM 图像

如图 2 所示,Chen 等^[44]通过化学气相沉积法直接在泡沫镍上生长石墨烯,制备出柔性的石墨烯交联网络.此种方法制备的三维石墨烯具有较大的比表面积($850\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$),但是在制备过程中需要加入聚甲基丙烯酸甲酯作为三维石墨烯骨架的支撑,对制备要求较高.

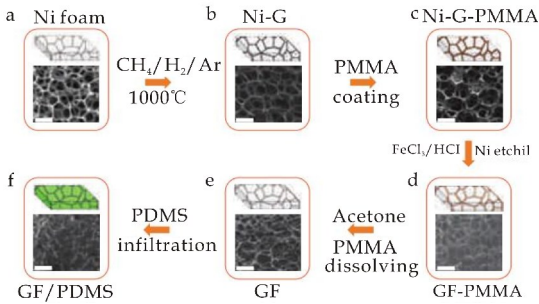
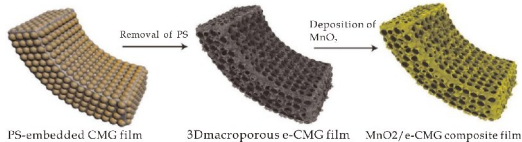
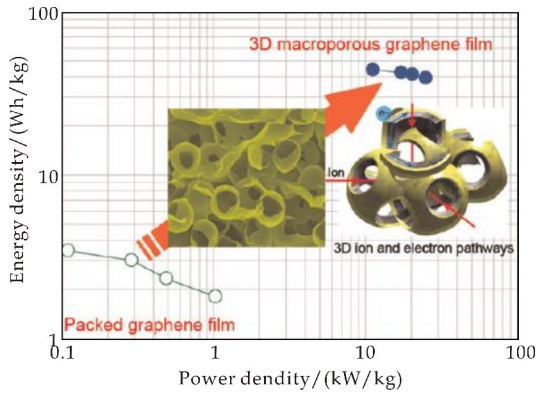


图 2 化学气相沉积法制备石墨烯泡沫的流程

如图 3(a)所示,Choi 等^[45]以聚苯乙烯微球为模板制备三维大孔石墨烯电极材料,这种材料具有优良的三维多孔结构,在电流密度为 1 A g^{-1} 下比电容值可以达到 389 F g^{-1} ,如图 3(b)所示,具有杰出的电化学性能:能量密度为 44 Wh/kg ,功率密度为 25 kW/kg 以及良好的循环寿命.但是实验过程中对 pH 的控制十分严格,因而较难拓展至实际应用.如图 4 所示,Ma 等^[46]通过水热法制备了富含羟基的石墨烯水凝胶,这种材料在高质量载荷下仍能保持良好的电化学性能,比电容值达到了 260 F g^{-1} ,但由于需要水分子作为支撑,因此它的导电性比较差.



(a) 流程图



(b) 能量密度与功率密度图

图 3 模板法制备的石墨烯

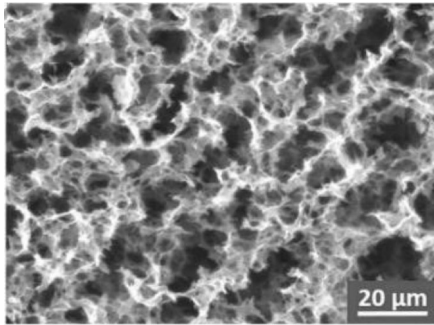


图 4 水热法制备的石墨烯水凝胶的 SEM 图像

还原氧化石墨烯(rGO)是一种用于超级电容器的石墨烯类材料,由于 π - π 键的相互作用,还原的石墨烯片容易堆叠,只能提供有限的比电容(100 F g^{-1}).因而 Banda 等^[47]研究了含柱状结构的石墨烯材料,如图 5(a)所示,通过将石墨烯片与双功能团柱状分子进行交联从而减少石墨的重新堆叠,并为超级电容器中的离子吸附提供了额外的位点.由图 5(b)可知,还原氧化石墨烯中的离子吸附发生在微/中孔的石墨烯表面上,并且离子传输相对容易.而在柱撑材料中,除了外部石墨烯表面之外,在层间通道中也发生离子吸附,通道中的二胺填充密度调节这些材料中的离子传输.直接合成的含有柱状结构和互连多孔网络的石墨烯水凝胶提供的质量电容比还原氧化石墨烯的大两倍(200 F g^{-1} vs 107 F g^{-1}),体积电容比还原氧化石墨烯的约四倍大(210 F cm^{-3} vs 54 F cm^{-3}).

虽然以上的这些方法都在一定程度上改善了石墨烯的电化学性能,但是能量密度仍然较低.因此,各国研究人员开始探索新的制备工艺,以提高电容器电极材料的能量密度,如在石墨烯层之间插入一些稳定剂或者阻隔物来进一步改善石墨烯的有效比表面积^[48-51].除此之外,赝电容材料,诸如金属氧化物和导电聚合物也可以作为稳定剂或者阻

隔物插入,以期获得更高的能量密度.

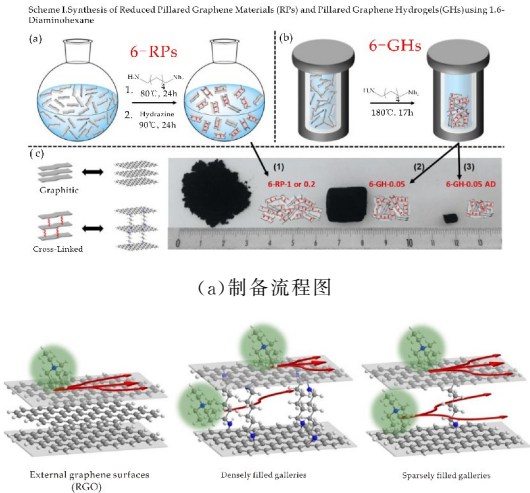


图 5 化学改性的石墨烯水凝胶

2 三维石墨烯基复合材料的主要制备技术

2.1 三维石墨烯-碳纳米管

如图 6 所示,Fan 等^[52]通过在石墨烯的表面负载催化剂颗粒,然后通过 CVD 法在石墨烯表面生长碳纳米管,制备出了三维的石墨烯-碳纳米管复合材料.该材料展现出了优良的电化学性能,比电容值可以达到 385 F g^{-1} ,其优点在于存在于石墨烯片层之间的碳纳米管,不仅能够有效的阻止石墨烯的团聚,而且能够起到一个电子传输通道的作用,极大地减少了电极材料的内阻,使电化学性能得到了提高.

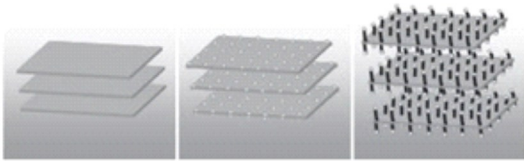


图 6 碳纳米管在石墨烯片层之间的生长机理图

Yu 等^[53]在溶液中通过聚合物聚醚亚胺(PEI)来修饰石墨烯,然后对碳纳米管进行酸化处理,通过自组装方法,制备了三维的石墨烯-碳纳米管复合膜,如图 7 所示.该复合材料在一个极高的扫速下 (1 V s^{-1}),仍然具有 120 F g^{-1} 的比电容,表现出了优良的电化学性能.

如图 8 所示,Diez 等^[54]通过水热法制备了部分还原的氧化石墨烯-碳纳米管复合膜材料,通过压缩可获得高密度的薄膜.在 1 A g^{-1} 的情况下,具有高达 250 F cm^{-3} 的体积电容.

如图 9 所示,Xiong 等^[55]首先将氧化石墨烯电

泳沉积在碳纤维上,再通过悬浮催化剂化学气相沉积法将碳纳米管合成于碳纤维-还原氧化石墨烯基材上,在不使用粘合剂的条件下制备出比电容为 203 F g^{-1} 的柔性电极.

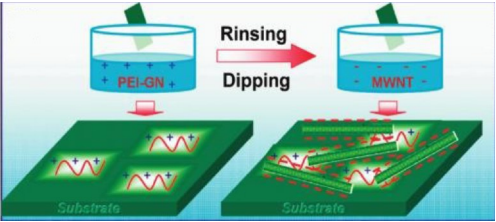


图 7 石墨烯-碳纳米管在溶液中的自组装示意图

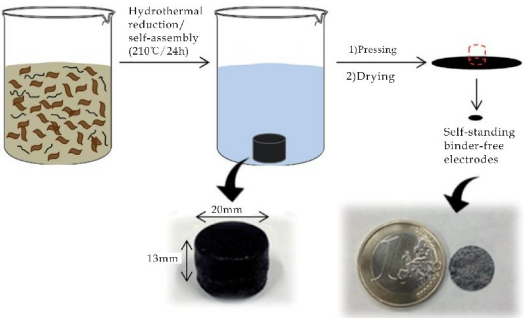


图 8 水热法制备部分还原的氧化石墨烯-碳纳米管复合膜材料的流程图

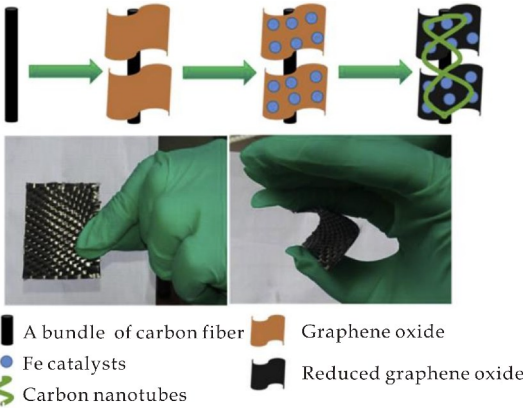


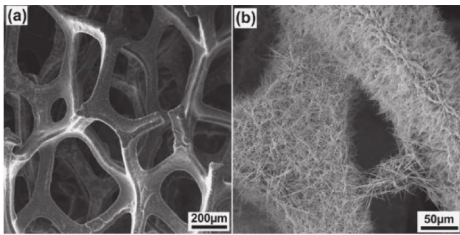
图 9 碳纤维-还原氧化石墨烯-碳纳米管复合材料的制备流程图

基于以上对三维石墨烯-碳纳米管复合电极材料的研究,表明材料的电化学性能在一定程度上获得了较大的改善.但是,石墨烯和碳纳米管均只能提供双层电容,这仍然不能够达到满足实际应用中所需的能量密度的要求.因此,引进赝电容材料就显得尤为必要.众所周知,赝电容材料,诸如金属氧化物和导电聚合物,都具有很高的电容和能量密度,但是金属氧化物的导电性比较差,而石墨烯具有优良的导电性能,因此,如果可以把二者的优异性能结合起来,进而产生互补效应,将会有效地提

高电极材料的电化学性能。

2.2 三维石墨烯-金属氧化物

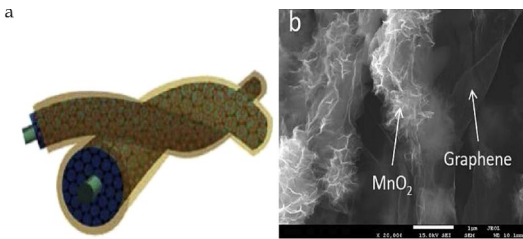
如图 10(a)所示,Dong 等^[56]首先通过 CVD 法在镍膜上生长出了 3D 石墨烯膜,然后通过水热法引入氧化钴,从而制备了三维的石墨烯-氧化钴复合材料,如图 10(b)所示。该材料在 10 A g⁻¹ 的大电流密度下,仍然具有很大的比电容值 (1 100 F g⁻¹),这主要得益于氧化钴较大的赝电容。



(a) 石墨烯 (b) 石墨烯-Co₃O₄ 纳米线

图 10 三维石墨烯-Co₃O₄ 纳米复合材料的 SEM 图

Chen 等^[57]首先在石墨烯纤维上形成芯鞘型石墨烯,然后沉积二氧化锰,通过两步电化学的方法制备了三维的二氧化锰修饰石墨烯纤维的纳米复合材料。如图 11(a)是由两根缠绕的二氧化锰/石墨烯/石墨烯纤维与聚电解质制成的光纤电容器的示意图。如图 11(b)所示,作为二氧化锰附着基材的三维石墨烯纤维,不仅能够为二氧化锰在其表面沉积提供较大的比表面积,而且能够作为一种高导电性的骨干来缩短电子传输的距离,以此制备的电极材料具有较高的比电容值 (9.1~9.6 mF cm⁻²) 和良好的循环稳定性。



(a) 光纤电容器的示意图 (b) SEM 图

图 11 三维石墨烯-二氧化锰复合材料

另外,Liu 等^[58]制备了氮掺杂的石墨烯-氧化铁混合电极,可以作为非对称超级电容器中的阳极材料,如图 12 所示。这种材料具有三维的纳米多孔结构,同时拥有较低的内阻 (5.4 ohms) 以及较高的比电容值 (~409 mAh g⁻¹)。

如图 13(a)所示,Chai 等^[59]通过酸刻蚀、水热反应制备了三维多孔石墨烯复合材料,再与高锰酸钾进行反应,成功制备了三维多孔石墨烯-二氧化

锰复合材料,所制备的材料可以作为超级电容器的电极材料,并且在 0.5 A g⁻¹ 的电流密度下,能够获得 192.2 F g⁻¹ 的比电容值。由图 13(b)、(c)可知,这种材料不仅在石墨烯片层拥有平面孔结构,还拥有三维内部的多孔性,显著增强了其电化学性能。

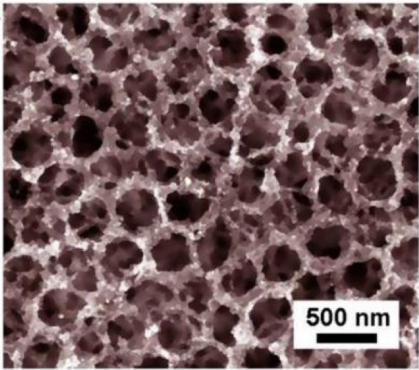
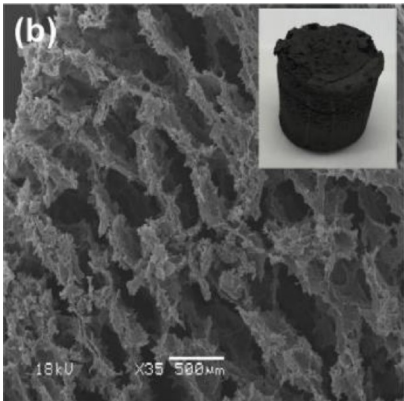


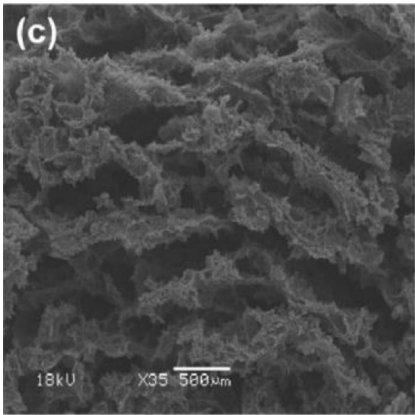
图 12 石墨烯-氧化铁混合电极的 SEM 图



(a) 制备流程图



(b) 多级孔石墨烯的 SEM 图像和照片(插图)



(c) 多级孔石墨烯-二氧化锰复合材料的 SEM 图像

图 13 三维多级孔石墨烯-二氧化锰复合材料

2.3 三维石墨烯-导电聚合物

导电聚合物由于具有较好的导电性和较大的赝电容而备受研究人员的青睐。如图 14 (a)、(b) 所示, Yan 等^[60]通过原位聚合的方法制备了三维的石墨烯纳米片-碳纳米管-苯胺复合材料(CNS/CNT/PANI)。研究表明,生成的电极材料中,由于碳纳米管和具有较大赝电容的苯胺的存在,所制备的材料比电容值高达 $1\,035\text{ F g}^{-1}$,比单纯的苯胺高出将近十倍,并且具有极高的电化学循环稳定性,从图 14(c) 可以看到,在 6 M KOH 作电解液,扫速为 200 mV/s 时,石墨烯纳米片-碳纳米管-苯胺复合材料在经过 $1\,000$ 圈的充电循环后,比电容值只下降了 6% 。

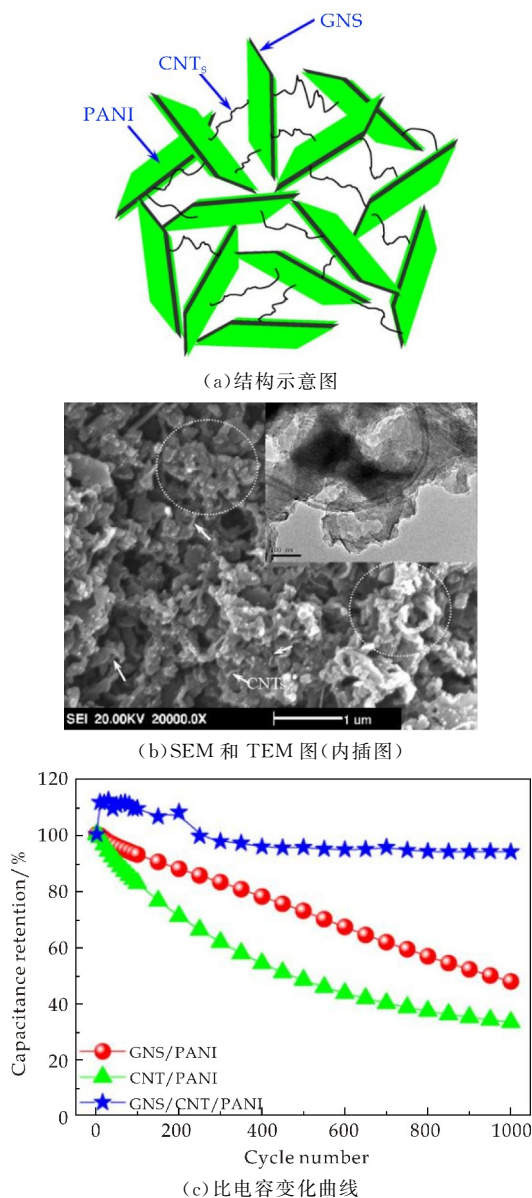


图 14 三维的石墨烯-碳纳米管-苯胺复合材料

如图 15 所示, Ding 等^[61]通过一步电化学聚合法制备了三维的石墨烯-聚吡咯(PPy)-碳纳米管复合材料,其中石墨烯和碳纳米管作为这种三维多孔结构的电子传输骨架,而聚吡咯提供较大的赝电容,由于二者的协同作用,所制备出的电极材料获得了良好的电化学性能。

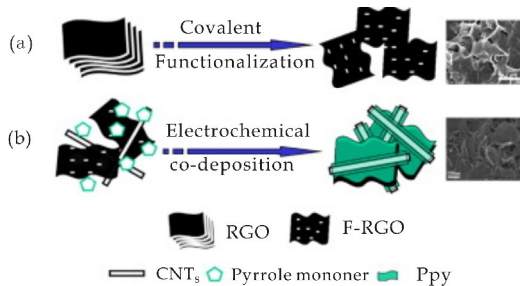


图 15 三维石墨烯-聚吡咯-碳纳米管复合材料的制备示意图

如图 16 所示, Wu 等^[62]通过连续两步的自组装过程,首先以氧化石墨烯作为二维的表面活性剂分散聚苯胺,再对氧化石墨烯进行还原,制备出具有纳米结构的聚苯胺-还原氧化石墨烯复合凝胶,此复合材料具有内部相互连接的三维网状结构,并且在电流密度为 53.33 A g^{-1} ,比电容值可以达到 808 F g^{-1} 。

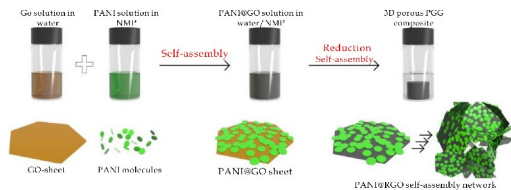
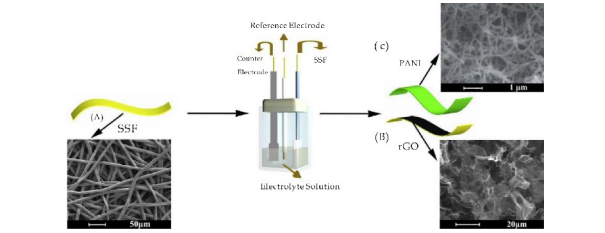


图 16 聚苯胺-还原氧化石墨烯复合凝胶的制备流程图

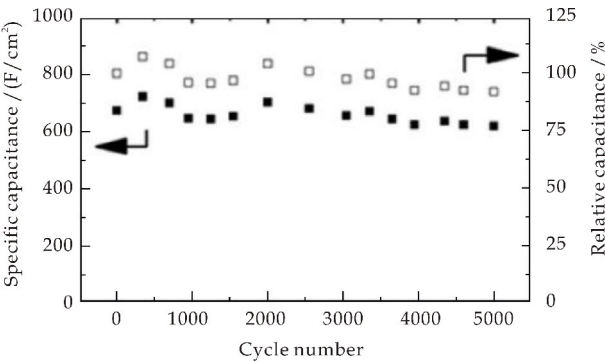
如图 17(a) 所示, Yu 等^[63]在不锈钢纤维织物(SSF)上通过电化学还原技术制备还原氧化石墨烯,并在其上原位电聚合聚苯胺纳米线。不锈钢纤维织物是具有长钢纤维致密堆积和随机取向的非织造织物,形成多孔网络结构。这种网络增加了表面粗糙度并为还原氧化石墨烯提供了大的接触面积。由图 17(b) 可知,在 $5\,000$ 次充放电循环后,最大比电容为 $1\,506.6\text{ mF cm}^{-2}$,电容保持率为 92% 。此外,弯曲测试表明,在 $1\,000$ 次弯曲循环后,柔性超级电容器仍能保持原始电容的 95.8% 。

Lu 等^[64]首先通过湿法纺丝制备碳纳米管和碳纳米管-石墨烯复合纤维,再将石墨烯和单壁碳纳米管液晶进行热剥离,制备纺丝溶液。图 18 即为湿纺混合碳纳米管-石墨烯纤维的制造过程。然后电沉积聚苯胺,以获得高性能的纤维基超级电容器。研究发现,当使用石墨烯与碳纳米管纤维的比例为 $1:3$,混合碳纳米管-石墨烯纤维的比电容增强至约 39% 。涂有弹性聚合物的弹簧状卷曲纤维

的制造显示出具有 800% 应变的非凡弹性,同时提供 $\approx 138\text{F g}^{-1}$ 的比电容。弹性橡胶涂层可实现极强的拉伸性,并可在高达 500% 的应变下进行数千次循环,而且性能无明显变化。柔性超级电容器在可穿戴腕带,智能手表和手指传感器等的能量存储应用中具有巨大的潜在价值。



(a) 柔性超级电容器的制备示意图



(b) 循环次数与比电容、电容保持率的变化图

图 17 柔性金属织物-还原氧化石墨烯-聚苯胺复合材料

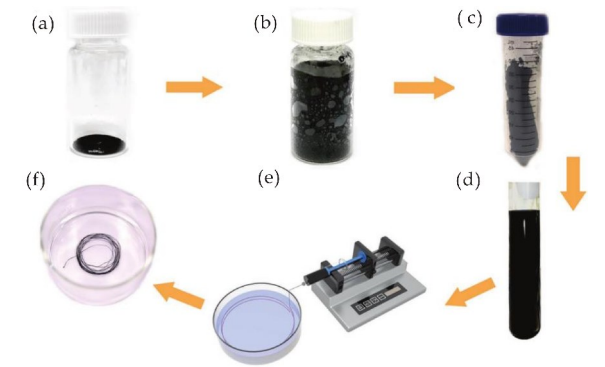


图 18 石墨烯-碳纳米管复合材料的制备流程图

3 结束语

目前,超级电容器电极材料的相关研究取得了长足的进步,尤其三维石墨烯基复合材料作为超级电容器电极的研究更是成为了当前研究的热点。

然而,三维石墨烯基复合材料真正应用于超级电容器电极还有很长的路要走。尽管很多研究者探索出了制备三维石墨烯基复合材料的方法,但是控制其孔径、稳定性等方面仍然是未来的研究方向。另外,我们可以看到,大多数研究都致力于提高电

极材料的质量比电容、循环寿命和减少内阻等,而真正将所研究的材料应用于超级电容器系统中,设计出完整的超级电容器样机并将制备的材料应用其中进行研究的很少,应该加大所研究的材料在超级电容器系统的研究,从而提高其在现实生产中的应用。

从以上的讨论可以看出,从单纯的石墨烯到石墨烯基复合材料的研究是一个不断的优化电极材料结构的过程,在这个过程中,电极材料的性能在不断提升。另外,由于三维电极材料的快速发展,研究者们寄希望于石墨烯能够同更多的材料进行复合,在发挥其优异性能的前提下,构造以三维石墨烯骨架结构为基础的多维复合材料,以期通过各种不同组分之间的协同作用,来获得更优良的电化学性能的三维电极材料。通过对三维石墨烯基电极材料的深入研究,人们会对这种新型三维纳米材料的本征结构和性质有更加深刻的理解和认识,从而为三维石墨烯基复合电极材料的实际应用提供理论基础和技术支撑,有助于超级电容性能的快速发展和应用推广。

参考文献

- [1] Gerbaldi C, Nair J R, Ferrari S, et al. New electrolyte membranes for Li-based cells: Methacrylic polymers encompassing pyrrolidinium-based ionic liquid by single step photo-polymerisation[J]. Journal of Membrane Science, 2012,423:459-467.
- [2] Hu R, Liu H, Zeng M, et al. Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chinese Science Bulletin, 2012,57(32):4 119-4 130.
- [3] Presser V, Dennison C R, Campos J, et al. The electrochemical flow capacitor: A new concept for rapid energy storage and recovery [J]. Advanced Energy Materials, 2012,2(7):895-902.
- [4] Liu S, Sun S, You X Z. Inorganic nanostructured materials for high performance electrochemical supercapacitors[J]. Nanoscale, 2014,6(4):2 037-2 045.
- [5] He S, Chen W. 3D graphene nanomaterials for binder-free supercapacitors: Scientific design for enhanced performance[J]. Nanoscale, 2015,16(7):6 957-6 990.
- [6] Du X, Zhang Z, Liu W, et al. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices-A review[J]. Nano Energy, 2017,35:299-320.
- [7] Zhou J, Wang B. Emerging crystalline porous materials as a multifunctional platform for electrochemical energy storage[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46 (22): 6 927-6 945.
- [8] Agate S, Joyce M, Lucia L, et al. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites: A review[J]. Carbohydrate Polymer, 2018,198:249-260.
- [9] Xu G, Wang N, Wei J, et al. Preparation of graphene ox-

- ide/polyaniline nanocomposite with assistance of supercritical carbon dioxide for supercapacitor electrodes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (44):14 390-14 398.
- [10] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(4):1 300-816.
- [11] Huang L, Santiago D, Loyselle P, et al. Graphene-based nanomaterials for flexible and wearable supercapacitors[J]. *Small*, 2018, 43(14):e1 800 879.
- [12] Moussa M, El Kady M F, Abdel Azeim S, et al. Compact, flexible conducting polymer/graphene nanocomposites for supercapacitors of high volumetric energy density[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 160:50-59.
- [13] Bose S, Kuila T, Mishra A K, et al. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(3):767-784.
- [14] Xia H, Hu J, Li J, et al. Electrochemical performance of graphene-coated activated mesocarbon microbeads as a supercapacitor electrode[J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (12):7 004-7 014.
- [15] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2):797-828.
- [16] Li X, Tang Y, Song J, et al. Self-supporting activated carbon/carbon nanotube/reduced graphene oxide flexible electrode for high performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2018, 129:236-244.
- [17] Su C, Xu S, Zhang L, et al. Hierarchical CoNi₂S₄ nanosheet/nanotube array structure on carbon fiber cloth for high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305:81-89.
- [18] Strauss V, Marsh K, Kowal M D, et al. A simple route to porous graphene from carbon nanodots for supercapacitor applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8):1 704 449.
- [19] Pham D T, Lee T H, Luong D H, et al. Carbon nanotube-bridged graphene 3D building blocks for ultrafast compact supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2):2 018-2 027.
- [20] Wang P, Zhao Y J, Wen L X, et al. Ultrasound-micro-wave-assisted synthesis of MnO₂ supercapacitor electrode materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(52):20 116-20 123.
- [21] Yang P, Ding Y, Lin Z, et al. Low-cost high-performance solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO₂ nanowires and Fe₂O₃ nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2014, 14 (2):731-736.
- [22] Shi Y, Pan L, Liu B, et al. Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as high-performance, flexible supercapacitor electrodes[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 17 (2):6 086-6 091.
- [23] Tang H, Wang J, Yin H, et al. Growth of polypyrrole ultrathin films on MoS₂ monolayers as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(6):1 117-1 123.
- [24] Huang Y, Li H, Wang Z, et al. Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor[J]. *Nano Energy*, 2016, 22:422-438.
- [25] Li P, Jin Z, Peng L, et al. Stretchable all-gel-state fiber-shaped supercapacitors enabled by macromolecularly interconnected 3D graphene/nanostructured conductive polymer hydrogels[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(18):e1 800 124.
- [26] Wang S, Ma L, Gan M, et al. Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 200(8):347-355.
- [27] Liu Q, Chen Z, Jing S, et al. A foldable composite electrode with excellent electrochemical performance using microfibrillated cellulose fibers as a framework[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 41(6):20 338-20 346.
- [28] Wang F, Wu X, Yuan X, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22):6 816-6 854.
- [29] Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7):4 324-4 330.
- [30] Shao Y, El Kady M F, Wang L J, et al. Graphene-based materials for flexible supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11):3 639-3 665.
- [31] Zhao J, Jiang Y, Fan H, et al. Porous 3D few-layer graphene-like carbon for ultrahigh-power supercapacitors with well-defined structure-performance relationship[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(11):1 604 569.
- [32] Zheng S, Wu Z S, Wang S, et al. Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 11:70-97.
- [33] Xu B, Wang H, Zhu Q, et al. Reduced graphene oxide as a multi-functional conductive binder for supercapacitor electrodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12:128-136.
- [34] Simon P, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 46(5):1 094-1 103.
- [35] Wang J, Shi Z, Fan J, et al. Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 42(22):22 459-22 466.
- [36] Wang X, Wan F, Zhang L, et al. Large-area reduced graphene oxide composite films for flexible asymmetric sandwich and micro-sized supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(18):1 707 247.
- [37] El Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, 335(6 074):1 326-1 330.
- [38] Jiang H, Ma J, Li C. Mesoporous carbon incorporated metal oxide nanomaterials as supercapacitor electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30):4 197-4 202.
- [39] Su B, Wang S, Ma J, et al. Elaborate positioning of

- nanowire arrays contributed by highly adhesive superhydrophobic pillar-structured substrates[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(4): 559-564.
- [40] Li N, Yang G, Sun Y, et al. Free-standing and transparent graphene membrane of polyhedron box-shaped basic building units directly grown using a nacl template for flexible transparent and stretchable solid-state supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3 195-3 203.
- [41] Lin L, Deng B, Sun J, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 9 281-9 343.
- [42] Sheng L, Chang J, Jiang L, et al. Multilayer-folded graphene ribbon film with ultrahigh areal capacitance and high rate performance for compressible supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(21): 1 800 597.
- [43] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3 498-3 502.
- [44] Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424.
- [45] Choi B G, Yang M, Hong W H, et al. 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 4 020-4 028.
- [46] Ma H, Zhou Q, Wu M, et al. Tailoring the oxygenated groups of graphene hydrogels for high-performance supercapacitors with large areal mass loadings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6 587-6 594.
- [47] Banda H, Perie S, Daffos B, et al. Sparsely pillared graphene materials for high-performance supercapacitors: Improving Ion transport and storage capacity[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1 443-1 453.
- [48] Liu Y, Guo C, Zhang D, et al. One-pot synthesis of 3D framework graphene via electrochemical method[J]. *Materials Letters*, 2014, 115: 25-28.
- [49] Shao Y, El Kady M F, Lin C W, et al. 3D freeze-casting of cellular graphene films for ultrahigh-power-density supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(31): 6 719-6 726.
- [50] Chiam S L, Lim H N, Hafiz S M, et al. Electrochemical performance of supercapacitor with stacked copper foils coated with graphene nanoplatelets[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 3 093.
- [51] Nayak S, Soam A, Nanda J, et al. Sol-gel synthesized BiFeO₃-graphene nanocomposite as efficient electrode for supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(11): 9 361-9 368.
- [52] Fan Z, Yan J, Zhi L, et al. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(33): 3 723-3 728.
- [53] Yu D, Dai L. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 2(1): 467-470.
- [54] Diez N, Botas C, Mysyk R, et al. Highly packed graphene-CNT films as electrodes for aqueous supercapacitors with high volumetric performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3 667-3 673.
- [55] Xiong C, Li T, Zhao T, et al. Reduced graphene oxide-carbon nanotube grown on carbon fiber as binder-free electrode for flexible high-performance fiber supercapacitors[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 116: 7-15.
- [56] Dong X C, Xu H, Wang X W, et al. 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4): 3 206-3 213.
- [57] Chen Q, Meng Y, Hu C, et al. MnO₂-modified hierarchical graphene fiber electrochemical supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 199(7): 32-39.
- [58] Liu B T, Zhao M, Han L P, et al. Three-dimensional nanoporous N-doped graphene/iron oxides as anode materials for high-density energy storage in asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 467-474.
- [59] Chai Y, Li Z, Wang J, et al. Construction of hierarchical holey graphene/MnO₂ composites as potential electrode materials for supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1 206-1 212.
- [60] Yan J, Wei T, Fan Z, et al. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 3 041-3 045.
- [61] Ding B, Lu X, Yuan C, et al. One-step electrochemical composite polymerization of polypyrrole integrated with functionalized graphene/carbon nanotubes nanostructured composite film for electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 62: 132-139.
- [62] Wu J, Zhang Q E, Wang J, et al. A self-assembly route to porous polyaniline/reduced graphene oxide composite materials with molecular-level uniformity for high-performance supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1 280-1 286.
- [63] Yu J, Xie F, Wu Z, et al. Flexible metallic fabric supercapacitor based on graphene/polyaniline composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 68: 968-974.
- [64] Lu Z, Foroughi J, Wang C, et al. Superelastic hybrid CNT/graphene fibers for wearable energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1 702 047.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0118-05

反蛋白石结构 TiO₂ 的制备与性能

伍媛婷, 吴鹏宏, 鲁建, 刘长青, 张新孟

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以聚苯乙烯光子晶体为模板,结合 Pechini 溶胶-凝胶法制备反蛋白石结构 TiO₂ 光催化材料.采用 XRD 和 SEM 分别对所得材料的晶相和形貌进行表征,研究了样品对罗丹明 B 的光催化降解性能,探讨了反蛋白石结构 TiO₂ 光催化剂的光催化反应机理.结果表明,当硫酸钛、柠檬酸的用量分别为 1 g、1.75 g 时,所得反蛋白石结构 TiO₂ 的周期性排列的有序性最强,有序反蛋白石结构 TiO₂ 的高比表面、慢光子、光子局域等特性有效增强了光催化性能.
关键词:光子晶体; 二氧化钛; 自组装法; Pechini 溶胶-凝胶法
中图分类号:O643.36; O734 **文献标志码:**A

Preparation and properties of inverse opal of TiO₂

WU Yuan-ting, WU Peng-hong, LU Jian, LIU Chang-qing, ZHANG Xin-meng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:The inverse opal TiO₂ was prepared by Pechini sol-gel method using polystyrene photonic crystal as templates. The crystal phases and morphologies of samples were characterized by XRD and SEM respectively, and its photocatalytic degradation process of Rh B with the samples were also studied. And the photocatalytic mechanism of the inverse opal TiO₂ was discussed. The results show that when the dosages of titanium sulfate and citric acid are 1 g and 1.75 g respectively, the prepared TiO₂ powders have ordered periodic structure and significantly enhance the degradation of Rh B by virtue of high specific surface area, slow photon and photon localization effects and so on.
Key words:photonic crystal; titanium dioxide; self-assembly method; Pechini sol-gel method

0 引言

TiO₂ 作为一类无毒、无害的半导体光催化剂,自问世以来一直都受到科研人员的关注^[1-3].随着光催化技术研究的逐渐深入,如何进一步提高 TiO₂ 的光催化性能也成为了研究的焦点.提高 TiO₂ 光催化性能的方法一般有:贵金属修饰^[4]、半导体复合^[5]、染料敏化^[6]等方法.这几类方法虽然可在一定程度上改善 TiO₂ 的光催化性能,但仍然存在粉体团聚所引起的光催化性能降低的问题.

* 收稿日期:2019-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51302161,51702194);陕西省科技厅重点研发计划项目(2018GY-106);陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0088)

作者简介:伍媛婷(1981—),女,江西赣州人,副教授,博士,研究方向:超材料的制备、结构及应用

光子晶体由于其有序周期性结构,能够对相应波长的光发生相互作用,从而出现慢光子、光子局域等现象.近些年来,蛋白石结构和反蛋白石结构两种光子晶体备受关注.相比于蛋白石结构光子晶体,反蛋白石结构光子晶体不仅具有有序周期性结构,从而拥有慢光子、光子局域等特性,而且具有高的比表面积.因此,将 TiO₂ 与反蛋白石结构光子晶体相结合,能有效利用其尺寸优势的同时,充分利用慢光子、光子局域的特性,以提高材料的光催化性能^[7-9].目前针对反蛋白石结构光催化材料的研究主要在于反蛋白石结构尺寸、带隙对其性能的影响,对于材料的晶相、缺陷的因素探索较少,且缺乏对于微观结构的有序性与性能之间的关系探索.

本文采用 Pechini 溶胶-凝胶法得到 TiO₂ 胶体小颗粒,将其填充进入 PS 光子晶体模板中以获得反蛋白石结构,通过改变制备过程中的各影响因素,以研究反蛋白石结构 TiO₂ 光催化材料结构与缺陷的影响因素,从而探索了反蛋白石结构 TiO₂ 对光催化降解 Rh B 的影响和机理.

1 实验部分

1.1 聚苯乙烯(PS)光子晶体的制备

单分散聚苯乙烯微球采用无皂乳液聚合法合成^[10].量取 30 mL 制得的聚苯乙烯微球溶液置于清洁的结晶皿中,于 40 °C 干燥 48 h,然后将得到的 PS 光子晶体在 105 °C 下热处理 5 min,即获得 PS 光子晶体模板.

1.2 反蛋白石结构 TiO₂ 的制备

反蛋白石结构 TiO₂ 将采用抽滤法,使用硫酸钛为 TiO₂ 溶胶的钛源,利用抽滤过程中所产生的压强差使得 TiO₂ 前驱体填充到 PS 光子晶体模板中,随后经过热处理去除 PS 光子晶体模板得到 TiO₂ 反蛋白石结构. TiO₂ 溶胶用作填充 PS 光子晶体的主体物质,其制备采用 Pechini 溶胶-凝胶法^[11],具体方法如下:取适量柠檬酸溶解于 50 mL 无水乙醇中,然后向溶液中加入一定量的硫酸钛,溶液搅拌至澄清,之后将溶液在一定温度下水浴搅拌 10 min 便得到 TiO₂ 溶胶.之后,将 PS 光子晶体浸泡于 TiO₂ 溶胶中,采用抽滤法移除多余的 TiO₂ 溶胶,于 60 °C 干燥 24 h 即得到 TiO₂-PS 光子晶体复合结构.最后于 600 °C 煅烧 3 h 获得反蛋白石结构 TiO₂,其合成过程如图 1 所示.

1.3 测试与表征

样品的物相使用 X 光衍射仪(XRD, D/max2200PC, Cu K α)测定,其微观形貌采用 S4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)进行观察. TiO₂ 样品的光催化性能测试是在 500 W 汞灯光源模拟紫外光照射下进行光降解罗丹明 B(Rh B),通过描述 Rh B 的降解速率来表征 TiO₂ 样品的光催化性能,具体操作如下:取 30 mL 浓度为 10 mg/L Rh B 溶液与 30 mg TiO₂ 样品混合,在黑暗环境中静置 30 min,待到达吸附平衡后,进行光催化反应,每隔 5 min 取反应溶液,测量其在 $\lambda=553$ nm 处的吸光度.溶液中 Rh B 降解量用公式(1)表示:

$$\text{降解量} = C_t / C_0 \tag{1}$$

式(1)中: C_t 代表时间 t 时 Rh B 的浓度, C_0 代表 Rh B 的初始浓度.

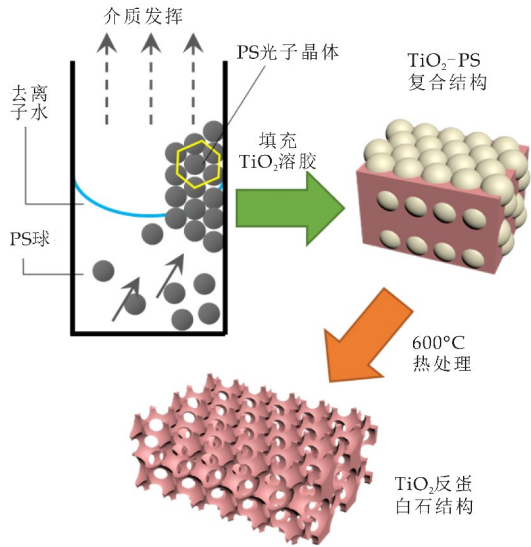


图 1 反蛋白石结构 TiO₂ 制备工艺示意图

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度制度对 TiO₂ 结晶的影响

图 2 为 TiO₂ 溶胶在不同温度下煅烧得到的 TiO₂ 样品的 XRD 图谱.由图 2 可知,当温度为 500 °C、600 °C、700 °C 时,在 25.28 °、37.80 °、48.04 °位置均出现了若干个强度较强的衍射峰,这与锐钛矿相 TiO₂ 卡片(JCPDS 21-1272)的 2 θ 衍射峰相互匹配.但是在煅烧为 700 °C 时, TiO₂ 样品 XRD 图中在 2 θ 为 27.44 °、36.08 °附近出现了两个衍射峰,其衍射峰的位置与金红石相 TiO₂ 卡片(JCPDS 21-1276)相对应.当煅烧温度升高,在 25.28 °的衍射峰强度先增大后出现略微下降,说明煅烧温度的升高能有效提高锐钛矿型 TiO₂ 的结晶,但温度过高会使得部分锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相转变,造成锐钛矿相在 TiO₂ 样品中所占的比率降低.

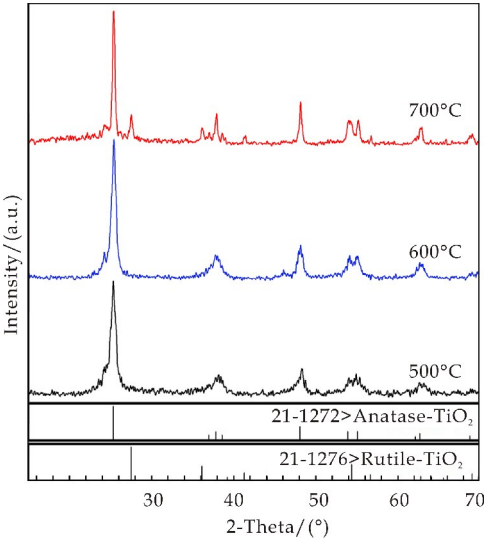


图 2 不同煅烧温度下所得 TiO₂ XRD 衍射图谱

2.2 SEM 形貌分析

图 3 为溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 粉体与 PS 光子晶体模板的 SEM 照片. 从图 3(a)可以看出, TiO₂ 粉体颗粒相互之间的团聚现象较为显著, 每个团聚体的大小在 2~3 μm 之间. 图 3(b)是经过垂直沉积自组装并 105 °C 热处理的 PS 光子晶体. 从图 3(b)可知, PS 胶体球的平均粒径大小约为 280 nm, 自组装后, PS 胶体球排列为 FCC 结构, 平行基底表面呈六方密排堆积((111)晶面), PS 胶体晶体周期性有序排列程度高, 无显著点缺陷的存在.

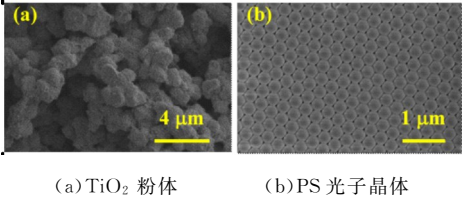


图 3 TiO₂ 粉体和 PS 光子晶体的 SEM 照片

TiO₂ 溶胶中 Ti⁴⁺ 离子的浓度对反蛋白石结构的制备有着重要的影响. 图 4 为在不同硫酸钛用量下所制备得到的反蛋白石结构 TiO₂ 的 SEM 照片. 从图 4(a)~(c)可知, 将 TiO₂ 溶胶注入到 PS 光子晶体模板中后, 所得 TiO₂ 的团聚现象显著减少, 并且能够观测到孔隙结构的存在, 其孔径大小约为 150 nm. 这是因为在煅烧过程中 TiO₂ 发生显著的收缩, 使得制备得的反蛋白石结构 TiO₂ 的孔径显著减小.

随着硫酸钛用量的增加, TiO₂ 团聚现象越发明显. 在图 4(a)中, TiO₂ 颗粒的大小约为 25 nm, 在图 4(b)中, 团聚体的大小约为 70 nm, 而在图 4(c)中, TiO₂ 团聚体的大小增大到了 200 nm 左右.

同时, 由于受到 TiO₂ 颗粒团聚的影响, PS 光子晶体的有序模板结构发生错位、坍塌等现象. 因此, 当硫酸钛的用量为 1 g 时, 能够制备出具有一定有序结构 TiO₂.

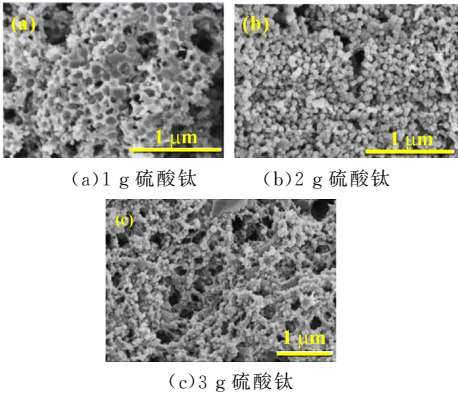


图 4 不同硫酸钛的用量下所得 TiO₂ 反蛋白石结构的 SEM 照片

Pechini 溶胶-凝胶法主要通过 RCOO—与 M^{x+} 金属离子结合形成络合物, 其络合连接方式分为单齿连接、双齿连接和桥连, 根据其连接方式的不同影响溶胶-凝胶水解反应、络合结构的稳定性, 从而影响 TiO₂.

从图 5(a)~(c)可知, 随着柠檬酸用量的增加, TiO₂ 样品的反蛋白石结构的有序程度不断增加. 这可能因为当溶胶中的柠檬酸量少时, Ti⁴⁺ 离子主要以桥连的形式与 RCOO—络合, 使得制备得到的 TiO₂ 颗粒的粒径较大, 易造成其过度生长从而破坏有序的反蛋白石结构, 而当柠檬酸用量较大时, 络合方式则主要为单齿连接或双齿连接, 这有利于制备粒径较小的 TiO₂ 颗粒, 从而避免由于颗粒增大而对有序的反蛋白石结构的破坏^[12,13]. 在经过煅烧后, 反蛋白石结构 TiO₂ 的大小相较于 PS 光子晶体发生了一定的收缩, 煅烧后反蛋白石结构 TiO₂ 的孔径大小分别约为 120 nm.

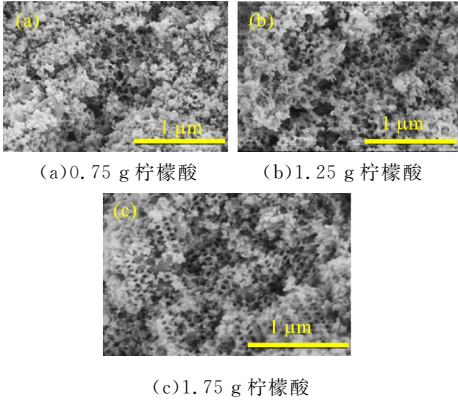


图 5 不同柠檬酸的用量下所得 TiO₂ 反蛋白石结构的 SEM 照片

在图 5 中,TiO₂ 的有序排列程度更好,其收缩过程较为均匀,在孔洞周围没有出现图 4(a)中 TiO₂ 堆积,其 TiO₂ 颗粒之间接触较少、相对较为独立,烧结过程中颗粒生长的相互作用较小,从而避免部分颗粒过度生长使得造成孔洞变形变大。

图 6 所示为 TiO₂ 溶胶在不同水浴温度处理下,所制得的反蛋白石结构 TiO₂ 的 SEM 照片。从图 6(a)~(c)可以观察到,所得 TiO₂ 粉体为反蛋白石结构,孔径大小均在 120 nm 左右。随着水浴温度的提高,TiO₂ 的生长受到了一定的影响。在水浴温度从 60 ℃ 升高到 80 ℃ 时,TiO₂ 颗粒大小有所增加,反蛋白石结构受其影响一部分发生变形,但是仍保留有大面积的有序结构。当 TiO₂ 填充到 PS 光子晶体时,TiO₂ 进入到 PS 胶体球间的空隙位置,除去 PS 球后即得到反蛋白石结构 TiO₂。

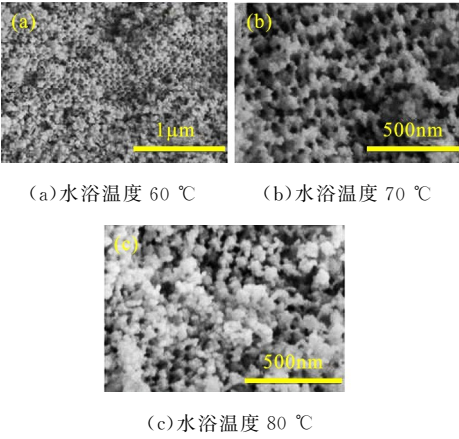


图 6 不同水浴温度下所得 TiO₂ 反蛋白石结构的 SEM 照片

2.3 光催化性能分析

图 7 为不同水浴时间处理后得到的反蛋白石结构 TiO₂ 的 Rh B 光催化降解效率图。由图 7 可知,光照 20 min 时,不同水浴温度处理后的 TiO₂ 对 Rh B 的降解量均达到了 97% 以上。在光照 5 min 时,水浴温度为 60 ℃、70 ℃ 的反蛋白石结构 TiO₂,相比于经过 80 ℃ 水浴处理过后的 TiO₂ 的光催化性能有所下降。导致该现象的原因与 TiO₂ 颗粒的生长和液体的流动有一定关系。

当水浴温度为 60 ℃ 时,TiO₂ 颗粒的大小较小,这有利于反蛋白石结构的形成,因其较为完好的光子晶体结构而增强了光子带隙位置的慢光子作用,从而使得 TiO₂ 对这一部分光的利用率提高,使得其光催化性能增强。水浴温度升高到 70 ℃ 时,TiO₂ 颗粒增大,光子晶体结构受到一定的影响,导致其对位于光子带隙波长范围内的慢光子作用减弱,同时因为其仍然存有较多的有序孔洞的原

因,压降作用较大^[14,15],导致外部溶液较难与进入到 TiO₂ 反蛋白石结构内部的溶液交换,使得其反应面积减小,因此使得 TiO₂ 反蛋白石结构的光催化性能发生下降。当水浴温度达到 80 ℃ 时,由于 TiO₂ 颗粒粒径适度增大,反蛋白石结构 TiO₂ 中缺陷增多,导致其结构发生变形,但仍存在慢光子效应,同时增强其溶液的流动作用,从而有效提高 TiO₂ 的光催化性能。

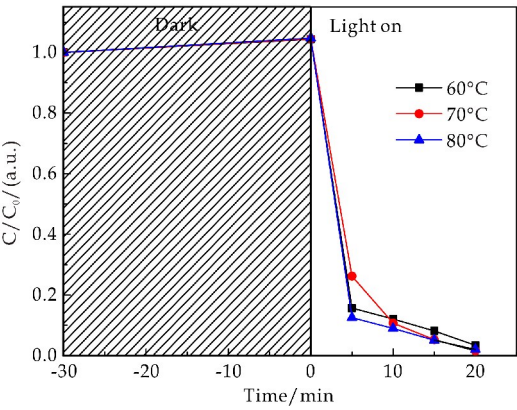


图 7 不同水浴温度处理下,反蛋白石结构 TiO₂ 的光催化降解图

反蛋白石结构 TiO₂ 的光降解 Rh B 过程如图 8 所示。当光照射到反蛋白石结构 TiO₂ 上时,发生慢光子以及多重散射现象,这使得 TiO₂ 增加了对光子的利用效率,产生了大量的羟基和超氧自由基,带有强氧化性的基团与溶液中吸附在 TiO₂ 表面的 Rh B 分子产生反应,将 Rh B 分子分解成 CO₂ 和 H₂O。反蛋白石结构有着高的比表面积,同时其多孔结构将成为 Rh B、羟基和超氧自由基的流通通道,有利于 TiO₂ 表面光催化反应进行。此外,反蛋白石结构 TiO₂ 的有序多孔结构容易阻碍 Rh B 分子向反蛋白石结构内部扩散,在保留有有序结构的同时,适当扩充孔径通道,有利于光催化降解反应的进行。

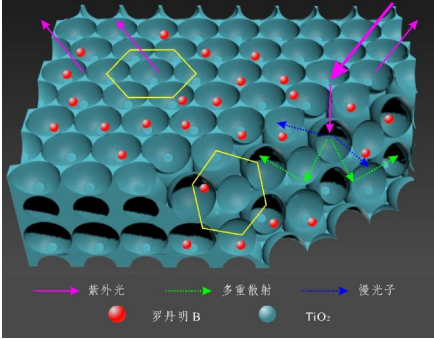


图 8 反蛋白石结构 TiO₂ 光催化过程模型

3 结论

本文将模板法与溶胶-凝胶法结合,通过探索相关影响因素成功制备出了周期性有序结构反蛋白石 TiO_2 光催化剂. TiO_2 溶胶中硫酸钛用量过量,将不利于多孔结构的形成,通过适当增加柠檬酸的用量,有助于有序结构的形成.同时,通过适当控制 TiO_2 溶胶的水浴温度,调节了 TiO_2 粉体的反蛋白石结构微观形貌,有效增强了反蛋白石 TiO_2 的光催化性能.在不破坏反蛋白石结构 TiO_2 有序性的前提下,适当调节 TiO_2 微观结构有利于降低反蛋白石多孔结构所产生的压降效应,拓宽流动通道,增加其有效反应面积,从而增强了与慢光子、光子局域等效效应等的协同作用.本文对反蛋白石 TiO_2 光催化剂的研究有利于探索反蛋白石结构光催化剂的机理,以拓宽其应用.

参考文献

[1] Pylnev M, Chang W H, Wong M S. Shell of black titania prepared by sputtering TiO_2 target in H_2^+ Ar plasma[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 285-290.

[2] 熊德华, 邓砚文, 杜子娟, 等. $\text{CuMnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂增效催化降解亚甲基蓝[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 1 262-1 267.

[3] Bellamkonda S, Thangavel N, Hafeez H Y, et al. Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene- TiO_2 nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting [J]. Catalysis Today, 2019, 321: 120-127.

[4] Panayotov D A, Frenkel A I, Morris J R. Catalysis and photocatalysis by nanoscale Au/ TiO_2 : Perspectives for renewable energy [J]. Acs Energy Letters, 2017, 2(5): 1 223-1 231.

[5] Lu Y, Zhang X, Chu Y, et al. Cu_2O nanocrystals/ TiO_2 microspheres film on a rotating disk containing long-after-glow phosphor for enhanced round-the-clock photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 239-248.

[6] Wang Z, Lang X. Visible light photocatalysis of dye-sensitized TiO_2 : The selective aerobic oxidation of amines to imines[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 404-409.

[7] Wu X, Lan D, Zhang R, et al. Fabrication of opaline ZnO photonic crystal film and its slow-photon effect on photo-reduction of carbon dioxide[J]. Langmuir, 2018, 35(1): 194-202.

[8] Xie C, Fan T, Wang A, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of a TiO_2 membrane-assisted with N-doped carbon quantum dots and SiO_2 opal photonic crystal [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 58(1): 120-127.

[9] Wu Y, Li M, Yuan J, et al. Rapid preparation of TiO_2 - SiO_2 heterostructure photonic crystal in the near-infrared region via a modified electrophoresis-assisted self-assembly process [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 100: 353-356.

[10] 王明明, 沈鸿烈, 陈春明, 等. 聚苯乙烯微球辅助制备超薄 PERC 太阳能电池 [J]. 微纳电子技术, 2019, 56(5): 341-345, 363.

[11] Mohassel R, Sobhani A, Salavati Niasari M, et al. Pechini synthesis and characteristics of $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ nanostructures and its structural, optical and photocatalytic properties [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 204: 232-240.

[12] 栗梦龙. Pechini 溶胶-凝胶法合成硅酸铋及其光催化性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.

[13] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(3): 879-884.

[14] Zarringhalam M, Karimipour A, Toghraie D. Experimental study of the effect of solid volume fraction and Reynolds number on heat transfer coefficient and pressure drop of CuO-water nanofluid [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2016, 76: 342-351.

[15] 高志明, 介万奇, 刘永勤, 等. 微观孔洞和逆偏析缺陷的形成机理与耦合预测研究进展 [J]. 金属学报, 2018, 54(5): 717-726.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0123-08

A 位 Sr 调控 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光性能及其结构研究

史永胜¹, 周翠翠¹, 曹舒尧², 吴 丹¹, 王 赞¹

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072)

摘 要:采用熔盐法制备出了具有棒状颗粒形貌的 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 通过调控 Sr 元素的含量来产生不同浓度的 Sr^{2+} 空位, 以及基体晶格的畸变程度, 从而控制稀土离子所处格点环境的对称性, 最终实现发光性能的调控. 采用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)与能谱分析(EDS)、紫外可见吸收光谱分析以及荧光光谱分析(PL)等, 对熔盐法制备出的不同 Sr 元素含量且有铕离子掺杂的铌酸锶钠粉体样品的微结构及光学性能等进行了测试表征. 结果表明, 通过调控 Sr 元素含量成功地实现了对样品发射光色度及色温的调制, 体现出了铌酸锶钠在材料领域方面的应用潜力.

关键词:熔盐法; 发光性能; 结构调控; $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

中图分类号:TQ422 文献标志码: A

Study on luminescence performance and structure of A position Sr regulated $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ phosphors

SHI Yong-sheng¹, ZHOU Cui-cui¹, CAO Shu-yao², WU Dan¹, WANG Zan¹

(1. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ red phosphor powder with rod-like particle morphology was prepared by molten salt method. By regulation the content of Sr element, Sr^{2+} ion vacancies with different concentrations was generated, as well as the distortion degree of matrix lattice was regulated, so as to the symmetry of the lattice environment of rare earth ions was controlled, and finally realize the regulation of luminescences. The samples were characterized by X-ray diffraction analysis(XRD), scanning electron microscope(SEM) and energy spectrum analysis(EDS), ultraviolet visible absorption spectrum analysis and fluorescence spectrum analysis(PL). The microstructure and optical properties of strontium sodium niobate powders prepared by molten salt method with different Sr elements and doped with europium

ions were characterized. The results show that the modulation of the luminosity and color temperature of the sample can be achieved by regulating the content of Sr elements, which shows the application potential of strontium sodium niobate in the field of materials.

Key words: molten salt method; luminescence performance; structure regulation; $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

0 引言

近年来,荧光粉已经被广泛应用于激光、荧光设备、荧光标记等领域^[1]. 其中,稀土掺杂的荧光材料由于其优良的光学性能,被广泛地应用于 LED 半导体照明技术、PDP 显示技术领域. 随着芯片技术的突破,芯片的发射波长从蓝光延伸到了紫外光和近紫外光区,能够为稀土荧光材料提供更高的激发能量,从而提高光转换效率,这要求荧光材料具有很高的光学性能. 荧光粉发光性能与基质的晶体结构和激活离子的种类和数量有关. 近年来白光 LED^[2]引起各界关注,由于低碳,强劲,长寿和可替代传统光源等优势,LED 在商业领域上发挥了巨大作用.

发光二极管的基本组成包括蓝光或紫光芯片及涂覆在芯片表面的荧光粉,通过电能驱动芯片发出蓝光或紫外光,发出的蓝光及紫外光照射在荧光粉上,通过荧光粉的光致发光效应实现光色的转换. 近年来, Eu^{3+} 掺杂稀土荧光粉材料^[3]成为极具潜力的红色荧光粉,其具有杰出的荧光特性. 但对于大多数含氮化合物而言,合成反应需要高的温度和含氮压力,导致生产不稳定,成本高,因此开发新型高效的白光 LED 的红色荧光粉仍然是一个困难的问题,也成为当前荧光粉研究领域的一大热点.

目前,由于稀土离子光致发光性能对离子在晶体结构中所处环境十分敏感,可通过结构调控实现其发光性能的调制. 荧光粉发光性能与基质晶体结构和激活离子的种类和数量有关. 红色荧光粉普遍是由不同基质材料掺杂 Eu^{3+} 实现的,发光性能较好,因此选择合适的基体材料尤为重要. 铌酸盐^[4]具有良好的热稳定性和化学稳定性,本课题选择的铌酸锶钠材料属四方钨青铜晶体结构,根据 Zhang 等^[5]的研究报道,反应物在高温烧结过程中会出现部分 Sr、K 元素挥发,形成的阳离子空位会产生晶格畸变,从而对晶体结构^[6]产生影响, Zhang 等^[5]通过过量补偿 Sr 元素,成功实现了晶胞畸变的抑制.

本文以 Shuyao Cao 等^[7]关于 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 基荧光粉的研究为基础,以基体材料 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 的

结构为基础,通过调控组分实现基体材料晶体结构的调制. 利用稀土离子光致发光性能对环境敏感的特性来实现荧光粉色温的调控,即改变 Sr 的含量,形成不同 Sr 的空位数,增加结构畸变,降低稀土离子所处环境的对称性,从而调整色温,增加人们对光的舒适度,为后续暖白光 LED 用荧光粉的开发和优化提供理论依据和技术参考. 最近报道的铌酸锶钠四方钨铜^[8]结构受到了很大的欢迎,非线性光学特性及其在信息光学特性中的储能,四方钨铜是钙钛矿结构的衍生物,它能用化学式来表示 $(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4\text{C}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$. 在这个混合物中,碱金属和碱土金属位于 A_1 和 A_2 位置,然而只有少量的阳离子在 C 位置能发现比如像 Li^+ . 在这种结构中稀土离子可以取代多种阳离子格位.

本课题拟通过调节稀土离子所处环境制备出暖白光 LED 用三价铕离子掺杂的铌酸锶钠(化学式为 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$) 红光荧光粉,在制备过程中改变 Sr 的加入量,通过晶格畸变,或者出现氧空位,满足电中性条件,稀土离子所处环境的改变,其发射光谱会发生相应的变化. 通过研究 Sr 的添加量分析适合暖白光 LED 的红色荧光粉. 与商业的红色荧光粉相比,钨青铜红色荧光粉在近紫外光的激发下,表现出好的红光发射强度. 因此挖掘和改进拥有高性能的铌酸盐基红色荧光粉具有一定的可行性.

1 实验部分

1.1 实验试样及样品制备

以碳酸钠(Na_2CO_3 , 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司),氯化钾(KCl , 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司),碳酸锶(SrCO_3 , 99%, 国药集团化学试剂有限公司),五氧化二铌(Nb_2O_5 , 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司),三氧化二铕(Eu_2O_3 , 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司)等为原料.

采用高温熔盐法制备荧光粉粉体,以碳酸钠及氯化钾按照摩尔比例为 1:1 混合作为熔盐,以碳酸锶、五氧化二铌、三氧化二铕为氧化物原料. 按照

基体化学式的计量比例称量碳酸锶、五氧化二铌及三氧化二铈,按照所称预料与混合熔盐的质量比例为 1 : 3 称量适量的碳酸钠及氯化钾。

将上述称量好的原料在玛瑙研钵中进行研磨,待原料混合均匀后,置于氧化铝坩埚中,坩埚加盖后置于箱式电阻炉中,以 5 ℃ 每分钟速率从室温升温至 1 250 ℃,保温 3 h 后停止加热。待样品随炉冷却至室温后取出,用蒸馏水浸泡坩埚中的产物,并反复更换蒸馏水,清洗以去除多余的碳酸钠及氯化钾,直至多余的熔盐去除干净。可采用浓度为 0.1 摩尔每升的氯化银溶液进行滴定检测(采用 Ag^+ 与 Cl^- 及 CO_3^{2-} 反应能产生白色絮状沉淀物原理进行检测)。清洗完成后,将样品转移至鼓风干燥箱中,于 60 ℃ 下干燥 10 h,待样品中的水分去除完后,采用研钵将样品磨细,即获得所需的红色荧光粉。实验工艺流程如图 1 所示。

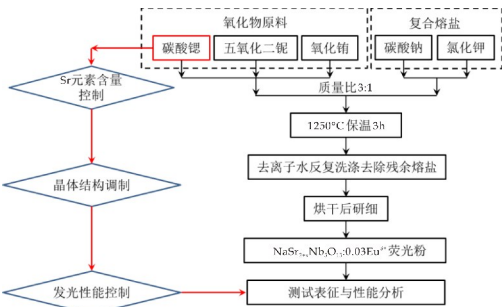


图 1 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉熔岩法制备工艺流程图

1.2 样品表征

通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-2200 pc, 日本理学公司日本, 日本)对所有样品的结晶度和相纯度进行分析。X 射线源为镍过滤的 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda=1.5405\text{ \AA}$)管电压为 40 kV,扫描范围是 10 °到 80 °。使用场发射扫描电子显微镜(S-4800, 日立, 日本)对样品形貌进行表征。荧光发光激发光谱和发射光谱使用光致发光光谱仪(F-4600, 日立, 日本)进行测试并计算出相应的 CIE 色坐标值及色温。采用紫外可见分光光度计测试样品的紫外可见吸收光谱并计算其光学禁带宽度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为 $\text{NaSr}_{2-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 的 XRD 图谱。其中,所有 $\text{NaSr}_{2-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 粉体的衍射峰均与标准卡(JCPDS34-0429)相吻合,各衍射图谱中均未观察到明

显的杂质衍射峰,且所得样品的衍射峰峰形尖锐,表明所得样品具有较好的相纯度及结晶性。

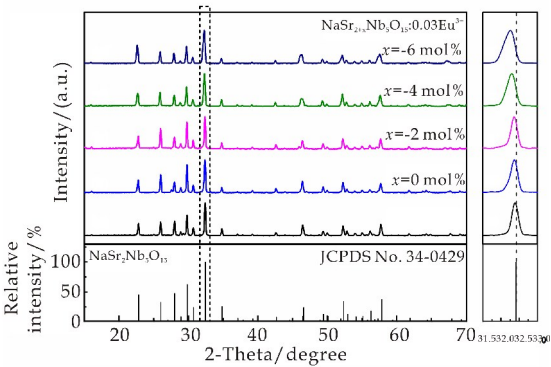


图 2 不同 x 值下 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体 XRD 图

本实验按照 $\text{NaSr}_{2-x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 的化学组成进行设计,所设计的 Sr 元素含量调控范围为 -6 mol% ~2 mol%。此外,从主衍射峰的局部放大图可知, Eu^{3+} 已经进入到基体晶格而没有明显改变晶体结构。随着 x 值的减少,所有样品的衍射峰均发生了轻微的低角度偏移, x 值越小, Sr 含量越少,偏离化学计量比例, Sr 空位增多,从而导致晶胞畸变,体积膨胀,衍射峰发生低角度偏移。且偏移的程度相近。该偏移可能是 Eu^{3+} 掺杂所致,由于 Eu^{3+} 半径小于 Sr^{2+} 半径,当 Eu^{3+} 进入基体晶格中占据 Sr^{2+} 所在格点时,会导致其周围点阵收缩,进而导致晶面间距减小。晶面间距减少引起衍射峰发生低角度偏移。 Eu^{3+} 半径虽然小于 Sr^{2+} , 替换将产生点阵收缩,但由于不等价掺杂,为了满足电荷平衡,势必产生更多的 Sr^{2+} 空位,产生晶胞畸变,体积膨胀,两者作用叠加,整体表现出晶胞体积膨胀,表明畸变效应占据主导。根据布拉格衍射公式(1)所示^[9]:

2d sinθ = nλ (1)

式(1)中: d 表示晶面间距; θ 为衍射角; n 为整数,与衍射级数有关; λ 为 X 射线的波长。由于测试 X 射线光源的波长及衍射级次固定,样品的衍射图谱发生低角度偏移,即衍射角减小,则对应的晶面间距 d 值将增大,表明随 Sr 元素调控出现了晶胞体积膨胀。

采用 Jade 软件对样品的衍射图谱进行计算,得到不同样品对应的晶胞参数及晶胞体积。在此基础上计算了不同样品晶体学轴比 $\sqrt{10}c/a$ 轴比通常是用来描述 NbO_6 八面体的畸变程度,一般用于定性分析,虽然变化较小,但能反映趋势。以评估不

同样品内 NbO_6 八面体的畸变程度。

由表 1 可知,随着 Sr 元素含量欠缺(x 值减小),样品晶胞结构参数 a 、 c 逐渐增大,晶胞体积 V 膨胀,轴比偏离 1 的程度增大,畸变程度增加。该结果可能是由于 Sr 元素含量降低,出现阳离子空位,进而导致晶格畸变,晶胞体积发生膨胀。由于在组分设计时,人为减少了 Sr 元素的用量,因此会产生 Sr 元素欠缺的效果。关于 Sr 空位的存在,可参考已有文献[10]。

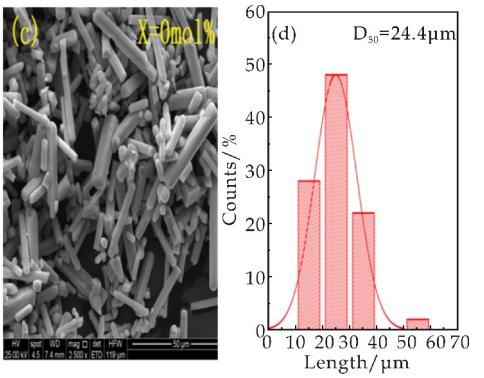
表 1 不同 Sr 元素含量样品的晶胞

参数及轴比 $\sqrt{10}c/a$ 变化					
Sr 含量	$x=2\text{ mol}\%$	$x=0\text{ mol}\%$	$x=-2\text{ mol}\%$	$x=-4\text{ mol}\%$	$x=-6\text{ mol}\%$
$a/\text{\AA}$	12.356 2	12.362 9	12.378 4	12.400 4	12.395 6
$c/\text{\AA}$	3.897 9	3.914 9	3.909 6	3.913 0	3.907 1
$V/\text{\AA}^3$	595.11	598.37	599.05	601.71	600.340
$\sqrt{10}c/a$	0.997 6	1.001 4	0.998 8	0.997 9	0.996 8

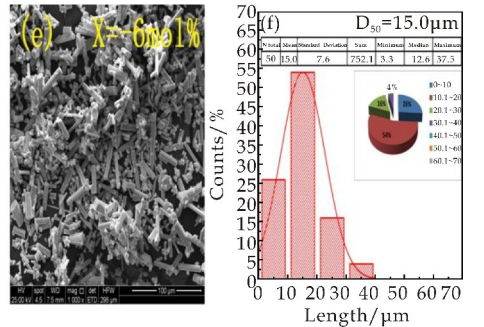
2.2 SEM 分析

图 3 为部分样品的 SEM 图,其中图(d)、(e)、(f)分别为图(a)、(b)、(c)对应的颗粒尺寸分布直方图。由图 3 可知,当 Sr 元素过量时($x=2\text{ mol}\%$)反应制得粉体的颗粒变粗大,平均长度约 $14.3\text{ }\mu\text{m}$ 。但颗粒尺寸分布不均匀。当 $x=0\text{ mol}\%$ 时,细长棒状颗粒的数目明显增多,颗粒尺寸分布更集中。样品的平均尺寸分布于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。当 Sr 元素欠缺时($x=-6\text{ mol}\%$ 时),样品中再次出现了较多小颗粒,样品的平均晶粒尺寸尺寸分布于 $15\text{ }\mu\text{m}$ 左右,其可能归因于 Sr 元素欠缺,各晶核间生长竞争加剧,进而导致粉体颗粒生长缓慢,出现较多未长大的小颗粒,并依附于周围大颗粒表面。

对比不同 Sr 元素含量下所制备样品的颗粒形貌,标准化学计量比例下($x=0\text{ mol}\%$ 时)所得样品具有尺寸较为均匀的棒状颗粒形貌,且颗粒分散性较好,颗粒的平均尺寸约为 $14.3\text{ }\mu\text{m}$ 。



(c) $x=0\text{ mol}\%$ 的 SEM 图 (d) $x=0\text{ mol}\%$ 颗粒尺寸分布直方图



(e) $x=-6\text{ mol}\%$ 的 SEM 图 (f) $x=-6\text{ mol}\%$ 颗粒尺寸分布直方图

图 3 不同 X 值下 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 粉体 SEM 图及对应的粉体颗粒尺寸分布直方图

图 4 为 $x=-6\text{ mol}\%$ 的 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 EDS 能谱。由图 4 可知, $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中均含有 Na, K, Sr, Nb, O, Eu 元素。其中 K 元素的存在是由于部分 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 交换所致。样品中元素的摩尔比例为 $\text{Na}:\text{K}:\text{Sr}:\text{Nb}:\text{O}:\text{Eu}=5.04:0.52:8.53:25.48:60.14:0.29$, 接近于 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的化学组成。由于 $x=-6\text{ mol}\%$ EDS 能谱为最优组分。

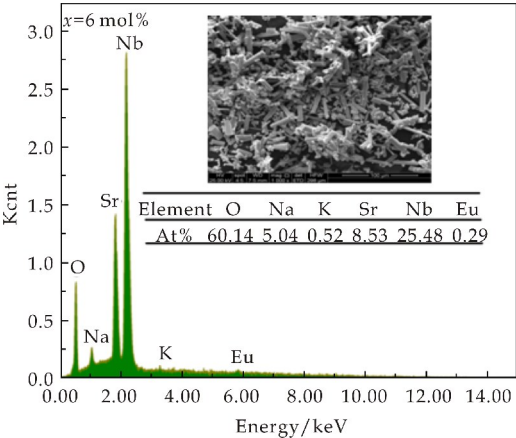
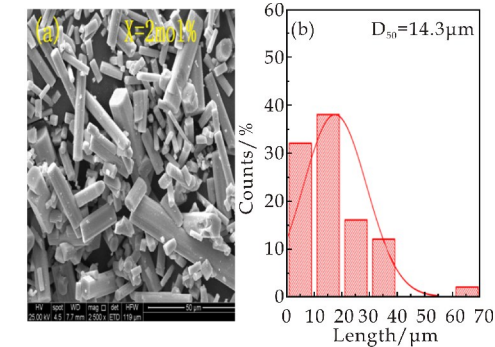


图 4 $x=-6\text{ mol}\%$ 时的 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉 EDS 能谱



(a) $x=2\text{ mol}\%$ 的 SEM 图 (b) $x=2\text{ mol}\%$ 颗粒尺寸分布直方图

2.3 光谱分析

图 5 为 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉的紫外可见吸收光谱. 由图 5 可知, 样品在 200 nm~400 nm 范围内表现出较强的吸收. 由于稀土离子光致发光过程受到基体能带结构的影响, 为了研究 Sr 元素欠缺对样品能带的作用, 首先采用紫外可见分光光度计测量样品的紫外可见吸收光谱, 然后通过 Wood-Tauc 关系^[11,12] 计算不同 x 值的 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉的光学能带间隙 E_g , 推动导后的方程如公式(2)所示:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n \tag{2}$$

式(2)中: α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学能带间隙, A 为比例系数, 指数 n 与材料带隙类型有关, n 为常数, 由于铌酸锶钾为直接带隙半导体, 此处 n 取 0.5, 根据 Ge Zhu 等^[13] 研究结果, 此处 $n=0.5$. 以 $(ah\nu)^2$ 为纵轴, $h\nu$ 为横轴得出相应的关系曲线, 将线性部分延长与横轴的截距即为光学能带间隙 E_g .

不同 x 值 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 曲线如图 5 中插图所示. 由图 5 可知, 两种荧光粉的光学带隙宽度分别为 3.27 eV 及 3.34 eV. 造成带隙差异的可能的原因之一是晶体颗粒发育程度不同, 导致晶体表面及内部的缺陷种类及含量不同, 形成的缺陷能级不同, 带隙也存在差异. 样品吸收边位于 350 nm 附近, 在 200 nm 到 400 nm 的范围内的吸收峰, 可能源于 Eu³⁺ 中配体 O²⁻(2p⁶) 轨道到 4f⁶ 空态电子转移过程及 Eu³⁺ 特有的 4f-4f 跃迁.

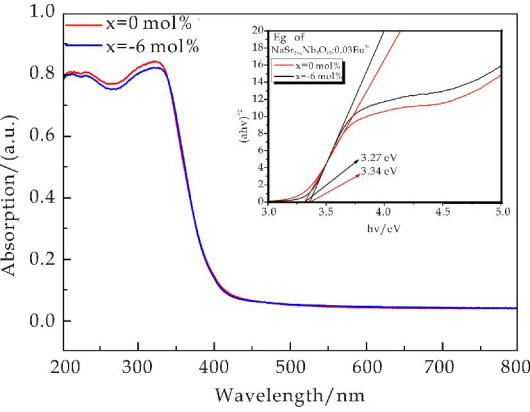


图 5 $x=0$ mol% 及 $x=-6$ mol% 时 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉紫外可见吸收光谱

图 6 为 $x=-6$ mol% 的 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉的激发光谱. $x=-6$ mol% 时调控色温

是最好的. 由图 6 可知, 监测波长为 616 nm 时, 在 340 nm 到 490 nm 范围内, 一共出现 5 个激发带, 处于 350 nm, 385 nm, 399 nm, 418 nm, 466 nm, 分别对应 Eu³⁺ 从 ⁷F₀ 基态到 ⁵D₄, ⁵G₃, ⁵L₆, ⁵D₃ 及 ⁵D₂ 激发态的特征跃迁, 属于稀土离子 Eu³⁺ 的 4f-4f 跃迁^[14]. 样品在近紫外和紫外区域下有较宽的激发带, 且强度最大的激发带处于 399 nm 处, 表明样品能在近紫外光范围内被有效激发. 一个理想的荧光粉在近紫外光的激发下, 在 365 nm 或 400 nm 附近具有很强的吸收, 可以作为黄色或者白色荧光粉的候选者. 在 360~480 nm 范围内出现的五个激发峰分别对应于 Eu³⁺ 位于 399 nm 处及 466 nm 中心处的两个较强的激发峰, 表明 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉能够被近紫外光及蓝光有效激发并且有较强的红光发射(波长约 616 nm).

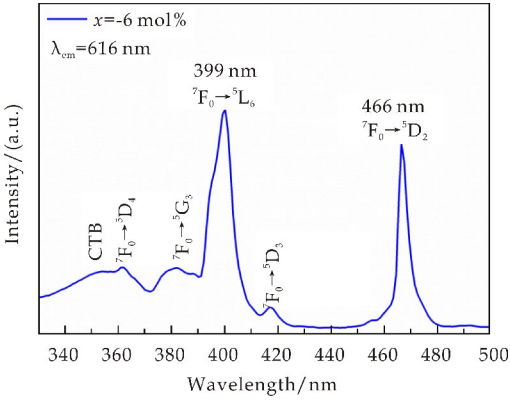


图 6 $x=-6$ mol% 的 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉的激发光谱

图 7 为不同 Sr 含量的 NaSr_{2+x}Nb₅O₁₅:0.03Eu³⁺ 荧光粉在波长为 399 nm 的近紫外光激发下的归一化发射光谱(以 619 nm 处发射峰强度值为基准. 光谱反映了光电子从近紫外光包含了从 500 至 700 nm 可见光转换的过程, 它与 Eu³⁺ 从激发态 ⁵D₀ 到 ⁷F_j ($j=0,1,2,3,4$) 的跃迁有关系, 在 595 nm 附近的发射峰是由磁偶极跃迁^[15,16] ⁵D₀→⁷F₁ 引起的, 在 619 nm 处的发射是由于 ⁵D₀→⁷F₂ 的跃迁形成的, 并且多种发射峰在 680 nm, 690 nm 和 700 nm 是由 ⁵D₀→⁷F₄ 跃迁引起的, 根据 J-O 理论^[17,18], 当 Eu³⁺ 占用一个具有较高对称性的格点时, 主要表现为橙光发射, 即电子的磁偶极跃迁 ⁵D₀→⁷F₁. 反之, 电子偶极跃迁^[19-21] ⁵D₀→⁷F₂ 将成为主要的发射跃迁. 因此, ⁵D₀→⁷F₂/⁵D₀→⁷F₁ 的比值可用于评价 Eu³⁺ 所处格点环境对称性. Sr 元素含量不同将引起基体晶格不同程度的畸变, 进而改变 Eu³⁺ 所处的环境的对称性, 引起发射光谱的不同.

如图 7 所示, $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在近紫外光的激发下表现出 Eu^{3+} 的特征发射, 它包含的两个特征发射谱分别位于 595 nm 和 619 nm. 它们的跃迁分别是 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁, 一般情况下基体的结构会影响荧光粉的光学性能, 并且发射强度会随波长的增强而增强, 与蓝光激发相比, 近紫外光 619 nm 激发下和 595 nm 处发射强度的相对大小会出现明显差异.

Eu^{3+} 占据着不同的对称点, 所决定的主要发射谱也不一样. $x=0 \text{ mol}\%$ 时, 在近紫外光激发下, 595 nm 处的发射峰强度略低于 619 nm 处的发射峰强度, 但二者强度相近, $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)=1.09$. 如内插图所示, 随着 Sr^{2+} 浓度的逐渐提高, 595 nm 处发射峰强度也逐渐增强. 当 $x=-6 \text{ mol}\%$ 时, 磁偶极跃迁强度最小, 表明 Sr 元素欠缺将导致 Eu^{3+} 所处格点环境对称性降低, 实验结论中, $x=-6 \text{ mol}\%$ 时, Sr 元素欠缺导致结构对称性降低程度最大且色温调节效果较好, 而非 $x=2 \text{ mol}\%$, 因此未对其展开讨论. 该结果与设计理论相一致, 并能与 XRD 结构分析结果呼应. 此外, 从图中可以看出, 在 399 nm 波长的近紫外光激发下, 所有样品均发射出主波长为 595 nm 的橙光及 619 nm 的红光. 由于橙光具有更高的色温, 因此, 通过改变 Sr 元素含量可以调控橙光部分的强度, 从而改变最终的色温值.

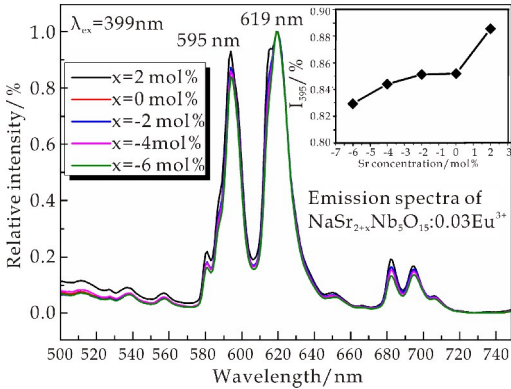


图 7 不同 Sr 元素含量下 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发射光谱

图 8 为不同 Sr 含量下的 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在近紫外波长 399 nm 激发下的 CIE 色度图. 表 2 为不同 Sr 含量的 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色坐标值及色温值. 如图所示, 随着 Sr 含量的变化, 样品的色坐标也发生了相应变化. 由表 2 得知, 最佳的 Sr 含量 (2 mol%) 的 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在近紫外光激发下的色坐标值为 (0.561 0, 0.426 6), 相关色

温值为 1 870.394 K.

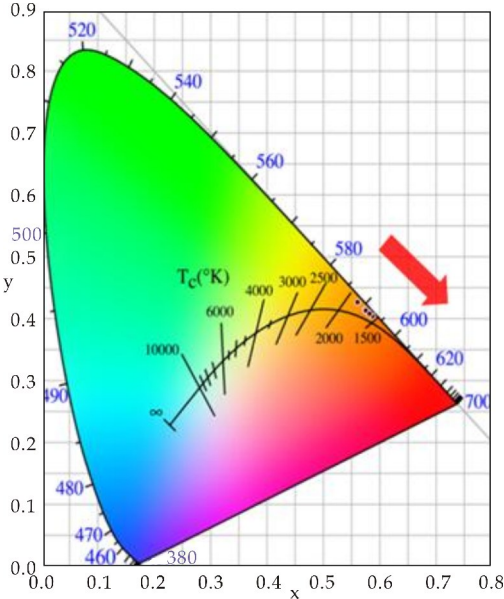


图 8 不同 Sr 元素含量下 $\text{NaSr}_{2+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色度图

表 2 不同 Sr 元素含量下制备粉体的发射光的 CIE 色坐标及色温值

$x/\text{mol}\%$	CIE x	CIE y	CCT/K
2	0.561	0.426 6	1 870.394
0	0.579 3	0.411	1 743.76
-2	0.581 9	0.409	1 733.296
-6	0.582 2	0.408 5	1 731.626

2.4 结构及原理分析

本次实验通过调控 Sr 元素含量成功地实现了对样品发射光色度及色温^[22-24]的调制. 为了更进一步明确其调控的原因及机理, 在 Shuyao Cao 等^[7]论文基础上, 本文对其晶体结构进行分析. 图 9 为铌酸锶钠的标准晶体结构示意图. 该图是在上述结果的基础上通过精修得来, 并参考了 S Lanfredi 等^[25]的文献中报道的晶体结构数据, 再通过软件作图获得, 所有相关对称性分析亦在此数据基础上进行.

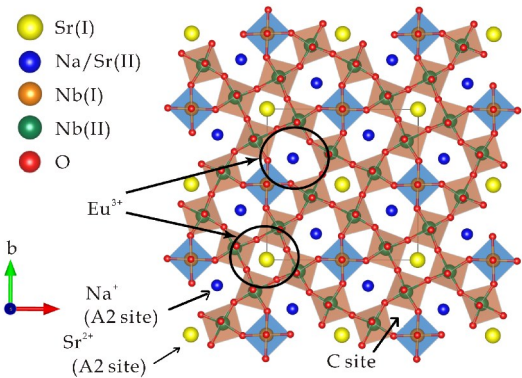


图 9 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 晶体结构示意图

由图 9 可知, A1, A2 和 C 点分别代表所处环境的立方八面体对称结构, 五边形对称结构和三边形对称结构, 在相同配位数条件下, Na^+ 半径较 Li 更大, 且此结构结论已在四方钨青铜结构中获得公认, 在文献[26]中著有相关结构材料的描述. 用 A1, A2 和 C 点分别代表所处环境的立方八面体对称结构, 五边形对称结构和三边形对称结构, 与此相应的是阳离子的占位点, Sr^{2+} 占据 A1 点的位置, Na^+ 占据 A2 点的位置, 然而 C 点是空占位点, 只有 Li^+ 之类半径较小的阳离子可以占据 C 位置点^[27-29], 半径基于离子半径和价带的基础上, Eu^{3+} 优先进入 A1 点. 该推断的基础是根据 Eu^{3+} 掺杂的 NSN 粉体的荧光发射光谱中, 595 nm 处发生峰的强度与 619 nm 处发射峰强度比值接近 1, 其中 595 nm 处发射峰对应于 Eu^{3+} 的磁偶极跃迁, 619 nm 处发射峰对应于 Eu^{3+} 的电偶极跃迁, 由于跃迁几率跟强度相关, 实验结果表明两种跃迁几率相近.

由于空间选律的影响, Eu^{3+} 的跃迁对周围晶格环境的对称性十分敏感, 通常处于不对称格点处 Eu^{3+} 的电偶极跃迁将占据主导, 因而 619 nm 附近的发射峰强度会远远大于 595 nm 处的发射峰, 但从本次实验结果可以看出, Eu^{3+} 的电偶极跃迁受到了较大限制, 因此强度较低. 同时, 由于 NSN 中同时提供对称性较高的 A1 格点和对称性较低的 A2 格点可供 Eu^{3+} 占据, 因此, 在 NSN 体系中, Eu^{3+} 更倾向于占据对称性较高的 A1 格点(电偶极跃迁几率较低).

铌酸锶钠晶体结构中存在两种位置可供 Eu^{3+} 占据, 其中由 4 个八面体包围的 A1 格点具有较高的环境对称性. 由于稀土离子发光性能对环境十分敏感, Sr 元素的减少将导致 Sr^{2+} 空位的产生, 氧空位的实验依据可根据样品 XPS 窄谱图证实. 阳离子空位产生后用于平衡电荷的一种方式产生晶格畸变, 此外, 还有可能产生阴离子空位, 如氧空位以平衡电荷, 因此平衡电荷的方式可能是多种途径共同作用, 从而导致晶格畸变及晶胞膨胀. 因此, 通过调控 Sr 元素的含量可以改变铌酸锶钠的晶体结构, 衍射峰与标准卡吻合且没有杂峰出现表明了主晶相为 NSN 并且没有出现明显的杂质相, 但晶体结构也会受到组分变化的影响, 采用 JADE 软件通过样品的衍射数据计算了样品的晶胞参数, 如表 1 所示, 晶胞参数发生了轻微的变化. 使得供稀土离子占据的格点环境发生变化, 对称性改变, 进而影

响其发光性能. Sr 元素适量减少将改善发光, 而非增加, 主要通过畸变改变激活剂离子所处格点对称性进而调控色温部分.

3 结论

本文采用熔盐法制备了不同 Sr 元素含量的 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 荧光粉, 并详细地描述了晶体结构、稀土离子发光、微观结构、激发和发射光谱. 此外, 还通过铌酸锶钠的晶体结构特征及稀土离子发光的特性分析了本实验机理.

XRD 分析结果表明, Sr 元素含量的减少将产生晶胞畸变及膨胀. SEM 结果表明, Sr 元素的欠缺将影响粉体颗粒的生长, 导致粉体颗粒平均尺寸减小; $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ LED 荧光粉在近紫外光 399nm 和 466nm 的激发下, 表现出了强的吸收; $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ 显示出了强的红橙光发射. 光谱实验结果表明, Sr 元素的调控能够改变荧光粉体发光的色度及色温, 色温调控范围为 1 731 ~ 1 840 K.

因此, 通过本次实验研究, 成功地获得了一种可调控色温的暖白光 LED 用红色荧光粉, 并通过组分中 Sr 元素含量的控制实现了色温及色度的调控.

参考文献

- [1] 郭 艳, 朱贝贝, 张 丽, 等. 白光 LED 用磷酸盐红色荧光粉的制备及发光特性[J]. 广州化工, 2017, 45(23): 25-26, 35.
- [2] Dusan Bucevac, Vladimir Krstic. The effect of SIC addition on photoluminescence of YAG:Ce phosphor for white LED[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38:5 519-5 524.
- [3] 徐叙琰. 发光学的发展与进展[J]. 物理与工程, 2001, 11(2): 1-5.
- [4] Liangliang Liu, Feng Gao, Yongmei Zhang, et al. Preparation of cubic $\text{Na}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{NbO}_3$ particles by molten salt synthesis[J]. Material Sci; Mater Electron, 2015, 26: 1 136-1 141.
- [5] Chaochao Zhang, Feng Gao, Xiaobin Yan, et al. Effect of excess Sr^{2+} on the microstructure and electrical properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics[J]. Ceramics International, 2016, 42: 242-250.
- [6] 王秀峰, 史永胜, 宁青菊, 等. 无机材料物理性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] Shuyao Cao, Qingju Ning, Chenglong Yu, et al. $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}:0.03\text{Eu}^{3+}$ phosphors via the molten salt

- synthesis: Morphology evolution and luminescence properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691:323-338.
- [8] Liangliang Liu, Feng Gao, Jinjin Li, et al. Molten salt synthesis of acicular sodium strontium niobate particles[J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, 178: 1 359-1 364.
- [9] 胡建民, 王蕊, 王春婷, 等. 晶体 X 射线衍射模型和布拉格方程的一般推导[J]. *大学物理*, 2015, 34(3): 1-2.
- [10] Shuyao Cao, Feng Gao, Jie Xu, et al. Photochromic effect of transparent lead-free ferroelectric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39:5 260-5 266
- [11] R Saraf, C Shivakumara, S Behera. Photoluminescence, photocatalysis and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} -activated layered BiOCl phosphor[J]. *RCS Advances*, 2015, 5:4 109-4 120.
- [12] P M Woodward, H W Eng, P W Barnes. Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 175(1): 94-109.
- [13] Ge Zhu, Zhipeng Ci, Chaoyang Ma, et al. A novel red emitting phosphor of Eu^{3+} doped TTB-type niobate $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ for white LEDs[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48: 1 995-1 998.
- [14] Y Y Onishi, T Nakamura, S Adachi. Solubility limit and luminescence properties of Eu^{3+} ions in Al_2O_3 powder[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 176:266-271.
- [15] Liqiang Zhang, Hang Lin, Xiaoqiang Xiang, et al. Nano-structured NdF_3 glass ceramic: An efficient bandpass color filter for wide-color-gamut white LED[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39:2 155-2 160.
- [16] S Selvi, K Marimuthu, G Muralidharan. Structural and luminescence behavior of Sm^{3+} ions doped lead boro-telluro-phosphate glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 159:207-218.
- [17] R G Abhilash Kumar, S Hata, K Ikeda, et al. Organic mediated synthesis of highly luminescent Li^+ ion compensated $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanophosphors and their Judd-Ofelt analysis[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:67 295-67 307.
- [18] X Tian, S Lian, C Ji, et al. Enhanced photoluminescence and ultrahigh temperature sensitivity from NaF flux assisted $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ red emitting phosphor[J]. *Alloys Compd*, 2019, 785:628-640.
- [19] Zhiyu Yang, Zhaofeng Yang, Qianwen Wei, et al. Luminescence of red-emitting phosphor $\text{Rb}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}: \text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 210:408-412.
- [20] Zhiwen Gao, Pengfei Sun, Yifan Zhong, et al. Eu^{3+} -doped highly thermal-stable barium yttrium aluminate as a re-emitting phosphor for UV based white LED[J]. *Optics and Laser Technology*, 2019, 11:163-168.
- [21] Zishan Sun, Zhenpeng Zhu, Ziyang Guo, et al. Electronic structure and luminescent properties of Ce^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_5\text{O}_{15}$, a high-efficient blue-emitting phosphor[J]. *Ceramics International*, 2019, 45:7 143-7 150.
- [22] Y Hua, J S Yu. Broadband near-ultraviolet excited $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9: \text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity for solid state lighting[J]. *Alloys Compound*, 2019, 783:969-976.
- [23] Lei Shi, Jinxin Li, Yajie Han, et al. Highly efficient and thermally stable of a novel red phosphor $\text{Sr}_3\text{NaSbO}_6: \text{Mn}^{4+}$ for indoor plant growth[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 208:201-207.
- [24] Decai Huang, Haomiao Zhu, Zhonghua Deng, et al. Moisture-resistant Mn^{4+} -doped core-shell structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white LEDs[J]. *Angewandte Chemie International*, 2018, 10: 1 336-1 342.
- [25] S Lanfredi, D H M Genova, I A O Brito, et al. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder[J]. *Solid State Chem*, 2011, 184:990-1 000.
- [26] Annie Simon, Jean Ravez. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9:1 268-1 276.
- [27] Aleksandar Cirica, Stevan Stojadinovica, Miroslav D Dramicanin, et al. Judd-ofelt and chromaticity analysis of hafnia doped with trivalent europium as a potential white LED phosphor[J]. *Optical Materials*, 2019, 88: 392-395.
- [28] B R Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions[J]. *Physical Review*, 1962, 127:750-761.
- [29] Ru Cao, Chengshou An, Lianhua Tian. Photoluminescence properties of novel deep red-emission phosphor $\text{BaZn}_{1.06}\text{Al}_{9.94}\text{O}_{17}: \text{Mn}^{4+}$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 210:66-69.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0131-05

基于结构色的 SEM 图像特征分析及其等效折射率计算方法研究

王晓霞^{1,2}, 王 芬^{1*}, 苟紫鹃¹, 何立凤²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:获取精确等效折射率对研究胶粒结构呈色具有重要意义. 在此目的下, 本文提出了一种研究扫描电镜(SEM)二维图像中各胶粒微观形态的特征计算方法. 通过标记并统计不同胶粒的图像面积比, 来计算 SEM 图像中各不同成分对象对应的填充率, 最后计算出等效折射率. 将已有文献中类似物质的等效折射率数据和本方法求出的等效折射率作对比, 发现本方法计算的聚苯乙烯薄膜有效折射率随烧制温度变化而引起的变化范围在 1.42~1.46 之间, 而文献中等效折射率一般采用固定值 1.46; 此外, 结合结构呈色实验数据进行分析计算, 发现结构呈色实验值与本方法计算值更接近, 说明本方法技术手段可行.

关键词:微观结构 SEM 图像; 胶粒图像面积比; 等效折射率; 结构呈色
中图分类号: O766.1 **文献标志码:** A

Study on SEM image feature analysis and equivalent refractive index calculation method based on structure color

WANG Xiao-xia^{1,2}, WANG Fen^{1*}, GOU Zi-juan¹, HE Li-feng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electrical Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: It is of great significance to obtain the exact equivalent refractive index for studying the coloration of colloidal structure. Under this purpose, a new method is proposed to study the microscopic morphology of the various colloidal particles in the SEM two-dimensional image, to mark and calculate the image area ratio of different colloidal particles, and to calculate the corresponding filling rate of different component objects in the SEM image. Then calculate the equivalent refractive index. By comparing the equivalent refractive index data of similar substances in the literature and the data solved in the method, the effective refractive index of polystyrene thin films calculated by this method varies from 1.42 to 1.46 with the temperature change of firing. The medium effective refractive index in the literature generally uses a fixed value of 1.46, and combined with the experimental color analysis data, the struc-

* 收稿日期:2019-06-18
基金项目:国家自然科学基金项目(51472153,61603234); 陕西省科技厅科技计划项目(2017NY-124)
作者简介:王晓霞(1977—),女,山西运城人,副教授,在读博士研究生,研究方向:陶瓷色釉料、图像处理及人工智能
通讯作者:王 芬(1959—),女,陕西富平人,教授,博士生导师,研究方向:陶瓷色釉料及古陶瓷, wangf@sust.edu.cn

ture color test value is closer to the calculated value, indicating that this method is technically feasible.

Key words: microstructural SEM images; gel image area ratio; equivalent refractive index; structural coloration

0 引言

高分子材料胶粒结构呈色在装饰、纤维织物、功能纸、防伪识别方面拥有广泛的应用前景^[1,2]. 而折射率是决定结构呈色的一项重要因子,也是光学高分子材料的一项基本性能,准确地计算出各种材料(包括高分子材料)的折射率对于研究和设计光学材料及控制其结构呈色具有重要意义. 目前,对材料折射率的计算是以分子结构为基础的,主要有基团贡献法、化学键贡献法等^[1-4].

由高分子材料制备的薄膜,它不仅包含高分子材料还有空气等其它成分,这就需要计算求解不同材质混合后的等效折射率. 比如,贾振红等^[2]采用的是通过对实际场分布和等效场分别进行拟合来确定;周科涛等^[3]根据光子晶体中场局域效应,在等效介质理论的基础上利用场平均法得到二维三角格光子晶体的等效折射率,而且引入慢光增强因子得到该光子晶体的等效非线性折射率系数;王鑫等^[4]采用等效界面概念,通过导纳矩阵法,建立晶硅太阳能电池多层膜模型,利用 PC1D 进行仿真设计研究,优化多层膜各层的厚度、折射率等参数,给出了多层膜的设计方法,得出优化后的多层膜参数;徐小虎等^[5]通过数值模拟的方法研究了在二维光子晶体微腔中填充阻抗匹配的零折射率材料后腔模的场分布. 通过分析这些都是采用物理光学知识计算,是一种纯粹的数值计算方法,比较繁琐,效率较低.

现代微、细观成像技术对光子晶体微观结构形态特征的观测起到了举足轻重的作用. 国内外很多学者借助扫描电镜试验,从不同角度研究了光子晶体的微观结构特征,发挥了其在研究光子晶体的孔隙、微观构造等多方面的优势,SEM 图像就是扫描电镜处理样品后的光子晶体微观结构图像^[6]. 为了提高计算效率和精度,折射率^[7,8]求解也可以通过研究微观结构密度特征来进行. 比如, M Viallon 等^[9]研究发现光子晶体薄膜的结构变化会引起的反射光谱的下降,也会引起折射系数的变化,他使用时域有限差分方法,并使用傅里叶变换红外光谱学实验,光栅的参数对反射性能的山脊和孔洞进行了研究. 因此,利用折射率与材料密度的关系,就可以根据密度来计算等效折射率.

本论文的研究对象为聚苯乙烯(PS)结构色薄膜^[10-12]. 它由两相组成,其中一相为空隙即空气,另一相为聚苯乙烯光子晶体,聚苯乙烯薄膜结构呈色遵循光子晶体呈色规律,光子晶体的形态参数和光子晶体微观分布拓扑结构是结构色的重要判断依据^[13-16],这也是影响等效折射率重要因素.

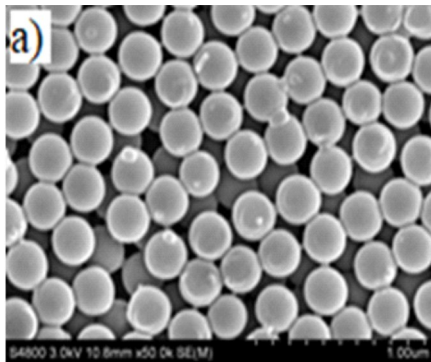
根据现有实验手段,一般根据不同物质摩尔比计算等效折射率,但在实验过程中会发生物理、化学反应,或者蒸发等,导致实验制备的薄膜里的物质成分和百分比发生改变,还用固定的摩尔百分比,导致计算求出的等效折射率具有不精确、费时,还有判断错误等问题.

通过分析目前计算等效折射率存在一定的缺陷和局限性. 本文就 SEM 图像光子晶体微观特征分析展开研究,研究了聚苯乙烯薄膜等效折射率表征计算方法,并结合实验结果比较分析,对误差性问题进行分析和讨论,进而实现薄膜的等效折射率精确计算.

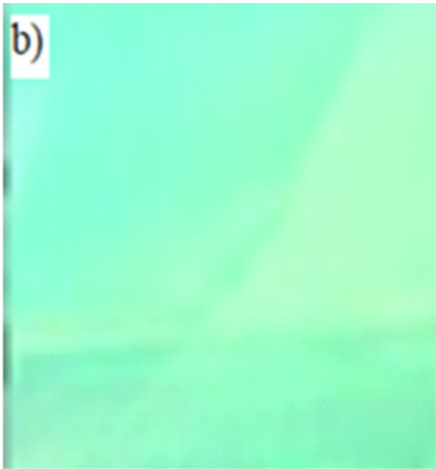
1 SEM 图像获取与处理方法

1.1 样品制备

具体聚苯乙烯结构色薄膜实验样品制备方法可以参考文献^[10]进行. 分析其 SEM 图像,发现它有多层,且从纵切面发现每层胶粒分布比较均匀,所以可以先从表层来研究填充率. 图 1(a)为当烧结温度在 80 °C 下得到的 PS 结构色薄膜微观结构 SEM 图像;图 1(b)为与之对应的外观结构呈色颜色图.



(a) PS 结构色薄膜微观结构 SEM 图



(b)对应的外观结构呈色颜色图

图 1 PS 结构色薄膜微观结构图及外观呈色图

实验制备样品所用的主要药品清单如表 1 所示.

表 1 实验用主要药品

原料	分子式	纯度/%	生产厂家
苯乙烯	C ₈ H ₈	99.0	成都科龙试剂厂
甲基丙烯酸	C ₄ H ₆ O ₂	99.0	科密欧试剂公司
过硫酸钾	K ₂ S ₄ O ₈	99.5	奥盛试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	99.7	天津富宁精细化工
去离子水	H ₂ O	—	自制
双氧水	H ₂ O ₂	30	天津天力有限公司
浓硝酸	HNO ₃	65	国药试剂有限公司

1.2 理论计算方法

本文理论计算方法分为两部分,一是图像处理方法,二是计算等效折射率.

目前虽然数字图像处理技术比较成熟,但通用的能适合各种图像的边缘处理,图像标记等算法^[17-19]仍不存在,都需要根据具体图像进行特定处理.

经过分析,本论文采用的图像处理过程是:

(1)SEM 各胶粒区域识别方法

先把 SEM 图像转换成二进制图像,根据 SEM 灰度图像胶粒信息特征,对 SEM 图像从头开始,判断并选取灰度像素值变化小于 10 的连续区域,计算各像素连续区域的灰度像素均值,并记下连续区域内的像素个数,用结构体数组保存,每个结构体数组元素包含两个成员,一是区域灰度像素均值,二是区域像素总个数,用此方法依次完成 SEM 图像的各胶粒区域统计和记录.

(2)胶粒对象轮廓标记

按结构体数组中成员像素个数进行排序;编写程序,依次重新改写结构体数组中灰度像素均值成员值,完成区域轮廓标记;具体实现方法是若结构体数组中成员像素个数一样的,其对应的成员灰度

像素均值用相同标号代替(可以设置颜色区分,标号用具有明显颜色的灰度像素值表示).

(3)SEM 胶粒图像特征表征方法

根据图 1 可知,PS(聚苯乙烯)形状规整,基本接近于圆形,故要求胶粒总面积,需要统计选定区域中胶粒的个数与单位面积,其中单位面积可用所占像素个数来表征.

但要注意,由于 SEM 图像是对原实物进行放大几万多倍得到的,求晶粒各参数时还应考虑放大倍数或者标尺长度因素.

等效折射率计算过程如下:

由于研究对象为聚苯乙烯结构色薄膜,实验中它由两相组成,其中一相为空隙即空气,另一相为聚苯乙烯光子晶体,薄膜中孔隙的尺寸远远小于光波长,在纳米范围内,可统归为纳米空隙薄膜,这里暂时先考虑一层,可以参考文献[9]变化得到纳米孔隙薄膜等效相对介电常数 ϵ_{eff} 为:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_1 g_1 + \epsilon_2 g_2 \tag{1}$$

式(1)中: ϵ_1 是聚苯乙烯光子晶体的相对介电常数; ϵ_2 是空气的相对介电常数; g_1 为胶粒面积之和,即为胶粒面积所占像素之和; g_2 为空气面积,即为图像区域总像素减去胶粒所占像素总和的差; ϵ_{eff} 表示等效介电常数.

根据等效折射率计算公式:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}} \tag{2}$$

式(2)中: n_{eff} 为等效折射率.

结合公式(1)和公式(2)可得到:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_1^2 g_1 + n_2^2 g_2} \tag{3}$$

进一步处理可得到:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_1^2 f + n_2^2 (1 - f)} \tag{4}$$

$$f = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \tag{5}$$

式(5)中: f 为填充率, $n_1=1.59$ 和 $n_2=1$ 分别为聚苯乙烯和空气的折射率.

2 结果与讨论

2.1 图像边缘处理

先把灰度图像转换成二进制图像,接着对二进制图像边缘进行细化处理.先对图像进行平滑(开操作),去除颗粒边界噪声,若颗粒有黏连,进行腐蚀操作,若还有噪声继续进行开操作,直至把颗粒分开,再接着进行细化处理;然后再进行边界处理,可以抽取骨架,或者用图形轮廓函数,还可以用各种边缘算子进行比较,直至显示图像胶粒边界轮

廓. 处理后结果如图 2 所示.

由于原图像比较大, 结合光子晶体各区域基本相似图像特征, 所以从原图像中选取一部分进行处理计算, 故可以选择图 2 中一小部分区域来分析计算, 图 3 为从原图像中选取的部分图像, 并进行标记图像处理结果图.

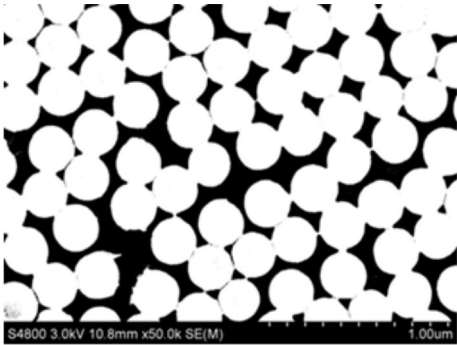


图 2 SEM 图像处理结果

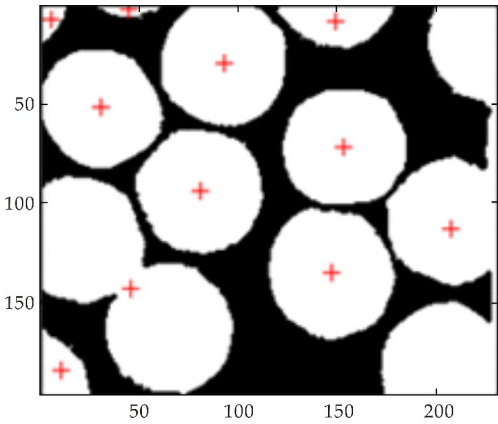


图 3 图 2 中部分区域标记图

经过分析, 聚苯乙烯薄膜结构呈色 SEM 图像胶粒分布均匀, 各胶粒大小形状基本一致, 但也由于胶粒制备过程中由于受热不均匀等都会引起胶粒大小和形状发生小的变化, 还有在数字图像处理中也可能会产生误差, 经过对图 2 所示图像计算, 胶粒粒径差异率范围大概为 0.08%~3.94%, 胶粒面积差异率为 0.54%~6.89%, 从中可以看到差异不是很大, 可以任意选择某个区域, 进行胶粒个数统计和胶粒面积(像素个数)和的统计.

经过随机选取区域, 并选取区域中粒径基本相同的胶粒进行分析计算, 比如图 3 中的胶粒粒径差异率为 0.63%~3.62%, 面积差异率为 1.19%~7.17%.

2.2 胶粒标记及计算各胶粒特征

标记图像各晶粒中心坐标, 求各晶粒图像特征参数值. 表 2 为进行图像特征提取计算结果, 单位为像素.

表 2 图 3 所示区域图像的特征参数值

标号	中心坐标 Xe	中心坐标 Ye	区域直径	面积
1	5.64	8.06	14.84	173
2	30.57	52.45	59.71	2 800
3	46.45	142.65	87.20	5 973
4	10.79	183.53	27.34	587
5	45	2.96	13.40	141
6	80.96	94	62.34	3 052
7	92.83	29.87	63.09	3 127
8	146.59	135.21	63.79	3 196
9	149.49	9.33	34.23	920
10	153.50	72.11	60.83	2 906
11	206.99	112.96	94.09	6 953

在光子晶体胶粒制备过程中, 由于烧制温度不均匀, 搅拌不均匀等都会引起胶粒黏连, 造成光子晶体胶粒直径不均匀, 由图 2 结合表 2 可知, 在烧制温度为 80 ℃ 时, 对应的图 3 区域中的确存在一些胶粒有粘连, 胶粒不均匀现象, 但这种异常胶粒不多, 可以采取由程序通过计算, 直接剔除异常胶粒.

若存在大多数颗粒都涉及到相邻没有显著界面都黏连, 就要考虑处理黏连, 根据图像处理结果, 对胶粒形状边界进行分析, 用掩模工具或者拟合曲线弥补匹配胶粒边界, 画出胶粒被黏连隐藏的边界, 使之形成完整形状边界; 统计分析各胶粒边界形状变化趋势, 建立胶粒形状数学模型, 根据数学模型由程序自动补全被破坏的边缘, 生成完整的胶粒边缘曲线.

由表 2 可知, 在烧制温度为 80 ℃, 对应的 SEM 图 3 中, 由于有些胶粒有粘连, 或者烧制温度不均匀, 造成光子晶体胶粒直径不均匀, 但根据理论知识知道光子晶体胶粒粒径变化基本均匀, 可由此排除一些噪声胶粒.

还由图 3 可知, 标号为 2, 6-8, 10 胶粒形状大小基本一致, 直径变化范围为: 59.71~63.79, 标号 3 和标号 11 为边界有粘连, 其它标号胶粒形态没取完整. 由各晶粒中心坐标和直径信息, 可求出相邻光子晶体间距, 了解晶粒拓扑结构分布趋势.

2.3 等效折射率计算及比较

对于不同 SEM 图像, 不同的胶粒密度, 粒径尺寸, 求得填充率都不一样, 等效折射率也存在变化, 具体的等效折射率要根据具体图像进行计算处理, 比如对图 3 在烧制温度为 80 制的选取的 SEM 图像区域, 经过计算, 总像素个数为 230 * 196 即 45 080, 而胶粒总面积像素个数和为 29 828, 空气面积为 45 080 - 29 828 = 15 252, 利用公式(4)和(5)求得填充率 f 为 0.661 7, 等效折射率为 1.418 15.

对于在烧制温度为 90 ℃ 的选取的 SEM 图像区域,用同样方法处理计算得到,总像素个数为 181 × 130 即 23 530,而胶粒总面积像素个数和为 15 212,空气面积为 23 530 - 15 212 = 8 318,同理可求得填充率 f 为 0.646 5,等效折射率为 1.409 9.

与文献数据进行比较分析. 根据参考文献[10-14],聚苯乙烯是面心立方结构的晶体, $f=0.74$ 取恒定值,聚苯乙烯薄膜有效折射率一般取固定值 1.46,而且也没有考虑后续烧制温度对其填充率的影响,所以结构呈色实测值与计算值误差较大.

2.4 误差分析

根据文献[10]结构呈色结果分析,反射峰的理论值与实际值的比较结论如图 4 所示.

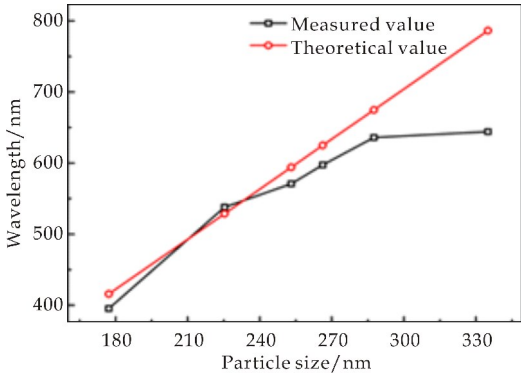


图 4 反射峰理论值与实际值的比较

由图 4 可知,当 PS 微球粒径较小时,制备得到的光子晶体薄膜的反射波长与计算值相差较小. 当 PS 微球粒径较大时,制备得到的光子晶体薄膜的反射波长与计算值相差较大. 这其中纵然有 PS 粒径大小对微球沉积速度快慢的影响,但也有等效折射率的影响.

等效折射率计算公式如式(6)、(7)所示:

$$\lambda_{\max} = 2d \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \tag{6}$$

$$d = \sqrt{2/3} D \tag{7}$$

由式(6)、(7)可知,当粒径增大时,对应的等效折射率 n_{eff} 会减小,这样结合图 4 可知理论值就接近实测值,误差会变得更小.

本文具体精度和误差计算方法是采样处理同一 SEM 图像,通过多次划分不同的图像区域,进行分析计算,求平均值,精度计算是求出各相对误差,然后与实验中采用软件工具测量的粒径作比较;误差判断是先求相对误差,最后求标准方差,因为标准方差能反映胶粒粒径的离散程度,最终较精确计算出不同 SEM 图像不同区域的折射率,最终求得的等效折射率是各区域的平均值. 用本方法求得的折射率也存在一定误差. 这是因为没有考虑薄

膜厚度和角度对折射率的影响,故在后续要分析.

3 结论

本文基于聚苯乙烯光子晶体薄膜微结构展开分析,提出通过分析 SEM 图像特征,采用图像处理方法,根据薄膜具体形态结构,设计程序算法,并对图像进行区域分割,根据理论知识剔去不符合要求的胶粒,然后统计计算各区域胶粒差异率,求得的差异率范围为 0.54% ~ 3.49%,由此得出胶粒边缘形状选取正确,接着再求图像中胶粒面积比,最后与实验数据作比较分析,发现实验中采用固定的等效折射率值会引起较大误差,而用此方法求得的不同烧制温度下的不同粒径的 SEM 图像的等效折射率更符合实际,计算机更接近实测值. 更重要的是,此方法运行效率高,总耗时不超过 3 s,说明此方法对求等效折射率具有一定的理论价值,对研究结构呈色具有重要的意义. 今后,还可拓展到考虑厚度、角度以及不规则形态的离散分布的等效折射率计算.

参考文献

[1] 朱镜红,王绍菊,张学艳,等. 混合溶液等效折射率的测量[J]. 大学物理实验,2017,30(1):25-28.

[2] 贾振红,涂楚轶. 多孔硅/聚合物复合膜等效折射率的研究[J]. 光电子·激光,2005,16(8):893-896.

[3] 周科涛,唐志祥,易 为,等. 二维三角格光子晶体等效非线性折射率系数研究[J]. 光子学报,2016,45(9):59-64.

[4] 王 鑫,卢 刚,康海涛,等. 晶硅太阳能电池多层减反射膜设计与分析[J]. 电源技术,2019,43(3):483-485.

[5] 徐小虎,陈永强,郭志伟,等. 等效零折射率材料微腔中均匀化腔场作用下的简正模劈裂现象[J]. 物理学报,2018,67(2):167-172.

[6] 刘拥军. 纳米孔隙聚合物薄膜研究[D]. 武汉:华中科技大学,2004.

[7] 李学锋,张 木,陈 宏. 基于光学负性二元玻璃折射率和密度的研究[J]. 沈阳化工学院学报,2009,23(2):178-181.

[8] 杨振宇,朱大庆,陆冬生,等. 纳米孔隙薄膜中孔隙率与折射率关系的研究[J]. 光学学报,2003,23(11):1 366-1 369.

[9] M Viallon, S Assaf, A Treizebré, et al. Modulation of the refractive properties of 1D and 2D photonic crystal polycrystalline silicon-based membranes in the MIR frequency range[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(20):205 101.

[10] 苟紫娟. 聚苯乙烯三维光子晶体结构色薄膜的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2016.

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0136-10

摩托发动机冷却风扇流场的数值模拟

谭礼斌^{1,2}, 袁越锦¹, 王 萍², 冷小丽², 唐 琳², 黄 灿², 余千英²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 重庆隆鑫通用动力股份有限公司 技术中心基础研究所 CFD 研究室, 重庆 400039)

摘 要:以某摩托车发动机冷却风扇为研究对象,利用 STAR-CCM+软件搭建了与冷却风扇性能测试实验完全一致的风扇流场数值模拟计算域模型,运用运动参考系方法(Moving Reference Frame)对冷却风扇内部流场特性进行数值模拟分析.结果显示:风扇叶片叶尖处旋转气流速度最大,冷却风扇吸风面大部分区域的压力为负值,冷却风扇背风面大部分区域的压力为正值.不同工作风压下,冷却风扇风量的仿真计算结果与实验测试结果基本吻合,两者间最大误差约为 4.9%,总体平均误差为 2.94%,其仿真精度在可接受的范围内,表明搭建的冷却风扇性能仿真计算域物理模型和计算方法是可靠的,可用于冷却风扇性能的预测.研究结果可为后续冷却风扇的前期设计开发与结构优化提供相应的理论依据及分析数据支撑.

关键词:发动机;冷却风扇;流场分析;数值模拟

中图分类号:TK83 **文献标志码:**A

Numerical simulation on cooling fan flow field of motor engine

TAN Li-bin^{1,2}, YUAN Yue-jin¹, WANG Ping², LENG Xiao-li²,
TANG Lin², HUANG Can², YU Qian-ying²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Computational Fluid Dynamics Group Office, Fundamental Research Institute of R&D Center, ChongQing LONCIN Motor Co., Ltd., ChongQing 400039, China)

Abstract:Cooling fan of a certain engine was taken as the research object in this paper and STAR-CCM+ software was applied for constructing the numerical simulation model of cooling fan performance analysis according to the test model of cooling fan performance experiments;the method of Moving Reference Frame was used to conduct the internal flow field analysis of cooling fan. The results show that the maximum airflow velocity is at the tip of the fan blade,the pressure in most areas of the suction surface of the cooling fan is negative,and the pressure in most areas of the back surface of the cooling fan is positive. By comparing the simulation results with the experimental results,it was concluded that the wind quantity variation trend of cooling fan under different wind pressures was basically the same. The maximum error was about 4.9%,and the overall average error was 2.94%. The simulation accuracy was within acceptable range. It indicated that the simulation calculation model and simulation method of cooling fan performance built in this paper was reliable and can be used to predict cooling fan performance effectively. The research results of this paper can provide

* 收稿日期:2019-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51876109); 国家“十三五”重点研发计划项目子课题(2017YFD0400902-1); 陕西高校青年创新团队项目

作者简介:谭礼斌(1991—),男,重庆人,工程师,在读博士研究生,研究方向:热能工程及流体力学

theoretical basis and data support for the early design and development of cooling fans. .

Key words:engine; cooling fan; flow field analysis; numerical simulation

0 引言

工程机械如输送泵、挖掘机、压路机等、轻工机械如造纸机、多烘缸纸张干燥机、通用发电机组等设备使用工况都比较恶劣,且运行时间特别长.长时间的运行工作容易造成机械产品灰尘累积、温度高等问题,从而使产品寿命降低.因此,对工程机械、轻工机械使用的发动机的冷却系统的研究越来越受到人们的重视^[1].其中,冷却风扇是发动机冷却系统中最核心部件之一,其工作性能的好坏直接影响发动机的工作性能及使用寿命^[2].冷却风扇的主要功能是以风扇叶片的旋转控制冷却风流量,合理地实现发动机周围各高温部件的冷却,从而使发动机能够在最佳状态下运行,功率最大化^[3].冷却风扇在发动机不同转速下的流量是评估风扇性能的一个重要指标,合理的风扇风量值才能更好地保证发动机设备总体的工作性能及其运行可靠性.

采用试验测试的方法可以获取冷却风扇性能,为风扇设计与优化提供参考,但由于试验周期较长、成本高,在产品前期开发及性能评估应用越来越少.随着计算流体动力学仿真(CFD: Computational Fluid Dynamics)技术和高性能计算机的不断发展与运用,基于 CFD 数值仿真方法来预测冷却风扇性能已成为旋转机械产品行业的趋势.国内外学者对冷却风扇内部流场及其性能分析进行了大量的仿真模拟及实验研究^[4-18],如陈慧敏等^[19]利用 ANSYS Workbench 软件对风扇内部流场进行了数值模拟,分析了静压、功率、效率与风扇风量间的关系;张代胜等^[20]利用流体分析软件 Fluent 对冷却风扇进行了流场和气动噪声数值模拟分析,得出在降低噪声的同时必须保证冷却风扇的性能;Pogorelov 等^[21]利用商业流体分析软件 CFX 研究了叶片叶顶间隙尺寸对风扇流场的影响;Gallonia 等^[22]利用 ANSYS Fluent 研究了叶片形状和数量对某电动摩托冷却用径向风扇的工作性能的影响,为叶片优化提供了初步建议.由此可见,依据数值仿真分析的仿真预测结果来进行产品性能的评估和优化方案的寻找已经在旋转机械产品领域得到广泛的运用.

目前国产摩托车采用的强制风冷发动机在发动机工作性能检测工作中都普遍存在热负荷过高

的问题,因此,摩托发动机冷却风扇性能的评估对发动机散热性能的评测极其重要^[23].摩托车发动机冷却风扇结构简单,体积较小,工作性能的好坏对发动机的冷却效果具有极大的影响.目前对摩托车发动机冷却风扇性能测试实验平台搭建及仿真分析对比的相关研究较少.采用实验分析研究冷却风扇的性能可以评估冷却风扇对发动机的冷却效果,同时利用实测的参数来标定仿真计算模型,可以验证仿真计算模型的准确性,对冷却风扇结构的改进和优化具有非常重要的指导意义.因此,本文以某摩托车发动机冷却风扇为研究对象,搭建摩托车发动机冷却风扇的测试平台;同时,基于计算流体动力学方法(CFD)创建与测试平台等比例的流体计算域物理模型,利用商业流体分析软件 STAR-CCM+11.06 对冷却风扇的内部流场特性进行数值模拟分析,预测其在运行工况下的风扇性能,并与实验测试的风扇风量值进行对比验证分析,验证 CFD 数值仿真的可靠性,同时评估实验测试数据的可靠性.本文研究结果可为后续冷却风扇的结构改进及性能提升提供相应的优化思路和理论参考.

1 冷却风扇实验测试

某型发动机冷却风扇实验测试在某司工程研究中心完成,测试方法和测试步骤完全按照 GB/T 1236-2000《工业通风机用标准化风道进行性能试验》执行^[24].冷却风扇实验测试设备图如图 1 所示.

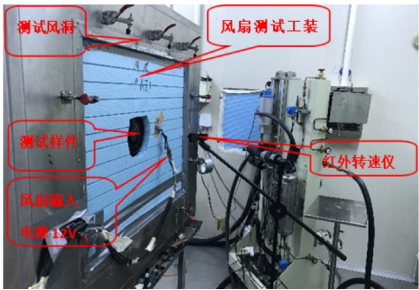


图 1 冷却风扇实验测试装置图

将用于测试的冷却风扇样件安装在图 1 所示的测试工装上(按照冷却风扇大小制定等比例的安装工装),并连接到风扇测试风洞装置上进行测试.测试过程中给定风扇输入电源为 12 V,冷却风扇的转速通过红外转速仪测定.测试不同风压时风扇

的流量、转速、功率,通过数据采集系统与计算机连接,实时采集测试结果.风压通过测定喷嘴前后的静压值来设定,静压值通过内外压差变送器(日本横河公司生产)来控制,压差变送器测试精度为±0.175%FS,控制精度为±2 Pa.通过多喷嘴流量测试系统可以获得冷却风扇不同风压下的流量大小.其中,单个喷嘴的流体流量(风量)与喷嘴流量系数、喷嘴喉部面积、喷嘴前后静压差、流体密度有关系,其中喷嘴流量系数与流体物理属性有关^[24].通过单个喷嘴的流体流量按下式计算:

$$Q=3\ 600CA\sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}\tag{1}$$

式(1)中:Q为通过喷嘴的流体流量,m³/h;C为喷嘴流量系数,根据雷诺数可以获得流量系数^[24];A为喷嘴喉部面积m²;Δp为喷嘴前后的静压差,Pa;ρ为喷嘴喉部的流体密度,kg/m³.

冷却风扇测试风洞原理简图如图2所示.冷却风扇测试过程及评估标准依据中国国家标准测试流程——执行,获取的冷却风扇风量实测结果具有一定可靠性,用于与仿真计算结果对比验证分析,验证基于CFD数值仿真方法预测冷却风扇工作性能的可靠性.表1为测试得到的冷却风扇在不同风压下对应的转速及冷却风扇流量值.

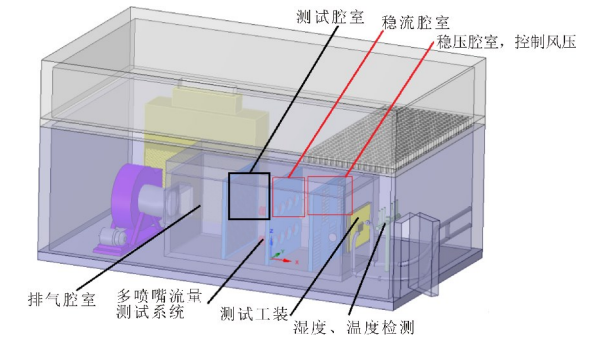


图 2 风扇测试风洞原理简图

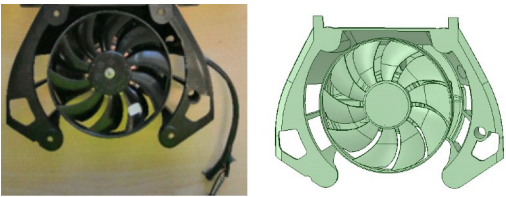
表 1 冷却风扇风洞实验测试结果

风压/Pa	转速/rpm	测试风量/(m ³ /h)
0	4 213	228.5
9.9	4 167	196.1
19.9	4 172	174.2
39.8	4 196	146.5
50.9	4 194	125.1
60	4 026	93.2

2 物理模型

某发动机冷却风扇实物图及等比例绘制的3D模型图如图3所示.将等比例绘制的3D模型在ANSYS SPACECLAIM 2016软件中进行前处理及

流体计算域物理模型的创建,完成后将计算域物理模型导入通用流体分析软件 STAR-CCM+ 11.06,采用多面体网格和边界层网格类型对风扇计算域模型进行初步网格划分,获得相应的计算域网格模型图(如图4所示).该计算域模型主要分为进口半球面区域、旋转流体域区域、出口区域(非旋转域)三个部分.考虑到发动机冷却风扇计算域模型中不同区域的流场变化不同,旋转区域的流场变化较剧烈,因此采用分区域划分网格的方法对冷却风扇计算域模型进行网格划分,旋转流体域的网格尺寸较小,进口半球面区域的网格尺寸较大,非旋转区域的网格尺寸最大.依据网格参数控制策略经验,设置初始网格尺寸并执行网格划分,网格划分完成后整个计算域模型的初始网格数量约为590万.流体计算域物理模型按照实验测试装置进行等比例绘制搭建,其中非旋转域半球形面的直径约为风扇叶片外径的4倍.



(a)实物图 (b)3D模型
图 3 冷却风扇模型示意图

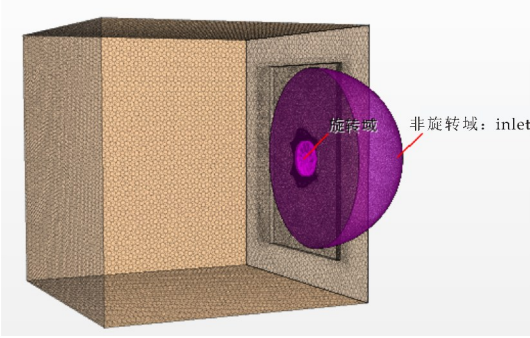


图 4 冷却风扇流体计算域物理模型示意图

3 数学模型

计算流体动力学基本控制方程包括连续性方程(质量守恒方程)、Navier-Stokes 方程(动量守恒方程)、能量守恒方程^[25,26].本文假设冷却风扇的旋转气流流动状态为稳态流动,流体介质为不可压缩流体,整个流动过程模拟中不考虑热量的交换,因此本文冷却风扇内部流场的数值模拟只需求解流体连续性方程和动量方程.在发动机冷却风扇数

值模拟研究中, $k-\epsilon$ 模型具有较高求解精度和收敛速度的特点而被广泛应用^[27]. 因此,本文选定 STAR-CCM+ 中 Realizable $k-\epsilon$ 湍流模型进行摩托发动机冷却风扇内部流场特性的数值模拟计算. 依据上述计算模型的简化,冷却风扇数值模拟过程中涉及的相关数学方程表达如下:

(1)连续方程(质量守恒定律)

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2)$$

(2)Navier-Stokes 方程(动量守恒定律)

$$\frac{\partial (u_i u_j)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{\partial p}{\partial x_j} \quad (3)$$

式(3)中: u_i, u_j 是平均速度分量, m/s, x_i, x_j 为坐标分量, m; p 是流体微元体上的压力, Pa; μ_{eff} 是湍流有效黏性系数, Pa · s.

(3) $k-\epsilon$ 两方程湍流模型

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho k u_i)}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{u_i}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + \\ G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \\ \frac{\partial (\rho \epsilon)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho \epsilon u_i)}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{u_i}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \\ C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中: G_k 为速度梯度产生的湍动能项, G_b 为浮力产生的湍动能项, Y_M 表为脉动扩张项, $C_{1\epsilon}, C_{2\epsilon}, C_{3\epsilon}$ 为经验常数, $\sigma_k, \sigma_\epsilon$ 分别为与湍动能 k 和耗散率相对应的 Prandtl 数, S_k 和 S_ϵ 为用户自定义的源项.

4 边界条件

冷却风扇流体计算域物理模型中主要分为风扇旋转域和非旋转域两个计算域,计算前需要将边界类型及边界数值赋予指定的边界,从而可以真实还原冷却风扇的测试工况,进行冷却风扇实验测试结果与仿真计算结果的对比较验证分析. 本文的边界条件设置如下:

(1) 风扇旋转域: 针对风扇的数值模拟, STAR-CCM+ 中通常有滑移网格(Sliding Mesh)、风扇动量源(Fan Momentum Source)和运动参考系法(Moving Reference Frame, 简称 MRF), 其中滑移网格用于瞬态模拟, 动量源法用于无风扇实体的模拟^[11,28,29]. 本文有风扇实体模型, 且为稳态数值模拟, 因此本文采用运动参考系法对某发动机冷却风扇性能进行数值模拟分析. 通过 MRF 方法实现动-静面间的数据传递, 给旋转叶片区域(旋转

域)设定旋转速度和旋转方向,即可实现风扇的运转. 冷却风扇的旋转坐标及旋转方向如图 5 所示, 风扇的旋转速度为实验测试中风扇实际工况下的运行转速.

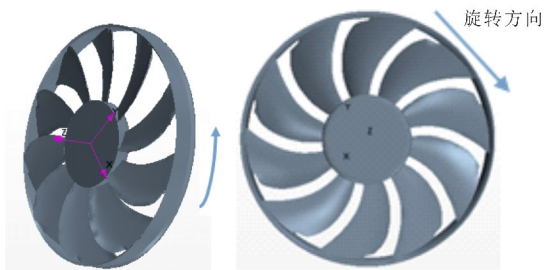


图 5 冷却风扇旋转坐标及旋转方向示意图

(2) 非旋转域入口边界: 设置为滞止入口(stagnation inlet), 相对大气压力的总压为 0 Pa.

(3) 非旋转域出口边界: 设置为压力出口(pressure outlet), 相对大气压力的静压值按照实验测试环境下各工况的测试风压值进行设定.

(4) 固壁边界: 发动机冷却风扇的叶片、轮毂面和非旋转区域(除去入口、出口)与流体域所有的接触面都设置为壁面(WALL)边界, 采用绝热无滑移壁面条件, 计算域壁面参数采用 STAR-CCM+ 推荐的 Two-Layer All Y+Wall Treatment, 对近壁区进行处理.

本文采用迭代仿真的方法进行冷却风扇内部稳态流动特性的数值模拟分析, 即采用场函数(Field Function)进行变工况边界条件的设置, 计算冷却风扇在不同风压不同转速下对应的风量值. 具体设置如下:

(1) 风扇旋转速度边界场函数设置如下:
 $\$ \{Iteration\} \leq 5000? 4213; (\$ \{Iteration\} \leq 10000? 4167; (\$ \{Iteration\} \leq 15000? 4172; (\$ \{Iteration\} \leq 20000? 4196; (\$ \{Iteration\} \leq 25000? 4194; (\$ \{Iteration\} \leq 30000? 4026; 4000)))))$

(2) 压力出口边界条件场函数设置如下:
 $\$ \{Iteration\} \leq 5000? 0; (\$ \{Iteration\} \leq 10000? 9.9; (\$ \{Iteration\} \leq 15000? 19.9; (\$ \{Iteration\} \leq 20000? 39.8; (\$ \{Iteration\} \leq 25000? 50.9; (\$ \{Iteration\} \leq 30000? 60; 80)))))$

整个冷却风扇仿真计算中, 共计算六个工况点. 每个工况点迭代求解步为 5 000 步, 六个工况点的计算总步数为 30 000 步, 即完成冷却风扇在 0 Pa、9.9 Pa、19.9 Pa、39.8 Pa、50.9 Pa、60 Pa 六个

不同风压下进出口流量的计算. 计算中采用 STAR-CCM+ 的 Auto-Save 功能或 Solution history 对每个计算工况点的计算结果进行存储, 存储设置为每 5 000 计算步存储一次 Auto-Save File 或 Solution History.

5 模拟结果及分析

5.1 网格无关性研究

冷却风扇计算域网格的划分方法和网格参数控制策略对计算域模型的网格数量和网格质量有着直接的联系, 而网格质量地好坏对数值仿真预测的结果具有一定的影响^[30]. 采取分区域网格的划分方法和合适的网格参数对主要流动区域进行网格加密细化处理的策略相结合可提高网格质量, 减小因计算域网格质量而引起的仿真计算误差. 因此, 本文对 19.9 Pa、39.8 Pa 两个风压下的冷却风扇计算模型进行网格无关性验证研究, 以确定合适的网格划分策略. 本文相关体加密示意图如图 6 所示. 非旋转域的网格对计算结果的影响不大, 对数值计算结果会产生相应影响的主要是旋转主流区域和风扇叶片网格. 因此, 本文非旋转域体网格加密尺寸设置为 16 mm, 过渡区域为保证较好的网格过渡, block 加密的基本尺寸设置为 8 mm.

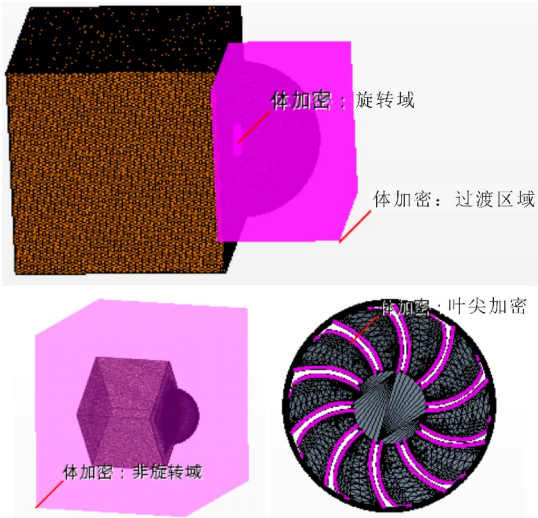


图 6 不同区域网格加密示意图

STAR-CCM+11.06 中自带的网格生成工具可生成多面体网格、四面体网格、切割体网格三种非结构化网格, 也可生成薄板网格、拉伸网格、周期网格等 2.5D 结构化网格. 本文对比分析多面体网格、四面体网格、切割体网格三种非结构化网格划分方法对冷却风扇风量计算结果的影响(风扇叶片基本尺寸设置为 1 mm). 图 7 表示不同网格类型

对冷却风扇风量计算结果的影响. 从图 7 可以看出, 不同网格类型下冷却风扇的风量计算结果差异不大. 三种网格类型的网格数量和计算时间排序为: 多面体网格<切割体网格<四面体网格. 因此, 选择多面体网格作为后续网格数量无关性研究和分析计算.

网格数量无关性研究则是通过改变旋转域加密尺寸来研究不同网格数量对冷却风扇风量计算结果的影响. 图 8 所示为不同旋转域网格加密尺寸下风扇叶轮局部网格示意图. 图 9 为不同网格数量下冷却风扇风量计算结果. 当网格数量超过 600 万(旋转域网格加密尺寸 1 mm, 叶尖加密尺寸 0.25 mm 时, 网格数量约为 640 万), 冷却风扇风量的仿真计算值几乎没变化.

综合网格类型和网格数量的研究结果, 考虑到计算资源和计算精度问题, 本文选择多面体网格类型进行冷却风扇流体计算域物理模型的网格划分. 冷却风扇计算域模型的网格参数控制策略为: 非旋转域网格尺寸 16 mm, 过渡区域网格尺寸 8 mm, 旋转域网格尺寸 1 mm, 叶尖加密尺寸 0.25 mm, 边界层层数 6 层, 边界层增长比 1.5, 风扇边界层厚度 0.4 mm, 其余边界层厚度 1 mm.

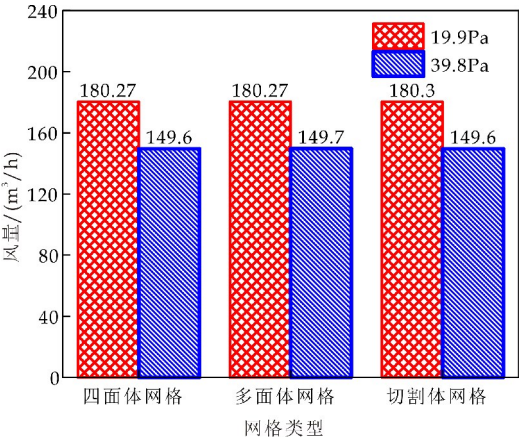


图 7 不同网格类型下冷却风扇风量计算结果对比

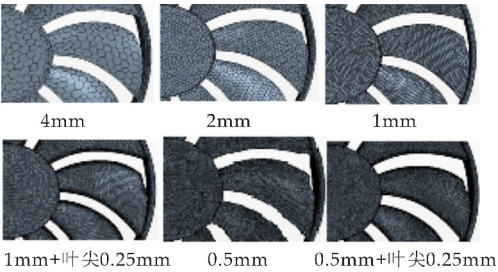


图 8 冷却风扇叶片网格局部图

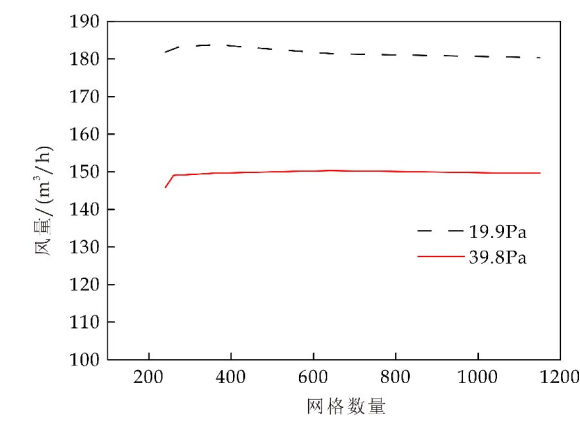


图 9 不同网格数量下冷却风扇风量计算结果对比

5.2 仿真收敛性判定

仿真计算结果收敛与否要通过查看通过 STAR-CCM+ 的 Reports 功能监测的相关参数量进行判断. 本文重点关注的是冷却风扇的风量值, 因此监测了冷却风扇进口、出口流量随迭代步数的变化情况. 图 10~11 所示为风压 19.9 Pa 下仿真计算文件的残差曲线图和质量流量监测曲线图, 从图中可以看出, 冷却风扇风量值已经趋于平稳, 仿真预测的冷却风量值为 180.24 m³/h, 与实验测量值间的误差约为 3.5%; 且各个残差曲线都低于 10⁻⁶ 以下, 收敛性较好, 表明本文采用的网格及每个工况点的计算迭代步数 5 000 步可以获得一个较准确的仿真预测值.

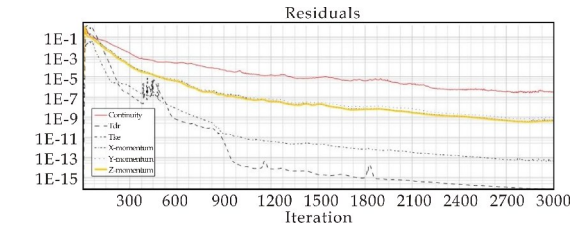


图 10 残差曲线图

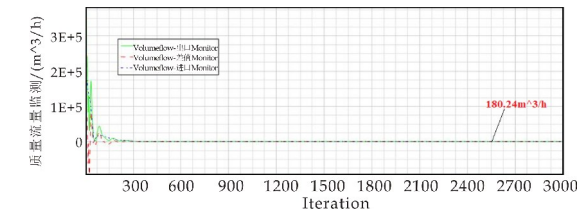


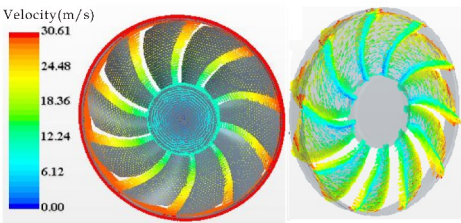
图 11 质量流量监测曲线图

5.3 冷却风扇内部流场计算结果

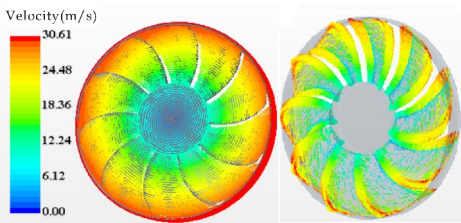
5.3.1 速度场分布

图 12~13 为冷却风扇叶片矢量图和表面速度分布云图. 从图中可以看出, 空气从半球面入口(虚拟大气入口环境)被冷却风扇吸入后, 流经风扇叶片吸风面, 经过风扇叶片旋转的作用, 气流流动方

向发生改变, 呈现螺旋形流动; 气流随叶片旋转, 且在冷却风扇叶尖处存在最大的旋转气流速度. 经过风扇叶片旋转加速后的气流流入出口域自由方腔中, 最后从出口边界面流出. 冷却风扇叶尖旋转气流速度越大, 叶片受到的气流冲击效应越大, 长时间运行会发生气流冲击腐蚀现象, 导致叶片叶尖及其附近区域发生严重变形或腐蚀断裂; 同时, 叶尖处高压侧气流与低压侧气流的交互作用导致叶尖涡流的形成^[31].

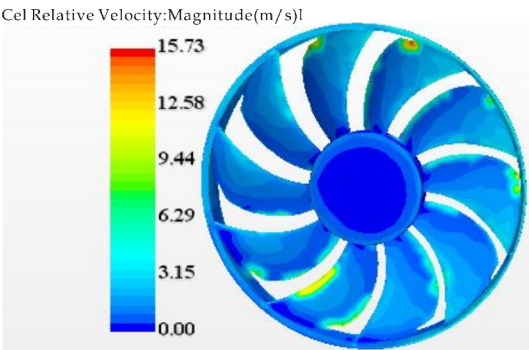


(a) 风扇叶片吸风面速度矢量图

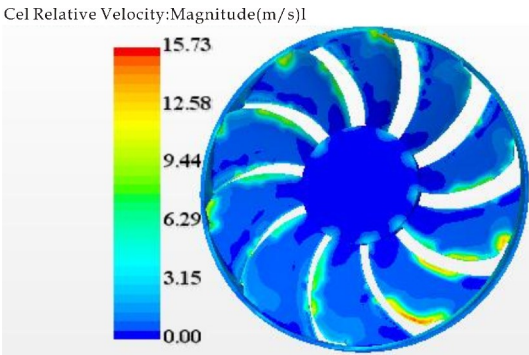


(b) 风扇叶片背风面速度矢量图

图 12 冷却风扇叶片速度矢量图



(a) 风扇叶片吸风面表面速度分布云图



(b) 风扇叶片背风面表面速度分布云图

图 13 冷却风扇叶片表面速度分布云图

图 14 表示冷却风扇流体计算域进口处某截面速度矢量图。从图中可以看出,冷却风扇外圈因风扇罩设计的缺陷导致产生严重回流现象,从而会引起冷却风扇工作效率的降低。后续研究可以考虑进行风扇罩的结构优化设计来提升该冷却风扇的运行效率。

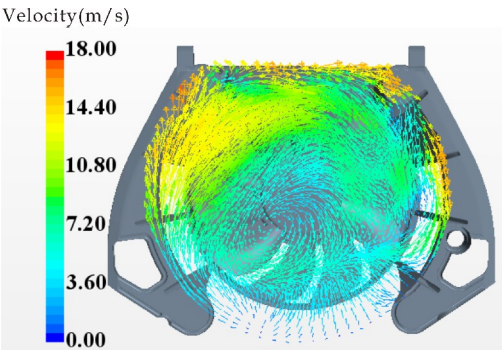


图 14 冷却风扇外圈速度矢量图

图 15 为风扇叶片速度局部放大云图及线探针 (Line Probe) 示意图。从图中可以看出,风扇叶尖的速度较大。Line Probe 由 30 个探测点组成,可以获得叶片上不同点处的速度曲线图(如图 16 所示)。图 16 中横坐标表示各探测点到坐标轴 X 轴的垂直距离。图 16(a)中表示随着距离的增大,速度基本上呈现出增加的趋势,表明从叶片尾部到叶尖处的速度逐渐增大。同理,图 16(b)中可以反映出叶尖处往叶尾处的速度逐渐减小。通过线探针取点监测叶片速度的方法可以反映叶片表面各点的速度。图 17 中 17 个监测点的速度分布基本反映了风扇单个叶片大致的速度变化趋势,该方法也常用于温度场计算的取值计算,可为后续对整体流场的实验验证提供对比参考。

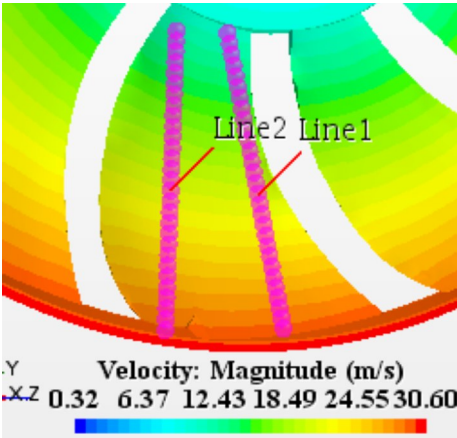
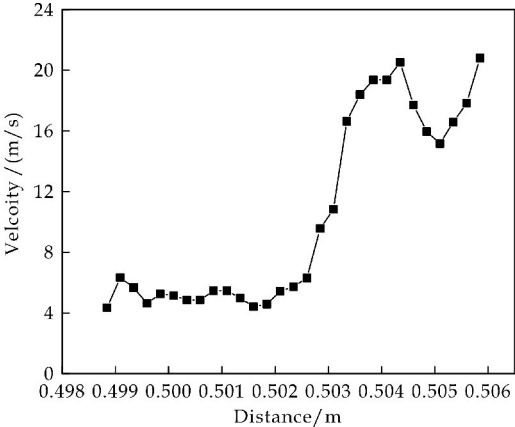
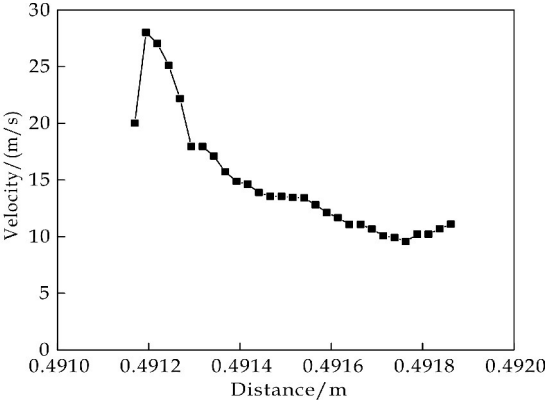


图 15 风扇叶片速度云图及 Line Probe 示意图



(a)Line1 上各点速度变化曲线图



(b)Line2 上各点速度变化曲线图

图 16 风扇叶片表面线探针监测点速度分布曲线

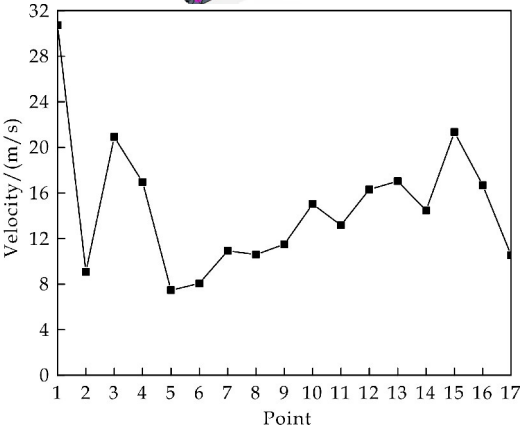
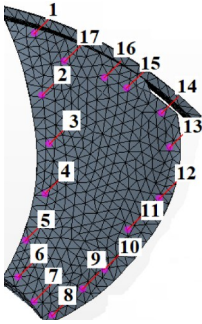
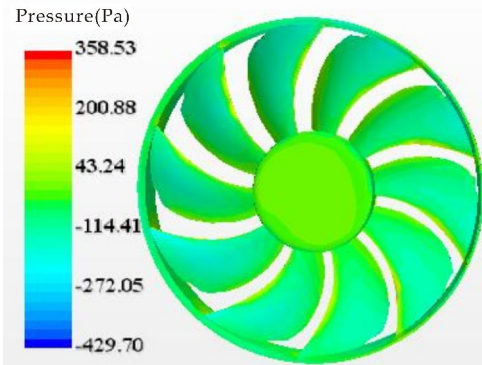


图 17 风扇叶片表面 17 个监测点速度分布

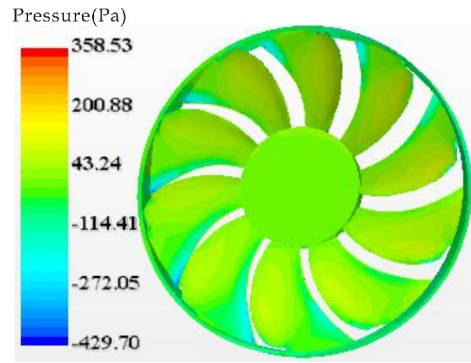
5.3.2 压力场分布及噪声源预测

图 18 为冷却风扇叶片压力分布云图。由风扇

叶片吸风面的压力云图可以看出,半径较大处的叶片表面的压力数值较大(压力的绝对值),沿着叶片半径方向,整个叶片的压力呈现出阶梯式的变化.风扇吸风面存在大量的负压区域,在叶片尾缘与风扇外圈交接处,此处负压数值最大.由风扇叶片背风面的压力云图可以看出,在叶尖和叶片边缘处存在部分负压区域,风扇背风面大部分都是正压区域,即风扇的做功区域,风扇叶片前缘的压力最大.



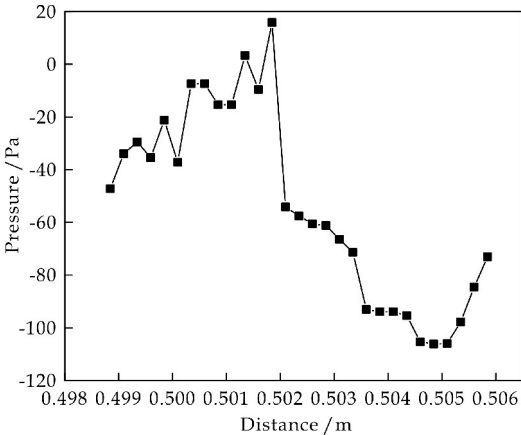
(a) 风扇叶片吸风面压力分布云图



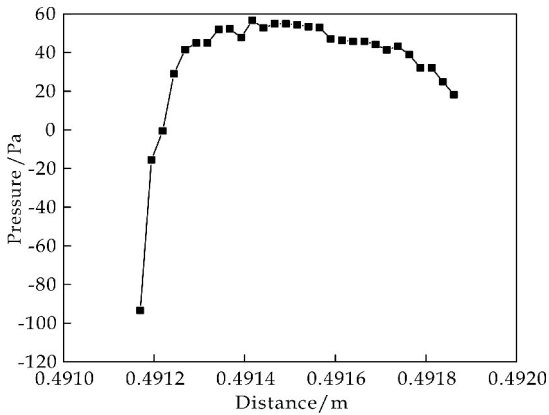
(b) 风扇叶片背风面压力分布云图

图 18 冷却风扇叶片压力分布云图

图 19 为两个线探针上各点压力变化曲线图.图 19(a)中大部分监测点的压力都为负值,图 19(b)中大部分监测点的压力都为正值,原因是线探针 1 各监测点位于风扇吸风面,线探针 2 各监测点位于风扇背风面.



(a) Line 1 上各点压力变化曲线图



(b) Line 2 上各点压力变化曲线图

图 19 风扇叶片表面线探针监测点压力分布曲线

图 20 中 17 个监测点的压力分布基本反映了风扇单个叶片大致的压力变化趋势,叶尖处及其附近区域压力为负值.冷却风扇叶片旋转压力场存在的压力脉动与固体壁面间产生相互摩擦作用,从而导致风扇在旋转运行中形成离散噪声,该现象称为风扇的旋转噪声^[32].风扇叶尖及其附近区域的压力变化较大,产生的旋转噪声越明显.

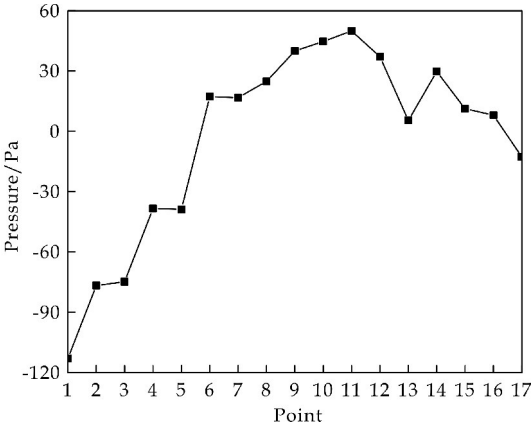


图 20 风扇叶片表面 17 个监测点压力分布曲线

通过仿真计算已获得冷却风扇稳态压力场,此时,选择声学模块 Acoustic 中 Broadband Noise Sources 模型,就可对冷却风扇面噪声源(Curle surface)和体噪声源(Proudman)进行初步预测.图 21 表示冷却风扇噪声源预测分布云图.从图中可以看出,叶尖处及其附近区域的噪声源较大,在运行过程中产生的离散噪声或旋转噪声就会越明显.

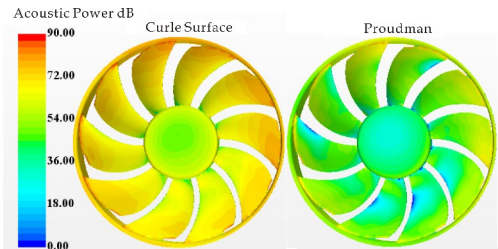


图 21 冷却风扇表面噪声源分布云图

5.4 仿真计算结果与实验对比

图 22 表示不同风压下冷却风扇风量的数值仿真预测值与实验测试结果的对比及误差分析。从图中可以看出,冷却风扇的数值仿真计算结果与实测结果比较吻合。从仿真值与实测值间的相对误差来看,最大误差约为 4.9%,总体平均误差为 2.94%,表明本文按照实验测试装置等比例搭建的仿真计算模型可以真实可靠地还原冷却风扇的实验测试,且预测的风扇风量值具有一定的精度。验证了本文搭建的冷却风扇风量数值仿真计算域物理模型和计算方法是有效可行的,可以有效地预测冷却风扇内部流场特性。

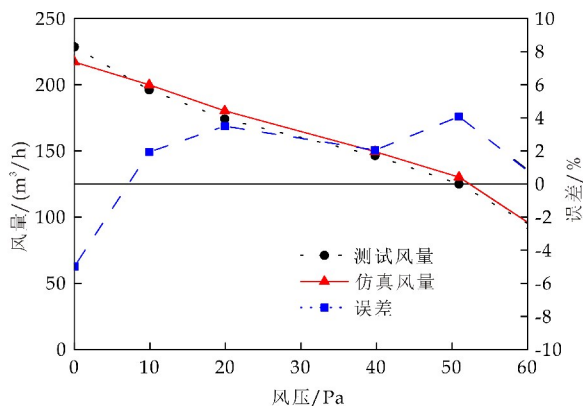


图 22 冷却风扇风量仿真计算值与实验值对比曲线

6 结论

(1)利用风洞测试平台对摩托车发动机冷却风扇的工作风量进行了测试,并运用 STAR-CCM+搭建了冷却风扇工作性能测试试验的仿真计算模型,利用运动坐标系法对冷却风扇不同风压下的风量进行了数值模拟,形成了基于实际测试工况进行仿真对比分析的标准方法。

(2)冷却风扇风量的仿真预测结果与实验测试结果基本吻合,两者间最大误差约为 4.9%,总体平均误差为 2.94%,仿真精度在可接受的范围内,验证了本文搭建的冷却风扇性能仿真计算域物理模型和计算方法具有一定的可靠性。

(3)冷却风扇叶片速度呈现出沿叶片方向逐渐增大的趋势,叶尖处的旋转气流速度最大;冷却风扇吸风面存在大量的负压区域,在叶片尾缘与风扇外圈交接处,负压数值最大;风扇背风面大部分为正压区域,叶尖和叶片边缘处存在部分负压区域。

(4)基于计算流体动力学的摩托车发动机冷却风扇流场数值仿真方法可以有效地预测冷却风扇

在不同工况下的流场特性,可为冷却风扇的前期设计开发与结构优化提供相应的理论依据及分析数据支撑,从而减小产品实验次数,缩短产品开发周期,降低开发成本,且能够保证产品在最佳工况点进行工作。

参考文献

- [1] 陈细军,黎 滢,夏凌枫,等.工程机械用发动机冷却风扇内部流场特性仿真分析[J]. 工程机械,2011,42(11):21-24.
- [2] 朱传敏,吴秀丽.基于 CFD 的发动机冷却风扇性能仿真分析[J]. 中国工程机械学报,2014,12(1):18-22.
- [3] 刘佳鑫,王宝中,邢梦龙,等.基于 CFD 数值仿真的工程机械冷却风扇性能分析[J]. 筑路机械与施工机械化,2017,34(5):89-93.
- [4] 刘 涛,王 冬.基于 CFD 的发动机冷却风扇气动性能仿真研究[J]. 中国工程机械学报,2018,16(3):278-282.
- [5] 肖红林,石月奎,王海洋,等.大型车辆冷却风扇数值模拟的研究[J]. 汽车工程,2011,33(7):636-640.
- [6] 刘佳鑫,王宝中,秦四成,等.工程车辆双风扇冷却模块散热性能数值仿真[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2018,46(4):127-132.
- [7] 何 奇,毛建国,何小明.汽车发动机冷却风扇性能的 CFD 分析[J]. 汽车科技,2009(1):46-48.
- [8] 王天宇,王 霄,刘会霞,等.发动机冷却风扇性能的优化设计研究[J]. 机电工程,2015,32(6):744-749.
- [9] 赵广银.冷却风扇流场数值模拟[D]. 上海:东华大学,2014.
- [10] 孟庆林,尹明德,朱朝霞.基于 STAR-CCM+的发动机冷却风扇 CFD 仿真分析[J]. 机械工程与自动化,2015(3):64-66.
- [11] 张宏基,葛媛媛.发动机冷却风扇的三维建模与 CFD 仿真分析[J]. 计算机与数字工程,2013,41(12):1 996-1 999.
- [12] 王 森.基于 CFD 的对旋风机数值计算分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2013.
- [13] Li Chun Xi, Li Xin Ying, Li Peng Min, et al. Numerical investigation of impeller trimming effect on performance of an axial flow fan[J]. Energy, 2014, 75: 534-548.
- [14] Ye Xuemin, Ding Xueliang, Zhang Jian Kun, et al. Numerical simulation of pressure pulsation and transient flow field in an axial flow fan[J]. Energy, 2017, 129: 185-200.
- [15] Ravelet F, Bakir F, Sarraf C, et al. Experimental investigation on the effect of load distribution on the performances of a counter-rotating axial-flow fan[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2018, 96: 101-110.
- [16] Dang Zhigang, Zhang Zhengqing, Gao Ming, et al. Numerical simulation of thermal performance for super largescale wet cooling tower equipped with an axial fan[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019,

- 【责任编辑：陈佳】

- 【责任编辑：蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0146-05

垂直向上圆形小通道内气-液两相流动 特性及含气率特性实验研究

刘红杨, 张 勇, 赵 于, 胡晓玮, 刘云云, 袁越锦

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为探究垂直向上圆形小通道内气-液两相流动特性和含气率特性,采用可视化方法对直径为 4.35 mm 圆形小通道内气-液垂直上升两相流动进行了实验研究,气相表观速度 0.01~20 m/s,液相表观速度 0.15~1 m/s.得到垂直上升圆形小通道内气-液两相流型有:泡状流、弹状流、搅拌流和环状流,分析了圆形小通道内流型在不同流动参数下的变化规律,含气率随流型和单相表观速的变化规律,将实验得到的 86 组数据与 Nicklin 的漂移通量关联式预测值对比,发现该关联式不能准确预测垂直向上圆形小通道内气-液两相含气率.

关键词:流动特性; 两相流; 流型; 含气率

中图分类号:TK124 **文献标志码:** A

An experimental investigation of flow characteristics and void fraction characteristics of gas-liquid two-phase flow in vertical upward small circular channel

LIU Hong-yang, ZHANG Yong, ZHAO Yu, HU Xiao-wei, LIU Yun-yun, YUAN Yue-jin
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to study the flow characteristics and void fraction characteristics of gas-liquid two-phase flow in vertical upward small circular channel,flow visualization experiments of gas-liquid vertical upward flow was carried out in small circular channel,with the diameter of 4.35 mm. The gas superficial velocity ranges from 0.01 m/s to 20 m/s,and liquid superficial velocity from 0.15 m/s to 1 m/s. The results show that the flow patterns of gas-liquid two-phase in the channel are bubbly flow,slug flow,churn flow and annular flow. The connections between the void fraction distribution and flow patterns,and the relationship between the void fraction and individual phase superficial velocity are analyzed. The experimental data in present study is compared with drift flux correlation of Nicklin,indicating the correlation cannot accurately predict the gas-liquid two-phase gas content in the vertical upward circular small channel.

Key words:flow characteristics; two-phase flow; flow pattern; void fraction

* 收稿日期:2019-02-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51876109); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2018JM5083,2018JQ5134); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1088); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(126021408)

作者简介:刘红杨(1992—),男,河北邯郸人,在读硕士研究生,研究方向:气-液两相流体流动

0 引言

气液两相流在许多工业应用中经常遇到,如锅炉、核反应堆的堆芯和蒸汽发生器、电子冷却器和各种类型的化学反应堆^[1,2]。两相流中,流型和含气率是重要参数^[3]。首先,流型不同换热效果不同;其次,含气率是计算其他物理参数的关键参数^[4]。随着现代工业的发展,推动换热设备向高效和小型化方向发展,小通道已经在紧凑式换热器中出现^[5,6],以水力直径为划分依据,水力直径在 1 mm 和 6 mm 之间的通道被称为小通道^[7]。与常规通道相比,表面效应在小通道内两相流动时起很大作用,使得两者两相流动特性有很大不同。

近年来,众多学者通过对气液两相流型和含气率特性的研究得到了气液两相流型图、各流型间的转变规律和含气率特性^[8-13],但是对圆形小通道内的流型转变特性和含气率特性研究较少。基于以上考虑,本文进行垂直向上圆形小通道内气液两相流实验,得到了两相流型图以及其含气率特性。

1 实验系统及实验方法

1.1 实验系统

为满足实验条件,作者设计并搭建了如图 1 所示的两相流实验台。实验系统由循环水回路、气路、实验段以及测量系统等组成。从高压氮气瓶流出的氮气依次经过减压阀、高精度针阀、气体质量流量计、截止阀和混合器,水箱内的水依次流经过滤器、变频恒压水泵、电磁流量计和混合器。混合后的氮气-水两相流体流经实验段,实验段流出的水和氮气分别排入水箱和空气。

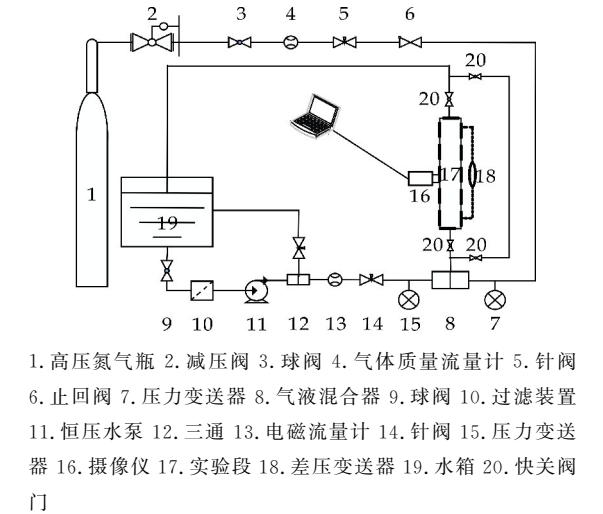


图 1 水-氮气两相流动实验系统示意图

1.2 测量和数据采集系统

分别采用气体质量流量计和电磁流量计测量气路和水路的流量,采用罗斯蒙特压力变送器测量气液路的压力,实验段差压由罗斯蒙特差压变送器测量。气体质量流量计、电磁流量计、压力变送器和差压变送器由 24 VDC 供电,输出 4~20 mA 电流并在回路中串联 250 Ω 电阻,从回路取出的 1~5 V 电压信号由与电脑相连的 20 通道 IMP 采集板实时采集,各仪器参数如表 1 所示。

表 1 各仪器参数

设备	型号	参数
气体质量流量计	MASS 2100 DI 1.5	0.05~50 NL/min
电磁流量计	BTLD DN15	0~2.5 m ³ /h
压力变送器	Rosemount3051G	0~200 kPa
差压变送器	Rosemount3051S	\pm 100 kPa
数据采集器	输力强 IMP3591C	20 通道

1.3 实验方法

此次实验温度为 16.85 $^{\circ}\text{C}$,实验压力为常压。实验时,先固定水流量逐渐增大氮气流量并观察流型变化,待流型确定后采集图像和实验数据,重复以上步骤可得不同工况下的流型图和流动参数。

1.3.1 流型图的采集

将数码相机通过连接线与电脑连接,并用 SO-NY Imaging Edge 软件实时显示和储存图像,以实现可视化,相机型号为 DSC-RX100M6。实验段采用透明的高分子材料制成,用以观察并拍摄流型图。

1.3.2 含气率测量

实验采用具有结构简单、易于实现、测量精度高等优点的快关阀门法测量含气率^[14]。

2 实验结果及分析

2.1 水-氮气两相流型

在液相表观速度范围为 0.15~1 m/s 时,固定液相表观速度,逐步增大气相表观速度,如图 2 依次得到圆形小通道内气液两相流型有:泡状流、弹状流、搅拌流和环状流。

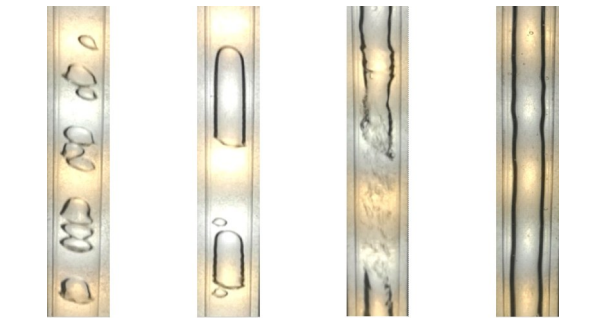


图 2 垂直向上圆形小通道内气-液两相流型

2.1.1 泡状流

泡状流的特征是气液两相存在显著的耦合并且气相作为离散相被夹带到连续的液相中. 由图 3 可以看出, 气相表观速度固定时, 气泡数量随着液相表观速度的增大不断增加而气泡尺寸随着液相表观速度的增大减小且气泡分布不断向管道横截面扩散. 这是由于液相剪切力不断增大, 迫使气泡分散成更小尺寸的气泡.

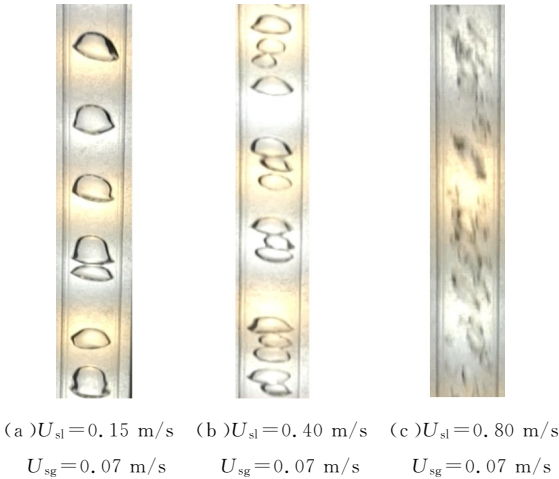


图 3 液相表观速度对泡状流的影响

2.1.2 弹状流

随着气相速度的增加, 垂直向上圆形小通道内小气泡不断融合成类似子弹状的大气泡, 如图 2(b) 所示. 气弹头部呈尖状而尾部较为扁平, 直径与管径相当. 如图 4 所示, 液相表观速度为 $U_{sl}=0.40\text{ ms}^{-1}$, 气相表观速度分别为: $U_{sg}=0.42\text{ ms}^{-1}$, $U_{sg}=0.60\text{ ms}^{-1}$, $U_{sg}=0.73\text{ ms}^{-1}$, 可以看出随着气相表观速度的不断增大, 气弹长度有较为明显增加但是直径基本无变化. 值得注意的是在气弹较短时, 观察到气弹尾部呈波浪状, 这可能是由于垂直向上流动时浮升力与流动方向相同, 增大了气弹流动速度, 对气弹尾部产生了扰动.

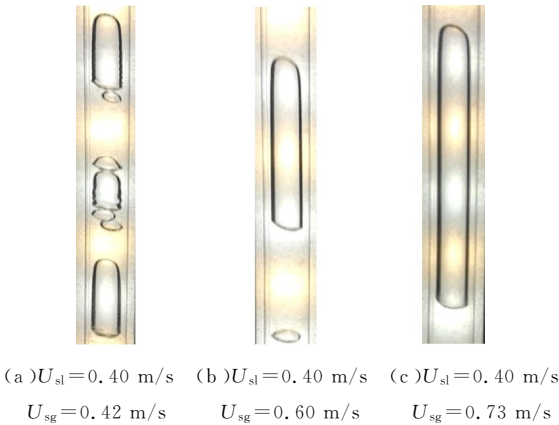


图 4 气相表观速度对弹状流的影响

2.1.3 搅拌流

本文区分弹状流和搅拌流的标志是气弹头尾部是否被打破形成多个气泡. 表观气速再次增大, 气弹头部开始扭曲变形并且气弹尾部破裂产生的小气泡夹杂在液相中, 两相相互扰动向前流动. 如图 5 所示, 液相表观速度为 $U_{sl}=0.80\text{ m s}^{-1}$, 气相表观速度分别为: $U_{sg}=4.95\text{ m s}^{-1}$, $U_{sg}=8.86\text{ m s}^{-1}$, 可以看出随着气相表观速度的增加气弹两端破碎程度加剧.

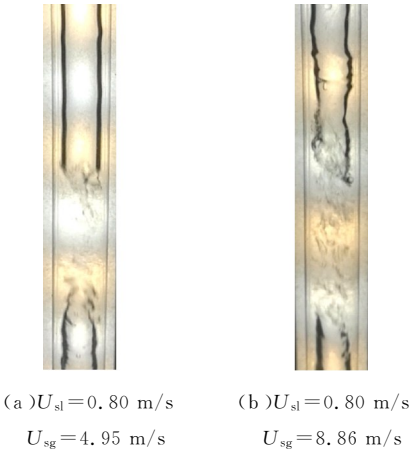


图 5 气相表观速度对搅拌流的影响

2.1.4 环状流

当气相表观速度相对液相表观速度足够大时, 管壁上出现一层沿着管壁向上流动的薄液膜, 管子核心部分为气体, 这就是典型的环状流, 如图 2(d) 所示. 环状流时, 进一步增大气速, 自液膜产生的细小液滴会被夹带至管道核心部分. 如图 6 所示, 固定液相表观速度为 $U_{sl}=1.0\text{ m s}^{-1}$, 气相表观速度分别为: $U_{sg}=14.07\text{ m s}^{-1}$, $U_{sg}=19.49\text{ m s}^{-1}$, 随气相表观速度的增加环状液膜变得极不平缓, 这是由于垂直上升管内的环状流存在皱波和扰动波^[15].

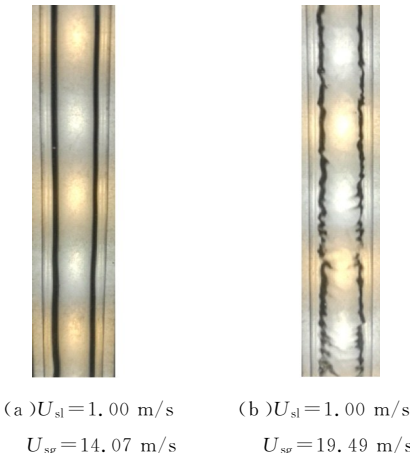


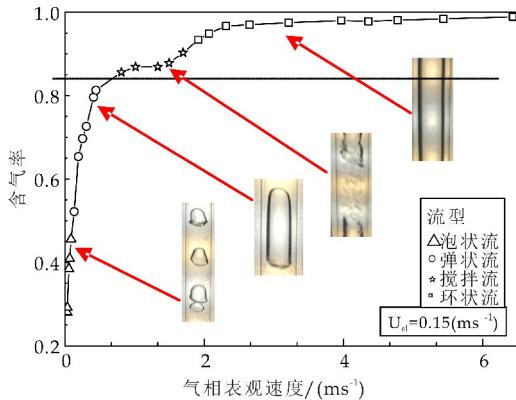
图 6 气相表观速度对环状流的影响

2.2 含气率随流型和单相表观速度的变化

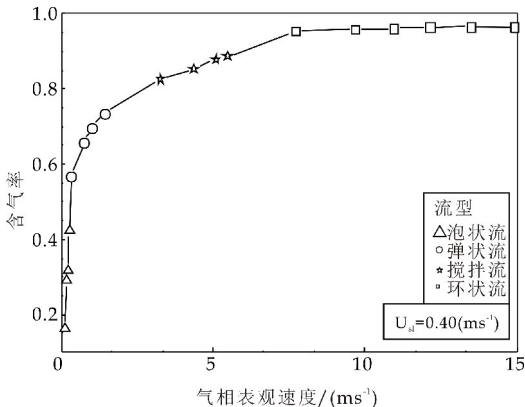
通过分析不同液相表观速度和气相表观速度条件下得到的 86 组数据,得出含气率随流型和单相表观速度的变化急剧变化.

2.2.1 含气率随流型的变化

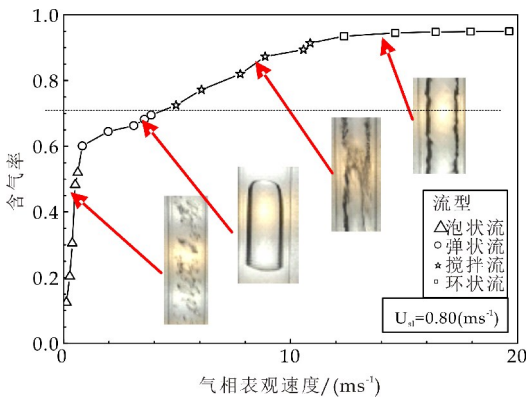
图 7(a)~(d)表示了液相表观速度 U_{sl} 分别为 0.15 m s^{-1} 、 0.40 m s^{-1} 、 0.80 m s^{-1} 、 1.00 m s^{-1} 情况下,气相表观速度 U_{sg} 从 $0.1\sim 20\text{ m s}^{-1}$ 条件下得到的含气率和流型变化图.从图中可以看出,泡状流情况下含气率急剧增加,弹状流和搅拌流情况下含气率平稳增加,环状流情况下含气率基本保持不变.泡状流和弹状流时,含气率通常在 0.7 以下($0<\alpha<0.7$).搅拌流时,含气率通常在 0.7 和 0.9 之间($0.7\leq\alpha<0.9$).环状流时,含气率通常大于 0.9 ($0.9\leq\alpha<1$).这是由于随着气相表观速度的增加,泡状流时进入连续液相的气泡不断增加,弹状流时气弹长度不断增加,气弹尾部破裂形成的小气泡进入液相中形成的搅拌流是弹状流向环状流的过渡流型,环状流时贴壁的液膜厚度不断变小,如图 7(d)所示.



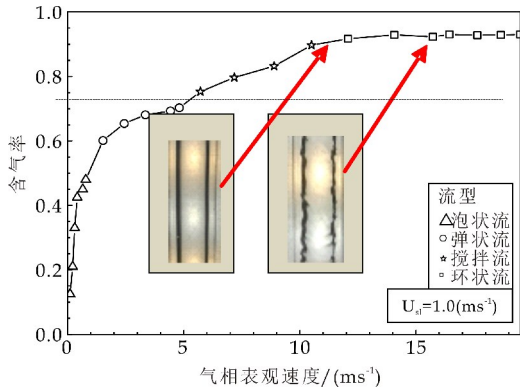
(a) $U_{sl}=0.15\text{ m s}^{-1}$ 时含气率随流型的变化



(b) $U_{sl}=0.40\text{ m s}^{-1}$ 时含气率随流型的变化



(c) $U_{sl}=0.80\text{ m s}^{-1}$ 时含气率随流型的变化



(d) $U_{sl}=1.00\text{ m s}^{-1}$ 时含气率随流型的变化

图 7 含气率随流型的变化

2.2.2 含气率随单相表观速度的变化

图 8 给出了液相表观速度 U_{sl} 分别 0.15 m s^{-1} 、 0.40 m s^{-1} 、 0.80 m s^{-1} 和 1.00 m s^{-1} 情况下,气相表观速度 U_{sg} 从 $0.1\sim 20\text{ m s}^{-1}$ 条件下得到的含气率随单相表观速度的图.从图 8 可以看出,气相表观速度对含气率影响较大.泡状流时,随着气相表观速度的增大含气率急剧增加,含气率通常在 0.5 以下($0<\alpha<0.5$).弹状流和搅拌流时,随着气相表观速度的增大含气率平缓增加,含气率在 0.5 和 0.9 之间($0.5\leq\alpha<0.9$).环状流时,随着气相表观速度的增大含气率基本保持不变,含气率在 0.9 和 0.99 之间($0.9\leq\alpha<0.99$).这是由于泡状流时随着气相表观速度的增加进入连续液相的气泡不断增加并开始融合成大气泡,大气泡融合成大气弹形成弹状流且气弹的长度不断增加.随着气相表观速度再次增加,气弹尾部破裂产生的小气泡进入连续液相弹状流转变成搅拌流,环状流时气相剪切力不断增大,液膜厚度变薄.

从图 8 还可以看出,弹状流和搅拌流情况下,液相表观速度对含气率有显著的影响,随着液相表观速度的增加含气率不断减小.气相表观速度 U_{sg} 为 0.07 m s^{-1} ,液相表观速度 U_{sl} 分别为 0.15 m s^{-1} 、

0.40 m s⁻¹、0.8 m s⁻¹和 1.00 m s⁻¹情况下,此时为泡状流,随着液相表观速度的增加含气率基本保持不变,这是由于液相剪切力不断增大,使得气泡尺寸不断减小. 气相表观速度 U_{sg} 为 1.00 m s⁻¹,液相表观速度 U_{sl} 分别为 0.15 m s⁻¹、0.40 m s⁻¹、0.8 m s⁻¹和 1.00 m s⁻¹情况下,此时为弹状流或搅拌流,含气率随液相表观速度的增加急剧减小. 气相表观速度 U_{sg} 为 12.00 m s⁻¹,液相表观速度 U_{sl} 分别为 0.40 m s⁻¹、0.8 m s⁻¹和 1.00 m s⁻¹情况下,此时为环状流,含气率随液相表观速度的增加变化不大,这是由于环状流液膜厚度不断增大.

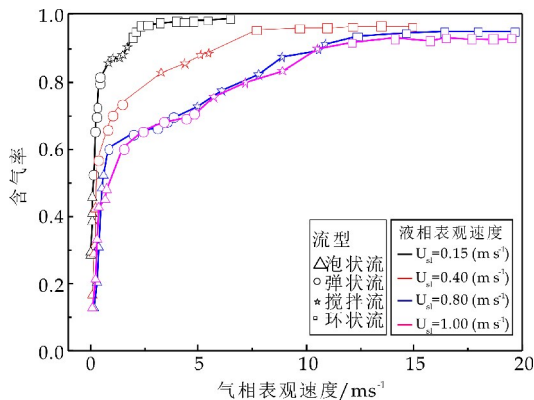


图 8 含气率随单相表观速度的变化

3 含气率实验关联式分析和验证

3.1 含气率实验关联式分析

已知文献中有大量预测含气率的实验关联,这些实验关联式可以分为四类^[16],分别是滑动比关联式、 K_{eH} 关联式、漂移通量关联式和一般实验关联式. 滑动比关联式是这种类型关联式的广义表达,由 Butterworth 在 1975 年提出,该类型关联式是关于湿度(1-X)和干度 X 比的函数. K_{eH} 关联式是一个常数或者是无滑动或平均含气率函数的倍数. 漂移通量表达式是关于分布参数 C_0 和漂移速度的函数. 一般实验关联式是通过将基本物理参数代入其他物理参数推导出的.

3.2 实验数据和含气率实验关联式预测值对比

这些预测含气率的实验关联式是由不同的研究人员在不同管径、不同流型、不同流体组合和不同实验压力下基于有限数据得到的,故含气率关联式对垂直向上圆形小通道内气液两相流含气率预测的准确性未知,因此有必要对其进行验证,本文选取 Nicklin 的漂移通量关联式^[17]进行验证,关联式如下:

$$\alpha = \frac{U_{sg}}{C_0(U_{sg} + U_{sl}) + U_{gu}} \quad (1)$$

$$U_{gu} = 0.35 \sqrt{gD} \quad (2)$$

式(1)、(2)中: α 为含气率; U_{sg} 为气相表观速度, m s⁻¹; U_{sl} 为液相表观速度, m s⁻¹; $C_0 = 1.2$, 为分布参数; $g = 9.8$, 为重力加速度; D 为通道内径, mm.

图 9 为实验值与 Nicklin 的漂移通量模型预测的数据进行对比,从图中可以看出关联式预测值和实验值偏差较大, Nicklin 的漂移通量模型不能准确预测垂直上升圆形小通道内的含气率. 圆形小通道内气液两相流含气率预测是个有待深入研究的课题,作者下一步将对该课题进行深入研究,推导可准确预测小通道气液两相流含气率的新关联式.

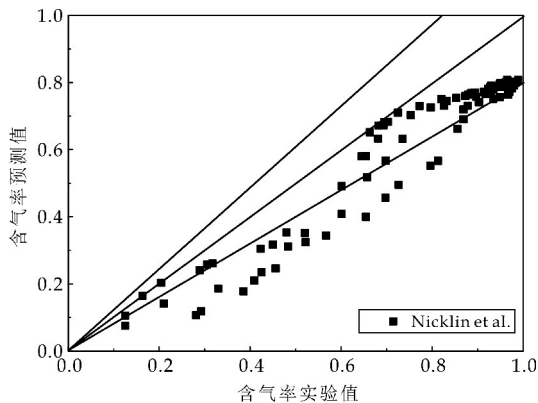


图 9 实验值与漂移通量模型预测值对比

4 结论

本实验采用可视化手段对水力直径为 4.35 mm 垂直向上圆形小通道内流动机理和含气率特性进行研究,表观气速 0.01 ~ 20 m/s,表观液速 0.15 ~ 1 m/s,可得到以下结论:

(1)垂直向上圆形小通道内气液两相流型有:泡状流、弹状流、搅拌流和环状流. 随着气相表观速度的增加,泡状流时,气泡尺寸变小且气泡向横截面方向扩散,弹状流时,气弹长度不断增加,搅拌流时,气弹头尾破碎程度不断加剧,小气泡进入连续液相,环状流时,液膜变得极不平缓.

(2)含气率随流型变化明显,泡状流和弹状流时含气率通常在 0.7 以下 ($0 < \alpha < 0.7$),搅拌流时含气率在 0.7 和 0.9 之间 ($0.7 \leq \alpha < 0.9$),环状流时含气率大于 0.9 ($0.9 \leq \alpha < 1$);随气相表观速度的增大,泡状流、弹状流和搅拌流的含气率急剧增加,而环状流含气率基本保持不变;随液相表观速

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0151-06

SVG 在交流微电网无功补偿中的应用

陈景文, 肖 妍, 党宏社, 李 霞

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为解决交流微电网中大量非线性负载接入导致的功率因数下降、运行效率低的问题,文章通过加入静止无功发生器(SVG)补偿无功功率,利用 abc 轴直接电流控制策略,将 i_p-i_q 法检测到的三相负载无功电流与 SVG 发出的三相电流做差,经 PR 调节后送入滞环比较器,完成电流内环控制;利用直流侧实际电压检测值与参考值的误差,作为反变换的有功输入,完成电压外环控制,实现交流微电网无功功率补偿.为验证该系统控制的有效性,建立仿真模型,实验结果表明,所设计的 SVG 能够将容性负载功率因数补偿至 0.999 3、感性负载补偿至 0.998 4,使交流微电网高效运行,具有一定的应用价值.

关键词:SVG; 交流微电网; i_p-i_q 法; 滞环比较法; 双闭环控制

中图分类号:TM761 **文献标志码:**A

Application of SVG in reactive power compensation of AC microgrid

CHEN Jing-wen, XIAO Yan, DANG Hong-she, LI Xia

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

Abstract:In order to solve the problem of power factor drop and low operating efficiency caused by a large number of non-linear load access in the AC microgrid,the article compensated reactive power by adding a static var generator (SVG),using the abc axis direct current control strategy,the three-phase load reactive current detected by the i_p-i_q method was made to be different from the three-phase current emitted by the SVG,and was sent to the hysteresis comparator after the PR adjustment to complete the current inner loop control;The error of the actual voltage detection value on the DC side and the reference value was used as the active input of the inverse transformation,and the voltage outer loop control was completed to realize the reactive power compensation of the AC microgrid. In order to verify the effectiveness of the system control,a simulation model is established. The experimental results show that the designed SVG can compensate the capacitive load power factor to 0.999 3 and the inductive load compensation to 0.998 4,which makes the AC microgrid operate efficiently and has certain application value.

Key words:SVG; AC microgrid; i_p-i_q ; hysteresis comparison method; double closed-loop control

* 收稿日期:2019-02-16
基金项目:国家自然科学基金项目(51577110);陕西省西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD001),201805023YD1CG7(5))
作者简介:陈景文(1978—),男,内蒙古赤峰人,副教授,研究方向:微电网技术及应用

0 引言

随着新能源的发展,以太阳能和风能为代表的可再生能源得到广泛应用,风能太阳能具有间歇性和不确定性,为合理稳定利用它们,微电网提出恰好可以解决以上问题,由于微电网中负荷大部分为感性负载,导致微电网在工作过程中产生大量的无功交换,降低了系统的电能利用率,而无功补偿在提高微电网的电能质量方面有显著效果^[1-4]. 在无功补偿装置中,静止无功发生器(SVG)是目前研究的热点^[5,6]. 它能够连续调节感性和容性负载,补偿容性和感性的无功,调节速度快,运行范围更宽广,同时能够补偿部分谐波,控制精度高且相对稳定^[7-9]. 文章以 SVG 为对象研究其在微电网中无功补偿的方法和效果.

在 SVG 应用过程中,无功电流的检测准确度对 SVG 的补偿效果有决定性作用,目前检测无功电流的方法很多,文献^[10,11]采用自适应理论进行检测法的改进,提高了系统无功电流的检测精度,文献^[12]采用改进的神经网络理论进行预测,提高了系统无功补偿精度和实时性,但以上方法都较为复杂,而目前多应用瞬时无功理论进行无功电流的检测^[13]. 能够实现在已知任何时候的负载电压和负载电流瞬时值的情况下,计算得出瞬时无功电流和有功电流,它有较好的实时性,并且方法实施简单,主要包括 $p-q$ 法和 i_p-i_q 法. 其中 i_p-i_q 法能够摒弃 $p-q$ 法当三相电路不对称运行时或者电压波形发生失真时,就不能准确地检测出无功电流这一缺陷.

无功电流的控制事实上就是控制生成 PWM 的方法,文献^[14-16]采用解耦控制,能够有效分离有功和无功,但电网运行中会产生谐波且模型较为复杂,文章对于这一问题采用 PR 调节器,对两种功率解耦的同时可以有效抑制部分谐波,减少延时,增加控制精度. 文献^[17,18]基于 dq 轴的直接电流控制需要对 SVG 发出的电流进行坐标变换. 文献^[19]提出一种三电流滞环控制法,具有较好的动、静态特性,补偿效果优,但结构较为复杂.

本文采用基于 abc 轴直接电流控制不需要对于 SVG 发出的电流进行坐标变换,直接与检测到的三相瞬时电流做差送入滞环比较器,完成电流闭环控制,结果表明文章所采用的方法具有一定的有效性.

1 交流微电网 SVG 系统结构

如图 1 所示为 SVG 的系统结构,电流检测通过检测负载电流中的瞬时无功电流分量和 SVG 发出的电流送入控制模块,并通过无功电流控制产生驱动 SVG 的 PWM 工作脉冲,触发 SVG 发出感性或容性电流补偿微电网侧的无功功率. 其中 SVG 主电路采用电压型桥式电路,整个装置逆变的能量由直流侧电容提供,电容在装置不进行逆变补偿时通过续流二极管自动进行充电维持能量.

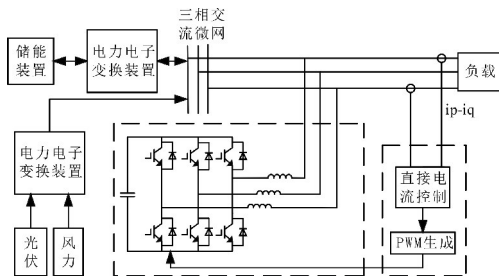


图 1 系统结构图

2 无功电流的检测

2.1 瞬时无功理论

所谓瞬时无功理论其实就是基于坐标变换的方法进行计算的,能够实现在已知任意时刻的负载电压和负载电流瞬时值的情况下,计算的出瞬时无功电流,拥有较好的实时性并且精度高,满足 SVG 动态补偿的特性:

文章以三相三线系统为对象,设三相电路中 a, b, c 三相电压的瞬时值为 e_a, e_b, e_c , 瞬时电流分别为 i_a, i_b, i_c . 首先对于瞬时电流这三个量进行坐标变换,将其变换至 $\alpha\beta$ 平面上,如图 2 所示.

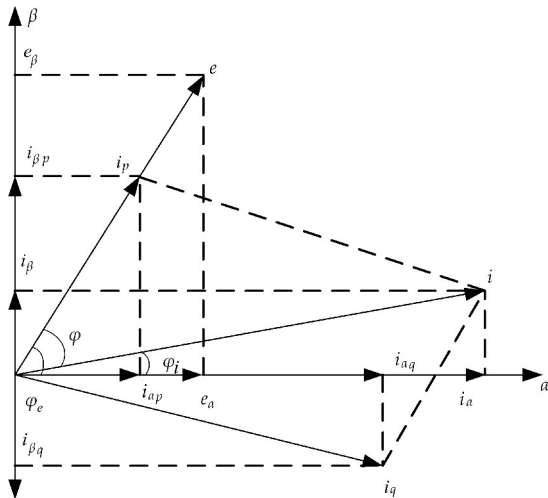


图 2 $\alpha\beta$ 坐标系中的电流电压矢量

设变换后 $\alpha\beta$ 平面上的瞬时电流值为 i_α, i_β , 则可推出公式(1):

$$\begin{bmatrix} i_a \\ i_\beta \end{bmatrix} = C_{32} \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix} \quad (1)$$

在 $\alpha\beta$ 平面上,矢量 i_a, i_β 合成为电流 i ,如公式(2)所示:

$$i = i_a + i_\beta = i \angle \varphi_i \quad (2)$$

公式(3)为矢量 i 在 e 的法线上的投影,即为瞬时无功电流:

$$i_q = i \sin \varphi \quad (3)$$

公式(3)中: $\varphi = \varphi_e - \varphi_i$

2.2 i_p-i_q 法无功电流检测原理

当三相电流不对称时,设 a, b, c 三相负载电流为 i_a, i_b, i_c ,首先将检测到的负载电流进行坐标变换至旋转坐标系中如公式(4)所示:

$$\begin{bmatrix} i_p \\ i_q \end{bmatrix} = CC_{32} \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\text{公式(4)中: } C = \begin{bmatrix} \sin \omega t & -\cos \omega t \\ -\cos \omega t & -\sin \omega t \end{bmatrix}$$

再通过低通滤波器滤波,剩下基波电流分量如公式(5)所示:

$$\begin{bmatrix} \bar{i}_p \\ \bar{i}_q \end{bmatrix} = \sqrt{3} \begin{bmatrix} I_1 \cos(-\varphi_1) \\ I_1 \sin(-\varphi_1) \end{bmatrix} \quad (5)$$

断开有功通道,通过反变换得到的电流分量便是无功电流.按照图 3 所示的方法进行负载侧无功电流的检测,由于只取 $-\cos \omega t, \sin \omega t$ 参与运算并且只进行无功电流的检测和坐标变化,因而检测结果不受电压畸变的影响,检测结果较为准确.

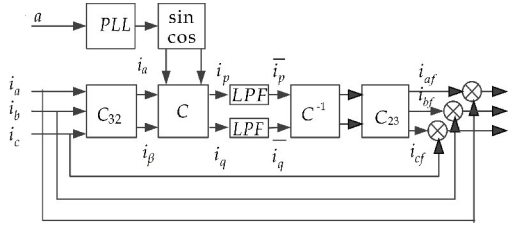


图 3 i_p-i_q 法示意图

3 SVG 系统的控制策略

SVG 系统采用基于 abc 轴的直接电流控制如图 4 所示。 u_{dref} 为直流侧的给定电压作为参考电压,并与 SVG 直流侧实际电压 u_{dc} 做差,经 PI 调节后作为 SVG 的反变换有功电流信号 i_{dref} 输入,完成电压外环控制,此处不需要解耦,PI 控制器结构参数设置相对简单而且能很好的达到效果; i_{qref} 为系统当前所检测到的负载无功分量,将其和有功电

流 i_{dref} 经坐标反变换,得到 i_{ca}, i_{cb}, i_{cc} 即为检测到的三相负载无功电流,和 SVG 交流侧发出的三相交流电流做差通过 PR 调节送入滞环比较器,完成电流内环控制。

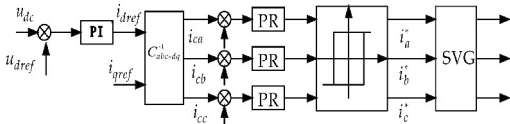


图 4 基于 abc 轴的直接电流控制示意图

3.1 SVG 中 PWM 信号的产生

滞环比较法的原理如图 5 所示。 i_{qref} 为检测到的负载侧无功电流的信号, i_{qSVG} 为 SVG 交流侧实际所输出的无功电流信号,将两者相减后送入滞环比较器中,当电流相减后的信号小于滞环上下限的值,产生触发信号,电力开关器件动作,以使 SVG 动作补偿电网侧所需要的无功功率。

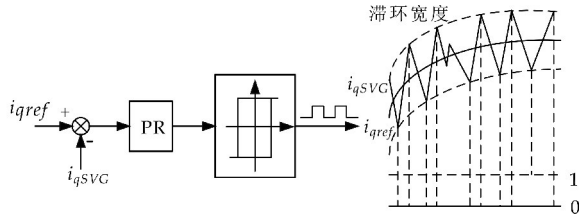


图 5 滞环比较法示意图

3.2 PR 调节器设计

PR 调节器也称为比例谐振控制器,它可以对两种功率进行解耦,还可以优化 PI 调节器。

当使用 PI 调节器时,会对系统产生一定的延时和震荡,而比例谐振调节器,能够使 PI 调节器的静差调节变为无差调节,进一步对交流信号有很好的追踪控制,对 PI 调节器产生的问题进行很好的优化,另一方面在 SVG 多是应用于无功补偿,而在补偿中很多情况下是存在谐波含量的,而 PR 调节器可以很好消除这些谐波。

PR 调节器本质上类似于 PI 调节器,对于电流控制而言,它的推导如公式(6)所示:

$$G_{PR}(s) = \frac{1}{2} (G_{PI}(s + jn\omega) + G_{PI}(s - jn\omega)) \quad (6)$$

式(6)中: n 代表谐波次数, G_{PI} 代表在 dq 坐标下函数形式,用比例环节与谐振环节参数表示,即为公式(7):

$$G_{PI}(s) = k_P + \frac{k_I}{s} \quad (7)$$

把公式(6)代入公式(7)得到普通 PR 传递函数,得到:

$$G_{PR}(s) = k_P + \frac{k_I s}{s^2 + \omega_n^2} \quad (8)$$

公式(8)中: ω_n 为第 n 次谐波频率, $\omega_n = \omega_0, \omega_0 = 2\pi f_0, f_0$ 为基波频率.

理想条件下, ω_0 处有最大增益, 其简化原理图如图 6 所示.

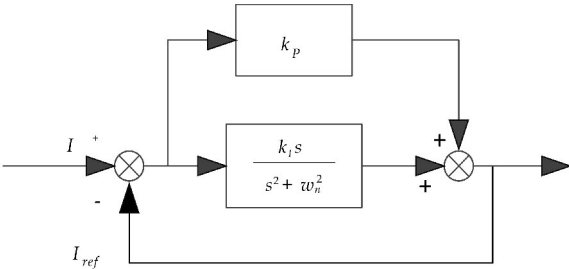


图 6 PR 调节器原理图

本次设计主要针对 5、7、11、13、17、19、23、25 次谐波进行调制, 对于后续生成的 PWM 起到了优化作用. 则 PR 调节器函数用公式(9)表示:

$$G_{PR}(s) = k_p + \frac{k_i}{s} + \frac{k_1 s}{s^2 + (6\pi f_0)^2} + \cdots + \frac{k_1 s}{s^2 + (50\pi f_0)^2}$$

(9)

4 仿真与分析

4.1 SVG 仿真模型的构建

为验证所提无功电流的检测和控制方法的准确性以及补偿效果的理想性, 基于 MATLAB 建立了仿真模型. 其中各项参数设置如表 1 所示.

表 1 仿真模型具体参数

参数名称	C
三相电源线电压/V	380
电网频率/Hz	50
直流侧电容/F	0.005
交流侧电感/H	0.001 5
感性负载/H	50 hms+0.01
容性负载/F	30 hms+0.000 5
直流侧参考电压/V	800
PI 控制器 k_p, k_i	0.2、2.8
滞环上下限	± 0.5
初始相位/(°)	0

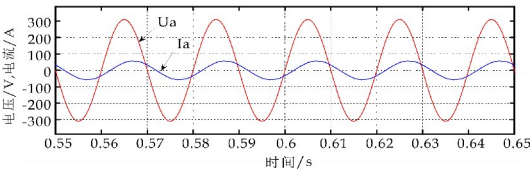
4.2 仿真结果分析

SVG 无功补偿的效果主要是对网侧电流与电压的相位差和网侧的功率因数两个指标进行判断, 本次仿真时间为 1 s, 0.5 s 前为纯阻性负载, 0.5 s 后为阻感性或阻容性负载运行.

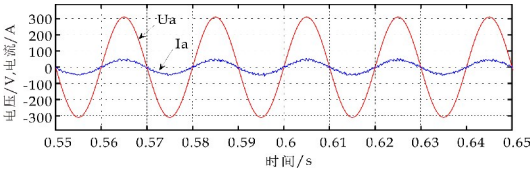
4.2.1 感性负载

感性负载在不加 SVG 和加入 SVG 的条件下进行对比, 通过图 7 和图 8 可知, 在不加入 SVG 的情况下, 纯阻性负载运行时, 电流和电压相位差为 0, 网侧功率因数为 1, 不存在无功功率, 当 0.5 s 时

变为阻容性负载在不加入 SVG 的情况下, 电流与电压相位差不为 0, 网侧功率因数不为 1, 当加入 SVG 时, 电流与电压的相位差无限接近为 0, 网侧功率因数最终达到 0.999 以上, SVG 有效补偿了网侧的无功功率.

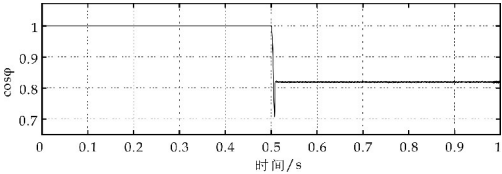


(a) 未投入 SVG

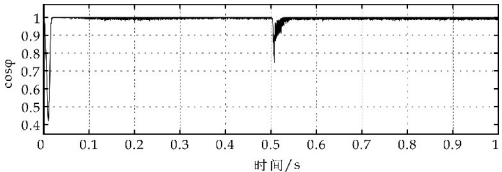


(b) 投入 SVG

图 7 感性负载的网侧 a 相电压与电流



(a) 未投入 SVG

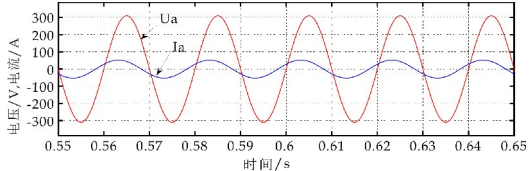


(b) 投入 SVG

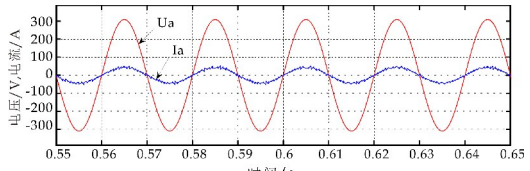
图 8 感性负载的网侧功率因数

4.2.2 容性负载

容性负载和感性负载仿真方式相同, 如图 9 和图 10 所示, 容性负载在不加入 SVG 时, 网侧的电流是超前电压的, 当经过 SVG 补偿后, 网侧的电压和电流基本同相, 网侧的功率因数最终也能够达到 0.998 以上.



(a) 未投入 SVG



(b) 投入 SVG

图 9 容性负载的网侧 a 相电压与电流

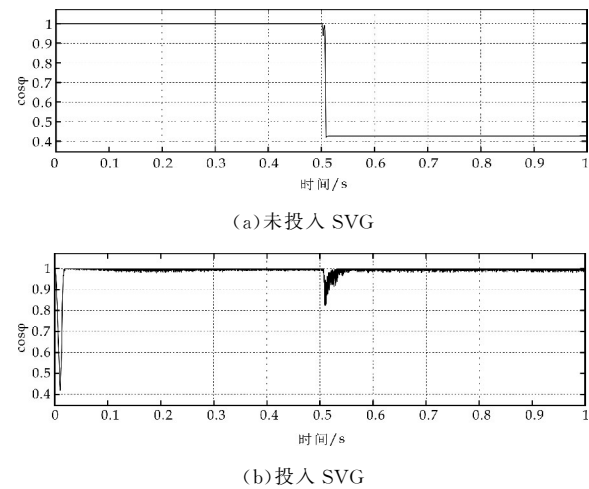


图 10 容性负载的网侧功率因数

4.2.3 谐波分析

微电网在运行中肯定会存在谐波含量,当考虑谐波存在时,SVG 不仅需要进行无功补偿,还需要进行谐波抑制,而 PR 调节器就有一定的抑制作用,如图 11 所示,投入 SVG 后不仅补偿了无功功率,还抑制了部分谐波,如图 12 所示,THD 从原有的 10.35%降低到了 4.43%。

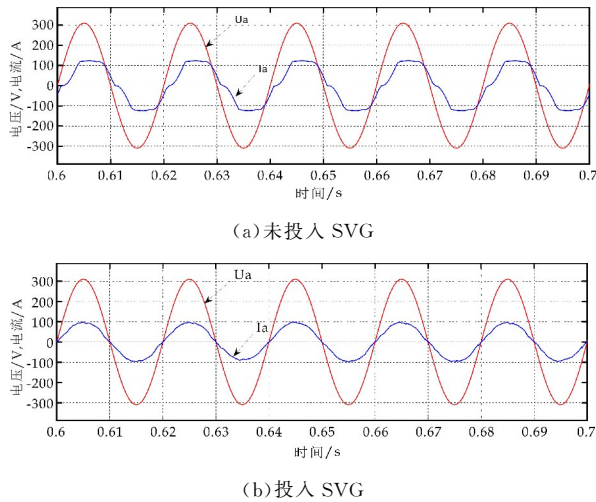


图 11 网侧 a 相电压与电流

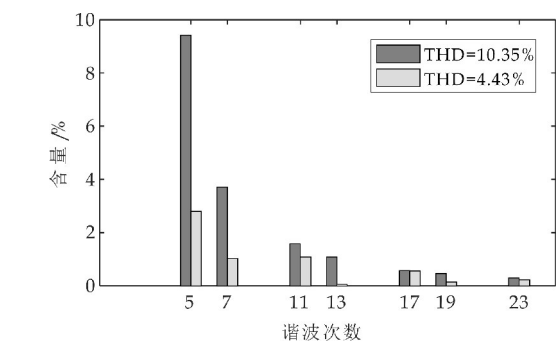


图 12 各次谐波含量

5 结论

文章针对交流微电网中大量非线性负载接入导致的电能质量降低的问题,设计了基于 PR 调节的双闭环 SVG 装置,实现交流微电网的无功功率补偿.建立 abc 轴直接电流控制仿真模型,整定 PR 调节器参数,减少延时,优化了动态性能.为验证该系统的有效性,文章针对交流微电网中存在的感性、容性负载以及含有谐波的情况进行无功补偿,实验结果表明该 SVG 系统,在无功补偿的同时能够较好的抑制谐波,实现了交流微电网的高效运行,具有一定可行性。

参考文献

[1] 熊桥坡,罗 安,马伏军,等.考虑负序补偿的角型链式 SVG 指令电流提取方法[J].中国电机工程学报,2013,33(27):12-19,4.

[2] 于雁南,杨荣峰,武 健,等.基于反馈线性化控制的级联 H 桥 SVG 的控制[J].电力自动化设备,2017,37(3):139-145.

[3] 于雁南,杨荣峰,徐殿国,等.级联 H 桥 SVG 的无差拍控制[J].高电压技术,2017,43(1):50-58.

[4] Lu Jiazheng, Wu Chuanping, Tan Yajun, et al. Research of large-capacity low-cost DC deicer with reactive power compensation[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2018,33(6):3 036-3 044.

[5] 徐惠勇.无功功率补偿中 SVG 技术的研究现状与发展[J].应用能源技术,2012(4):31-33.

[6] 罗 锐,何英杰,刘云峰.星接串联 H 桥多电平静止无功发生器不平衡补偿分析[J].中国电机工程学报,2018,38(3):861-869.

[7] 刘重阳.基于比例重复控制的 SVG 无功补偿系统研究[J].自动化与仪器仪表,2017(10):49-51.

[8] 马春明,解 大,余志文,等.SVG 的电压控制策略[J].电力自动化设备,2013,33(3):96-99,107.

[9] Zhang Chao, Zhang Aimin, Cui Ying, et al. An advanced control and extensible configuration for static var generator[J]. Mathematical Problems in Engineering, 2016, 2016:1-9.

[10] 朱彩虹,黄珊珊,高建森,等.SVG 自适应无功检测方法及其控制系统的研究[J].电工技术学报,2013,28(S2):309-314.

[11] 乔 和,关紫薇,颜廷武,等.SVG 的自适应控制方法研究[J].高压电器,2017,53(1):169-174.

[12] 王育飞,孙 路,刘 浩,等.基于神经网络预测的电弧炉供电系统动态无功混合补偿方法[J].电力电容器与无功补偿,2017,38(5):66-71.

[13] Wei Xueliang, Zhu guorong, Lu Jianghua, et al. Improved reactive current detection method of SVG[J]. Energies, 2017,10(9):1-11.

[14] Farivar G, Hredzak B, Agelidis V G. Decoupled control system for cascaded H-bridge multilevel converter based statcom[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2016, 63(1): 322-331.

[15] 杨 顺, 隋可贵. 基于静止无功发生器的 VFOC 算法仿真研究[J]. 计算机仿真, 2014, 31(5): 134-138.

[16] 刘海舰, 曾庆军, 赵冰冰, 等. 基于滑模控制的 SVG 无功补偿控制策略研究[J]. 电力电容器与无功补偿, 2017, 38(1): 55-60.

[17] 李玲玲, 谢实平, 杨 超, 等. 静止无功发生器的直接电流控制方法的研究[J]. 电气应用, 2014, 33(11): 74-77.

[18] 李 毅, 何英杰, 段文岩, 等. 一种三电平静止无功发生器滞环 SVPWM 电流控制方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(22): 6 700-6 707, 6 783.

[19] 鄢志平, 何英杰, 李 毅, 等. 三电平四桥臂 SVG 三电流滞环控制方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(20): 5 575-5 583, 5 734.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 150 页)

度的增大, 泡状流和环状流含气率基本保持不变, 弹状流和搅拌流含气率减小.

(3) 将本实验数据和 Nicklin 的漂移通量关联式预测值进行对比, 发现该关联式不能准确预测垂直上升圆形小通道内气液两相流含气率. 圆形小通道内气液两相流含气率预测是个有待深入研究的课题, 作者下一步将对该课题进行深入研究, 推导可准确预测小通道气液两相流含气率的新关联式.

参考文献

[1] 林宗虎. 气液两相流和沸腾传热[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2003.

[2] 陈学俊, 陈立勋, 周芳德. 气液两相流与传热基础[M]. 北京: 科技出版社, 1995.

[3] Swanand M Bhagwat, Afshin J. Similarities and differences in the flow patterns and void fraction in vertical upward and downward two phase flow[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2012, 39: 213-227.

[4] Yu Zhao, Qincheng Bi, Richa Hu. Recognition and measurement in the flow pattern and void fraction of gas-liquid two-phase flow in vertical upward pipes using the gamma densitometer[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 60(1): 398-410.

[5] 焦安军, 厉彦中, 陈 曦, 等. 新型紧凑型低温换热器的研究与进展[J]. 低温与超导, 2001, 29(1): 8-13.

[6] 丁国良, 黄东平, 张春路, 等. 跨临界循环二氧化碳汽车空调研究进展[J]. 制冷学报, 2002(2): 7-13.

[7] Mehenndale S S, Jacobi A M, Ahah R K. Fluid flow and heat transfer at micro and meso-scales with application to heat exchanger design[J]. Appl Mech Rev, 2000, 53(7): 175-193.

[8] P V Godbole, C C Tang, A J Ghajar. Comparison of void fraction correlations for different flow patterns in upward

vertical two phase flow[J]. Heat Transfer Engineering 2011, 32(10): 843-860.

[9] Andrea Cioncolini, John R Thome. Void fraction prediction in annular two-phase flow[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2012, 43: 72-84.

[10] Triplett K A, Ghiaa Sjaan S M, Abdel Khalik S I, et al. Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I: Two-phase flow patterns[J]. International Journal of Multiphase Flow, 1999, 25(3): 377-394.

[11] Barnea D, Luninski Y, Taitel Y. Flow pattern in horizontal and vertical two phase flow in small diameter pipes [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1983, 61(3): 617-620.

[12] Wambsganss M, Jendrzeczyk J A, France D M. Two-phase flow patterns and transitions in small horizontal, rectangular channels[J]. International Journal of Multiphase Flow, 1991, 17(3): 327-342.

[13] 杨朝初, 毕勤成, 杨 冬, 等. 非圆小通道内水-空气垂直上升流动流型研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(5): 787-790.

[14] Li K N, Wu X B, Yin Y L. Experimental study of gas-liquid two-phase flow even distribution in parallel flow evaporator[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnesm, 2010, 23(6): 1 111-1 114.

[15] 赵 于, 毕勤成, 吕海财, 等. 应用伽马射线对垂直上升管内环状流液膜及扰动波特性研究[J]. 热能动力工程, 2014, 29(1): 53-57.

[16] P K Vijayan, A P Patil, D S Pilkhawal, et al. An assessment of pressure drop and void fraction correlations with data from two-phase natural circulation loops[J]. Heat and Mass Transfer, 2000, 36(6): 541-548.

[17] D J Nicklin, J O Wilkes, J F Davidson. Two-phase flow in vertical tubes [J]. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1962, 40: 61-68.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0157-06

基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态 辨识方法研究

周 强, 田杏芝, 高乐乐

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:睡眠状态辨识是实现睡眠过程控制、改善睡眠质量的基础,具有十分重要的临床意义.为了解决已有睡眠状态辨识方法特征提取过程复杂、准确率偏低等问题,提出了一种基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态辨识方法.首先,对 EEG 信号进行短时功率谱时-频分析以构造不同睡眠状态的二维谱图;然后,构建适用于人体睡眠状态辨识的 CNN 模型,由 CNN 自动提取各睡眠状态更抽象的特征,从而辨识出不同睡眠状态.实验结果表明,该方法在简化计算过程的同时可以有效的识别人体睡眠状态,准确率达到 92.04%.

关键词:睡眠状态辨识; 脑电信号; 卷积神经网络; 短时功率谱

中图分类号:R318 **文献标志码:** A

Study on sleep state classification based on STPS and CNN

ZHOU Qiang, TIAN Xing-zhi, GAO Le-le

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

Abstract: Sleep state classification is the basis of sleep process control and sleep quality improvement, which is of great clinical significance. In order to solve the problems of complex feature extraction process and low accuracy of existing sleep state classification methods, we propose a novel method for sleep state classification based on STPS and CNN. Firstly, time-frequency analysis of EEG signals is performed to construct two-dimensional spectra of different sleep states. Then, a CNN model suitable for human sleep state classification is constructed, which can automatically extract more abstract features of each sleep state and classify different sleep states. Experimental results show that this method can effectively classify human sleep state while simplifying the calculation process, and the accuracy rate is 92.04%.

Key words: sleep state classification; EEG signals; CNN; STPS

* 收稿日期:2019-05-19

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2016GY-005); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1105); 陕西省咸阳市科技计划项目(2017K02-06)

作者简介:周 强(1969—),男,重庆人,教授,博士,研究方向:非平稳随机信号分析、图像处理技术

0 引言

随着生活节奏的加快和竞争压力的增大,失眠案例逐年增多,严重影响人们的身心健康^[1]. 传统的失眠治疗方法多是将人从清醒状态诱导至睡眠状态,并未考虑到睡眠是一个复杂的生理过程,遵循一定的睡眠规律,因此治疗效果欠佳. 医学研究发现,在准确辨识人体睡眠状态的基础上,有针对性的对人体睡眠状态进行诱导和控制,可以有效地改善人体睡眠质量.

早期的睡眠状态辨识主要由人工完成,该方法效率低下且辨识准确率极易受个人经验影响^[2]. 因此,寻求高效、客观且准确可靠的睡眠状态辨识方法成为睡眠医学领域的一个研究热点^[3]. 随着模式识别技术的快速发展,研究者们提出将其与睡眠状态辨识相结合的方法,如基于 Hilbert-Huang 变换与最近邻分类的方法^[4]、基于多尺度熵与线性判别分析的方法^[5]等. 这类方法可有效提高睡眠辨识效率,但辨识准确率很大程度上依赖于人工提取的睡眠脑电特征. 特征提取部分计算过程往往比较复杂,且所选特征量没有明确的衡量标准,存在一定的偶然性,辨识效果仍然不是很理想.

针对以上问题,本文提出了一种基于短时功率谱(Short-Time Power Spectrum, STPS)和卷积神经网络(Convolutional Neural Network, CNN)的人体睡眠状态辨识方法,先构造不同睡眠状态的时-频谱图,再将其输入至所构建的适用于睡眠状态辨识的 CNN 模型中,由 CNN 自动提取睡眠脑电特征,从而完成人体睡眠状态辨识.

1 人体睡眠结构与脑电信号

人体睡眠过程极其复杂,包含若干个相对稳定的状态,这些状态并非完全独立存在,而是逐渐变化、相互重叠交替的^[6]. 为了方便进行睡眠研究,Rechtschaffen 和 Kales 根据睡眠过程中人的各项生理表现将其人为划分为清醒期(Wake, W)、快速眼动睡眠期(Rapid Eye Movement, REM)和非快速眼动睡眠期(Non-rapid Eye Movement, NREM),其中 NREM 期又可进一步划分为 S1~S4 四个时期^[7]. 在睡眠过程中 NREM 期和 REM 期会交替出现,交替一次则称为一个睡眠周期. 对于正常人来说,整夜的睡眠会经历 4~6 个睡眠周期,每个睡眠周期历时约 90~100 分钟,且下一个睡眠周期并非上一个睡眠周期的简单重复. 一般来说,较为靠后的睡眠周期中,REM 期睡眠时间逐渐

增加, NREM 期睡眠时间逐渐减少. 具体过程如图 1 所示.

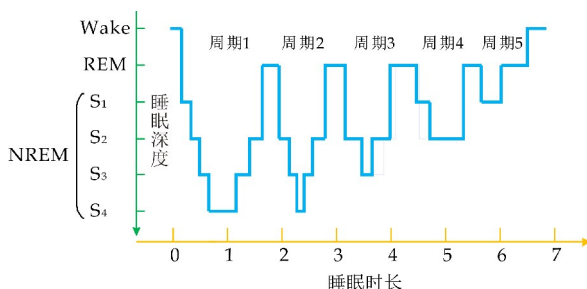


图 1 正常人体睡眠过程示意图

脑电信号(Electroencephalogram, EEG)是脑神经细胞群的电生理活动在大脑皮层表面的总体表现^[8]. 现代医学研究表明,当人从清醒状态进入至睡眠状态时,身体各个部位将处于完全放松的状态,大脑活动也会发生明显的变化,具体表现为 EEG 信号的波形、波幅、频率及相位等发生变化. 因此,可以通过研究不同睡眠状态下 EEG 信号的变化情况,深入探究睡眠规律,进而有效的诱导、控制睡眠过程,最终达到改善睡眠质量的目的^[9].

2 基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态辨识

2.1 基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态辨识策略

传统的睡眠状态辨识都是对所获取的 EEG 信号进行预处理后,采用时-频分析或非线性动力学等方法,在此基础上,根据大量的先验知识人工提取各睡眠状态的特征,再将其输入至人工神经网络或支持向量机中,辨识出不同的睡眠状态. 整个过程中睡眠 EEG 信号的特征提取部分是实现准确辨识的关键.

与传统的机器学习不同, CNN 是一种善于处理二维图片数据的深度学习网络模型,无需任何先验知识,网络可利用多级层级结构,通过端到端的训练方式自行学习出图像中更加复杂、抽象的特征,使得不同类别的图像更加可分,从而提高辨识准确率^[10]. 且网络采用局部感知、权值共享及下采样等学习策略,可有效地降低模型结构复杂度,并减少训练参数数量,较好地避免了过拟合现象的发生,显著地提高了运算速度^[11]. 因此,本文提出一种基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态辨识策略,采用 STPS 对预处理后的 EEG 信号进行时-频处理使之图形化,然后构建适用于人体睡眠状态辨识的 CNN 模型以便自适应的提取各睡眠状态的特征,从而实现端到端的睡眠状态辨识. 该策略具体过程如图 2 所示.

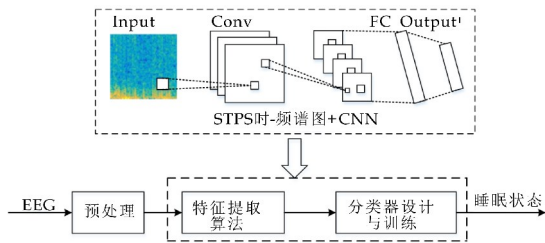


图 2 基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态辨识策略

2.2 EEG 信号的获取与预处理

本文实验数据选自 MIT-BIH 中的 The Sleep-EDF database. 所记录的数据为整夜的睡眠脑电数据,包括 Fpz-Cz 和 Pz-Oz 两路导联,采样频率为 100 Hz,每帧为 30 s,且已由经验丰富的睡眠医师给出一个参考睡眠状态. 前期研究中已对两路数据进行了相关仿真实验,证实了 Hsu 等应选用导联 Fpz-Cz 结论的真实性^[12],故文中后续研究均基于导联 Fpz-Cz 展开.

由于 EEG 信号幅值非常微弱,极易受其他生理信号和采集装置所带来的干扰,且个体差异较为明显,故在分析前需要对其进行必要的几步预处理^[13]. 本文选用 db4 小波基函数对 EEG 信号进行 7 层分解,而后采用去均值、归一化的操作消除样本间差异.

2.3 基于 STPS 的 EEG 信号二维图形化处理

对于 EEG 这种非线性、非平稳的时变信号,单纯的时域或频域分析方法已不足以刻画其时间-频率-能量特性,即该 EEG 信号在某一时间段及某一频段的能量分布情况^[14],因此必须兼顾时域和频域分析进行研究.

STPS 是处理非平稳信号最有效的一种方法. 它是短时傅里叶变换与功率谱分析两种技术的结合,先对非平稳信号进行分段加窗处理使之平稳化,再计算每段的谱估计并进行总平均^[15]. 本文的算法分析过程如下:

(1) 将长度为 N 的 EEG 信号按 30 s 时间段 (即 3 000 个数据点) 分为 K 段,所得分段信号记为 $x_i(n) (i=1, \dots, K)$,其长度记为 L .

(2) 选择合适的窗函数 $\omega(n)$,并计算每段信号的功率谱

$$P_i(n, \omega) = \left| \sum_{n=0}^{L-1} x_i(n) \omega(n-m) e^{-j\omega n} \right|^2 \quad i=1, \dots, K \quad (1)$$

为避免发生能量泄漏现象,此处选取 Hamming 窗,其函数为

$$\omega(n) = 0.54 - 0.46 \cos\left(2\pi \frac{n}{M}\right) \quad 0 \leq n \leq M-1 \quad (2)$$

式(2)中: M 为窗函数的长度, $M=128$.

(3) 计算 K 段信号功率谱的平均值,即得短时功率谱

$$\hat{p}(n, \omega) = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K P_i(n, \omega) \quad (3)$$

通过以上计算便可将一维的 EEG 信号转化为易于 CNN 处理的二维 STPS 图形.

2.4 人体睡眠状态辨识 CNN 的搭建

CNN 模型的基本结构包括输入层、卷积层、池化层、激励层、全连接层五大部分. 卷积层是 CNN 的核心部分,主要利用多个卷积核与输入图像进行卷积,提取出图像中更深层次的特征;池化层一般放在卷积层之后,主要对卷积后的特征图进行降维处理,避免因特征图维数较高造成巨大的计算量以及过拟合现象的发生;全连接层则是将特征空间线性映射至样本标记空间,充当分类器的作用.

若要获取识别率较高的 CNN 模型,网络层数和层内参数的确定便是一个亟待解决的问题. 但对于该问题,目前尚无明确的方法,往往需结合具体问题以及样本数据的特点进行分析^[16]. 一般地,卷积层参数的确定遵循"长而深"的原则,即卷积核大小应逐渐变小,输出通道数应逐渐增多. 卷积核大小常以 3×3 和 5×5 为主,卷积核数目结合 GPU 硬件的配置,以 16 的倍数倍增^[17]. 本文是在 AlexNet 模型的基础上,根据验证集数据的辨识效果不断调整层级结构和网络参数,并结合其在测试集上的分类性能好坏,从中寻求一个适用于人体睡眠状态辨识的最优 CNN 模型. 考虑到文中的 EEG 时-频谱数据集相较于 ImageNet 数据集,结构简单且数据量偏少,因此需简化 AlexNet 模型以避免发生严重的过拟合现象. 经过多次实验分析,本文最终选定了一个包含 3 个卷积层、3 个池化层和 2 个全连接层的 CNN 模型,其结构如图 3 所示.

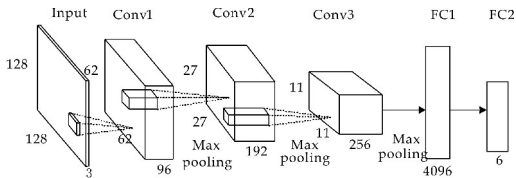


图 3 实验所搭建的 CNN 模型结构图

网络以 $128 \times 128 \times 3$ 的时-频谱图作为输入数据,其卷积层采用 ReLU 作为激活函数,卷积核采用方差为 0.01 的高斯分布初始化方式,池化层均

采用最大池化的方式. 经卷积、池化等操作提取出各睡眠状态深层次的特征后,输入至第一个全连接层进行降维处理并将有用的信息保留下来,最后由

第二个全连接层输出当前样本所属类别,该层输出节点设置为 6,对应 6 个睡眠状态. 表 1 所示为该网络具体层内参数设置.

表 1 CNN 模型参数

Layer	Layer Type	# Units	Unit Type	Size	Stride	Output Size
Input						(3,128,128)
Conv1	convolutional	96	ReLU	(5,5)	(2,2)	(96,62,62)
Pool1	max-pooling			(3,3)	(2,2)	(96,31,31)
Conv2	convolutional	192	ReLU	(5,5)	(1,1)	(192,27,27)
Pool2	max-pooling			(3,3)	(2,2)	(192,13,13)
Conv3	convolutional	256	ReLU	(3,3)	(1,1)	(256,11,11)
Pool3	max-pooling			(3,3)	(2,2)	(256,5,5)
FC1	fully-connected	4096	ReLU			4096
FC2	fully-connected	6				6

3 人体睡眠状态辨识实验及实验结果分析

3.1 实验条件

本文选取数据库中无睡眠障碍的 10 位受试者为研究对象,并按每 30 s 为一个样本对其进行处理,最终可得共 24 012 个样本数据. 利用 Matlab 软件实现 EEG 信号的预处理和二维图形化处理,并借助 Caffe 深度学习框架完成 CNN 的搭建、训练和测试工作. 实验基于 Microsoft Windows 10 操作系统, Intel(R) Core(TM) i5-6500 CPU @ 3.2 GHz 处理器, 12 GB 运行内存, 在 GPU 模式下运行, 所用 GPU 为 NVIDIA GeForce GTX 1050Ti.

3.2 实验过程

3.2.1 EEG 信号去噪

实验中选用小波阈值法对 EEG 信号进行频带范围为 0.5~30 Hz 的去噪处理. 图 4 所示为某 30 s EEG 信号去噪前后效果图. 可以看出,小波阈值法有效的去除了原始 EEG 信号中的噪声信号,所得信号可以满足后续实验要求.

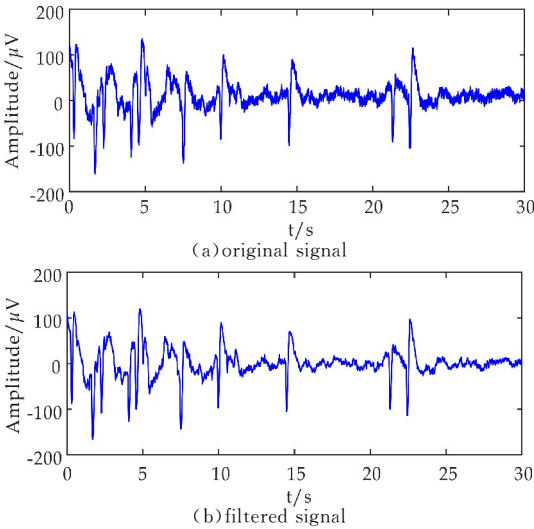


图 4 某 30 s EEG 信号去噪前后效果图

3.2.2 STPS 时-频谱图

经多次实验分析可知,当采用 128 点的 Ham-

ming 窗口对样本进行 120 点重叠采样时,6 个睡眠状态的 STPS 时-频谱图差异最为明显. 同时,为了提高网络的训练速度,并保证时频谱图中的有用信息不被淹没,对所得时-频谱图也进行了适当的压缩,设定压缩后的时-频谱图大小为 128 × 128. 图 5 所示为不同睡眠状态的 STPS 时-频谱图.

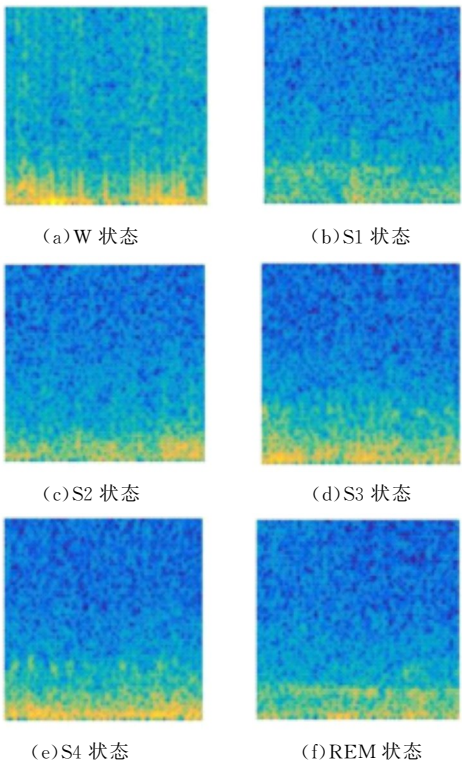


图 5 不同睡眠状态的 STPS 时-频谱图

3.2.3 CNN 训练与测试

使用 CNN 进行睡眠状态辨识主要分为训练和测试两个步骤: ①使用训练数据训练 CNN 模型,根据训练过程中 CNN 模型对验证数据的识别效果,判断所训练 CNN 模型是否满足要求,否则继续训练;②使用训练好的 CNN 模型对测试数据进行识别以检验网络的泛化效果,并计算网络的识别准确率. 由 3.1 小节可知,睡眠样本总数为 24 012 个,具体分布情况如表 2 所示. 实验中将每个睡眠状态的样本数据按 8 : 1 : 1 的比例分为训

练集、验证集和测试集,且实验过程中保证三者之间没有重叠部分.

表 2 不同睡眠状态的样本分布情况

睡眠状态	样本数量
W	8 576
S1	1 589
S2	7 854
S3	1 510
S4	1 287
REM	3 196

网络结构和输入样本确定后,就需要对训练参数,如基础学习率(base_lr)、权重衰减系数(weight decay)及最大迭代次数等进行调整以提高 CNN 对睡眠状态的辨识准确率. 本文将 base_lr 设定为 0.001,迭代至 2 500 次时调整为 0.000 1,weight decay 选为 0.000 5,最大迭代次数根据训练过程中训练集和验证集的 loss 曲线变化情况决定,此处设置为 5 000 次.图 6(a)所示为 CNN 训练过程的 loss 曲线图,可以看出,迭代至 5 000 次时训练集的 loss 值接近 0.2,且与验证集的 loss 值相差很小,网络取得了较好的收敛效果.此时网络对于验证集数据的分类准确率也高达 93.6%,变化曲线如图 6(b)所示.

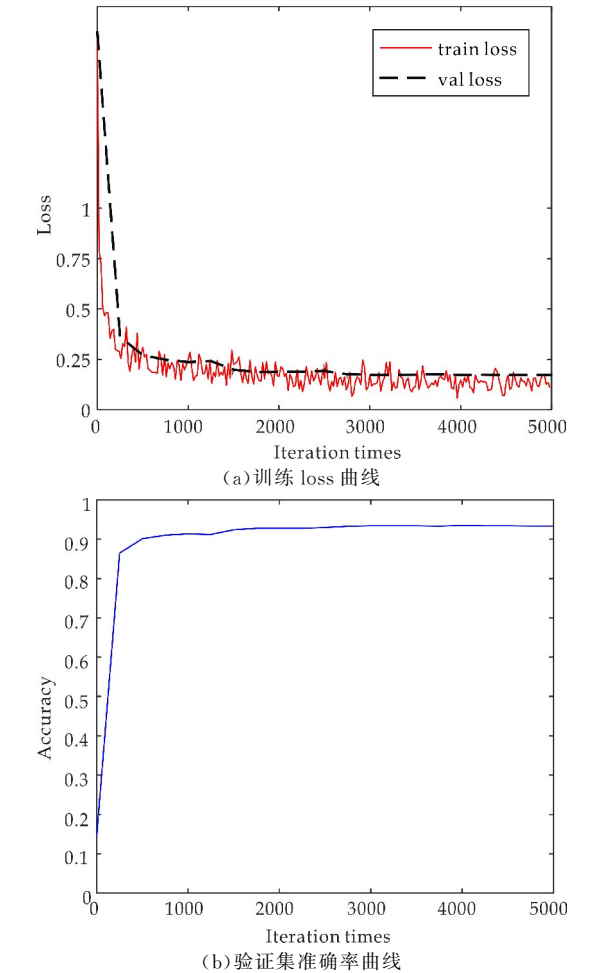


图 6 CNN 训练结果图

为了直观分析 CNN 隐层特征,还分别可视化

了 Conv1、Conv2 和 Conv3 的输出特征图,如图 7 所示.Conv1 特征图与输入图片较为相似,可看作只是简单的对输入图像进行了不同程度的平滑处理;而 Conv2 和 Conv3 已难以看出输入图片的特征,但可以发现有的特征图对 STPS 时-频谱图低频部分颜色、边缘信息最为敏感.可以推断,颜色、边缘信息是 CNN 网络进行睡眠状态判别最显著的特征.

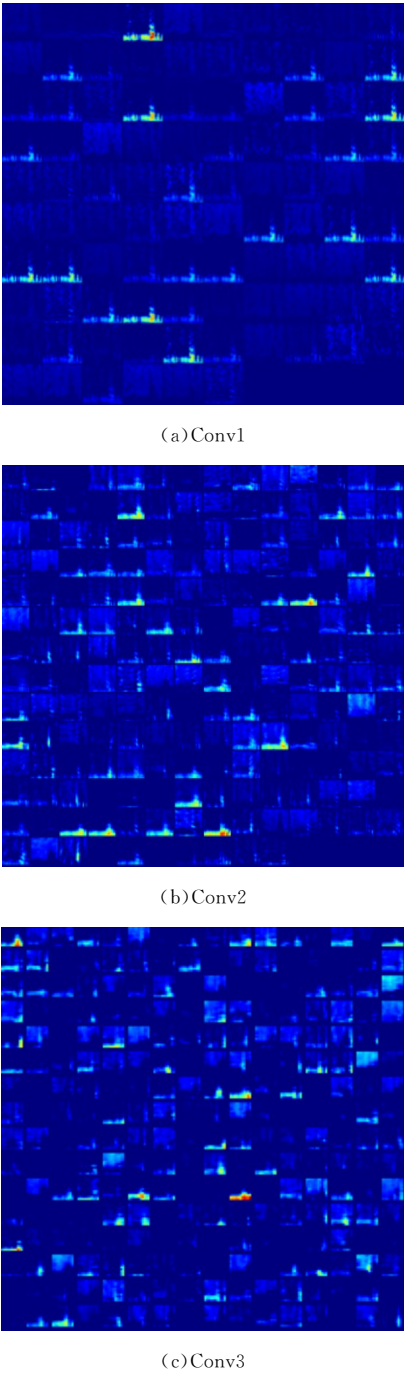


图 7 CNN 卷积层输出特征图

最后利用测试集数据检验该 CNN 模型的泛化能力. 辨识结果以混淆矩阵的方式输出,并引入查准率(Precision, P)、查全率(Recall, R)及 F1-

Score 三个性能评估指标,三者的定义如下所示.查准率反映了该模型对于不同睡眠状态的区分效果,而查全率则反映了该模型对于特定睡眠状态的特征学习能力.F1-Score 综合考虑了查准率和查全率指标,用于综合反映整体的指标,其值越大,表示该模型的分类性能越好^[18].

查准率: $P = \frac{\text{模型正确识别的个数}}{\text{模型分类数}} \times 100\%$ (4)

查全率: $R = \frac{\text{模型正确识别的个数}}{\text{测试集中存在的个体总数}} \times 100\%$ (5)

表 3 CNN 模型辨识结果混淆矩阵

		预测类别						P/%	R/%	F1/%
		W	S1	S2	S3	S4	REM			
真实类别	W	854	3	0	0	1	1	97.05	99.42	98.22
	S1	15	95	11	0	0	39	73.64	59.38	65.75
	S2	0	19	730	3	0	31	95.93	93.23	94.56
	S3	2	1	15	122	10	0	87.14	81.33	84.13
	S4	0	0	0	15	113	0	91.13	88.29	89.69
	REM	9	11	5	0	0	296	80.65	92.21	86.04
准确率/%:92.04 (2210//2401)										

3.3 实验结果分析

由实验结果可知,本文所提的睡眠状态辨识方法具有良好的泛化能力,准确率达到 92.04%.为了进一步验证本文方法的有效性,文中还进行了对比实验.在保证数据集相同的情况下,人工提取睡眠脑电的特征波能量比、样本熵和功率谱熵等多个特征,并利用支持向量机完成睡眠状态辨识,两种方法所得结果如表 4 所示.

表 4 辨识结果对比

辨识方法	支持向量机	本文方法
准确率/%	87.36	92.04

可以看出,本文方法有效的避免了人为构造特征所带来的误差,特征提取这一关键任务交由 CNN 完成,通过端到端的训练方式使其自行提取睡眠脑电中更深层的特征,从而大幅度提升辨识准确率.

4 结论

本文以准确辨识人体睡眠状态为研究目的,针对传统机器学习人工提取特征算法过程复杂、辨识准确率偏低的问题,提出了一种基于 STPS 和 CNN 的人体睡眠状态辨识方法.采用 STPS 处理 EEG 信号以生成不同睡眠状态的时-频谱图,CNN 自动提取各睡眠状态的特征,进而实现睡眠状态辨识.实验结果表明,该方法具有较高的辨识准确率,且实现方便、简单,为后期的睡眠过程控制研究奠

F1-Score: $F1 = \frac{2 \times P \times R}{P + R}$ (6)

实验结果如表 3 所示.从表 3 中数据可以看出,该模型可以很好的识别 W、S2、S3、S4 和 REM 五个睡眠状态,而对于 S1 状态的辨识效果较差.S1 多被误判为 REM,究其原因是这两个睡眠状态的信号特征相似度极高,都为低电压、混合频率的波,且 S1 是清醒至睡眠的过渡状态,持续时间短,在整夜的睡眠结构中占比也很小,因此这种“误分类”结果可以说具有一定的合理性.

定了坚实的基础.

参考文献

[1] 万梦诗,刘颖睿,忻泓,等.浅谈睡眠与健康的关系[J].医学信息,2014,27(5):418-418.

[2] Caffarel J, Gibson G J, Harrison J P, et al. Comparison of manual sleep staging with automated neural network-based analysis in clinical practice[J]. Medical & Biological Engineering & Computing, 2006, 44(1-2): 105-110.

[3] Hamida T B, Ahmed B. Computer based sleep staging: Challenges for the future[C]//Gcc Conference and Exhibition. New York: IEEE, 2013: 280-285.

[4] 李谷,范影乐,李轶,等.基于脑电信号 Hilbert-Huang 变换的睡眠状态辨识研究[J].航天医学与医学工程, 2007, 20(6): 458-463.

[5] Liang S F, Kuo C E, Hu Y H, et al. Automatic stage scoring of single-channel sleep EEG by using multiscale entropy and autoregressive models[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2012, 61(6): 1 649-1 657.

[6] 高群霞,周静,吴效明.基于脑电信号的自动睡眠分期研究进展[J].生物医学工程学杂志, 2015, 32(5): 1 155-1 159.

[7] Hobson J A. A manual of standardized terminology, techniques and scoring system for sleep stages of human subjects; A rechtschaffen and a kales (Editors)[J]. Electroencephalography & Clinical Neurophysiology, 1969, 26(6): 644-644.

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0163-08

基于非线性高斯平均差分的图像质量评价

校嘉蔚, 张选德*

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:图像质量评价(Image Quality Assessment,IQA)的本质是构建合适的模型模拟人类视觉系统(Human Visual System,HVS)来度量参考图像与失真图像之间的变化.现有大多数算法基于度量图像之间的客观变化而设计,并未考虑 HVS 的非线性特点,不能充分刻画人类的感知过程,因此本文提出了一种非线性高斯平均差分图像质量评价算法.该算法利用高斯滤波器和均值滤波器分别对图像进行卷积,通过高斯平均差分得到差分图像,然后对差分图像采取非线性处理后计算相似度谱,并再次进行非线性处理来预测图像质量.在测试数据库 TID2008、TID2013、LIVE、CSIQ 上的数值实验结果表明,该算法能获得较好的评价效果.
关键词:图像质量评价;人类视觉系统;高斯平均差分;激活函数;非线性处理
中图分类号:TP391 **文献标志码:**A

Image quality assessment based on nonlinear gaussian mean difference

XIAO Jia-wei, ZHANG Xuan-de*

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:The essence of Image Quality Assessment (IQA) is to construct an appropriate model to simulate Human Visual System (HVS) to measure the change between reference image and distorted image. Most of the existing IQA algorithms are designed based on the measurement of objective changes in the image, and fail to take into account the nonlinear characteristics of HVS, so they cannot fully describe the subjective perception process of image quality. Following the nonlinear characteristics of human visual system, this paper proposes a nonlinear gaussian mean difference (NL-DOGM) image quality metric. In this method, a gaussian filter and a mean filter are used to convolve the image respectively, then the difference image is obtained by the gaussian mean difference, then performs nonlinear processing on the difference image to calculate the similarity map, and performs nonlinear processing again to predict the image quality. The experimental results on TID2008, TID2013, LIVE and CSIQ show that this algorithm can get good evaluation results.
Key words:image quality evaluation; human vision system; gaussian mean difference; activation function; nonlinear processing

* 收稿日期:2019-08-22
基金项目:国家自然科学基金项目(61871260)
作者简介:校嘉蔚(1996—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:计算机图像处理、图像质量评价
通讯作者:张选德(1979—),男,宁夏固原人,教授,博士,研究方向:计算机图像处理、图像质量评价,zhangxuande@sust.edu.cn

0 引言

在信息时代,图像作为一种应用极为广泛的信息源,在帮助人类更好地认知世界的同时,也给人类带来了巨大挑战.由于图像信息在采集、编码、存储、传输等阶段需要大量设备资源及成本的投入,并且图像信息易遭受噪声污染使得处理过程难度增加,因此如何准确地评价图像质量已经成为亟待解决的问题^[1-3].在图像质量评价中,人类作为图像信息的最终感知者,其主观评价最为直接可靠,但主观评价耗时费力成本高且不具有实时性,所以有必要研究客观评价方法.客观评价方法旨在构建数学模型来预测图像质量,以达到与主观评价一致性较高的评分.

根据能够得到的参考信息的多少,图像质量评价可分为全参考图像质量评价、无参考图像质量评价和部分参考图像质量评价,本文的研究对象为全参考图像质量评价^[4].图像质量客观评价中,最简单的全参考图像质量评价方法为均方误差(Mean Squared Error, MSE)和峰值信噪比(Peak Signal-to-Noise Ratio, PSNR),它们直接通过计算参考图像和失真图像像素灰度值上的差异来评估失真图像的质量,其方法简单,但由于未考虑人类视觉系统的特性,其评价效果与主观评价相差甚远^[5-7].

随着对人类视觉系统认知的深入,人们开始将人类视觉系统的某些特性引入到客观质量评价中,提出了大量的图像质量评价算法.2004年,Wang Zhou等^[8]提出结构相似性理论(Structural Similarity Index, SSIM),该算法假设人类视觉系统能够高度自适应地提取场景中的结构信息,对参考图像的亮度、对比度和结构信息进行比较,得到了较好的效果,被认为是图像质量评价领域具有里程碑意义的算法.该算法受到了研究者的广泛关注,同时也激发研究者不断探索 HVS 对图像质量的感知机制,并将其应用于 IQA 算法设计,以求获得与主观评价更好的一致性.

随后,许多学者在 SSIM 的基础上进行了改进,提出多尺度的结构相似性^[9](Multi-Scale Structural Similarity Index, MS-SSIM)和信息量加权的结构相似性^[10](Information Content Weighted Structural Similarity Index, IW-SSIM)评价算法. MS-SSIM 算法将不同分辨率和观察条件下的图像细节结合到质量评价算法中; IW-SSIM 算法则基于互信息理论提出信息量加权的池化策略,由信息量的大小度量视觉显著的不同程

度,局部质量图的计算依旧采用 SSIM 中的定义,这两种算法的精确度相较于 SSIM 都有了一定的提高.

2011年,Zhang Lin等^[11]提出的特征相似性算法 FSIM(Feature Similarity)强调人类视觉系统理解图像主要根据图像低级特征,选择相位一致性(Phase Congruency, PC)和图像梯度幅值(Gradient Magnitude, GM)作为特征来计算图像质量.此后又加入颜色特征并用相位一致性信息做加权平均,发展出 FSIMc 算法.

2013年,Zhang Xuande等^[12]提出的 ESSIM 假定图像中能够被感知到的边界是形成语义认知的基础,并结合图像边界的各向异性、正则性和奇异性等因素来定义边界强度,然后基于边界强度的相似性来度量图像质量.

Xue Wufeng等^[13]于2014年发表的 GMSD(Gradient Magnitude Similarity Deviation)只用梯度作为特征,采用标准差池化策略代替以前的均值池化策略,达到了较好的效果.

2017年发表的基于哈尔小波的相似性算法 HaarPSI^[14]首先将图像进行 Haar 小波变换,细尺度用来计算相似度谱,较粗尺度用来对相似度谱进行加权从而度量图像质量,是目前在公认数据库上效果最好的算法.

以上大多数算法都基于某种假设,其用到的特征主要包括结构相似度、信息保真度、梯度、边缘强度等,一些算法还将多种特征融合以求更为全面地表达图像信息,但由于多重特征提取的算法复杂度较高,常常会导致评价效率的降低,也难以判断哪种特征在评价算法中能够更好的刻画变化.图像质量评价的本质是构造一个合适的模型模拟人类视觉系统来度量参考图像与失真图像之间的变化,其关键在于模拟人类视觉系统对于图像质量的感知过程^[15].

本文遵循人类视觉系统具有非线性特点,提出了一种非线性高斯平均差分图像质量评价算法.该算法利用高斯滤波器和均值滤波器分别对图像进行卷积,通过高斯平均差分得到差分图像,并对差分图像采取非线性处理后计算相似度谱,在求得相似度谱后再一次采取非线性处理得到最终的相似性度量,最后对相似度谱进行均值池化得到质量评分.此算法更符合人类视觉系统的非线性特点,在测试数据库上的实验表明,此算法能够获得与主观评价较好的一致性.

1 神经网络中的激活函数与 HVS 的非线性特点

1.1 神经网络中的激活函数

神经网络是一个相当大的、多学科交叉的学科领域. 目前对于神经网络使用最广泛的定义是“由具有适应性的简单单元组成的广泛的并行互连的网络, 它的组织能够模拟生物神经系统对真实世界物体所做出的交互反应”^[16]. 神经网络中最基本的成分是神经元模型, 在生物神经网络中, 每个神经元与其他神经元相连, 当它“兴奋”时, 就会向相连的神经元发送化学物质, 从而改变这些神经元内的电位; 如果某神经元的电位超过了一个“阈值”, 那么它就会被激活, 即“兴奋”起来, 向其他神经元发送化学物质. 后来上述情形被抽象为“M-P 神经元模型”^[17]. 在这个模型中, 神经元接收到来自 n 个其他神经元传递过来的输入信号, 这些输入信号通过带权重的连接进行传递, 神经元接收到的总输入值将与神经元的阈值进行比较, 然后通过“激活函数”处理以产生神经元的输出. 设第 j 个神经元在多个输入 $x_i (i=1, 2, 3, \dots, n)$ 的作用下, 产生了输出 y_j , 则神经元输入、输出之间的关系可以记为

$$y_j = f(x_i) \tag{1}$$

式(1)中: f 为激活函数. $f(x_i)$ 的表达形式不同, 可以构成不同的神经元模型, 其中比较典型的有线性函数、阶跃函数和 Sigmoid 函数等. 理想中的激活函数是阶跃函数, 它将输入值映射为输出值“0”或“1”, 显然“1”对应于神经元兴奋, “0”对应于神经元抑制. 然而, 阶跃函数具有不连续、不光滑等性质, 因此实际常用 Sigmoid 函数作为激活函数. 它可将神经元的输出限制在两个有限值之间, 具有图 1 所示类似指数函数的形状, 且在物理意义上最为接近生物神经元^[18]. 其一般表达式为

$$l_a(x) = \frac{1}{1 + e^{-ax}} \tag{2}$$

式(2)中: 参数 $a > 0$.

在神经网络中, 如果没有使用激活函数, 每一层输出都是上层输入的线性函数, 无论神经网络有多少层, 输出都是输入的线性组合, 这种情况就是最原始的感知机. 相反, 激活函数给神经元引入了非线性因素, 使得神经网络可以任意逼近任何非线性函数, 这样神经网络就可以应用到众多的非线性模型中.

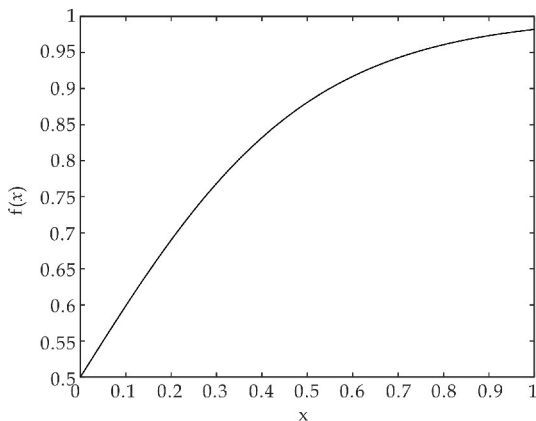


图 1 激活函数 $l(x)$

1.2 HVS 的非线性特点

人对于图像质量的评价不仅与图像信号差异有关, 而且取决于人的主观判断. 也就是说, 在评价图像时, 不仅要考虑信号值的差异, 也要考虑人的视觉和心理机制, 即 HVS 在感知和理解阶段具有非线性特点^[19]. 如图 2 所示, 当向原图像加上成倍增加的高斯噪声后, 人眼对于这四幅图的质量评分并不成倍下降, 可以清楚观察到, 图 2(b)、(c)、(d) 之间的变化很难被人眼察觉, 因此人类视觉系统在进行主观评价时会给出较相似的质量评分, 而在一般算法中, 只考虑客观变化时, 图 2(b) 较图 2(c) 和 (d) 具有较高的图像质量评分. 大多数算法通过处理得到的图像之间的变化属于客观变化, 而人眼所观察到的变化经处理后属于主观变化, 这两种变化之间存在一种非线性映射关系. 我们借由神经网络中激活函数的启发, 利用式(3)将客观计算量经由激活函数转换为主观量, 构建了一种非线性图像质量评价算法, 使得评分更符合 HVS 的非线性特点.

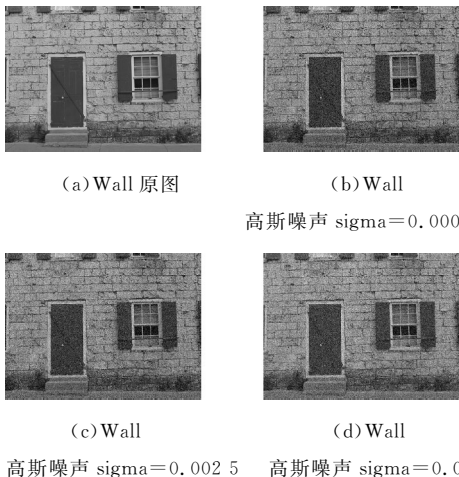


图 2 不同失真程度的 Wall 图像

1.3 非线性图像质量评价模型

一个神经元的功能是求得输入向量与权向量的内积后,经一个非线性传递函数得到一个标量结果.类似地,在图像质量评价中,将应用图像与滤波器作内积得到特征谱,再经非线性传递函数得到结果.其模型可表示为

$$I(r, d) = l[S(l(Diff))] \quad (3)$$

式(3)中: l 表示计算激活函数; S 表示计算相似度谱; $Diff$ 表示计算参考图像和失真图像之间的差异; r 和 d 分别表示参考图像和失真图像.

本算法在求得参考图像和失真图像之间的高斯平均差分后,通过一个非线性传递函数得到非线性高斯平均差分结果,再由此结果求得相似度谱,最终对相似度谱进行一个非线性传递函数处理并经均值池化得到质量评分.在本文算法中,所用到的激活函数为 Sigmoid 函数.经实验证明,此函数很好地拟合了人体神经元的工作原理,更符合人类视觉系统特性,在测试数据库上的实验表明,此算法能够获得与主观评价较好的一致性.

2 基于非线性高斯平均差分的图像质量评价算法

视觉系统在处理图像信息时采用的基本方式之一,就是通过不同形式的感受逐级进行抽取,也就是在每一水平上抛弃某些不太重要的信息,抽取更有用的信息^[19].Hubel & Wiesel 认为大脑皮层包含了大量的特征探测器,这些探测器可以调节不同宽度和方向的边缘.相应的,D. Marr & E. Hildreth 提出自然图像在大尺度范围内会发生亮度变化,这些变化需要在不同尺度探测器下检测.在给定尺度下,高斯函数的二阶导数是较为合适的滤波器,因此对于图像 I 来说,找到 $\nabla^2 G(x, y) * I(x, y)$ 的零点是检测给定尺度下图像亮度变化的最佳方法.其中, $G(x, y)$ 为二维高斯分布, ∇^2 为拉普拉斯, $\nabla^2 G$ 可看作是 Wilson's 所提出的高斯差(Difference of Gaussians,“DOG”)的极限,因此使用 DOG 来近似 $\nabla^2 G$ ^[20,21].DOG 算法被认为是在模拟视网膜上的神经从图像中提取信息从而提供给大脑.

本算法对 DOG 滤波器进行变形,由高斯滤波器和均值滤波器组成高斯平均差(Difference of Gaussians and Mean,“DOGM”)来度量边缘亮度变化.本文 NLDOG 算法的总体框架如图 3 所示,首先分别对参考图像和失真图像进行卷积并求

得高斯平均差分图像,对所求得差分图像采取非线性处理,使所度量的变化由客观量转换为主观量,在求得相似度谱后再一次采取非线性处理得到最终的相似性度量,最后经均值池化得到质量评分.

记参考图像为 $r = [r_1, \dots, r_i, \dots, r_N]^T \in R^N$,失真图像为 $d = [d_1, \dots, d_i, \dots, d_N]^T \in R^N$,其中 i 表示像素索引, N 表示像素总数.图像之间的变化由高斯平均差度量,即采用高斯滤波器 h_1 和均值滤波器 h_2 分别对参考图像和失真图像进行卷积,在 i 处卷积后的图像记为

$$g_1(r, i) = h_1 * r \quad (4)$$

$$g_2(r, i) = h_2 * r \quad (5)$$

$$g_1(d, i) = h_1 * d \quad (6)$$

$$g_2(d, i) = h_2 * d \quad (7)$$

于是,同一模板的高斯平均差分图像定义为

$$\text{DOGM}(r, i) = g_1(r, i) - g_2(r, i) \quad (8)$$

$$\text{DOGM}(d, i) = g_1(d, i) - g_2(d, i) \quad (9)$$

对图像进行质量评分的关键是度量参考图像与失真图像之间的变化,HVS 在观察图像之间的变化时具有非线性特点,由于经过高斯平均差分得到的图像之间的变化是线性的,因此使用激活函数

$$l_a(x) = \frac{1}{1 + e^{-ax}}$$

将其变为非线性量,分别将参考图像和失真图像的非线性高斯平均差分图像表示为

$$l_a(\text{DOGM}(r, i)) = \frac{1}{1 + e^{-a\text{DOGM}(r, i)}} \quad (10)$$

$$l_a(\text{DOGM}(d, i)) = \frac{1}{1 + e^{-a\text{DOGM}(d, i)}} \quad (11)$$

两者的相似度谱计算定义为

$$S(r, d) = \frac{2l_a(\text{DOGM}(r, i))l_a(\text{DOGM}(d, i)) + C}{l_a(\text{DOGM}(r, i))^2 + l_a(\text{DOGM}(d, i))^2 + C} \quad (12)$$

式(12)中: C 为调节参数.

最后以逐点像素的非线性高斯平均差分预测图像质量,本文采用均值池化策略计算图像的客观评分,考虑到 HVS 对于感知到的变化在处理时也具有非线性的特点,因此在均值池化之前再一次对由非线性高斯平均差分得到的相似度谱进行非线性操作,最终本算法可概括为

$$\text{NLDOG}(r, d) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N l_\beta \left(\frac{2l_a(\text{DOGM}(r, i))l_a(\text{DOGM}(d, i)) + C}{l_a(\text{DOGM}(r, i))^2 + l_a(\text{DOGM}(d, i))^2 + C} \right) \quad (13)$$

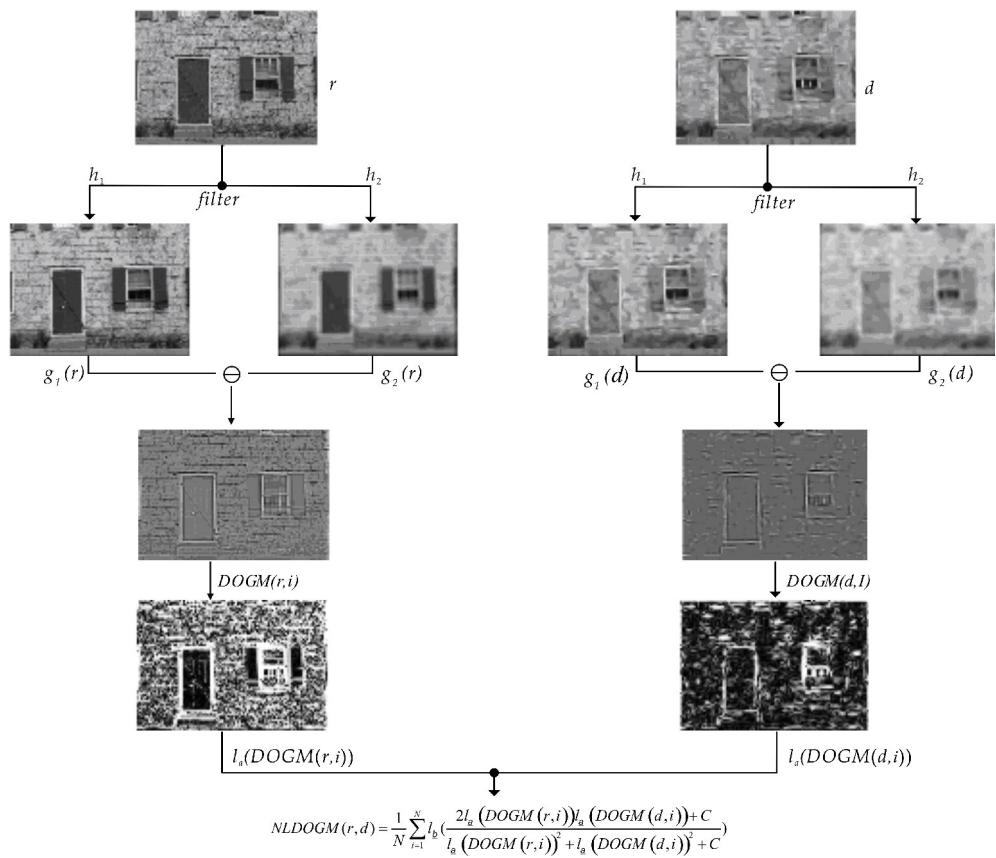


图 3 NLDOGM 的实现框架. 其中 r 为参考图像, d 为失真图像

3 实验结果分析

3.1 数据库及评估方法

对新提出的 IQA 评价指标与已存在 IQA 评价指标进行比较时,需在公开数据库上进行实验.通常,在一个数据库中有一组参考图像,每一幅参考图像有许多不同类型的失真图像,每一种类型又有不同失真等级的失真图像.目前,图像质量评价的公开数据库有 7 个,分别为 CSIQ、LIVE、IVC、MICT、A57、WIQ、TID 2008 和 TID2013,这些数据库具有不同数目的参考图像、失真图像、失真类型和失真等级,并且在图像个数和观察者人数等方面都有很大不同.比如, A57 数据库中为灰度图像,有 3 幅参考图像、54 幅失真图像、6 种失真类型和 7 个观察者. LIVE 和 CSIQ 数据库中的图像都是以常见失真类型为主,即加性高斯白噪声、高斯模糊、JPEG 压缩和 JPEG2000 压缩等;而 TID2013 数据库为彩色图像,有 25 幅参考图像、3 000 幅失真图像、24 种失真类型和 971 个观察者.在以上 7 个数据库中 TID2008^[22]、TID2013^[23]、CSIQ^[24]、LIVE^[25] 是最具综合性的.因此选用以上四大公开图像测试数据库作为本文实验数据对象.

客观质量评价指标在数据库上对每幅失真图

像完成客观评分后,通过以下四个评价方法度量 IQA 指标的效果,分别为斯皮尔曼相关系数 (Spearman Rank Order Correlation Coefficient, SROCC),肯德尔相关系数 (Kendall Rank Order Correlation Coefficient, KROCC),皮尔森线性相关系数 (Pearson Linear Correlation Coefficient, PLCC) 和均方根误差 (Root Mean Square Error, RMSE).

令某一图像质量指标对数据库中第 i 幅图像给出的客观质量评分为 $x_i, i=1,2,\dots,n$,这幅图像的主观质量评分 (Mean Opinion Score, MOS) 值为 y_i , 则 SROCC 相关系数为

$$SROCC = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n D_i^2}{n(n^2 - 1)} \tag{14}$$

式(14)中: D_i 为 x_i 和 y_i 按顺序排列后的序号差,若 (x_i, y_i) 与 (x_j, y_j) 满足 $x_i > x_j$ 且 $y_i > y_j$ ($x_i < x_j$ 且 $y_i < y_j$), 则称 (x_i, y_i) 和 (x_j, y_j) 为协调数组对,否则为不协调数组对.记协调数组对的个数为 n_c ,不协调数组对的个数为 n_d , 则 $x_i, i=1,2,\dots,n$ 与 $y_i, i=1,2,\dots,n$ 之间的 KROCC 相关系数为

$$KROCC = \frac{2(n_c - n_d)}{n(n + 1)} \tag{15}$$

这两种度量只考虑主客观评分单调性而不考虑分值之间的相对距离^[26]. 另外为了计算 PLCC 和 RMSE 这两个评价指标, 需要提供一个回归分析, 预测客观分数和主观平均意见分数之间的非线性映射.

$$\rho(x)=\beta_1\left(\frac{1}{2}\frac{1}{1+\exp(\beta_2(x-\beta_3))}\right)+\beta_4x+\beta_5$$

(16)

式(16)中: x 和 $\rho(x)$ 分别为 IQA 算法客观评分及非线性映射后的分值, $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ 和 β_5 为函数参数. 然后利用 $x_i, i=1, 2, \cdots, n$ 经 $\rho(x)$ 映射后的值记为 $z_i=\rho(x_i)$ 和 $y_i, i=1, 2, \cdots, n$ 之间的 PLCC 相关系数和 RMSE 来度量主客观评分的一致性. 其中 PLCC 定义为两者协方差与标准差的商

$$PLCC=\frac{\sum_i(y_i-\bar{y})(z_i-\bar{z})}{\sqrt{\sum_i(y_i-\bar{y})^2}\sqrt{\sum_i(z_i-\bar{z})^2}}$$

(17)

式(17)中: $\bar{y}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^ny_i, \bar{z}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^nz_i;$

$$RMSE=\sqrt{\frac{\sum_i(y_i-z_i)^2}{n-1}}$$

(18)

SROCC、KROCC 和 PLCC 的值都在 $[-1, 1]$ 之间, 负值表示负相关. 这三种相关系数的绝对值越高, 说明客观评价方法与主观评价结果的一致性越高. 与前三种相关系数不同, RMSE 值较小, 说明主客观相关性越高, 算法越准确.

3.2 实验参数

本文算法中需设定参数有 C, α 和 β . 在计算相似性度量时, 为避免分母为零以及保持计算的稳定性, 常引入调节参数 $C; \alpha$ 和 β 分别为两次非线性处理中激活函数的参数, α 用于以高斯平均差分计算相似度谱时将其由客观量转换为主观量的非线性处理中; β 则用于以相似度谱计算最终质量时将客观量转换为主观量的非线性处理中. 这两次非线性处理的依据为 HVS 的非线性特点, 即人眼在观察图像时, 并不以图像质量的线性改变而给出相应的线性质量评分, 因此对于差分图像采取非线性处理

使其由客观量转换为主观量; 主观评分阶段中, 对于所观察到的变化在处理时也具有非线性特点, 因此对于相似度谱也采取了同样的非线性处理. 实验参数通过在 TID2008 数据库的子集上实验来确定, 子集包含数据库中前 6 个参考图像及相应的 408 幅失真图像, 以在该子集上获得最高的 SROCC 值确定最佳参数值, 根据实验数据, 最终分别取 C, α 和 β 的值为 0.25, 20 和 0.13.

3.3 性能比较

实验中采用的比较算法包括 PSNR、VSNR、SSIM、MS-SSIM、IW-SSIM、和 FSIM、ESSIM、GMSD、GSIM. 所有这些算法均用 MATLAB-R2016a 来实现且在 dell-PC Intel(R) Core(TM) i7-7700 CPU @ 3.60GHz 3.60 GHz, 8G 内存的计算机上运行. 实验中对比算法直接采用作者公布的代码.

另外, 对于彩色图像, 实验中只对亮度成分进行评价, 亮度成分用下式来提取

$$l=0.299R+0.587G+0.114B$$

(19)

式(19)中: 彩色图像红、绿、蓝三通道分别用 R, G, B 表示.

首先验证算法在整体数据库上的评价效果, 表 1 列出了九种不同图像质量评价算法在 TID2008, TID2013, CSIQ 和 LIVE 数据库上关于四个性能评价指标的评价结果. 从表 1 可以看出, 排名首位算法中算法 NLDOGM 出现 6 次, ESSIM 同样出现 6 次, GMSD 出现 4 次, FSIM 出现 1 次. 表中排名第二位算法中 NLDOGM 出现 3 次, ESSIM 同样出现 3 次, GMSD 出现 3 次, FSIM 出现 5 次. 在 TID2008 与 TID2013 这两个数据库上, SROCC、KROCC 指标结果显示, NLDOGM 算法在图像主客观评价分值单调性能比较上略高于 GMSD, 均好于其他算法; 在预测准确性方面, ESSIM 和 NLDOGM 效果相当, 优于其他算法. 在 LIVE 数据库上, NLDOGM 的 KROCC 指标和均方根误差 RMSE 指标分别与 ESSIM 并列第一, 均优于 FSIM 和 GMSD.

表 1 九种不同 IQA 算法在 TID2008、TID2013、LIVE、CSIQ 数据库的实验结果比较

数据库	性能指标	PSNR	VSNR	SSIM	MS-SSIM	IW-SSIM	FSIM	ESSIM	GMSD	NLDOGM
TID2008	SROCC	0.524	0.705	0.774	0.852	0.855	0.880	0.884	0.891	0.896
	KROCC	0.369	0.534	0.576	0.654	0.663	0.694	0.704	0.708	0.712
	PLCC	0.530	0.682	0.773	0.842	0.857	0.873	0.885	0.879	0.792
	RMSE	1.137	0.982	0.851	0.729	0.689	0.652	0.624	0.640	0.859
TID2013	SROCC	0.639	0.681	0.741	0.785	0.778	0.801	0.800	0.794	0.807
	KROCC	0.469	0.508	0.558	0.604	0.597	0.628	0.628	0.604	0.634
	PLCC	0.701	0.740	0.789	0.832	0.831	0.858	0.861	0.781	0.736
	RMSE	0.883	0.839	0.760	0.686	0.688	0.634	0.630	0.774	1.217

续表 1

数据库	性能指标	PSNR	VSNR	SSIM	MS-SSIM	IW-SSIM	FSIM	ESSIM	GMSD	NLDOGM
LIVE	SROCC	0.875	0.927	0.947	0.944	0.956	0.963	0.962	0.960	0.962
	KROCC	0.686	0.762	0.796	0.792	0.817	0.833	0.839	0.823	0.839
	PLCC	0.872	0.923	0.944	0.943	0.952	0.959	0.953	0.960	0.953
	RMSE	13.36	10.50	8.944	9.095	8.347	7.678	7.003	7.62	7.003
CSIQ	SROCC	0.805	0.811	0.875	0.913	0.921	0.924	0.932	0.957	0.954
	KROCC	0.608	0.625	0.690	0.739	0.752	0.756	0.768	0.813	0.807
	PLCC	0.800	0.800	0.861	0.899	0.914	0.912	0.922	0.954	0.825
	RMSE	0.157	0.158	0.133	0.114	0.106	0.100	0.101	0.079	0.174

为了进一步验证本文算法的图像质量评价效果,针对图像单一失真类型进行实验,选取 SROCC 相关系数作为评价指标.表 2 中列出了九种评价算法在 TID2008 上对每一种失真类型 SROCC 指标的评价效果,并加粗显示了排名前两位的实验结果.从表 2 可以看出,PSNR 对噪声类型(以彩色分量为主的加性噪声 ANMC、掩膜噪声 MN、高频噪

声 HFN 和脉冲噪声 IMN)的失真有较好的评价效果.但对其它失真类型的评价效果与主观评价一致性较差,NLDOGM 算法能够在噪声类失真上取得与 PSNR 相当的效果.另外,表中显示 NLDOGM 算法对 TID2008 上大部分失真类型的评价效果较好.综上,本文算法针对不同类型失真能取得与主观评价较好的一致性.

表 2 九种不同 IQA 算法在 TID2008 数据库单一失真性能(SROCC)的比较

数据库	失真类型	PSNR	VSNR	SSIM	MS-SSIM	IW-SSIM	FSIM	ESSIM	GMSD	NLDOGM
TID2008	AWN	0.907	0.772	0.811	0.809	0.786	0.857	0.885	0.918	0.910
	ANMC	0.899	0.779	0.803	0.805	0.792	0.851	0.813	0.898	0.889
	SCN	0.917	0.766	0.815	0.819	0.771	0.848	0.913	0.913	0.921
	MN	0.852	0.729	0.779	0.815	0.808	0.802	0.752	0.709	0.851
	HFN	0.927	0.881	0.873	0.868	0.866	0.909	0.908	0.919	0.912
	IMN	0.872	0.647	0.673	0.686	0.646	0.746	0.786	0.661	0.788
	QN	0.870	0.827	0.853	0.853	0.817	0.855	0.859	0.887	0.905
	GB	0.870	0.933	0.954	0.960	0.963	0.947	0.962	0.897	0.966
	DEN	0.942	0.928	0.953	0.957	0.947	0.960	0.971	0.975	0.966
	JPEG	0.872	0.917	0.925	0.934	0.918	0.928	0.943	0.952	0.947
	JP2K	0.813	0.951	0.962	0.973	0.973	0.977	0.975	0.980	0.978
	JGTE	0.752	0.805	0.868	0.873	0.858	0.871	0.862	0.862	0.859
	J2TE	0.831	0.790	0.858	0.852	0.820	0.854	0.879	0.883	0.889
	NEPN	0.581	0.571	0.711	0.733	0.772	0.749	0.718	0.760	0.687
	Block	0.619	0.192	0.846	0.760	0.762	0.849	0.888	0.897	0.850
	MS	0.696	0.371	0.723	0.736	0.706	0.669	0.668	0.649	0.722
	CTC	0.586	0.423	0.525	0.639	0.630	0.648	0.645	0.466	0.641

4 结论

本文工作的贡献主要有两点:其一,在以往经典的以构造某种度量来刻画变化的框架上,将神经网络中的非线性处理与其相结合,提出一种基于非线性高斯平均差分图像质量评价算法.文中将神经网络的基础框架映射在图像质量评价这个问题中,使得本算法能够获得较好的评价效果.

其二,文中讨论的现有大多数 IQA 算法基于度量图像之间的客观变化而设计,并未结合 HVS 的非线性特点,本算法考虑了 HVS 的非线性特点并构建了一种基于非线性高斯平均差分的图像质量评价算法,该算法通过度量参考图像与失真图像的非线性高斯平均差分之间的相似性来预测图像质量,在公开测试数据库中与目前主流算法进行实验比较,本文算法取得较好的结果.

近年来,基于机器学习的方法普遍应用于无参

考图像质量评价中,并能够取得较好的效果.如何将机器学习方法与特征提取方法相结合应用于特定图像质量评价中,是我们下一步研究的方向.

参考文献

[1] Wang Zhou, Bovik A C. Modern image quality assessment [M]. New York: Morgan and Claypool Publishing Company, 2006.

[2] Eckert M P, Bradley A P. Perceptual quality metrics applied to still image compression[J]. Signal Processing, 1998,70(3):177-200.

[3] Mohammadi P, Ebrahimi Moghadam A, Shirani S. Subjective and objective quality assessment of image: A survey [J]. Majlesi Journal of Electrical Engineering, 2014,9(1): 419-423.

[4] 褚江,陈强,杨曦晨.全参考图像质量评价综述[J]. 计算机应用研究, 2014,31(1):13-22.

[5] Wang Zhou, Bovik A C. Mean squared error: Love it or leave it? a new look at signal fidelity measures[J]. IEEE

- Signal Processing Magazine, 2009, 26(1): 98-117.
- [6] Girod B. What's wrong with mean-squared error? [M]. Cambridge MIT Press: Digital Images and Human Vision, 1993.
- [7] Huynh Thu Q, Ghanbari M. Scope of validity of PSNR in image/video quality assessment[J]. Electronics Letters, 2008, 44(13): 800-805.
- [8] Wang Zhou, Bovik A C, Sheikh H R, et al. Image quality assessment: From error visibility to structural similarity [J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2004, 13(4): 600-612.
- [9] Wang Zhou, Simoncelli E P, and Bovik A C. Multiscale structural similarity for image quality assessment[C]// Signals, Systems and Computers. Asilomar; In Proc. IEEE Asilomar Conf, 2003: 1 389-1 402.
- [10] Wang Z, Li Q. Information content weighting for perceptual image quality assessment[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2011, 20(5): 1 185-1 198.
- [11] Zhang Lin, Zhang Lei, Mou Xuanqin, et al. FSIM: A feature similarity index for image quality assessment[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2011, 20(8): 2 378.
- [12] Zhang Xuande, Feng Xiangchu, Wang Weiwei, et al. Edge strength similarity for image quality assessment [J]. IEEE Signal Processing Letters, 2013, 20(4): 319-322.
- [13] Xue Wufeng, Zhang Lei, Mou Xuanqin, et al. Gradient magnitude similarity deviation: A highly efficient perceptual image quality iIndex[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2014, 23(2): 684-695.
- [14] Reisenhofer R, Bosse S, Kutyniok G, et al. A haar wavelet-based perceptual similarity index for image quality assessment[J]. Signal Processing Image Communication, 2016, 61: 33-43.
- [15] Sheikh H R, Bovik A C. Image information and visual quality[J]. IEEE Transactions on Image Processing A Publication of the IEEE Signal Processing Society, 2006, 15(2): 430.
- [16] Pinkus A. Approximation theory of the MLP model in neural networks[J]. Acta Numerica, 1999, 8(2): 143-195.
- [17] Kim T, Adali T. Approximation by fully complex MLP using elementary transcendental activation functions[J]. Proceedings of Neural Networks for Signal Processing XI, 2001, 20: 203-212.
- [18] 周志华. 机器学习[M]. 北京: 清华大学出版社, 2016.
- [19] 罗四维. 视觉感知系统信息处理理论[M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [20] Marr D, Hildreth E. Theory of edge detection[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1980, 207(1 167): 187-217.
- [21] Huang J S, Tseng D H. Statistical theory of edge detection[J]. Computer Vision Graphics & Image Processing, 1988, 42(1): 133-133.
- [22] Ponomarenko N, Lukin V, Zelensky A, et al. TID2008: A database for evaluation of full-reference visual quality assessment metrics[DB/OL]. <http://www.ponomarenko.info/tid2008.htm>, 2008-10-09.
- [23] Ponomarenko N, Jin L, Ieremeiev O, et al. Image database TID2013[J]. Image Communication, 2015, 30: 57-77.
- [24] Larson E C, Chandler D. Categorical subjective image quality (CSIQ) database[DB/OL]. <http://vision.ok-state.edu/csiq>, 2010-09-20.
- [25] Sheikh H R, Seshadrinathan K. Image and video quality assessment research at LIVE[DB/OL]. <http://live.ece.utexas.edu/research/quality/>, 2004-10-15.
- [26] 张选德. 基于非局部信息的图像恢复和图像质量评价[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2013.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 162 页)

- [8] 李 玲. 睡眠脑电的分析处理和睡眠分期研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
- [9] 陈 群. 脑电生物反馈治疗仪与睡眠分期的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013.
- [10] 董峻妃, 郑伯川, 杨泽静. 基于卷积神经网络的车牌字符识别[J]. 计算机应用, 2017, 37(7): 196-200.
- [11] 彭劲璋. 面向交通标志识别的卷积神经网络研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [12] Hsu Y L, Yang Y T, Wang J S, et al. Automatic sleep stage recurrent neural classifier using energy features of EEG signals[J]. Neurocomputing, 2013, 104(15): 105-114.
- [13] 刘 慧, 和卫星, 陈晓平. 睡眠脑电的非线性动力学方法[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2005, 26(2): 174-177.
- [14] 王巧兰, 季 忠, 秦树人. 基于小波变换的脑电噪声消除方法[J]. 重庆大学学报, 2005, 28(7): 15-17.
- [15] 刘本永. 非平稳信号分析导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [16] 刘炳集, 熊邦书, 欧巧凤, 等. 基于时频图和 CNN 的滚动轴承故障诊断[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2018, 32(2), 86-91.
- [17] 刘炳集. 基于时频图和 CNN 的直升机自动倾斜器滚动轴承故障诊断方法研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- [18] 何海威, 钱海忠, 谢丽敏, 等. 立交桥识别的 CNN 卷积神经网络法[J]. 测绘学报, 2018, 47(3), 385-395.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0171-05

光透射法测量水的浊度研究

罗道斌, 吴圣博, 乔 峰, 袁小雨, 李 哲

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:浊度是描述液体性质的一个重要参数,水的浊度是衡量水质的一个重要指标.基于透射式浊度法,以福尔马胂标准液校准实验测量系统,通过对比分析浊液透射光和参考光强比值的变化,获得浊液浊度信息.实验测量了不同浓度的牛奶、沙土悬浮液的浊度.测量系统实验结果表明,待测液体浊度在 100~400 NTU 之间,液体的吸光度和浊度之间呈线性关系.测量系统设计简单,具有非接触测量特点,且适用不同种类浊液浊度测量.

关键词:浊度;透射式;光强;悬浮液

中图分类号:O436.2 **文献标志码:**A

Study on turbidity measurement of water by light transmission method

LUO Dao-bin, WU Sheng-bo, QIAO Feng, YUAN Xiao-yu, LI Zhe

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

Abstract: Turbidity is an important parameter to describe the properties of liquid. Based on the transmission turbidimetric method, the turbidity information of the turbidity solution was obtained by comparing and analyzing the changes in the ratio of the transmitted light and the reference light intensity of the turbidity solution through the calibration experimental measurement system of formazin standard solution. Turbidity of different concentrations of milk and sand suspensions were measured. The experimental results show that there is a linear relationship between the absorbance and turbidity when the turbidity of the liquid is between 100~400NTU. This measuring system is simple in operation and it has the characteristic of non-contact measurement.

Key words: turbidity; transmission-type; light intensity; soliquid

0 引言

水的混浊度是水质的一项重要指标,浊度测量技术在工业生产、环境保护、居民生活中有重要的应用^[1-4]. 由于水中除极易沉淀的物质外,还含有不同大小、比重,形态的悬浮物质、胶体物质和重金属等杂质^[5,6],这些物质能对光线的散射和吸收产生光学反应进而产生浑浊现象,其浑浊的程度称为浊

* 收稿日期:2019-06-24

基金项目:陕西省科技厅协同创新研究计划项目(2015XT-65); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-50)

作者简介:罗道斌(1980—),男,江西吉安人,副教授,博士,研究方向:纳米光子学

度^[7,8]. 浊度是描述液体光学特性的一个重要参数^[9]. 浑浊液体对光线的透射、折射、反射、散射等产生了影响, 浊度是描述液体透光性及光散射特性的物理量^[10]. 水的浊度除了和悬浮颗粒物有关外, 还与水中的有机物和微生物含量有关^[11,12], 水中的有机物减少, 其浊度也相应减少. 因此, 对于含有有机物的液体, 可以通过测量有机物的含量来获得其浊度^[13].

目前, 浊度测量方法研究中, 有浸提浊度法^[14]、氯化银浊度法^[15]等. 这些方法都是针对形成浊度的物质进行化学处理, 通过分析该物质的含量来获得浊度信息, 对单一物质形成的浊度测量有较高的测量精度, 但对于多种物质共同形成的浊度液, 这些方法没有很好的适用性或通用性. 光学透射测量方法与形成浊度的物质种类无关, 因此光学方法测量溶液浊度具有较好的通用性. 光电式双通道液体浊度测量方法^[16]可实现对液体浊度的实时监控, 体现了光学透射测量方法的优势, 但该方法相对复杂, 有一定技术要求.

本论文基于光透射法测量浊液的浊度. 用福尔马胂标准液标定透射光强和浊度关系, 拟合出测量系统的透射光强和浊度关系. 对未知液体测量中, 只需测量获得浊度液透射光和参考光的光强比, 就可以获得该液体的浊度. 本测量方法操作简单、快速, 不同种类的浊液均能适用.

1 透射法原理

当光强为 I_i 的入射光通过盛有水样的比色皿时, 由于水样中悬浮固体和杂质的吸收和散射作用, 使穿过水样的透射光发光强度减弱到 I_t , 根据 Lambert-Beer 定律^[17,18]:

$$A = \lg \frac{I_i}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = KCL \quad (1)$$

式(1)中: A 为吸光度, I_i 为入射光强度, I_t 为透过光强度, K 为吸收系数, C 为吸光物质浓度(浊度), 转换关系为: $1.85 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \approx 1 \text{ NTU}$, L 为吸收层厚度. 液体的光透过率可表示为:

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad (2)$$

式(2)中: T 为透光度. 同时, 不透光度可表示为:

$$O = 1 - \frac{I_t}{I_i} = 1 - T \quad (3)$$

式(3)中: O 为不透光度.

因此, 可以同时测量浊液入射光强度和透射光强度, 将得到的数据进行拟合, 进而求出液体浊度 C 和吸光度 A 的关系.

2 实验及结果分析

2.1 仪器选取及实验设计

本实验采用 632.8 nm 的 He-Ne 激光器作为光源. 比色皿选取有效光程为 0.01 m. 半透半反镜(分光镜)选取分光 5/5. 两个三波长光功率计(型号: JT-PM02A; 量程 0~2 mW)、底座、福尔马胂溶液、土壤、牛奶、20 °C 纯净水.

光源置于一侧, 半透半反镜与光源水平相距 20 cm; 比色皿与半透半反镜水平相距 38.7 cm; 透射光检测探头与比色皿水平相距 51.2 cm; 反射光检测探头与半透半反镜垂直方向水平相距 51.2 cm, 并成 45 °夹角; 各仪器的水平高度均为 20.5 cm. 各个仪器之间的距离都按照实验数据最终确定的最佳距离, 满足一定的比例, 可以按照比例扩大或者缩小. 光路示意如图 1 所示.

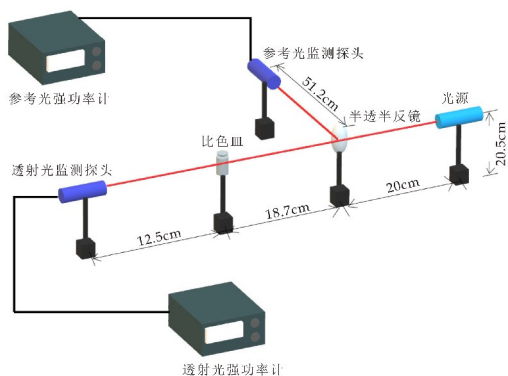


图 1 光路示意图

红光照射到半透半反镜, 光路分为两条, 一条经由比色皿透射过浊液到透射光强功率计显示透射光功率; 另一条经由半透半反镜将光路角度改变 45 °照射到反射光强功率计显示反射光功率.

2.1.1 实验搭建

(1) 取下比色皿、半透半反镜, 只剩下透射光检测功率计(左侧光功率计), 打开光源, 调整光源高低和仰角使光线垂直入射透射光强检测功率计探头.

(2) 装上半透半反镜, 调整半透半反镜镜面与光轴夹角成 45 °角, 固定半透半反镜.

(3) 在半透半反镜反射光光路上装上参考光光强检测功率计, 调整探头位置, 直至功率计显示的数值最大, 固定探头位置.

(4)在半透半反镜和透射光强检测功率计之间放入浊液容器基座,将比色皿(带液体)放上基座的接近中心的地方,调整基座前后位置使光线入射透射光强检测功率计探头,固定基座.实物示意如图 2 所示.

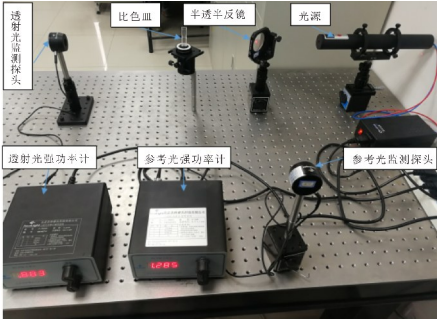


图 2 实验测量装置图

2.1.2 实验测量操作

- (1)取下容器,让光通过半透半反镜后直接射入功率计,记录这时的人射光强和参考光强.
- (2)放上空的容器,将容器放在基座中心附近任意位置,调节基座上的旋钮横向移动容器,直至透射光强检测功率计上显示最大的数值.
- (3)移动容器任意角度,调节基座旋钮,直至透射光功率显示最大.记录最大值和参考光功率.

2.2 福尔马肼标准悬浮液对测试系统定标

本设计使用福尔马肼作为测量标准悬浊液.对浊液的稀释按照以下公式进行计算:

$$K = \frac{k(B + C)}{C} \tag{4}$$

式(4)中: K 为稀释前浊度; k 为稀释后浊度; B 为加入的水的体积; C 为稀释前浊液的体积.

按照上述公式对浊度为 400 NTU 的福尔马肼标准悬浊液进行稀释,间隔 50 NTU,分别制作浊度为 400、350、300、250、200、150、100、50 NTU 的标准浊液贮备.

分别选取一定量悬浊液进行测量,得出标准浊度液的吸光度与浊度的关系图,如图 3 所示.

从图 3 可以看出浊度在 50~400 NTU 之间时浊度与吸光度呈线性关系.因此,当液体浊度在 50~400 NTU,本测试系统可根据吸光度测量待测物浊度.

基于 50~400 NTU,拟合得出直线方程:
$$A = 2.414 \times 10^{-3} C - 3.701 \times 10^{-2} \tag{5}$$

并得出拟合图像,如图 4 所示.

为获取标准悬浊液适用范围,对标准悬浊液做

相对误差分析.实验测量得到的浊度和理论拟合结果比较,得到相对误差曲线,如图 5 所示.

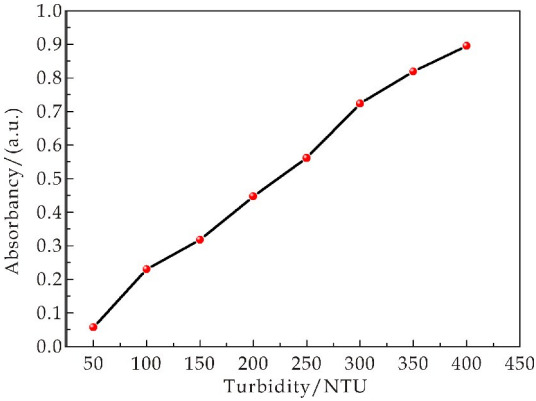


图 3 标准浊度液的吸光度与浊度的关系

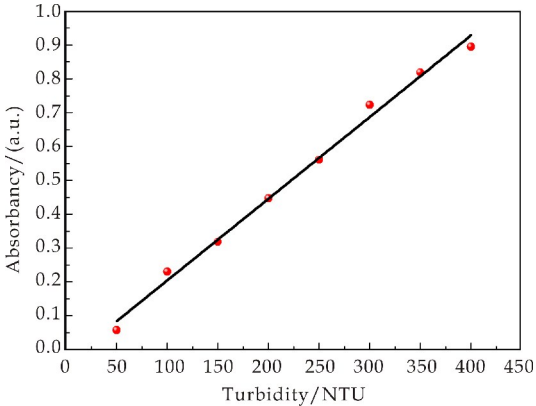


图 4 标准浊度液拟合图像

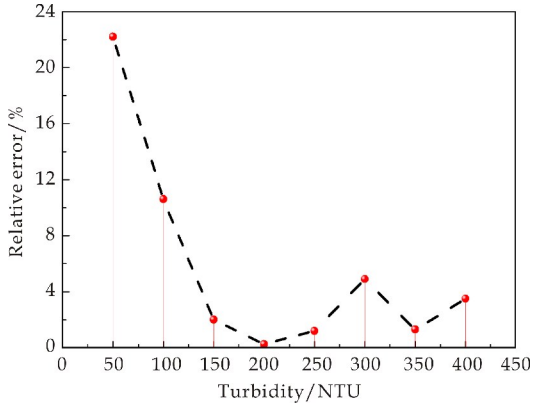


图 5 间隔 50 NTU 标准悬浊液的相对误差曲线

从图 5 可以发现,当浊度在 100~400 NTU 之间时,测量结果的相对误差显著减小.因此,本测量系统在 100~400 NTU 之间,有相对精确的测量结果.根据(5)式,如果测量了未知浊液的吸光度,就可以获得其浊度大小.据此,可以对浊度在 100~400 NTU 之间的未知浊液测量.

2.3 测量稀释牛奶及沙土悬浮液

2.3.1 测量稀释牛奶的浊度

取用全脂灭菌纯牛乳,生产地址陕西省西安市临潼区新丰工贸小区,生产许可证编号:SC10514072701583.对牛奶稀释 250、300、350、400、450 倍,测量牛奶的吸光度,得出牛奶的吸光度与稀释倍数的关系图,如图 6 所示.

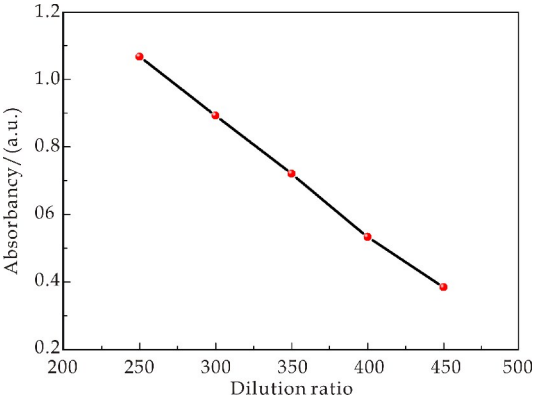


图 6 稀释后牛奶的吸光度与稀释倍数的关系

图 6 给出了不同稀释倍数牛奶的吸光度,实验测量透射光的强度,并结合(5)式,获得其对应的浊度,如图 7 所示.

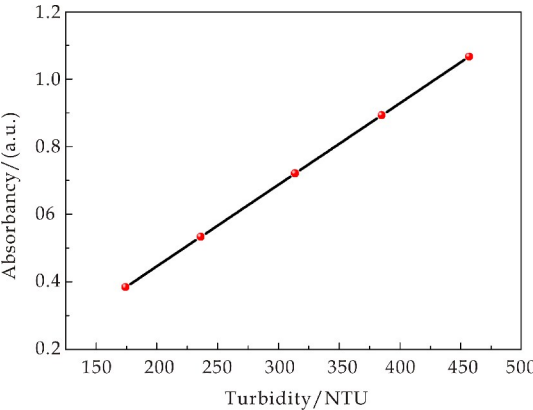


图 7 稀释后牛奶的吸光度与浊度的关系

从图 7 可以看出,数据点处于有效测量范围内,且呈直线,吸光度随浊度的增大而增大,根据牛奶吸光度得出牛奶浊度.实验结果表明,牛奶稀释 150~500 倍时,牛奶溶液浊度与其浓度保持线性关系.

2.3.2 不同浓度沙土悬浮液的浊度

在陕西科技大学校园获取沙土样本,每次称取一定量用研钵进行捣碎的土壤,分析天平称沙土质量,并与纯净水搅拌后放置一段时间形成沙土悬浮液.对沙土悬浮液浓度进行等间距测量.得出沙土悬浮液吸光度与浓度关系图,如图 8 所示.

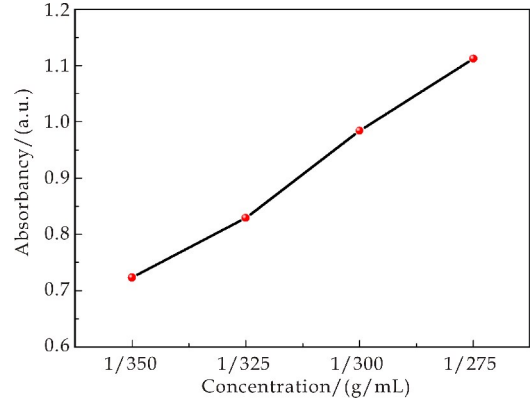


图 8 沙土悬浮液吸光度与浓度关系图

从图 8 可看出,沙土悬浮液吸光度与浓度呈线性关系,符合标准浊液的适用测量范围.对沙土悬浮液浓度进行等间距测量,结果如图 9 所示.

从图 9 可以看出,本次测量基本符合标准且为一条直线.其中两个点处在标准范围内,能根据测量沙土悬浮液的吸光度,得出沙土悬浮液对应浊度.实验结果表明,本实验方法在沙土悬浮液浊度测量中,沙土浓度在小于 $5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的区间有较好的测量精度.

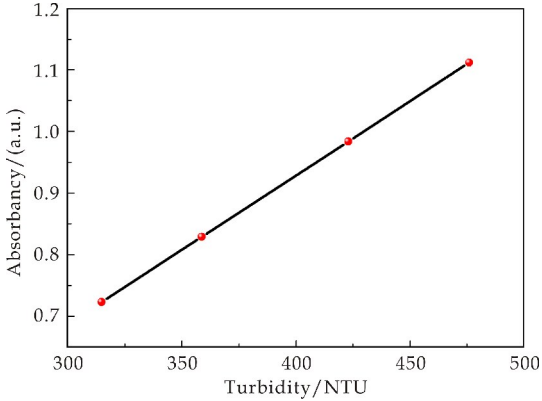


图 9 沙土悬浮液的吸光度与浊度的关系

2.4 误差讨论

从实验分析,影响本研究测量精度的因素包括激光器功率的稳定性、光功率计的精度等.本研究采用的光功率计探测不到激光器输出功率的变化,因此,可不考虑激光器稳定性对测量结果的影响.为了减小系统误差,用浊液的透射功率测量值扣除比色皿本底透射功率,便可减小比色皿吸光引入的系统误差.此外,为提高光功率计测量透射光功率的精度,采用多次测量均取平均值进行数据处理.

3 结论

本论文基于透射光强比的物理光学方法测量

溶液的浊度. 用福尔马胂标准悬浊液校准测量系统, 得出光强比与对应浊度之间的函数关系, 为测量未知浊液定标. 通过实验分析发现, 本测量系统对浊度在 100~400 NTU 测量时, 吸光度与浊度之间存在线性关系. 实验测量了不同浓度的牛奶及沙土悬浮液的吸光度, 通过标定的吸光度和浊度之间的关系, 得到稀释牛奶及沙土悬浮液的浊度. 本研究的测量方法适用于浊度范围在 100~400 NTU 之间的各种浊液, 测量装置相对简单, 在水质监测等领域有潜在的应用前景.

参考文献

[1] Momeni M M, Kahforoushan D, Abbasi F, et al. Using chitosan/C HPATC as coagulant to remove color and turbidity of industrial wastewater: Optimization through RSM design[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 211:347-355.

[2] Meyers G, Kapelan Z, Keedwell E. Short-term forecasting of turbidity in trunk main networks[J]. Water Research, 2017, 124:67-76.

[3] Ziati M, Khemmari F, Aitbara A, et al. Reduction of turbidity and chromium content of tannery wastewater by electrocoagulation process[J]. Water Environment Research, 2018, 90(7):598-603.

[4] Garg V, Senthil Kumar A, Aggarwal S P, et al. Spectral similarity approach for mapping turbidity of an inland waterbody[J]. Journal of Hydrology, 2017, 550:527-537.

[5] 裴冬冬. 基于双层双阳极装置的电动去除和回收城市污泥中重金属的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.

[6] 黄丽坤, 王广智, 李 伟, 等. Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对水解-MBR 工艺处理效能的影响特性[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(2):62-69.

[7] 王 俊. 浊度对其他水质指示的影响[J]. 科技与企业,

2012(8):321-323.

[8] Parker T G, Dalglish D G. The use of light-scattering and turbidity measurements to study the kinetics of extensively aggregating proteins: Alphas-casein [J]. Biopolymers, 2010, 16(11):2 533-2 547.

[9] 丁 琨, 黄有为, 金伟其, 等. 水下蓝绿激光传输的衰减系数与水体浊度关系的实验研究[J]. 红外技术, 2013, 35(8):467-471.

[10] 韩 晨. 微小颗粒光散射特性的理论与实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.

[11] 白晓慧, 张 玲, 朱 斌, 等. 供水系统水质生物稳定性与细菌生长相关分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(2):180-182.

[12] 王文东, 刘 荟, 马 翠, 等. 一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能[J]. 环境科学, 2016, 37(10):3 858-3 863.

[13] 贾 哲, 包 满, 郭铁铸, 等. 一种测量有机液体中水含量的装置[P]. 中国专利:206096024U, 2017-04-12.

[14] 马 妍, 石福臣, 柴民伟, 等. 几种植物对铜绿微囊藻和莱茵衣藻的影响[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2010, 43(3):81-87.

[15] Domeradзка Gajda K, Nocun M, Roszak J, et al. A study on the in vitro percutaneous absorption of silver nanoparticles in combination with aluminum chloride, methyl paraben or dinbutyl phthalate[J]. Toxicology Letters, 2017, 272:38-48.

[16] Ryszard Łobinski, Marczenko Z. Spectrophotometric determination of molybdenum in biological materials based on flotation of its 3,5-dinitrocatechol complex associated with rhodamine B[J]. Microchemical Journal, 2017, 42(2):197-205.

[17] 焦 佳. 强度调制型光纤传感器液体浓度检测系统的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.

[18] 张 会, 陈兆凡, 李 娇, 等. 苯甲酸钠光谱检测及应用[J]. 光电子·激光, 2018, 29(7):68-73.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)05-0176-09

薄板光子晶体表面模式的分析及算法优化

王梦梦, 胡 真*

(河海大学 理学院, 江苏 南京 211100)

摘 要:薄板光子晶体的表面模式在设计制造性能更加优异的光子元件领域发挥了重要的作用. 本文扩展了 Dirichlet-to-Neumann (DtN) 映射方法, 将其用于计算二维薄板光子晶体的表面模式. 这种方法以单元晶格的 DtN 映射为基础, 利用标准与非标准单元晶格的 DtN 映射, 构造出超级晶格的 DtN 映射, 然后在超级晶格的边界上建立起特征值问题来进行求解. 由于只需要在区域的边界上进行离散, 所以特征值问题涉及到的矩阵是比较小的. 在文章的算例部分验证了这种方法的有效性, 并且应用这种方法在薄板光子晶体与完美磁导体 (Perfect Magnetic Conductor) 的交界面上发现了一种新的表面模式.

关键词:薄板光子晶体; 表面模式; 数值方法; DtN 映射

中图分类号:O242.1 **文献标志码:**A

Algorithm optimization for computing surface modes in photonic crystal slabs

WANG Meng-meng, HU Zhen*

(College of Science, Hohai University, Nanjing 211100, China)

Abstract: Surface modes in photonic crystal slabs play an important role in designing photonic crystal devices. In this paper, we extended the Dirichlet-to-Neumann (DtN) map method to analyze surface modes in two-dimensional photonic crystal (PhC) slabs. This method is based on the DtN maps of unit cells. By using the DtN maps of standard and non-standard unit cells, we can construct the DtN map of a supercell. Then, eigenvalue problems are established on the boundaries of the supercell. Since we only need to discretize on the boundaries, the matrices of the eigenvalue problems are relatively small. Finally, some numerical examples are used to verify our method. And as an application of this method, we found a new kind of surface mode which exists on the boundary between a PhC slab and a perfect magnetic conductor (PMC).

Key words: photonic crystal slab; surface mode; numerical method; Dirichlet-to-Neumann map

* 收稿日期:2019-05-20

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(2018B19514)

作者简介:王梦梦(1992—),女,安徽亳州人,在读硕士研究生,研究方向:偏微分方程数值

通讯作者:胡 真(1982—),男,安徽黄山人,副教授,博士,研究方向:偏微分方程数值解、光子结构的数值模拟算法, huzhen@hhu.edu.cn

0 引言

光子晶体^[1]是由不同折射率的介质在空间中周期性排列形成的人造材料.它以光的波长尺度为周期,具有独特的光学性质,如存在光子带隙^[2]、负折射率^[3,4]等,从而能够被制造成各种光子晶体元件,在集成光路^[5]、超微激光器^[6]、光伏^[7]等领域发挥了重要的作用.光子晶体通常有两种制造方法,一种是在空气中排列介质柱(介质柱光子晶体)^[8],另外一种是在薄板上挖取空气洞(薄板光子晶体)^[9,10].由于在空气中排列介质柱的制造方法需要增加衬底,而在薄板上挖取空气洞可以直接进行,所以实际应用更广泛的是第二种薄板光子晶体^[11].

近年来,人们发现在薄板光子晶体与另外一种介质的交界面上存在着表面模式^[11],即在边界上存在一种可以传播的电磁波.它可以被用于设计制造出性能更加优异的光子晶体元件,如 S S Xiao 等^[12]在 2005 年以及 T W Lu 等^[13]在 2009 年分别设计出了具有更高 Q 因子的微腔结构;Z Y Zhang 等^[14]在 2007 年设计并制造出了一种消光比更大、系统 Q 因子更高的滤波器结构;H Kurt 等^[15]在 2012 年设计出了一种可以更大范围调控带宽和群组折射率的慢光结构;M N Erim 等^[16]在 2013 年设计出了一种在 TE 和 TM 模式下都具有高传输率的波导结构;Z Huang 等^[17]在 2015 年设计出了一种能够把光更有效的输入光子晶体波导中的耦合结构.

在分析与优化设计薄板光子晶体表面模式的过程中,需要有效的数值方法.通常用于分析波导管与介质柱光子晶体表面模式的数值方法,都可以扩展后用于分析薄板光子晶体的表面模式,常用的方法有平面波展开法、有限差分法、有限元方法和时域有限差分法等.如 H Chen 等^[18]在 2006 年利用平面波展开法分析了三角形周期排列薄板光子晶体的表面模式;M Che 等^[19]在 2008 年利用平面波传输矩阵方法分析了正方形和三角形周期排列介质柱光子晶体表面模式;Y C Hsu 等^[20]在 2010 年利用有限元方法分析了正方形周期排列介质柱光子晶体的表面模式;M N Erim 等^[16]在 2013 年采用平面波展开法和时域有限差分法分析了三角形周期排列薄板光子晶体的表面模式.

但是上述这些传统的方法各有不足.时域有限差分法更适于计算脉冲的传播等在时间域上更方便表示的问题,而表面模式分析描述的是波数与频率之间的关系,因此更适合利用频率域方法来进行计算.传统的频率域方法有:平面波展开法、有限元方法和有限差分法,但是这些方法对于非色散介质

制作的薄板光子晶体,建立的特征值问题是线性的,而对于色散介质制作的薄板光子晶体,建立的特征值问题是非线性的,较难计算.并且上述时域、频率域方法均需要在整个计算区域上进行离散,未知数个数比较多,得到的特征值问题所涉及的矩阵是比较大的.

近年来 Y Huang 等^[21]提出了一种新的频率域方法,叫做 Dirichlet-to-Neumann (DtN) 映射方法,这种方法通过利用单元晶格的 DtN 映射,并针对不同元件的特点,发展出一系列有效模拟各种光子晶体元件的数值方法.这些方法被广泛用来分析光子元件,Huang 等^[21,22]2006 年分析了光子晶体多层结构的传播率与反射率问题,他们也在 2007 年分析了正方形周期排列介质柱光子晶体波导管;J Yuan 等^[23,24]2006 年分析了正方形周期排列介质柱光子晶体的光子带隙,他们也在 2006 年分析了三角形周期排列介质柱光子晶体的光子带隙;Z Hu 等^[25]2015 年分析了薄板光子晶体异质结构;王依翠等^[26]2016 年分析了正方形周期排列介质柱光子晶体的表面模式.单元晶格的 DtN 映射是一种算子,它将边界上的波动场映射成波动场的法向导数.通过利用单元晶格的 DtN 映射,只需要在单元晶格的边界上进行离散,不需要在单元晶格的内部进行离散,从而减少了未知数的个数,而且对于相同的单元晶格只需要构造一次 DtN 映射.光子晶体元件具有大量相同的单元晶格,所以特别适合利用 DtN 映射方法.

本文扩展了 DtN 映射方法,将其用于分析三角形周期排列薄板光子晶体的表面模式.在计算过程中,首先对标准的正六边形单元晶格和非标准的五边形单元晶格分别建立 DtN 映射,然后构造出超级晶格的 DtN 映射,最后在超级晶格的边界上建立较小矩阵的特征值问题来进行求解.

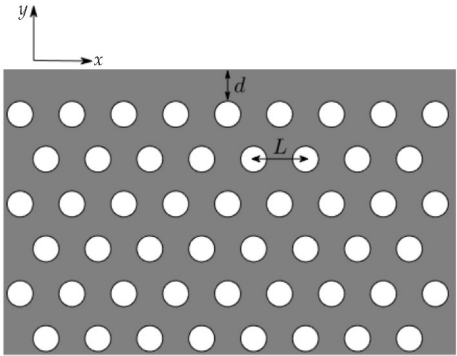
与平面波展开法、有限元方法和有限差分法等传统频率域方法相比,本文方法主要具有以下两个方面的优点.首先,本文建立的特征值问题所涉及的矩阵比较小,从而能够加快求解速度.这是因为上述传统频率域方法都需要在整个计算区域上进行离散,而本文的方法只需要在计算区域的边界上离散,从而大大减少了未知数的个数.对于薄板光子晶体元件的优化设计等需要大量重复运算的问题来说,本文的算法具有更大的优势.

其次,本文的方法无论对色散介质还是非色散介质制作的薄板光子晶体,建立的特征值问题都是线性的,容易求解.而上述传统频率域方法对于色散介质制作的薄板光子晶体,建立的特征值问题是非线性的,难以求解.这是因为上述传统频率域方

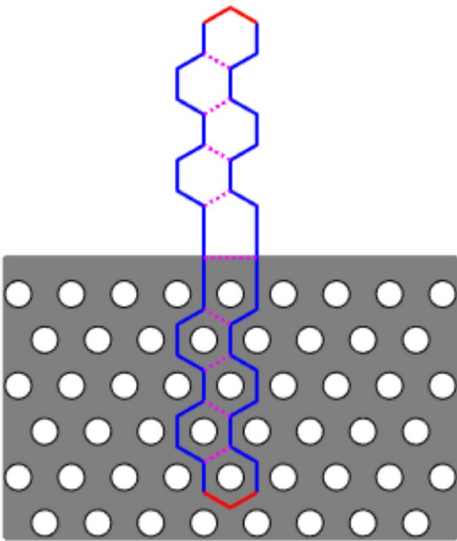
法构造的特征值问题是以波数 β 为给定参数, 以 ω^2 为特征值, ω 是角频率, 而本文方法构造的特征值问题是以角频率 ω 为给定参数, 以波数 β 的函数 $e^{i\beta L}$ 为特征值.

1 单元晶格的 DtN 映射

本文研究的二维薄板光子晶体结构如图 1(a) 所示, 灰色是薄板介质, 白色的圆表示空气洞, 整个结构在垂直于纸面的 z 方向上没有变化. 在实际制造中薄板介质是有限厚度的三维结构, 但是三维结构的模拟计算非常困难, 而二维结构的模拟计算也能够很大程度上反应出实际三维元件的性能, 所以往往利用有效折射率方法^[27]将三维问题转化为二维问题进行模拟分析. 在图 1(a) 所示的结构中, 薄板介质的有效折射率为 n_2 , 空气洞的半径为 a , L 是晶格常数, 它的边界面位于薄板光子晶体与空气之间, 边界面与第一排空气洞边缘之间的距离为 d . 图 1(b) 所示为选取的超级晶格, 即图 1(a) 所示的结构的一个周期.



(a) 三角形周期排列薄板光子晶体



(b) 超级晶格

图 1 三角形周期排列薄板光子晶体及其超级晶格

图 1(b) 所示的超级晶格由标准的正六边形单元晶格和非标准五边形单元晶格组成, 这些单元晶格如图 2 所示.

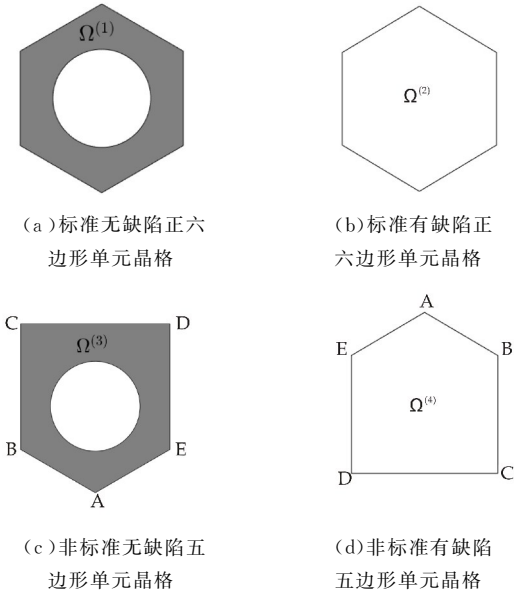


图 2 超级晶格(图 1(b))中包含的四种单元晶格

标准正六边形单元晶格的 DtN 映射构造过程在 Y Huang 等^[21,22] 和 J Yuan 等^[23,24] 的论文中有详细的介绍, 非标准五边形单元晶格的 DtN 映射构造过程与它们类似. 下面简要描述如何构造这些单元晶格的 DtN 映射.

在本文的问题中, 波沿 xy 平面传播, 在 H-偏振模式下, 控制方程是 Helmholtz 方程:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{n^2} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{n^2} \frac{\partial u}{\partial y} \right) + k_0^2 u = 0 \quad (1)$$

式(1)中: u 是磁场的 z 分量, $n = n(x, y)$ 为折射率函数, $k_0 = \omega/c$ 为自由空间波数, ω 为角频率, c 是真空下的光速. 图 2(a)、2(c) 分别表示无缺陷的正六边形单元晶格及五边形单元晶格, 它们包含空气洞, 空气洞的半径为 a , 单元晶格中的点到圆心的距离为 r , 当 $r < a$ 时 $n = n_1 = 1$, 当 $r > a$ 时 $n = n_2$, 图 2(b)、2(d) 分别表示有缺陷的正六边形单元晶格和五边形单元晶格, 它们不包含空气洞, 内外介质相同, $n = n_1 = n_2 = 1$.

在图 2 所示的单元晶格 $\Omega^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) 中, Helmholtz 方程(1)的通解 u 可以表示成特解的线性组合, 表达形式如下:

$$u(x, y) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} c_j \phi_j(r) e^{ij\theta} \quad (2)$$

式(2)中: $\phi_j(r) e^{ij\theta}$ 是 Helmholtz 方程在 $\Omega^{(i)}$ 中的一个特解, 特解可以选用柱面波解, c_j 是未知系数, ϕ_j 与贝塞尔函数 J_j 、 Y_j 有关, 可以表示为

$$\phi_j(r) = \begin{cases} J_j(k_0 n_1 r), & r < a \\ A_j J_j(k_0 n_2 r) + B_j Y_j(k_0 n_2 r), & r > a \end{cases}$$

上式中: A_j, B_j 是系数, 可以由边界面 $r=a$ 上的连续性条件求出; (r, θ) 是 (x, y) 在极坐标系下的坐标.

单元晶格 $\Omega^{(i)}$ 的 DtN 映射 $\Lambda^{(i)}$ 实际上是一种算子, 将单元晶格 $\Omega^{(i)}$ 边界 $\Gamma^{(i)}$ 上的波动场 u 映射成的法向导数. 即

$$\Lambda^{(i)} u \Big|_{\Gamma^{(i)}} = \frac{\partial u}{\partial \nu} \Big|_{\Gamma^{(i)}} \quad (3)$$

式(3)中: u 是 Helmholtz 方程在 $\Omega^{(i)}$ 中的解; ν 为单位法向量.

在计算过程中, 需要对每一个不同的单元晶格 $\Omega^{(i)}$ ($i=1, 2, 3, 4$) 分别构造出它的 DtN 映射 $\Lambda^{(i)}$. 对于正六边形单元晶格 $\Omega^{(2)}$ (图 2(a))、(图 2(b)), 如果每条边上离散 N 个点, 那么总共可以将方程(1)的通解 u 用 $s=6N$ 个特解的线性组合来表示. 对于五边形单元晶格 $\Omega^{(3)}$ (图 2(c))、 $\Omega^{(4)}$ (图 2(b))来说, 由于边的长度并不是完全相同的, 所以在选取离散点的时候, 尽可能使得每条边上离散点的间距相近. 假设在 AB, AE 两条边上分别离散 N 个点, BC, DE 两条边上分别离散 N_1 个点, CD 边上离散 N_2 个点, 那么总共可以把方程(1)的通解 u 用 $s=2N+2N_1+N_2$ 个特解的线性组合来表示, 若 s 为偶数, 则有:

$$u(x_k, y_k) = \sum_{j=-s/2+1}^{s/2} c_j \phi_j(r_k) e^{ij\theta_k} \quad (4)$$

式(4)中: (x_k, y_k) 是边界 $\Gamma^{(i)}$ 上的离散点, $k=1, 2, \dots, s$.

对式(4)两边同时求法向导数, 得到

$$\frac{\partial u}{\partial \nu}(x_k, y_k) = \sum_{j=-s/2+1}^{s/2} c_j \frac{\partial}{\partial \nu}(\phi_j(r_k) e^{ij\theta_k}) \quad (5)$$

将式(4)和式(5)写成如下的矩阵形式

$$u = AC, \quad \frac{\partial u}{\partial \nu} = BC \quad (6)$$

式(6)中: $u = [u(x_1, y_1), u(x_2, y_2), \dots, u(x_s, y_s)]^T$, $C = [c_1, c_2, \dots, c_s]^T$ 是未知数向量, 在式(6)的两个方程组中消去 C , 可以得到 DtN 映射的近似矩阵形式

$$\Lambda^{(i)} = BA^{-1} \quad (7)$$

式(7)中: $\Lambda^{(i)}$ ($i=1, 2, 3, 4$) 是 $s \times s$ 的矩阵. 由于相同单元晶格的 DtN 映射只需要构造一次, 且超级晶格(如图 1(b)所示)只包含四种不同的单元晶格, 所以总共只需构造四次单元晶格的 DtN 映射.

2 超级晶格的 DtN 映射及特征值问题

在构造完成图 2 所示四种单元晶格的 DtN 映射之后, 开始构造超级晶格的 DtN 映射. 为了描述的更清楚, 将图 1(b)所示的超级晶格单独提出并放大, 如图 3 所示.

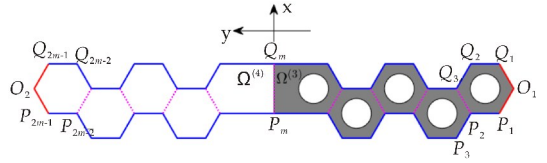


图 3 包含 m 个单元晶格的超级晶格

图 3 所示的超级晶格由 m 个单元晶格构成, 边 $Q_m P_m$ 表示薄板光子晶体与空气的边界面, 边界的左边由有缺陷的正六边形和五边形单元晶格构成, 右边由无缺陷的正六边形和五边形单元晶格构成, 整个结构是左右对称的.

超级晶格的 DtN 映射把超级晶格上侧边界和下侧边界上的波动场映射成边界上波动场的法向导数, 即满足:

$$M \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial \nu} \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

式(8)中: $u = [u_{0,1}, u_{0,2}, \dots, u_{0,2m-2}]^T$, $u_1 = [u_{1,1}, u_{1,2}, \dots, u_{1,2m-2}]^T$, $u_{0,1}, u_{0,2}, \dots, u_{0,2m-1}$, 表示边 $P_1 P_2, P_2 P_3, \dots, P_{2m-2}, P_{2m-1}$ 上的波动场, $u_{1,1}, u_{1,2}, \dots, u_{1,2m-1}$, 表示边 $Q_1 Q_2, Q_2 Q_3, \dots, Q_{2m-2}, Q_{2m-1}$ 上的波动场. 由于表面模式在远离边界面 $Q_m P_m$ 的位置上是衰减的, 所以在 m 足够大的时候, 即在超级晶格左右边界 $Q_1 O_1, O_1 P_1, Q_{2m-1} O_2, O_2 P_{2m-1}$ 远离 $Q_m P_m$ 时, 可以在其上取零边界条件.

构造超级晶格 DtN 映射 M 的基本思想是, 利用单元晶格的 DtN 映射在超级晶格内部的公共边上建立起线性方程组, 然后消去公共边上的波动场, 从而得到超级晶格的 DtN 映射. 记公共边 $Q_3 P_2, Q_4 P_5, \dots, Q_{2m-3} P_{2m-2}$ 上的波动场为 w_1, w_2, \dots, w_{m-1} , 下面以公共边 $Q_m P_m$ 为例来说明如何建立线性方程, 这条边上的波动场为 $w_{m/2}$.

如图 3 所示, 公共边 $Q_m P_m$ 位于无缺陷五边形单元晶格 $\Omega^{(3)}$ (图 2(c))和有缺陷五边形单元晶格 $\Omega^{(4)}$ (图 2(d))的交界处, 在上一节中已经建立了这两个单元晶格的 DtN 映射, 分别为 $\Lambda^{(3)}$ 和 $\Lambda^{(4)}$.

由于公共边 $Q_m P_m$ 属于单元晶格 $\Omega^{(3)}$, 且单元晶格 $\Omega^{(3)}$ 有五条边, 所以将 DtN 映射 $\Lambda^{(3)}$ 根据每条边的离散点数分成 5×5 的分块形式, 如下式所示:

$$\begin{bmatrix} \Lambda_{11}^{(3)} & \Lambda_{12}^{(3)} & \Lambda_{13}^{(3)} & \Lambda_{14}^{(3)} & \Lambda_{15}^{(3)} \\ \Lambda_{21}^{(3)} & \Lambda_{22}^{(3)} & \Lambda_{23}^{(3)} & \Lambda_{24}^{(3)} & \Lambda_{25}^{(3)} \\ \Lambda_{31}^{(3)} & \Lambda_{32}^{(3)} & \Lambda_{33}^{(3)} & \Lambda_{34}^{(3)} & \Lambda_{35}^{(3)} \\ \Lambda_{41}^{(3)} & \Lambda_{42}^{(3)} & \Lambda_{43}^{(3)} & \Lambda_{44}^{(3)} & \Lambda_{45}^{(3)} \\ \Lambda_{51}^{(3)} & \Lambda_{52}^{(3)} & \Lambda_{53}^{(3)} & \Lambda_{54}^{(3)} & \Lambda_{55}^{(3)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w_{m/2-1} \\ u_{0,m-1} \\ w_{m/2} \\ u_{1,m-1} \\ u_{1,m-2} \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial \nu} \begin{bmatrix} w_{m/2-1} \\ u_{0,m-1} \\ w_{m/2} \\ u_{1,m-1} \\ u_{1,m-2} \end{bmatrix} \quad (9)$$

取公式(9)中第三行的展开式, 得到公共边 $Q_m P_m$ 上波动场 $w_{m/2}$ 法向导数的表达式:

$$\frac{\partial \omega_{m/2}}{\partial v} = \Lambda_{3,1}^{(3)} \omega_{m/2-1} + \Lambda_{3,2}^{(3)} u_{0,m-1} + \Lambda_{3,3}^{(3)} \omega_{m/2} + \Lambda_{3,4}^{(3)} u_{1,m-1} + \Lambda_{3,5}^{(3)} u_{1,m-2} \quad (10)$$

同样由于公共边 $Q_m P_m$ 也属于单元晶格 $\Omega^{(4)}$, 将单元晶格 $\Omega^{(4)}$ 的 DtN 映射 $\Lambda^{(4)}$ 也分成 5×5 的分块, 如下式所示:

$$\begin{bmatrix} \Lambda_{11}^{(4)} & \Lambda_{12}^{(4)} & \Lambda_{13}^{(4)} & \Lambda_{14}^{(4)} & \Lambda_{15}^{(4)} \\ \Lambda_{21}^{(4)} & \Lambda_{22}^{(4)} & \Lambda_{23}^{(4)} & \Lambda_{24}^{(4)} & \Lambda_{25}^{(4)} \\ \Lambda_{31}^{(4)} & \Lambda_{32}^{(4)} & \Lambda_{33}^{(4)} & \Lambda_{34}^{(4)} & \Lambda_{35}^{(4)} \\ \Lambda_{41}^{(4)} & \Lambda_{42}^{(4)} & \Lambda_{43}^{(4)} & \Lambda_{44}^{(4)} & \Lambda_{45}^{(4)} \\ \Lambda_{51}^{(4)} & \Lambda_{52}^{(4)} & \Lambda_{53}^{(4)} & \Lambda_{54}^{(4)} & \Lambda_{55}^{(4)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_{m/2} \\ u_{0,m} \\ \omega_{m/2+1} \\ u_{1,m+1} \\ u_{1,m} \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial v} \begin{bmatrix} \omega_{m/2} \\ u_{0,m} \\ \omega_{m/2+1} \\ u_{1,m+1} \\ u_{1,m} \end{bmatrix} \quad (11)$$

取公式(11)中第一行的展开式, 得到公共边 $Q_m P_m$ 上波动场 $\omega_{m/2}$ 法向导数的另一种表达式:

$$\frac{\partial \omega_{m/2}}{\partial v} = \Lambda_{1,1}^{(4)} \omega_{m/2} + \Lambda_{1,2}^{(4)} u_{0,m} + \Lambda_{1,3}^{(4)} \omega_{m/2+1} + \Lambda_{1,4}^{(4)} u_{1,m+1} + \Lambda_{1,5}^{(4)} u_{1,m} \quad (12)$$

公共边 $Q_m P_m$ 是位于两种介质的交界面处, 左侧介质的折射率为 n_1 , 右侧介质的折射率为 n_2 , 连续性条件为:

$$\frac{1}{n_1^2} \frac{\partial \omega_{m/2}}{\partial v} \Big|_{\text{左}} = \frac{1}{n_2^2} \frac{\partial \omega_{m/2}}{\partial v} \Big|_{\text{右}} \quad (13)$$

结合式(10)、式(12)和式(13), 化简整理得到线性方程:

$$\begin{aligned} & \Lambda_{31}^{(3)} \omega_{m/2-1} + \left(\Lambda_{33}^{(3)} - \frac{n_2^2}{n_1^2} \Lambda_{11}^{(4)} \right) \omega_{m/2} - \\ & \frac{n_2^2}{n_1^2} \Lambda_{13}^{(4)} \omega_{m/2+1} + \Lambda_{32}^{(3)} u_{0,m-1} - \frac{n_2^2}{n_1^2} \Lambda_{12}^{(4)} u_{0,m} + \\ & \Lambda_{35}^{(3)} u_{1,m-2} + \Lambda_{34}^{(3)} u_{1,m-1} - \frac{n_2^2}{n_1^2} \Lambda_{15}^{(4)} u_{1,m} - \\ & \frac{n_2^2}{n_1^2} \Lambda_{15}^{(4)} u_{1,m+1} = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

对图 3 中超级晶格内部的每一条公共边都可以按照上述过程建立线性方程, 从而得到线性方程组:

$$A_1 w = A_2 \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} = 0 \quad (15)$$

式(15)中: $w = [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{m-1}]^T$.

对于位于超级晶格上侧边界上的边 $P_1 P_2, P_2 P_3, \dots, P_{2m-2} P_{2m-1}$ 和位于下侧边界上的边 $Q_1 Q_2, Q_2 Q_3, \dots, Q_{2m-2} Q_{2m-1}$ 来说, 由于它们都属于某一种单元晶格, 所以可以利用该单元晶格的 DtN 映射, 将它们波动场的法向导数用相应单元晶格边界上的波动场的线性组合来表示, 形如:

$$\frac{\partial}{\partial v} \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} = B_1 \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} + B_2 w \quad (16)$$

利用式(15)消去公共边上的波动场 w , 再将其代入式(16)得到:

$$\frac{\partial}{\partial v} \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} = (B_1 - B_2 A_1^{-1} A_2) \begin{bmatrix} u_0 \\ u_1 \end{bmatrix} \quad (17)$$

即超级晶格的 DtN 映射 M 为:

$$M = B_1 - B_2 A_1^{-1} A_2 \quad (18)$$

式(18)中: M 是 $(4mN - 4N_1) \times (4mN - 4N_1)$ 维的矩阵.

得到超级晶格的 DtN 映射之后, 接下来就可以在超级晶格的上下边界上建立起特征值问题来求解表面模式. 一个表面模式就是 Helmholtz 方程(1)的形如

$$u(x, y) = \Phi(x, y) e^{i\beta x} \quad (19)$$

的特解. 其中 β 是布洛赫波数, 即表面模式的传播常数, Φ 是 x 方向上的周期函数, 在 y 轴正负方向上衰减到零.

利用拟周期边界条件

$$u_1 = \lambda u_0, \quad \frac{\partial}{\partial v} u_1 = \lambda \frac{\partial}{\partial v} u_0,$$

其中 $\lambda = e^{i\beta L}$, 将式(8)化成如下所示的特征值问题:

$$\begin{bmatrix} M_{11} & -I \\ M_{21} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ \frac{\partial u_0}{\partial v} \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} M_{12} & 0 \\ -M_{22} & I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ \frac{\partial u_0}{\partial v} \end{bmatrix} \quad (20)$$

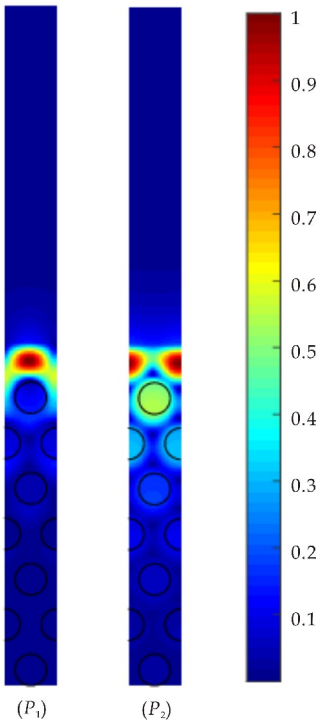
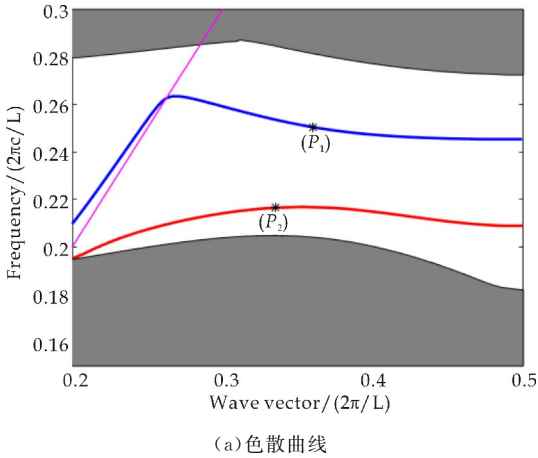
式(20)中: λ 是特征值, I 是恒等算子, $M_{ij} (i, j = 1, 2)$ 是超级晶格 DtN 映射 M 的 2×2 分块矩阵, 维度为 $(2mN - 2N_1) \times (2mN - 2N_1)$.

3 数值算例

本文计算三角形周期排列薄板光子晶体的表面模式, 结构图如图 1(a)所示. H Chen 等^[18] 在 2006 年用平面波展开法研究了 this 结构. 在这个结构中, 它的边界面位于薄板光子晶体与空气层之间, 边界面与第一排空气洞边缘之间的距离 $d = 0.7L$, 空气洞的半径为 $a = 0.3L$, L 为晶格常数, 薄板材料的有效折射率为 $n_2 = 3.5$. 在标准正六边形单元晶格的每条边选取 $N = 5$ 个离散点, 在非标准五边形单元晶格 AB、AE 边上选取 $N = 5$ 个离散点, BC、DE 边上选取 $N_1 = 11$ 个离散点, CD 边上选取 $N_2 = 8$ 个离散点, 选取超级晶格的层数 $m = 14$, 得到精确到小数点后第四位的计算结果, 如图 4(a)所示.

图 4(a)中玫红虚线表示 Light line, 在 Light line 下方的红色和蓝色实线代表在光子带隙中存在着表面模式, 如点 P_1 , 其坐标为 $(0.3598, 0.2505)$, 表示的是在标准化频率 $\omega L / (2\pi c) = 0.2505$ 的时候存在着一个表面模式, 这一个表面模式的传播常数为 $\beta L / (2\pi) = 0.3598$. 其计算结果与 H Chen 等^[18] 文章中的结果一致. 然后, 本文选取图 4(a)上的点, 画出它们所对应的表面模式的磁场分布图, 如图 4(b)所示, 图中颜色的亮度表

示 $|H_z(x,y)|/|H_{z_{\max}}|$ 值的大小,其中 $H_z(x,y)$ 表示计算区域 Ω 中点 (x,y) 上磁场 z 分量的值, $H_{z_{\max}} = \max_{(x,y) \in \Omega} |H_z(x,y)|$. $|H_z(x,y)|$ 的值越大,这一点的颜色越亮, $|H_z(x,y)|$ 的值越小颜色越暗. 在图像中可以看出颜色较亮区域集中在边界面上,在垂直于边界面的方向上颜色逐渐变暗,这说明表面模式的能量集中在薄板光子晶体的边界面上,在垂直于边界面的方向上能量快速衰减到零,从而只能沿着薄板光子晶体的边界面传播. 图 4(b)验证了图 4(a)中的色散曲线对应着真实存在的表面模式.



(b)图 4(a)中点 P_1 、 P_2 对应表面模式的磁场分布图
图 4 $d=0.7L$ 时图 1(a)所示三角形周期排列薄板光子晶体与空气层之间边界面上表面模式的计算结果

如何选择超级晶格层数 m 及离散点数 N ,使得计算结果精确到小数点后第四位. 仍然以图 4(a)中 P_1 为例,取标准化频率 $\omega L/(2\pi c)=0.2505$,首先固定超级晶格层数 $m=14$,改变标准正六边形单元晶格每条边上的离散点数 N ,五边形单元晶格离散点数相应改变,计算结果如表 1 所示;然后固定离散点数 $N=5$,改变超级晶格层数 m ,得到的计算结果如表 2 所示. 如果只要求计算结果收敛到小数点后第四位,从表 1、表 2 可以看出 $\beta L/(2\pi)=0.3598$ 是满足条件的具有四位有效数字的计算结果,为了达到这一标准并且尽可能使得计算所涉及的未知数个数比较少,从表 1 中可以看出选取 $m=14, N=5$ 是比较合适的.

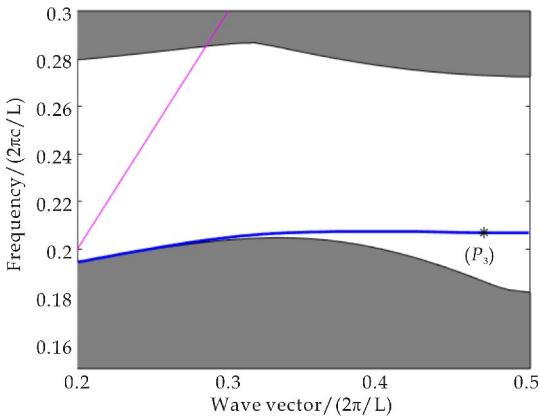
表 1 固定 m 改变 N

m	N	$\beta L/(2\pi)$
14	3	0.359 558 45
14	5	0.359 837 21
14	7	0.359 847 56
14	9	0.359 844 96

表 2 固定 N 改变 m

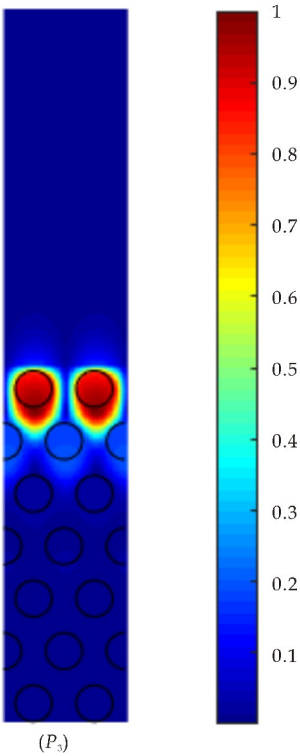
N	m	$\beta L/(2\pi)$
5	12	0.359 855 54
5	14	0.359 837 21
5	18	0.359 837 04
5	22	0.359 837 04

在第二个算例中,改变边界面与第一排空气洞边缘之间的距离,使得 $d=0.1L$,空气洞的半径及背景材料有效折射率不变,同样选择超级晶格层数 $m=14$,标准单元晶格每条边离散点数 $N=5$,得到精确到小数点后第四位的计算结果,如图 5(a)所示. 本文结果仍然与 H Chen 等^[18]文章中的结果一致. 在色散曲线图(图 5(a))中选择点 $P_3(0.4692, 0.207)$,画出它对应的表面模式的磁场分布图,如图 5(b)所示.



(a)色散曲线

接下来,本文将利用收敛性测试说明在计算时



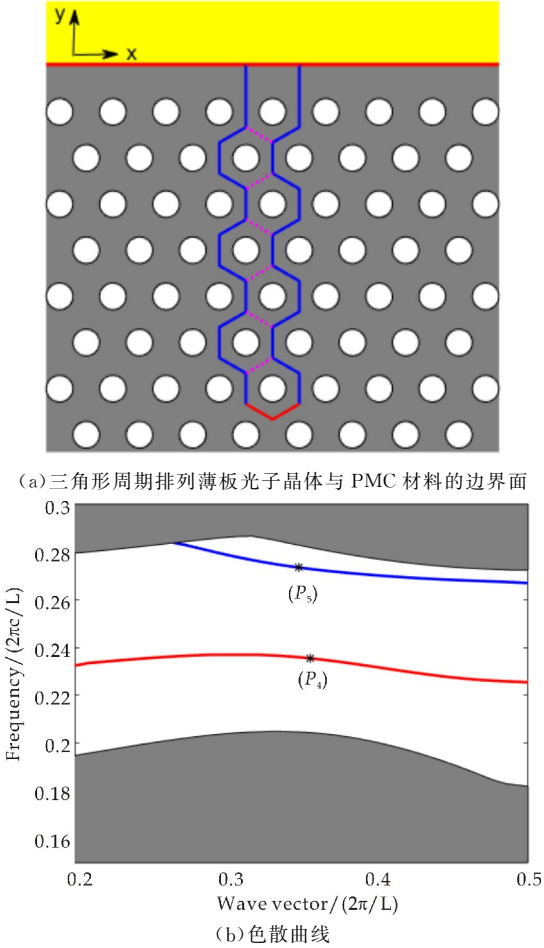
(b)图 5(a)中点 P_3 对应表面模式的磁场分布图

图 5 $d=0.1L$ 时图 1(a)所示三角形周期排列薄板光子晶体与空气层之间边界面上表面模式的计算结果

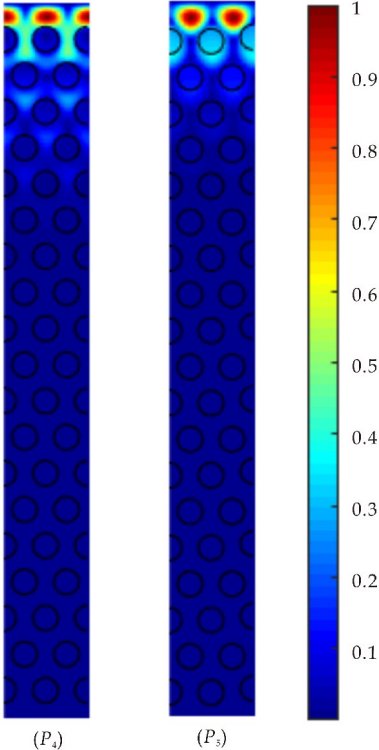
应用本文发展的数值方法,在薄板光子晶体与 PMC 材料的边界面上还发现了一种新的表面模式. 结构图如图 6(a)所示,红色直线代表边界面,在边界面的上侧是 PMC 材料,边界面的下侧是三角形周期排列薄板光子晶体. 边界面与第一排空气洞边缘之间的距离 $d=0.6L$,空气洞的半径及背景材料的有效折射率与前两个算例一致. 此时超级晶格只包含标准无缺陷的正六边形单元晶格 $\Omega^{(1)}$ (如图 2(a)所示)和非标准无缺陷五边形单元晶格 $\Omega^{(3)}$ (如图 2(c)所示)这两种单元晶格,所以在实际计算时只要求出这两种单元晶格的 DtN 映射 $\Lambda^{(1)}$ 与 $\Lambda^{(3)}$ 即可.

同样选择超级晶格层数 $m=14$,标准单元晶格每条边的离散点 $N=5$,得到精确到小数点后第四位的计算结果,色散曲线图如图 6(b)所示. 在色散曲线上选取点 $P_4(0.3481, 0.2735)$ 、 $P_5(0.3561, 0.2355)$,分别画出它们对应的表面模式的磁场分布图,如图 6(c)所示,与图 4(b)相似,图中颜色的亮度表示 $|H_z(x, y)|/H_{z, \max}$ 值的大小. 在图像中可以看出颜色较亮区域集中在边界面上,在垂直于边界面的薄板光子晶体内部颜色逐渐变暗. 由于磁场无法穿透 PMC 材料,边界面上侧的磁场值全部为零,所以没有画出边界面上侧部分的磁场分布图. 从图 6(c)可以看出,表面模式的能量集中在边界面上,在薄板光子晶体内部快速衰减,只能沿着

薄板光子晶体的边界面进行传播.



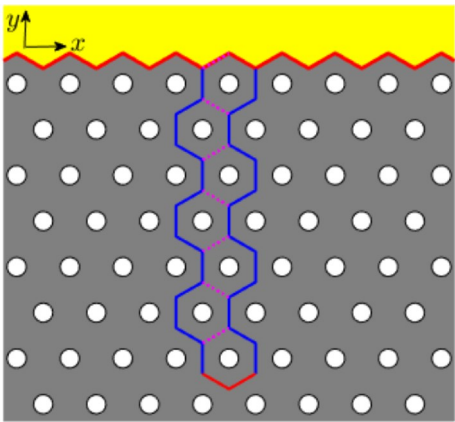
(b)色散曲线



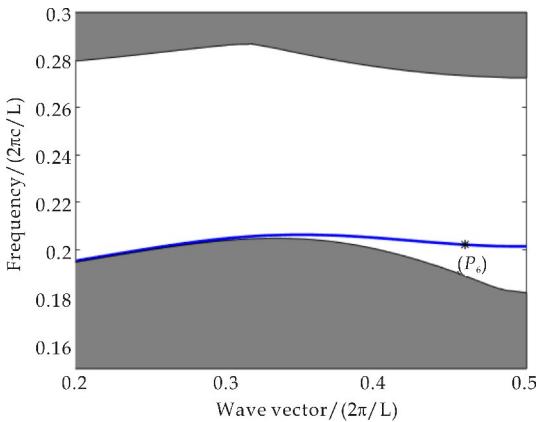
(c)图 6(b)中点 P_4 、 P_5 对应表面模式的磁场分布图

图 6 三角形周期排列薄板光子晶体与 PMC 材料边界面上表面模式的计算结果

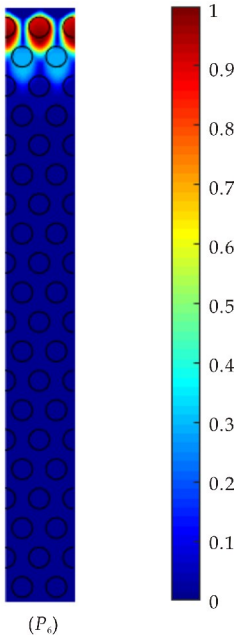
在分析计算图 6(a)所示的三角形周期排列薄板光子晶体与 PMC 材料的边界面结构的过程中,可以发现将直线型边界面变成锯齿状边界面,仍然存在着表面模式.新的结构图如图 7(a)所示,锯齿状边界面沿着正六边形单元晶格的边界面分布,边界面上侧为 PMC 材料,下侧为三角形周期排列薄板光子晶体.此时超级晶格中只包含一种标准正六边形单元晶格 $\Omega^{(1)}$ (图 2(a)),所以只需要计算 $\Delta^{(1)}$ 即可.空气洞的半径和薄板材料的有效折射率仍然与前三个算例一致,同样选择超级晶格层数 $m=14$,标准正六边形单元晶格每条边的离散点 $N=5$,得到精确到小数点后第四位的计算结果,色散曲线图如图 7(b)所示.取图 7(b)中色散曲线上的一点 $P_6=0.459, 0.202\ 2$,画出它对应的表面模式的磁场分布图,如图 7(c)所示.



(a)三角形周期排列薄板光子晶体与 PMC 材料的锯齿状边界面



(b)色散曲线



(c)图 7(b)中点 P_6 对应表面模式的磁场分布图

图 7 三角形周期排列薄板光子晶体与 PMC 材料的锯齿状边界面上表面模式的计算结果

4 结论

本文扩展了 DtN 映射方法,将其用于计算三角形周期排列薄板光子晶体的表面模式.以标准与非标准单元晶格的 DtN 映射为基础,构造出超级晶格的 DtN 映射,最后在超级晶格的两条边界上建立矩阵较小的线性特征值问题来进行求解.应用这种方法在薄板光子晶体与 PMC 材料的交界面上还发现了一种新的表面模式.

在本文研究的薄板光子晶体结构中,挖取的空气洞截面都是标准圆形,因此可以在单元晶格中用 Helmholtz 方程的柱面波特解的线性组合来表示通解,从而构造出单元晶格 DtN 映射.如果空气洞的截面不是标准圆形,比如椭圆、三角形等等,这种构造 DtN 映射的方法将不再适用.接下来将进一步研究在空气洞截面不是标准圆形的薄板光子晶体结构中如何建立有效的数值方法分析计算表面模式,此时需要利用边界积分方程方法来构造单元晶格的 DtN 映射.

参考文献

[1] J D Joannopoulos, S G Johnson, J N Winn, et al. Photonic crystals: Molding the flow of light[M]. Second Edition. Princeton: Princeton University Press, 2008.

- [2] R Meade, R D Brommer, D Karl, et al. Existence of a photonic band gap in two dimensions[J]. Applied Physics Letters, 1992, 61(4): 495-497.
- [3] R Moussa, S Foteinopoulou, L Zhang, et al. Negative refraction and superlens behavior in a two-dimensional photonic crystal[J]. Physical Review B, 2005, 71, 085 106.
- [4] H F Zhang, L F Shen. Layered superlensing in two-dimensional photonic crystals[J]. Optics Express, 2006, 14(23): 11 178-11 183.
- [5] R G Hunsperger. Integrated optics: Theory and technology[M]. Second Edition. Berlin Heidelberg: Springer, 1984.
- [6] D Gailevicius, V Koliadenko, V Purlys, et al. Photonic crystal microchip laser[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 34 173.
- [7] L M Brongersma, Y Cui, S H Fan. Light management for photovoltaics using high-index nanostructures[J]. Nature Materials, 2014, 13(5): 451-460.
- [8] A Mekis, J C Chen, I Kurland, et al. High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3 787-3 790.
- [9] B S Song, S Node, T Asano. Photonic devices based on in-plane hetero photonic crystals[J]. Science, 2003, 300(5 625): 1 537.
- [10] Y Akahane, T Asano, B S Song, et al. High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal[J]. Nature, 2003, 425(30): 944-957.
- [11] J K Yang, S H Kim, G H Kim, et al. Slab-edge modes in two-dimensional photonic crystals[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84: 3 016-3 018.
- [12] S S Xiao, M Qiu. Surface-mode microcavity[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87: 111 102.
- [13] T W Lu, Y H Siao, W D Ho, et al. Photonic crystal heteroslab-edge microcavity with high quality factor surface mode for index sensing[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94: 141 110.
- [14] Z Y Zhang, M Dainese, L Wosinski, et al. Optical filter based on two-dimensional photonic crystal surface mode cavity in amorphous silicon-on-silica structure[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90: 041 108.
- [15] H Kurt, N Erim, Kstün. Slow light based on optical surface modes of two-dimensional photonic crystal[J]. Journal of the Optical Society of America B-optical Physics, 2012, 29(6): 1 187-1 193.
- [16] M N Erim, H Kurt, N Erim. Optical surface modes of photonic crystals for dual-polarization waveguide[J]. Photonics and Nanostructures: Fundamentals and Applications, 2013, 11(2): 123-131.
- [17] Z Huang, T B Yu, T B Wang, et al. Surface structure for efficiently coupling into photonic crystal slab waveguides with a triangular lattice of air holes[J]. Modern Physics Letters B, 2015, 30(6): 1 650 064.
- [18] H Chen, K K Tsia, A W Poon. Surface modes in two-dimensional photonic crystal slabs with a flat dielectric-margin[J]. Optics Express, 2006, 14(16): 7 368-7 377.
- [19] M Che, Z Y Li. Analysis of surface modes in photonic crystals by a plane-wave transfer-matrix method[J]. Optical Society of America, 2008, 25(9): 2 177-2 183.
- [20] Y C Hsu, L W Chen. Bloch surface wave excitation based on coupling from photonic crystal waveguide[J]. Journal of Optics, 2010, 12(9): 095 709.
- [21] Y Huang, Y Y Lu. Scattering from periodic arrays of cylinders by Dirichlet-to-Neumann maps[J]. Journal of Lightwave Technology, 2006, 24(9): 3 448-3 453.
- [22] Y Huang, Y Y Lu, S. J. Li. Analyzing photonic crystal waveguides by Dirichlet-to-Neumann maps[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2007, 24(11): 2 860-2 867.
- [23] J Yuan, Y Y Lu. Photonic bandgap calculations with Dirichlet-to-Neumann maps[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2006, 23(12): 3 217-3 222.
- [24] J Yuan, Y Y Lu. Computing photonic band structures by Dirichlet-to-Neumann maps: The triangular lattice[J]. Optical Communications, 2007, 273(1): 114-120.
- [25] Z Hu, Y Y Lu. Efficient numerical modeling of photonic crystal heterostructure devices[J]. Journal of Lightwave Technology, 2015, 33(10): 2 012-2 018.
- [26] 王依翠, 胡 真. 基于 Dirichlet-to-Neumann 映射计算半无限二维光子晶体的表面模式[J]. 南京信息工程大学学报, 2016, 8(6): 540-545.
- [27] Min Qiu. Effective index method for heterostructure-slab-waveguide based two-dimensional photonic crystals[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81: 1 163-1 165.

【责任编辑: 蒋亚儒】