

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0001-08

玉米醇溶蛋白基微胶囊水果保鲜复合涂层材料的制备及应用

徐群娜, 白忠薛, 马建中, 杨羽西, 李娇娇, 韩文静

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:以水果为代表的农产品在贮藏期间极易发生腐烂,从而造成了资源浪费.本文以天然产物玉米醇溶蛋白(Zein)、艾叶精油(AAE)和海藻酸钠(SA)等为原料,并结合反溶剂法和复凝聚法制备得到玉米醇溶蛋白基微胶囊(AAE@Z-SMs),再将 AAE@Z-SMs 与己内酰胺改性酪素(Ca-Cpl)复配得到复合涂层材料,最后将其应用于水果表面从而达到保鲜效果.结果表明,当 SA 用量为 0.06%时,AAE@Z-SMs 平均粒径约为 537.9 nm,对 AAE 的包覆率和负载率分别可达 77.6%和 4.4%,在良溶剂中释放 120 h 的累计释放率为 71.8%,表现出较好的控释能力.该复合涂层材料具有较好的稳定性及抗菌性,将其应用于水果保鲜时可有效抑制香蕉表面褐变、减小圣女果硬度下降幅度以及抑制苹果切块表面菌类生长.该研究可为生物质基功能型涂层材料的发展提供一定的参考和借鉴.

关键词:微胶囊; 涂层材料; 保鲜; 玉米醇溶蛋白; 艾叶香精

中图分类号:TQ630.7 **文献标志码:**A

Fabrication and application of zein-based microcapsule composite coating for fruit fresh-keeping

XU Qun-na, BAI Zhong-xue, MA Jian-zhong, YANG Yu-xi, LI Jiao-jiao, HAN Wen-jing

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

Abstract:Fruits,as typical agricultural products,are prone to decay during storage,which is a waste of natural resources. In this paper,the anti-solvent precipitation technology and complex agglomeration methods were empolyed to prepare zein-based microcapsules (AAE@Z-SMs) by using zein,artemisia argyi essence (AAE) and sodium alginate (SA) as the raw materials. After the as-prepared AAE@Z-SMs were blended with casein modified by caprolactam (Ca-Cpl) to craft the composite coating material,the obtained composite coating material was applied to the surfaces of fruits for fresh-keeping. The results show that the average particle size of AAE@Z-SMs was 537.9 nm when SA was 0.06%,and the encapsulating and loading efficiency of AAE@Z-SMs to AAE were 77.6% and 4.4%,respectively. Meanwhile,

* 收稿日期:2021-03-14

基金项目:国家自然科学基金项目(22078185); 陕西省创新人才推进计划青年科技新星项目(2019KJXX-011); 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心开放基金项目(XTKF-2019-02); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201910708021)

作者简介:徐群娜(1987—),女,陕西西安人,副教授,硕士生导师,研究方向:天然产物基有机/无机纳米复合涂层材料

the cumulative release rate of AAE from the microcapsules in good solvent was 71.8% at 120 h. The composite coating material has good stability and antibacterial property, and when it was applied to the fruit fresh-keeping, it can effectively inhibit the surface browning of bananas, and reduce the decrease in hardness of cherry tomatoes, and inhibit the growth of fungi on the surface of apple cut pieces. This research can provide a reference for the development of bio-based functional coatings.

Key words: microcapsules; coating; fresh-keeping; zein; artemisia argyi essence

0 引言

目前,饥饿仍是人类面临的重大挑战之一,然而全球每年生产的食物中约有三分之一被浪费^[1].这主要是由于食品保质期较短而易腐烂,其中,每年约有 40%~50% 的农产品被浪费^[2,3].商业上已经具有多种较为成熟的农产品保存方法,其中应用最广泛的是水果蜡,然而水果蜡进入人体后,会产生离子积累和代谢产物抑制等不良影响^[4,5].其他常用的保存方法包括冷藏、惰性气体包装和石蜡基活性涂层等,但是这些方法往往费用较高且耗时较长^[6].因此,新型绿色食品保鲜涂层材料的研发得到了广泛关注.

精油是从植物中提取出的功能性物质,因其优异的抗菌和抗氧化能力而在食品保鲜领域得到应用^[7,8].然而,精油会在遇光、遇氧或受热等条件下挥发或分解,从而限制了其应用范围,同时较高浓度的精油往往会促进产品质量恶化^[8].因此,研究者们提出对精油进行封装和乳化等处理以应对上述不足^[9].精油微胶囊化是利用高分子聚合物对其进行包覆而形成微胶囊,进而提高其稳定性和控释性等^[10,11].目前天然高分子因其良好的生物降解性而被广泛作为微胶囊壁材,包括环糊精、壳聚糖和玉米醇溶蛋白等.其中,玉米醇溶蛋白(Zein)由于具有独特的自组装性能而被广泛应用于物质封装和递送.然而,传统 Zein 微胶囊在应用过程中会由于较强的疏水作用而聚沉,从而影响了其应用性能^[12-15].因此,具有良好稳定性和缓释性等性能的 Zein 基微胶囊的构筑逐渐得到研究者的关注.

基于以上背景,本研究以 Zein 为壳材、艾叶精油(AAE)为芯材、戊二醛为固化剂、海藻酸钠(SA)为稳定剂,并结合反溶剂法和复凝聚法制备得到玉米醇溶蛋白基微胶囊(AAE@Z-SMs);最后将 AAE@Z-SMs 与成膜材料己内酰胺改性酪素(Ca-CpI)复配得到复合涂层材料,并将其应用于香蕉、圣女果和苹果的保鲜.该研究可为生物质基功能型涂层材料的发展提供一定的参考和借鉴.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

1.1.1 主要原料

Zein,食品级,高邮市日星药用辅料有限公司;AAE,实验级,克拉玛尔试剂公司;普兰尼克 F127,化学纯,Sigma-Aldrich 公司;无水乙醇、己内酰胺,化学纯,天津市天力化学试剂有限公司;戊二醛,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;酪素,精一级,浙江华天精细化工有限公司;三乙醇胺,化学纯,天津市登丰化学品有限公司;牛肉膏、蛋白胨和琼脂粉,分析纯,北京奥博星生物技术有限公司.

1.1.2 主要仪器

Vega 3 SBH 扫描电子显微镜,捷克 TESCAN 公司;TU-1900 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;NANO-ZS90 纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司;RE-2000E 旋转蒸发器、GG28LCE 乳化机,西安太康生物科技有限公司;H070A 型培养箱,上海恒一科学仪器有限公司;Turbiscan Lab 稳定性分析仪,法国 Formulacion 公司;物性分析仪,英国 SMS 公司.

1.2 玉米醇溶蛋白基微胶囊复合涂层材料的制备

1.2.1 玉米醇溶蛋白基微胶囊乳液的制备

首先,将 1.0 g Zein 溶解于 100.0 mL 乙醇水溶液(85%,v/v)中,搅拌 0.5 h 后进行低速离心(3 000 rpm)以除去其中的不溶物,得到 Zein 溶液.其次,称取 0.1 g AAE 和 0.07 g F127 并将其加入至 Zein 溶液中,搅拌 0.5 h 后得到 Zein 混合溶液.接着,将混合溶液加入至 400.0 mL 去离子水中,待乳化 10 min 后继续搅拌 1 h,将其于 40℃ 下旋蒸 10 min 后得到旋蒸液.然后,向旋蒸液中加入 0.1 g 的戊二醛并继续搅拌 1 h.最后,向混合液中加入一定量的 SA 并调节体系 pH 为 5.0 左右,继续搅拌 1 h 后得到玉米醇溶蛋白基微胶囊(AAE@Z-SMs)乳液.同时,用去离子水代替 Zein 制备

得到 AAE 混合液。

1.2.2 复合微胶囊涂层材料的制备

先按照前期研究制备得到己内酰胺改性酪素(CA-CPL)乳液^[16]。再将 AAE@Z-SMs 乳液与 Ca-Cpl 乳液以等体积比共混后得到玉米醇溶蛋白基微胶囊复合涂层材料(AAE@Z-SMs+Ca-Cpl)。同时,将 AAE 混合液与 Ca-Cpl 共混后得到的复合涂层材料(AAE+Ca-Cpl)作为对照。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 稳定性测试

(1)静置稳定性测试

将制得的样品倒入样品瓶,静置 48 h 后对其稳定性进行判定^[17]。

(2)离心稳定性测试

将制得的样品倒入离心管,离心处理后对其稳定性进行判定^[17]。

(3)TSI 稳定性指数测定测试

利用 Turbiscan Lab 稳定性分析仪对样品的稳定性进行测定^[18]。

1.3.2 缓释性测试

(1)测定最大吸收波长及绘制标准曲线

利用紫外可见分光光度计测定 AAE 最大吸收波长并绘制标准曲线^[17]。

(2)包封率和负载率的测定

先将 AAE@Z-SMs 乳液在 3 000 rpm 下离心 10 min 以去除微胶囊;然后在 10 000 rpm 下离心 10 min 以去除悬浮的小分子物质;最后用体积分数 50% 的乙醇溶液稀释上清液,并在 AAE 最大吸收波长处测定其吸光度,参照 AAE 标准曲线并通过公式(1)和(2)计算出包封率(EE,%)和负载率(LE,%).

$$EE = \left(1 - \frac{C \times V}{M}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$LE = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (2)$$

式(1)和(2)中:C—AAE 浓度,mg/L;M—AAE 总量,mg;V—AAE@Z-SMs 乳液总体积,L;W₁—微胶囊包覆 AAE 量,mg;W₂—微胶囊壁材总质量,mg。

(3)缓释性测定

首先量取一定体积的样品并将其加入到透析袋中;接着将透析袋放入含 500 mL 乙醇水溶液(50%,v/v)的烧杯中,在室温下连续搅拌;然后间隔一定时间移取 5 mL 样品在香精最大吸收波长处测定吸光度,同时加入相同体积的乙醇水溶液

(50%,v/v)进行补充;最后结合标准曲线计算出样品中香精浓度,香精累计释放率(R,%)是根据公式(3)计算所得。

$$R(\%) = \frac{500C_{(n)} + 5 \sum C_{(n-1)}}{1\,000W_0} \times 100 \quad (3)$$

式(3)中:W₀:微胶囊包覆香精总量,mg;C_(n):第 n 次测量时释放液中香精浓度,mg;C_(n-1):第 n-1 次测量时释放液中香精浓度,mg;∑C_(n-1):前 n-1 次测量时释放液中香精浓度之和,mg。

1.3.3 抗菌性测试

采用抑菌圈法进行抗菌性测试^[19]。抑菌宽度(W_{inh},cm)是根据公式(4)进行计算:

$$W_{inh} = \frac{d_2 - d_1}{2} \quad (4)$$

式(4)中:d₁—抑菌圈外沿距离,mm;d₂—滤纸片直径,mm。

1.3.4 表征

(1)Zeta 电位测试

采用 Zeta-电位仪对样品带电情况进行测定。

(2)扫描电子显微镜(SEM)测试

将样品贴于导电胶上,经真空喷金后采用扫描电子显微镜进行测试,加速电压为 1.0 kV。

1.4 水果涂膜保鲜

1.4.1 应用工艺

将复合涂层材料在水果表面喷涂成膜,参数如下:先用喷枪喷涂 3 次,涂饰量约为 0.01 mL/g。

1.4.2 测定指标及方法

(1)感官评定

通过记录水果在不同时期的形貌变化来评定复合涂层的保鲜效果^[20]。

(2)失重率测定

采用重量法对水果的失重率进行测定^[21]。将每组水果样品的平均失重率作为检测指标,失重率(WL,%)是根据公式(5)计算所得。

$$WL = \left(1 - \frac{m_0 - m_t}{m_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

式(5)中:m₀—贮藏前(第 0 d)水果样品重量,g;m_t—贮藏后(第 t d)水果样品重量,g。

(3)硬度测定

采用物性分析仪对水果的硬度进行测定^[22]。不同部位测量三次计算平均值。

2 结果与讨论

2.1 玉米醇溶蛋白基微胶囊的性能

2.1.1 粒径及 Zeta-电位测试结果

为实现较好的稳定效果,重点探究了不同 SA 用量对微胶囊结构与性能的影响.首先探究了不同 SA 用量对微胶囊粒径、浊度及表面带电量的影响,其结果如图 1 所示.由图 1(a)可知,当 SA 用量在 0~0.08% 时,随着 SA 用量的增加,微胶囊乳液粒径和浊度分别从 257.1 nm 和 410 NTU 增加到 837.8 nm 和 711 NTU;随着 SA 用量进一步增加,微胶囊乳液粒径及浊度基本保持不变.由图 1(b)可知,当体系 pH 为 5.0 时,Zein 微胶囊带正电,这是因为 Zein 等电点在 6.3 左右^[23].随着 SA 的加入以及用量的增加,微胶囊体系的 Zeta 电位也从正电荷向负电荷进行转变,体系的 Zeta 电位绝对值呈不断增加的变化趋势.这是由于随着 SA 用量的增加,阴离子 SA 会通过静电作用与 Zein 进行有效结合.

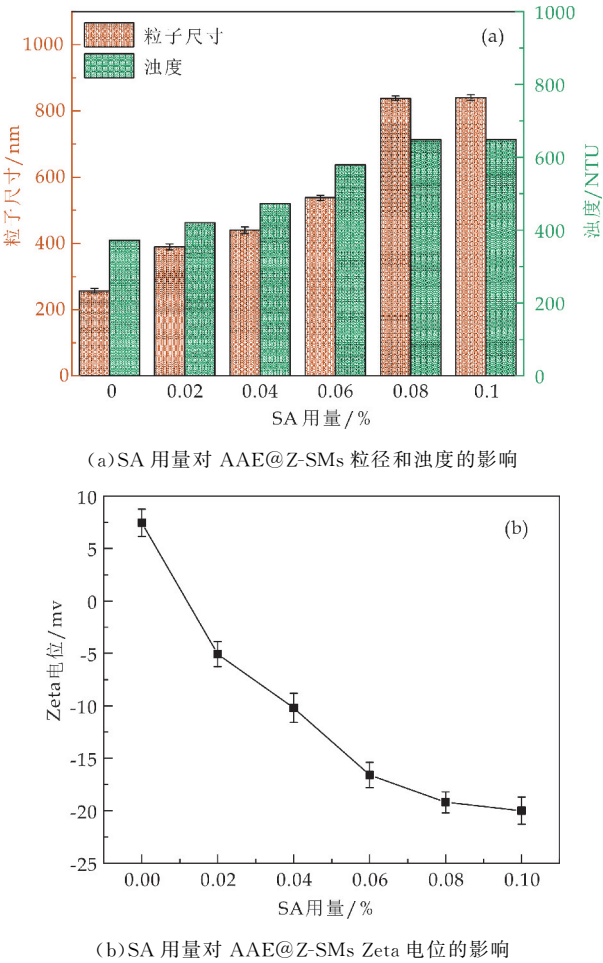


图 1 不同 SA 用量对 AAE@Z-SMs 的影响

2.1.2 稳定性测试结果

进一步探究了 SA 用量对微胶囊稳定性的影响,结果如表 1 所示.可以看出,当 SA 用量较少时,制得 AAE@Z-SMs 乳液的静置稳定性和离心稳定性均较好,当 SA 用量增加至 0.10% 时,制得微胶囊乳液的静置和离心稳定性均较差.同时,通

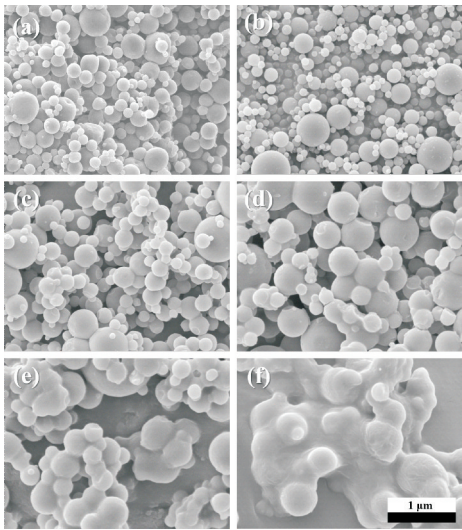
过稳定性分析仪进一步分析可知,当 SA 用量大于 0.06% 时,随着其用量的增加,TSI 值呈现不断增大的变化趋势,进一步说明过量的 SA 会对微胶囊乳液的稳定性产生不利影响^[18].

表 1 不同 SA 用量对 AAE@Z-SMs 稳定性的影响

SA 用量 / %	静置稳定性	离心稳定性	TSI (t=30 min)
0.00	稳定 (无沉淀)	稳定 (无沉淀)	2.73±0.02
0.02	稳定 (无沉淀)	稳定 (无沉淀)	2.12±0.01
0.04	稳定 (无沉淀)	稳定 (无沉淀)	0.96±0.04
0.06	稳定 (无沉淀)	稳定 (无沉淀)	0.87±0.02
0.08	稳定 (无沉淀)	较稳定 (少量沉淀)	2.02±0.01
0.10	不稳定 (大量沉淀)	不稳定 (大量沉淀)	5.02±0.01

2.1.3 微观形貌表征结果

进一步探究了不同 SA 用量对干燥后 AAE@Z-SMs 微观形貌的影响,结果如图 2 所示.由图 2(a)可知,不含 SA 的微胶囊具有明显的球形结构;从图 2(b)~(d)可以看出,随着 SA 的加入及其用量的增加,制得 AAE@Z-SMs 的粒径不断增加,这可能是因为 SA 通过静电作用吸附在 Zein 微胶囊表面^[23].



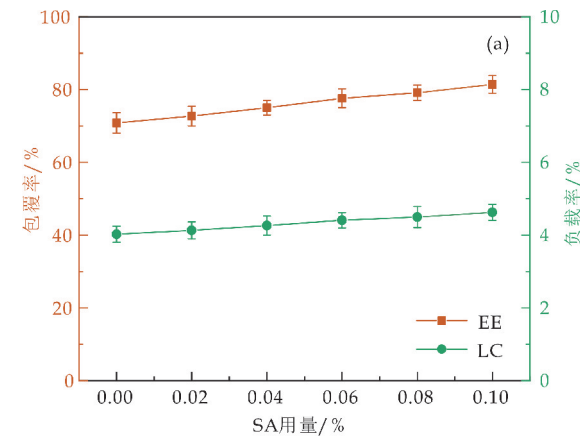
(a)~(f) SA 用量分别为 0%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08% 和 0.10%

图 2 不同 AAE@Z-SMs 的 SEM 图

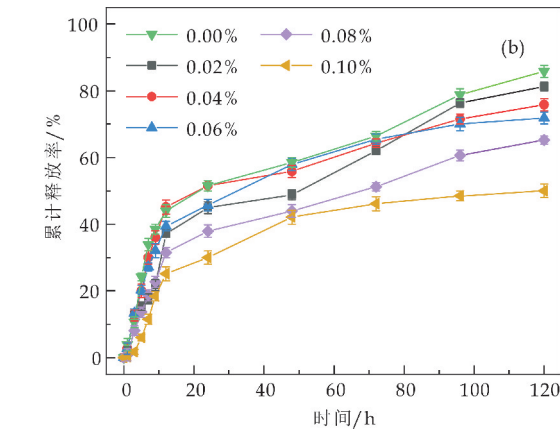
从图 2(e)和(f)可进一步看出,随着 SA 用量的进一步增加,微胶囊之间发生了粘连和聚集,这可能是因为当 SA 用量过多时,SA 与 SA 以及 SA 与微胶囊之间的界面作用增强,SA 不仅会通过静电作用结合在单个微胶囊表面,同时还会连接多个微胶囊^[23].

2.1.4 缓释性测试结果

进一步对微胶囊的缓释性能进行测试,结果如图 3 所示. 首先,测定了 AAE 最大吸收波长并绘制了标准曲线. 结果表明,AAE 最大吸收波长出现在 205 nm 处,在此波长下绘制出标准曲线的回归方程为 $y = 0.46157x + 0.02622$,相关系数为 0.99323,可知 AAE 的吸光度与其质量浓度呈线性关系,这与 Mahdich 等^[24]的研究结果一致.



(a)SA 用量对 AAE@Z-SMs 的香精包覆率和负载率的影响



(b)SA 用量对 AAE@Z-SMs 累计释放率的影响

图 3 不同 SA 用量对 AAE@Z-SMs 缓释性影响

由图 3(a)可知,微胶囊的包覆率和负载率均随着 SA 用量的增加而增加,这可以解释为加入的 SA 与 Zein 通过静电作用有效地结合,不仅能将 AAE 紧密地诱捕到 AAE@Z-SMs 中,还能够抑制微胶囊中香精分子的释放^[25,26].

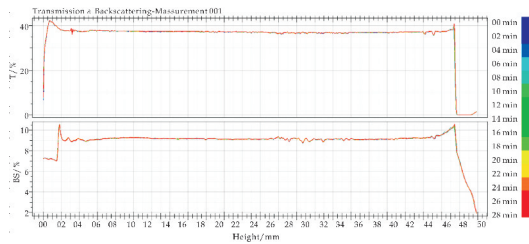
由图 3(b)可知,AAE 的累计释放率在 120 h 的释放周期内持续增加,其释放可分为三个阶段:第一阶段在 0~12 h,主要是吸附于微胶囊表面和未被包覆而游离于溶剂中 AAE 的释放;第二阶段在 12~96 h,主要是微胶囊内部包覆 AAE 的释放;第三阶段在 96~120 h,主要是依靠微胶囊乳液体系与分散介质间的渗透压进行 AAE 的释放^[27]. 在 120 h 时,不含 SA 的 AAE@Z-SMs 中

AAE 的累计释放率为 82.3%,随着 SA 用量的增加,AAE@Z-SMs 中 AAE 的累计释放率呈不断降低的变化趋势. 结果表明,当 SA 用量为 0.06% 时制得的 AAE@Z-SMs 具有较好的缓释性能,在 120 h 的累计释放率为 71.8%,这可能是因为 SA 与 Zein 之间发生了静电作用,从而抑制了微胶囊中香精分子的扩散^[23].

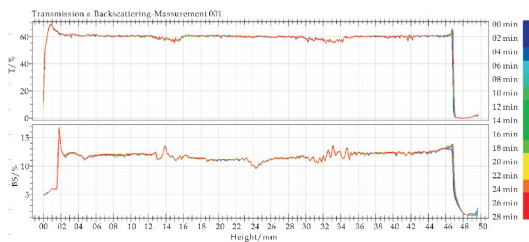
2.2 复合微胶囊涂层材料的性能

2.2.1 稳定性测试结果

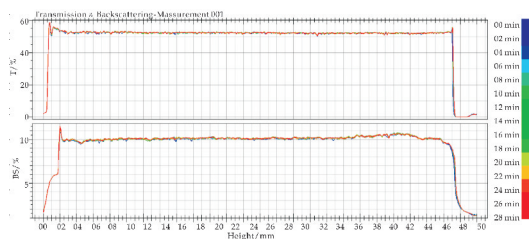
利用稳定性分析仪对复合涂层材料的稳定性进行了检测,结果如图 4 所示. 由图 4 可知,Ca-Cpl 的透光率随着乳液高度的增大几乎保持不变,同时具有稳定的背光散射强度,这说明 Ca-Cpl 具有较好的稳定性;AAE+Ca-Cpl 复合涂层材料的透光率和背光散射强度均随乳液高度的增大呈现明显的变化的趋势,这表明向 Ca-Cpl 中引入 AAE 会使体系稳定性降低;而 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 复合涂层材料的透光率随着乳液高度的增大几乎没有变化,并且背光散射强度也保持着一个相对稳定的值,这进一步说明将 AAE 微胶囊化可有效改善其分散性能^[18].



(a)Ca-Cpl 乳液的透光率(T)及背散射强度(BS)变化曲线



(b)AAE+Ca-Cpl 乳液的透光率(T)及背散射强度(BS)变化曲线



(c)AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 乳液的透光率(T)及背散射强度(BS)变化曲线

图 4 不同乳液的稳定性分析结果

2.2.2 抗菌性测试结果

为考察涂层材料的应用性能,利用抑菌圈法对其抗菌性进行了测试,结果如图 5 所示.由图 5 可知,未处理以及用 Ca-Cpl 处理的滤纸样品均没有抑菌作用,而经过 AAE+Ca-Cpl 和 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 处理的滤纸样品对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)均显示出抑菌作用,且后者显示出具有更大和更持久的抑菌圈,这可能是由于 AAE 中含有的桉树脑和石竹烯等物质能够起到较好的抑菌效果.在继续培养 2 天以后,AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 处理过的滤纸对 *E. coli* 和 *S. aureus* 依旧显示出最好的抑菌作用,这进一步说明微胶囊结构能够使 AAE 可控缓慢释放.

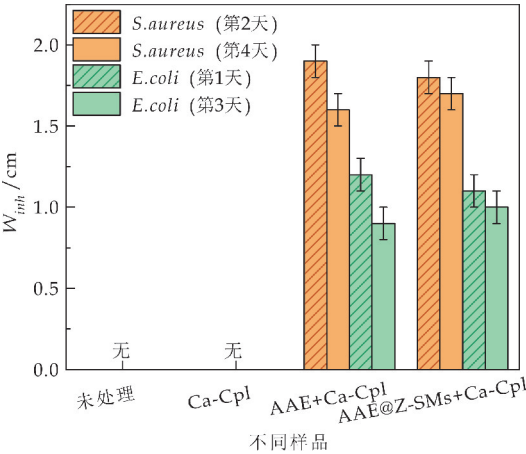


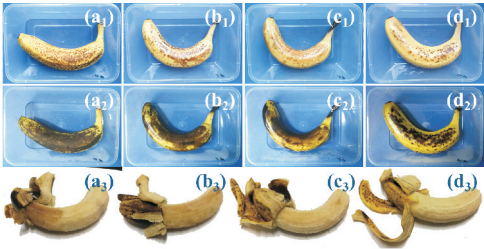
图 5 不同复合涂层材料的抑菌效果

2.3 复合微胶囊涂层材料的应用

为进一步考察复合涂层材料的保鲜性能,将其分别应用于多种水果表面,并对处理后水果样品的外形和质量等进行观察或测定.

2.3.1 香蕉

首先利用多种复合材料分别对香蕉进行涂膜处理,结果如图 6 所示.由图 6 可以看出,与未涂膜香蕉样品相比,涂膜后香蕉样品均具有较好光泽度,可能是因为 Ca-Cpl 涂膜以后起到了高光的效果.随着存放时间的延长,香蕉样品均出现了酶促褐变,但涂膜过的香蕉样品仍然具有相对较好的光泽度.在第 10 天时,未涂膜香蕉样品以及由 Ca-Cpl 涂膜的香蕉样品表面均具有较大的褐变面积,同时前者内部具有明显的腐败现象,而经过 AAE+Ca-Cpl 和 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂膜的香蕉样品表面的褐变面积逐渐变小,同时其内部的腐败现象也逐渐减轻.结果表明复合涂层材料对香蕉样品具有较好的保鲜效果,随着 AAE 和 AAE@Z-SMs 的引入,保鲜效果逐渐增强.

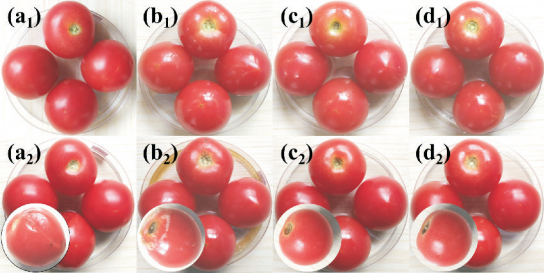


(a₁)~(a₃)是未涂膜香蕉样品分别在第 6 天的外观图以及第 10 天的外观图和内部图 (b₁)~(b₃)是 Ca-Cpl 涂膜香蕉样品分别在第 6 天的外观图以及第 10 天的外观图和内部图 (c₁)~(c₃)是 AAE+Ca-Cpl 涂膜香蕉样品分别在第 6 天的外观图以及第 10 天的外观图和内部图 (d₁)~(d₃)是 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂膜香蕉样品分别在第 6 天的外观图以及第 10 天的外观图和内部图

图 6 未涂膜或被不同复合乳液涂膜香蕉样品的保鲜效果

2.3.2 圣女果

进一步考察了不同复合涂料对圣女果的保鲜效果,结果如图 7 所示.由图 7 可以看出,随着贮存时间的增加,未经涂膜和经过 Ca-Cpl 涂膜的圣女果样品分别出现了皱缩和腐败等现象,而经过复合涂层材料涂膜的圣女果样品依然具有较为饱满的外观,这是因为表面的涂层阻碍了水分的挥发并抑制了圣女果的呼吸作用.



(a₁)、(a₂)是未涂膜圣女果样品分别在第 0 天和第 10 天的外观图 (b₁)、(b₂)是 Ca-Cpl 涂膜圣女果样品分别在第 0 天和第 10 天的外观图 (c₁)、(c₂)是 AAE+Ca-Cpl 涂膜圣女果样品分别在第 0 天和第 10 天的外观图 (d₁)、(d₂)是 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂膜圣女果样品分别在第 0 天和第 10 天的外观图

图 7 未涂膜或被不同复合乳液涂膜圣女果样品的保鲜效果

同时,从图 8 可以看出,未经涂膜和涂膜后的圣女果在 0 天时具有相似的硬度,约为 7.0 Kg/cm³.在贮存 20 天之后,各组圣女果样品的硬度均有一定的降低,其中,未经涂膜的圣女果样品硬度最小,约为 4.6 Kg/cm³,这是因为强烈的呼吸作用使得圣女果中水溶性果胶等物质含量增加,从而使果体变软;而经过 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂膜的圣女果样品硬度最大,约为 5.7 Kg/cm³,这可能是因为涂层中的香精可以降低细胞壁酶的活性,从而延缓水果细胞壁降解速率,而减小硬度下降幅度^[20].此外,微胶囊

中的香精在一定程度上能够降低水果表面微生物的分解速率,从而达到良好的保鲜效果。

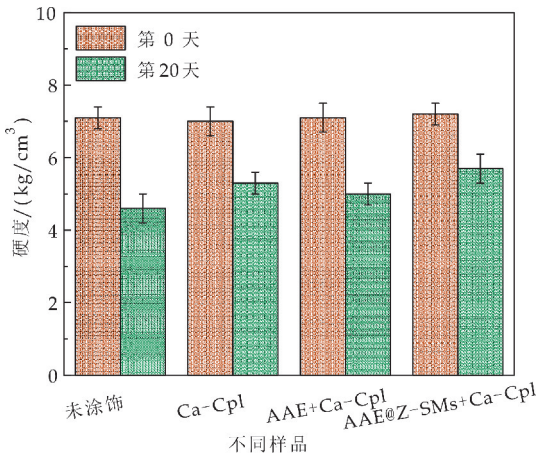
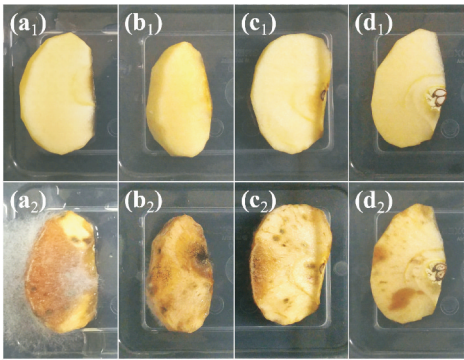


图 8 未涂膜或被不同复合乳液涂膜圣女果样品的硬度变化

2.3.3 苹果

水果切片因为方便、新鲜和即食等特点在市场上受到了越来越多的关注.然而,在失去外皮保护后,水果切片容易受到氧化和细菌的影响而降低品质^[28,29].因此,进一步考察了不同复合涂层材料对苹果切块的保鲜效果,结果如图 9 所示.由图 9 可以看出,与新鲜苹果切块相比,贮存 5 天后的苹果切块均产生褐变反应,这是因为苹果中含有多酚氧化酶,在 O₂ 的参与下,多酚氧化酶逐渐催化酚类物质氧化成醌,然后醌类物质进一步聚合为黑色物质,从而产生褐变现象^[8].



(a₁)、(a₂)是未涂膜苹果切块分别在第 0 天和第 5 天的外观图 (b₁)、(b₂)是 Ca-Cpl 涂膜苹果切块分别在第 0 天和第 5 天的外观图 (c₁)、(c₂)是 AAE+Ca-Cpl 涂膜苹果切块分别在第 0 天和第 5 天的外观图 (d₁)、(d₂)是 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂膜苹果切块分别在第 0 天和第 5 天的外观图

图 9 未涂膜或被不同复合乳液涂膜苹果切块的保鲜效果

从图 9(a₂)~(d₂)可进一步看出,未涂膜的苹果切块以及经过 Ca-Cpl 涂膜的苹果切块均产生了大面积的腐败,并具有明显的霉菌生长,进一步说明 Ca-Cpl 几乎没有抗菌效果.而经过 AAE+Ca-

Cpl 和 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂膜的苹果切块表面均没有霉菌产生,同时腐败面积也呈现依次减小的变化趋势,这可以解释为 AAE 赋予了复合材料一定的抗菌性能,微胶囊化增强了 AAE 的缓释性,而 SA 的引入进一步提升了微胶囊的分散性及缓释性能,从而形成致密的涂层结构,达到了最好的保鲜效果^[30].

应用结果表明,经过 AAE@Z-SMs+Ca-Cpl 涂饰的水果具有较好的保鲜效果,该复合涂层的保鲜作用机理可以归纳为以下 3 点:(1)涂层可有效阻碍水果中水分的挥发;(2)涂层可明显抑制水果的呼吸作用;(3)涂层中的 AAE 可降低细胞壁酶活性并赋予水果较好的抗菌性能。

3 结论

本研究以天然产物 Zein、AAE 和 SA 等为原料,结合反溶剂法和复凝聚法成功制备得到 AAE@Z-SMs,该微胶囊呈球状,当 SA 用量为 0.06% 时平均粒径为 537.9 nm,具有较好的分散性和稳定性,对 AAE 的包覆率和负载率分别可达 77.6% 和 4.4%,在良溶剂中释放 120 h 的累计释放率为 71.8%,表现出较好的控释能力.将 AAE@Z-SMs 与成膜材料复配得到复合涂层材料,该涂层材料对 E. coli 和 S. aureus 均具有较好的抑制作用,且可有效减缓红提质量损失、减小圣女果硬度下降幅度以及抑制苹果切块表面菌类生长等.该研究将对生物基功能型涂层材料的开发提供一定的参考和借鉴价值。

参考文献

[1] Guido S T, Michael O, Aline M. Fix the broken food system in three steps[J]. Nature, 2019, 569(7 755): 181-183.
[2] Escobar N, Ribal J, Clemente G, et al. Uncertainty analysis in the financial assessment of an integrated management system for restaurant and catering waste in Spain[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2015, 20 (11): 1 491-1 510.
[3] 罗坤明, 吴志林. 抗菌涂层和抗菌塑料在食品包装中的研究发展[J]. 包装工程, 2020, 41(3): 98-107.
[4] Bracey D, Holyoak C D, Coote P J. Comparison of the inhibitory effect of sorbic acid and amphotericin B on saccharomyces cerevisiae: Is growth inhibition dependent on reduced intracellular pH? [J]. Journal of Applied Microbiology, 1998, 85(6): 1 056-1 066.
[5] 龚利强, 王冬月, 任宇花, 等. 一起水果表面石蜡致幼儿园急性胃肠炎暴发调查[J]. 中国学校卫生, 2018, 39(9): 1 433-1 435.

- [6] Jung S, Cui Y F, Barnes M, et al. Multifunctional bio-nano-composite coatings for perishable fruits[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(26): 1 908 291. 1-1 908 291. 9.
- [7] Cicero C P, Eber A A M, Olinto L P, et al. Cellulose acetate active films incorporated with oregano (*origanum vulgare*) essential oil and organophilic montmorillonite clay control the growth of phytopathogenic fungi[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2016, 9: 69-78.
- [8] Jiang Y, Wang D, Li F, et al. Cinnamon essential oil pickering emulsion stabilized by zein-pectin composite nanoparticles; Characterization, antimicrobial effect and advantages in storage application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 1 280-1 289.
- [9] Kang J H, Park S J, Park J B, et al. Surfactant type affects the washing effect of cinnamon leaf essential oil emulsion on kale leaves[J]. *Food Chemistry*, 2019, 271: 122-128.
- [10] Li Y Z, Liu J M, He X F, et al. Preparation of cinnamon oil-loaded antibacterial composite microcapsules by in situ polymerization of pickering emulsion templates[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305 (3): 1 900 851. 1-1 900 851. 10.
- [11] Deng Z Y, Wang S S, Zhou B, et al. Carboxymethylpachymaran-zein coated plant microcapsules-based β -galactosidase encapsulation system for long-term effective delivery [J]. *Food Research International*, 2019, 128: 108 867. 1-108 867. 33.
- [12] Teng M J, Wei Y S, Hu T G, et al. Citric acid cross-linked zein microcapsule as an efficient intestine-specific oral delivery system for lipophilic bioactive compound[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 281: 109 993. 1-109 993. 11.
- [13] Jafar Mazumder M A, Nicholas A D B, Shen F, et al. Core-cross-linked alginate microcapsules for cell encapsulation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (6): 1 365-1 373.
- [14] Chen S, Han Y H, Jian L, et al. Fabrication, characterization, physicochemical stability of zein-chitosan nanocomplex for co-encapsulating curcumin and resveratrol[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 116 090. 1-116 090. 9.
- [15] Li K K, Yin S W, Yin Y C, et al. Preparation of water-soluble antimicrobial zein nanoparticles by a modified antisolvent approach and their characterization[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(2): 343-352.
- [16] 徐群娜. 酪素基无皂核壳复合乳液的合成、结构与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [17] 范倩倩. 缓香型壳聚糖基 SiO_2 纳米胶囊涂层材料的制备与应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [18] 范倩倩. 基于酪素胶束模板的多孔 TiO_2 纳米复合材料及其在功能涂层中的应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- [19] 王雅楠. 抗菌型酪素基纳米 ZnO 复合皮革涂饰材料的合成与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- [20] 罗雪云, 吴晓彤, 谢颖思, 等. 抗菌肽壳聚糖复合膜对水果黄瓜的保鲜作用[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(7): 142-149, 330.
- [21] 李远颂, 朱 莉, 邱月丰. 壳聚糖-植物精油复合保鲜液对圣女果保鲜效果的影响[J]. *食品工业*, 2017, 38(8): 10-13.
- [22] 黄玉梅. 茶多酚保鲜液对草莓保鲜效果研究[J]. *现代食品*, 2018(15): 156-158.
- [23] Hu K, David J M. Fabrication of biopolymer nanoparticles by antisolvent precipitation and electrostatic deposition: Zein-alginate core/shell nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 44: 101-108.
- [24] Mahdih R, Farzaneh T, Hassan N. Synthesis and characterization of alginate nanocarrier encapsulating artemisia ciniformis extract and evaluation of the cytotoxicity and apoptosis induction in AGS cell line [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 158: 338-357.
- [25] Huang X L, Dai Y Q, Cai Ji X, et al. Resveratrol encapsulation in core-shell biopolymer nanoparticles; Impact on antioxidant and anticancer activities[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 64: 157-165.
- [26] Liang H S, Zhou B, He L, et al. Fabrication of zein/quaternized chitosan nanoparticles for the encapsulation and protection of curcumin[J]. *RSC Advances*, 2015, 18(5): 13 891-13 900.
- [27] 张 帆. 酪素基中空纳米复合乳液的制备与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- [28] Guan W Q, Fan X T. Combination of sodium chlorite and calcium propionate reduces enzymatic browning and microbial population of fresh-cut 'granny smith' apples[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(2): 72-77.
- [29] Maria V A, Alejandra G P, María Del R M. Antimicrobial efficiency of chitosan coating enriched with bioactive compounds to improve the safety of fresh cut broccoli [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2013, 50(1): 78-87.
- [30] 方亦齐, 李灿楷, 林 杰, 等. 新型壳聚糖基水果保鲜剂的制备[J]. *合成树脂及塑料*, 2018, 35(3): 29-33.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0009-06

还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料对 Cr(VI)的吸附性能研究

张文博^{1,2}, 李思纯², 卫林峰³, 马建中⁴, 李 莉²,
王佳宁², 金 花⁵, 栗 贺⁴

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 5. 温州职业技术学院 设计创意学院, 浙江 温州 325000)

摘 要:以氧化石墨烯(GO)和胶原纤维(CF)为原料,通过水热法制备出了还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料(rGO/CF),考察了 CF 脱脂程度、GO 尺寸对复合材料形貌的影响;同时,还以重铬酸钾溶液为处理对象,考察了 GO 与 CF 的质量比、吸附时间以及 Cr(VI)初始浓度对 rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附性能的影响。结果表明,CF 脱脂程度越高,GO 尺寸越大,得到的 rGO/CF 的形貌越规整,且具有一定的结构强度;当 GO 和 CF 质量比为 2:1 时,rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附量为 30.10 mg/g,比 CF 和 rGO 分别提高了 148.55%和 16.89%。

关键词:氧化石墨烯;胶原纤维;Cr(VI);吸附材料
中图分类号:TQ424.3 **文献标志码:**A

Study on reduced graphene oxide/collagen fiber porous material for adsorption of Cr(VI)

ZHANG Wen-bo^{1,2}, LI Si-chun², WEI Lin-feng³, MA Jian-zhong⁴,
LI Li², WANG Jia-ning², JIN Hua⁵, LI He⁴

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 4. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 5. School of Design & Innovation, Wenzhou Polytechnic, Wenzhou 325000, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) and collagen fibers (CF) was used as raw material to prepare reduced graphene oxide/collagen fiber porous material (rGO/CF) via the hydrothermal method. The effects of degreasing of collagen fiber and GO size on the morphology of rGO/CF were investigated. The effects of mass ratio of GO to CF, adsorption time and initial concentration of Cr(VI) on the ad-

* 收稿日期:2021-03-23
基金项目:国家自然科学基金项目(21908141); 陕西省教育厅专项科研计划项目(20JK0527); 浙江省温州市基础性工业科技项目(G20190008); 浙江省自然科学基金项目(LGG21E30003)
作者简介:张文博(1988—),男,山西平遥人,讲师,博士,研究方向:石墨烯类材料的制备、改性及性能

sorption performance of rGO/CF were studied with chromium solution. The results show that the higher the degreasing degree of CF, the larger the GO size, the more regular the morphology of rGO/CF was with a certain structural strength. When the mass ratio of GO to CF is 2 : 1, the adsorption capacity of rGO/CF for Cr(VI) is 30.10 mg/g, which is promoted by 148.55% and 16.89% than that of CF and rGO, respectively.

Key words: graphene oxide; collagen fibers; Cr(VI); adsorbent

0 引言

制革加工过程中,废水中铬的吸附处理一直是研究热点之一^[1,2]. 由于铬离子不易降解,长期在环境中分散存在,最终会通过生物富集作用被动植物吸收,通过食物链进入人体,对人类的生存和健康产生一定影响^[3]. 因此,铬离子的深度处理就显得十分有意义. 吸附法因其操作简便、效率高、易于规模化等优势而成为一种应用广泛的工业废水处理方法^[4,5],合适的吸附材料是使用吸附法的关键之一.

胶原纤维(CF)不溶于水,却有很好的亲水性. 根据制革工艺原理,皮胶原纤维上的官能团对许多金属离子如铬离子、铝离子等能发生化学反应^[6],表现出很好的吸附性. 如王学川等^[7]研究了胶原纤维作为一种新型的吸附材料对水中铬的吸附过程,系统比较了不同处理方法对改性胶原纤维吸附铬能力的影响.

石墨烯具有比表面积大^[8]、吸附能力强^[9]等优点,是一种理想的吸附材料. 但由于石墨烯层间范德华力大、官能团少,使其存在水分散性不佳等缺陷^[10]. 相比而言,氧化石墨烯(GO)含有丰富的含氧官能团^[11],亲水性良好,对污染物的吸附能力较强.

若将 CF 和 GO 复合,制备还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料(rGO/CF),一方面利用 rGO 和 CF 本身含有的羧基和羟基等含氧官能团,可通过静电吸附和配位作用等与废水中的铬离子结合;另一方面 rGO 具有较大的比表面积和物理吸附能力,同样可以对铬离子起到吸附作用,有望得到一个具有一定机械强度和吸附能力的多孔复合材料,这对制革废水中铬离子的处理具有重要意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)、高锰酸钾

(K_2MnO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、正丁醇($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$)、过氧化氢(H_2O_2)、二苯碳酰二肼、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、磷酸(H_3PO_4)、石墨以及氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),均为分析纯. 脱脂剂由淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司提供.

1.1.2 主要仪器

KQ-300VDV 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、JY98-3D 超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、VERTE70 傅里叶红外光谱分析仪(德国 PE 公司)、VECTURE-22 变换红外光谱仪(德国 BRUKER 公司)、Hitachi S4800 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)、DZF-6050 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、HJ-6A 型数显多头磁力恒温搅拌器(金坛市友联仪器研究所)、LAMBDA950 紫外可见分光光度计(美国布鲁克公司).

1.2 脱脂皮粉的制备

称取脱灰羊皮 40 g,清洗干净后,切碎成小块. 在搅拌条件下将皮块和皮重 1.5% 的脱脂剂加入到盛有去离子水的烧杯中处理 3 h;将液体滗出,重新加入脱脂剂,继续搅拌;重复 7 次. 用去离子水对羊皮进行多次洗涤,洗去多余的脱脂剂,然后进行真空冷冻干燥,最后将产物在粉碎机中研磨,得到脱脂皮粉.

为考察胶原纤维脱脂程度对复合材料形貌的影响,采用 10% 的正丁醇对脱脂皮粉进一步处理,具体操作如下,在烧杯中加入 0.05 g 脱脂皮粉,加入 20 mL 去离子水和 1.5 mL 10% 的正丁醇,机械搅拌 24 h 后,用大量去离子水对羊皮进行洗涤,直至正丁醇被完全除去,产物记为 CF.

1.3 还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料(rGO/CF)的制备

氧化石墨烯是根据本课题组之前工作中所描述的 Hummers 法制备的^[12]. 为考察 GO 尺寸对多孔材料形貌的影响,分别使用 600 W 的 JY98-3D 超声波细胞粉碎机和 300 W, 80KHz 的 KQ-300VDV 超声波清洗器对其进行超声处理,得到两种尺寸的 GO.

还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料的制备工艺如图 1 所示。具体为,将 100 mg 超声处理的 GO 和 50 mg 的 CF 加入 20 mL 去离子水中,在超声清洗机中处理 1 h,并对其进行机械搅拌,使其分散均匀,得到稳定的悬浮液。将悬浮液转移到 100 mL 的水热釜中,在 180 ℃ 下水热反应 24 h。将水热处理后得到的 rGO/CF 用去离子水清洗 3 次,进行真空冷冻干燥,制得 rGO/CF(2 : 1)。为探究不同质量比 GO 与 CF 对复合材料的影响,改变脱脂皮粉的加入量为 100 mg 和 200 mg,分别记为 rGO/CF(1 : 1)和 rGO/CF(1 : 2)。

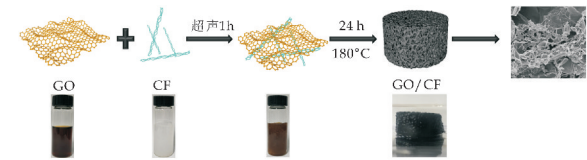


图 1 还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料的制备流程图

1.4 还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料对 Cr(VI)的吸附实验

将 25 mL 浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI)溶液加入 50 mL 锥形瓶中,调节其 pH 至 2,将 0.1 g 的 rGO/CF 放入锥形瓶中,在 25 ℃ 的恒温摇床中以转速 160 rpm 震荡 120 min,震荡结束后离心取上清液,然后用分光光度法测定上清液中的 Cr(VI)质量浓度,采用式(1)和式(2)计算得到 rGO/CF 对 Cr(VI)的单位吸附容量 $q(\text{mg/L})$ 和去除率 A 。并以此为指标,考察 GO 与 CF 的质量比、吸附时间以及 Cr(VI)初始浓度对吸附过程的影响。

$$q = (C_0 - C_e) \times V / M \tag{1}$$

$$A = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \% \tag{2}$$

式(1)、(2)中: q 为单位吸附量(mg/L), A 为去除率(%), V 为吸附液的体积(L), C_0 为吸附前 Cr(VI)的起始浓度(mg/L), C_e 为吸附后 Cr(VI)的浓度(mg/L), M 为吸附剂用量(g)。

1.5 Cr(VI)溶液标准曲线的绘制

以二苯碳酰二肼溶液为显色剂^[13],采用分光光度法,在最大吸收波长 540 nm 处对吸附后的溶液中的 Cr(VI)含量进行测定,记录数据,以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,溶液的吸光度值大小和其质量浓度成正比关系,其 C—A 标准曲线关系为 $y = 0.57x - 0.0017$,其中,相关系数 $R^2 = 0.9998$,可以看出, Cr(VI)C—A 关系符合 Lambert-Beer 定律。因此在本实验中可以通过测量溶液吸光度值来确定 Cr

(VI)的含量。

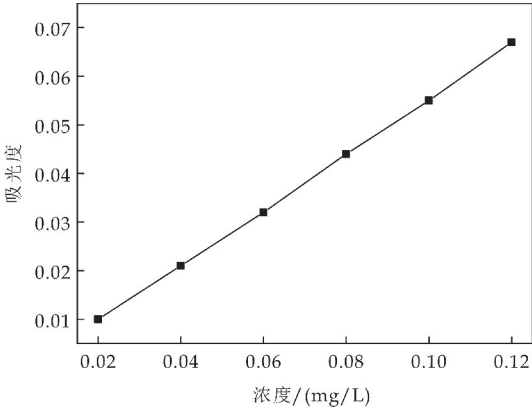
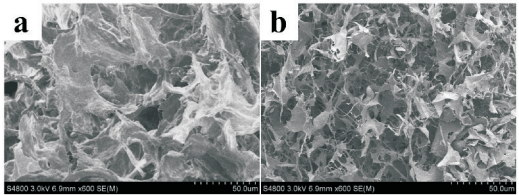


图 2 Cr(VI)吸光度值与溶液质量浓度的关系

2 结果与讨论

2.1 脱脂程度对胶原纤维形貌的影响

由于胶原纤维上的油脂不利于重金属离子的吸附,因此采用正丁醇对胶原纤维进行进一步的脱脂处理。图 3(a)是未用正丁醇脱脂处理的胶原纤维的 SEM 照片,图 3(b)是正丁醇脱脂处理后胶原纤维的 SEM 照片。通过对比图 3(a)和图 3(b)可以看出,与未用正丁醇脱脂处理的胶原纤维相比,通过正丁醇处理的胶原纤维变得更为松散,且表面变得结净,多孔结构增加,说明正丁醇发挥了作用,这有利于提高胶原纤维的吸附性能,因此选择正丁醇处理的胶原纤维与氧化石墨烯复合。



(a)未用正丁醇脱脂处理的胶原纤维的 SEM 照片 (b)正丁醇脱脂处理的胶原纤维的 SEM 照片

图 3 胶原纤维的 SEM 照片

2.2 氧化石墨烯尺寸对还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料结构的影响

研究表明,GO 的尺寸对 rGO 的形貌、体积密度以及比表面积有很大的影响^[14]。图 4 是两种尺寸 GO 的 SEM 照片。对比图 4(a)、图 4(b)可以看出,两种尺寸的 GO 呈现出氧化石墨烯典型的二维褶皱片层结构^[15],采用超声波细胞粉碎机处理的 GO 尺寸约为 10~20 μm ;采用超声波清洗器处理的 GO 尺寸约为 45 μm 。原料所用 325 目的石墨尺寸约为 45 μm ,说明采用超声波清洗器处理 GO 可以较好的保留 GO 的形貌,而超声细胞破碎机则会对 GO 产

生不同程度的撕裂,所得 GO 的尺寸也不同。

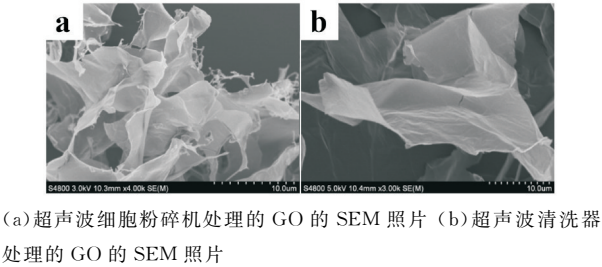
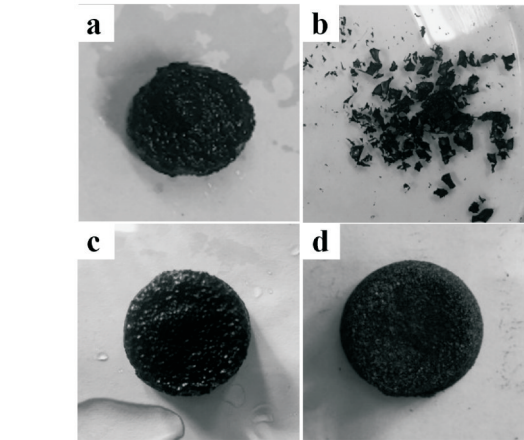


图 4 GO 的 SEM 照片

采用水热法,将两种尺寸的 GO 分别与胶原纤维复合,得到的 rGO/CF 的光学照片如图 5 所示。由图 5(a)和图 5(b)可以看出,采用小尺寸的 GO 为原料,通过水热反应的得到 rGO/CF 冷冻干燥后结构发生了坍塌,由图 5(c)和图 5(d)可以看出,使用大尺寸的 GO 得到的 rGO/CF 冷冻干燥后结构依旧完整,且具有一定的强度。说明 GO 的尺寸对于 rGO/CF 的三维结构形成和保持具有重要影响。当 GO 尺寸较小时,rGO/CF 的三维结构较为紧密,但 GO 之间的相互作用不强,对于三维结构的支撑作用不明显;当 GO 尺寸较大时,由于还原后的氧化石墨烯刚性较好^[16],在 $\pi-\pi$ 共轭作用下自组装时相互支撑可以起到骨架作用,从而使得 rGO/CF 具有较大体积的同时也有一定的机械强度。因此选择大尺寸的 GO 与正丁醇脱脂处理胶原纤维复合。



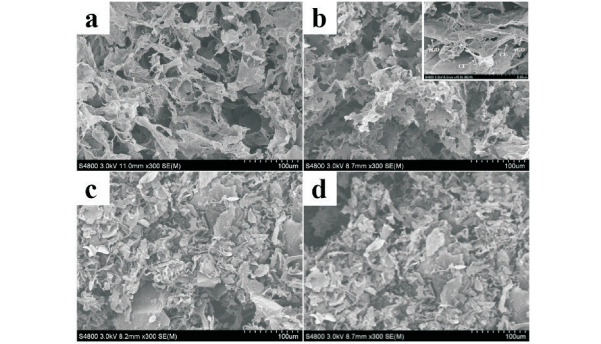
(a)、(b)分别为小尺寸 GO 为原料得到的 rGO/CF 冻干前和冻干后的光学照片 (c)、(d)分别为大尺寸 GO 为原料得到的 rGO/CF 冻干前和冻干后的光学照片

图 5 rGO/CF 冻干前和冻干后的光学照片

2.3 不同质量比氧化石墨烯与胶原纤维对还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料结构的影响

图 6 是不同质量比的还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料 SEM 照片。图 6(a)为纯胶原纤维,通过 SEM 照片可以看出胶原纤维呈现松散的多孔结构。图 6(b)为氧化石墨烯与胶原纤维质量比 2 : 1 的 SEM 照片,由插图可以看出,在高倍数下,可以清楚的看到胶原

纤维穿插在还原氧化石墨烯片层间,形成更多的孔隙结构,这种结构能够增加复合材料的比表面积,从而提高吸附能力^[17]。随着复合材料中胶原纤维比例的增加,当质量比为 1 : 1 或 1 : 2 时(图 6(c)、图 6(d)),复合材料的片层结构坍塌,不利于吸附。



(a)CF (b)2 : 1 (c)1 : 1 (d)1 : 2

图 6 不同质量比的还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料 SEM 照片

2.4 红外分析

氧化石墨烯、胶原纤维与还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料的红外光谱如图 7 所示。由图可知,GO 的红外光谱在 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 OH 的伸缩振动吸收峰^[18], $1\ 735\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动, $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环的特征峰, $1\ 390\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基 C—OH 和醇类、 $1\ 218\text{ cm}^{-1}$ 为环氧 C—O 的吸收峰、 $1\ 062\text{ cm}^{-1}$ 为酚类的 C—O, 这些特征峰表明 GO 中含有羟基、羧基和环氧基等官能团^[19,20]。CF 的红外光谱中,在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处出现较强的吸收,是酰胺 I 带的 C=O 伸缩振动峰,说明 CF 中都存在形成三股螺旋内氢键的 C=O, $1\ 238\text{ cm}^{-1}$ 处为酰胺 II 带的 N—H 伸缩振动^[21]。对于 rGO/CF,在 $1\ 346\text{ cm}^{-1}$ 处的新峰对应于 C—N 伸缩振动,在 $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 271\text{ cm}^{-1}$ 处分别来自于酯基中的 C=O 伸缩振动和 C—O—C 伸缩振动,表明在制备过程中,氧化石墨烯和胶原纤维可能发生了反应。

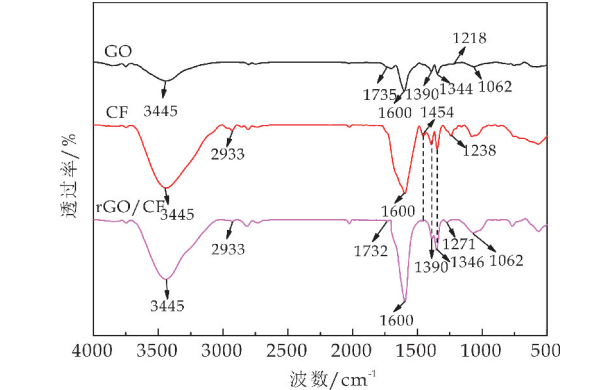


图 7 GO、CF 和 rGO/CF 的红外光谱图

2.5 还原氧化石墨烯/胶原纤维多孔材料各成分质量比对 Cr(VI)吸附性能的影响

图 8 为不同质量比 GO 与 CF 对 Cr(VI)的吸附量。观察图 8 可知,rGO/CF 的吸附量要高于 CF 和 rGO 的吸附量;同时,在不同质量配比的复合材料中,可以明显看出当 GO 和 CF 质量配比为 2 : 1 时,吸附量相对最高,为 30.10 mg/g。

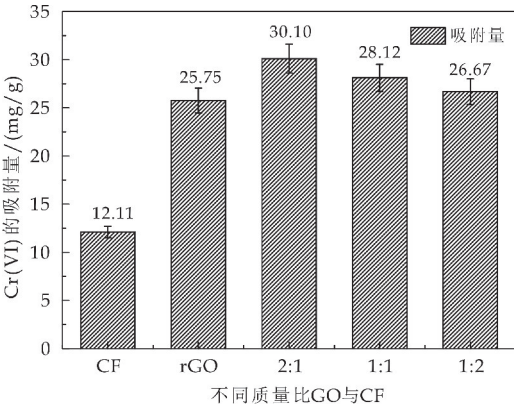


图 8 不同质量比 GO 与 CF 对 Cr(VI) 吸附的影响

2.6 吸附时间对复合材料吸附性能的影响

图 9 为 CF、rGO 与 rGO/CF 的 Cr(VI)吸附量随时间变化曲线。由图可以看出,在 180 min 内,不同材料对 Cr(VI)的吸附容量随着时间的增加而增加,当反应时间大于 180 min 后,吸附容量随着时间的增长而趋于平缓,在 200 min 后变化不太显著。相比之下 rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附效果均优于 CF 和 rGO,在 180 min 时吸附量达到最大为 30.10 mg/g,比 CF 和 rGO 分别提高了 148.55%和 16.89%。说明相同时间内 rGO/CF 的吸附速度较快,一方面由于 rGO/CF 具有多孔结构,增加了反应接触面积;另一方面利用 rGO 和 CF 本身含有羧基和羟基等含氧官能团,可通过静电吸附作用和配位作用与 Cr(VI)结合,加之 rGO 具有较大的比表面积和物理吸附能力,同样可以 Cr(VI)起到吸附作用。二者的协同作用提高了 rGO/CF 吸附速率,增加了吸附量。

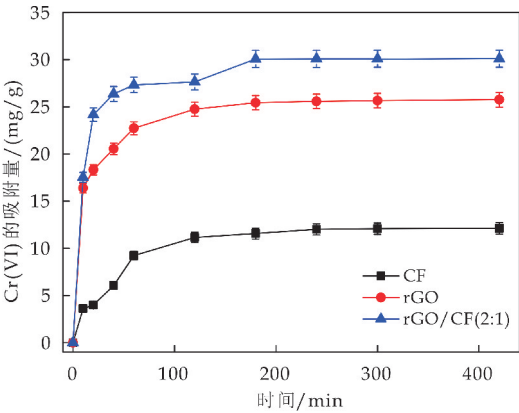


图 9 不同材料的 Cr(VI)吸附量随时间的变化曲线

2.7 Cr(VI)初始质量浓度对复合材料吸附性能的影响

图 10 为不同 Cr(VI)初始浓度下,CF、rGO 和 rGO/CF 在 180 min 时对 Cr(VI)的吸附量。由图 10 可以看出,随着 Cr(VI)初始质量浓度的增大,rGO/CF 的 Cr(VI)吸附量均高于 CF 和 rGO,且增幅也越来越大。Cr(VI)初始质量浓度较小(50 mg/L)时,CF、rGO 与 rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附量分别为 6.04 mg/g、16.44 mg/g 和 21.55 mg/g。Cr(VI)初始质量浓度较大(300 mg/L)时,CF、rGO 与 rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附量分别为 24.69 mg/g、37.75 mg/g 和 43.46 mg/g。说明 GO 的加入,能够有效地提高 CF 对 Cr(VI)的吸附能力。

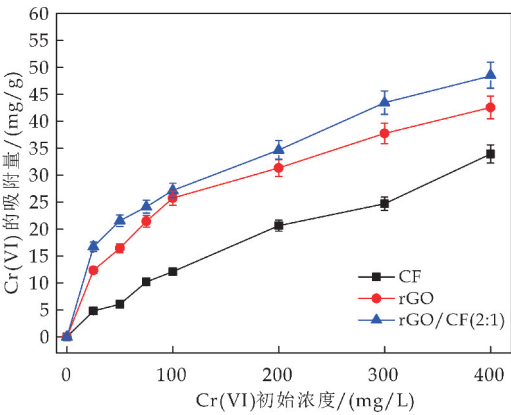


图 10 Cr(VI)初始质量浓度对 CF、rGO 和 rGO/CF 吸附性能的影响

3 结论

(1)胶原纤维的脱脂程度越高,氧化石墨烯尺寸越大,通过水热法制备的复合材料具有多孔结构,且形貌规整,具有一定的结构强度。

(2)GO 的加入有效地提高了复合材料对 Cr(VI)的吸附能力,当 GO 与 CF 质量比为 2 : 1 时,rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附量为 30.10 mg/g,比 CF 和 rGO 分别提高了 148.55%和 16.89%。吸附容量随着吸附时间增长先增大后趋于平缓;当吸附时间一定时,初始质量浓度越高,rGO/CF 对 Cr(VI)的吸附量越大。

参考文献

[1] Yu S H, Li H, Yao Q Z, et al. Microwave-assisted preparation of sepiolite-supported magnetite nanoparticles and its removal ability to low concentration Cr(VI)[J]. RSC Advances, 2015, 5: 84 471-84 482.

- [2] 步巧巧,赵 静,任龙芳,等.端氨基树枝状聚合物吸附 Cr(VI)后的解吸性能研究[J]. 中国皮革,2017,46(4):24-30.
- [3] 郭 璇,赵昊星.硝酸铁改性活性炭对六价铬离子吸附性能研究[J]. 广东化工,2020,47(16):8-9,27.
- [4] Matandabuzo M, Ajibade P A. Vinyl pyridinium polymeric ionic liquid functionalized carbon nanotube composites as adsorbent for chromium(VI) in aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 296: 111-117.
- [5] 吕生华,刘 相,侯永刚. GO/PAPSQ 复合材料的制备及其对 Cr^{3+} 吸附性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(3): 113-120.
- [6] 唐 伟. 基于皮胶原纤维的吸附材料对重金属离子吸附特性研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [7] 王学川,张斐斐,强涛涛,等. 胶原纤维对水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 795-799.
- [8] Zhang S D, Wang H H, Liu J P, et al. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water[J]. Materials Letters, 2020, 261: 127-129.
- [9] Ning G Q, Ma X L, Wang M Y, et al. High capacity oil adsorption by graphene capsules[J]. Nanoscale, 2017, 34(9): 12 647-12 651.
- [10] Pytlakowska K, Matussek M, Hachula B, et al. Graphene oxide covalently modified with 2,2'-iminodiacetic acid for preconcentration of Cr(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water samples prior to their determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 147: 79-86.
- [11] Wei L F, Zhang W B, Ma J Z, et al. π - π stacking interface design for improving the strength and electromagnetic interference shielding of ultrathin and flexible waterborne polymer/sulfonated graphene composites[J]. Carbon, 2019, 149: 679-692.
- [12] Zhang W B, Ma J Z, Gao D G, et al. Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 94: 9-17.
- [13] GB/T 5750.6-2006, 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S].
- [14] Sieradzka M, Ślusarczyk C, Fryczkowski R, et al. Insight into the effect of graphite grain sizes on the morphology, structure and electrical properties of reduced graphene oxide[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 7 059-7 067.
- [15] Y. Qi, M. Yang, W. Xu, et al. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 486: 84-96.
- [16] Xiang C, Wang C, Guo R H, et al. Synthesis of carboxymethyl cellulose-reduced graphene oxide aerogel for efficient removal of organic liquids and dyes[J]. Journal of Materials, 2018, 54: 1 872-1 883.
- [17] Liu Y, Huang S B, Zhao X S, et al. Fabrication of three-dimensional porous β -cyclodextrin/chitosan functionalized graphene oxide hydrogel for methylene blue removal from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 539: 1-10.
- [18] Yang X, Zhou T, Ren B, et al. Removal of Mn(II) by sodium alginate/graphene oxide composite double-network hydrogel beads from aqueous solutions[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 10 717.
- [19] Zhang B, Hu R T, Sun D J, et al. Fabrication of chitosan/magnetite-graphene oxide composites as a novel bioadsorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 15 397-15 409.
- [20] Yakout A A, El Sokkary R H, Shreadah M A, et al. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 172: 20-27.
- [21] 刘新华,但年华,胡 杨,等.牛肌腱胶原纤维提取条件优化及其结构表征[J]. 功能材料, 2012, 43(S1): 136-140.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0015-06

外源茉莉酸甲酯对番茄幼苗生长及镉抗性的影响

魏 婷, 罗辰瑶, 李 红, 李 鲜, 王雨凌, 王雪妍

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以番茄(*Solanum lycopersicum* L.)为实验材料,通过水培实验研究了镉(Cadmium, Cd)胁迫下外源喷施茉莉酸甲酯(Methyl jasmonate, MeJA)对番茄幼苗生长及镉抗性的影响.结果表明,与单一的 Cd 处理相比,2.5 $\mu\text{mol/L}$ 的外源 MeJA 可有效提升番茄幼苗的生物量,其地上部与地下部的鲜重分别增加 92.47%和 89.27%,干重分别增加了 82.89%和 27.78%,对 Cd 的抗性指数提高了 80.24%.此外,MeJA 可调节幼苗抗氧化酶的活性及抗氧化物质含量,使得地下部谷胱甘肽还原酶(GR)活性增加了 16.65%,地上部抗坏血酸过氧化物酶(APX)活性升高 47.26%,抗坏血酸(AsA)和谷胱甘肽(GSH)含量显著升高.同时,番茄幼苗地上部和地下部的过氧化氢(H_2O_2)含量分别降低了 22.45%和 36.81%.说明在 Cd 胁迫下,外源 MeJA 可通过提高抗氧化酶活性和抗氧化物质含量减轻活性氧对番茄幼苗的氧化损伤,增加番茄幼苗对 Cd 的抗性.

关键词:番茄; 镉; 茉莉酸甲酯; 抗氧化酶
中图分类号:X172 **文献标志码:**A

Effects of exogenous methyl jasmonate on growth and Cd tolerance of tomato seedlings

WEI Ting, LUO Chen-yao, LI Hong, LI Xian, WANG Yu-ling, WANG Xue-yan

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

Abstract:In this study,a hydroponic experiment was performed to investigate the effects of exogenous methyl jasmonate (MeJA) on growth and Cd resistance of tomato plants. According to the results,2.5 $\mu\text{mol/L}$ MeJA could effectively increase the biomass of tomato seedlings under Cd stress,the fresh weight of aboveground and underground parts increased by 92.47% and 89.27%,and the dry weight increased by 82.89% and 27.78%,respectively,the resistance index to Cd was increased by 80.24%. In addition,MeJA modulated the activity of antioxidant enzymes and the content of antioxidant substances,the activity of glutathione reductase (GR) in the underground part was increased by 16.65%,and the activity of ascorbate peroxidase (APX) in the aboveground part was increased by 47.26%,meanwhile,the content of ascorbate (AsA) and glutathione (GSH) was elevated by MeJA application. In addition,the content of hydrogen peroxide (H_2O_2) in the aboveground and underground parts

of tomato seedlings decreased by 22.45% and 36.81%, respectively. Taken together, these results indicated that under the stress of Cd, exogenous MeJA could alleviate the Cd-induced oxidative stress in tomato seedlings by increasing the activity of antioxidant enzymes and the content of antioxidant substances, thus enhanced the Cd resistance in tomato seedlings.

Key words: tomato; cadmium; methyl jasmonate; antioxidant enzymes

0 引言

近年来,随着工业的迅速发展,造纸、采矿、冶炼、电镀等行业的“三废”排放量不断增加^[1],导致重金属物质会通过大气沉降、降水、下渗、地下水和地表径流等方式转移到农田中,并通过富集作用在农作物体内累积,严重影响农作物的产量和质量,进而通过食物链进入人体。镉(Cadmium, Cd)作为我国土壤重金属污染的重要元素之一,也是公认的致癌、致畸、致突变物质,具有很强的生物毒性^[2],影响土壤质量的同时,也严重威胁人体健康。据统计,我国有 10% 的耕地面积受到了重金属污染,污染面积高达 0.1 亿平方千米,另外,每年约有 1 200 万吨粮食受到重金属污染,经济损失高达 200 亿元^[3]。

植物在受到重金属胁迫时,体内会产生大量的活性氧(reactive oxygen species, ROS),包括过氧化氢(H_2O_2)、羟基自由基($\cdot OH$)和超氧阴离子($O_2^{\cdot -}$)等,从而引起糖类、脂类、蛋白质和核酸等生物大分子氧化,对植物细胞造成严重危害。植物体内具有复杂的清除 ROS 的抗氧化系统,会使 ROS 的产生和消除维持在一种动态平衡状态,降低重金属对植物的氧化损伤。植物抗氧化系统包括抗氧化酶系统和抗氧化物质,其中,抗坏血酸-谷胱甘肽(ascorbate-glutathione, AsA-GSH)循环对维持生物膜系统的完整性和防御膜脂过氧化起着非常重要的作用。在该循环中,抗坏血酸过氧化物酶(ascorbate peroxidase, APX)、谷胱甘肽还原酶(glutathione reductase, GR)承担着重要的角色,可以高效合成抗坏血酸(Ascorbic Acid, AsA)和谷胱甘肽(Glutathione, GSH)。其中,AsA 可以通过与 H_2O_2 等活性氧基团反应,清除 ROS;通过该循环,脱氢抗坏血酸(Dehydroascorbic Acid, DHA)以 GSH 为底物,在脱氢抗坏血酸还原酶(dehydroascorbate reductase, DHAR)的作用下可使 AsA 再生,对清除 ROS 以及保持植物细胞膜结构的完整性有重要作用^[4]。脯氨酸(Proline, Pro)是植物体内抗逆境的重要生理指标,被认为是一种抗氧化剂,可高效去除 ROS,是清除 $\cdot OH$ 最有效的物质^[5],在植物受到逆境胁迫时,Pro 会大量积累。

茉莉酸甲酯(Methyl jasmonate, MeJA)是由亚麻酸经十八烷酸途径合成的环戊酮类化合物家

族成员,是广泛存在于高等植物体内的天然化学物质,在植物生长发育过程中具有广泛的生理作用^[6,7]。近年研究发现,MeJA 可有效提高植物重金属抗性和调控植物重金属累积^[8]。Singh 等^[9]研究发现,外源 MeJA 可降低水稻 Cd 吸收、累积并可以通过调控脯氨酸含量来提高植物的抗逆性。此外,也有研究表明,受砷胁迫的甘蓝型油菜外源施用 MeJA 能够有效减少植物叶片内 ROS 的合成,提高抗氧化酶的活性。MeJA 也可提高甘蓝型油菜 AsA-GSH 循环相关酶的活性而显著缓解砷胁迫引起的氧化损伤,并降低植物体内砷的累积^[10,11]。

番茄是世界性的重要果蔬作物,也是植物学研究的经典模式系统。我国作为世界上番茄种植面积最大、产量最高的国家,是全球最重要的番茄生产国和出口国,但由于我国产地土壤的 Cd 污染,严重影响番茄的产量、质量及品质安全,造成年收益损失达数十亿元^[12]。因此,本研究以番茄为实验材料,研究了 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗生长和 Cd 抗性的影响,旨在为利用 MeJA 缓解番茄重金属胁迫提供理论依据和实践指导。

1 实验部分

1.1 供试材料

本试验采用的番茄种子,购自新疆石河子蔬菜研究所;MeJA 购自于国药集团化学试剂有限责任公司。

1.2 试验设计

挑取颗粒饱满且大小一致的番茄种子若干,用 3% 次氯酸钠溶液浸泡 15 min 进行消毒处理,再用去离子水冲洗至无味后均匀播种于蛭石中避光萌发,幼苗培养全程置于自动控制生长室中(16 h 昼/8 h 夜、温度 26/20 °C、相对湿度 75%)。待其长至两叶一心期,转至 Hoagland 营养液(pH 为 6.5)并定期换营养液,培养三周后选取长势一致的幼苗进行处理。经预实验筛选后,MeJA 浓度选用 2.5 $\mu\text{mol/L}$,Cd 处理浓度选用 2 mg/L^[13],处理组如下:CK、Cd、MeJA2.5、MeJA2.5+Cd,其中,CK 为对照,Cd 为 2 mg/L 的 Cd 处理($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$),MeJA2.5 为 2.5 $\mu\text{mol/L}$ 的 MeJA 处理,MeJA2.5+Cd 为 2.5 $\mu\text{mol/L}$ 的 MeJA 和 2 mg/L 的 Cd 共同处理。MeJA 用酒精溶解后稀释到工作浓度,在

避光情况下使用喷雾均匀地喷施在番茄幼苗叶面上,喷至叶面全湿,有液滴滴落为止.在 24 h 后对番茄幼苗进行 Cd($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)胁迫处理,于 Cd 处理 7 天后采样进行检测,整个实验重复三次.

1.2.1 鲜重与干重的测定

选取 12 株番茄幼苗,用去离子水冲去根部残留营养液,并用滤纸吸干水分,用天平称取番茄各器官的鲜重.将地上部与地下部用去离子水冲洗数次后,烘干称重,获得其干物质量.

1.2.2 番茄幼苗对 Cd 的抗性指数的计算

按下式计算番茄幼苗对 Cd 的抗性指数^[14,15]:
抗性指数(%) = $(m_1/m_2) \times 100$ (1)
式(1)中: m_1 指经处理后番茄幼苗的干重; m_2 指未经处理番茄幼苗的干重.

1.2.3 过氧化氢(H_2O_2)含量的测定

H_2O_2 含量的测定使用 H_2O_2 含量检测试剂盒进行测定(上海索莱宝生物科技有限公司).

1.2.4 抗坏血酸(AsA)和谷胱甘肽(GSH)的含量测定

采用二联吡啶法测定 AsA 含量^[16]. GSH 含量的测定使用 GSH 含量检测试剂盒进行测定(上海索莱宝生物科技有限公司).

1.2.5 抗坏血酸过氧化物酶(APX)活性的测定

参考卢倩倩^[16]的方法.取不同处理的番茄幼苗 0.2 g,用 0.1 mol/L 磷酸缓冲液(pH 7.0)在冰浴研磨成匀浆.酶活性测定体系含有:APX 反应液,酶提取液和 H_2O_2 反应液,并于 290 nm 下测定 1 min 内的吸光度变化值.

1.2.6 谷胱甘肽还原酶(GR)活性的测定

参考齐君等^[17]的方法.取不同处理的番茄幼苗 0.2 g,用 50 mmol/L 磷酸缓冲液提取,在反应体系中进行反应,于 340 nm 处测定 3 min 内的吸光值变化.

1.2.7 脯氨酸(Pro)含量的测定

参考王建^[18]的方法.取不同处理的番茄幼苗 0.5 g,用 3% 磺基水杨酸提取,用酸性茚三酮显色,加甲苯沸水浴萃取,于 520 nm 处测定吸光度测定游离 Pro 含量.

1.3 数据分析

本实验采用 Excel2010 统计数据,采用 SPSS20.0 进行单因素方差分析和多重比较($p < 0.05$),用 OriginPro8 软件进行绘图,所有数据均为三次试验平均值.

2 结果与讨论

2.1 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗鲜重和干重的影响

Cd 胁迫会在一定程度上抑制番茄幼苗正常的生长发育,降低其生物量. MeJA 作为一种植物激

素,不仅对植物的生长发育起着重要的作用,而且参与植物在各种逆境中的抗逆生理反应.由图 1(a)和图 1(b)可知,在 2 mg/L 的 Cd 胁迫下,番茄幼苗的生物量明显受到抑制,单独 Cd 处理的地上部和地下部的生物量均显著低于 CK 对照组($p < 0.05$),鲜重分别降低了 57.04% 和 66.93%,干重分别降低了 48.10% 和 51.68%. 在 Cd 胁迫下,外源添加 2.5 $\mu\text{mol/L}$ 的 MeJA 显著增加了番茄幼苗的生物量,使得地上部和地下部的鲜重分别增加了 92.47% 和 89.27%,干重分别增加了 82.89% 和 27.78%. 这可能是因为 MeJA 可以降低植物重金属累积和调节植物细胞内抗氧化物质的含量以及抗氧化酶的活性,减轻其所受到的氧化损伤,使得植物的生物量有升高的趋势^[19],这与刘宇婧等^[20]的结论一致.说明 Cd 处理会降低番茄幼苗的生物量,而 MeJA 对 Cd 胁迫引起的生长抑制具有良好的缓解作用.

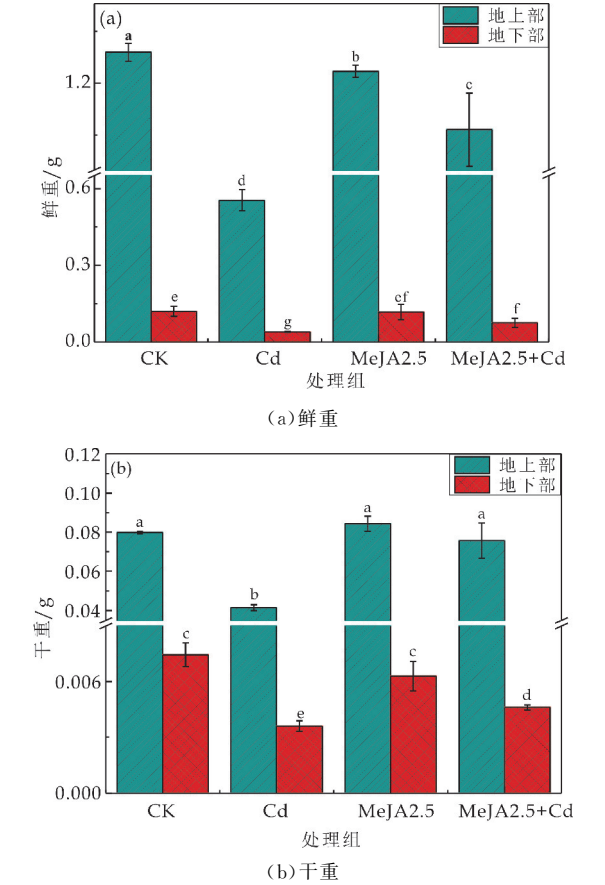


图 1 不同处理对番茄幼苗生物量的影响

2.2 不同处理对番茄幼苗 Cd 的抗性指数的影响

抗性是指生物对胁迫的抵抗能力,通过植物生物量的变化可反映植株对 Cd 的抗性^[21].由图 2 可知,与 CK 对照组相比,单独 Cd 处理显著降低了番茄对 Cd 的抗性,降低了 48.39%. 与单独的 Cd 处理相比,MeJA2.5 + Cd 处理使得番茄幼苗对 Cd 的抗性增加了 80.24%. 其原因可能是在 Cd 胁迫

下,MeJA 诱导了番茄幼苗的系统抗性和抗氧化反应,使其缓解了 Cd 胁迫引起的生长抑制.说明经 MeJA 处理后的番茄幼苗对 Cd 有良好的抗性,可减轻 Cd 对植株的胁迫.

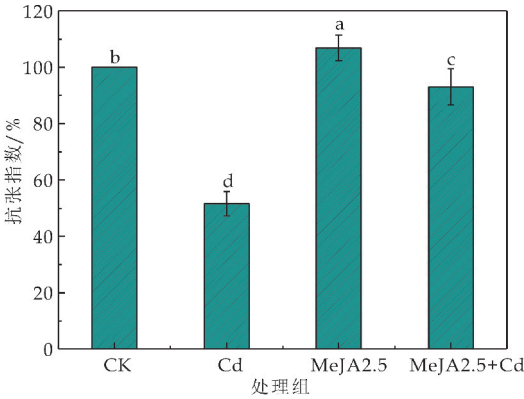


图 2 不同处理对番茄幼苗 Cd 抗性指数的影响

2.3 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗 H₂O₂ 含量的影响

在受到外界环境胁迫时,植物细胞内会产生大量的 ROS,H₂O₂ 作为植物体内广泛存在的一种 ROS,能与生物大分子反应,从而破坏细胞结构与功能^[22].张琼等^[23]研究表明,外源 Cd 胁迫显著升高了水仙根部 H₂O₂ 含量.由图 3 可知,与 CK 相比,Cd 处理使得番茄幼苗地上部和地下部的 H₂O₂ 含量分别增加了 78.18%和 54.41%.而 Cd 胁迫下,2.5 μmol/L MeJA 处理显著降低了地上部和地下部的 H₂O₂ 含量,分别降低了 22.45%和 36.81%.这可能是由于外源添加 MeJA 后,番茄幼苗中抗氧化酶活性和抗氧化物质含量升高,加速了 Cd 胁迫诱导产生的过量 H₂O₂ 降解,这与 Tian 等^[24]的结论一致.说明 MeJA 可以通过某种途径,减少 Cd 胁迫产生的 H₂O₂,减轻番茄幼苗的氧化损伤.

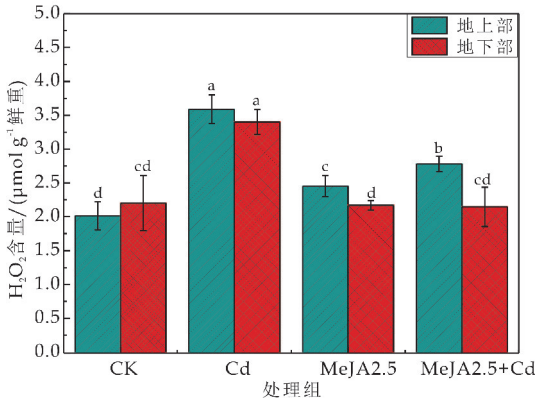


图 3 不同处理对番茄幼苗 H₂O₂ 含量的影响

2.4 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗 AsA 含量的影响

AsA 是植物体内非常重要的抗氧化物质,在

植物抵御逆境胁迫所造成的氧化胁迫中具有重要作用.由图 4 可知,与 CK 对照组相比,Cd 处理后地上部 AsA 含量升高 7.90%,地下部 AsA 含量无明显变化($p<0.05$).与 Cd 处理相比,MeJA2.5 +Cd 处理使得番茄地上部 AsA 含量增加了 25.53%.AsA 含量的提升,对缓解 Cd 胁迫造成的细胞氧化损伤的有积极意义.

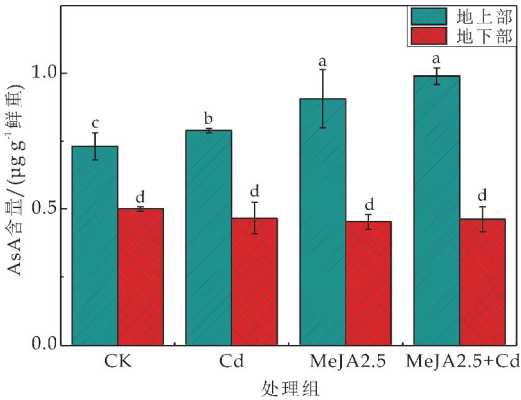


图 4 不同处理对番茄幼苗的 AsA 含量的影响

2.5 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗 GSH 含量的影响

GSH 是植物体内另一种非常重要的抗氧化物质,也是一种激活植物抗病基因的信号分子,在调控抗氧化过程及对氧化还原敏感的信号转导中有至关重要的作用^[25].许多研究表明,添加外源生长调节剂,可以促进植物体内硫代谢物(NPT、PCs、GSH)的合成,使其与重金属离子进行整合,并转运到液泡中形成稳定的复合物,抑制重金属向植物其他部位转运,从而降低 Cd 对植物的毒害^[26].由图 5 可知,与 CK 相比,Cd 处理组地上部的 GSH 含量无明显变化,地下部 GSH 含量显著降低,这可能与 Cd 胁迫引起的酶活性以及代谢紊乱有关.与 Cd 处理相比,MeJA2.5 +Cd 处理显著增加了地上部和地下部 GSH 含量,这与王建伟等^[27]的结论相似.

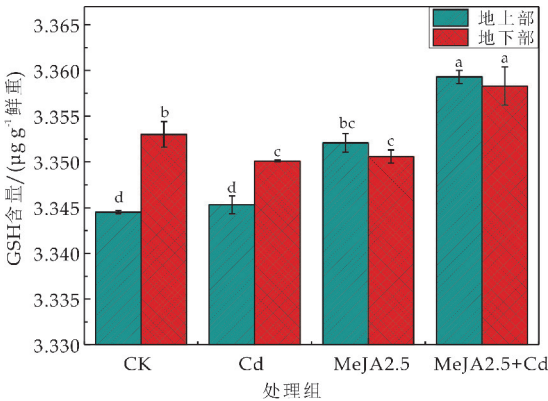


图 5 不同处理对番茄幼苗的 GSH 含量的影响

2.6 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗 GR 活性的影响

GR 可将 GSSG(氧化型谷胱甘肽)还原为

GSH,在 GSH 的形成过程中具有关键作用.由图 6 可知,与 CK 相比,Cd 处理后地上部和地下部的 GR 活性显著降低,分别降低了 16.17%和 33.33% ($p<0.05$).Yuan M 等^[28]的研究发现,在 Cd 胁迫下,莲花中 GR 活性降低.这可能是因为 Cd 胁迫导致植物代谢紊乱,从而影响了 GR 活性.与单独 Cd 处理相比,MeJA2.5+Cd 处理后,地下部 GR 的活性增加 16.65%,但未达到显著水平.说明 MeJA 在一定程度上可以提高 GR 的活性,促进番茄地下部 GSH 的合成.

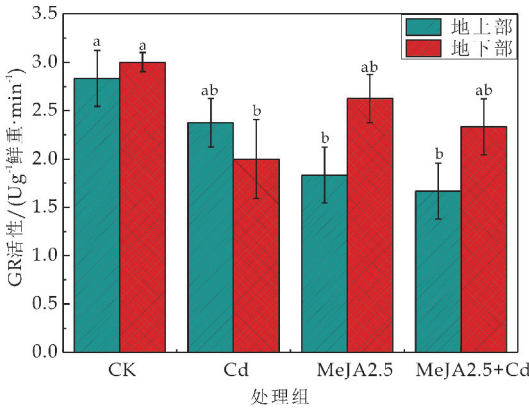


图 6 不同处理对番茄幼苗 GR 活性的影响

2.7 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗 APX 活性的影响
APX 对清除植物体内的 H_2O_2 有重要的作用,可将其还原为 H_2O ,具体反应如下: 2 抗坏血酸 + $H_2O_2 \rightarrow 2$ 脱氢抗坏血酸 + H_2O ^[29].由图 7 可知,与 CK 对照组相比,Cd 处理后地上部和地下部的 APX 活性升高 ($p<0.05$),分别增加了 21.08%和 36.36%.与单独 Cd 处理相比,MeJA2.5+Cd 处理后,地上部 APX 的活性增加了 47.26%,地下部无明显变化,这与 Faghieh 等^[30]和 Yan 等^[31]的结论一致.

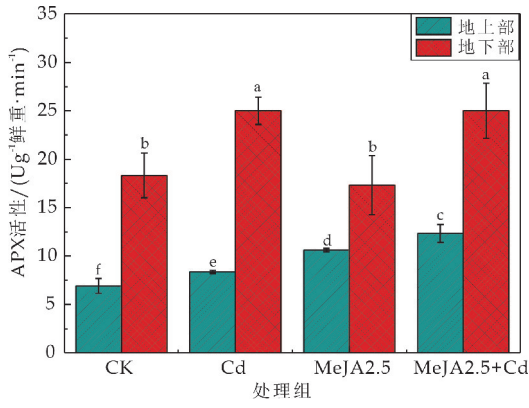


图 7 不同处理对番茄幼苗 APX 活性的影响

2.8 MeJA 对 Cd 胁迫下番茄幼苗 Pro 含量的影响
Pro 亲水性极强,是植物细胞中重要的渗透调节物质,能稳定原生质胶体及组织内的代谢过程,有防止细胞脱水的作用,因此游离脯氨酸的存在可

提高植物的抗逆性.Dong 等^[32]研究发现,在 Cd 胁迫下,花生中的 Pro 含量显著增加.由图 8 可知,与 CK 相比,Cd 处理后地上部 Pro 含量增加了 10.29% ($p<0.05$),而与单独 Cd 胁迫相比,MeJA2.5+Cd 显著降低了地上部和地下部的 Pro 含量,分别减少了 16.01%和 19.07%.在 Cd 胁迫下,许多植物体内 Pro 会大量累积,且这些内源 Pro 具有清除活性氧的功能,从而减轻植物体受到的氧化损伤^[33].而外源添加 MeJA 后,Pro 含量降低,说明 MeJA 缓解了 Cd 对番茄幼苗的胁迫作用,从而降低了 Pro 的合成与累积.

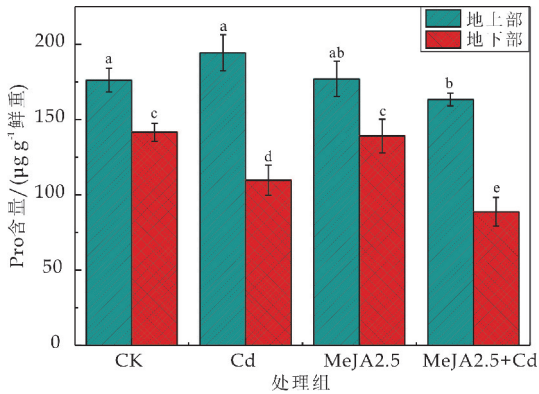


图 8 不同处理对番茄幼苗 Pro 含量的影响

3 结论

- (1)在 2 mg/L 的 Cd 胁迫下,外源喷施 2.5 μ mol/L 的 MeJA 可有效缓解 Cd 对番茄幼苗的生长抑制,显著增加番茄幼苗的地上部和地下部的生物量以及对 Cd 的抗性.
- (2)Cd 胁迫会诱导番茄幼苗产生大量的 H_2O_2 ,造成细胞氧化损伤,而外源喷施 MeJA 能够显著降低番茄幼苗中的 H_2O_2 含量,缓解 Cd 对植物的毒害.
- (3)外源 MeJA 的使用会引起番茄抗氧化酶活性和抗氧化物质含量发生变化.MeJA 可以通过 GR 和 APX 等抗氧化酶的作用,诱导番茄幼苗合成 AsA 和 GSH,从而促进了 H_2O_2 的降解以及 Cd 的整合与转运,以减轻番茄幼苗在 Cd 胁迫下的毒害作用,缓解氧化损伤.

参考文献

[1] Wong C S, Lia X D, Zhang G, et al. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta[J]. China Atmospheric Environment, 2003, 37(6): 767-776.
[2] Wei T, Lv X, Jia H L, et al. Effects of salicylic acid, Fe(II) and plant growth-promoting bacteria on Cd accumulation

and toxicity alleviation of Cd tolerant and sensitive tomato genotypes [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 214: 164-171.

[3] 杨寿南. 探究我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策[J]. 环境与发展, 2018, 30(6): 57-60.

[4] 龙聪颖, 邓辉茗, 苏明洁, 等. 镉和模拟酸雨胁迫对苦楝幼苗镉含量及叶片抗氧化系统的影响[J]. 核农学报, 2020, 34(1): 186-194.

[5] 王国骄, 唐 亮, 范淑秀, 等. 抗氧化机制在作物对非生物胁迫耐性中的作用[J]. 沈阳农业大学学报, 2012, 43(6): 719-724.

[6] 郭军康, 董明芳, 丁永祯, 等. 根际促生菌影响植物吸收和转运重金属的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(7): 1 228-1 234.

[7] 曾加会, 李元媛, 阮迪申, 等. 植物根际促生菌及丛枝菌根真菌协助植物修复重金属污染土壤的机制[J]. 微生物学通报, 2017, 44(5): 1 214-1 221.

[8] Ueda J, Kato J. Isolation and identification of a senescence-promoting substance from wormwood (*Artemisia absinthium* L.) [J]. Plant Physiology, 1980, 66(2): 246-249.

[9] Singh I, Shah K. Exogenous application of methyl jasmonate lowers the effect of cadmium-induced oxidative injury in rice seedlings [J]. Phytochemistry, 2014, 108: 57-66.

[10] 李宗霆, 周 燮. 植物激素及其免疫测定技术[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2018.

[11] 贺立红, 宾金华. 花生采前茉莉酸甲酯处理对成熟种子黄曲霉抗性的影响[J]. 河南农业科学, 2006(8): 51-55.

[12] 陈永勤, 江 玲, 徐卫红, 等. 黑麦草、丛枝菌根对番茄 Cd 吸收、土壤 Cd 形态的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4 642-4 650.

[13] Wei T, Sun Y N, Yashir N, et al. Inoculation with rhizobacteria enhanced tolerance of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants in response to cadmium stress [J]. Journal of Plant Growth Regulation, 2021(1): 1-16.

[14] Bali S, Jamwal V L, Kohli S K, et al. Ahmad P (2019) Jasmonic acid application triggers detoxification of lead (Pb) toxicity in tomato through the modifications of secondary metabolites and gene expression [J]. Chemosphere, 2019, 235: 734-748.

[15] Belimov A A, Safronova V I, Tsyganov V E, et al. Genetic variability in tolerance to cadmium and accumulation of heavy metals in pea (*Pisum sativum* L.) [J]. Euphytica, 2003, 131(1): 25-35.

[16] 卢倩倩. 外源水杨酸(SA)对浮萍(*Lemna minor*)镉(Cd)毒害的缓解作用[D]. 南京: 南京师范大学, 2017.

[17] 齐 君, 吕金印, 李鹰翔, 等. Cr^{3+} 胁迫对青菜中植物络合素含量及 AsA-GSH 代谢关键酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1 303-1 309.

[18] 王 建. 外源 NO 对铜胁迫下番茄植物螯合肽及 L-精氨酸代谢的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.

[19] Farooq M A, Islam F, Yang C, et al. Methyl jasmonate alleviates arsenic-induced oxidative damage and modulates the ascorbate-glutathione cycle in oilseed rape roots [J]. Plant Growth Regulation, 2018, 84(1): 135-148.

[20] 刘宇婧, 冯艺玫, 刘欣悦, 等. 镉对波斯菊种子发芽的影响及外源 MeJA 的缓解作用[J]. 草业学报, 2017, 26(1): 122-130.

[21] 汪艳杰, 胡志辉. Cd 胁迫对豆科作物生理特征的影响[J]. 北方园艺, 2019(7): 44-48.

[22] 王小红, 郭军康, 贾红磊, 等. 外源水杨酸缓解镉对番茄毒害作用的研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2 705-2 714.

[23] 张 琼, 陆銮眉, 戴清霞, 等. 镉胁迫对水仙根系抗氧化系统的影响[J]. 福建农业学报, 2016, 31(6): 591-595.

[24] Tian B H, Zhang Y J, Jin Z P, et al. Role of hydrogen sulfide in the methyl jasmonate response to cadmium stress in foxtail millet [J]. Front Biosci, 2017, 22(3): 530-538.

[25] 曲丹阳, 顾万荣, 李丽杰, 等. 壳聚糖对镉胁迫下玉米幼苗叶片 AsA-GSH 循环的调控效应[J]. 植物科学学报, 2018, 36(2): 291-299.

[26] 刘 娟, 赵欢蕊, 刘永华, 等. 外源乙烯对镉处理下玉米幼苗生理代谢的影响[J]. 中国生态农业学报, 2019, 27(5): 757-765.

[27] 王健伟, 何晓玲, 崔金霞, 等. 外源硒对 NaCl 胁迫下加工番茄幼苗膜脂过氧化和 AsA-GSH 循环的影响[J]. 新疆农业科学, 2014, 51(10): 1 814-1 820.

[28] Yuan M, Xu Y C, Niu Y Q, et al. Effects of ethylene and NO on AsA-GSH in lotus under cadmium stress [J]. The Journal of Applied Ecology, 2018, 29(10): 3 433-3 440.

[29] 杜秀敏, 殷文璇, 赵彦修, 等. 植物中活性氧的产生及清除机制[J]. 生物工程学报, 2001(2): 121-125.

[30] Faghih S, Ghobadi C, Zarei A. Response of strawberry plant cv. 'camarosa' to salicylic acid and methyl jasmonate application under salt stress condition [J]. Plant Growth Regul, 2017, 36(3): 651-659.

[31] Yan Z, Chen J, Li X. Methyl jasmonate as modulator of Cd toxicity in *Capsicum frutescens* var. *fasciculatum* seedlings [J]. Ecotoxicol and Environmental Safety, 2013, 98: 203-209.

[32] Dong Y J, Chen W F, Bai X Y, et al. Effects of exogenous Nitric Oxide and 24-Epi brassinolid on physiological characteristics of peanut seedlings under Cadmium stress [J]. Pedosphere, 2017, 29(1): 47-61.

[33] 蒋明义, 郭绍川, 张学明. 氧化胁迫下稻苗体内积累的脯氨酸的抗氧化作用[J]. 植物生理学报, 1997(4): 347-352.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0021-07

IAA 高产菌-农杆菌(*Agrobacterium*)对小球藻生长代谢的影响

张安龙¹, 孙文昕¹, 苏琰儒², 陈佳琛¹, 刘珂轶¹, 张 波^{2*}

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 山西大同大学 医学院, 山西 大同 037000)

摘 要:以一株分离自小球藻培养体系中的 IAA 高产菌-农杆菌(*Agrobacterium*)为研究对象,从生物量积累-抗氧化系统响应-转录组学不同层次揭示了农杆菌对藻细胞生长代谢的影响机制.结果表明,农杆菌与相当浓度水平的外源 IAA 相比,对小球藻的生长具有更高的促进作用;农杆菌可提高小球藻可溶性糖和蛋白的含量,分别达到纯藻体系的 1.34 倍和 1.43 倍;农杆菌可显著提高小球藻 SOD 活性和降低 MDA 的含量.转录组学分析结果显示:对基因进行 GO 功能分类注释,细胞组分包含的 unigene 最多.与纯藻体系相比,添加细菌体系和添加外源 IAA 体系分别有 246 和 966 个基因显著下调,有 1 394 和 1 115 个基因显著上调,且共同的差异基因有 948 个.

关键词:小球藻; 农杆菌; IAA; 共培养体系; 转录组学
中图分类号:Q945.3 **文献标志码:**A

Effects of IAA-producing bacterium-*Agrobacterium* on the growth and metabolism of *Chlorella*

ZHANG An-long¹, SUN Wen-xin¹, SU Yan-ru², CHEN Jia-chen¹,
LIU Ke-yi¹, ZHANG Bo^{2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Medical School, Shanxi Datong University, Datong 037000, China)

Abstract: In this study, an IAA-producing bacterium strain-*Agrobacterium* isolated from the *Chlorella* culture system was used as the research object, and the influence mechanism of IAA-secreting bacteria on the microalgal growth and metabolism of microalgal cells from certain levels of biomass accumulation, antioxidant system response and transcriptomics was revealed. The results showed that compared with the addition of the same level of concentration of exogenous IAA, the addition of *Agrobacterium* had a greater promoting effect on the growth of *Chlorella*. In addition, *Agrobacterium* enhanced the contents of soluble sugar and protein in *Chlorella* by 1.34 times and 1.43 times of that of pure algal system. Similarly, *Agrobacterium* significantly increased SOD activity and decreased MDA content in *Chlorella*. Transcriptomics analysis showed that GO function classification annotation was carried out

* 收稿日期:2021-01-18
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2017ZDXM-SF-096); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2020JQ-714)
作者简介:张安龙(1962—),男,陕西延安人,教授,研究方向:有机工业废水生物处理技术
通讯作者:张 波(1986—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:微藻生物技术, zb546170683@163.com

for genes, in which cellular component contained prominently the unigene. Compared with *Chlorella*, 246 and 966 genes were significantly down-regulated in bacterial and exogenous IAA system, while 1 394 and 1 115 unigene were expressively up-regulated. Also, there were 948 common differential genes.

Key words: *Chlorella*; *Agrobacterium*; IAA; co-culture system; transcriptome

0 引言

近年来,通过构建藻-菌共生体系以提高微藻生物量和废水处理效率受到了广泛的关注.研究表明,土壤、废水等环境中存在着多种功能菌能与微藻形成稳定的共生体系,微藻的生物量积累能力、含油量和叶绿素含量都可得到显著提高.现有的研究大多集中在特定外源菌群对微藻生长的影响,对于微藻培养体系自然形成的复杂微生态系统中大量细菌对微藻培养的影响缺乏深入的认识.

吲哚-3-乙酸 (Indole-3-acetic acid, IAA) 作为植物体内普遍存在的内源生长素参与调节植物生命活动的诸多方面^[1,2] (如调节细胞分裂、伸长与分化、开花、落叶、果实成熟、营养分布等).自然界中不仅植物可以合成 IAA,许多微生物同样具有分泌 IAA 的能力,在参与植物与细菌的互作,调节植物根际微生态环境发挥着重要的作用.

近年的研究发现 IAA 对微藻的生长亦产生重要影响. Yu 等^[3]研究表明 20 mg/L 的生长素可促进栅藻生物量产率增加 59.3%,并发现生长素可导致微藻细胞膜上质子泵的活化,促进 H^+ 外排,致使培养基 pH 降低,维持微藻在适宜的 pH 范围生长.近年的研究显示,低浓度的 IAA 可以提高微藻光合效率,显著增加微藻生物量,同时对细胞内脂肪酸、色素积累有一定促进作用^[4-7].另一方面,生长素可促进细胞内 RNA 和蛋白质合成,为细胞合成提供所需原料.韩松芳通过代谢组学的方法证实了在 IAA 作用下,斜生栅藻细胞内 TCA 循环、磷酸戊糖途径与嘌呤代谢途径活力增强,为斜生栅藻的生长分裂提供更多的能量与必要的物质准备^[8].

最新的研究发现,微藻培养体系自然形成的微生态系统中存在着大量 IAA 产生菌,这些细菌与微藻共培养是提高微藻产量的有效途径. Amin 等^[9]在 NATURE 上发文报道了 *Sulfitobacter* 可以产生 IAA 促进硅藻的分裂,同时硅藻也会产生 IAA 合成的前体物质 (色氨酸) 提高细菌的 IAA 分泌能力. Guo-Hua Dao 研究从微藻 *Scenedesmus*

sp. 培养体系中分离 26 株微藻促生菌,其中 10 株具有产 IAA 能力,提出植物激素分泌菌和微藻构建共生体系将成为重要的微藻增产方式^[10].

微藻培养体系中 IAA 的存在会对微藻的生长代谢产生重要影响,已有研究证实在各类非生物胁迫下 (氮缺乏、高光、高氨氮等),微藻细胞内过量的活性氧 (ROS) 积累,IAA 可以增强微藻细胞内抗氧化酶活性和抗氧化表达,与 ROS 相互作用清除体内自由基,使得细胞处于氧化还原平衡状态,进而缓解氧化应激能力和降低氧化性损伤,促进微藻细胞分裂和油脂积累,稳定和提高微藻生物量^[11]. 之前的研究已经证明在藻类环境中普遍存在 IAA 分泌菌,但研究其对微藻抗氧化系统的影响以及从转录组学的分析鲜有报道.因此,本研究以一株分离自小球藻培养体系中的 IAA 高产菌-农杆菌 (*Agrobacterium*) 为研究对象,从生物量积累-抗氧化系统响应-转录组学不同层次揭示了农杆菌 (*Agrobacterium*) 对藻细胞生长代谢的影响机制.

1 实验部分

1.1 微藻与细菌培养

小球藻 (Genbank: MT605427) 分离自陕西科技大学人工湖.取灭菌后的 BG11 培养基 150 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,接种微藻悬液至初始 OD_{540} 为 0.2.将小球藻培养液于光强 4 000 lx,温度 $28 \pm 2^\circ C$,光暗周期为 14 L:10 D 条件下培养 7 天.

农杆菌 *Agrobacterium* (Genbank: MW295829) 分离自小球藻 BG11 培养基体系,其 30 h 的 IAA 产量可以达到 34.18 mg/L^[12].菌液接种于 LB 液体培养基中,并置于摇床 (温度 $28^\circ C$,转速 150 rpm) 培养 24 h.菌液 OD_{600} 达到 1.0 时,经 10 000 rpm 离心 5 min,取 1 mL 上清于 150 mL 微藻培养体系中,用于检测农杆菌对微藻生长的影响.

1.2 药品和试剂

蛋白胨、牛肉膏、氯化钠等药品 (分析纯),购自天津市科密欧化学试剂有限公司;考马斯亮蓝 G-250 (分析纯),购自天津市科密欧化学试剂有限公

司;牛血清蛋白(分析纯),购自西安沃尔森生物技术有限公司;超氧化物歧化酶(SOD)活性和丙二醛(MDA)含量测定试剂盒,均购自苏州科铭生物技术有限公司。

1.3 微藻生长的测定

取 10 mL 微藻悬液 4 ℃,1 400 rpm 离心 10 min,藻细胞用磷酸缓冲液(PBS)洗涤两次.将细胞重悬于 2 mL 浓度为 80%的丙酮溶液中,在 4 ℃黑暗条件下悬浮 1 h.然后,再次离心(4 ℃,12 000 rpm 10 min),取上清分别在 645 nm 和 663 nm 波长处测定吸光度,通过公式(1)计算样品中叶绿素 a 浓度:

$$Chla = \frac{(12.7 \times ABS_{663} - 2.69 \times ABS_{645}) \times 4}{10} \quad (1)$$

式(1)中:Chla(mg/L)为叶绿素 a 浓度; ABS_{663} 和 ABS_{645} 分别为上清液在 663 nm 和 645 nm 波长处的吸光度。

比生长率(SGR, d^{-1})由微藻叶绿素的浓度和培养时间通过公式(2)确定:

$$\mu = (\ln N_t - \ln N_0) / t \quad (2)$$

式(2)中: N_0 为初始日叶绿素 a 浓度, N_t 为第 t 天^[13]测得的叶绿素 a 浓度; t 为培养时间。

1.4 可溶性糖和蛋白的测定

取 20 mL 藻液离心,藻泥加入 50 mL PBS 缓冲液,混匀后低温超声 20 min,并于一 80 ℃冻融循环 3 次,离心后上清液用于测定可溶性糖和蛋白的含量.可溶性糖和蛋白含量的测定分别采用硫酸蒽酮法^[14]和考马斯亮蓝法^[15]。

1.5 微藻抗氧化酶活性以及丙二醛含量的测定

取 20 mL 藻液,在 4 ℃、10 000 rpm 条件下离心 10 min 后弃上清.藻泥加入 1 mL 0.02 M PBS 缓冲液,冰水浴条件下超声 30 min 待藻细胞充分破碎后,再次于 10 000 rpm 离心 10 min,上清液即为微藻粗酶液.用超氧化物歧化酶(SOD)和丙二醛(MDA)试剂盒对 SOD 活性以及 MDA 含量进行测定。

1.6 微藻转录组测序及分析

为探究农杆菌通过 IAA 分泌作用对微藻生长代谢的影响,分别设置单一小球藻培养体系,添加 0.2 mg/L IAA 小球藻培养体系以及添加 1 mL 农杆菌上清的小球藻培养体系共三个微藻培养体系进行微藻转录水平的测序以及表达差异分析.取对数生长期的微藻培养物样品,收集后送北京诺禾致

源生物信息科技有限公司提取 mRNA,经反转录和 PCR,用 AMPure XP beads 纯化 PCR 产物,得到最终的文库,库检合格后进行 Illumina HiSeqTM 双端测序.通过 CASAVA 碱基识别分析得到的原始数据(raw reads),以 FASTQ 文件格式存储(Cock et al,2010).将这些序列信息进行质量评估,通过 Trimmomatic 进行质量剪切,得到可用序列(clean reads),用 Trinity 对其进行混合拼接(Grabherr et al,2011),将测序所得的序列拼接成转录本,用 Corset 程序进行层次聚类(Davidson et al,2014),得到 FASTA 格式文件.采用 NCBI Blast+将转录本与 NR、KEGG、KOG、Swissprot、TrEMBL 等多个数据库进行比对,得到其功能注释信息(Camacho et al,2009).根据转录本与 Swissprot、TrEMBL 的注释结果得到 GO 功能注释信息.基于差异分析结果,绘制韦恩图、GO 注释分类图等。

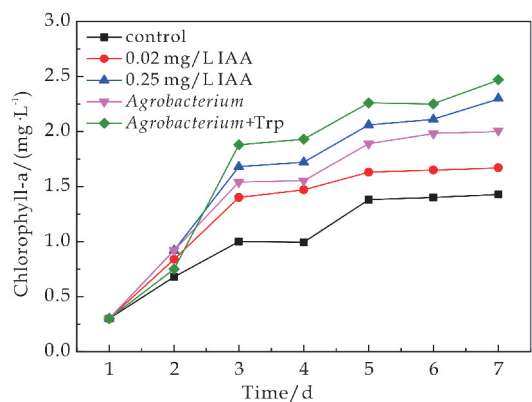
2 结果与讨论

2.1 农杆菌对小球藻生长的影响

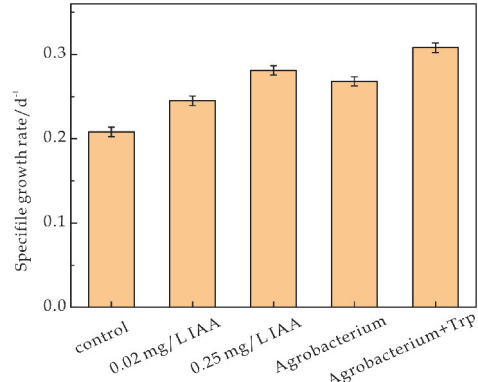
为了确定农杆菌对小球藻生长的影响,将经含色氨酸和不含色氨酸的农杆菌培养物离心,取 1 mL 上清液加入到微藻培养体系,其中 IAA 浓度可达到 0.25 mg/L 和 0.02 mg/L,每天测定共培养体系中小球藻细胞的叶绿素 a 的浓度,并计算小球藻培养 1 周时的比生长速率。

如图 1(a)所示,在添加农杆菌上清液(含或不含色氨酸)作用下,小球藻的叶绿素 a 含量分别为 2.47 mg/L 和 2.01 mg/L,达到纯藻体系的 1.73 倍和 1.41 倍.因此,作为 IAA 合成前体,色氨酸的加入可以进一步提高细菌产生 IAA,进而间接促进小球藻的生长.可以推断,农杆菌对小球藻生长的促进作用确实是由于细菌分泌的 IAA 对微藻培养体系的影响。

如图 1(b)所示,与添加相当浓度水平的外源 IAA 相比,农杆菌对小球藻的生长具有更高的促进作用.对于细菌的促藻效应而言,IAA 的作用并不是孤立存在的,与此同时,藻菌之间的营养互作,信号交流等都在同时相互作用与影响^[16].因此,利用 IAA 分泌菌构建藻菌共生体系比直接应用外源 IAA 更能有效地提高微藻生物量积累效率^[12].此外,与单一微藻培养体系相比,藻菌共生体系具有丰富的物种多样性,更有利于微藻培养体系的稳定和持续运行。



(a) 小球藻叶绿素 a 含量



(b) 小球藻的比生长率

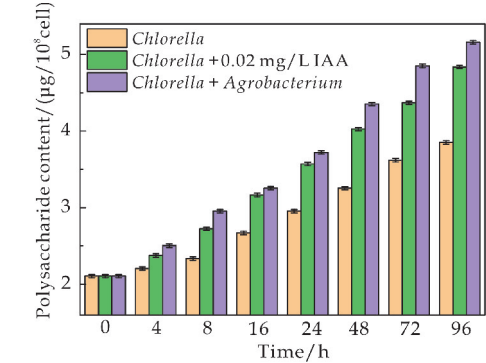
图 1 农杆菌对小球藻叶绿素 a 含量和比生长率的影响

2.2 农杆菌对小球藻可溶性糖和蛋白含量的影响

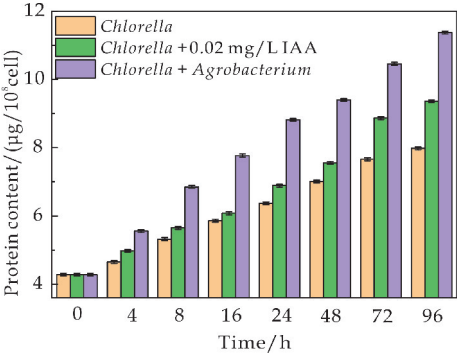
微藻中的多糖和蛋白质具有抗氧化、抗病毒和抗衰老等生物学作用,且在免疫学、细胞生物学和分子生物学等方面具有广泛的前景^[17].微藻中的多糖和蛋白质等生物大分子可以调控藻细胞的生理生化特性,与微藻的生物膜形成、生物量积累以及絮凝等密切相关^[18,19].

图 2 显示了 0.02 mg/L IAA 以及农杆菌对小球藻可溶性糖和蛋白含量的影响.随着培养时长的增加,小球藻可溶性糖和蛋白的含量均呈上升趋势.在农杆菌作用下,小球藻可溶性糖和蛋白含量分别达到纯藻的 1.34 倍和 1.43 倍,而添加 0.02 mg/L IAA 仅能分别提高 1.25 倍和 1.17 倍.农杆菌与小球藻共培养体系中既存在 IAA,也有其他植物激素和群体感应信号分子等物质,对小球藻的可溶性多糖和蛋白质等生物大分子具有一定的影响^[20].因此,农杆菌比外源 IAA 更能提高微藻可溶性糖和蛋白的含量. IAA 可促进微藻在生长过程中合成多糖和蛋白质等生物大分子,它们更有利于细胞生长和能量储存,在外界刺激中保护细胞免受有毒有害物质侵入^[19],提高微藻细胞的生命活

动,有益于微藻生长.



(a) 小球藻可溶性糖含量



(b) 小球藻可溶性蛋白含量

图 2 农杆菌对小球藻可溶性糖和蛋白含量的影响

2.3 农杆菌对小球藻抗氧化系统的影响

超氧化物歧化酶(SOD)是生物体内存在的一种重要的抗氧化酶,它能够调节氧化和抗氧化系统,修复受损细胞和复原自由基,在微藻中起到至关重要的作用^[21-23].此外,丙二醛(MDA)也可反应机体的抗氧化能力以及过氧化速率,引起蛋白质和核酸等生物大分子交联聚合,进而发生细胞代谢和功能障

碍,甚至导致细胞损伤和死亡^[24].
如图 3 所示,在 IAA 和农杆菌作用下,随着小球藻培养时长的增加,SOD 活性呈先上升后下降的趋势,而 MDA 含量呈先下降后上升的趋势.在 48 h 小球藻的 SOD 活性达到最高,而 MDA 含量最低,表明 IAA 激活了小球藻细胞的防御性反应,减轻氧化应激的能力,增加抗氧化酶活性,显著降低 MDA 含量,促进了小球藻细胞的生长^[20,22]. IAA 可调节微藻细胞中多种生理生化过程,缓解藻细胞应激能力,减轻氧化损伤和提高抗氧化酶活性,对微藻的生长具有极好地促进作用^[25].此外,与添加相当浓度的外源 IAA 相比,农杆菌对小球藻 SOD 活性和 MDA 含量的影响更加显著.在藻菌共生体系中,不仅有 IAA 对藻细胞的作用,同时存在萘乙酸(NAA)、吲哚丁酸(IBA)和赤霉素(GA)等植物激素可调节藻细胞内 ROS 水平、脂质合成相关基因表达

和酶活性,增加抗氧化酶活性,进而促进藻细胞生物量生产效率和脂质合成速率^[12].

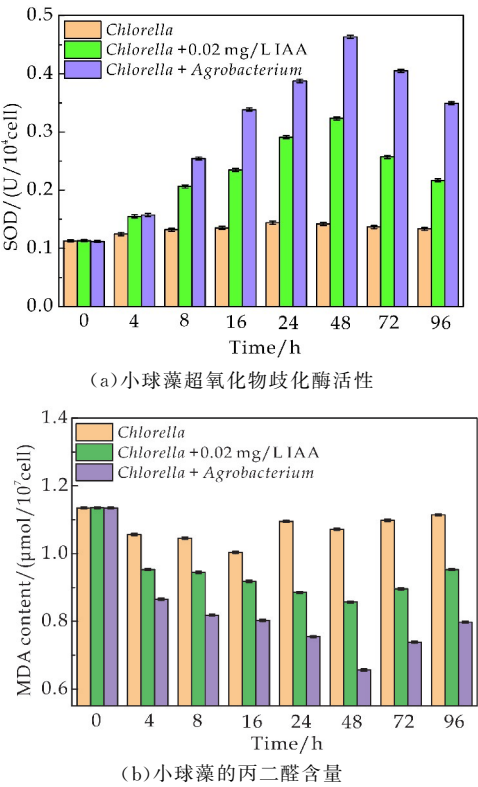


图 3 农杆菌对小球藻超氧化物歧化酶活性和丙二醛含量的影响

2.4 转录组分析

2.4.1 数据评价

单一小球藻培养体系,添加 0.2 mg/L IAA 小球藻培养体系以及添加 1 mL 农杆菌上清的小球藻培养体系共三个微藻培养体系分别记作 CK、IAA 和 Bact,取以上三个体系对数生长期的微藻培养物样品,提取 mRNA,经反转录和 PCR,用 AMPure XP beads 纯化 PCR 产物,得到最终的文库,库检合格后进行 Illumina HiSeqTM 双端测序.将这些序列信息通过 FastQC 进行质量评估,通过 Trimmomatic 进行质量剪切,得到可用序列(clean reads),用 Trinity 对其高质量序列进行混合拼接,获得了 Unigene (Grabherr et al,2011).

以上三个体系的测序概况见表 1 所示. CK、IAA 和 Bact 分别获得的 Total Reads Count 为 61708288、49505344、54366650. Q10(质量值大于等于 10 的碱基所占百分比)的比例分别为 99.29%、99.25%、98.94%,Q20(质量值大于等于 20 的碱基所占百分比)的比例分别为 97.72%、97.58%、96.66%,Q30(质量值大于等于 30 的碱基所占百分比)的比例均大于 91%,表明测序质量较高,测序结果可靠,可用于后续的生物信息学分析^[26].

表 1 样本 QC 数据信息统计

	CK	Bact	IAA
Total Reads Count/#	61708288	54366650	49505344
Total Bases Count/bp	8690986834	7505054641	6939624951
Average Read Length/bp	140.84	138.05	140.18
Q10 Bases Count/bp	8629290251	7425474899	6887714960
Q10 Bases Ratio/%	99.29	98.94	99.25
Q20 Bases Count/bp	8492927969	7254652776	6771802228
Q20 Bases Ratio/%	97.72	96.66	97.58
Q30 Bases Count/bp	8162836416	6860441331	6490033004
Q30 Bases Ratio/%	93.92	91.41	93.52
N Bases Count/bp	58611	39460	44730
N Bases Ratio/%	0.00	0.00	0.00
GC Bases Count/bp	5553673427	4847672274	4507176059
GC Bases Ratio/%	63.90	64.59	64.95

2.4.2 功能注释

将 CK、IAA 和 Bact 高质量的测序数据与拼接所得的 Unigenes 使用 Blastx 分别与 NR、KEGG、Swissprot、KOG 等多个数据库进行比对,以获得相应的功能注释信息,各数据库注释结果用 Venn 图(Camacho et al,2009).

如图 4(a)所示,不同颜色的圆圈代表不同数据库,各圆圈中的数字代表注释到该库的基因数量,圆圈的交叉区域表示同时在两个库中注释到的基因个数^[27]. NR、KEGG、Swissprot、KOG 等数据

库中注释到的基因分别为 11 150、1 884、7 804 和 5 248 个,注释比率分别为 53.13%、8.98%、36.18%和 25.01%,且共有 1 607 个基因同时被以上数据库注释到.

对以上三个体系的 unigene 进行 GO 功能分类注释如图 4(b)所示,GO 注释主要包括分子功能(molecular function, F)、生物学过程(biological process, P)和基因的细胞组分(cellular component, C)三大类^[28-30],其中细胞组分包含的 unigene 最多,共有 30 694 个. 分子功能和生物过程共

有 12 808 和 26 106 个 unigene. 在分子功能(molecular function)中催化活性(catalytic activity)、连接(binding)和转运活性(transporter activity)的 unigene 最多,分别为 5 496、5 395 和 800,且比例分别为 42.9%、42.1%和 6.2%. 在生物过程(Biological process)中细胞过程(cellular process)和代谢过程(metabolic process)的 unigene 最多,分别

为 5 720 和 5 174,且比例分别为 21.9%和19.8%. 在细胞组分(Cellular component)中细胞(cell)、细胞组分 (cell part)、细胞器 (organelle) 和膜(membrane)的 unigene 最多,分别为 6 478、6 461、4 672 和 3 619,且比例分别为 21.1%、21.0%、15.2%和 11.8%^[31].

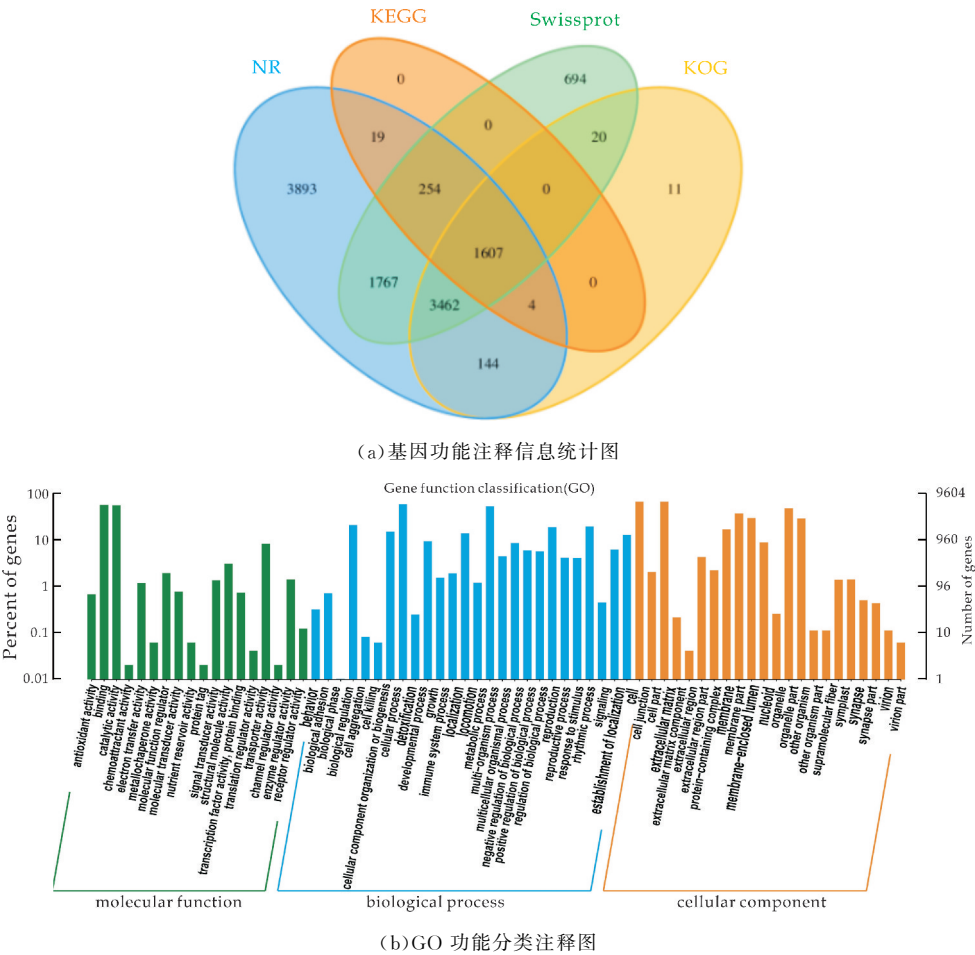


图 4 功能注释图

2.4.3 差异基因表达

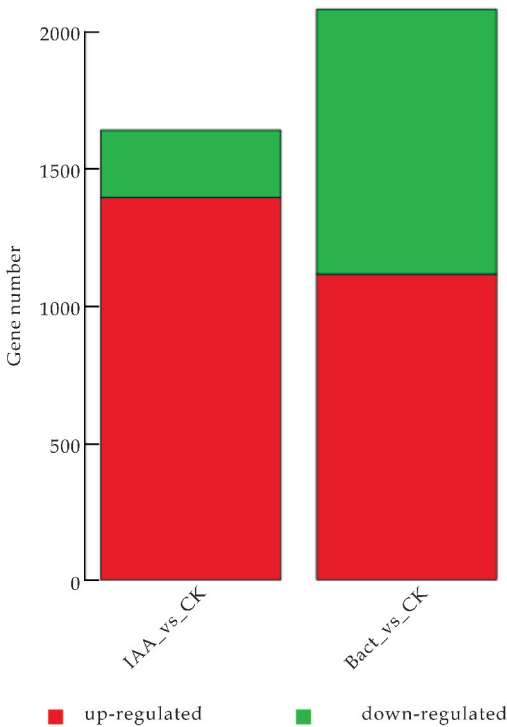
以单一小球藻培养体系为对照组(CK),如图 5 所示,比较添加 0.2 mg/L IAA 小球藻培养体系(IAA)以及添加 1 mL 农杆菌上清的小球藻培养体系(Bact)的差异表达基因。

由图 5(a)可知,差异表达基因根据表达水平情况分上调表达基因(Up-regulated gene)和下调表达基因(Down-regulated gene)(红色代表上调的基因数目;绿色代表下调的基因数目)^[32]. IAA 和 Bact 显著上调 unigene 分别有 1 394 和 1 115 个,有 246 和 966 个显著下调基因. 整体来看,Bact 注释到差异基因更多且大多 unigene 表现为上调。

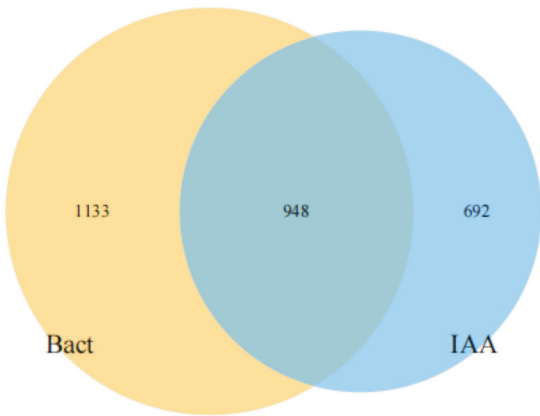
如图 5(b)所示,不同颜色的圆圈交叉处数目

表示共有基因数目,同一圆圈内部所有数目之和表示该对比总差异基因个数^[27]. 与 CK 相比,IAA 和 Bact 特有的差异基因分别为 692 和 1 133 个,且两者共同的差异基因有 948 个. 差异基因功能富集分析显示,其中生物过程和分子功能基因表达差异显著,其主要生物学功能与细胞过程 (cellular process)、代谢过程 (metabolic process)催化活性 (catalytic activity)和连接 (binding)有关^[33]. 整体来看,Bact 注释到的差异基因比 IAA 多,因为相较于在微藻体系中直接加入外源 IAA,在藻菌共生体系中,微藻与细菌通过基因交换、信号转导和营养互作的方式相互作用,共生环境更加复杂^[34]. 在藻菌共生体系中,细菌对微藻不仅存在 IAA 的作

用,营养物质、群体感应信号分子等其他的一些物质也发挥着重要的作用,进而可以推测出 IAA 分泌菌比添加外源 IAA 对微藻生长有更好的促进作用^[35].



(a) 水平差异表达基因



(b) Bact 和 IAA 的差异表达基因

图 5 差异表达基因

3 结论

与添加相当浓度的外源 IAA 相比,农杆菌对小球藻的生长具有显著的促进作用;农杆菌也可增加小球藻可溶性糖和蛋白的含量,分别达到纯藻体系的 1.34 倍和 1.43 倍.此外,在农杆菌作用下小球藻培养 48 h,其 SOD 活性达到最高,而 MDA 的含量最低.转录组学分析结果显示:对基因进行 GO 功能分类注释,细胞组分包含的 unigene 最多.

与纯藻体系相比,添加细菌体系和添加外源 IAA 体系显著下调 unigene 分别有 246 和 966 个,显著上调 unigene 分别有 1 394 和 1 115 个,且有 948 个共同的差异基因.富集分析显示,差异基因主要富集在生物过程中的细胞过程(cellular process)、代谢过程(metabolic process)以及分子功能中的催化活性(catalytic activity)、连接(binding)过程.

参考文献

[1] Duca D, Lorv J, Patten C L, et al. Indole-3-acetic acid in plant-microbe interactions [J]. Antonie Van Leeuwenhoek, 2014, 106(1): 85-125.

[2] Chandra S, Askari K, Kumari M. Optimization of indole acetic acid production by isolated bacteria from Stevia rebaudiana rhizosphere and its effects on plant growth[J]. Journal of Genetic Engineering & Biotechnology, 2018, 16(2): 581-586.

[3] Yu Z, Song M, Pei H, et al. The effects of combined agricultural phytohormones on the growth, carbon partitioning and cell morphology of two screened algae[J]. Biore-source Technology, 2017, 239: 87-96.

[4] Piotrowska Niczyporuk A, Bajguz A. The effect of natural and synthetic auxins on the growth, metabolite content and antioxidant response of green alga *Chlorella vulgaris* (Trebouxiophyceae) [J]. Plant Growth Regulation, 2014, 73(1): 57-66.

[5] Salama E, Kabra A N, Ji M, et al. Enhancement of microalgae growth and fatty acid content under the influence of phytohormones [J]. Bioresource Technology, 2014, 172: 97-103.

[6] Guldhe A, Renuka N, Singh P, et al. Effect of phytohormones from different classes on gene expression of *Chlorella sorokiniana* under nitrogen limitation for enhanced biomass and lipid production [J]. Algal Research, 2019, 40: 101 518.

[7] Dao G H, Wu G X, Wang X X, et al. Enhanced growth and fatty acid accumulation of microalgae *Scenedesmus* sp. LX1 by two types of auxin [J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 561-567.

[8] 韩松芳. 城市污水中斜生栅藻产脂促进条件及作用机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

[9] Amin S A, Hmelo L R, Tol H, et al. Interaction and signalling between a cosmopolitan phytoplankton and associated bacteria [J]. Nature, 2015, 522(7 554): 98-101.

[10] Dao G H, Wu G X, Wang X X, et al. Enhanced microalgae growth through stimulated secretion of indole acetic acid by symbiotic bacteria [J]. Algal Research, 2018, 33: 345-351.

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0028-12

新冠疫情对关中盆地空气质量的影响

余 锋, 李小飞*, 李锦雯, 华晓羽, 陈 前, 李 豪,
李升革, 常 甜, 王羽琴, 陈庆彩

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:基于新冠疫情紧迫形势,国家和地方政府果断采取了一系列防控方案,从侧面极大的减少了大气污染排放量(源),另一方面为解析人为活动对大气污染的影响提供了研究时机.本文结合气象、工业、交通等数据和资料,通过数学统计和空间分析等方法对关中盆地疫情期间和 2019 年同期空气质量及污染物浓度进行了详细的对比分析,并探讨了疫情前后空气质量变化的潜在原因.结果表明:疫情期间关中盆地空气质量的整体优良率为 66%,空气质量整体得到改善;空气质量综合指数在疫情期间下降 20% 以上,但各市相差不大.与 2019 同期相比,除 O₃ 外污染物浓度均出现不同程度下降,下降幅度呈现为:PM₁₀ (25.6%)>PM_{2.5} (17%)>CO (16.4%)>NO₂ (14.8%)>SO₂ (13.6%),首要污染物分别为 PM₁₀、PM_{2.5}、O₃.伴随着 PM_{2.5} 和 NO_x 浓度的明显减小以及太阳辐射通量的显著增加,O₃ 的滴定作用减弱,使得 O₃ 浓度有所增加(增幅约 6%),并成为首要污染物.气象条件、工业与机动车是出现这种变化的重要因素.该研究结果有望服务于当地,为地方大气污染治理提供科学参考.

关键词:空气质量; 新冠疫情; 大气污染物; 影响因素; 关中盆地
中图分类号:X513 **文献标志码:**A

Effects of Corona Virus Disease 2019 on air quality in Guanzhong Basin

YU Feng, LI Xiao-fei*, LI Jin-wen, HUA Xiao-yu, CHEN Qian,
LI Hao, LI Sheng-ping, CHANG Tian, WANG Yu-qin, CHEN Qing-cai

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

Abstract:In view of the urgent situation of Corona Virus Disease 2019(COVID-19) over China,the national and local governments have taken a series of prevention and control programs decisively. On the other hand,which have greatly reduced the emissions (sources) of air pollution,and provided a research opportunity for analyzing the impact of human activities on air pollution. In presented study,combined with meteorological,industrial and traffic data,the air quality and pollutants concentrations in Guanzhong Basin during the epidemic period and the same period in 2019 were detailed analyzed by mathematical statistics and spatial analy-

* 收稿日期:2021-04-11
基金项目:国家自然科学基金项目(41801048)
作者简介:余 锋(1996—),男,重庆开县人,在读硕士研究生,研究方向:棕碳气溶胶光学与化学
通讯作者:李小飞(1985—),男,陕西蓝田人,副教授,博士,研究方向:气溶胶光学与化学,lixiaofei@sust.edu.cn

sis. Moreover, the potential causes of air quality changes before and after the epidemic were also discussed. The results showed that the overall excellent and good rate of air quality in Guanzhong Basin was 66%, while the air quality was improved as a whole period. The air quality composite index dropped by more than 20% during the outbreak of COVID-19, but there was little difference among cities. Compared with the same period in 2019, except the concentration of O_3 , the pollutants presented decreased trend with different degrees, while the decrease follows the order: PM_{10} (25.6%) > $PM_{2.5}$ (17%) > CO (16.4%) > NO_2 (14.8%) > SO_2 (13.6%). The primary pollutant was PM_{10} , $PM_{2.5}$ and O_3 , respectively. With the significant decrease of $PM_{2.5}$ and NO_x concentrations, as well as the significant increase of solar radiation flux, the titration effect of O_3 is weakened, which further makes O_3 concentration increase (about 6%) and becomes the primary pollutant. Meteorological conditions, industrial, and vehicle emissions are important factors and responsible for the air quality changes. The results of this study are expected to serve the government and provide scientific reference for air pollution prevention and control.

Key words: air quality; Corona Virus Disease 2019; air pollutants; influence factors; Guanzhong Basin

0 引言

新型冠状病毒肺炎 (COVID-19) 疫情于 2020 年春节前夕爆发于中国武汉, 并迅速向全国蔓延, 疫情形势迫在眉睫。鉴于此, 陕西省启动了重大突发公共卫生事件一级响应, 实施了一系列严格的防控措施, 如严格限制旅行和非必要公共活动, 居家隔离等, 这使得道路上机动车数量大幅减少, 大部分工厂企业、城市建设都处于停工状态^[1,2]。尽管政府严格的防控措施对人们生活和社会经济活动产生很大冲击, 但这些措施使得工业源、生活源、扬尘源等的排放量大幅下降。关中盆地作为我国空气污染最严重的地区之一, 近年来政府不断加大空气污染的治理力度, 重污染和严重污染的天数逐年下降。但在冬季, 关中盆地依然会有大气污染的霾事件发生。大量研究表明, 大气污染对人类身心健康存在极大地危害^[3-5], 其中大气污染物中的细小颗粒物 ($PM_{2.5}$) 往往是呼吸疾病、心血管疾病的重要诱因。因此, 疫情防控期 (2019 年 11 月 15 日~2020 年 5 月 31 日) 可以被视为关中盆地的一次“极限减排实验”, 可以用来评估疫情期间污染源对关中盆地空气质量影响, 一方面可以对之前制定的空气污染治理思路进行补充和完善, 为未来大气污染控制的政策制定提供参考; 另一方面可以评估关中盆地的空气改善潜力, 为“十四五”和即将到来的中华人民共和国第十四届运动会期间的空气质量目标的制定提供依据。

在疫情期间, 城市的各种污染源得到了最大限度的减排, 为研究人为源和自然源对空气质量的影响提供一个绝佳的机会, 所以研究防控措施间接导致污染源减排对空气质量的影响也成为学者关注的热点问题。有学者对过去类似这种特殊时期的空气质量变化情况相关案例进行了研究, 如在北京奥运期间 PM_{10} 下降了 51.6%, O_3 、 SO_2 、 CO 和 NO_x 日均浓度较之前分别下降了 23%、61%、25% 和 21%, 因为“限号”等交通管控措施使得交通源排放的 VOCs 下降了 55.5%^[6,7]; 而在“APEC 会议”后则出现了一个网络词“APEC 蓝”来描述空气质量状况, 在对天津市大气中的 $PM_{2.5}$ 分析发现“APEC”期间一次无机离子 (Na^+ 、 Mg^{2+} 等) 由会议期间的 8.84% 上升到 14.50%, 二次离子 (NO_3^- 、 NH_4^+ 等) 由会议期间的 48.12% 下降为会后的 42.68%^[8]; 在杭州 G20 峰会期间, 政府的管控措施使机动车排放大幅度降低, 城市的 NO_2 浓度较管控前出现大幅下降, 与湖州、绍兴等周围城市的降幅相比处于第一位; Chen 等^[9]的研究表明, 严格的管控和交通减排措施使疫情初期的空气质量改善比较明显, 这些措施使武汉和全国的 NO_2 分别下降 $22.8\ \mu g/m^3$ 和 $12.9\ \mu g/m^3$, $PM_{2.5}$ 分别下降 $1.4\ \mu g/m^3$ 和 $18.9\ \mu g/m^3$ 。以上研究表明, 在特殊时期内严格的防控措施对空气质量的改善产生了非常明显的效果。

关中盆地作为全国空气污染最严重的地区之一, 国务院《打赢蓝天保卫战三年行动计划》^[10]、

《京津冀及周边地区、汾渭平原 2020~2021 年秋冬季大气污染综合治理攻坚行动方案》^[11] 等都将关中盆地列为重点治理对象,由此可见大气治理任务仍然艰巨. 同已有研究相比,关于疫情对关中盆地空气质量的影响分析相关方面的研究还鲜见报道. 基于此,本文对疫情期间关中盆地的空气质量变化进行了分析,时间选择上覆盖了整个疫情防控期(2020 年 5 月以后的常态化防控时间未计算在内),并且根据气象、交通和工业等数据与资料,分析了关中盆地大气污染的自然和人为因素,研究结果将有望于服务当地,为地方大气污染治理提供参考和依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域

关中盆地(下辖西安、咸阳、渭南、铜川、宝鸡)坐

落于中国西北地区,是一个半封闭的狭长盆地,西起宝鸡东至潼关,南依秦岭北抵北山,东西长约 360 Km,南北宽约 110~190 Km(如图 1 所示). 关中盆地属暖温带半湿润的季风气候区,四季分明,冬夏较长,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥. 关中盆地的年均气温在 10.1~13.3 ℃,各市都相差不大,其中西安市是关中夏季高温中心,关中盆地年均降水量在 550~745 mm,降水主要集中在 7~9 月,年均日照时数在 1 377~2 412.5 h,年均无霜期在 180~213 d. 2018~2019 年,关中盆地的平均气温为 12.8 ℃,平均相对湿度为 64%,平均风速为 2.3 m/s,平均降雨量约为 579 mm. 冬季采用化石燃料为供暖燃烧源,加上地形原因使得关中盆地是中国空气污染最为严重的地区之一^[12,13],如位于关中盆地中心的西安近年来冬季霾污染事件频发^[14].

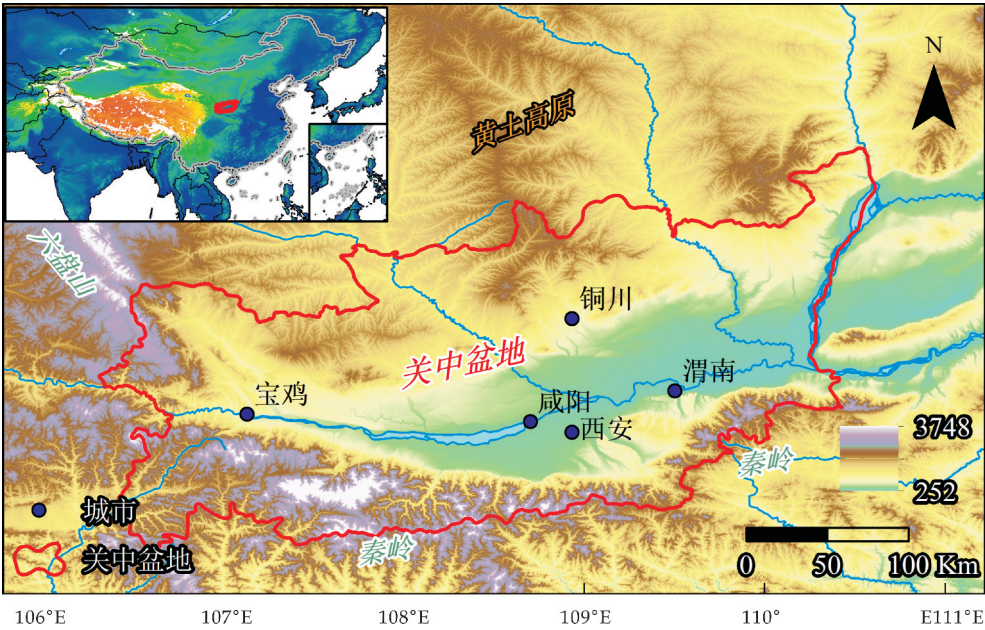


图 1 研究区示意图

1.2 数据来源

本文选取 2019 年 11 月 15 日~2020 年 5 月 31 日(以下简称疫情期间)作为研究时段,按照省防控办的防控阶段划分将疫情期间分为疫情前(2019 年 11 月 15 日~2020 年 1 月 19 日)、严控期(2020 年 1 月 20 日~2020 年 3 月 17 日)、复工复产期(2020 年 3 月 18 日~2020 年 4 月 29 日)、常态化阶段(2020 年 4 月 30 日~2020 年 5 月 31 日),该时段涵盖了停工停产到复工复产的整个过

程. 为更好的对疫情期间的空气质量进行分析,同时选取 2019 年同期(2019 年同期指 2018 年 11 月 15 日~2019 年 5 月 31 日)时段进行对比研究. 空气质量数据来自于中国环境检测总站(<http://www.cnemc.cn>)平台公布的空气质量逐时观测数据(表 1),包括空气质量的六要素:CO、NO₂、PM_{2.5}、PM₁₀、O₃、SO₂. 气象数据来源于中国气象信息中心的地面逐小时观测资料(<http://data.cma.cn>).

表 1 关中盆地空气质量监测站点信息

监测点编码	监测点名称	城市	经度/(°)	纬度/(°)	监测点编码	监测点名称	城市	经度/(°)	纬度/(°)
1462A	高压开关厂	西安	108.88	34.27	3165A	两寺渡	咸阳	108.66	34.30
1463A	兴庆小区	西安	108.99	34.26	1922A	党校	铜川	109.07	35.10
1464A	纺织城	西安	109.06	34.26	1923A	王益区政府	铜川	109.07	35.07
1465A	小寨	西安	108.94	34.23	1924A	新区管委会	铜川	108.93	34.91
1466A	市人民体育场	西安	108.95	34.27	1925A	新区兰芝公司	铜川	108.96	34.87
1467A	高新西区	西安	108.88	34.23	1930A	庙沟村	宝鸡	107.16	34.37
1468A	经开区	西安	108.94	34.35	1931A	竹园沟	宝鸡	107.07	34.30
1469A	长安区	西安	108.91	34.15	1932A	三陆医院	宝鸡	107.19	34.37
1470A	阎良区	西安	109.20	34.66	1933A	监测站	宝鸡	107.14	34.35
1471A	临潼区	西安	109.22	34.37	1934A	技工学校	宝鸡	107.12	34.37
1472A	草滩	西安	108.87	34.38	1935A	陈仓环保局	宝鸡	107.39	34.35
1473A	曲江文化产业集团	西安	108.99	34.20	1936A	文理学院	宝鸡	107.21	34.35
1474A	广运潭	西安	109.04	34.33	1937A	三迪小学	宝鸡	107.24	34.36
1918A	气象站(对照点)	咸阳	108.72	34.40	1938A	农科所	渭南	109.53	34.51
1919A	中华小区	咸阳	108.68	34.32	1939A	日报社	渭南	109.50	34.50
1920A	师范学院	咸阳	108.72	34.36	1940A	体育馆	渭南	109.46	34.49
1921A	中医学院	咸阳	108.74	34.32	1941A	高新一小	渭南	109.43	34.50

1.3 研究方法

在研究的过程中主要运用时间序列分析方法,把疫情期间的 6 项污染物浓度水平与 2019 年同期数据进行对比分析,评估防控措施对关中盆地空气质量的影响情况.对关中盆地的空气质量评价标准参照《环境空气质量标准》(GB3095-2012)中二级标准和数据有效性规定、《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ633-2012)和《环境空气质量评价技术规范》(HJ633-2013)等相关技术要求.

污染物贡献率用污染负荷系数表征,空气质量用空气质量综合指数表征,综合指数由空气质量 6 要素的值综合计算得出,值越大代表污染程度越重^[15,16],计算公式如下^[17]:

$$I_i = \frac{C_i}{S_i}$$
(1)

$$I_{sum} = \sum I_i$$
(2)

$$F_i = \frac{I_i}{I_{sum}}$$
(3)

式(1)~(3)中: C_i 表示某类污染物*i*的浓度(计算中污染物为 CO 和 O₃ 时则分别用相应百分位数浓度值,为其他 4 类污染物时则使用月均值); S_i 表示污染物*i*的年均浓度二级标准限值(*i*表示 CO 时,为日均二级标准限值;*i*表示 O₃ 时,为 8 h 平均二级标准限值); I_{sum} 表示环境空气质量综合指数; I_i 为单项污染物的浓度指数,含全部 6 项污染物浓度观测数据; F_i 为第*i*项污染物对空气质量综合指数的贡献情况,可表示为污染负荷.

2 结果与讨论

2.1 空气质量级别

根据《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ633-2012),本文将获得的台站数据进行数理统计分析关中盆地各市空气质量在疫情期间的变化情况如表 2 所示.

表 2 疫情期间与 2019 年同期关中盆地空气质量

空气质量 指数	空气质量 级别	西安		咸阳		铜川		宝鸡		渭南		优良天数占比/%	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0~50	优	10	15	8	21	23	29	16	22	9	14		
51~100	良	92	110	80	98	100	125	99	112	82	109		
101~150	轻度污染	42	33	41	40	40	29	35	38	49	44	54	66
151~200	中度污染	21	22	25	20	25	14	24	19	25	18		
201~300	重度污染	22	17	28	17	4	2	14	7	23	13		
>300	严重污染	6	2	11	3	1	0	5	1	5	1		

注:2019 年同期时段用 A 表示,疫情期间用 B 表示,单位:天.

由表 2 可知,疫情期间与 2019 年同期相比,各市的优和良天数都不同程度的有所增加(西安、咸阳、铜川、宝鸡和渭南分别增加 23 天、31 天、31 天、

19 天、32 天),而重污染天数减少明显(西安、咸阳、铜川、宝鸡和渭南分别减少 9 天、19 天、3 天、11 天、14 天).疫情期间整个关中盆地的平均优良天

数(131 天)比 2019 年同期(104 天)增加 27 天,整体优良比例达到了 66%,同比增加了 12 个百分点,重污染天气(13 天)比 2019 年同期(24 天)减少 11 天,重度和严重污染的占比则从 12.3%降为 6.3%,同比减少了 6 个百分点.从优良比来看,各市的空气优良比均要高于去年同期整体情况,铜川和宝鸡两市的优良比还超过疫情期间优良比的平均值,其余 3 市则低于平均值.疫情期间空气质量改善情况最好的是咸阳和渭南(均为 31%),其次是铜川(21.4%)、西安(18.9%)和宝鸡(13.0%).从重度和严重污染天气占比方面看,铜川和宝鸡的减幅最大,分别达到了 61.2%和 59.2%,其次是渭南(51.5%)、咸阳(50.3%)和西安(34.2%),尽管各市重度和严重污染天气减少幅度比较大,但疫情期间西安和咸阳两市的重度和严重污染天数仍然占到了 9.5%和 10%,这一现象相关部门需要重视.综合来看,疫情期间的各种措施在一定程度上促进了空气质量的向好发展,但根据疫情期间的特殊环境以及同其他地方的改善程度相比,这一结果仍是偏低的,整个关中盆地的空气污染问题仍然不容乐观.

2.2 空气质量综合指数

空气质量综合指数(I_{sum})和污染物贡献率(F_i)的计算依据公式(2)和公式(3)进行计算,在进行 I_{sum} 和 F_i 的计算之前利用公式(1)对单项污染物的浓度指数 I_i 也进行了相关计算.

由表 3、表 4 知,关中 5 市空气质量综合指数

表 3 2019 年同期关中盆地 5 市空气质量综合指数

城市	CO		NO ₂		O ₃		PM ₁₀		PM _{2.5}		SO ₂		I_{sum}
	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	
西安	0.70	0.40	1.40	8.03	0.24	5.58	2.10	21.13	2.29	11.54	0.22	1.90	6.95
咸阳	0.68	0.38	1.27	6.97	0.28	6.24	2.21	21.27	2.60	12.54	0.23	1.86	7.26
铜川	0.65	0.46	1.02	7.18	0.36	10.01	1.53	18.82	1.82	11.18	0.31	3.30	5.70
宝鸡	0.69	0.46	0.99	6.63	0.29	7.61	1.79	20.84	2.07	12.07	0.17	1.74	6.00
渭南	0.67	0.39	1.19	6.89	0.27	6.28	2.29	23.10	2.25	11.36	0.26	2.23	6.93

表 4 疫情期间关中盆地 5 市空气质量综合指数

城市	CO		NO ₂		O ₃		PM ₁₀		PM _{2.5}		SO ₂		I_{sum}
	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	I_i	F_i	
西安	0.22	0.16	1.18	8.54	0.25	7.33	1.64	20.83	2.05	12.98	0.18	1.91	5.53
咸阳	0.22	0.16	1.07	7.81	0.28	8.16	1.62	20.77	2.11	13.52	0.16	1.80	5.46
铜川	0.20	0.18	0.85	7.86	0.34	12.45	1.22	19.83	1.49	12.12	0.22	3.04	4.31
宝鸡	0.18	0.15	0.82	6.96	0.31	10.67	1.41	20.95	1.83	13.55	0.16	2.08	4.72
渭南	0.24	0.19	1.05	8.12	0.27	8.40	1.68	22.63	1.73	11.69	0.21	2.46	5.19

整体来看,关中盆地 5 市的空气质量改善程度存在较大的差异性,这与其对污染源管控程度和气象条件的差异性有关;从空气质量综合指数变化情况看,疫情期间关中 5 市的空气质量改善较大.其中,西安、咸阳两地的空气质量综合指数接近,这说明两地空气污染存在很高的相关性、整体性和区域

在疫情期间均降低了 20%以上,(渭南和咸阳为 25%、铜川 24.3%、宝鸡 21.3%、西安 20.4%)且各市的空气质量综合指数整体相差不是很大,西安最高,其次是咸阳、渭南、宝鸡和铜川.这一方面可能是因为西咸新区(位于西安市和咸阳市建成区之间,区域范围涉及西安、咸阳两市所辖 7 县(区)23 个乡镇和街道办事处)建设带来的建筑尘、道路扬尘等增加了 PM₁₀ 质量浓度,加上关中盆地低凹的地形使进入盆地的风容易形成特殊的地转风,不利于盆地内污染物的稀释扩散;另一方面冬季受西伯利亚高压和阿留申低压相互作用下盛行的西北风致使关中盆地冬季寒冷干燥、雨雪稀少,逆温层较厚,静风频率较大,也不利于污染物的稀释扩散,加重了区域内大气污染^[18].从污染物组成情况而言,PM₁₀ 在各市中的污染负荷系数最高,均在 20 左右,PM_{2.5} 次之,各市 PM₁₀、PM_{2.5} 指标负荷系数之和均达到 30 以上.由此可以看出,影响关中盆地空气质量的最大影响因素是颗粒物,这同张佳音等^[19]在过去几年对关中盆地的空气质量研究结果相比污染物组成结构没有发生大的变化,区域内仍然是以颗粒物为主的复合型污染.疫情期间污染物按贡献率大小依次是 PM₁₀、PM_{2.5}、O₃、NO₂,但疫情期间 PM₁₀、PM_{2.5}、NO₂ 的单项污染指数和负荷系数都出现下降,O₃ 的单项污染指数和负荷系数则出现增长(图 2),O₃ 浓度较 2019 年同期上升了 6%,在常态化防控阶段俨然成为了首要污染物.

性,这同黄小刚等^[20]、尉鹏等^[21]的研究结果相一致,区域空气污染问题依然很严重,大气治理应重视联防联控.从污染物贡献率来看,人为因素依然是关中盆地空气质量的主要影响因素,减少人为排放势在必行.

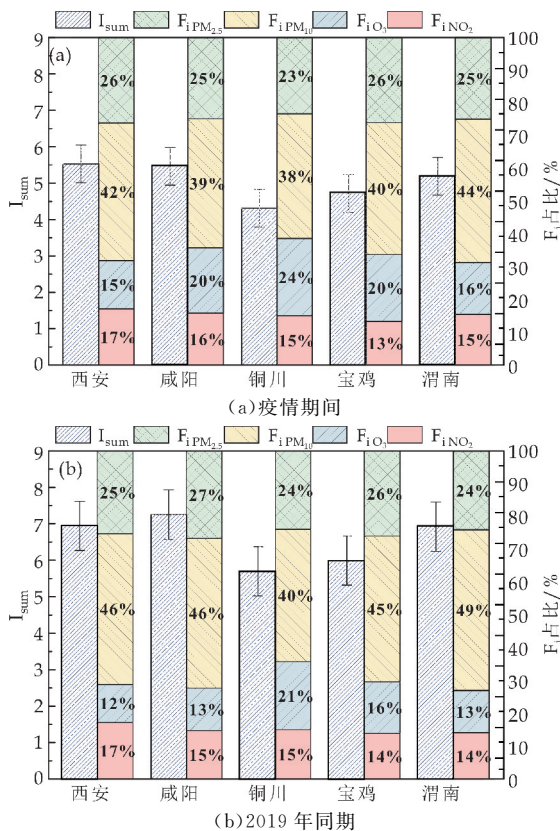


图 2 疫情期间与 2019 年同期关中盆地空气质量综合指数和污染物贡献率变化情况

2.3 疫情期间与 2019 年同期污染物变化情况

疫情期间与 2019 年同期关中盆地的空气质量变化显著(图 3). 2019 年同期关中 5 市污染物平均浓度 CO 为 1 mg/m^3 , NO_2 为 $46\text{ }\mu\text{g/m}^3$, O_3 为 $44\text{ }\mu\text{g/m}^3$, PM_{10} 为 $138\text{ }\mu\text{g/m}^3$, $PM_{2.5}$ 为 $75\text{ }\mu\text{g/m}^3$, SO_2 为 $13\text{ }\mu\text{g/m}^3$, 疫情期间各污染物的平均浓度 CO 为 0.84 mg/m^3 , NO_2 为 $39\text{ }\mu\text{g/m}^3$, O_3 为 $47\text{ }\mu\text{g/m}^3$, PM_{10} 为 $103\text{ }\mu\text{g/m}^3$, $PM_{2.5}$ 为 $64\text{ }\mu\text{g/m}^3$, SO_2 为 $11\text{ }\mu\text{g/m}^3$. 除 O_3 浓度出现升高外, 其余污染物浓度均出现下降, 降幅分别为 16.4%、14.8%、25.6%、17%、13.6%. GB3095-2012《环境空气质量标准》中的二级浓度限值: PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 SO_2 、 NO_2 分别为 70、35、60、40 $\mu\text{g/m}^3$, CO 日均限值为 4 mg/m^3 , O_3 (8 h) 日最大 8 h 平均浓度限值为 160 $\mu\text{g/m}^3$. 基于该标准, 对关中盆地的各污染物的浓度水平进行了评价. 2019 年同期 PM_{10} 的平均浓度为 138 $\mu\text{g/m}^3$ (疫情期间 103 $\mu\text{g/m}^3$) (下同), 超标 0.97 倍且所有城市均超标, 疫情期间超标 0.47 倍; $PM_{2.5}$ 的平均浓度为 75 $\mu\text{g/m}^3$ (64 $\mu\text{g/m}^3$), 超标 1.14 倍, 疫情期间超标 0.83 倍; SO_2 的平均浓度为 13 $\mu\text{g/m}^3$ (11 $\mu\text{g/m}^3$) 均没有超标; NO_2 的平均浓度为 46 $\mu\text{g/m}^3$ (39 $\mu\text{g/m}^3$), 超标 0.15 倍, 疫情期间达标; 所有城市的 O_3 和 CO 浓度均未超标. Bao 等^[22] 对中国北方的 44 座城市疫情管控期的空气质量进行的分析表明, 空气质量改善了 7.80%, SO_2 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、

NO_2 和 CO 分别降低 6.76%、5.93%、13.66%、24.67% 和 4.58%; 对比发现上述值 (NO_2 除外) 均小于关中盆地的降幅, 关中盆地的分析与 Bao 等的研究结果趋势相一致, 但又存在差异. 如疫情期间, 关中盆地 NO_2 (14.8%) 降幅低于长江三角洲的 47%^[1], 低于山东的 58%, 东部地区的 50%^[23].

污染物浓度出现上述变化的原因可能是: NO_2 的浓度变化与交通源和工业排放中的 NO_x 排放量下降有关, 但随着 NO_2 浓度的降低、天气逐渐转暖, 太阳辐射增强以及 $PM_{2.5}$ 浓度的降低^[24], 臭氧滴定作用减弱^[22,25], 臭氧浓度呈现上升趋势^[26,27]. 在所有的污染物浓度中 CO 浓度下降幅度为 16.4%, 是除颗粒物之外的下降幅度最大的, 这说明 CO 浓度的改善与机动车限行措施减少了排放量密切相关^[28]. SO_2 的减排幅度最小, 其原因可能是冬季居民采暖以及农村生物质、散煤燃烧量没有明显减少和不可中断行业的持续运行, 如钢铁、发电行业等. 在颗粒物方面, PM_{10} 的降幅比 $PM_{2.5}$ 的降幅要更大, 而 $PM_{2.5}$ 与 PM_{10} 的比值是判断区域颗粒物来源的主要指标, 比值越小说明该区受到扬尘的影响越小, 比值越大说明受二次生成影响越大^[29]. 疫情期间和 2019 年同期 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 的值分别为 0.62、0.54, 疫情期间 $PM_{2.5}$ 对 PM_{10} 的贡献占到 60% 以上, 这可能是春节放工和疫情防控的双重作用使得扬尘源得到较好控制, 粗粒子明显下降所致.

疫情期间西安、咸阳、铜川、宝鸡、渭南 5 市中 CO 改善率均在 15% 以上, 宝鸡改善率最大 (30.5%), 其次是咸阳 (21.2%)、西安 (18.3%)、铜川 (12.1%) 和渭南 (1.6%). 各地的颗粒物浓度变化也有较大差异, 西安、咸阳、铜川、宝鸡、渭南 $PM_{2.5}$ 浓度的降幅分别为 9.8%、32%、16.8%、11%、12.3%; PM_{10} 浓度的降幅分别为 21.5%、37.2%、20%、20.8%、25.5%, 颗粒物改善情况最好的城市是咸阳, 各市的改善率都在 25% 以上. SO_2 的浓度降幅分别为 10.3%、22.6%、25.2%、10.4%、9.4%, 降幅最大的是铜川, 最小的是渭南; 5 市的 NO_2 浓度降幅从大到小依次是咸阳 (20.9%)、宝鸡 (15.1%)、铜川 (14.9%)、西安 (13.9%) 和渭南 (9.2%). 各市的 O_3 (铜川除外) 都出现上升, 西安、咸阳、宝鸡和渭南分别上升 8.9%、13.5%、14%、1.9%, 铜川的臭氧浓度出现 3.2% 的下降. 出现以上减幅其原因一是政府对全市涂装、包装印刷、家具制造、石油化工等具有较强挥发性有机物工业、企业的排查整治; 二是移动污染源的减排, 相关统计表明铜川市每年移动源产生的挥发性有机物约有 1 100 吨, 占到总排放量的 27%, 机动车排放 729 吨, 占到移动源的 66%^[30]. 疫情防控期城市车辆出行受限, NO_x 、VOCs、

CO 等臭氧前体物排放量减少以及气象条件的作用,不利于臭氧的形成.

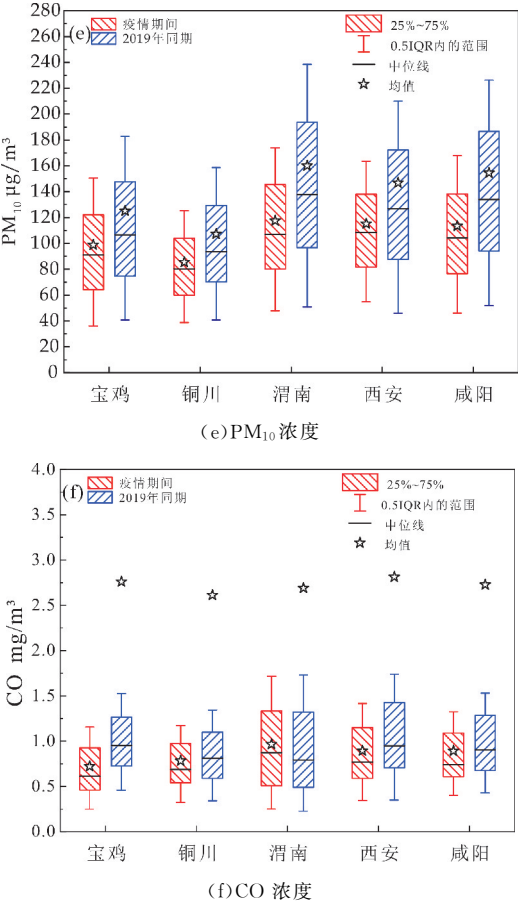
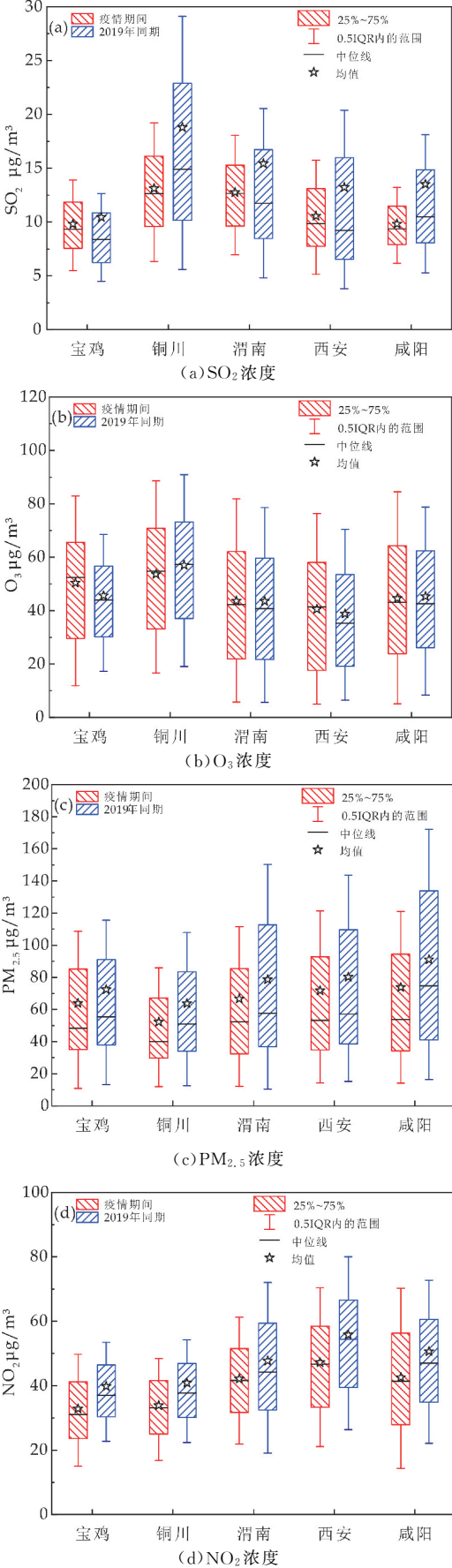


图 3 疫情期间与 2019 年同期区域空气质量变化情况.

在疫情管控期的四个阶段(图 4),关中 5 市 NO_2 在严控期减排量比较大,下降幅度都在 40% 以上,但在复工复产期 NO_2 平均浓度则出现了 40% 左右的增幅,宝鸡为 29%,铜川最大为 54%,复工复产阶段 NO_2 平均浓度回到疫情前的 77%,铜川则达到了 81%,疫情期间的整个变化情况呈现一个“U”型. CO 浓度在严控期的平均降幅在 20% 左右,咸阳和铜川的下降幅度(均在 17% 左右)略小于平均值,复工复产期的平均降幅为 37%,复工复产期的 CO 平均浓度约为疫情前的 50%. O_3 的浓度从疫情前($21.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)到严防严控期($52.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)出现明显增加,平均浓度约为疫情前的 1.5 倍,西安为疫情前($15.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的 1.98 倍(疫情 $47.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$),铜川的增长幅度最小,为疫情前($29.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的 0.93 倍(严控期 $54.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$),复工复产期 O_3 浓度在严控期的基础上保持 10% 的增幅,西安和咸阳除外,西安增幅为 3.5%,咸阳基本持平,在疫情常态化防控阶段 O_3 的平均浓度增幅为 23.5%. 颗粒物浓度呈现不同程度的下降,严控期 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的下降幅度都在 20% 以上, $\text{PM}_{2.5}$ 在复工复产期降幅最大,平均降幅为 46%,而 PM_{10} (13.2%) 则小于严控期的降幅. SO_2 在严控期的平均降幅为 17%,最高的铜

川为 31%，最低的咸阳为 10%，在复工复产期 SO₂ 的降幅在 6%，而到了常态化阶段咸阳、铜川、宝鸡的浓度有略微下降，西安还存在 19% 的下降，渭南则出现 7.6% 的增长。

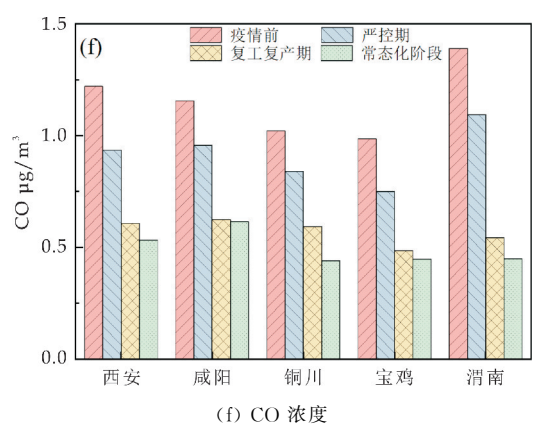
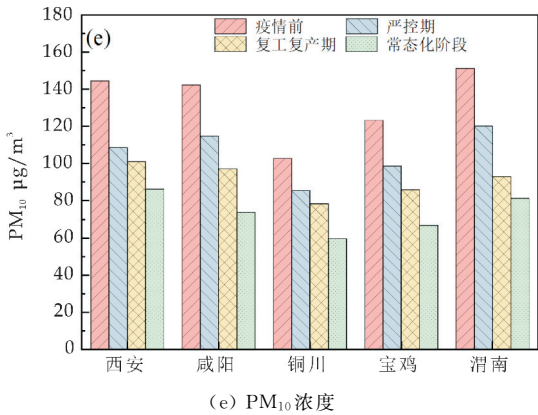
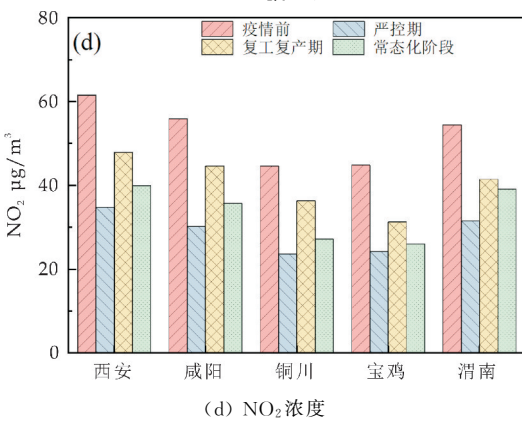
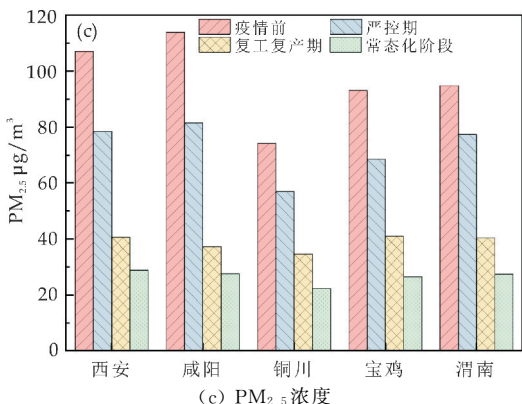
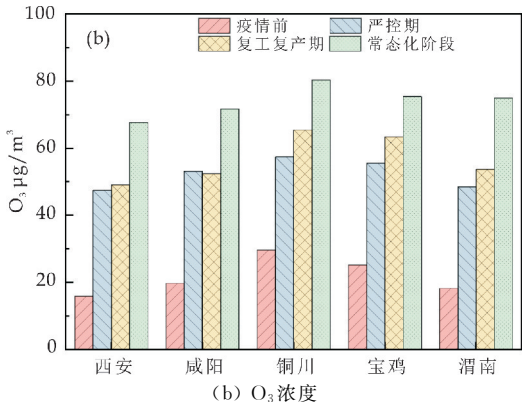
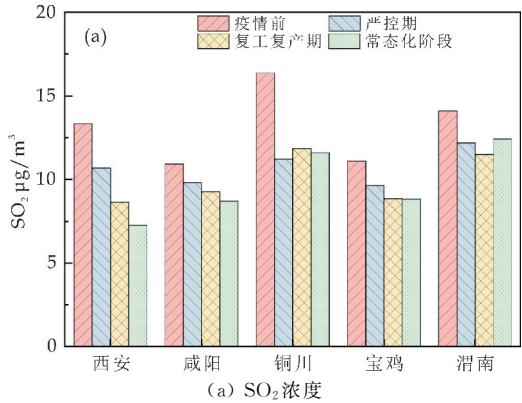


图 4 疫情期间关中盆地污染物平均浓度变化情况

2.4 影响因素

2.4.1 自然因素

(1) 地形因素

研究表明,受特殊地形条件影响往往会在地形上空形成逆温层,而逆温层是大气污染形成的重要因子之一^[31,32]. 关中盆地位于中国西北地区,南部为峰峦叠嶂、山势陡峭的秦岭高山(海拔 1 000 ~ 2 320 m),北部为黄土高原,中部为狭长平原,这造就了南北高,中间低,向东呈喇叭口状半封闭的盆地地形,这一独特的地形使其在污染物扩散方面扮演着重要角色和作用^[33].

疫情期间,关中盆地 5 市 SO₂、CO 和 PM₁₀ 的浓度呈现自东向西递减的趋势,NO₂ 还表现出南高北低的特点,PM_{2.5} 则以西安、咸阳为中心并逐渐向外辐射降低. 总体而言,这种趋势反应出关中盆地地势较高的地市(宝鸡、铜川)污染物浓度要低于盆地内部城市(西安、咸阳). 疫情期间,各污染物浓度的空间分布表现为:铜川市 SO₂ 的浓度相对较高,较高浓度的 NO₂ 和 PM_{2.5} 位于西安和咸阳,渭南则 CO 和 PM₁₀ 浓度相对较高,宝鸡市各污染物浓度均比较低. 由于 O₃ 的浓度通常受 VOCs、NO_x 以及光照等影响,此处不再做进一步讨论.

(2) 气象条件

研究表明,气象条件的也是影响区域空气质量的重要因素^[34,35].通过对疫情期间关中盆地 5 市的风速、风向的统计发现,渭南、西安、咸阳盛行东北风、东风,而宝鸡和铜川盛行东南风和南风(图 5),这同鲁渊平等^[36]的研究结果相符,气象条件对空气质量改善的贡献可达 35%^[37].根据关中盆地气象台站获得的数据表明,关中盆地疫情期间的平均气温为 8℃,平均湿度为 60%,平均风速为 2.3 m/s,较低的湿度和适宜的风速都有利于污染物扩散.在疫情初期,陕西全省平均气温 1.6℃,(关中盆地为 1.7℃)较常年同期偏高 1.8℃,为强暖冬年,又是采暖期,加上较高的湿度,大气中颗粒物质量浓度增加,这导致了霾事件的发生.如渭南在 1 月 25 日出现了严重污染天气,AQI 表现异常突出,其首要污染物为 PM₁₀和 PM_{2.5},主要由气象条件所致.2020 年 1~2 月份的大气污染扩散气象条件较差,其中 1 月份明显偏差,渭南市 1 月份的平均温度为 0.4℃,平均相对湿度为 76%,虽然有较大的平均风速(2.5 m/s),但明显增加的大气湿度不利于污染物的扩散且有利于颗粒物二次污染物的生成,这导致严重污染天气出现.盛行风携带的污染物从关中盆地东部输送到盆地内^[38],但因为高楼林立,风道不畅,污染物不易消散.疫情期间空气质量最好的两个城市分别是铜川和宝鸡,其原因可能是铜川位于关中盆地的东北部边缘,其较高的海拔以及较大的风速(2.3 m/s),使得污染物较咸阳、西安等有更充分的稀释和扩散条件.因此,其污染物浓度较低,空气质量较好.宝鸡地理位置偏西,东南风和偏东风携带的物质随着城市建筑物的阻挡和风速的降低在沿途逐渐沉降,最终到达宝鸡的污染物较西安和咸阳要少.另一方面,疫情期间宝鸡市的降水量要多于其他市,相关研究表明降雨有利于降低大气中污染物浓度,在此期间内空气质量逐渐变好^[39].

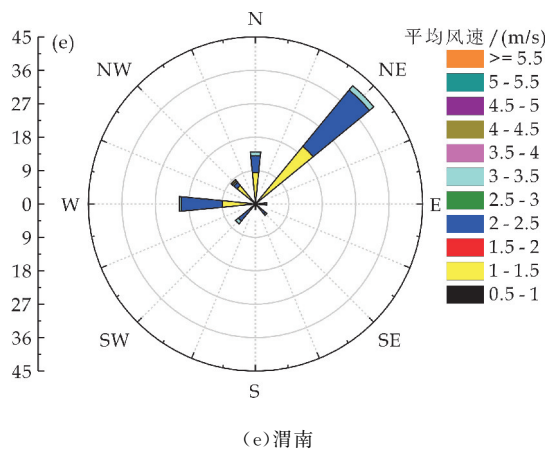
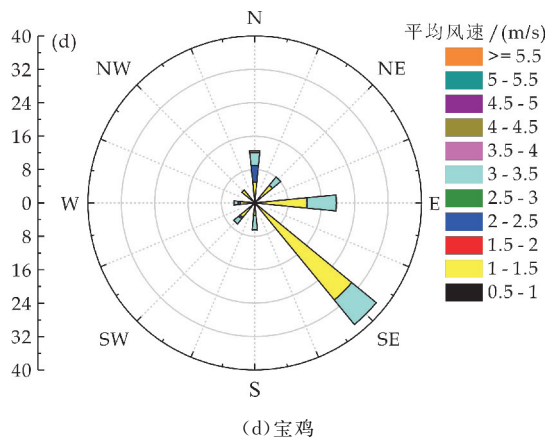
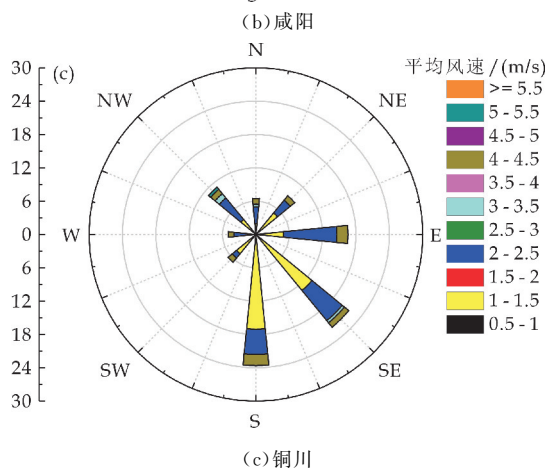
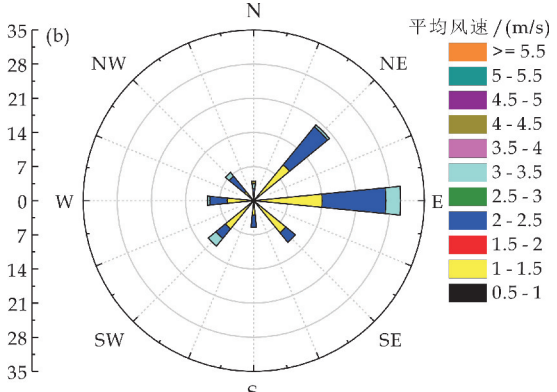
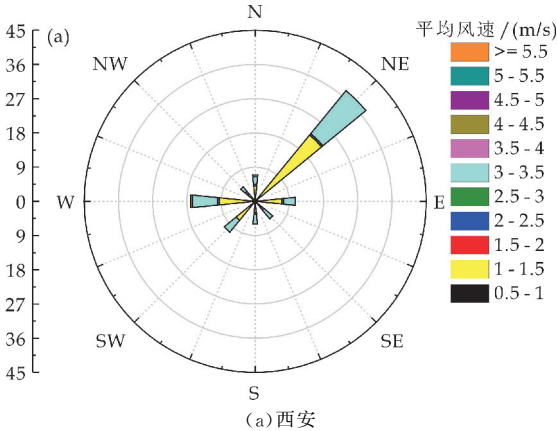


图 5 疫情期间关中盆地 5 市风玫瑰图

2.4.2 人为因素

(1)工业减排

通常在大气污染治理过程中,实施减排措施也是比较重要的一环.尹晓梅等^[37]的研究表明,2017年北京雾霾日和重污染天气的减少,减排贡献 65%;Wang 等^[40]的研究表明,持续的减排措施使中国在2014年和2015年PM_{2.5}浓度分别减少23.9 μg/m³和43.5 μg/m³;Ma 等^[41]的研究表明,2014~2016年期间减排使长三角地区PM_{2.5}、PM₁₀排放量分别下降26.3%和29.2%.高超群等^[42]对关中盆地大气污染现状及特征进行了分析,发现具有高污染特征的产业结构是大气污染严重最主要的原因,因此产业结构的调整和减排能一定程度上减轻空气污染.在2019年底陕西政府对关中盆地完成“散乱污”工业企业综合治理四千多户;完成了工业炉窑和企业挥发性有机污染物的综合治理达600多家,关停或搬迁11家城市建成区的钢铁企业;关停了10万千瓦以下燃煤热电机组4.8万千瓦.同时在疫情严控期,大部分企业停工停产,3月逐渐复工复产,全省工业停产、半停产及减产企业合计2753户.关中盆地军工、电力(火电)、石油化工、机械等重工业分布密集,其工业总产值占到全省60%以上,这些企业成为大气污染的重要排放源^[43].政府的大气治理措施和停工停产的限制在一定程度上减少了污染源的排放体量,NO_x和PM_{2.5}等得到减排,这一结果对空气质量改善有重要意义.

(2)机动车排放

应陕西省政府疫情防控办的要求,全省公共交通和私有汽车暂停服务或限制出行,这导致2月份全省的交通量下滑了20.49%,整个月份省干线路的日均流量为9593辆/日,环比下降31.31%.其中高速公路日均交通量为22051辆/日,同比下降3.25%,环比下降19.74%;普通国省道公路日均交通量为4763辆/日,同比下降41.22%,环比下降43.88%.在三月份随着疫情防控措施的调整,交通网的日均流量才逐渐恢复到平日的正常水平(13389辆/日),同比增长0.11%,环比增长230.09%.机动车出行减少带来汽车尾气的减排,这能减少尾气对大气的直接和间接污染.工业生产和机动车排放是关中盆地二氧化氮的主要来源.相关研究表明,机动车尾气排放对西安市大气中的二氧化氮贡献率占比达38%,2014~2016年西安市二氧化氮年均质量浓度连续超标^[44],在疫情前关中盆地二氧化氮整体超标0.17倍,疫情期间则未超标.

3 结论

新冠疫情作为一个特殊的“减排空窗期”对区

域空气质量产生了比较明显的改善效果.本文基于气象、工业、交通等数据和资料,运用了数学统计和空间分析等方法对关中盆地疫情期间的空气质量变化及其影响进行了分析,得出如下结论:

(1)疫情期间较严格的防控措施使得大气污染源排放量快速降低,强度减弱,关中5市平均优良天数较2019年同期增加27天,重污染天气减少11天,空气质量整体得到改善.从空间上存在的差异性来看,中、东部的咸阳和渭南改善率均在31%,西部的宝鸡改善率为13%(最小改善率).疫情期间空气质量最好的是铜川(I_{sum} 为4.31),其次是宝鸡(I_{sum} 为4.72)、渭南(I_{sum} 为5.19)、咸阳(I_{sum} 为5.46),西安空气质量最差(I_{sum} 为4.53).

(2)从整体来看,关中盆地在疫情期间空气质量和各类污染物平均浓度同2019年同期相比变化情况不一致,但整体上仍处于下降趋势.降幅为PM₁₀(25.6%)、PM_{2.5}(17%)、CO(16.4%)、NO₂(14.8%)、SO₂(13.6%).污染物组成按贡献率大小依次是PM₁₀、PM_{2.5}、O₃、NO₂,区域内以颗粒物为主的复合型污染特征没有发生变化,PM_{2.5}/PM₁₀的值大于0.6,粗颗粒物在疫情期间得到较好的控制.疫情期间O₃浓度增长了6%,随着太阳辐射通量增加逐渐成为首要污染物.关中盆地污染物呈现自东向西递减,同时还包含以高浓度为中心向外辐射降低的特点,地势较高的地市(如宝鸡和铜川)污染物浓度要低于盆地内的地市(如西安和咸阳).

(3)关中盆地空气质量受地形、气象条件、工业和机动车排放、施工等因素的综合影响.地形加上不利的气象条件会加重空气污染,较好的气象条件则会改善空气质量(疫情期间2.3 m/s的平均风速);工业和交通排放的NO_x和CO的量减少,再加上太阳辐射增强,5市O₃平均浓度在严防严控期较疫情前上升1.5倍,在夏季成为主要的污染物.同时CO(16.4%)是PM₁₀(25.6%)和PM_{2.5}(17%)外下降幅度最大的污染物,其原因同路面交通量下滑20.49%有关.因此,政府在治理大气污染的过程中应继续加强对高排放机动车的淘汰和替换,继续加强相关污染排放企业的监管与设备升级,重视冬季采暖设备和能源结构的优化,同时还应加强区域大气污染治理的联防联控.

参考文献

- [1] Li L, Li Q, Huang L, et al. Air quality changes during the COVID-19 lockdown over the Yangtze River Delta Region: An insight into the impact of human activity pattern changes on air pollution variation[J]. Science of the Total Environment, 2020, 732: 139-282.

- [2] Wilder Smith A, Freedman D O. Isolation, quarantine, social distancing and community containment; Pivotal role for old-style public health measures in the novel coronavirus (2019-nCoV) outbreak[J]. *Journal of Travel Medicine*, 2020 (2): 1-4.
- [3] 陶燕, 羊德容, 兰岚, 等. 兰州市空气污染对呼吸系统疾病入院人数的影响[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(1): 175-180.
- [4] 刘迎春, 龚洁, 杨念念, 等. 武汉市大气污染与居民呼吸系统疾病死亡关系的病例交叉研究[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(3): 241-244.
- [5] Langrish J P, Watts S J, Hunter A J, et al. Controlled exposures to air pollutants and risk of cardiac arrhythmia[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2014, 122(7): 747-753.
- [6] Wang S, Gao J, Zhang Y, et al. Impact of emission control on regional air quality: An observational study of air pollutants before during and after the Beijing Olympic Games[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(1): 175-180.
- [7] Zhou Y, Wu Y, Yang L, et al. The impact of transportation control measures on emission reductions during the 2008 Olympic Games in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(3): 285-293.
- [8] 高璟赞, 肖致美, 董海燕, 等. APEC 会议期间天津市 $PM_{2.5}$ 污染特征研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(6): 96-100.
- [9] Chen K, Wang M, Huang C H, et al. Air pollution reduction and mortality benefit during the COVID-19 outbreak in China[J]. *The Lancet Planetary Health*, 2020, 4(6): 210-212.
- [10] 国务院. 《打赢蓝天保卫战三年行动计划》[J]. *中国环境监察*, 2018(7): 5.
- [11] 丁瑶瑶. 新一轮秋冬季攻坚更加突出精准施策[J]. *环境经济*, 2020(23): 12-15.
- [12] Bei N F, Li G H, Huang R J, et al. Typical synoptic situations and their impacts on the wintertime air pollution in the Guanzhong basin, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 11(16): 7 373-7 387.
- [13] Wang Q Y, Ye J H, Wang Y C, et al. Wintertime optical properties of primary and secondary brown carbon at a regional site in the north China plain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12 389-12 397.
- [14] Huang R J, Yang L, Cao J J, et al. Brown carbon aerosol in urban Xi'an, Northwest China: The composition and light absorption properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 6 825-6 833.
- [15] 陈欣, 刘喆, 吴佩林. 中国城市空气质量的“春节效应”分析: 来自 31 个重点城市的经验证据[J]. *统计与信息论坛*, 2014, 29(12): 57-62.
- [16] 包振虎, 刘涛, 骆继花, 等. 我国环境空气质量时空分布特征分析[J]. *地理信息世界*, 2014, 21(6): 17-21.
- [17] 董娅玮, 李杨扬, 杜涛, 等. 2014~2015 年关中地区环境空气质量状况对比分析[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(6): 532-538.
- [18] 韩超. 关中地区环境空气污染物浓度的统计特征及与气象要素的关系[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [19] 张佳音, 郭云飞, 李养养. 关中地区城市空气质量特征及影响因素分析[J]. *地球与环境*, 2017, 45(4): 441-446.
- [20] 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 等. 汾渭平原 $PM_{2.5}$ 浓度的影响因素及空间溢出效应[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3 539-3 548.
- [21] 尉鹏, 赵钰涵, 任鹏杰. 关中地区 $PM_{2.5}$ 污染过程的主要参数特征和 EMD 统计分析[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(8): 1 740-1 748.
- [22] Bao R, Zhang A. Does lockdown reduce air pollution? Evidence from 44 cities in northern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 731: 139 052.
- [23] Zhang R X, Zhang Y Z, Lin H P, et al. NO_x emission reduction and recovery during COVID-19 in east China[J]. *Atmosphere*, 2020, 11(4): 433.
- [24] 余益军, 孟晓艳, 王振, 等. 京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 106-114.
- [25] Collivignarelli M C, Abba A, Bertanza G, et al. Lockdown for COVID-19 in Milan: What are the effects on air quality? [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139 280.
- [26] 杜新黎, 杜涛, 李养养, 等. 城市环境空气中臭氧的污染综合分析报告——以西安市城区 2013 年环境空气臭氧监测数据为例[J]. *西安航空学院学报*, 2014, 32(5): 55-59.
- [27] 刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 等. 2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟[J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1 215-1 227.
- [28] Li R, Mei X, Wei L F, et al. Study on the contribution of transport to $PM_{2.5}$ in typical regions of China using the regional air quality model RAMS-CMAQ[J]. *Atmosphere Environment*, 2019, 214: 116 856.
- [29] 王涛, 康淮钰, 刘梓雅, 等. 基于比值和偏相关的大气污染源识别——以 2014 年江苏省为例[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2016, 55(4): 538-542.
- [30] 陕西省人民政府. 关于印发铁腕治霾打赢蓝天保卫战三年行动方案(2018-2020 年)(修订版)的通知[J]. *陕西省人民政府公报*, 2018(22): 23-37.
- [31] 康宝荣, 刘立忠, 刘焕武, 等. 关中地区秋冬季颗粒物二次有机碳的估算[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3 663-3 670.
- [32] 雷正翠, 郑媛媛, 刘银峰, 等. 2018 年常州一次罕见持续性雾霾天气分析[J]. *气象*, 2019, 45(8): 1 123-1 134.
- [33] 梁晓宇, 单春艳, 孟瑶, 等. 唐山一次冬季重污染过程污染特征及成因分析[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 1 804-1 812.
- [34] 王晓琦, 郎建垒, 程水源, 等. 京津冀及周边地区 $PM_{2.5}$ 传输规律研究[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(11): 3 211-3 217.
- [35] Huang F, Li X, Wang C, et al. $PM_{2.5}$ spatiotemporal variations and the relationship with meteorological factors during 2013-2014 in Beijing, China[J]. *Plos One*, 2015, 10(11): 141 642.
- [36] 鲁渊平, 杜继稳, 侯建忠, 等. 陕西省风速风向时空变化特征[J]. *陕西气象*, 2006(1): 1-4.
- [37] 尹晓梅, 李梓铭, 熊亚军, 等. 2014~2017 北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(3): 1 011-1 023.

[38] 李雁宇,李 杰,杨文夷,等. 2018 年汾渭平原及其周边地区大气颗粒物的传输特征[J]. 环境科学学报,2020,41(3):779-791.

[39] 杨 茜,高阳华,陈贵川. 降水对重庆市大气污染物浓度的影响分析[J]. 气象与环境科学,2019,42(2):68-73.

[40] Wang P F,Guo H,Hu J L,et al. Responses of PM_{2.5} and O₃ concentrations to changes of meteorology and emissions in China[J]. Science of the Total Environment, 2019,662:297-306.

[41] Ma T,Duan F K,He K B,et al. Air pollution characteristics and their relationship with emissions and meteorology in the Yangtze River Delta region during 2014~2016 [J]. Journal of Environmental Sciences,2019,83:8-20.

[42] 高超群,秦 媛,易 秀,等. 关中地区大气污染现状及特征分析[J]. 应用化工,2017,46(7):1 394-1 397.

[43] 陕西年鉴编纂委员会. 陕西年鉴 2020 卷(增刊)[M]. 西安:陕西年鉴编辑部,2020.

[44] 王静晞,曹国良,韩 蕾,等. 关中地区人为源大气污染物排放清单研究[J]. 安全与环境学报,2015,15(5):284-289.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 27 页)

[11] Zhao Y,Wang H P,Han B,et al. Coupling of abiotic stresses and phytohormones for the production of lipids and high-value by-products by microalgae:A review[J]. Bioresource Technology,2019,274:549-556.

[12] Zhang B,Chen J,Su Y,et al. Utilization of indole-3-acetic acid-secreting bacteria in algal environment to increase biomass accumulation of ochromonas and *Chlorella*[J]. BioEnergy Research,2021(5):1-11.

[13] Boldareva E N,Tourova T P,Kolganova T V,et al. Roseococcus suduntuyensis sp nov. a new aerobic bacteriochlorophyll acontaining bacterium isolated from a low-mineralized soda lake of Eastern Siberia[J]. Microbiology,2009,78(1):92-101.

[14] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社,2000.

[15] 李合生. 现代植物生理学[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社,2006.

[16] Kouzuma A,Watanabe K. Exploring the potential of algae/bacteria interactions[J]. Current Opinion in Biotechnology,2015,33:125-129.

[17] 赵 婷. 温度对四种微藻生物大分子及油脂特性的影响[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.

[18] 吴琪璐,崔文倩,沈 亮,等. 环境因子对微藻胞外多聚物主要组分的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2018,57(3):346-353.

[19] 付婷婷. 产多糖海洋微藻筛选、培养及其多糖提取与抗氧化性研究[D]. 南宁:广西大学,2015.

[20] 毕相东,周文礼,邢克智,等. AHLs 信号分子对小球藻生长及抗氧化酶系统的影响[J]. 海洋环境科学,2012,31(6):897-900.

[21] 徐 靖. 超氧化物歧化酶及其应用的研究进展[J]. 食品工业科技,2013,34(12):387-391.

[22] Sharma P,Dubey R S. Involvement of oxidative stress and role of antioxidative defense system in growing rice seedlings exposed to toxic concentrations of aluminum [J]. Plant Cell Reports,2007,26(11):2 027-2 038.

[23] Liu X,Zhang S,Shan X Q,et al. Combined toxicity of cadmium and arsenate to wheat seedlings and plant uptake and antioxidative enzyme responses to cadmium and arsenate co-contamination[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2007,68(2):305-313.

[24] 翟晓虎,杨海峰,陈慧英,等. 丙二醛的毒性作用及检测技术研究进展[J]. 上海农业学报,2018,34(1):144-148.

[25] 肖海东. 高 温. 失水胁迫下坛紫菜抗氧化酶系统的初步研究[D]. 厦门:集美大学,2014.

[26] 尚常花,王忠铭,袁振宏,等. 氮限制对产油杜氏藻转录组的影响[J]. 中国油料作物学报,2016,38(4):524-528.

[27] 刘 鹭. 微藻-酵母相互作用机制的多组学分析及强化单细胞油脂生产研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.

[28] 陈 瑾. 节旋藻对温度胁迫的生理响应与差异表达基因分析[D]. 天津:天津商业大学,2017.

[29] 邓雯文,李才武,晋 蕾,等. 大熊猫粪便中微生物与寄生虫的宏转录组学分析[J]. 畜牧兽医学报,2020,51(11):2 812-2 824.

[30] 李 林,王钦宏,杨海麟,等. 微藻(*Chlorella sorokiniana*)的转录组分析:油脂生物合成相关的途径解析和基因挖掘[J]. 微生物学报,2014,54(9):1 010-1 021.

[31] 李 娜,曾春燕,何丽梅,等. 一株产甘露聚糖酶的真菌鉴定及酶学性质研究[J]. 饲料研究,2018(3):9-14.

[32] 李 川,黄 璐,乔江方,等. 转录组及代谢组联合解析郑单 309 响应花粒期高温胁迫的机制[J]. 河南农业科学,2021,50(2):19-31.

[33] 蒋景龙,李 丽. 转录组学分析外源 H₂S 调控黄瓜响应盐胁迫的机理[J]. 华北农学报,2020,35(5):17-25.

[34] 张 晶,侯和胜,佟少明. 微藻与细菌作用关系的研究进展[J]. 激光生物学报,2016,25(5):385-390,417.

[35] 黄昕琦,蔡中华,林光辉,等. 群体感应信号对“藻-菌”关系的调节作用[J]. 应用与环境生物学报,2016,22(4):708-717.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0040-05

凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法快速检测 乳制品中 5 类致香成分

樊子便¹, 武希璇¹, 刘胜男², 杜 安¹, 贾 玮^{1*}

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 三门峡海关, 河南 三门峡 472000)

摘 要:建立了基于凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱快速检测乳制品中 5 类致香成分的方法. 样品经环己烷提取及优化条件的凝胶渗透色谱净化后, 应用质谱全扫描方式与选择离子扫描模式进行质谱信息采集, 采用基质匹配标准校正法对目标化合物进行定量分析. 实验结果显示, 线性范围内各致香成分线性相关系数(r^2)均大于 0.99, 确定限($CC\alpha$)和检测容量($CC\beta$)分别为 $0.02\sim0.31\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 与 $0.06\sim0.51\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 所建立的方法回收率高, 准确性、精密度良好, 可用于乳制品中致香成分的分析与香精香料的检测.

关键词:凝胶渗透色谱; 气相色谱-质谱; 致香成分; 乳制品

中图分类号:O652.6 文献标志码: A

Rapid determination of 5 kinds of aroma components in dairy products by gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry

FAN Zi-bian¹, WU Xi-xuan¹, LIU Sheng-nan², DU An¹, JIA Wei^{1*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Sanmenxia Customs District, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: A method for rapid detection of 5 kinds of aroma components in dairy products was established based on gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry (GPC-GC-MS). The samples were purified by GPC with optimized conditions after extracted through cyclohexane. Mass spectrum information was collected by full scan mode and selective ion scan mode. Matrix matching standard calibration method was applied for target substances analysis. Within the linear range, linear correlation coefficients (r^2) of aroma components were greater than 0.99. Limits of determination ($CC\alpha$) and detection capacity ($CC\beta$) were $0.02\sim0.31\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $0.06\sim0.51\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Results indicated that the established method has high recovery, accuracy and precision, which can be used for determination of prohibited flavors and fragrances.

Key words: gel permeation chromatography; gas chromatography mass spectrometry; aroma components; dairy products

* 收稿日期:2021-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(31801643); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201936); 国家级大学生创新创业训练计划项目(S202010708008)

作者简介:樊子便(1998—),女,山西原平人,在读硕士研究生,研究方向:食品中未知风险物质的筛查分析

通讯作者:贾 玮(1986—),男,山东菏泽人,副教授,博士,研究方向:食品安全, jiawei@sust.edu.cn

0 引言

食品香精香料是用于改善、增加和模仿食品香味的食品添加剂,具有组成复杂、易挥发、不稳定等特点^[1,2]。我国现行的食品安全国家标准《GB 2760-2014 食品添加剂使用标准》对巴氏杀菌乳、灭菌乳、发酵乳、稀奶油及婴幼儿配方乳粉做了明确规定,不得添加任何香精香料。针对乳制品,不仅脂肪、蛋白质及糖类非挥发性成分组成复杂,其酸类、酯类、醇类、酮类与醛类等挥发性成分的组成亦十分丰富,且部分易挥发性成分具有热敏性与易氧化性^[3-6]。此外,乳制品中部分风味性成分含量较低,却有较低的嗅阈值浓度因而对风味组成有较大贡献,需要对前处理方法的条件参数进行优化,提高致香成分检测的准确性与精确性^[7-9]。

因此,为了真实全面地测定乳及乳制品中致香成分的组成,需要选择密闭、低温且高效的前处理方式。凝胶渗透色谱是食品分析领域样品前处理净化的有效手段,依据分子质量大小可实现不同化合物的分离,能够有效去除基质中的脂肪、蛋白质、色素、多糖等大分子成分^[10,11]。物质的捕集是研究基质中挥发性成分的关键步骤,对研究结果定量限有关键性影响。

食品中挥发性成分提取与富集的前处理方式主要有液液萃取法、超临界流体萃取法、溶剂辅助致香成分蒸馏法、顶空法、动态顶空法、顶空固相微萃取法等^[12-15]。其中液液萃取法相较于其他样品前处理技术,具有萃取风味物质数量多、成分较齐全以及不会污染色谱柱等优点,在分离提取研究中被广泛采用^[16]。气相色谱-质谱联用技术通过整合气相与质谱在分离和检测方面的优势,具有高分辨率、高灵敏度、操作简便等特点非常适合复杂样品的准确分离鉴定,近年来也逐步应用于风味分析研究中^[17-20]。

本研究选择液液萃取结合凝胶渗透色谱法作为前处理手段运用气相色谱-质谱分析法对巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳、发酵乳、稀奶油以及婴幼儿配方乳粉与奶味香精、发酵乳味香精及稀奶油香精中5类致香成分进行分析,进而建立乳制品中香精香料的分析方法。旨在为监控乳制品中香精香料提供技术支持,为食品安全监管提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乳制品(当地超市);氯化钠(GR)(荷兰 Akzo

Nobel 公司);0.20 μm 微孔滤膜(美国 Pall 公司);环己烷(HPLC)(美国 Fisher 科技公司);乙酸乙酯(HPLC)(美国 Fisher 科技公司);正己烷(HPLC)(美国 Fisher 科技公司);甲醇、乙腈、甲苯(AR)(德国 Merck 公司);5种致香成分及相关化学品标准物质(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司、德国 Sigma-Aldrich 公司、德国 Witega 公司)。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent Technologies 公司);Vortex, Genie2T 型旋涡混合器(美国 Scientific Industries 公司);SA31 型振荡器(日本 Yamata 公司);超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司);AL204-IC 型分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);旋转蒸发浓缩仪(瑞士 Buchi 公司);ED-115 型恒温干燥箱(德国 Binder 公司);SevenEasy S20K 型 pH 计(瑞士 Mettler Toledo 公司);凝胶渗透色谱仪(德国 J2 Scientific 公司);20 mm \times 210 mm GPC 净化柱(德国 J2 Scientific 公司);200 μm -400 μm S-X3 聚苯乙烯微球凝胶填料(美国 Bio-Beads 公司);Milli-Q Integral 型纯水仪(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

分别称取香精香料及标准物质 10 mg(精确至 0.1 mg)于 10 mL 容量瓶内,依据香精香料及相关化学品标准物质在不同溶剂(甲醇、乙腈和甲苯)中溶解度与检测需要,选用合适的溶剂溶解并定容至 10 mL,配制成 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 单一化合物标准储备液,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存。根据检测需要,移取单一化合物标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用甲醇-水溶液(1:1, v/v)定容至刻度,配制相应浓度的混合标准工作溶液。混标工作液置于棕色密闭瓶中 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存,有效期为一个月。

1.3.2 样品前处理

对于巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳、发酵乳与稀奶油液态样品,将其摇匀分装, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。对于婴幼儿配方乳粉呈均匀状的粉状样品,可直接分装,于室温下避光密闭保存。

分别称取混匀试样 2 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞离心管中,加入 10 mL 环己烷溶解样品,高速涡旋混合 1 min。加入 5 mL 饱和氯化钠水溶液,振荡 20 min,以 10 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 低温离心 5 min,取环己烷层转移至 10 mL 容量瓶中,用环己烷-乙酸乙酯(1:1, v/v)定容至 10 mL。凝胶渗透色谱净化,紫外检

测器检测波长 210 nm,洗脱流速 3.5 mL · min⁻¹,收集 16.6~18.8 min 净化液,25 ℃ 旋转蒸发至近干,用 5 mL 正己烷溶解,运用气相色谱-质谱仪分析.

1.3.3 色谱质谱条件

色谱柱:DB-5 MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)弹性石英毛细管柱,不分流恒流模式,流速 1 mL · min⁻¹;柱温箱升温程序:40 ℃ 保持 3 min,以 3 ℃ · min⁻¹ 升至 170 ℃ 保持 3 min,以 10 ℃ · min⁻¹ 升至 230 ℃ 保持 3 min;载气:高纯氦气(99.999%).

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量:70 eV;进样口温度:250 ℃;传输线温度:250 ℃;离子化方式:离子源温度:230 ℃;溶剂延迟时间:3 min;扫描时间:3~60 min;采用全扫描方式(SCAN)与选择离子扫描模式(SIM).

2 结果与讨论

2.1 凝胶渗透色谱净化条件优化

表 1 5 种目标化合物气相色谱-质谱参数

序号	英文名称	中文名称	CAS	分子式	保留时间 /min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	2-Nonanone	2-壬酮	821-55-6	C ₉ H ₁₈ O	16.4	142	71	58
2	Pentadecane	十五烷	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	38.3	71	85	57
3	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	C ₁₄ H ₂₂ O	38.2	191	51	47
4	Dodecanoic acid	月桂酸	143-07-7	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	40.6	73	60	43
5	3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-octadecane	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷	55282-12-7	C ₂₆ H ₅₄	47.4	57	71	43

六通阀连通位置切换程序为凝胶渗透色谱净化的关键.图 1、图 2、图 3、图 4 与图 5 分别为巴氏杀菌乳、超高温瞬时灭菌乳、发酵乳、婴幼儿配方乳粉与稀奶油样品经环己烷提取后上样的紫外凝胶渗透色谱流出曲线.

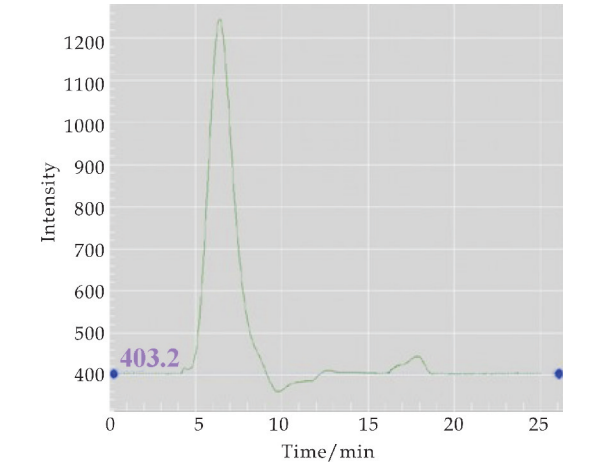


图 1 巴氏杀菌乳样品通过凝胶渗透色谱柱紫外 210 nm 检测图

2.1.1 GPC 收集时间的优化

实验中样品经凝胶渗透色谱净化后运用气相色谱质谱检测,乳制品样品经环己烷提取后,经自动取样装置将溶液注入凝胶渗透色谱柱中.环己烷-乙酸乙酯(1:1,v/v)通过高压泵对样品进行洗脱.对表 1 中的目标化合物进行分析,具有干扰性的蛋白质、脂肪相对分子质量较大,沿聚苯乙烯微球凝胶的间隙流出,凝胶渗透色谱系统配有紫外-可见光光度检测器(检测波长设为 210 nm),出峰时间在 4.0~10.0 min.目标分析物 2-壬酮、十五烷、2,4-二叔丁基苯酚、月桂酸与 3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷的相对分子质量较小,可以进入聚苯乙烯微球凝胶内部,保留时间靠后,在 16.0~19.0 min 出峰.根据目标分析物与杂质的保留时间,可以将相对分子质量较大的脂肪与蛋白质通过六通阀连通位置的转换切入废液流路中,将待分析溶液切换至捕集环流路中,浓缩定容后,运用气相色谱-质谱检测.

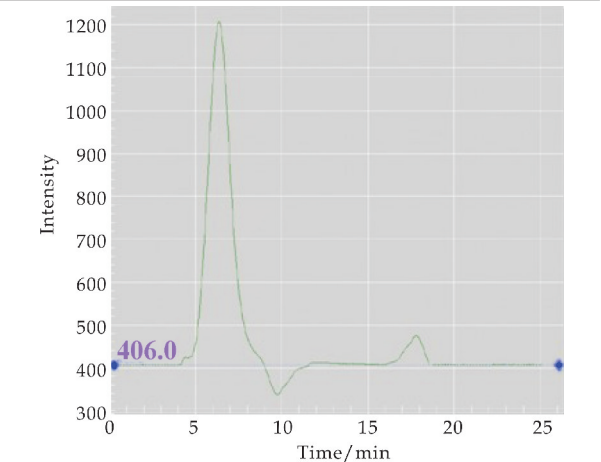


图 2 超高温瞬时灭菌乳通过凝胶渗透色谱柱紫外 210 nm 检测图

根据待分析物中相对分子质量最大的 3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷(相对分子质量 366.7)和相对分子质量最小的 2-壬酮(相对分子质量 142.2)在凝胶渗透色谱柱上的保留时间(分别为 16.9 min 和 17.9 min),确定凝胶渗透色谱流出液的收集时间优化的范围为 16.00~19.00 min(3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷起始时间和 2-壬酮的结束时间).实验中根据 5 种目标物质的质谱响应(峰面积)作为评价六

通阀切换程序的指标. 将凝胶渗透色谱六通阀连通位置由废液流路切入捕集环的起始时间初设为 16.00 min,优化的步长为 0.20 min,缩短洗脱液流入捕集环时间;固定六通阀连通位置重新切至废液的时间为 19.0 min,0.20 min 为间隔,将阀切换的时间逐步提前. 图 6 为 5 种化物流出程序的优化结果.

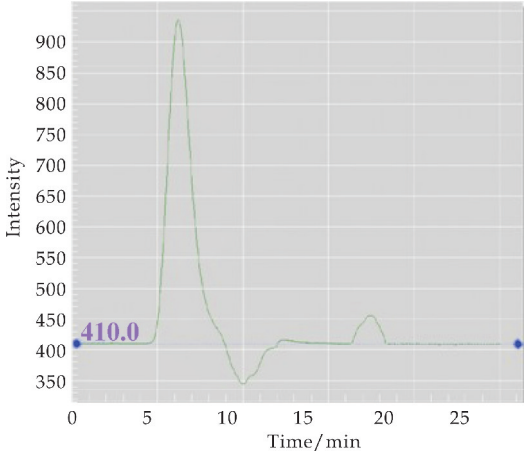


图 3 发酵乳通过凝胶渗透色谱柱紫外 210 nm 检测图

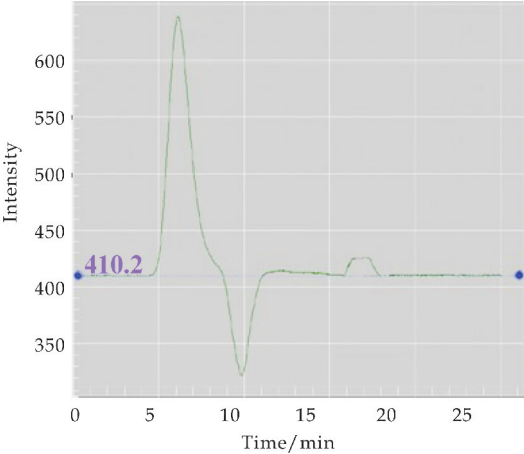


图 4 婴幼儿配方乳粉通过凝胶渗透色谱柱紫外 210 nm 检测图

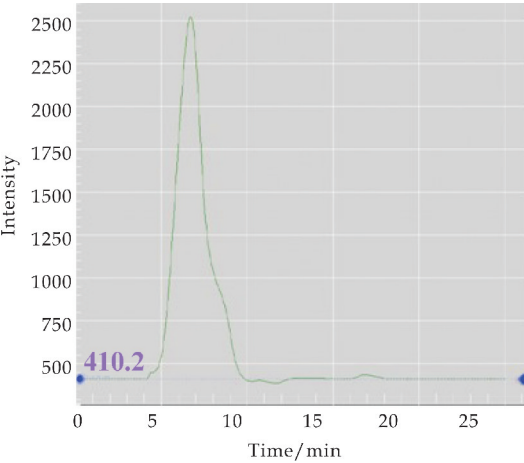
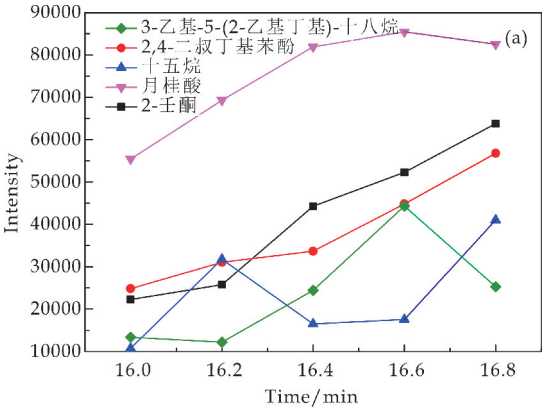
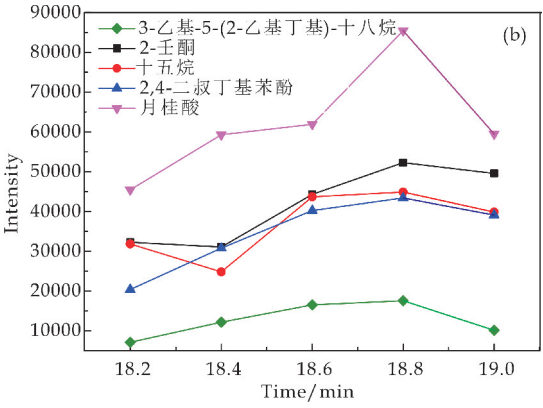


图 5 稀奶油通过凝胶渗透色谱柱紫外 210 nm 检测图



(a) 切入捕集环时间与 GC-MS 峰面积的关系



(b) 切入废液时间与 GC-MS 峰面积的关系

图 6 GPC 流出液收集时间与 GC-MS 峰面积的关系

若运用六通阀将目标分析物切入捕集环中过迟,或在目标分析化合物还未完全洗脱就将六通阀连通流路切入废液,待分析目标物质就会损失,造成化合物回收率下降;若运用六通阀将脂肪与蛋白质等杂质切入捕集环中过早,相对分子质量较大的杂质会进入捕集环,若目标化合物经洗脱完后,未将连通阀连接流路切入废液,分子量较小的杂质也会进入捕集环. 控制凝胶渗透色谱的收集时间为 16.60~18.80 min,可以提高凝胶渗透色谱对于样品的净化效果,实验结果(图 7)表明,净化效果较好.

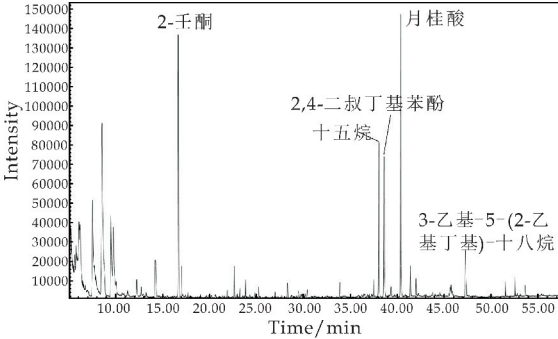


图 7 巴氏杀菌乳中目标分析物的 GPC 净化色谱图

2.1.2 洗脱速度的优化

实验中研究了洗脱速度对目标化合物的分离效果的影响,设置了 1.0 mL · min⁻¹、1.5 mL · min⁻¹、2.0 mL · min⁻¹、2.5 mL · min⁻¹、3.0 mL · min⁻¹、3.5 mL · min⁻¹、4.0 mL · min⁻¹、4.5 mL · min⁻¹、5.0 mL · min⁻¹,当流速大于 4.0 mL · min⁻¹时,快流速使目标物与脂肪、蛋白质分离效果不佳,当流速小于 3.0 mL · min⁻¹时,流速过慢使得样品的保留时间区带变宽,扩散加剧使得实验时间延长,故洗脱速度采用 3.5 mL · min⁻¹.

2.2 方法学验证

由于致香成分为乳制品的内源性物质,无法得到基质空白,因此以超纯水作为样品取代基质,进行方法学参数考察.采用自动进样器直接进样法,将香精香料及相关化学品系列混合标准物质溶液加入 10 g 超纯水样品取代基质,进行方法学参数考察.

2.2.1 方法的标准曲线、线性范围及相关系数

配制 5 种香精香料的系列混合标准物质溶液,质量浓度分别为 0.1μg · L⁻¹、0.5μg · L⁻¹、1.0μg · L⁻¹、5.0μg · L⁻¹、10μg · L⁻¹、20μg · L⁻¹、50μg · L⁻¹、100μg · L⁻¹、200μg · L⁻¹、500μg · L⁻¹、1000μg · L⁻¹、2000μg · L⁻¹、2500μg · L⁻¹、5000μg · L⁻¹.以目标组分定量离子色谱峰峰面积(Y)为纵坐标,各被测组分的质量浓度(X,μg · L⁻¹)为横坐标绘制基质标准曲线.表 2 所示的结果表明,5 种香精香料化合物在 0.1μg · L⁻¹~200 μg · L⁻¹范围内具有较好的线性关系,相关系数

(r²)均大于 0.99.

2.2.2 方法的确定限、加标回收率与精密度

在纯水取代基质中分别添加浓度为 CCβ,2 倍 CCβ和 4 倍 CCβ,三个水平的香精香料系列混合标准物质溶液,计算平均回收率与相对标准偏差.目标分析物的校正方程、线性范围、确定限(CCα)和检测容量(CCβ)见表 2 所示.结果表明,方法的确定限为 0.02~0.31μg · kg⁻¹;检测容量为 0.06~0.51μg · kg⁻¹;回收率为 83%~91%,相对标准偏差为 1.3%~5.6%.表明所建立的方法准确性和精密度良好.

2.3 实际样品分析

应用已建立的凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱方法对市售的乳制品:巴氏杀菌乳(十八个品牌的各十二个批次产品)、超高温瞬时灭菌乳(二十个品牌的各十二个批次产品)、发酵乳(十三个品牌的各十六个批次产品)、稀奶油(十个品牌的各十六个批次产品)与婴幼儿配方乳粉(十六个品牌的各十二个批次产品);市售香精样品:奶味香精(二十三个品牌的三十一一种)、发酵乳味香精(二十四四个品牌的二十五种)与稀奶油味香精(十七个品牌的十九种)进行分析检测,结果如表 3 所示.

乳制品与香精样品中共有且含量均较高的成分有 2-壬酮,十五烷,月桂酸.香精样品中均有而乳制品中没有的成分有:2,4-二叔丁基苯酚,3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷.故可对乳制品中是否含有以上成分,来判定乳制品中是否违禁添加香精.

表 2 5 种目标化合物的方法学参数考察(n=6)

序号	中文名称	校正方程 (y=)	线性范围 (/μg · kg ⁻¹)/(/μg · kg ⁻¹)/(/μg · kg ⁻¹)	CCα	CCβ	相关 系数	添加水平					
							CCβ		2×CCβ		4×CCβ	
							回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	2-壬酮	2.4×10 ³ x-5.6×10	0.1~50	0.04	0.10	0.992 8	87	2.4	83	5.6	85	4.5
2	十五烷	1.3×10 ³ x+4.5×10	0.5~200	0.23	0.51	0.995 1	91	4.1	84	4.8	86	1.3
3	2,4-二叔丁基苯酚	2.5×10 ⁴ x-3.4×10 ²	0.1~50	0.02	0.06	0.996 3	89	4.6	86	3.2	87	3.9
4	月桂酸	3.5×10 ⁴ x-3.6×10 ²	0.2~100	0.06	0.14	0.992 5	87	5.3	90	4.3	89	2.2
5	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷	7.1×10 ⁴ x+2.1×10 ²	1.0~200	0.31	0.51	0.993 9	84	5.2	86	4.7	90	3.3

表 3 典型乳及乳制品与香精样品成分测定结果

序号	中文名称	奶味香精 (/mg · kg ⁻¹)	酸奶味香精 (/mg · kg ⁻¹)	稀奶油味香精 (/mg · kg ⁻¹)	巴氏杀菌乳 (/mg · kg ⁻¹)	超高温瞬时 灭菌乳 (/mg · kg ⁻¹)	发酵乳 (/mg · kg ⁻¹)	稀奶油 (/mg · kg ⁻¹)	婴幼儿配方 乳粉 (/mg · kg ⁻¹)
1	2-壬酮	4.0	3.4	4.3	12.2	76.4	13.4	115.1	16.3
2	十五烷	12.1	14.3	14.7	12.4	14.3	15.2	13.3	12.1
3	2,4-二叔丁基苯酚	3.7	6.7	3.0					
4	月桂酸	6.3	123.3	6.2	3.6	6.3	33.6	232.0	94.2
5	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷	4.2	3.2	2.4					

3 结论

本文建立了基于凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用快速分析测定乳制品中 5 种致香成分的方法.采用液液萃取法结合优化条件后的凝胶渗透色

谱技术对样品进行前处理并对实验的标准曲线、准确度、精密度方面进行了验证,结果均满足对以上 5 类致香成分定量分析的要求,为乳制品中香精香料的筛查分析提供了新的思路.

(下转第 60 页)

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0045-06

抗大肠杆菌的新型溶菌酶的设计及表征

吴 瑕, 孙润聪, 刘志强, 查 健, 龚国利 *

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:大肠杆菌是常见致病菌,对多种抗生素已产生耐药性,因此,需要开发新型抗菌剂用于预防及治疗大肠杆菌感染.然而,大肠杆菌独特的细胞外膜结构可阻止多种抗菌剂进入菌体发挥作用.为提高抗菌剂的跨膜杀菌性能,选取 T4 噬菌体编码的 T4 溶菌酶,在其 N 端融合不同种类的细胞穿透肽,并对融合蛋白进行重组表达.细胞壁降解实验及碘化丙啶染色实验表明,融合了细胞穿透肽的 T4 溶菌酶保留了其催化活性,同时具有穿膜特性.杀菌实验证明,阳离子型细胞穿透肽 Pc 及两亲型细胞穿透肽 Pa 与 T4 溶菌酶的融合可极大提高酶对大肠杆菌的跨膜杀菌活性,且低浓度 EDTA 的辅助可进一步提高融合酶的杀菌效果.其中,对于初始菌浓为 10^6 CFU/mL 的 Top10 菌株,联合使用 $0.35\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 Pa-T4L 融合酶与 0.3 mM EDTA,可在室温条件下于 3 h 内杀灭 94% 的菌体.研究结果可为针对革兰氏阴性菌的抗菌剂设计提供新思路.

关键词:大肠杆菌;细胞外膜;细胞穿透肽;溶菌酶

中图分类号:Q939.11 **文献标志码:**A

Design and characterization of a novel lysozyme against *Escherichia coli*

WU Xia, SUN Run-cong, LIU Zhi-qiang, ZHA Jian, GONG Guo-li *

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

Abstract: *Escherichia coli* is a common pathogen that has acquired tolerance to a wide range of antibiotics. Thus, it is necessary to develop novel antimicrobials for the prevention or treatment of *E. coli* infections. However, many of these antimicrobials are inactive against *E. coli* due to the presence of its outer membrane serving as a permeation barrier. To enhance the outer membrane-penetrating capability, T4 lysozyme (T4L) encoded by T4 phage was selected for enzyme engineering in this study. Various cell-penetrating peptides (CPPs) were fused at the N-terminus of T4L, and the fusion enzymes were recombinantly expressed. These fusion enzymes retained the native activity of T4L and acquired membrane-penetrating capability according to cell wall-degradation analysis and cell staining by propidium iodide. Cell killing assay demonstrated that the fusion of a cationic CPP Pc or an amphipathic CPP

* 收稿日期:2021-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(31900114);陕西省科技厅重点研发计划项目(2021NY-124);陕西省科技厅自然科学基金项目(2020JQ-702)

作者简介:吴 瑕(1985—),女,陕西汉中,副教授,博士,研究方向:细菌耐药机理及抗菌酶的工程化改造

通讯作者:龚国利(1976—),男,内蒙古丰镇人,教授,博士,研究方向:食品微生物学、微生物智造, gongguoli@sust.edu.cn

Pa to T4L greatly improved the cell lytic activity of T4L against intact *E. coli* cells; in addition, the supplementation of EDTA at a low concentration could further enhance cell killing. Among all the fusion enzyme constructs, Pa-T4L at 0.35 $\mu\text{g}/\text{mL}$ together with 0.3 mM EDTA could kill 94% of 10^6 CFU/mL *E. coli* Top10 cells at room temperature within 3 h. This study will provide guidance to the design of novel antimicrobial enzymes towards Gram-negative bacteria.

Key words: *E. coli*; outer membrane; cell-penetrating peptide; T4 lysozyme

0 引言

大肠杆菌(*Escherichia coli*)是一种常见的革兰氏阴性致病菌,严重危害人类及动物健康安全.针对大肠杆菌感染,常用的治疗方法是使用抗生素.由于大肠杆菌对传统的抗生素已产生一定程度的耐受性甚至抗性,因此,新型抗菌剂的开发对于预防及治疗大肠杆菌感染具有重要意义.

目前,研究较多的一类新型抗菌剂为细菌裂解酶(Bacteriolytic enzymes),其特异性地识别并降解细菌细胞壁肽聚糖,引起菌体溶胀破裂及死亡^[1,2].然而,革兰氏阴性菌的细胞壁外侧包裹着一层细胞外膜,通透性低,可阻止细菌裂解酶与肽聚糖接触^[3].因此,细菌裂解酶对革兰氏阴性菌通常缺乏明显的抗菌效果.

为提高细菌裂解酶对革兰氏阴性菌的抗菌活性,通常使用辅助剂,通过干扰细胞外膜的结构稳定性以提高其通透性,促进细菌裂解酶跨过细胞外膜,从而对细胞壁进行水解^[4].常用的辅助剂包括有机酸(如 EDTA、乳酸、柠檬酸)和富含正电荷的聚合物(如聚赖氨酸、荷正电抗菌肽、鱼精蛋白)等^[3].

另一种方法是直接对细菌裂解酶进行改造,在保持其抗菌活性的同时,使其具有穿透细胞外膜的功能.例如,将鼠疫菌素(Pesticin)的 FyuA 结合区域融合于 T4 溶菌酶的 C 端,该融合酶可通过 FyuA 转运体跨过大肠杆菌细胞外膜,在 2 h 内对多种临床分离菌株可达到 90% 以上的杀菌率^[5].类似的方法也成功用于杀灭铜绿假单胞菌^[6].然而,这一方法依赖于对目标细菌跨膜转运体的充分了解,不易推广.

另一种便捷的方法将抗菌肽融合于细菌裂解酶的一端,可极大提高酶对铜绿假单胞菌、鲍曼不动杆菌等细菌的跨膜杀菌效果^[7-9].然而,在这些研究中,抗菌肽自身具有较强的杀菌效果,且融合酶的杀菌活性与这些抗菌肽相近;表观杀菌活性是否主要来源于抗菌肽,目前尚无报道.此外,抗菌肽的特异性低,导致该方法在精准杀菌领域的用途受限.

为解决这一问题,本研究采用新的策略,选取 T4 溶菌酶(T4 lysozyme, T4L),将细胞穿透肽(Cell-penetrating peptide, CPP)融合于其 N 端. T4L 是大肠杆菌 T4 噬菌体产生的一种具有溶菌酶活性的细菌裂解酶,可特异性地识别大肠杆菌的细胞壁肽聚糖,降解 N-乙酰胞壁酸和 N-乙酰葡萄糖胺之间的 β -1,4-糖苷键^[10]. CPP 是一类具有穿膜功能的疏水型、阳离子型或两亲型短肽,常被用于协助药物的跨膜递送^[11,12]. 本研究所选用的 T4L 和 CPP 在单独使用时对大肠杆菌无明显杀菌效果,然而二者的融合体 CPP-T4L 可在低浓度下快速杀灭大肠杆菌.本研究有望为抗革兰氏阴性菌的新型抗菌剂开发提供思路.

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

LB 培养基购于北京奥博星生物技术有限责任公司.分子克隆所用酶制剂及试剂盒均来自于天根生化科技有限公司.引物合成及质粒测序由生工生物工程(上海)股份有限公司完成.

恒温摇床(天津欧诺仪器股份有限公司),Velocity 18R 型冷冻离心机(Dynamica),SCIENTZ-II D 型超声破碎仪(宁波新芝生物科技有限公司),A200 型 PCR 仪(杭州朗基科学仪器有限公司),Infinite M NANO 型酶标仪(TECAN),LSM800 激光共聚焦显微镜(德国卡尔蔡司).

1.2 实验方法

1.2.1 质粒及菌株构建

以 T4L 的编码基因(Addgene 18110)为模板,利用表 1 中的引物组 T4L-F/R 进行 PCR 扩增,克隆于表达质粒 pGS21a(南京金斯瑞生物科技有限公司)的 *Nde* I 和 *Xho* I 酶切位点之间,形成质粒 pGS21a-T4L.

将每一种 CPP(本研究选取 Pc、Pa 和 Ph 三个 CPP)对应的两条引物(含有 GSA 连接肽对应基因序列及 *Nde* I 酶切位点,如表 1 所示)进行退火及

延伸,用 *Ase* I 和 *Xho* I 进行酶切,连接至载体 pGS21a 的 *Nde* I 和 *Xho* I 酶切位点之间,形成质粒 pGS21a-CPP. 将 T4L 基因或溶葡萄球菌酶(lyso-staphin, Lst) 基因^[13] 克隆至该载体的 *Nde* I 和 *Xho* I 酶切位点之间,形成质粒 pGS21a-CPP-T4L 或 pGS21a-CPP-Lst.

将构建的质粒转化至大肠杆菌菌株 Top10 中,提取质粒进行测序验证,将序列正确的质粒转化至大肠杆菌表达菌株 BL21 (DE3) pLysS 中.

表 1 本研究使用的引物列表

名称	序列(5'-3',下划线表示酶切位点)
T4L-F	GGAATTC CATATGAATATATTGAAATGT TACGTATAGATG
T4L-R	CCG CTCGAGTAGATTTTTATACGCGTCCCAAG GAAGGC ATTAATGGGGCGGAAGAAGAGAC
Pc-F	GGCAGCGCAGACGCCCTCCCAAGGATCGG CAGG
Pc-R	CCCG CTCGAGCCCATT CATATGACCTGACC CGGCAGCAGACCCTGCCGATCCTTGGGGAG GAAGGC ATTAATGAAACTTGCCCTGAAATT
Pa-F	AGCACTTAAAGCGTTGAAGGCTGCATTGAAA TTAGCCGG
Pa-R	CCCG CTCGAGCCCATT CATATGACCGGAGCC GGCAGCGGAACCGGCAGAACCGGCTAATTTT AATGCAGCC
Ph-F	GAAGGC ATTAATGGGTGCTTTGTTTCCTTGGC TTTCTTGCGCGGGCGGGTTCCACTATGGGGGC AGGTTTCG
Ph-R	CCCG CTCGAGCCCATT CATATGGCCGCTGCC CGCCGCACTACCAGCCGAACCTGCCCCCATAG TGG

1. 2. 2 酶的重组表达

将含有不同质粒的表达菌株 BL21 (DE3) pLysS 在 LB 培养基中(添加 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氨苄青霉素、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氯霉素)于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm 培养 12 h,之后取 5 mL 转移至 250 mL 含有氨苄青霉素和氯霉素的 LB 培养基中,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm 培养至 OD₆₀₀ 达到 0.5~0.7,加入 0.5 mM 异丙基 β -D-硫代半乳糖苷(Isopropyl β -D-1-thiogalactopyranoside, IPTG)诱导,在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm 对目的蛋白表达 5 h. 对于 CPP-T4L,诱导条件为 0.05 mM IPTG,2 h. 表达完成后,于 4 000 rpm、4 $^{\circ}\text{C}$ 离心收集细胞,以 NPB 缓冲液(50 mM 磷酸钠、500 mM 氯化钠, pH 8)重悬后冷冻于-80 $^{\circ}\text{C}$.

1. 2. 3 酶的纯化

上一步冷冻的细胞在室温解冻后,加入 0.5 mM 苯甲基磺酰氟(Phenylmethylsulfonyl fluoride, PMSF)及 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ DNA 酶 I,在冰上超声破碎细胞,以 4 000 rpm、4 $^{\circ}\text{C}$ 离心 20 min 后,将上清与预先平衡的 Ni-NTA 琼脂糖凝胶在快速纯化管中孵育 2 h (4 $^{\circ}\text{C}$, 120 rpm),弃去流出液,用含有

20 mM 咪唑的 NPB 缓冲液冲洗后,以含有 250 mM 咪唑的 NPB 缓冲液洗脱目的蛋白,在 PBS 缓冲液(pH 7.4)中透析,过滤除菌后存于 4 $^{\circ}\text{C}$.

1. 2. 4 细胞壁的提取

将大肠杆菌菌株 Top10 过夜培养液以 1 : 50 稀释率转接至新鲜 LB 培养基,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm 培养至 OD₆₀₀ = 0.5~0.7 时,以 4 000 rpm 离心 20 min,弃去上清,按照已报道的方法提取细胞壁^[14].

1. 2. 5 细胞壁的降解动力学测定

在 96 孔板中,将 30 μL 细胞壁与 200 μL 酶液(稀释至 100 nM)混合,用酶标仪测试 OD₆₀₀ 的下降. 对照组将酶液替换为 PBS 缓冲液.

1. 2. 6 酶的杀菌活性测定

将菌株 Top10 的过夜培养液以 1 : 50 转接至新鲜 LB 培养基,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm 条件下培养至 OD₆₀₀ 达到 0.5~0.7. 离心收集细胞(12 000 rpm, 2 min),用无菌 PBS 缓冲液润洗两次,重悬于 PBS 缓冲液中至菌浓度为 1×10^7 CFU/mL. 在 96 孔板中,将 15 μL 细胞、75 μL 酶液(稀释至不同浓度)、60 μL PBS 缓冲液混合均匀,对照组将酶液替换为 PBS 缓冲液. 每个样品做 3 次生物学重复. 对于含有 EDTA 的测试体系,将反应体系中的 15 μL PBS 缓冲液替换为 15 μL EDTA 溶液(3 mM,溶于 PBS 缓冲液中). 将 96 孔板于 22 $^{\circ}\text{C}$ 、120 rpm 孵育 3 h,对细胞进行梯度稀释,将 5 μL 菌液点涂于 LB 琼脂平板,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 16 h,进行菌落计数.

1. 2. 7 细胞染色实验

取 500 μL 菌株 Top10 的过夜培养液,转接至 25 mL 新鲜 LB 培养基中,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm 条件下培养至 OD₆₀₀ 达到 0.5~0.7. 离心收集细胞(12 000 rpm, 2 min),用无菌 PBS 缓冲液润洗两次,重悬于 PBS 缓冲液中至 OD₆₀₀ 为 1.2. 将 400 μL 细胞与 500 μL 酶液(1 μM)及 100 μL PBS 混合. 对于含有 EDTA 的测试体系,将 100 μL PBS 缓冲液替换为 100 μL EDTA 溶液(3 mM,溶于 PBS 缓冲液中). 对照组将酶液换为 PBS 缓冲液. 每个样品均设置三个生物学重复. 在 120 rpm 室温摇床孵育 1 h 后,加入 10 μL 碘化丙啶溶液(1 mg/mL),孵育 15 min,以 12 000 rpm 离心 2 min,用 PBS 润洗两次,重悬于 250 μL PBS 中.

取 200 μL 菌液置于 96 孔板中,分别在 600 nm 及 488/645 nm 测定菌液的浊度及荧光. 剩余菌液通过激光共聚焦显微镜检测胞内染色状况.

2 结果与讨论

2. 1 融合酶的构建

本研究在基因层面将 CPP 融合于 T4L 的 N 端,并引入柔性的 GSA 连接肽^[15] 将二者分隔,以减少 CPP 对 T4L 活性的干扰,如图 1 所示. 为解析不同 CPP 对融合酶穿膜能力及抗菌性能的影响

响,选取三种典型的 CPP^[16-18],分别为阳离子型 TAT₄₈₋₆₀ 肽(cationic peptide, Pc),两亲型 MAP 模式肽(amphipathic peptide, Pa)及疏水型 MPG 肽(hydrophobic peptide, Ph)(如图 1 所示).对 T4L 及各融合酶进行重组表达,通过 SDS-PAGE 分析发现,所有酶均以可溶性形式表达,通过镍柱进行亲和纯化后,可得到纯度较高的重组酶,如图 2 所示.

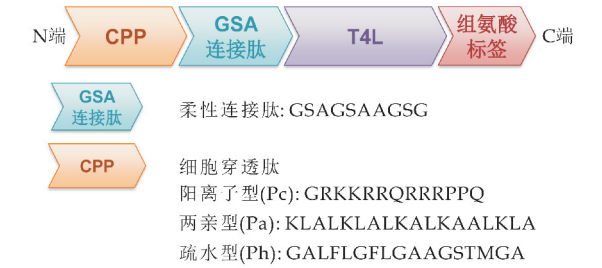


图 1 融合酶的设计

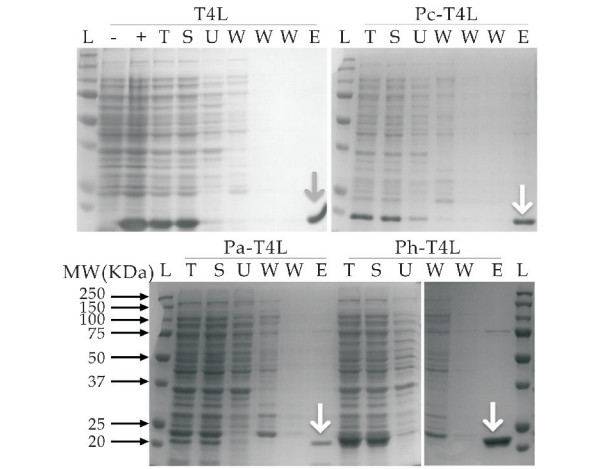


图 2 酶表达及纯化的 SDS-PAGE 分析(L:蛋白标准品;-:诱导前;+:诱导后;T:总蛋白;S:可溶性蛋白;U:未与镍柱结合的蛋白;W:镍柱冲洗液;E:洗脱液)

2.2 融合酶对细胞壁的降解活性

提取大肠杆菌 Top10 菌株的细胞壁,以 T4L 及各融合酶对其进行酶解动力学测试,以此反映 CPP 的融合对 T4L 酶活的影响.结果显示,在 PBS 缓冲液中(不含酶),细胞壁的浊度略有下降,主要由细胞壁自由沉降引起(如图 3 所示).T4L 可将不溶性的细胞壁肽聚糖降解为可溶性寡糖片段,引起细胞壁悬浊液的浊度下降,在 2 min 时达到平衡.Pc-T4L 和 Ph-T4L 对细胞壁的降解曲线及初始降解速率(如表 2 所示)与 T4L 近似,表明这两种 CPP 的融合对 T4L 的酶活无明显影响.然而,Pa 的融合显著降低了 T4L 的酶活,初始反应速率相比 T4L 下降了90.7%.

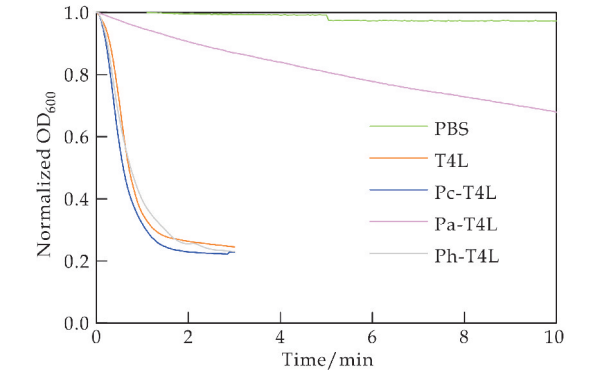


图 3 T4L 及 CPP-T4L 对大肠杆菌 Top10 菌株细胞壁的降解特性

表 2 T4L 及 CPP-T4L 降解大肠杆菌 Top10 菌株细胞壁的初始速率

酶	初始降解速率(归一化 OD ₆₀₀ 下降值/min)
T4L	0.850±0.001
Pc-T4L	0.844±0.004
Pa-T4L	0.079±0.001
Ph-T4L	0.812±0.005

2.3 融合酶对大肠杆菌的穿膜效果研究

本研究使用融合酶对大肠杆菌进行孵育处理,采用碘化丙啶染色测试融合酶的穿膜效果.然而,T4L 的活性导致严重的细胞裂解及死亡,不利于染色结果的观测.为此,本研究选取对大肠杆菌无杀菌效果的溶葡萄球菌酶(lysostaphin, Lst)^[15],构建 CPP-Lst 融合体(融合方式同图 1),测试其对细胞膜结构的穿透效果,结果如图 4 所示.

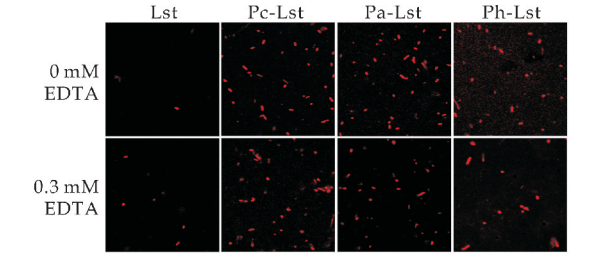


图 4 不同 CPP 对大肠杆菌 Top10 菌株的穿膜效果差异

仅用 Lst 处理细胞后,极少量的碘化丙啶可进入细胞并将其染为红色;通过添加 0.3 mM EDTA 破坏细胞外膜的稳定性,可增强细胞染色,但染色程度不高.相比之下,经 CPP-Lst 处理的细胞可被成功染色,且添加 EDTA 对染色无明显增强作用,表明 CPP 的融合足以增强细胞外膜及细胞内膜对碘化丙啶的通透性.通过对细胞的荧光强度定量分析(如图 5 所示)发现,Pc 和 Pa 两种 CPP 的穿膜效果接近,Ph 的穿膜效果较差.另外,使用 CPP 的穿膜效果优于单独使用 EDTA.这些结果证明,本研究所选用的 CPP 可有效穿透大肠杆菌的细胞外膜及细胞内膜.

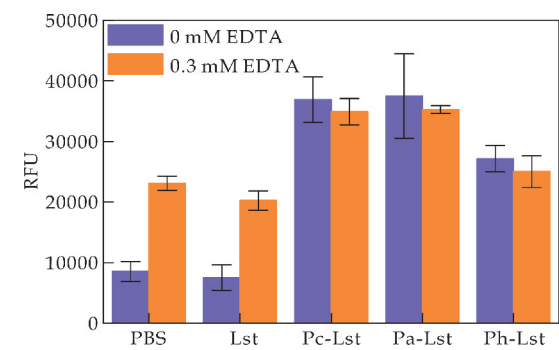


图 5 经 CPP-Lst 处理及碘化丙啶染色后,大肠杆菌菌株 Top10 细胞的荧光强度分析

2.4 CPP-T4L 对大肠杆菌的杀菌活性

以 10^6 CFU/mL 指数中期大肠杆菌细胞为底物,对 CPP-T4L 在 3 h 内的杀菌活性进行测试.结果表明(如图 6 所示),相比于 T4L,融合酶 Pc-T4L 和 Pa-T4L 对菌体表现出依赖于酶浓度的杀菌能力,在 $1.75\text{ }\mu\text{M}$ (约 $35\text{ }\mu\text{g/mL}$)时可杀灭约 70% 的菌体,这一结果与细胞染色结果一致.在测试体系中加入 0.3 mM EDTA 可明显增强杀菌效果,其中 $1.75\text{ }\mu\text{M}$ 的 Pa-T4L 可杀灭 94% 的菌体,这与细胞染色结果不一致,表明 Pc 和 Pa 两种 CPP 虽可穿透细胞外膜,但其在细胞外膜上形成的孔道尺寸不足以使 T4L 这一大分子完全通过,需借助 EDTA 的作用进一步提高细胞外膜的通透性,从而提高融合酶的杀菌能力.相比于 Pc 及 Pa 两种 CPP,尽管 Ph-Lst 展现出较好的穿膜特性(如图 4 及图 5 所示),但 Ph-T4L 并无杀菌活性(如图 6 所示),可能的原因在于 Ph 在细胞外膜上形成的孔道尺寸远小于 T4L 的尺寸,且 EDTA 的协助不足以使 T4L 穿透细胞外膜.另外,值得注意的是,在细胞壁降解实验中,Pa-T4L 的酶活仅为 Pc-T4L 的 9.3%,然而在杀菌实验中,Pa-T4L 的活性高于 Pc-T4L.这一结果表明,在该杀菌体系中,T4L 具有过量酶活,杀菌过程的限制步骤为融合酶对细胞外膜的穿透.

为衡量 CPP-T4L 的杀菌活性是否由 CPP 自身引起,本研究对 CPP-Lst 的杀菌效果进行测定.如图 7 所示,Lst 及 CPP-Lst 对大肠杆菌无明显杀菌活性;在 0.3 mM EDTA 存在条件下,CPP-Lst 展示出较低的、依赖于酶浓度的杀菌活性,在 3 h 内杀菌率低于 40%.该活性由 CPP 导致的菌体膜结构损伤引起,远低于 Pc-T4L 及 Pa-T4L 在对应条件下的杀菌率.因此,Pc-T4L 及 Pa-T4L 相比于 T4L 的优异杀菌性能来源于两方面:一方面,Pc 及

Pa 自身引起膜损伤从而导致少量菌体死亡;另一方面,Pc 及 Pa 与 T4L 的融合可促进 T4L 跨过细胞外膜,从而与其底物细胞壁肽聚糖充分接触,通过降解肽聚糖实现快速杀菌.

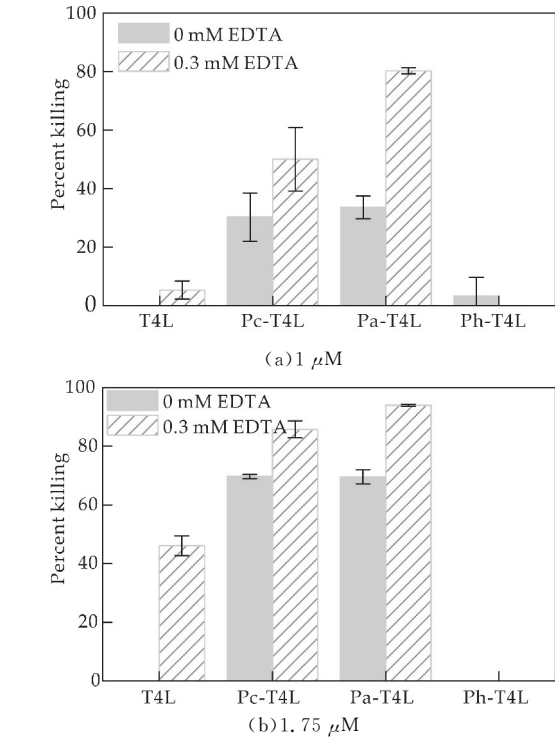


图 6 不同浓度 T4L 及 CPP-T4L 对大肠杆菌 Top10 的杀菌活性

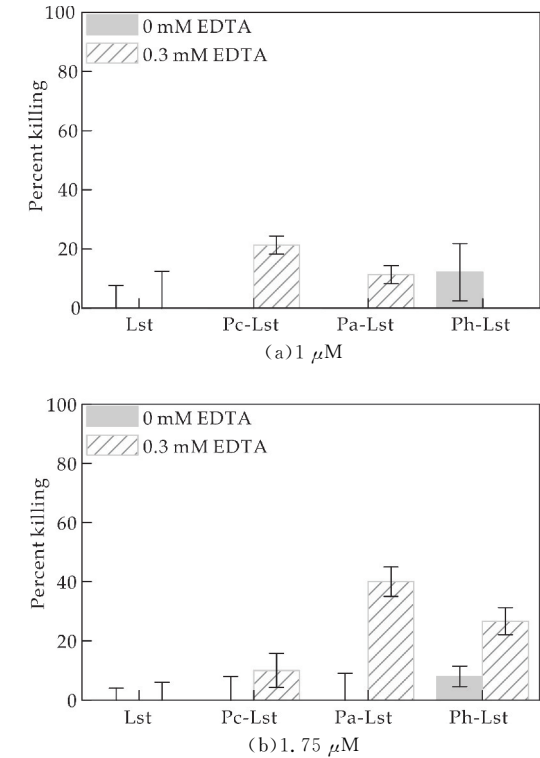


图 7 不同浓度 CPP-Lst 对大肠杆菌 Top10 的杀菌活性

3 结论

本研究针对大肠杆菌细胞外膜通透性差、传统细菌裂解酶无法发挥抗菌作用这一问题,取 T4L 为研究对象,通过在其 N 端融合不同类型的 CPP,极大提高了酶对大肠杆菌的跨膜杀菌能力。其中 Pa 这一两亲型 CPP 与 T4L 的融合体 Pa-T4L 在单独使用或与 0.3 mM EDTA 联合使用时,可在 3 h 内分别达到 70% 或 94% 的杀菌率。本研究为革兰氏阴性菌抗菌酶的开发提供了参考。后续研究可围绕两亲型 CPP 的序列优化展开,以期进一步提高 CPP-T4L 对大肠杆菌的杀菌活性。

参考文献

- [1] 吴 瑕,龚国利,查 健. 基于细菌裂解酶的功能性生物材料及其应用[J]. 生物加工过程, 2020, 18(1): 80-86.
- [2] 杨 航,余军平,危宏平. 裂解酶治疗的研究进展与应用前景[J]. 微生物学通报, 2015, 42(1): 178-184.
- [3] Gerstmans H, Criel B, Briers Y. Synthetic biology of modular endolysins[J]. Biotechnology Advances, 2018, 36(3): 624-640.
- [4] Nikaido H. Molecular basis of bacterial outer membrane permeability revisited[J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2003, 67(4): 593-656.
- [5] Lukacik P, Barnard T J, Keller P W, et al. Structural engineering of a phage lysin that targets Gram-negative pathogens[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(25): 9 857-9 862.
- [6] Heselpoth R D, Euler C W, Schuch R, et al. Lysocins: Bio-engineered antimicrobials that deliver lysins across the outer membrane of Gram-negative bacteria[J]. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 2019, 63(6): 14.
- [7] Defraigne V, Schuermans J, Grymonprez B, et al. Efficacy of artilysin Art-175 against resistant and persistent *Acinetobacter baumannii* [J]. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 2016, 60(6): 3 480-3 488.
- [8] Briers Y, Walmagh M, Van Puyenbroeck V, et al. Engineered endolysin-based Artilylins to combat multidrug-resistant Gram-negative pathogens[J]. mBio, 2014, 5(4):

e01379-14.

- [9] Yang H, Wang M, Yu J, et al. Antibacterial activity of a novel peptide-modified lysin against *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 01 471.
- [10] Alhazmi A, Stevenson J W, Amartey S, et al. Discovery, modification and production of T4 lysozyme for industrial and medical uses[J]. International Journal of Biology, 2014, 6: 45.
- [11] Raucher D, Ryu J S. Cell-penetrating peptides: Strategies for anticancer treatment[J]. Trends in Molecular Medicine, 2015, 21(9): 560-570.
- [12] Copolovici D M, Langel K, Eriste E, et al. Cell-penetrating peptides: Design, synthesis, and applications[J]. ACS Nano, 2014, 8(3): 1 972-1 994.
- [13] Wu X, Zha J, Koffas M A G, et al. Reducing *Staphylococcus aureus* resistance to lysostaphin using CRISPR-dCas9[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2019, 116(12): 3 149-3 159.
- [14] Shah I M, Laaberki M H, Popham D L, et al. A eukaryotic-like Ser/Thr kinase signals bacteria to exit dormancy in response to peptidoglycan fragments[J]. Cell, 2008, 135(3): 486-496.
- [15] Wu X, Fraser K, Zha J, et al. Flexible peptide linkers enhance the antimicrobial activity of surface-immobilized bacteriolytic enzymes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(43): 36 746-36 756.
- [16] Subrizi A, Tuominen E, Bunker A, et al. Tat(48-60) peptide amino acid sequence is not unique in its cell penetrating properties and cell-surface glycosaminoglycans inhibit its cellular uptake[J]. Journal of Controlled Release, 2012, 158(2): 277-285.
- [17] Lorizate M, Gómara M J, De La Torre B G, et al. Membrane-transferring sequences of the HIV-1 gp41 ectodomain assemble into an immunogenic complex[J]. Journal of Molecular Biology, 2006, 360(1): 45-55.
- [18] Oehlke J, Scheller A, Wiesner B, et al. Cellular uptake of an α -helical amphipathic model peptide with the potential to deliver polar compounds into the cell interior non-endocytically [J]. Biochimica Biophysica Acta, 1998, 1 414(1): 127-139.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0051-05

短短芽孢杆菌 JH3 抗菌蛋白的分离 纯化及其抗菌性能

王 洁, 田 露*, 闵建红, 李 慧, 龚国利

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为寻找天然、广谱及抗菌效果较好的抗菌物质,以短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)为研究材料,采用硫酸铵分级沉淀、DEAE-52 阴离子交换层析、Sephadex G-100、SDS-PAGE 和 HPLC-MS/MS 等方法对其所产的抗菌蛋白进行分离纯化及鉴定,结果显示该抗菌蛋白是一种分子量为 32 kDa 的鞭毛蛋白.进一步对其抗菌性能进行研究,发现该抗菌蛋白的抑菌谱较广,可抑制常见的食源性致病菌和植物病害真菌,对蜡样芽孢杆菌、产气大肠杆菌和小麦赤霉菌的抑菌圈分别达到:24.82±0.42 mm,23.45±0.23 mm,25.15±0.12 mm.研究结果可为植物生防试剂和新型天然食品防腐剂的开发及应用奠定理论基础.

关键词:短短芽孢杆菌; 抗菌蛋白; 分离纯化; 抑菌活性

中图分类号:Q939.92 文献标志码: A

Isolation, purification and antimicrobial properties of antimicrobial proteins from *Brevibacillus brevis* JH3

WANG Jie, TIAN Lu*, MIN Jian-hong, LI Hui, GONG Guo-li

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

Abstract: To search for natural, broad-spectrum and antibacterial effective antimicrobial substances, in this study, just *Brevibacillus brevis* was used as the research material, and ammonium sulfate precipitation, DEAE-52 anion exchange chromatography, Sephadex G-100, SDS-PAGE and HPLC-MS/MS were used to isolate, purify and identify the antimicrobial protein produced. The results showed that the antimicrobial protein was a flagellin with a molecular weight of 32 kDa. The antibacterial properties of the protein were further studied, and it was found that the antimicrobial spectrum of the protein was wide, which could inhibit common foodborne pathogens and plant disease fungi. The bacteriostasis circles of *Bacillus cereus*, *Enterobacter aerogenes* and *Fusarium graminearum* were 24.82±0.42 mm, 23.45±0.23 mm, 25.15±0.12 mm respectively. This research can lay a theoretical foundation for the development and application of plant biocontrol reagents and new natural food preservatives.

Key words: *Brevibacillus brevis*; antibacterial protein; isolation and purification; antibacterial activity

* 收稿日期:2021-01-09

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-108); 陕西省教育厅服务地方科学研究计划项目(18JC004)

作者简介:王 洁(1998—),女,山东潍坊人,在读硕士研究生,研究方向:微生物代谢产物的分离及鉴定

通讯作者:田 露(1989—),女,陕西榆林人,讲师,博士,研究方向:微生物代谢产物的分离及鉴定, tianlu@sust.edu.cn

0 引言

芽孢杆菌大多能产生小分子量的抗菌肽或大分子量的抗菌蛋白. 根据其合成途径, 主要分为两类: 一类是由核糖体途径合成的抗菌物质, 如: 细菌素、类细菌素、抗菌蛋白等, 其中芽孢杆菌分泌的细菌素(枯草菌素(Subtilin)、枯草杆菌蛋白酶(Subtilisin)^[1]以及羊毛硫抗生素(Lantibiotics)^[2])研究得较为深入; 另一类是由非核糖体途径合成的分子量在 300~3 000 Da 之间的低分子肽类活性物质, 如: 伊枯草菌素(Iturin)^[3]、表面活性素(Surfactin)^[4]、丰原素(Fengycin)^[5]和杆菌霉素(Bacillomycin)^[6].

短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)是一种需氧性的革兰氏阳性(G^+)杆菌, 主要分布在土壤、淤泥、岩石、灰尘等生态环境中^[7]. 自短杆菌肽 S (Gramicidin S, GS) 被发现以来, 许多研究学者将 *B. brevis* 看作是一种能产生多种抗菌物质的拮抗菌, 展开了越来越多的相关研究^[8]. 杨廷雅等^[9]分离得到一株抑芒果炭疽病菌的菌株 *B. brevis* HAB-5, 经分离纯化后, 发现该菌株主要抑菌活性物质是分子量为 14.4 kDa 的抗菌蛋白; Sheng Li 等^[10]从土壤中分离到了一株产几丁质内切酶的短短芽孢杆菌 No. G1, 该酶有超高的热稳定性, 能够有效防治蔬菜中的病原霉菌; 另有研究者发现短短芽孢杆菌 Vm4 菌株能产生阳离子肽 Edeines, 该肽具有广谱的抗菌功能.

本研究对 *B. brevis* JH3 所产的抗菌蛋白进行了分离纯化与鉴定, 并测定了其抑菌谱, 发现该蛋白具有广谱抑菌活性, 可抑制多种食源性致病菌和植物病害真菌的生长. 本研究将为该抗菌蛋白在更多领域的应用提供理论依据.

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 菌株

(1)拮抗菌株: 短短芽孢杆菌(*B. brevis*)菌株.

(2)细菌指示菌: 蜡样芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)、藤黄微球菌(*Micrococcus luteus*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MR-SA)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、宋内氏志贺氏菌(*Shigella sonnei*)、产气大肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*)、斯氏李斯特菌(*Listeria seeligeri*).

(3)真菌指示菌: 苹果树腐烂病菌(*Valsa mali*)、小麦赤霉菌(*Fusarium graminearum*)、番茄灰霉菌(*Botrytis cinerea*)、马铃薯干腐病菌(*Fusarium solani*)、水稻瘤矮病毒(Rice Gall Dwarf Virus, RGDV).

1.1.2 主要试剂与仪器

(1)主要试剂

聚乙二醇 20000(天津市科密欧化学试剂有限公司); Tris-base、标准分子量蛋白(上海生工生物工程有限公司); 滤膜、透析袋、DEAE 纤维素及葡聚糖凝胶(北京瑞达恒辉科技发展有限公司).

(2)主要仪器

TGL-16M 高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); FD-1A-80 冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司); EASY-nLC1200 高效液相色谱仪、Q-Exactive 质谱仪和 Thermo Multi-skan GO 酶标仪(赛默飞世尔科技有限公司); Mini-PROTEAN Tetra TM Bio-rad 蛋白电泳仪(北京赛百奥科技有限公司).

1.1.3 试验培养基

NB 培养基: 牛肉膏 5 g/L, 蛋白胨 10 g/L, NaCl 5 g/L, pH 7.2; NA 培养基: 牛肉膏 5 g/L, 蛋白胨 10 g/L, NaCl 5 g/L, 琼脂 15 g/L, pH 7.2; 发酵培养基: 糊精 15 g/L, Tween-20 0.99%, 蛋白胨 23.06 g/L, $CaCl_2$ 1.5 g/L, pH 7.5; 改良马丁培养基: 蛋白胨 5 g/L, 酵母浸粉 2 g/L, 葡萄糖 20 g/L, 磷酸氢二钾 1 g/L, 硫酸镁 0.5 g/L, pH 6.4 \pm 0.2.

1.2 实验方法

1.2.1 抗菌蛋白粗提液的制备

将短短芽孢杆菌菌株种子液按 8% 接种量接种于发酵培养基中, 30 $^{\circ}C$, 200 rpm 振荡培养 70 h 后, 4 $^{\circ}C$, 12 000 rpm 离心 30 min, 除去菌体. 采用硫酸铵分级沉淀法提取粗蛋白^[11]. 在上清液中添加硫酸铵至饱和度分别为 20%、30%、40%、50%、60%、70% 和 80%, 4 $^{\circ}C$ 下静置过夜后, 4 $^{\circ}C$, 12 000 rpm 离心 20 min, 分别收集沉淀和上清液. 沉淀溶于 0.01 mol/L pH 7.6 的 Tris-HCl 缓冲液后, 透析脱盐得粗蛋白. 以蜡样芽孢杆菌为指示菌, 分别测定不同饱和度硫酸铵沉淀下来的粗蛋白抑菌活性, 确定最佳硫酸铵饱和度.

1.2.2 抗菌蛋白的分离纯化

(1)DEAE-52 阴离子交换层析: 分别用浓度为 0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.7 mol/L、0.9 mol/L 和 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液对最佳硫酸铵饱和度的沉淀进行洗脱, 流速以 0.5 mL/min 恒速进行. 收集各个洗脱峰, 透析脱盐后浓缩. 浓缩后的样液冷冻干燥后做抑菌实验, 选取最大抑菌活性峰.

(2)葡聚糖凝胶层析: Sephadex G-100 凝胶溶胀后装柱, 用 Tris-HCl 缓冲液浸泡过夜备用. 将离子柱层析得到的冻干浓缩样品配制成浓度为 10 mg/mL 的溶液, 取 2 mL 上样等梯度洗脱 3 个以上柱体积, 流速 0.3 mL/min, 每 10 min 收集一管, 280 nm 波长处检测各个洗脱组分, 经透析脱盐和

冻干浓缩后检测抑菌活性,选出抑菌活性最强的组分.

1.2.3 抗菌蛋白纯度鉴定和分子量测定

采用 Bio-Rad Mini-PROTEAN Tetra 型电泳槽对样品进行 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳后,用染色液在 40 rpm 摇床中染色 1 h,清洗凝胶后用脱色液脱色处理直至蛋白质区带清晰.利用凝胶成像系统拍照后,凝胶样品可保存于 5%的乙酸及 dd H₂O 中^[12,13].

1.2.4 抗菌蛋白的液质联用(HPLC-MS/MS)分析

将制得的考马斯亮蓝染色的单一条带切下,参考胶内酶解^[14]的方法酶解蛋白.提取肽段干燥后采用液质联用(HPLC-MS/MS)进行分析鉴定.蛋白条带经过脱色、酶解和冻干后,先用 Nano-HPLC 液相色谱分离,后用 Q-Exactive 质谱仪(Thermo Scientific)来分析鉴定.质谱数据处理采用 Proteome Discoverer 2.3 软件(Thermo Scientific)进行,选择 Uniprot-Brevibacillus + brevis 数据库进行搜索.将质谱原始数据提交至 Sequest 服务器,由 Uniprot-Brevibacillus + brevis 数据库和原始数据通过 Proteome Discoverer 鉴定蛋白信息.

1.2.5 抗菌蛋白抑菌谱测定

采用滤纸片法测定抗菌蛋白对常见的食源性致病菌和农作物病害真菌的抑菌活性.将细菌、真菌菌悬液均匀涂布于 NA 培养基(真菌为改良马丁培养基)上,得到指示菌平板,在平板上放无菌滤纸片,每个滤纸片上样量为 20 μL,以无菌水作对照.将细菌 37 ℃培养 24 h,真菌 28 ℃培养 48 h,测定抑菌活性.

2 结果和讨论

2.1 不同饱和度硫酸铵的盐析效果

对发酵液分级盐析后的粗蛋白的抑菌活性进行测定,以蜡样芽孢杆菌为指示菌.结果发现,不同饱和度硫酸铵盐析后粗蛋白的抑菌活性差异较大,当硫酸铵饱和度为 30%时其抑菌活性最强(如图 1 所示).因此,为达到最佳盐析效果,选取饱和度为 30%的硫酸铵进行后续实验.

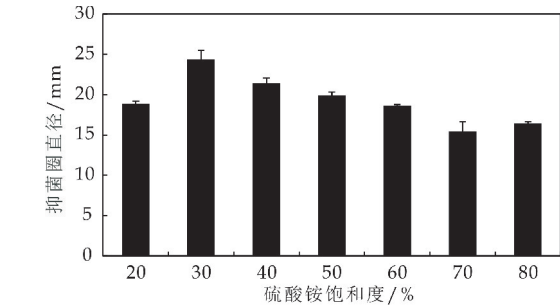


图 1 硫酸铵分级沉淀 JH3 菌株培养液的蛋白对蜡样芽孢杆菌的抑菌活性

2.2 抗菌蛋白的分离纯化

将饱和度为 30%的硫酸铵沉淀和透析得到的

粗蛋白进行 DEAE-52 离子交换层析,得到 6 个蛋白洗脱峰(如图 2 所示).经抑菌活性检测,发现 6 个蛋白洗脱峰中只有第 2 个峰所代表的组分具有抑菌作用.因此,进一步将峰 2 的样品大量收集后经 Sephadex G-100 凝胶过滤层析,获得峰 2-1 和峰 2-2 两个蛋白吸收峰(如图 3 所示).经抑菌活性测定后显示峰 2-2 代表的组分具有强抑菌活性(如图 4 所示),据此可推测短短芽孢杆菌 *B. brevis* JH3 所产具有广谱抗菌活性的抗菌蛋白为峰 2-2 所代表的组分.

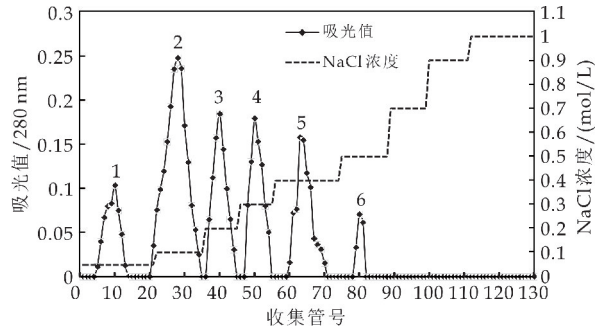


图 2 抗菌蛋白的 DEAE-52 离子交换层析纯化结果

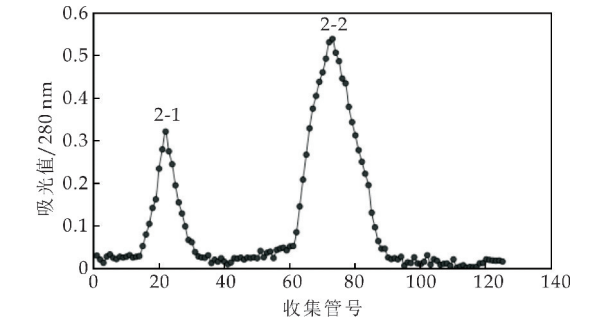
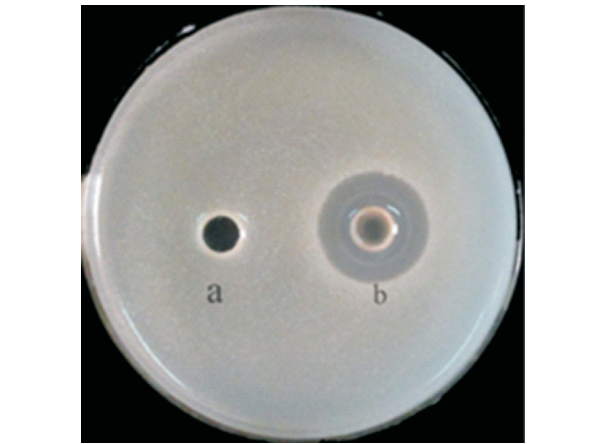


图 3 抗菌蛋白的 Sephadex G-100 洗脱曲线



a;Sephadex G-100 峰 2-1; b;Sephadex G-100 峰 2-2
图 4 抗菌蛋白的 Sephadex G-100 洗脱峰对蜡样芽孢杆菌的抑制作用

2.3 抗菌蛋白的纯度鉴定和分子量测定

聚丙烯酰胺凝胶电泳(Polyacrylamide gel electrophoresis,简称 PAGE),是以聚丙烯酰胺凝胶

作为支持介质的一种常用电泳技术,用于分离蛋白质和寡核苷酸.因此,本实验利用 SDS-PAGE 对进一步浓缩冷冻干燥后的活性峰 2-2 代表的组分进行电泳检测,结果仅出现一条单一条带,分子量约为 32 kDa,可初步证明该抗菌蛋白为单一组分(如图 5 所示).

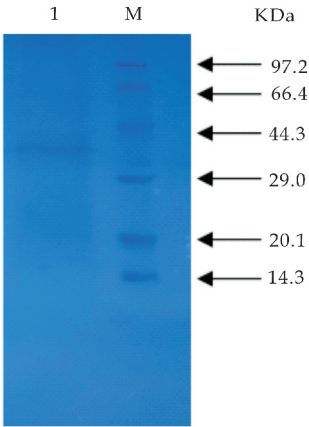


图 5 短短芽孢杆菌 JH3 抗菌蛋白的 SDS-PAGE 电泳图

2.4 抗菌蛋白的 HPLC-MS/MS 质谱分析

为了进一步对该抗菌蛋白进行鉴定,将电泳得到的单一条带酶解后,采用 HPLC-MS/MS 对该条带组分进行分析,将获得的氨基酸序列信息在 Uniprot 数据库进行比对,最终获得了 10 条具有代表性的肽段序列(如表 1 所示).

根据匹配蛋白登录号,对获得的 10 个蛋白进行详细分析,从中选取了 3 个分子量接近 32 kDa 的蛋白质,分别为延伸因子 Tu 蛋白、琥珀酸-CoA 连接酶亚基 α 和鞭毛蛋白(如表 2 所示).然而目前未见有关延伸因子 Tu 蛋白和琥珀酸-CoA 连接酶亚基 α 具有抑菌活性的相关报道.鞭毛蛋白的抑菌活性研究也相对较少,胡梁斌等^[15]从油菜菌核病感染的油菜茎秆上分离到一株广谱拮抗枯草芽孢杆菌,同时克隆了该菌 B-FS01 鞭毛蛋白 FCD 基因片段,并证明其对农作物病原真菌,特别是对小麦赤霉病菌有较好的拮抗效果.据此,可推测本研究中具有抗菌活性的蛋白为鞭毛蛋白.

表 1 肽段序列信息

肽段序列 Sequence	理论分子量 [Da]	归属的蛋白 group 数目	归属的蛋白 数目	二级谱图数 PSMs	最佳匹配蛋白 登录号
HYAHVDCPGHADYVK	1 768.786 01	1	4	5	A0A448FPL2
GPLTTPVGGGIR	1 124.642 23	1	4	1	A0A448G1A7
EAYPGDVFFYLHSR	1 553.738 32	1	4	2	A0A448G582
MGHAGAIISGGK	1 098.572 44	1	2	2	A0A291BMH7
AADDAAGLSISER	1 275.617 53	1	6	1	A0A291BS99
NNPVLIGEPGVGK	1 293.716 13	1	9	1	A0A0J6ESE0
DVVILLDSITR	1 243.725 63	1	4	1	A0A2Z4MQ35
VGIGPGSICTTR	1 217.630 68	1	5	1	A0A1Y4X044
AVIAESFER	1 021.531 29	1	5	1	A0A291BP20
EIKEVEEKMAQMSPEEWLAGVQR	2 749.317 14	1	1	1	A0A2Z4MDK1

表 2 延伸因子 Tu 蛋白、琥珀酸-CoA 连接酶亚基 α 和鞭毛蛋白信息

	延伸因子 Tu 蛋白	琥珀酸-CoA 连接酶亚基 α	鞭毛蛋白
蛋白登录号	A0A448FPL2	A0A291BMH7	A0A291BS99
蛋白质简称	A0A448FPL2_BREBE	A0A291BMH7_BREBE	A0A291BS99_BREBE
蛋白名称的详细描述	Elongation factor Tu OS= <i>Brevibacillus brevis</i> OX=1 393 GN=tuf PE=3 SV=1	Succinate-CoA ligase [ADP-forming] subunit alpha OS= <i>Brevibacillus brevis</i> X23 OX=120 079 2 GN=sucD PE=3 SV=1	Flagellin OS= <i>Brevibacillus brevis</i> X23 OX=1200792 GN=A616_29490 PE=3 SV=1
蛋白质功能	This protein promotes the GTP-dependent binding of aminoacyl-tRNA to the A-site of ribosomes during protein biosynthesis.	Succinyl-CoA synthetase functions in the citric acid cycle (TCA), coupling the hydrolysis of succinyl-CoA to the synthesis of either ATP or GTP.	Flagellin is the subunit protein which polymerizes to form the filaments of bacterial flagella.
氨基酸个数	396	300	273
蛋白质分子量/KDa	43.3	31.0	29.5
蛋白质等电点	5.14	5.72	7.42

2.5 抗菌蛋白的抑菌谱测定

为了检测该抗菌蛋白的抑菌谱,本实验以 15 种病原菌为指示菌株,采用滤纸片法进行测定.结果显示该蛋白具有广谱的抑菌活性,对多种病原菌都具有明显的抑菌效果(如表 3 所示),包括革兰氏

阳性菌:金黄色葡萄球菌、斯氏李斯特菌和藤黄微球菌,革兰氏阴性菌:宋内氏志贺氏菌、产气大肠杆菌和大肠杆菌在内的多种病原菌.且对细菌类的蜡样芽孢杆菌和真菌类的番茄灰霉菌的抑制效果最好.由此可以看出,*B. brevis* JH3 产生的抗菌蛋白

具有广谱的抑菌活性,对多种食源性致病菌和常见的植物病害真菌都有较好的抑菌效果.

表 3 抗菌蛋白的抑菌谱

指示菌	抑菌圈直径/mm
金黄色葡萄球菌(<i>S. aureus</i>)	22.42±0.21
斯氏李斯特菌(<i>L. seeligeri</i>)	20.61±0.34
蜡样芽孢杆菌(<i>B. cereus</i>)	24.82±0.42
藤黄微球菌(<i>M. luteus</i>)	20.34±0.11
耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)	19.53±0.16
宋内氏志贺氏菌(<i>S. sonnei</i>)	22.48±0.21
产气大肠杆菌(<i>E. aerogenes</i>)	23.45±0.23
大肠杆菌(<i>E. coli</i>)	20.51±0.13
铜绿假单胞菌(<i>P. aeruginosa</i>)	19.68±0.22
枯草芽孢杆菌(<i>B. subtilis</i>)	17.24±0.21
苹果树腐烂病菌(<i>V. mali</i>)	16.08±0.24
小麦赤霉菌(<i>F. graminearum</i>)	25.15±0.12
水稻瘤矮病毒(RGDV)	C±0
马铃薯干腐病菌(<i>F. solani</i>)	C±0
番茄灰霉菌(<i>B. cinerea</i>)	27.32±0.41

3 结论

本研究采用常规的蛋白分离纯化方法对短短芽孢杆菌 JH3 的抗菌蛋白进行了分离纯化,并得到分子量为 32 kDa 的抗菌蛋白.通过质谱对其进行鉴定,初步鉴定为鞭毛蛋白.进一步检测了该抗菌蛋白的抑菌谱,发现其抗菌活性显著,且具有广谱性,对多种食源性致病菌和植物病害真菌都有较好的抑制作用.该抗菌蛋白有望应用于农作物真菌病害的生防试剂,也可作为饲料添加剂或食品防腐剂应用于畜牧业和食品工业.

参考文献

[1] Babasaki K, Takao T, Shimobishi Y, et al. Subtilisin A, a new antibiotic peptide produced by bacillus subtilis 168: Isolation structural analysis, and biogenesis[J]. Journal of Biochemistry, 1985, 98: 585-603.

[2] Ven F J V d, Hooven H W V d, Konings R N, et al. NMR studies of lantibiotics: The structure of nisin in aqueous

solution[J]. European Journal of Biochemistry, 1991, 202: 1 181-1 188.

[3] 龚庆伟. 芽孢杆菌抗菌脂肽的分离纯化及 BadllomycinD 抑制黄曲霉素作用的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.

[4] 范 雅, 蔡红星, 李 霜, 等. 叶绿素紫外吸收特性的分析研究[J]. 光散射学报, 2008, 20(4): 356-358.

[5] 杨世忠, 牟伯中, 吕应年, 等. 环脂肽氨基酸顺序的质谱测定[J]. 化学学报, 2004, 62(21): 2 200-2 204.

[6] 尹华熙, 吴 萍, 徐小平, 等. 抗肿瘤新药 CA4P 及其有关物质的 IR 结构解析[J]. 华西药杂志, 2008, 23 (5): 523-525.

[7] Nicholson W L. Roles of Bacillus endopores in the environment[J]. Cellular and Molecular Life Sciences, 2002, 59: 410-416.

[8] Mogi T, Kita K. Gramicidin S and polymyxins: The revival of cationic cyclic peptide antibiotics[J]. Cellular & Molecular Life Sciences Cmls, 2009, 66(23): 3 821-3 826.

[9] 杨廷雅, 孙 亮, 周婷婷, 等. 短短芽孢杆菌 *Brevibacillus brevis* HAB-5 主要抑菌活性成分的分析及其特性研究[J]. 中国生物防治学报, 2014, 30(2): 222-231.

[10] Li S, Zhao Z A, Li M, et al. Purification and characterization of a novel chitinase from Bacillus brevis[J]. Acta Biochimica Et Biophysica Sinica, 2002, 34(6): 690-698.

[11] 秦 楠. 解淀粉芽孢杆菌 HRH317 抗菌蛋白鉴定及抑菌机理研究[D]. 晋中: 山西农业大学, 2015.

[12] 陈德富, 陈喜文. 现代分子生物学实验原理与技术[M]. 1 版. 北京: 科学出版社, 2011.

[13] J. 萨姆布鲁克, D. W. 拉塞尔. 分子克隆实验指南[M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 2002.

[14] Wilkins M, Jean Charles Sanchez, Gooley A, et al. Progress with proteome projects: Why all proteins expressed by a genome should be identified and how to do it[J]. Biotechnology and Genetic Engineering Reviews, 1996, 13 (1): 19-50.

[15] 胡梁斌, 杨静东, 章 挺, 等. 枯草芽孢杆菌 B-FS01 鞭毛蛋白 FCD 基因克隆与拮抗活性[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2008, 29(3): 84-87.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0056-05

复方蓝莓解酒片的制备工艺及解酒功效研究

龚 频, 王小娟, 陈雪峰, 黄子涵, 石富兄, 王思远

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以蓝莓花青素、葛根、葛花和枳椇子的提取物为主要原料,采用湿制粒压片法制备具有解酒防醉功效的复方蓝莓解酒片.通过配方筛选试验初步对填充剂种类和主辅料配比进行筛选,以崩解时限和硬度作为综合评定指标对配方进行综合评价,初步得到复方蓝莓解酒片的最佳配方为蓝莓花青素 3.5%,葛根 2.5%,葛花 2.0%,枳椇子 2.0%,淀粉 29.16%,麦芽糊精 5.84%,低取代羟丙纤维素(L-HPC)52.5%,其它为矫味剂.结果表明,产品的崩解时限为 85.5 s,硬度 51.2 N,感官评价良好和净含量允差在(500.0±50)mg,复方蓝莓解酒片对小鼠醉酒和防醉功效良好.研究结果可为解酒产品的研发与工业化生产提供一定的理论依据和数据支持.

关键词:蓝莓花青素; 葛根; 葛花; 枳椇子; 解酒防醉

中图分类号:R285.5 **文献标志码:**A

Study on the preparation technology of compound blueberry antialcoholism orally disintegrating tablet and its hangover effect

GONG Pin, WANG Xiao-juan, CHEN Xue-feng, HUANG Zi-han,
SHI Fu-xiong, WANG Si-yuan

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

Abstract:Brief introduction of the extracts of blueberry anthocyanins,pueraria lobata,pueraria lobata flower,and Hovenia dulcis were used as the main raw materials,and wet granulation and tableting were used to prepare compound blueberry anthocyanin orally disintegrating-tablets with anti-alcoholic and anti-drunk effects. The formulation screening test was used to initially screen the types of fillers and the ratio of main and auxiliary materials. The formulations were comprehensively evaluated with disintegration time and hardness as comprehensive evaluation indicators. Preliminary optimal formula blueberry anthocyanin 3.5%,Pueraria lobata 2.5%,Pueraria lobata flower 2.0%,Hovenia dulcis 2.0%,starch 29.16%,maltodextrin 5.84%,LHPC 52.5%,others are flavoring agents. The results show that the disintegration time limit of the product is 85.5 s,the hardness is 51.2 N,the sensory evaluation is good,and the net content tolerance is (500.0±50)mg. The compound blueberry hangover tablet has good drunkenness and anti-drunkenness effects on mice. The results of this study can provide theoretical basis and data support for the development and industrial production

* 收稿日期:2021-02-22

基金项目:陕西省教育厅服务地方科学研究计划项目(19JC008); 陕西省西安市未央区科研创新基金项目(202036); 陕西省榆林市科技计划项目(201907)

作者简介:龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:食品营养与健康

of hangover products.

Key words: blueberry anthocyanins; pueraria; pueraria lobata; hovenia acerba lindl; antialcoholism and avoid be drunk

0 引言

酒文化由来已久,饮酒已成为大多数国家的流行趋势,研究表明,平均每天饮白酒 160 克,有 75% 的人在 15 年内会出现严重的肝脏损伤以及相关的疾病,肝癌的发作与长期酗酒也有直接关系,酗酒会大大增加患高血压、酒精性脂肪肝以及酒精性肝硬化等疾病的风险^[1]. 因此,亟需一种行之有效且安全无毒性、无依赖性的解酒产品.

蓝莓因其具有良好的营养保健功能而广受人们关注^[2,3]. 蓝莓中花青素含量位居所有水果中第一位. 已有研究表明蓝莓可以延长酒精耐受时间,缩短大鼠的醒酒时间,减少大鼠的死亡数量,减缓酒精对乙醇脱氢酶 (Alcohol dehydrogenase, ADH) 活性的影响,且蓝莓剂量越高,效果越明显^[4-7]. 葛根是一种传统中药,有解酒毒的功效^[8],现代药理学表明,葛根具有防醉酒、治醉酒和对抗酒精性肝损伤等作用^[8,9]. 葛花为豆科植物野葛 (*Pueraria lobata*) 或甘葛藤 (*Pueraria thomsonii* Benth.) 的干燥花,有解酒醒脾的功效.《脾胃论》:“葛花解酲(酲:醉后神志不清)”^[10]. 葛花水提物通过激活乙醇脱氢酶活性可降低乙醇的浓度,对酒精引起的肝细胞损害有保护作用. 葛花的有效成分对酒精代谢障碍及肝功能有改善作用,同时可减轻酒精引起的脏器障碍^[11]. 枳椇子为鼠李科植物枳椇 (*Hovenia acerba* Lindl.) 果实或种子,具有利水消肿,解酒毒的功效. 枳椇子中含有大量的二氢杨梅素、葡萄糖、有机酸,既能扩充人体的血容量,又能解酒毒,故有醒酒安神的作用. 枳椇子中黄酮类成分具有抗脂质过氧化作用^[12],还可显著降低急性酒精中毒大鼠血清中谷草转氨酶 (Aspartate Aminotransferase, ALT)、谷丙转氨酶 (Alanine aminotransferase, AST) 水平^[13],并能减轻肝组织内炎细胞的浸润程度,同时可显著缩短小鼠急性酒精中毒醒酒时间,降低血中乙醇浓度^[14,15].

因此,选用具有解酒护肝功效的蓝莓花青素、葛根、葛花和枳椇子为主要原料,制备复合蓝莓解酒片,通过对其制备工艺的优化及解酒功效的研究,旨在获得一种功效明显、安全无毒的解酒产品.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要材料

蓝莓花青素含量 25%, 葛根提取物, 葛花提取物, 枳椇子提取物, 蓝莓粉末香精, 玉米淀粉, 麦芽糊精, 低取代羟丙基纤维素, 安徽山河药用辅料有限公司; 柠檬酸, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 蔗糖等.

1.1.2 主要仪器

TPD 单冲压片机上海天祥健台机械有限公司; LB-2D 型崩解时限测定仪上海南海药检仪器厂.

1.2 实验方法

1.2.1 工艺流程图

原料粉碎提取→均匀混合→加矫味剂→加崩解剂→制软材→制湿颗粒→干燥→整粒压片.

1.2.2 操作要点

(1) 原辅料的预处理: 将原料分别进行粉碎过筛后用热水浸提, 然后把提取物进行浓缩干燥, 辅料中的蔗糖、木糖醇、柠檬酸粉碎成粉末, 原辅料在粉碎后都要过筛进行处理, 以便在混合及压片后得到均一的产品.

(2) 原辅料的混合: 把葛根、葛花、枳椇子提取物和蓝莓花青素等量混合均匀, 再按比例加入淀粉和麦芽糊精混匀后加入白砂糖、柠檬酸、香精等矫味剂, 以及崩解剂等, 把所有原辅料充分混合均匀.

(3) 制软材: 用淀粉作为黏合剂将混合均匀的原辅料制成手握成团, 轻触即散的软材, 用 14 目的筛网进行造粒并将制成的颗粒在 60℃ 烘箱中进行干燥.

(4) 整粒: 将烘干好的颗粒, 过 20 目筛, 选择合格的颗粒放入干燥器中冷却后进行压片.

1.2.3 配方筛选试验

(1) 填充剂的筛选: 选取淀粉、麦芽糊精、微晶纤维素、麦芽糊精与淀粉为 1:5 混合的四种填充剂, 根据《中华人民共和国药典》2020 版对颗粒剂的评判标准, 如颗粒剂应干燥, 颗粒均匀, 色泽一致, 无吸潮、软化、结块、潮解等现象. 判断颗粒合格率来选取最佳填充剂.

(2) 主料与填充剂的配比试验: 为了确定主料和填充剂的最佳配比, 崩解剂的剂量设置为 52.5%, 保

持不变. 设置 6 组试验, 试验 1: 主料占比 35%, 填充剂占比 10%; 试验 2: 主料占比 30%, 填充剂占比 15%; 试验 3: 主料占比 25%, 填充剂占比 20%; 试验 4: 主料占比 20%, 填充剂占比 25%; 试验 5: 主料占比 15%, 填充剂占比 30%; 试验 6: 主料占比 10%, 填充剂占比 35%.

将以上 6 组试验按上述 1.2.2 的步骤操作并压片, 并测其崩解时限和硬度, 求得各自的平均值作为结果. 根据综合评定值分析法进行综合评分, 综合评定值以崩解时限和硬度为指标, 因硬度指标有助于成形对片剂影响较大取其 0.1 倍作为评价价值, 取崩解时限倒数的 100 倍作为评价价值, 综合评分值(Y)即为各指标之和^[16]. 计算公式为:

$$Y = \frac{100}{a} + \frac{b}{10} \tag{1}$$

式(1)中: a 为崩解时限(s); b 为硬度(N).

(3) 根据(2)中得到的最佳配方进行产品质量判定.

① 硬度测定: 根据文献中硬度测定方法进行硬度测量^[17].

② 崩解时限测定: 根据《中国药典》中关于口崩片的崩解时限测定方法以及已发表文献的方法^[17-19]稍微改进进行试验. 基本方法为: 取复方蓝莓解酒片 6 片放入崩解仪的吊篮中, 在 37 ℃ 水浴中观察片剂从接触水面开始至颗粒全部溶解通过筛网所需要的时间, 通过记录每片的崩解时间, 求得平均崩解时限.

1.2.4 活性方法

(1) 小鼠醉酒模型的建立: 取体重 20.0±2.0 g 的小鼠 50 只, 每 10 只一组随机分五组, 用 52 ° 的白酒给小鼠灌胃, 每组设置不同的灌胃剂量, 通过观察小鼠的存活数量、死亡率以及醉酒醒酒时间来评价小鼠的醉酒模型是否建立成功.

(2) 解酒防醉功效: 小鼠禁食(不禁水) 12 h 后, 将复方蓝莓解酒片用 0.9% 的生理盐水溶解, 再以小鼠的体重不同, 给予不同剂量分别为 100 mg/kg、200 mg/kg、320 mg/kg 和 500 mg/kg 进行灌胃, 停留 30 min 后按照 0.1 mL/10 g 给小鼠灌胃白酒, 采用 SPSS 软件进行统计分析, 各组数据以 $\bar{x} \pm s$ 的形式来表示, 组间采用 t 检验的方式来进行比较, $p < 0.05$ 认为有显著差异, 分别观察记录醉酒时间和醒酒时间.

2 结果与讨论

2.1 配方筛选试验

2.1.1 填充剂筛选结果

图 1 为不同种类填充剂颗粒合格率的比较. 可以看出, 麦芽糊精的黏度较大, 制得的颗粒较难成形. 微晶纤维素制得的颗粒硬度好, 但合格率偏低. 淀粉制得颗粒的合格高, 但颗粒易碎. 得出以上均不适合作为复方蓝莓解酒片的填充剂. 麦芽糊精与淀粉按 1:5 的比例混合制得的颗粒合格率较高且硬度好, 因此选定其为最佳填充剂.

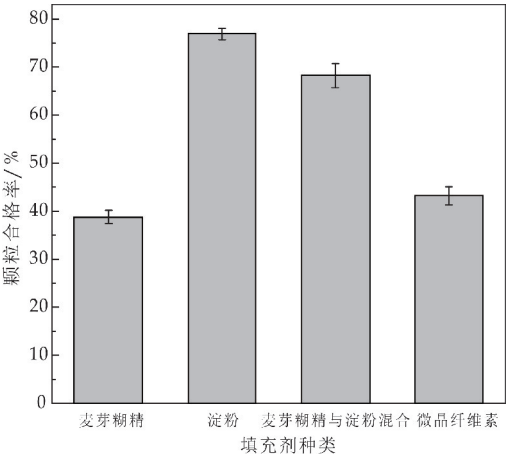


图 1 不同填充剂的颗粒合格率

2.1.2 主料与填充剂的配比试验

表 1 为不同配比的主料与填充剂的综合评价. 由表 1 可知, 随着硬度的增大综合评定值会升高, 这与张源等^[20]的研究结果一致. 两个评价指标崩解时限和硬度综合得出的综合评分值可知主料占比 10%, 填充剂占比 35% 时所制成的片剂良好, 可作为最佳主料与填充剂的配比. 赖谱富等^[16]也选用崩解时限、硬度等的综合评定值为评价指标

表 1 不同配比的主料与填充剂的综合评价

组别	崩解时限/s	硬度/N	综合评价值/Y
1	132.30±5.32	45.80±3.21	5.34±1.32
2	112.40±3.31	32.30±2.56	4.12±0.97
3	109.50±3.56	39.20±1.70	4.83±1.42
4	135.60±4.21	43.20±2.37	5.06±1.37
5	108.20±5.78	35.10±2.90	4.43±1.29
6	85.50±2.15	51.20±1.76	6.29±0.95

本课题组前期的预实验表明: 当蓝莓花青素: 葛根: 葛花: 枳椇子的比例为 7:5:4:4 时, 解酒效果最明显, 因此, 根据解酒效果以及片重的载药量考虑, 将功效成分的含量定为蓝莓花青素 3.5%, 葛根 2.5%, 葛花 2.0%, 枳椇子 2.0%, 经配料筛选确定解酒片的最佳配方为蓝莓花青素 3.5%, 葛根 2.5%, 葛花 2.0%, 枳椇子 2.0%, 淀粉 29.16%, 麦芽糊精 5.84%.

2.1.3 产品质量指标

(1) 硬度指标: 取产品 3 片进行该试验, 平均硬

度为 51.2 N,符合药典规定的硬度,且与片剂要求的外观和脆碎度相一致,判定解酒片的硬度指标合格。

(2)崩解时限指标:取产品 6 片进行该试验,无剩余颗粒聚集,解酒片剂的平均溶解时间为 85.5 s,在 5 min 内符合《中国药典》规定,判定解酒片的崩解时限指标合格。

(3)感官指标:浅紫色圆形片状,柠檬酸和蔗糖的添加中和葛根、葛花、枳椇子的提取物的偏苦口感,没有其它异味;表面光滑细腻,无肉眼可见的杂质,边缘整齐,片型完整。

(4)净含量及允差:每片的净含量在(500.0±50)mg,平均偏差应大于或等于零。

2.2 小鼠醉酒模型的建立

表 2 为不同给酒量对小鼠的影响。由表 2 可知小鼠灌胃剂量为 20 mL/kg 时死亡现象较明显,10 mL/kg 时发现小鼠未醉现象,因此以上均不适合作为最佳给酒剂量。对比剩余三组发现白酒灌胃剂量为 15 mL/kg 时,醉酒时间和醒酒时间的长度适中,小鼠无死亡,故选择酒精浓度为 15%作为小鼠灌胃的最佳浓度。而高舒迪^[21]的研究也从小鼠的酒精耐受时间、醉酒率、醒酒时间和 24 h 生存情况等来确定小数的灌胃浓度,并与本实验得出较为一致的结果。

表 2 不同给酒量对小鼠的影响

组别	剂量 (mL/kg)	小鼠个 数/个	存活数 量/个	死亡率 /%	醉酒时间 /min	醒酒时间 /min
1	10.00	10	10	0	16.03±8.87	342.12±80.33
2	12.00	10	10	0	15.35±2.13	386.85±69.78
3	15.00	10	10	0	7.36±2.11	433.73±34.97
4	18.00	10	4	60	5.06±1.32	463.73±54.97
5	20.00	10	0	100	4.03±1.98	498.64±90.89

2.3 解酒防醉功效

表 3 为给药浓度对小鼠解酒防醉功效的影响。当给药量为 0.1 g/kg 时,小鼠的醉酒时间延长比空白组延长了大约 3 倍,防醉效果有显著差异($p<0.05$)。当给药量为 0.2 g/kg,小鼠的醉酒时间延长比空白组延长了大约 4 倍,醒酒时间也较空白组有所缩短,解酒防醉效果都有显著差异($p<0.05$)。当给药量为 0.32 g/kg 时,小鼠的醉酒时间比空白组延长了大约 5 倍,醒酒时间也较空白组有明显缩短,解酒防醉效果都有极显著差异($p<0.01$)。当给药量为 0.5 g/kg 时,小鼠的醉酒时间比空白组延长了大约 7 倍,防醉效果有极显著的差异($p<0.01$)。醒酒时间也较空白组有明显的缩短,解酒效果有极显著差异($p<0.01$)。

由表 3 可知,按小鼠体重给药,随着给药剂量的增加,小鼠醉酒时间逐渐延长、醒酒时间逐渐缩短,当给药剂量为 0.5 g/kg 时,解酒防醉效果较明

显($p<0.01$)。高舒迪^[21]通过观察小鼠醉酒后行为学的改变来研究不醉方的解酒效果,结果表明与空白组相比,模型组小鼠醉酒后相继出现攀附能力减弱且兴奋多动,步态不稳,翻正反射消失等表现,而与模型组相比,给药组出现上述症状的时间明显延迟且症状也较轻。此结论与本文对小鼠行为学观察得出结果一致,表明通过行为学改变的方法来观察解酒产品的解酒效果是可行的。

表 3 给药浓度对小鼠解酒防醉功效的影响

组别	醉酒时间/min	醒酒时间/min
空白组	7.36±2.11	433.73±34.97
0.1 g/kg	20.76±1.06*	420.42±20.52
0.2 g/kg	30.42±1.18*	407.73±24.26*
0.32 g/kg	37.65±3.12**	385.25±14.67**
0.5 g/kg	48.76±2.11**	370.68±30.45**

注:与空白组相比,* $p<0.05$,** $p<0.01$,给药浓度(0.1 g/kg、0.2 g/kg、0.32 g/kg、0.5 g/kg)以片剂重量换算。

3 结论

本研究采用湿法制粒压片法制备复方蓝莓解酒片,对复方蓝莓解酒片进行配方筛选得到的最优配方进行产品质量判定,初步得出产品的崩解时限为 85.5 s,硬度 51.2 N,感官评价良好和净含量允差在(500.0±50)mg,此外,对复方蓝莓解酒片的解酒防醉功效进行研究,发现小鼠的醉酒时间延长、醒酒时间缩短,给药剂量为 0.5 g/kg 时的解酒防醉效果较明显($p<0.01$)。本试验采用科学有效的方法为进一步探究其有效成分和作用机制提供理论依据,也为解酒产品的研究提供一种行之有效的配方,为今后解酒产品的研发方向提供参考。

参考文献

[1] 杜松明.“酒(白酒、红酒、啤酒)等”消费对人体健康影响的科学证据和研究前沿[C]//第 5 届营养传播高层研讨会——食物与健康证据交流会会议手册.北京:中国营养学会,2014:1-20.

[2] Kalt W,Cassidy A,Howard L R,et al. Recent research on the health benefits of blueberries and their anthocyanins[J]. Adv Nutr,2020,11(2):224-236.

[3] 王姗姗,孙爱东,李淑燕. 蓝莓的保健功能及其开发应用[J]. 中国食物与营养,2010(6):17-20.

[4] 田 姮. 蓝莓解酒护肝作用及其机理的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2017.

[5] 王 乾,冷吉燕,郑恩来,等. 蓝莓功效的研究进展[J]. 中国老年学杂志,2015,35(14):4 082-4 084.

[6] 张盼盼,王 丽,时志军,等. 蓝莓果渣花青素的超声辅助提取工艺优化[J]. 食品与机械,2017,33(2):152-157,210.

[7] Bornsek S M,Zibera L,Polak T,et al. Bilberry and blueberry anthocyanins act as powerful intracellular antioxi-

nts in mammalian cells[J]. Food Chemistry, 2012, 134 (4):1 878-1 884.

[8] 常 亮,曾 里,向晋龙,等. 葛根解酒含片的开发研制[J]. 食品工业,2010,31(1):24-26.

[9] 陈义勇,夏荣光,赵晓联. 葛根异黄酮解酒含片的压片工艺及其性能研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(15):8 486-8 487,8 495.

[10] 李东垣. 脾胃论[M]. 北京:中国医药科技出版社,2016.

[11] 胡晓阳,赵启腾,朴圣爱. 葛花解醒汤及其拆方组对急性酒精中毒小鼠保护作用研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2020,22(1):18-21.

[12] 徐方方,刘 博,张晓琦. 枳椇属化学成分和药理活性的研究进展[J]. 中国中药杂志,2020,45(20):4 827-4 835.

[13] Du J, He D, Sun L N, et al. Semen Hoveniae extract protects against acute alcohol-induced liver injury in mice [J]. Pharm Biol, 2010, 48(8):953-958.

[14] 梁金强,陶施民,余庆涛,等. 葛根枳椇子栀子提取物对大鼠酒精性脂肪肝的作用研究[J]. 药物评价研究,2018,41 (11):1 981-1 988.

[15] 梁玉琼,黄 庆,梁小勤. 复方枳椇子制剂对急性酒精性肝损伤小鼠的保护作用[J]. 时珍国医国药,2020,31(1): 72-74.

[16] 赖谱富,李怡彬,陈君琛,等. 玛咖秋葵咀嚼片直接压片工艺的优化[J]. 热带作物学报,2019,40(7):1 346-1 353.

[17] 陈 程,罗国平,冯锁民,等. 葛根总黄酮口崩片的制备工艺研究[J]. 应用化工,2015,44(11):2 165-2 166.

[18] 喻 樊,徐小刚,汤新慧,等. 白藜芦醇口崩片制备工艺及质量评价研究[J]. 中草药,2016,47(2):227-232.

[19] 尹东锋,刘 璟,陈 效,等. 复方双参口腔崩解片的制备工艺研究[J]. 中国药师,2011,14(3):311-314.

[20] 张 源,周琴妹,高 洁. 中药半浸膏薄膜衣片的成型工艺考察[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(2):24-28.

[21] 高舒迪. 不醉方防治小鼠急性酒精中毒作用的实验研究[D]. 成都:成都中医药大学,2013.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 44 页)

参考文献

[1] 李 宁,孙宝国. 乳品风味物质研究进展[J]. 食品与发酵工业,2016,42(8):240-251.

[2] Lowe PT, O'Hagan D. A role for fluorine in flavours, fragrances and pheromones[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2020, 230:109 420.

[3] 孙嘉卿,冯 涛,宋诗清,等. 乳品香精的研究进展[J]. 乳业科学与技术,2020,43(3):50-54.

[4] 李广富,陈 伟,范路平,等. 灵芝功能成分酸奶营养品质与风味物质分析[J]. 食品科学,2015,36(10):168-173.

[5] Hurtaud C, Dutreuil M, Vanbergue E, et al. Evolution of milk composition, milk fat globule size, and free fatty acids during milking of dairy cows[J]. JDS Communications, 2020, 1(2):50-54.

[6] Samková E, Kalač P. Rapeseed supplements affect propitiously fatty acid composition of cow milk fat: A meta-analysis[J]. Livestock Science, 2021, 244:104 382.

[7] 曾 健,林 莹. 荷兰牛乳蛋白多态性与乳成分的关联分析[J]. 轻工科技,2021,37(2):19-21.

[8] Inada T, Machida S, Awai K, et al. Production of hydroxyl fatty acids and its effects on photosynthesis in the cyanobacterium *synechocystis* sp. PCC 6803 [J]. Algal Research, 2021, 53:102 155.

[9] Kaya K, Ramesha C, Thompson G. On the formation of alpha-hydroxy fatty acids. Evidence for a direct hydroxylation of nonhydroxy fatty acid-containing sphingolipids [J]. JBC-Journal of Biological Chemistry, 1984, 259(6): 3 548-3 553.

[10] 常兴发,马银辉,王浩男,等. 不同脂肪酸组成脂肪粉对奶牛产奶性能、乳品质及养分利用率的影响[J]. 中国饲料, 2020(23):50-53.

[11] 纪欣欣,石志红,曹彦忠,等. 凝胶渗透色谱/液相色谱-串联质谱法对动物脂肪中 111 种农药残留量的同时测定[J]. 分析测试学报,2009,28(12):1 433-1 439.

[12] 赵东瑞,张丽末,张锋国,等. 固相微萃取、液液萃取结合气相色谱-质谱法分析芝麻香型白酒中的含硫化合物[J]. 食品科学,2016,37(22):99-106.

[13] 廖彭莹,卢汝梅,邵敏敏,等. 水蒸气蒸馏法和二氧化碳超临界流体萃取法提取柚寄生的挥发性成分[J]. 时珍国医国药,2013,24(5):1 274-1 276.

[14] 胡智慧,白佳伟,杨文熙,等. 新鲜苹果中关键香气成分的分析[J]. 食品科学,2020,41(16):173-178.

[15] 宋恭帅,赵灵巧,朱勤超,等. 基于激光辅助顶空固相微萃取技术分析甲鱼油挥发性成分[J]. 中国食品学报,2020, 20(12):277-285.

[16] 姜绍通,王 旗,蔡克周,等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定山楂核烟熏液的挥发性风味物质[J]. 食品科学, 2013,34(18):206-211.

[17] 尤丽琴,罗瑞明,苑显东,等. 超高效液相色谱-质谱法检测滩羊宰后成熟过程中风味前体物质的变化[J]. 食品科学,2020,41(8):171-176.

[18] 任 敏,多拉娜,王 帅,等. 基于电子鼻和电子舌技术评价乳酸乳球菌对发酵乳风味品质的影响[J]. 中国食品学报,2021,21(1):246-255.

[19] 罗建玲,罗玉芳,程秀云. 食品风味分析技术研究进展[J]. 食品安全导刊,2021(3):154,156.

[20] 李 婷,田佳乐,刘 洋,等. 基于固相微萃取-气相色谱-质谱与电子鼻技术分析发酵乳中的挥发性风味物质[J]. 食品与发酵工业,2020,46(10):233-241.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0061-05

复方小钻方 3 种颗粒剂对慢性盆腔炎大鼠的影响

陈柯贝¹, 黄小妹¹, 莫桂梅¹, 曾诗颖¹, 吴玉强^{1,2*}

(1. 广西中医药大学 药学院, 广西 南宁 530200; 2. 广西中医药大学 制药厂, 广西 南宁 530023)

摘 要:本实验的目的是研究复方小钻方 3 种颗粒剂对慢性盆腔炎大鼠的作用及机制。除假手术组大鼠外,其余大鼠左子宫内机械损伤加子宫内注射细菌混合液(大肠杆菌加金黄色葡萄球菌),每只 0.1 mL 复制慢性盆腔炎模型。10 d 后,取 72 只成功模型大鼠随机分为 9 组,包括模型组、左氧氟沙星组(42 mg/kg)、花红片组(870 mg/kg)及复方小钻方 3 种颗粒剂(分别为 I、II 和 III,每种 2 组,剂量均为 9 g/kg 和 18 g/kg),另假手术处理的 8 只大鼠编入假手术组。假手术组和模型组大鼠灌胃 0.5%羧甲基纤维素钠,其余大鼠按组别(10 mL/kg)灌胃不同浓度的左氧氟沙星或花红片或复方小钻方 3 种颗粒剂。连续灌胃 28 d,记录体质量、子宫肿胀度和肿胀率,检测血清白介素-1 β (IL-1 β)、IL-6、丙二醛(MDA)和超氧化物歧化酶(SOD)水平。结果显示,与模型组比较,复方小钻方 3 种颗粒剂均可显著增加体质量、血清 SOD 水平($P<0.05$ 或 $P<0.01$),显著降低子宫肿胀度和肿胀率,血液白细胞总数和中心粒细胞比例,血清 IL-1 β 、IL-6 和丙二醛水平。复方小钻方 3 种颗粒剂均对慢性盆腔炎有良好的治疗效果,其机制可能与抑制促炎因子表达,增强机体抗氧化能力有关。其中复方小钻方效果最好的是颗粒 II。

关键词:复方小钻方颗粒; 慢性盆腔炎; 抗氧化; 抗炎
中图分类号:R285 **文献标志码:**A

Effects of three types of Xiaozuan Granules on chronic pelvic inflammation rats

CHEN Ke-bei¹, HUANG Xiao-mei¹, MO Gui-mei¹, ZENG Shi-ying¹, WU Yu-qiang^{1,2*}

(1. School of Pharmaceutical Science, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China;
2. Pharmaceutical Factory, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530023, China)

Abstract:To investigate the effect of three types of Xiaozuan Granules on chronic pelvic inflammation rats and its mechanisms. All the rats except the sham operation group were treated by injecting bacteria mixture (Escherichia coli and Staphylococcus aureus), 0.1 mL per rat into the left uterus and mechanical injury to built the chronic pelvic inflammation models. Ten days later, seventy-two successful model rat were randomly divided into nine groups, including model group, Levofloxacin group (42 mg/kg), Huahong Pills group (870 mg/kg) and three types of Xiaozuan Granules groups (I, II and III, one type two groups with the dosage 9 g/kg and 18 g/kg), another eight rats with sham operation were assigned into sham

* 收稿日期:2021-01-17
基金项目:广西南宁市科技型中小企业技术创新资金项目(20183110)
作者简介:陈柯贝(1993—),女,广西北海人,在读硕士研究生,研究方向:中药新产品开发
通讯作者:吴玉强(1970—),男,山东掖县人,教授级高工,研究方向:中药新产品开发,409444015@qq.com

operation group. Rats in sham operation group and model group were received 10 mL/kg of 0.5% carboxymethylcellulose sodium, and rats in other groups were received different concentrations (10 mL/kg) of Levofloxacin, Huahong Pills or three types of Xiaozuan Granules, all the rats were treated by gastric intubation for twenty-eight consecutive days. The body mass, blood routine, uterus swelling degree and swelling ratio were recorded, and serum levels of Interleukin-1 β (IL-1 β), IL-6, Malondialdehyde (MDA) and Superoxide dismutase (SOD) were analyzed. As compared with model group, three types of Xiaozuan Granules groups could significantly increase the body mass, serum levels of SOD ($P < 0.05$ or $P < 0.01$), and significantly decrease uterus swelling degree and swelling ratio, levels of White Blood Cell (WBC), Neutrophilic granulocyte (NEUT), IL-1 β , IL-6 and MDA ($P < 0.05$ or $P < 0.01$). Three types of Xiaozuan Granules had good therapeutic effect on chronic pelvic inflammation, and may be related to inhibiting the expression of pro-inflammatory cytokine, enhancing the body-antioxidant injury ability. Type II of Xiaozuan Granules was proved to be the best.

Key words: Xiaozuan Granules; chronic pelvic inflammation; antioxidant; anti-inflammation

0 引言

慢性盆腔炎症 (Chronic pelvic inflammatory disease, CPID) 是妇科常见慢性疾病, 以盆腔、子宫内 膜、腹膜和输卵管等部位慢性炎症为特征, 临床主要症状是下腹钝痛, 伴随白带增多、痛经等^[1]. CPID 为顽症, 易复发, 难根治, 不及时治疗可导致不孕、卵巢输卵管囊肿, 甚至增加罹患输卵管癌、卵巢癌、子宫癌的风险^[2]. 目前, 左氧氟沙星 (Levofloxacin) 是治疗盆腔炎常用的有效药物, 但长期使用易产生耐药性, 且 CPID 多伴随粘连和增生, 西药治疗效果并不理想^[3].

复方小钻方, 由小钻、千斤拔、救必应、鸡血藤、飞龙掌血和一匹绸组成, 具有活血通络、散瘀消肿之功效, 是广西中医药大学第一附属医院临床治疗 CPID 的临床验方, 在临床上应用效果显著^[4]. 已有报道, 小钻^[4]、千斤拔^[5]等有治疗 CPID 的作用. 本研究采用水提、醇提及醇提后水提等 3 种不同的提取方法, 并制成颗粒, 利用大鼠 CPID 模型, 该模型与人类 CPID 的病理特点相似^[6], 观察 3 种小钻颗粒对 CPID 大鼠的作用及机制, 为复方小钻方的进一步制剂工艺研究和临床应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验药物及试剂

3 种小钻颗粒, 按提取方式分为颗粒 I (水提取物颗粒, 1 g 颗粒相当于原药材 6.42 g)、颗粒 II (醇提取物颗粒, 1 g 颗粒相当于原药材 9.15 g) 和颗粒 III (醇提后水提混合颗粒, 1 g 颗粒相当于原药材 5.48 g), 由广西浦北制药厂提供, 批号分别为

202011080003、202011090001 和 202011100001; 花红片, 广西壮族自治区花红药业股份有限公司, 批号 20180306; 盐酸左氧氟沙星片, 山东鲁抗医药集团赛特有限责任公司, 批号 191002; 水合氯醛, 成都市科隆化学品有限公司, 批号 2018041601; 白介素 1 β (IL-1 β)、IL-6 试剂盒, 欣博盛生物有限公司, 批号分别为 R200901-007a 和 R2010001-003a; SOD 和 MDA 试剂盒, 南京建成生物工程研究所, 批号分别为 20201007、20200716 和 20200930; 4% 多聚甲醛, 兰杰柯科技有限公司, 批号 70061000; 羧甲基纤维素钠 (CMC-Na), 天津市大茂化学试剂厂, 批号 20171215.

1.2 实验仪器

JM-A5002 型电子天平, 诸暨市超泽衡器设备有限公司; SQP 型分析天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; TGL-16G 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; M200PRO 型酶标仪, 瑞士 Tecan 公司; LRH-250-A 型生化培养箱, 广东泰宏君科学仪器股份有限公司; XT-2000i 型全自动血液分析仪, 日本 SYSMEX 公司; DW-86L630 型 -80℃ 冰箱, 澳柯玛股份有限公司等.

1.3 实验动物及饲养环境

SD 大鼠, 雌性, SPF 级, 购自广西医科大学实验动物中心, 实验动物生产许可证号为 SCXK 桂 2020-0003, 饲养于广西中医药大学实验动物中心, IVC 塑料笼盒内, 饲养环境符合 SPF 级要求, 实验动物使用许可证号为 SYXK (桂) 2019-0001.

1.4 药液的配制

(1) 水提取物药液的配制: 取 14.22 g 颗粒 I, 加 0.5% CMC-Na 至 100 mL, 充分混悬, 即得水提取物

低剂量药液(0.9 g/mL,药物浓度及剂量按生药量计),同法配制水提物高剂量药液(1.8 g/mL).

(2)醇提物药液的配制:取 9.84 g 颗粒Ⅱ,加 0.5%CMC-Na 至 100 mL,充分混悬,即得醇提物低剂量药液(0.9 g/mL),同法配制醇提物高剂量药液(1.8 g/mL).

(3)醇提后水提物药液的配制:取 16.43 g 颗粒Ⅲ,加 0.5%CMC-Na 至 100 mL,充分混悬,即得醇提后水提物低剂量药液(0.9 g/mL),同法配制醇提后水提物高剂量药液(1.8 g/mL).

1.5 模型的复制

取雌性 SD 大鼠,适应性饲养 7 d 后,禁食不禁水 14~16 h.使用 10%水合氯醛麻醉大鼠,打开腹腔,暴露左侧子宫,取 10 mL 注射器针头(去针尖)于子宫交汇点分别向左侧子宫进针,在子宫腔抽拉 2 次,并注入细菌混合液 0.1 mL(由广西中医药大学微生物免疫学教研室提供,大肠杆菌:金黄色葡萄球菌=1:1,细菌密度为 3×10^9 /mL)^[7,8],假手术组大鼠 8 只,仅进行开腹找到左侧子宫操作,术后,逐层缝合切口,碘伏消毒,并每天 1 次,术后连续碘伏 7 d.

造模第 10 天,取模型大鼠 72 只随机分为 9 组,即颗粒Ⅰ低、高剂量组(9、18 g/kg),颗粒Ⅱ低、高剂量组(9、18 g/kg),颗粒Ⅲ低、高剂量组(9、18 g/kg),花红片组(870 mg/kg),左氧氟沙星片组(42 mg/kg)^[8]和模型组,每组 8 只.假手术组和模型组大鼠,按 10 mL/kg 灌胃 0.5%CMC-Na,其余大鼠按 10 mL/kg 灌胃对应浓度的颗粒Ⅰ、颗粒Ⅱ、颗粒Ⅲ药液或花红片药液或左氧氟沙星片药液,每天 1 次,连续 28 d.记录给药前、终末体重及每周体重.

1.6 采血及血常规检测

禁食不禁水 14~16 h,末次给药后 1 h,10%水合氯醛麻醉(300 mg/kg),腹主动脉采血,用 EDTA-K2 抗凝管收集抗凝血,使用全自动血液分析仪检测白细胞总数(WBC)和中性粒细胞(NEUT)水平^[7].

1.7 子宫肿胀度和肿胀率

采血结束,迅速分离左右侧子宫,计算子宫肿胀度(g)和肿胀率(%).子宫肿胀度=左侧子宫质量-右侧子宫质量;子宫肿胀率= $100\% \times \text{子宫肿胀度} / \text{右侧子宫质量}$ ^[9].

1.8 血清 IL-1β、IL-6、SOD 和 MDA 水平

按试剂盒说明书要求,检测血清 IL-1β、IL-6、SOD 和 MDA 水平.

1.9 统计学分析

采用 SPSS17.0 进行数据统计,计量数据以(±s)形式表示.多组间比较进行 One-Way ANOVA 分析,两组间比较采用 LSD 法分析(方差齐)或 Dunnett's T3 法分析(方差不齐).当 $P<0.05$ 则认为数据差异具有统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 体质量

由表 1 可见,与假手术组比较,给药前及给药 4 w 后,模型组大鼠体质量及增长均显著降低($P<0.05$ 或 $P<0.01$);与模型组比较,给药 4 w 后,小钻颗粒Ⅰ低、高剂量组大鼠体质量及增长均增加,其中高剂量组大鼠体质量显著增加($P<0.05$),低、高剂量组大鼠体质量增长显著增加($P<0.05$ 或 $P<0.01$);颗粒Ⅱ低、高剂量组大鼠体质量及增长均显著增加($P<0.05$ 或 $P<0.01$);颗粒Ⅲ低、高剂量组大鼠体质量及增长均增加,其中高剂量组大鼠体质量及增长显著增加($P<0.05$ 或 $P<0.01$).

表 1 三种小钻颗粒对慢性盆腔炎大鼠体质量的影响($\bar{x}\pm s$)

组别	剂量 (g·kg ⁻¹)	n	给药前/g	4 w/g	体质量增长/g
假手术组	—	8	262.4±9.3▲	341.2±24.5▲▲	78.8±21.2▲▲
模型组	—	8	247.7±12.1	261.3±13.8	13.6±10.2
左氧氟沙星片组	0.042	8	246.7±12.4	270.9±22.6	24.2±12.3
花红片组	0.87	8	247.3±12.6	280.1±10.5▲▲	32.7±7.8▲▲
颗粒Ⅰ低剂量组	9	8	248.2±14.1	274±17.4	25.8±11.8▲
颗粒Ⅰ高剂量组	18	8	247.7±13.3	279.7±18.8▲	32±9.5▲▲
颗粒Ⅱ低剂量组	9	8	247±11.6	279.6±11.4▲	32.6±8.8▲▲
颗粒Ⅱ高剂量组	18	8	248±14.4	281.2±16.3▲	33.2±6.7▲▲
颗粒Ⅲ低剂量组	9	8	247±13.5	274.3±22.6	27.3±23.9
颗粒Ⅲ高剂量组	18	8	246.9±12.8	277.3±15.5▲	30.4±9.1▲▲

注:与模型组比较,▲ $P<0.05$,▲▲ $P<0.01$.

2.2 子宫肿胀度和肿胀率

由表 2 可见,与假手术组比较,模型组大鼠左、右侧子宫质量,子宫肿胀度及肿胀率均显著增加($P<0.01$);与模型组比较,小钻颗粒Ⅰ低、高剂量组大鼠左、右侧子宫质量,子宫肿胀度及肿胀率均降低,其中高剂量组大鼠右侧子宫质量及肿胀率显著降低($P<0.05$ 或 $P<0.01$),低、高剂量组大鼠左侧子宫质量及子宫肿胀度显著降低($P<0.05$ 或 $P<0.01$);颗粒Ⅱ低、高剂量组大鼠低、高剂量组左、右侧子宫质量,子宫肿胀度及肿胀率均显著($P<0.05$ 或 $P<0.01$);颗粒Ⅲ低、高剂量组大鼠左、

右侧子宫质量,子宫肿胀度及肿胀率均降低,其中低、高剂量组大鼠左侧子宫质量,子宫肿胀度及肿胀率显著降低($P<0.05$ 或 $P<0.01$).

表 2 三种小钴颗粒对慢性盆腔炎大鼠
子宫肿胀度和肿胀率的影响($\bar{x}\pm s$)

组别	剂量 /(g·kg ⁻¹)	<i>n</i>	左侧子宫 质量/g	右侧子宫 质量/g	子宫肿胀 度/g	子宫肿胀 率/%
假手术组	—	8	0.248± 0.021▲▲	0.233± 0.014▲▲	0.015± 0.024▲▲	6.52± 10.72▲▲
模型组	—	8	0.396± 0.004	0.263± 0.019	0.133± 0.020	51.3± 11.67
左氧氟沙 星片组	0.042	8	0.320± 0.013▲▲	0.245± 0.016	0.075± 0.022▲▲	31.18± 10.47▲▲
花红片组	0.87	8	0.325± 0.020▲▲	0.245± 0.013▲	0.080± 0.024▲▲	33.15± 11.01▲▲
颗粒Ⅰ低 剂量组	9	8	0.345± 0.026▲▲	0.249± 0.017	0.096± 0.029▲	38.78± 12.67
颗粒Ⅰ高 剂量组	18	8	0.333± 0.019▲▲	0.245± 0.011▲	0.089± 0.012▲▲	36.11± 4.39▲▲
颗粒Ⅱ低 剂量组	9	8	0.322± 0.016▲▲	0.241± 0.020▲	0.082± 0.029▲▲	34.76± 13.74▲
颗粒Ⅱ高 剂量组	18	8	0.326± 0.017▲▲	0.242± 0.008▲	0.084± 0.018▲▲	34.96± 7.53▲▲
颗粒Ⅲ低 剂量组	9	8	0.339± 0.022▲▲	0.247± 0.015	0.092± 0.024▲▲	37.4± 11.04▲
颗粒Ⅲ高 剂量组	18	8	0.335± 0.012▲▲	0.247± 0.009	0.088± 0.017▲▲	36.04± 8.45▲

注:与模型组比较,▲ $P<0.05$,▲▲ $P<0.01$.

2.3 血常规

由表 3 可见,与假手术组比较,模型组大鼠血液白细胞总数、中性粒细胞百分比均显著增加($P<0.01$);与模型组比较,3 种小钴颗粒低、高剂量组大鼠血液白细胞总数、中性粒细胞百分比均显著降低($P<0.05$ 或 $P<0.01$).

表 3 三种小钴颗粒对慢性盆腔炎大鼠
血常规的影响($\bar{x}\pm s$)

组别	剂量 /(g·kg ⁻¹)	<i>n</i>	WBC/(10 ⁹ /L)	NEUT/%
假手术组	—	8	7.238±1.256▲▲	21.813±3.408▲▲
模型组	—	8	11.686±1.570	33.775±7.918
左氧氟沙 星片组	0.042	8	7.563±1.330▲▲	26.113±5.416▲
花红片组	0.87	8	7.275±1.295▲▲	25.475±4.301▲
颗粒Ⅰ低 剂量组	9	8	8.550±1.128▲▲	23.850±5.759▲
颗粒Ⅰ高 剂量组	18	8	8.425±1.010▲▲	25.938±3.328▲
颗粒Ⅱ低 剂量组	9	8	7.525±0.772▲▲	23.788±3.703▲▲
颗粒Ⅱ高 剂量组	18	8	7.775±0.729▲▲	22.275±1.807▲▲
颗粒Ⅲ低 剂量组	9	8	7.313±0.894▲▲	26.300±4.077▲
颗粒Ⅲ高 剂量组	18	8	7.200±0.689▲▲	23.775±2.626▲▲

注:与模型组比较,▲ $P<0.05$,▲▲ $P<0.01$.

2.4 血清 IL-1β、IL-6、SOD 和 MDA 水平

由表 4 可见,与假手术组比较,模型组大鼠血清 IL-1β、IL-6 和 MDA 水平显著升高($P<0.01$),SOD 水平显著降低($P<0.01$);与模型组比较,除颗粒Ⅰ低剂量组大鼠血清 MDA 水平差异不具显著性($P>$

0.05)外,3 种小钴颗粒各剂量组大鼠血清 IL-1β、IL-6 和 MDA 水平均显著降低($P<0.01$),SOD 水平显著升高($P<0.05$ 或 $P<0.01$).

表 4 三种小钴颗粒对慢性盆腔炎大鼠血清
IL-1β、IL-6、SOD 和 MDA 水平的影响($\bar{x}\pm s$)

组别	剂量 /(g·kg ⁻¹)	<i>n</i>	IL-1β /(pg/mL)	IL-6 /(pg/mL)	SOD /(U/mL)	MDA /(nmol/mL)
假手术组	—	8	35.95± 3.07▲▲	39.78± 7.98▲▲	106.93± 8.83▲▲	8.90± 0.49▲▲
模型组	—	8	95.38± 6.84	87.39± 11.47	42.75± 13.40	21.54± 3.29
左氧氟沙 星片组	0.042	8	62.71± 12.27▲▲	63.54± 10.75▲▲	75.43± 9.29▲▲	16.05± 2.85▲▲
花红片组	0.87	8	58.32± 6.92▲▲	66.69± 10.48▲	75.45± 16.70▲▲	13.87± 3.10▲▲
颗粒Ⅰ低 剂量组	9	8	82.28± 12.42	71.65± 12.13	58.33± 11.75	18.58± 2.14
颗粒Ⅰ高 剂量组	18	8	69.21± 10.01▲▲	65.12± 12.77▲▲	64.92± 13.20▲▲	17.14± 3.02▲
颗粒Ⅱ低 剂量组	9	8	63.22± 10.15▲▲	69.18± 16.39	67.82± 12.38▲▲	16.54± 2.13▲▲
颗粒Ⅱ高 剂量组	18	8	58.00± 13.86▲▲	63.63± 11.21	87.62± 9.32▲▲	15.39± 1.99▲▲
颗粒Ⅲ低 剂量组	9	8	69.91± 11.29▲▲	73.72± 11.33	73.80± 7.61▲▲	17.36± 2.85▲
颗粒Ⅲ高 剂量组	18	8	62.28± 15.08▲▲	69.41± 17.38▲	83.26± 12.25▲▲	16.20± 2.32▲▲

注:与模型组比较,▲ $P<0.05$,▲▲ $P<0.01$.

祖国医学认为,CPID 属于“癥瘕”、“带下”、“积聚”、“腹痛”等范畴,与宋代陈自明《妇人良方》记载的“积聚”、“癥瘕”病症一致,主要由于经期、孕期等体虚不能捍邪,邪从外入,胞宫经脉受损,血脉不通,不通则痛,CPID 的病机为血瘀^[10],治疗当活血化瘀、行气止痛.现代医学认为,CPID 是由于经期不洁或流产等多种原因,导致子宫致炎菌感染,久不能愈,炎症部位大量细胞坏死,胶原蛋白分泌形成结缔组织增生,属于病理Ⅱ愈合的范畴.由于结缔组织不是正常的细胞,不能清除细菌,只能将其包裹,限制其致炎作用,即形成病灶,但当人体抵抗力下降时,细菌致炎作用突破病灶,炎症反应刺激腹部神经,就会出现腹部钝痛.治疗的关键,一是抗菌,二是促进炎症部位愈合,最好能根治病灶.西药抗菌作用强,但对结缔组织包裹的病灶无作用,故很难根治.中药,特别是活血化瘀药,可抑制成纤维细胞增殖,减少胶原合成,从而减少结缔组织形成,清除病灶,抗炎促愈合^[11].

复方小钴方,以小钴为君药,祛风活血、行气止痛、散瘀消肿,有报道其有抗类风湿性关节炎^[12]、抗炎镇痛^[13]、抗肿瘤^[14]等作用;以千斤拔、救必应和鸡血藤为臣药,千斤拔祛风除湿、舒筋壮骨、活络散瘀、解毒,有报道其有抗炎^[15]、调节机体免疫^[16]等作用,救必应泻火解毒、清热利湿、行气止痛、凉血止血,有报道其有抗菌^[17]、镇痛抗炎^[18]等作用,鸡血藤行血补血,调经,舒筋活络,有报道其有活血、补血、抗氧化等^[19]作用;佐以飞龙掌血和一匹绸,飞龙掌血散瘀止血,祛风除湿,消肿解毒,有报道其抗炎镇痛、活血、抗菌、和抗肿瘤等^[20]作用,一匹绸罂粟利水,散瘀止血,

拔毒生肌,有报道其抗炎镇痛等^[21]作用。针对 CPID 的病理特点,复方小钻方诸药合功可活血化瘀、行气止痛,同时又可清热解毒以抗炎消肿,补血增强免疫力以达祛邪而不伤正的目的。

有研究表明,CPID 主要病原菌为沙眼衣原体、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌等^[22],故本研究采用机械损伤子宫内膜,同时注射大肠杆菌加金黄色葡萄球菌,使子宫内膜感染病原菌,10 d 的炎症反应,大量子宫内膜细胞坏死甚至子宫穿孔,胶原蛋白分泌增加,形成了结缔组织,模型组腹部可见广泛粘连,大鼠体重减轻,子宫肿胀度及肿胀率显著增加,血液白细胞总数、中性粒细胞百分比显著增加,血清致炎细胞因子 IL-1 β 和 IL-6 水平显著升高,血清氧化自由基 MDA 水平显著升高,抗氧化指标 SOD 水平显著降低,说明机械损伤加注射大肠杆菌加金黄色葡萄球菌复制的大鼠慢性 CPID 模型成功。

本研究结果表明,复方小钻方 3 种颗粒剂均能使 CPID 模型大鼠体重增加,降低子宫肿胀度及肿胀率,降低血液白细胞总数和中性粒细胞百分比,降低血清致炎细胞因子 IL-1 β 和 IL-6 水平,降低血清氧化自由基 MDA 水平,升高血清抗氧化指标 SOD 水平。说明复方小钻方 3 种颗粒剂对大鼠慢性 CPID 具有良好的治疗作用,其机制可能与抑制促炎因子表达,增强机体抗氧化能力有关。

3 结论

本研究按提取方式对复方小钻方 3 种颗粒进行拮抗大鼠慢性 CPID,其等效剂量 9 g 原药材/kg 均有效,说明复方小钻方对大鼠慢性 CPID 具有良好的治疗作用,在本实验中,小剂量(临床剂量)组颗粒 I 对 CPID 大鼠血清 MDA 水平、子宫肿胀率影响作用不显著($P>0.05$),颗粒 III 低剂量组体质量增长作用不显著($P>0.05$)此外,颗粒 I 临床服用量为 13.14 g,颗粒 II 临床服用量为 9.29 g,颗粒 III 临床服用量为 15.51 g,颗粒 II 服用剂量少,此外,颗粒 II 提取工艺较颗粒 III 简单,结合制剂工艺、药效学研究数据和病人的顺应性考虑,故认为颗粒 II 更适合大工业化生产。

综上所述,复方小钻方制成颗粒剂,适合用于临床治疗慢性盆腔炎,但制剂工艺及药效机制尚有待进一步研究。

参考文献

[1] Duarte R, Fuhrich D, Ross J D C. A review of antibiotic therapy for pelvic inflammatory disease[J]. Int. J. Antimicrob Agents, 2015, 46(3): 272-277.

[2] Rasmussen C B, Faber M T, Jensen A, et al. Pelvic inflammatory disease and risk of invasive ovarian cancer and ovarian borderline tumors[J]. Cancer Causes Control, 2013, 24(7): 1 459-1 464.

[3] 汤成泳, 孔令希, 罗成, 等. 丹参酮对左氧氟沙星在盆腔炎模型大鼠子宫组织中分布的影响[J]. 重庆医科大学学报, 2017, 42(5): 494-498.

[4] 方刚, 杨美春, 李莉, 等. 复方小钻方治疗慢性盆腔炎[J]. 中国民族医药杂志, 2015, 21(12): 6, 36.

[5] 李亚梅, 张凯强, 彭壮, 等. 大叶千斤拔对慢性盆腔炎大鼠的抗炎作用及机制研究[J]. 中国药学杂志, 2019, 54(11): 874-880.

[6] 柴昕, 王建六. 盆腔炎动物模型建立及应用进展[J]. 国际妇产科学杂志, 2011, 38(6): 487-489.

[7] 梁草, 王志萍, 黎芳, 等. 白金颗粒对盆腔炎性疾病后遗症模型大鼠的药效学[J]. 中成药, 2017, 39(7): 1 329-1 335.

[8] 肖萍, 林彩霞, 盘冰洁, 等. 岩黄连栓治疗慢性盆腔炎大鼠的药效学研究[J]. 中南药学, 2019, 17(12): 2 052-2 058.

[9] 王清, 李红月, 刘红美, 等. 妇科千金片对大鼠大肠杆菌所致慢性盆腔炎的治疗作用研究[J]. 临床医药文献电子杂志, 2017, 4(6): 997, 1 001.

[10] 岳秀永, 秦建设, 方应权, 等. 表没食子儿茶素没食子酸酯对慢性盆腔炎大鼠子宫组织的影响[J]. 中成药, 2018, 40(5): 1 182-1 184.

[11] 吴宝玉, 殷子斐, 苏永华. 中药促进瘢痕修复研究进展[J]. 湖北民族学院学报(医学版), 2013, 30(2): 75-77.

[12] 覃朗, 程娅, 莫单丹, 等. 瑶药小钻乙酸乙酯提取物抗炎风湿关节炎作用及相关机制探讨[J]. 中国药学杂志, 2017, 52(8): 637-642.

[13] 莫单丹, 唐炳兰, 周小雷, 等. 小钻提取物抗炎镇痛活性研究[J]. 医药导报, 2014, 33(3): 291-294.

[14] 覃朗, 龚小妹, 程娅, 等. 瑶药小钻乙醇提取物对 4 种肿瘤细胞增殖的影响[J]. 广西医学, 2020, 42(13): 1 683-1 686.

[15] 薛舒月, 田涵文, 石小敏, 等. 千斤拔提取物对急性痛风性关节炎模型大鼠治疗效果及抗炎机制研究[J]. 海南医学院学报, 2021, 27(2): 94-100.

[16] 卓桑, 乔雪, 杨子明, 等. 千斤拔多糖对小鼠免疫功能的调节作用[J]. 广西植物, 2017, 37(9): 1 213-1 218.

[17] 庞云露, 王艳玲, 孙亚磊, 等. 救必应的抗菌作用研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2020(4): 114-117, 120.

[18] 扈芷怡, 唐梅, 张谦华, 等. 救必应化学成分和药理作用研究进展[J]. 长春师范大学学报, 2018, 37(4): 69-74.

[19] 汪盈盈, 柳继锋. 中药鸡血藤研究进展[J]. 产业与科技论坛, 2017, 16(22): 42-43.

[20] 张森, 冯锦明, 陈龙, 等. 炮制方法对飞龙掌血中白屈菜红碱含量变化的影响[J]. 国际药学研究杂志, 2019, 46(8): 640-644.

[21] 李丹妮, 吴佳雯, 蒋丽娟, 等. 壮药一匹绸中咖啡酸最优提取工艺研究[J]. 亚太传统医药, 2020, 16(12): 88-91.

[22] Trent M. Pelvic inflammatory disease[J]. Pediatr Rev., 2013, 34(4): 163-172.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0066-07

Ga₂O₃/Pt/GaPO₄“Z”型光催化体系 体系的构建及其性能

赵 杰, 王 婷, 梁芯芯, 屈 妙, 张泽星

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: Z 型光催化体系不仅能够提高光电分离效率,还能有效维持电荷载流子的氧化还原势.然而,该体系往往夹杂 II 型异质结,这对维持电荷载流子的氧化还原势不利.基于半导体的能带理论,构建了 GaPO₄/Pt/Ga₂O₃ 复合催化剂,并对其结构、电荷传输和催化还原 CO₂ 性能进行研究.结果表明,该催化剂体系中光生电荷传输遵从 Z 型体系的方式,且 II 型异质结型的电荷传输方式被有效抑制.与 Ga₂O₃、GaPO₄、GaPO₄/Ga₂O₃、Pt/Ga₂O₃ 相比,GaPO₄/Pt/Ga₂O₃ 光生电子-空穴的寿命明显延长,进而显著提高光催化还原 CO₂ 性能.其中,比纯 Ga₂O₃ 提高了 4.9 倍.该研究为新型 Z 型体系的构建提供了参考.

关键词: 氧化镓; Z 型体系; 二氧化碳还原

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

Construction of Ga₂O₃/Pt/GaPO₄“Z” scheme photocatalyst system and its performance

ZHAO Jie, WANG Ting, LIANG Xin-xin, QU Miao, ZHANG Ze-xing

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

Abstract: Z-type photocatalytic system can not only improve the photoelectric separation efficiency, but also effectively maintain the redox potential of charge carriers. However, the system is often mixed with type II heterojunction, which is bad for maintaining the redox potential of charge carriers. In this study, GaPO₄/Pt/Ga₂O₃ composite catalyst was constructed based on energy band theory, and its structure, charge transport and catalytic reduction performance of CO₂ were studied. The results show that the photogenerated charge transport in the catalyst system conforms to the Z type system, and the II type heterojunction scheme charge transport is effectively inhibited. Compared with Ga₂O₃, GaPO₄, GaPO₄/Ga₂O₃ and Pt/Ga₂O₃, The lifetime of GaPO₄/Pt/Ga₂O₃ photogenerated electron-hole is prolonged, and the performance of photocatalytic reduction of CO₂ was significantly improved. Among them, it is 4.9 times higher than pure Ga₂O₃. This study provides a reference for the construction of a new Z-scheme.

Key words: gallium oxide; Z system; reduction of carbon dioxide

* 收稿日期:2021-03-09

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2021JM-281); 陕西科技大学预研基金项目(2017QNBj-02)

作者简介:赵 杰(1979—),男,江苏泰州人,副教授,博士,研究方向:光热催化还原 CO₂ 以及 VOCs 降解

0 引言

“Z”型光催化体系是模仿植物光合作用而设计的,其电荷转移方式较为独特.在这一独特的转移机制下,光催化材料既能够提高光电分离效率,又能够保证光生电子和空穴的氧化还原电势不降低,从而有效地提高材料对光的利用率^[1].在一个典型的全固态 Z 型体系中,包含三个成分:两个半导体(SC I 和 SC II)和通常使用贵金属的电子媒介.在光照下,一个半导体导带中的光生电子迁移到电子介体,并与另一种半导体的光生空穴进一步复合^[2,3],而剩余的电子和空穴因在空间上处于分离状态将具有较长的寿命.由于电子介体的含量较低,光催化剂中的三个成分通常会相互接触.因此,有可能在两个半导体之间形成 II 型异质结.尽管 II 型异质结也可以延长电荷载流子的寿命,但会显著减少高势能的电荷载流子数量.因此,探索一种简单的策略来避免在全固态 Z 方案异质结光催化剂中形成 II 型异质结很有必要.

众所周知,当两个半导体接触时,电子会从费米能级高的半导体流向低费米能级的半导体,并在界面处形成内建电场.电场方向由高费米能级半导体端指向低费米能级端.内建电场能调控光生电荷载流子的流向,在电场方向上光生电子迁移受阻而光生空穴迁移受到促进.因此,理论上可以通过控制半导体间的电场方向来阻碍 II 型异质结的形成,如图 1 所示,即控制电场方向由高导带势半导体指向低导带势半导体.

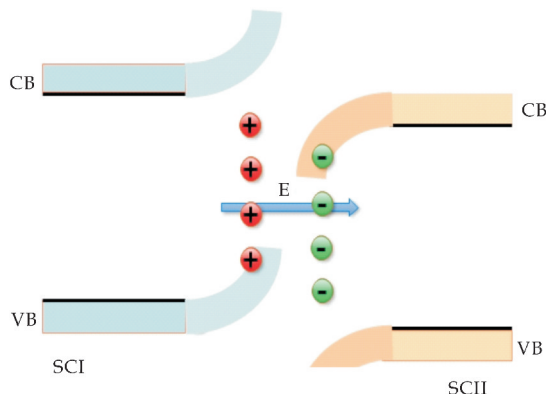


图 1 两个半导体触点的能带图

对于化合物半导体,导带主要由阳离子的价轨道构成,而价带主要由阴离子的价轨道组成.当两半导体阳离子相同,阴离子的电负性成为决定半导体能带结构和费米能级的关键因素.一般情况下,电负性越高会导致费米能级越低.

Ga₂O₃ 是一种新型宽带隙半导体,Ga₂O₃ 较

传统光催化材料 TiO₂ 拥有更强的氧化还原性能^[4-6].由于具有合适的能带结构,人们已经探索了一些氧化镓半导体(例如 α -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃, γ -Ga₂O₃)用于光催化还原 CO₂ 和光催化整体水分解. GaPO₄ 也是一种宽半导体.尽管很少有研究集中在其光催化性能上,但由于磷酸根的绝对电负性高于氧,它可作为 Ga₂O₃ 的对应半导体来构建全固态 Z 型异质结.

本研究构建了 Ga₂O₃/Pt/GaPO₄ 三元复合催化剂,探究其能带结构和光生载流子传输行为.结果表明该催化剂系统光生电荷载流子传输符合“Z”型体系传输方式,避免了 II 型异质结型的电荷传输方式.光催化还原 CO₂ 测试表明其催化活性明显高于 Ga₂O₃、GaPO₄、GaPO₄/Ga₂O₃、Pt/Ga₂O₃ 单组分和双组分催化剂,这归因于其高光生电子分离效率.该研究为新型 Z 型体系的构建提供了参考.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1)实验药品:硝酸镓(三水)、尿素、聚乙二醇、甲醇、氯铂酸购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

(2)实验仪器:物相表征使用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电镜(JEOL-JEM2100)、能量色散 X 射线谱仪(EDS)、比表面积分析仪(ASAP2460,麦克默瑞提克仪器有限公司)进行表征.在机理研究方面使用 X 射线光电子能谱分析(XPS)、原位红外光谱、紫外可见漫反射(UV-2600,日本 SHIMADZU 公司)、拉曼(Raman)、电子共振顺磁仪(EPR)、吸附装置对其进行分析,以更好地探究其反应机理.

1.2 催化剂的制备

(1)Ga₂O₃ 材料的制备:称取 1.0 g 的硝酸镓、1.6 g 尿素、0.2 g 聚乙二醇溶解于 70 mL 去离子水中,将混合液移入 100 mL 聚四氟乙烯衬套中,在 180 ℃ 水热 12 小时.冷却至室温,用去离子水洗涤数次离心烘干,得到白色粉末,在 N₂ 中 800 ℃ (2 ℃/min)煅烧 4 小时,得到 Ga₂O₃ 材料.

(2)GaPO₄ 材料的制备:称取 1.0 g 的硝酸镓、1.0 g 磷酸氢二铵、1.6 g 尿素、0.2 g 聚乙二醇溶解于 70 mL 的去离子水中,其余步骤同 Ga₂O₃ 材料的制备.

(3)Pt/Ga₂O₃ 的制备:取 1 g 上述所得白色粉

末置入 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 甲醇,1 mL 氯铂酸溶液(10 g/L),搅拌蒸干得到浅棕色固体粉末,置于 N_2 气氛中,800 $^{\circ}C$ (2 $^{\circ}C/min$)煅烧 4 小时,再将其置于 $Ar:H_2$ (95:5) 气氛中 400 $^{\circ}C$ (3 $^{\circ}C/min$)煅烧 3 小时,最终得到 Pt/Ga_2O_3 材料。

(4) $Ga_2O_3/Pt/GaPO_4$ 的制备:称取 1.0 g 的硝酸镓、0.03 g 磷酸氢二铵、1.6 g 尿素、0.2 g 聚乙二醇溶解于 70 mL 的去离子水中,其余步骤同上述 Ga_2O_3 材料的制备。取 1 g 白色粉末放入 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 甲醇、1 mL 氯铂酸溶液,搅拌蒸干得到浅棕色固体粉末。将所得固体粉末置于 N_2 气氛中,800 $^{\circ}C$ (2 $^{\circ}C/min$)煅烧 4 小时,再将其置于 $Ar:H_2$ (95:5)气氛中 400 $^{\circ}C$ (3 $^{\circ}C/min$)煅烧 3 小时,最终得到 $Ga_2O_3/Pt/GaPO_4$ 材料。保证金属 Pt 含量为 1% 的情况下,调控磷酸镓的含量分别为 2.1%、6.3%和 12.7%,并分别命名为 2 PCT、6 PCT、13 PCT。

1.3 光催化性能测试方法

以 300W Xe 灯作为光源,在泊菲莱光催化装置中评价光催化剂还原 CO_2 的活性。具体来说,在抽真空且保持密封状态的光催化装置中用微量注射器注入 20 μL 水和 20 mL 高纯 CO_2 ,接着用上述氙灯垂直照射催化剂,进行光催化反应。同时使用 15 $^{\circ}C$ 循环冷却水,冷却反应器,使催化剂保持恒定低温,反应持续 5 h。产物通过在线气相色谱在线监测。

2 结果与讨论

2.1 光催化性能评价

图 2 是不同催化剂的 CO 产率图。磷酸镓活性最低,氧化镓活性略高于磷酸镓,添加 Pt 明显增加了氧化镓活性,这应该是由 Pt 粒子与 Ga_2O_3 形成了莫特肖特基结,使 Ga_2O_3 的光生电子有效地转移至 Pt 粒子上,从而更加高效地完成光电分离^[6]。 $GaPO_4/Ga_2O_3$ 材料与 Ga_2O_3 相比活性略高。 $Ga_2O_3/Pt/GaPO_4$ 复合催化剂活性均高于单组分催化剂的活性,推测原因是形成了“Z”型体系,从而拥有更高的光电分离效率。不同磷酸镓含量的 $Ga_2O_3/Pt/GaPO_4$ 复合催化剂活性也有差异,总体随含量升高,活性先增加后降低。反应 5 h 后, $GaPO_4$ 、 Ga_2O_3 、 $GaPO_4/Ga_2O_3$ 、 Pt/Ga_2O_3 、2 PCT、6 PCT 和 13 PCT 的 CO 平均产率分别为 0.28 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ 、0.43 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ 、1.33 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ 、2.55 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ 和 0.96 $\mu mol \cdot$

$g^{-1} \cdot h^{-1}$ 。

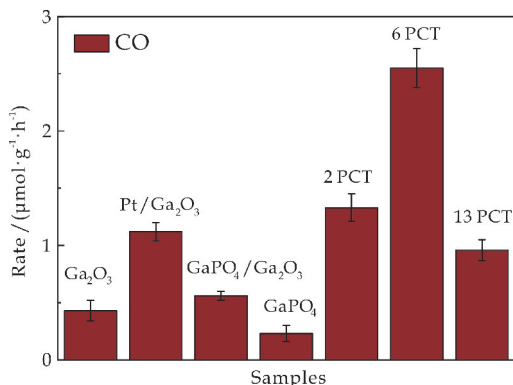


图 2 不同催化剂的 CO 产率图

为了进一步探究三元复合催化剂是否形成了“Z”型体系以及该体系是否伴有 II 型异质结,对 Ga_2O_3 、 $GaPO_4$ 、 $GaPO_4/Ga_2O_3$ 和 6 PCT 几个代表性催化剂进行结构和光学性质表征。

2.2 物相及形貌分析

图 3 显示了 Ga_2O_3 、 $GaPO_4$ 、 Pt/Ga_2O_3 、2 PCT、6 PCT 材料的 XRD 图谱。在衍射图谱中, $2\theta=18.91^{\circ}$ 、 30.46° 、 31.69° 、 35.18° 、 57.58° 、 60.92° 、 64.67° 处均有较强的衍射峰出现,与 β - Ga_2O_3 的(-201)、(400)、(002)、(111)、(-311)、(600)、(-313)、(403)晶面吻合,且无其他杂质峰出现,说明制备出了纯相的 Ga_2O_3 催化剂(PDF # 41-1103)^[7,8];与 Ga_2O_3 相比, $GaPO_4/Ga_2O_3$ 和 6 PCT 虽然均含有 Ga_2O_3 所有的特征峰,但 Ga_2O_3 的峰强度明显降低,即粒径减小。这是由于 $GaPO_4$ 与 Pt 对 Ga_2O_3 起到了分散作用^[9]。与此同时, $GaPO_4/Ga_2O_3$ 和 6 PCT 在 $2\theta=22^{\circ}$ 处出现一个较为明显的“杂峰”,结合 $GaPO_4$ 的 XRD 图谱,显然其归属于 $GaPO_4$ (001)面的衍射峰^[10];同样,因为 $GaPO_4$ 的含量较低,所以 6 PCT 中 $GaPO_4$ 的其它衍射峰没有出现。

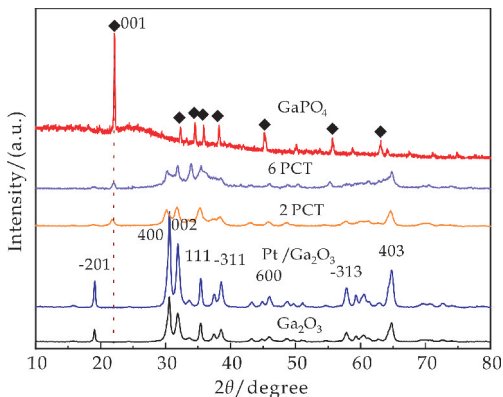
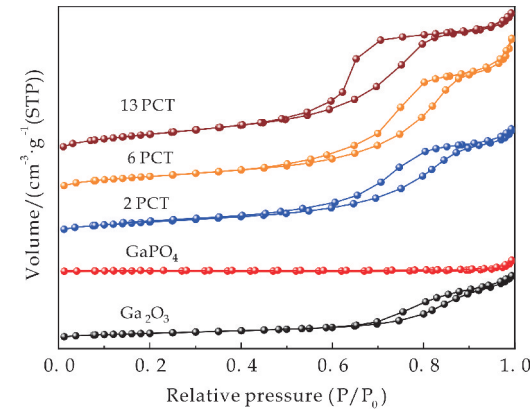
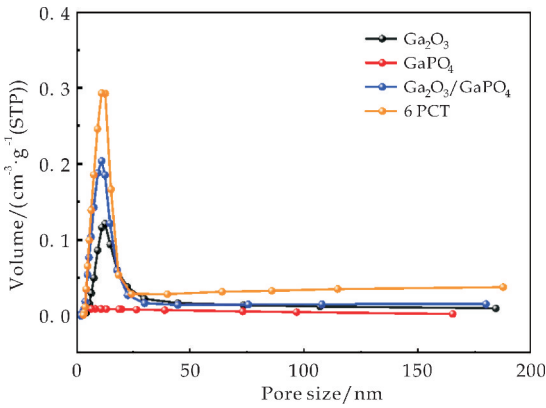


图 3 Ga_2O_3 、 $GaPO_4$ 及其复合材料的 XRD 图

图 4(a)为低温 N₂ 吸脱附曲线, Ga₂O₃、GaPO₄/Ga₂O₃、6 PCT 的吸脱附曲线均属于 IV 型等温线,并存在 H4 型回滞环^[11];从图 4(b)可看出,样品的孔径主要分布于 2~50 nm 之间,说明它们均为介孔结构. BET 测试得到 Ga₂O₃、GaPO₄、GaPO₄/Ga₂O₃、6 PCT 的比表面积分别为 18.73 m²/g、1.87 m²/g、41.46 m²/g、43.4 m²/g,比表面积逐渐增大;Ga₂O₃、GaPO₄/Ga₂O₃、6 PCT 三种材料的平均孔径未发生明显改变,但是孔容随着 GaPO₄ 引入而增多.由此可见, GaPO₄ 的引入会增加样品的内表面积,进而引起比表面积显著增加^[12,13].



(a) Ga₂O₃、GaPO₄ 及其复合材料的 N₂ 吸脱附曲线

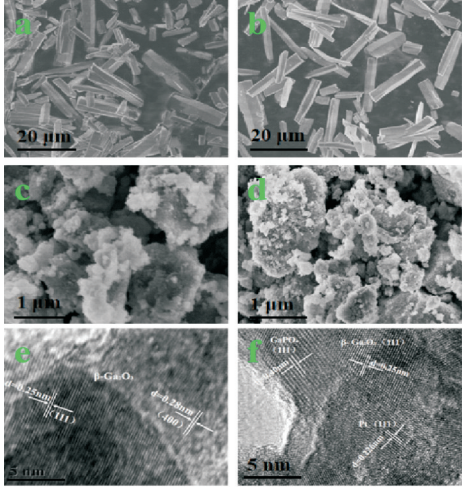


(b) Ga₂O₃、GaPO₄ 及其复合材料的孔径分布曲线

图 4 Ga₂O₃ 及其复合材料的吸脱附及孔径分布图

图 5 是 Ga₂O₃、Pt/Ga₂O₃、GaPO₄/Ga₂O₃、6 PCT 的 SEM 及 TEM 图像. 从图 5(a)、(b)可以清晰地观察到, Ga₂O₃、Pt/Ga₂O₃ 材料的微观结构呈棒状,长度均在 10~20 μm 范围内,宽度约为 4 μm;图 5(c)和(d)都呈现不规则形状,可以看出在引入一定量 GaPO₄ 之后样品原本棒状形貌被破坏,随之粒径均有不同程度上的减小,而引入 Pt 不会改变 Ga₂O₃ 纳米棒形貌.

图 5(e)、(f)分别为 Ga₂O₃ 与 6 PCT 材料的 HRTEM 图像. 从图 5(e)可以清晰地看到晶格条纹,通过测量计算得到的晶面间距为 0.25 nm,对应于 β-Ga₂O₃ 的 111 晶面,晶面间距为 0.28 nm 的晶格条纹对应于 β-Ga₂O₃ 的 400 晶面^[14,15];从图 5(f)不仅可以看到 Ga₂O₃ 的晶格条纹,还可以观察到 Pt 与 GaPO₄ 的晶格条纹,如晶面间距为 0.226 nm 的晶格条纹对应于 Pt 金属粒子的 111 面^[15],晶面间距为 0.40 nm 的晶格条纹对应于 GaPO₄ 的 111 面, Pt 粒子的周围可以观察到 Ga₂O₃ 与 GaPO₄ 的存在,证明成功制备出了 Ga₂O₃、GaPO₄ 和 Pt 复合材料.



(a) Ga₂O₃ 的 SEM 图 (b) Pt/Ga₂O₃ 的 SEM 图 (c) GaPO₄/Ga₂O₃ 的 SEM 图 (d) 6 PCT 的 SEM 图 (e) Ga₂O₃ 的 TEM 图 (f) 6 PCT 的 TEM 图

图 5 Ga₂O₃ 及其复合材料的 SEM 图及 TEM 图

2.3 能带结构分析

图 6 为所得 Ga₂O₃、GaPO₄、GaPO₄/Ga₂O₃ 和 6 PCT 样品的紫外-可见漫反射光谱图. Ga₂O₃ 和 GaPO₄ 在可见光范围几乎不响应,但是 2 PCT 和 6 PCT 在可见光范围均有响应,即 Pt 的引入后增加了样品对可见光的吸收能力^[16].

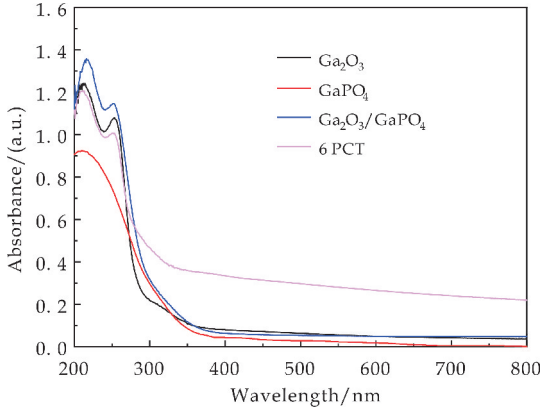


图 6 紫外可见漫反射图

根据 Ga_2O_3 与 GaPO_4 的吸收图谱,使用 Tauc-plot 公式转换吸收光谱图.

$$\alpha h\nu^{1/n} = A(h\nu - E_g) \tag{1}$$

式(1)中: α 为吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为光频率; n 为常数,直接带隙半导体 $n=1/2$,间接半导体 $n=2$. 利用式(1)计算带隙,其结果如图 7 所示,对吸收截止边画切线,与横坐标的交点,即为 Ga_2O_3 与 GaPO_4 的光学带隙,分别为 4.5 eV 与 4.3 eV.

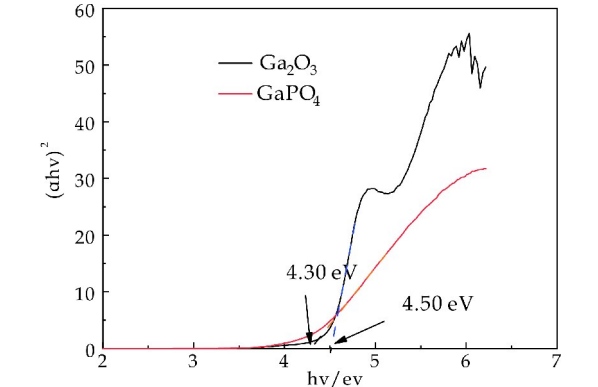


图 7 带隙转换图

为了清楚地判断其能带位置,进行了紫外光电子能谱(UPS)测试,判断其价带位置. 与 X 射线相比,紫外光的能量更弱,所以由紫外光所激发出的电子往往为价电子. 因此紫外光电子能谱能够更为准确的反应材料的价带信息. 根据 kang 等^[17]的方法,使用激发光光能(HeI21.22 eV)减去 UPS 图谱的宽度,即为样品价带位置(相对真空能级为 0).

图 8 为 Ga_2O_3 与 GaPO_4 的紫外光电子能谱图. 由图可知,两者截止边能量分别为 17.3 eV 与 16.9 eV,最大动能边能量分别为 4.05 eV 与 4.2 eV. 因此,经过计算得出 Ga_2O_3 与 GaPO_4 的价带位置分别为 3.12 V 与 3.67 V(V vs. NHE pH=7),推算出二者导带位置分别为 -1.38 V 与 -0.63 V,可以看出, Ga_2O_3 与 GaPO_4 的能带结构满足形成 II 型异质结的条件^[18]. 用 21.22 eV 减去截止边能量可得 Ga_2O_3 与 GaPO_4 功函数,分别为 3.92 eV 和 4.32 eV. 那么, Ga_2O_3 与 GaPO_4 的费米能级分别为 -3.92 eV 和 -4.32 eV(相对真空能级).

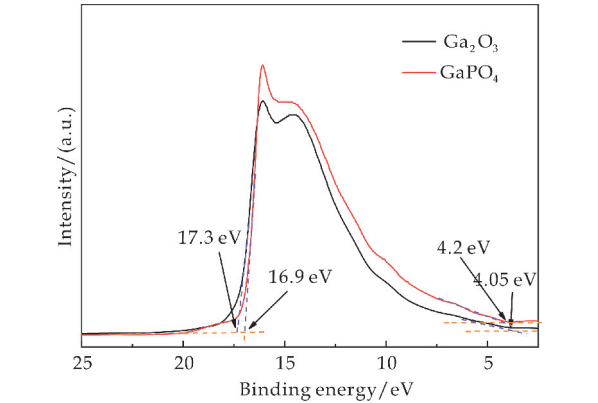
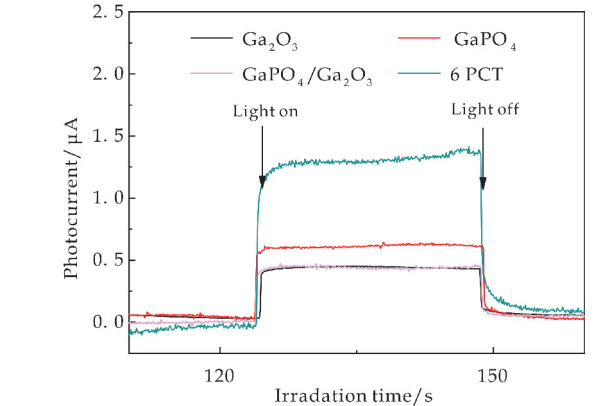


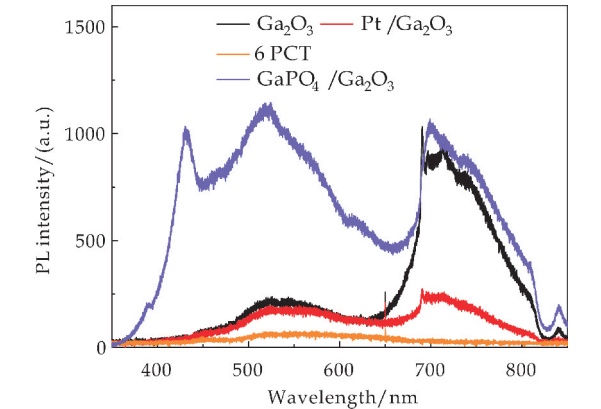
图 8 Ga_2O_3 和 GaPO_4 的紫外光电子能谱图

2.4 光电分离性能测试

通过测试材料的光电流(PC)与稳态荧光(PL)来研究材料的光电分离效率. 图 9(a)是 Ga_2O_3 、 GaPO_4 、 $\text{GaPO}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 和 6 PCT 的光电流图谱,四种样品均表现出了光响应,但是在开关灯这个过程中所表现出的瞬时光电流强度是不同的. 在功率为 300 W,工作电流为 15 A 的氙灯光照情况下,6 PCT 样品的光电流强度达到了 0.89 μA ,其光电流远远大于其它样品. GaPO_4 的光电流强度最小,而 Ga_2O_3 和 $\text{GaPO}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 相当,说明 $\text{GaPO}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 的光电分离效率与 Ga_2O_3 相当. 另外,荧光(PL)的产生来自于光生空穴和电子的复合,其也能反应光生电子与空穴的寿命^[19]. 一般情况,荧光峰强说明光生电子与空穴复合快,弱则说明复合慢.



(a) 各种 Ga_2O_3 基光催化剂光电流图



(b) 各种 Ga_2O_3 基光催化剂荧光图

图 9 Ga_2O_3 基光催化剂光电流图及荧光图

图 9(b)为 Ga_2O_3 、 GaPO_4 、 $\text{GaPO}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 和 6 PCT 的 PL 图谱. Ga_2O_3 在 700 nm 处出现强荧光峰,而 GaPO_4 在 415 nm 出现荧光峰. $\text{GaPO}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 复合材料在上述两处均出现荧光峰,属于 Ga_2O_3 的荧光峰与纯 Ga_2O_3 相比甚至略有升高. 而属于磷酸镓的荧光峰强度略有降低,这是由于磷酸镓的含量低造成的. 6 PCT 中 GaPO_4 和 Ga_2O_3

的荧光峰几乎消失. 结合光电流测试结果, 可以得出 GaPO₄/Ga₂O₃ 复合材料的光电分离效率与 Ga₂O₃ 相比没有增加, 表明了它们之间没能形成 II 型异质结. 原因可能就是 GaPO₄ 与 Ga₂O₃ 之间形成量从 Ga₂O₃ 指向 GaPO₄ 的内建电场所致. 由于 Ga₂O₃ 的费米能级高于 GaPO₄, 接触后, 电子会从 Ga₂O₃ 流向 GaPO₄, 在 Ga₂O₃ 一侧形成耗尽层, 磷酸镓一侧形成累积层, 结果是阻碍了 Ga₂O₃ 的光生电子向磷酸镓导带迁移, 从而抑制了 II 型异质结的形成. 6 PCT 光电分离效率显著增强表明了 Ga₂O₃/Pt/GaPO₄ 可能形成了 Z 型体系.

2.5 机理研究

由于光催化还原二氧化碳一般发生在材料表面, 因此研究催化剂对吸附质气体的吸附能力十分必要^[20]. 以 CO₂ 作为吸附质, 对 Ga₂O₃ 和 GaPO₄ 进行测试. 从图 10 中的曲线可以看出, Ga₂O₃ 对 CO₂ 的吸附量约为 29 μmol/g, 而 GaPO₄ 几乎不对 CO₂ 进行表面化学吸附.

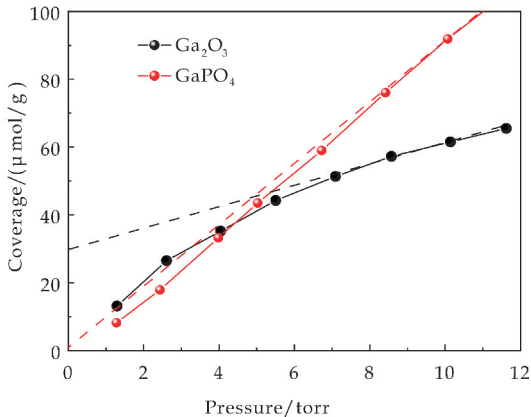


图 10 Ga₂O₃ 基光催化剂 CO₂ 吸附曲线图

为了准确地反映材料表面信息的变化, 本研究使用自制装置, 对 GaPO₄ 与 Ga₂O₃ 分别进行了原位红外测试. 测试前将材料放入真空中 200 °C 进行热处理, 待其冷却至室温再进行 H₂O 与 CO₂ 吸附与测试. 通常情况 CO₂ 的表面化学吸附会在光催化剂表面形成 m-CO₃⁼, b-CO₃⁼ 或者 HCO₃⁻, 然后仅一步形成 CO 或者是其他产物^[21,22]. 由图 11 可知, 在 Ga₂O₃ 吸附 30 min 后可发现在 1 621 cm⁻¹ 与 1 415 cm⁻¹ 出现两个明显的吸收峰, 这可以归属为 HCO₃⁻ 中 OCO 的对称与非对称^[23], HCO₃⁻ 的出现则可能是由于 CO₂ 与 Ga₂O₃ 表面的 OH 的反应形成^[24]. 对于 GaPO₄ 而言, 在吸附 30 min 后没有发现任何吸收峰, 这可能是由于 GaPO₄ 并不能对 CO₂ 进行化学吸附, 这一结果与 CO₂ 吸附实验一致.

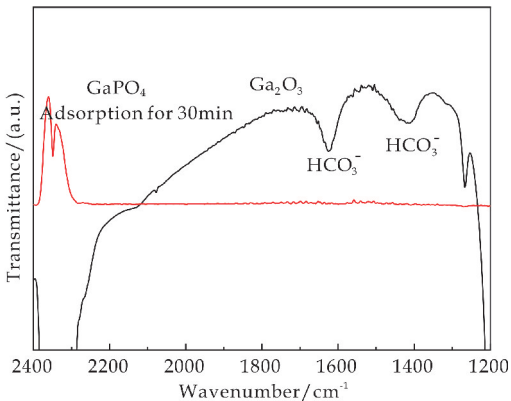


图 11 Ga₂O₃ 基光催化剂原位红外图

通常来讲, 比表面积增大、光吸收能力强、高效的光电分离效率有利于光催化剂的性能^[25]. 然而, 对于 GaPO₄/Ga₂O₃ 与 6 PCT 而言, 二者比表面积相似, 但是 6 PCT 光还原二氧化碳的活性是 GaPO₄/Ga₂O₃ 的 5 倍, 说明比表面积并非影响 6 PCT 光催化效果的主要因素. DRS 研究表明 Pt 粒子的引入提高了 Ga₂O₃ 的光吸收, 但是结合活性试验表明, Pt 粒子的引入并不是 6 PCT 样品出色的光催化效率的主要原因. UPS 研究表明, GaPO₄ 与 Ga₂O₃ 的能带位置满足 II 型异质结结构. 但是, PC 与 PL 实验共同证明 GaPO₄/Ga₂O₃ 不遵循 II 型异质结的电荷迁移方式, 也就是说 6 PCT 也不遵循 II 型异质结的电荷迁移方式.

与此同时, 许多科学家提出, 复合光催化剂可能遵循 Z-scheme 机制^[26]. 例如, 在 BiOBr/Ag/AgBr 光催化剂中^[27], 来自低导带的 BiOBr 半导体的光生电子在 Ag 纳米颗粒的帮助下与来自高价带的 AgBr 的光生空穴重新结合. 因此, Z-scheme 机制也可能在 6 PCT 中存在, 因为 GaPO₄ 与 Ga₂O₃ 的能带位置刚好满足 Z 型体系产生所需要的结构.

由图 12 可知, Pt 粒子可能充当了载流子传输媒介的身份, 形成 GaPO₄/Pt/Ga₂O₃ (6 PCT) Z 型体系. 由于 GaPO₄ 的导带底部要比 Pt 粒子的费米能级更负, 所以磷酸镓的光生电子会从磷酸镓的导带迁移至 Pt 粒子上; 同时, Ga₂O₃ 价带上的空穴也会迁移至 Pt 粒子, 并与电子结合^[28]. 这样的迁移方式提高了催化剂的光电分离效率, 使电子与空穴分别停留在 Ga₂O₃ 的导带与 GaPO₄ 的价带上; 从而具备着更强氧化还原能力的电子与空穴参与光催化反应.

反之, 若 Ga₂O₃ 导带上的光生电子与 GaPO₄ 价带上的空穴迁移至 Pt 粒子上并结合; 则电子与

空穴分别停留在 GaPO_4 的导带与 Ga_2O_3 的价带上, CO_2 还原反应将发生在 GaPO_4 的表面, 但是 CO_2 吸附实验以及 FTIR 表明 CO_2 不能在 GaPO_4 表面发生化学吸附, 而多相催化反应过程是气体反应物在固体催化剂表面上进行的, 即反应物分子首先吸附到催化剂表面上, 再能发生反应. 另一方面, 内建电场方向由 Ga_2O_3 指向 GaPO_4 , 这会一定程度上阻碍 Ga_2O_3 导带上的光生电子与 GaPO_4 价带上的空穴的复合.

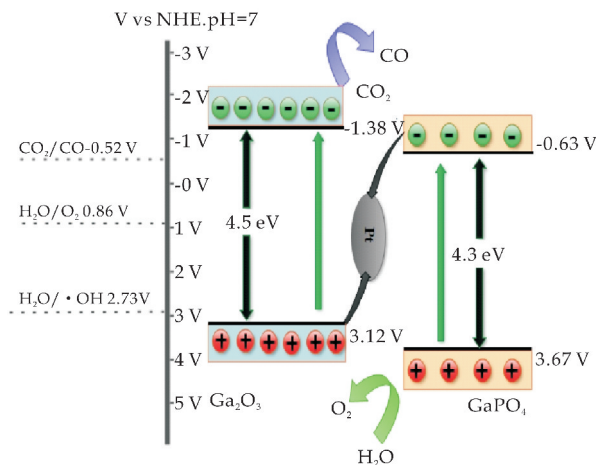


图 12 $\text{GaPO}_4/\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 电子迁移示意图

基于上述实验分析, 由本研究可知在 $\text{GaPO}_4/\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (6 PCT) Z 型体系中, 主要发生磷酸镓的光生电子这种假设并不成立. 即还原反应发生在 Ga_2O_3 的导带上.

3 结论

(1) 通过水热法成功制备了 $\text{GaPO}_4/\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 复合材料, 研究表明, GaPO_4 的引入破坏了 Ga_2O_3 的棒状形貌, 使原本棒状形貌成为无规则颗粒状, 粒径减小, 同时提高了其比表面积. Pt 的引入对其形貌影响不明显.

(2) $\text{GaPO}_4/\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 复合材料光催化过程中电荷传输路径遵从 Z 型体系的电荷传输方式. 由于 GaPO_4 与 Ga_2O_3 形成内建电场, 有效抑制了 $\text{GaPO}_4/\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 材料中 II 型异质结型的电荷传输方式.

(3) CO_2 还原主要发生在 Ga_2O_3 的导带上, H_2O 的氧化反应发生在 GaPO_4 的价带上. 与 Ga_2O_3 相比, 由于 $\text{GaPO}_4/\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光电分离效率大大提高, 进而使其光催化活性提高了 4.9 倍.

参考文献

- [1] Jingxiang Low, Chuanjia Jiang, Bei Cheng, et al. A review of direct Z scheme photocatalysts[J]. Small Methods, 2017, 1(5): 38-43.
- [2] Samal Alaka, Das Dipti P, Madras Giridhar. Repercussion of solid state vs. liquid state synthesized p-n heterojunction RGO-copper phosphate on proton reduction potential in water. [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1 944-1 957.
- [3] Chunhui Shen, Xiaojun Wen, Zhenghao Fei, et al. Novel Z-scheme $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{CeO}_2$ heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 57(9): 297-306.
- [4] Weirong Zhao, Yong Yang, Rui Hao, et al. Synthesis of mesoporous beta- Ga_2O_3 nanorods using PEG as template: Preparation, characterization and photocatalytic properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1 548-1 554.
- [5] Yan Shicheng, Wan Lijuan, Li Zhaosheng, et al. Synthesis of a mesoporous single crystal Ga_2O_3 nanoplate with improved photoluminescence and high sensitivity in detecting CO[J]. Chemical Communication, 2010, 46(34): 6 388-6 390.
- [6] Chongyue Jin, Zhilin Li, Yu Zhang, et al. The construction of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Sn}^{2+}$ doped Bi_2WO_6 2D/2D Z-scheme heterojunction for improved visible-light excited photocatalytic efficiency[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224: 33-43.
- [7] Lii Kwang Hwa. A new gallium phosphate containing four-, five, and six-coordinated gallium atoms[J]. Inorganic Chemistry, 1996, 35(25): 7 440-7 442.
- [8] Lett J Anita, Sagadevan Suresh, Alshahateet Solhe F, et al. Synthesis and characterization of gallium oxide nanoparticles[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2009, 2(2): 73-77.
- [9] Xiaofang Li, Xiuzheng Zhen, Sugang Meng, et al. Structuring beta- Ga_2O_3 photonic crystal photocatalyst for efficient degradation of organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9 911-9 917.
- [10] Wang Xiang, Xu Qian, Li Mingrun, et al. Photocatalytic overall water splitting promoted by an alpha-beta phase junction on Ga_2O_3 [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2012, 51(52): 13 089-13 092.
- [11] 邵田, 张彭义, 李振民, 等. 纳米针状氧化镓光催化降解纯水和废水中全氟辛酸[J]. 催化学报, 2013, 34(8): 1 551-1 559.
- [12] Ahmad Munir, Quan Xie, Chen Shuo, et al. Operating redox couple transport mechanism for enhancing photocatalytic H_2 generation of Pt and CrO_x -decorated ZnCdS nanocrystals[J]. Applied Catalysis: B-Environmental, 2021, 283: 1 901-1 932.
- [13] 弭伟. Beta-氧化镓异质外延薄膜的制备及特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.



* 文章编号:2096-398X(2021)04-0073-08

细乳液制备梳状有机硅氧烷改性含 氟丙烯酸酯共聚物

辛 华, 罗 浩, 余文琪, 张 岩, 刘建芳, 张 辉

(陕西科技大学 化学与化工学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 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:通过细乳液聚合法,以甲基丙烯酸六氟丁酯(FA)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)和羟基硅油(HPMS)为反应单体,成功制得了性能优异的梳状有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯共聚物(FSiPA).采用 FT-IR、CA、TEM、AFM、SEM、XPS 和 TGA 研究氟硅单体含量对聚合物结构与性能的影响.结果表明:氟硅改性含氟丙烯酸酯呈现核壳结构,平均粒径为 100 nm 左右;由于氟硅元素的趋表行为,FA 质量分数为 25%,HPMS 质量分数为 15%的 F25Si15PA 乳胶膜表面自由能低至 12.20 mJ/m²,引入 FA 后乳胶膜表面粗糙,断面出现自分层,加入 HPMS 后分相更明显;且 F25Si15PA 乳胶膜的热稳定性也有所提高,力学性能得到改善.

关键词:细乳液聚合;有机氟硅改性;丙烯酸酯乳液;表面性能;热稳定性

中图分类号:TB34

文献标志码: A

Synthesis of comb-shape organic siloxane modified fluorinated acrylate copolymers by miniemulsion polymerization

XIN Hua, LUO Hao, YU Wen-qi, ZHANG Yan, LIU Jian-fang, ZHANG Hui

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

Abstract: Comb-shape organic siloxane modified fluorinated acrylate copolymers (FSiPA) with excellent performance were successfully prepared by applying the miniemulsion polymerization method and using 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate (FA), γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (KH-570) and hydroxy silicone oil (HPMS) as functional monomers. FT-IR, CA, TEM, AFM, SEM, XPS and TGA were used to study the effects of fluorinated monomer and silicon containing monomer content on the structure and properties of the polymers. The results show that the silicon modified fluorinated acrylate emulsion presented a core-shell structure with an average particle size of about 100 nm. Due to the behavior of surface tendency of fluorinated and silicon containing group, the surface free energy of

* 收稿日期:2021-02-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51603117);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JM5120)

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

F25Si15PA latex film with 25% FA and 15% HPMS was as low as 12.20 mJ/m². The surface of the latex film was rough and the cross section appeared self stratification when FA was introduced to the structure of acrylate polymers, which were more obvious by adding the HPMS at the same time. Moreover, the thermal stability and mechanical properties of F10Si25PA latex film were improved.

Key words: emulsion polymerization; organic fluorosilicon modification; acrylate emulsion; surface property; thermal stability

0 引言

丙烯酸酯聚合物是一种典型的热塑性材料,因其优异的成膜性受到了广泛的关注,但较差的耐水、耐污性也限制了材料的应用范围.有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯聚合物延续了丙烯酸酯优异的成膜性、涂膜通透性及含氟聚合物疏水疏油的优良特性,同时还具有无机材料的高硬度、刚性、热稳定性、不燃性、耐摩擦性、耐溶剂性、耐候性和很强的紫外线屏蔽作用等优点^[1-7].隋智慧等^[8]采用半连续种子乳液法制备含硅氟聚丙烯酸酯乳液,较单独含氟乳液水接触角由 119.59°增加到 128.33°,表现出较好的疏水性.赵苑等^[9]合成了一种高硅含量的有机硅改性氟代甲基丙烯酸酯聚合物乳液,引入有机硅氟后,24 h 吸水率由 5.3%下降至 2.3%,初始分解温度提高了 77℃~92℃,表现出良好的疏水性和热稳定性.相关研究表明,通过物理共混法,使用有机聚硅氧烷与聚丙烯酸酯乳液制备的有机硅改性聚丙烯酸酯水性涂料性能不佳,主要是由于两种树脂间存在宏观相分离^[10-12].相较于传统的物理共混法,在丙烯酸酯单体乳液聚合过程中直接将有机硅氧烷接枝到聚丙烯酸酯主链上,形成聚(丙烯酸酯-g-有机硅氧烷)的方法能更好地制备性能突出的有机硅改性聚丙烯酸酯乳液^[13].但有机硅氧烷在乳液聚合过程中易发生水解缩合反应,影响乳胶膜的性能^[14-16].为此通常采用半连续乳液聚合法制备硅氧烷改性乳液^[17],以减少硅氧烷与水的接触^[18].El Aasser 等^[19]报道了用细乳液法合成了硅氧烷改性乳液,其单体液滴成核机理可以避免硅氧烷在水相中的迁移及水接触.

本研究采用细乳液法,通过 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)对含氟丙烯酸酯共聚物进行改性,成功制得了稳定的 KH-570 改性含氟丙烯酸酯复合乳液.对比传统乳液聚合法,氟单体在水相中的溶解度小,向胶束迁移困难,制得的乳液稳定性差.细乳液聚合法利用液滴成核原理,

单体无需由液滴向胶束迁移,解决了单体难溶的问题,另一方面,液滴成核也可以避免硅氧烷与水相的接触,降低硅氧烷的水解程度,制得更加稳定的乳液.其次,使用羟基硅油对其共聚物上带有的硅氧烷接枝点进行接枝改性,制得梳状结构的有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯共聚物(FSiPA).低表面能的 C—F 键、Si—O 键以及材料的梳状结构将提高材料的表面性能,高键能的 Si—O 键会赋予复合材料更优异的机械性能.含氟聚合物和有机硅产生协同效应,氟硅元素均能自发向乳胶膜表面迁移、富集,有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯共聚物的表面性能提升明显,表面自由能低至 12.20 mJ/m²,耐水耐油性以及热稳定性提升明显,预期在功能涂层方面有广阔的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA)、过硫酸铵(APS),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;甲基丙烯酸六氟(FA),分析纯,哈尔滨雪佳氟有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570),工业纯,道康宁;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市百世化工有限公司;正十六烷(HD),分析纯,成都贝斯特试剂有限公司;M-12S,工业纯,上海忠诚精细化工有限公司;羟基硅油(HPMS),工业纯,杭州树脂厂.

1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国 Bruker 公司;H-600 型透射式电子显微镜(TEM),日本日立公司;ZS90 型纳米粒度分析仪,英国 Malvern 公司;SPI3800-SPA-400 型原子力探针扫描电镜(AFM),日本精工公司;OCA-20 型视频光学测定仪(CA),德国 Data Physics 公司;Q500 型热重分析仪(TGA),美国 TA 公司.AXIS SUPRA 型 X 射线光电电子能谱仪(XPS),英国 Kra-

tos 公司;S-4800 扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;GT-U55 型多功能材料实验机,台湾高铁科技股份有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 FSiPA 乳液的制备

将 0.4 g 乳化剂(SDS)和 0.9 g M-12S 溶解于适量水中制成预乳化液,将 10.21 g MMA、0.2 g MAA、9.8 g BA、6.87 g FA、0.41 g KH570 与憎水剂 0.4 g HD 混合均匀后加入上述预乳化液中高

速搅拌 15 min,并超声分散,制得复合乳液.将所得复合乳液置于装有回流冷凝管、滴液漏斗及机械搅拌装置的 250 mL 三口烧瓶中,并将 4.12 g 羟基硅油连续滴加入体系中,于 80 ℃ 水浴下滴加 APS 水溶液(APS 占单体质量分数的 1.4%),控制滴加速度约 2 h 滴完,然后再恒温反应 4 h,制得 FA 质量分数为 25%,HPMS 质量分数为 15%的有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液,记为 F25Si15PA,合成原理如图 1 所示.

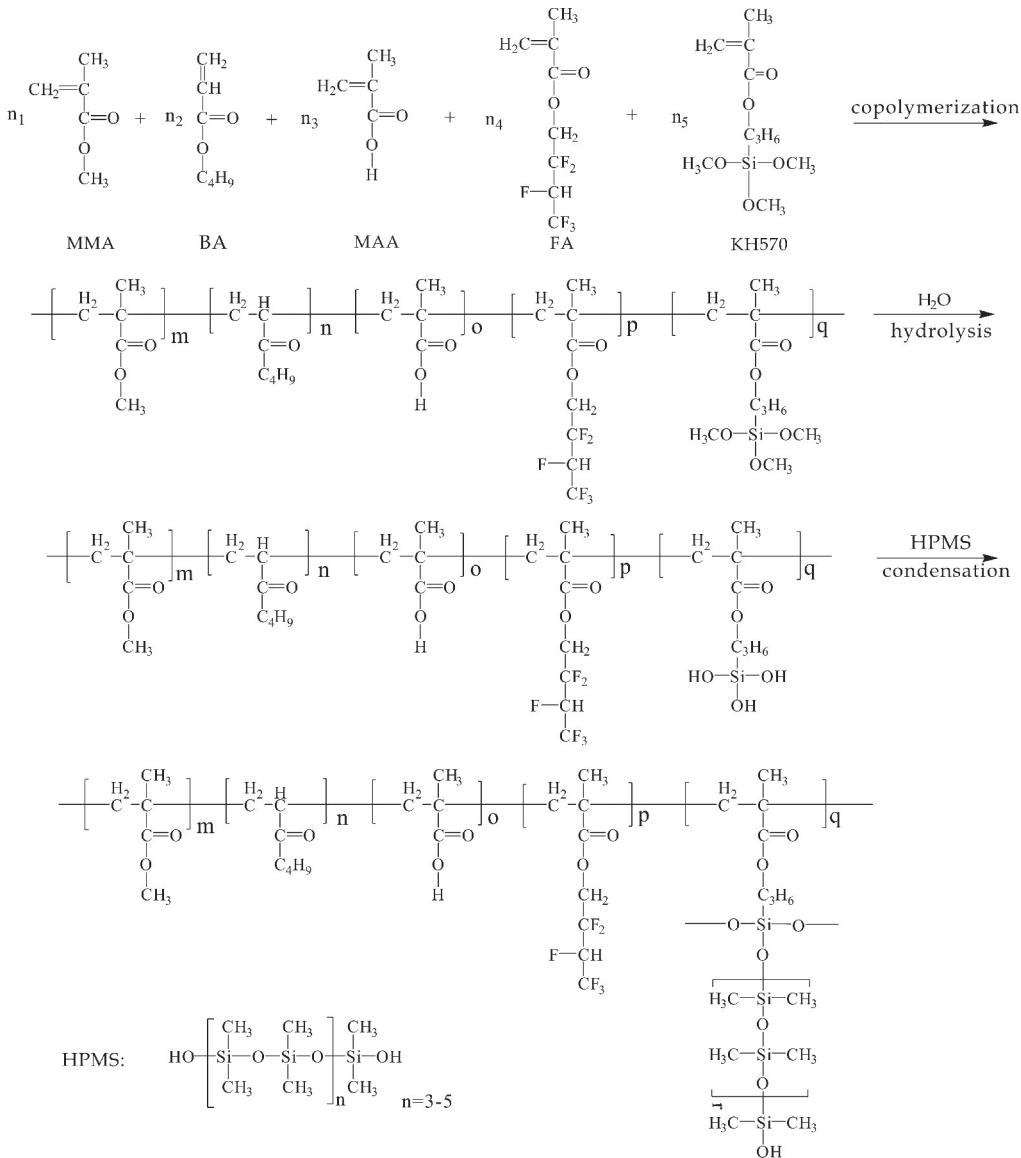


图 1 有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯共聚物复合乳液制备示意图

1.2.2 乳胶膜的制备

将普通丙烯酸酯共聚物标记为 PA;含氟丙烯酸酯共聚物标记为 F25PA,其中 FA 质量分数为 25%.取适量的 PA、F25PA、F25Si15PA 乳液分别缓慢倒入聚四氟乙烯板中流延成膜,厚度约为 1 mm,自然干燥 72 h 后放入到真空烘箱中在

50 ℃ 下干燥 48 h,得到厚度约 0.5 mm 的乳胶膜,分离取出并保存在干燥器中待测.

1.3 结构表征与性能测试

FTIR:将乳胶膜溶于丙酮中,采用溴化钾涂膜法制样,待溶剂挥发后于室温下测定,波数范围:4 000~400 cm^{-1} . TGA:主要测定乳胶膜热稳定性,升温范围

为 30 ℃~600 ℃,升温速率 10 ℃/min. TEM:在火棉溶液处理过的铜网上滴加待测乳液,经磷钨酸染色. CA:对乳胶膜表面进行 H₂O 接触角测试并利用 Owens-Wendt 方法^[20] 计算聚合物膜的表面自由能. XPS:对乳胶膜表面化学组成进行分析. AFM:主要观察乳胶膜表面形貌. SEM:使用液氮对乳胶膜进行脆断,并喷金处理,并在 20 kV 的加速电压下,对乳胶膜的断面形貌进行分析. 拉伸性能:乳胶膜制成 50 mm×4 mm 哑铃状,拉伸速率 20 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 乳胶膜 FTIR 分析

图 2 为丙烯酸酯共聚物 PA、含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA、有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA 的红外光谱图. 图 3 为曲线的局部放大图.

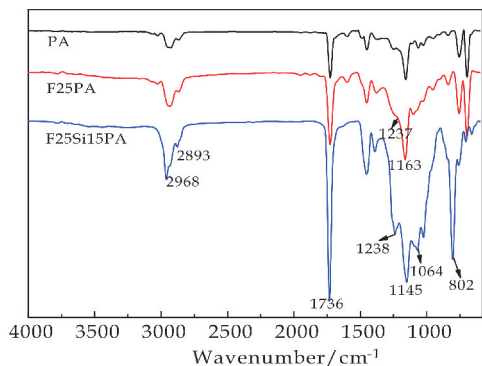


图 2 PA、F25PA、F25Si15PA 的红外光谱图

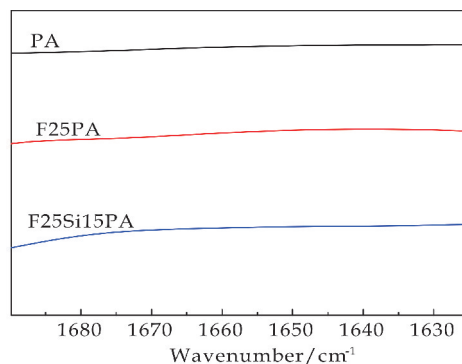


图 3 PA、F25PA、F25Si15PA 在 1 630~1 695 cm⁻¹ 红外光谱放大图

由图 3 可知,PA、F25PA、F25Si15PA 在 1 630~1 695 cm⁻¹ 之间均未出现伸缩振动峰,说明聚合物中不存在 C=C 键,单体均参与了反应. 由于 F25PA 及 F25Si15PA 聚合物中除含有单体 BA, MMA 外,氟硅单体中也分别含有甲基、亚甲基和羰基,因此图 2 中 F25PA 与 F25Si15PA 在 3 000~2 800 cm⁻¹ 和 1 730 cm⁻¹ 附近分别出现 C—H(CH₂) 和 C=O 基团

的伸缩振动吸收峰并明显强于谱线 PA、F25PA、F25Si15PA 中 1 237 cm⁻¹、1 238 cm⁻¹ 和 1 163 cm⁻¹、1 145 cm⁻¹ 处为—CF₃ 和—CF₂ 的振动峰,F25Si15PA 中 1 064 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的特征峰,801 cm⁻¹ 处为 Si—C 键的伸缩振动峰. 以上分析表明有机氟或有机硅单体参与了聚合,氟硅链段成功引入聚合物大分子上.

2.2 乳胶膜热重分析

图 4 分别为丙烯酸酯共聚物 PA、含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA、有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA 乳胶膜的 TGA 曲线. 由图 4 可知,几种乳胶膜的 TGA 曲线大体一致,但在分解温度为 200 ℃~400 ℃之间存在明显差异. 在 0 ℃~200 ℃之间,样品的失重都较小且相差不大,这是样品体系中少量水分和溶剂的蒸发,以及其它有机小分子的分解而引起的;在 430 ℃时大分子的有机基团基本分解完全. 对比三条曲线可见,250 ℃以后,F25PA 比 PA 热稳定性高,这是由于含氟丙烯酸酯聚合物 C—F 键具有较高的键能,其可以屏蔽和保护分子链中非氟化链段,使分子链段热分解速率降低,进而使乳胶膜热稳定性提高;加入羟基硅油改性后,F25Si15PA 聚合物分解更缓慢,初始分解温度比 F25PA 更高,这是由于有机硅改性后,聚合物中存在耐高温性能好的 Si—O—Si 键、C—Si 键,同时体系中因硅烷偶联剂和羟基硅油的交联使得涂膜更加致密,耐热性进一步提高.

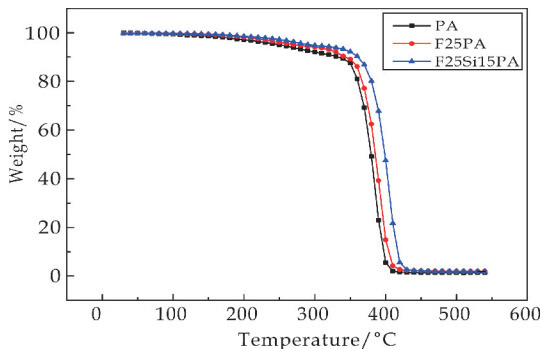
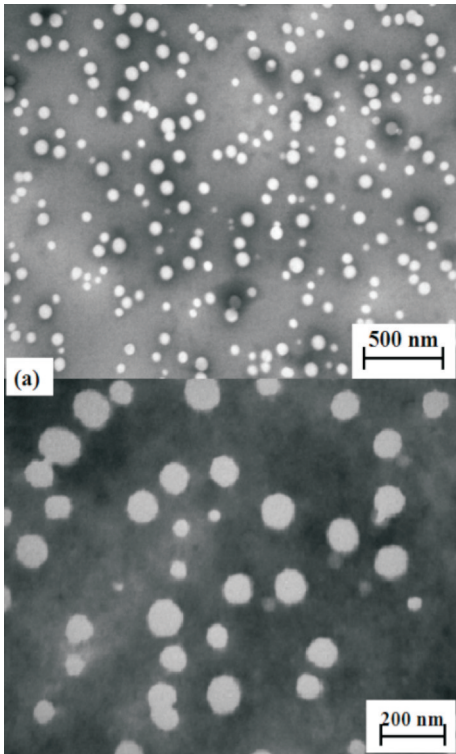


图 4 PA、F25PA、F25Si15PA 的热重曲线图

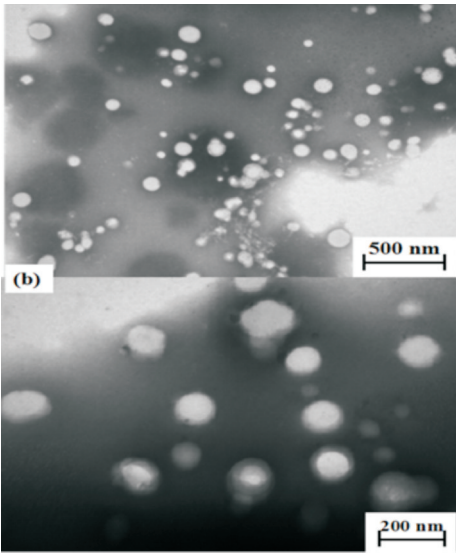
2.3 乳胶粒形貌及粒度分布分析

图 5(a)、(b)、(c)为丙烯酸酯共聚物 PA、含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA、有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA 乳液的透射电镜图. 由图 5(a)可知,PA 乳胶粒呈规则球形,平均粒径在 80 nm 左右,由图 5(b)可知,采用 25% 用量的含氟单体改性后,F25PA 乳液粒径有所增加,平均为 100 nm

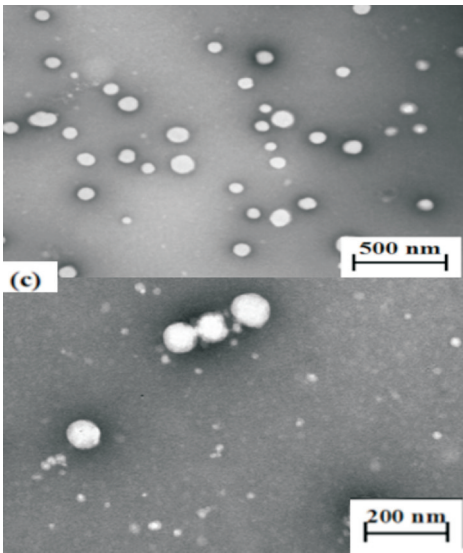
左右;且由于含氟链段和碳氢分子链不相容,聚合物分子中含氟侧链在空间的构象和排布会产生重排和取向,从而聚合物中存在微相分离,因此 F25PA 呈现一定的核壳结构;由图 5(c)可知,引入有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物后,乳液粒径变化不大,也在 100 nm 左右,呈核壳结构,但乳胶粒形貌相对图 5(b)更加规则,这是由于羟基硅油起到类似于助乳化剂的作用,有利于形成规则球形乳胶。



(a)丙烯酸酯共聚物 PA



(b)含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA



(c)有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA

图 5 PA、F25PA、F25Si15PA 的透射电镜图

2.4 乳胶膜表面接触角及自由能分析

表 1 为水和二碘甲烷在不同乳胶膜上所成接触角及通过接触角计算的乳胶膜表面自由能。

表 1 PA、F25PA、F25Si15PA 乳胶膜的接触角及表面自由能

sample	PA	F25PA	F25Si15PA
$\theta_{\text{H}_2\text{O}} / ^\circ$	62.9°	89.8°	106.0°
$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} / ^\circ$	54.1°	87.0°	94.0°
$\gamma^d / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	25.61	10.04	9.59
$\gamma^p / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	16.89	8.66	2.61
$\gamma / (\text{mJ}/\text{m}^2)$	42.50	19.70	12.20

由表 1 可知,普通丙烯酸酯共聚物乳胶膜 PA 上水和油所成接触角分别为 62.9°及 54.1°,其乳胶膜表面自由能为 42.50 mJ/m².当聚合物上引入含氟链段后,水和二碘甲烷在 F25PA 乳胶膜上接触角显著增大,分别为 89.8°及 87.0°,表面自由能也显著降低到 19.70 mJ/m².这是因为氟元素表面自由能低,疏水性的 C—F 链段在固化成膜的过程中聚集排列在聚合物表面并倾向于空气一侧,从而增大了聚合物表面疏水疏油性能,降低了聚合物表面自由能.从表 1 也可以看出,进一步采用有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯后,液体在 F25Si15PA 乳胶膜表面所成接触角进一步增大,聚合物表面自由能进一步降低,达到 12.20 mJ/m².这是因为共聚物上带有硅氧烷活性接枝点,再采用羟基硅油通过这些活性接枝点进行接枝改性,可得到梳形结构的聚合物分子.其成膜后,含氟及含硅支链能伸展

和定向排列在膜表面并形成交联结构,显著提高了膜的表面性能.此外由于含氟链段及含硅链段的引入,乳液成膜后表面与体相结构之间出现一定的差异,使固化膜形成类似荷叶表面效果的粗糙的微纳米复合结构,从而提高了聚合物疏水疏油性.

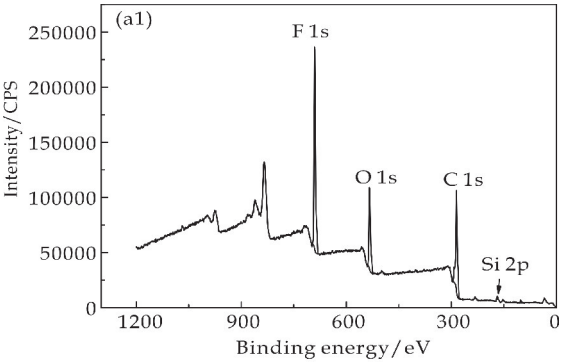
2.5 乳胶膜表面 XPS 分析

XPS 电子能谱可以测试材料表面的元素种类及元素含量.图 6(a)、(b)分别为 F25Si15PA 乳胶膜空气面/基材面 XPS 全谱图及 C 1s 谱图.表 2 列出了乳胶膜表面元素含量及理论本体平均含量.由图 6(a)可知,在 F25Si15PA 乳胶膜的表面含有 F 1s、O 1s、C 1s、Si 2p 四种元素;图 6(b)为 F25Si15PA 乳胶膜的 C 1s 分峰谱,688.9 eV、532 eV、286.2 eV、99 eV 分别为 F 1s、O 1s、C 1s 和 Si 2p 的结合能峰,C 1s 峰可分为 C—H、C—C 键对应的共振峰在 284.4~285.6 eV 之间,C—O 键对应的共振峰则在 286.2 eV,O—C=O 键对应的共振峰在 288.7 eV,CF₂ 和 CF₃ 键对应的共振峰分别为 285.2 eV 和 291.8 eV,284.2 eV 是 C—Si 键的特征峰.以上分析进一步证实了氟硅链段成功接枝丙烯酸酯大分子上.该测试结果表明乳胶膜表面氟硅元素含量远高于理论值,说明氟硅链段趋表迁移,可能发生自分相.

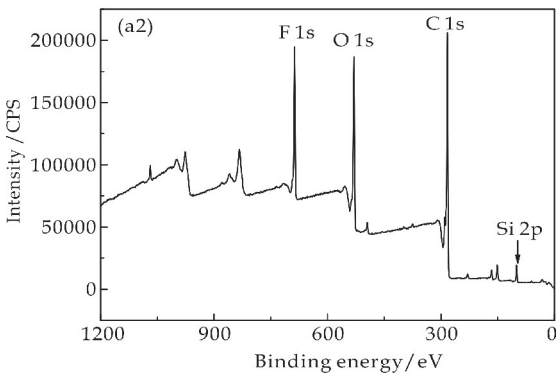
由表 2 可知,乳胶膜中所含的主要元素为 F、O、C 和 Si,且 F、O、C 和 Si 元素的含量分别为 20.9%、10.7%、53.2%和 1.4%,根据反应单体的投料比,可以计算得到 F、O、C 和 Si 元素的理论含量如表 3,可见乳胶膜表面氟元素的实测含量(20.9%)约为其理论本体平均含量(9.7%)的两倍;硅元素的实测含量(1.4%)几乎是其理论本体平均含量(0.3%~0.5%)的 3~4 倍,直接证明在成膜过程中氟元素及硅元素发生了趋表效应.

表 2 F25Si15PA 乳胶膜表面的元素组成

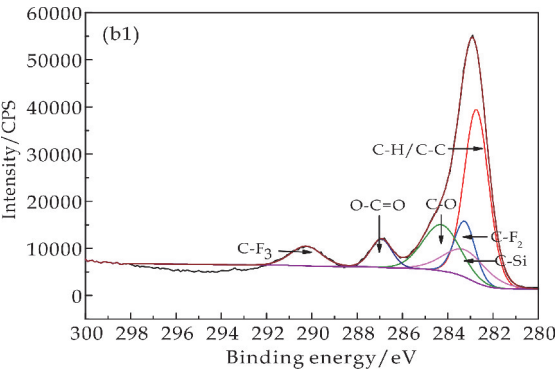
Sample	Type of elements			
	F	O	C	Si
Surface content/%	20.9	10.7	53.2	1.4
Bulk content/%	9.7	24.7~25.052.4~52.5	0.3~0.5	



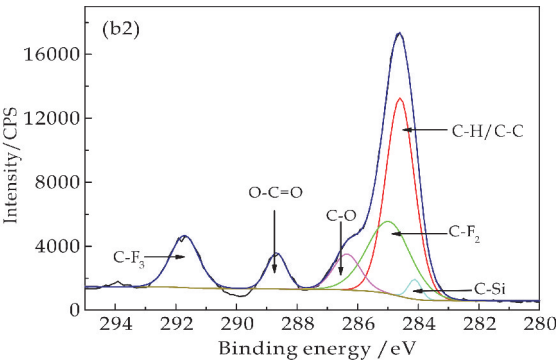
(a1)F25Si15PA 乳胶膜空气面 XPS 全谱图



(a2)F25Si15PA 乳胶膜基材面 XPS 全谱图



(b1)F25Si15PA 乳胶膜空气面 C 1s 谱图

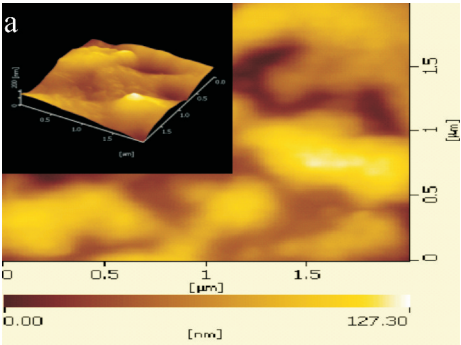


(b2)F25Si15PA 乳胶膜基材面 C 1s 谱图

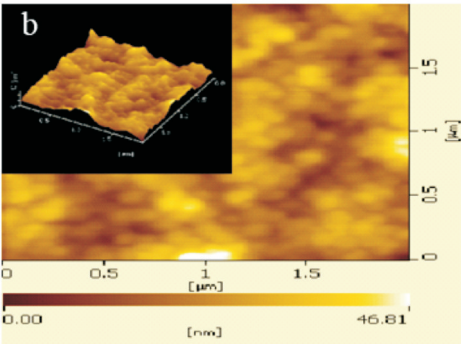
图 6 F25Si15PA 乳胶膜的表面 XPS 能谱图和 C 1s 谱图

2.6 乳胶膜表面 AFM 分析

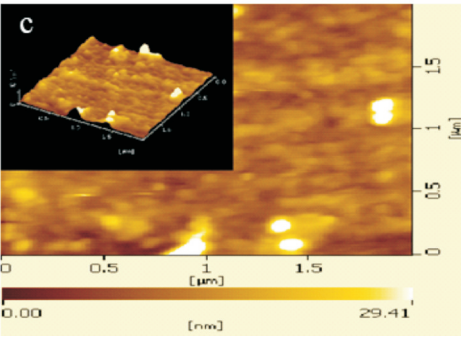
图 7(a)、(b)、(c)为丙烯酸酯共聚物 PA、含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA、有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA 乳胶膜表面 AFM 高度形貌图和相位图,表 3 为三种乳胶膜表面粗糙度参数.由图 7(a)可知,PA 乳胶膜表面较为平整,其均方粗糙度为 3.49 nm.由图 7(b)、(c)可知,FA 和羟基硅油引入后,聚合物中产生微相分离,导致两相容性变差,粗糙度增大.从图 7(c)可以观察到出现明显的亮斑,这可能是由于在乳液干燥成膜过程中,有机氟与有机硅链段的“趋表”特性使氟硅链段向表面迁移,表面形成比较高的凸起.



(a)丙烯酸酯共聚物 PA



(b)含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA



(c)有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA

图 7 PA、F25PA、F25Si15PA 的 AFM 形貌图

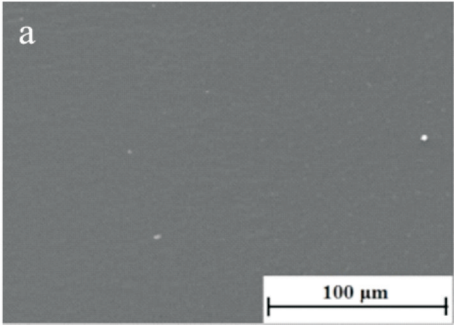
表 3 PA、F25PA、F25Si15PA 乳胶膜表面粗糙度参数

Factors	PA	F25PA	F25Si15PA
	3.49	4.50	7.12

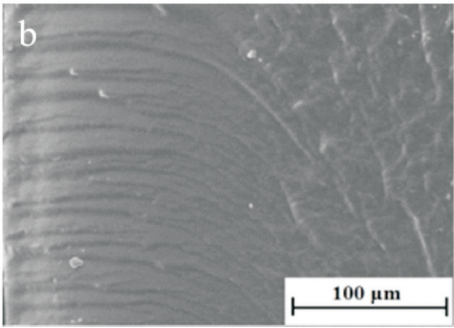
2.7 乳胶膜断面 SEM 分析

图 8(a)、(b)、(c)分别为丙烯酸酯共聚物 PA、含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA、有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA 乳胶膜断面扫描电镜照片。由图 8(a)可知,纯 PA 乳胶膜断面光滑平整,无明显分相情况。由图 8(b)可知,引入含氟链段后 F25PA 断面出现明显分相,这是由于含氟链段表面自由能低,乳液在干燥固化成膜时氟组分发生了向表面的迁移,从而导致断面形貌不均一。由图 8(c)可知,由于有机硅对氟链段的趋表迁移有协同作用,有机硅改性后所得乳胶膜 F25Si15PA 断面

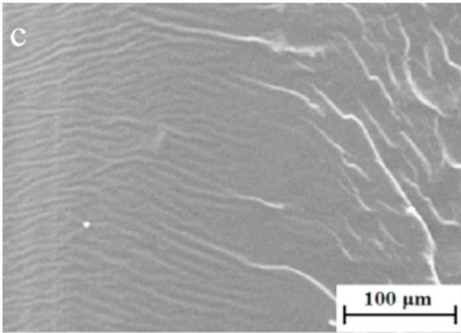
分相更明显。



(a)丙烯酸酯共聚物 PA



(b)含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA



(c)有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA

图 8 PA、F25PA、F25Si15PA 乳胶膜的断面 SEM 形貌图

2.8 乳胶膜拉伸强度分析

图 9 分别为丙烯酸酯共聚物 PA、含氟丙烯酸酯共聚物 F25PA、有机硅改性含氟丙烯酸酯共聚物 F25Si15PA 乳胶膜的拉伸强度图。由图 9 可以看出,向 PA 中依次引入含氟链段、含硅链段后,乳胶膜的拉伸强度随之上升,这是因为含氟、含硅链段中的 C—F、Si—O 键的键能均要高于 C—C 键,在施加外力时,位于侧链的含氟含硅基团可以对聚合物主链起到一定的保护作用。同时,由图 9 也可以看出,乳胶膜的断裂伸长率随着含氟、含硅链段的依次引入也随之下降。这是因为含氟基团表面能低,同时有机硅对氟链段的趋表迁移有协同作用,所以含氟、含硅基团会较为规整的排列,整体结晶度提升,断裂伸长率下降。此外,随着羟基硅油的引入,交联度上升,分子链滑移能力减弱,断裂伸长率

也会有所降低。

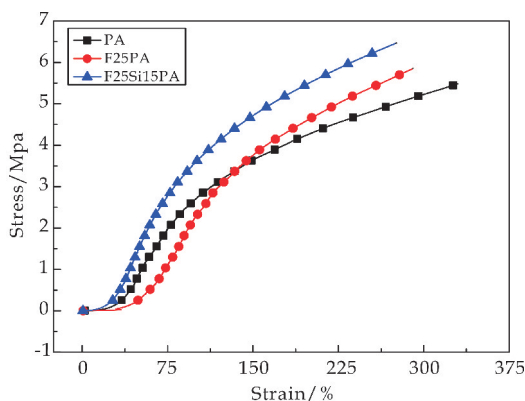


图 9 PA、F25PA、F25Si15PA 乳胶膜的拉伸强度图

3 结论

(1) 采用细乳液聚合法将氟硅单体引入聚丙烯酸酯中, 成功制备了有机氟硅改性丙烯酸酯共聚乳液, 该乳液呈规则球形, 且具有核壳结构。

(2) 羟基硅油与 KH570 改性含氟丙烯酸酯共聚物上硅氧烷活性点接枝改性, 最终制得梳形结构的氟硅协同改性聚合物分子, 由于聚硅氧烷侧链和含氟丙烯酸酯具有较低的表面能, 极易富集到膜表面^[21], 且含硅支链能伸展和定向排列在膜表面并形成交联结构, 使得乳胶膜具备更加优异的表面性能, 如疏水疏油性, 热稳定性等。

(3) 氟硅单体的引入明显增大了聚合物的疏水疏油性, 表面自由能也明显减小, 力学性能也有所提升, 当氟硅含量分别为 25% 和 15% 时, 接触角是纯聚丙烯酸酯的两倍, 表现出优异的疏水疏油性; 乳胶膜表面平整且均一, 断面因有机硅协同含氟链段趋表作用而出现明显的分层^[22]。

参考文献

- [1] 刘盼金, 邓冰峰, 李澄, 等. 含氟丙烯酸硅烷酯树脂的合成及其水解性能研究[J]. 材料开发与应用, 2017, 31(1): 24-29.
- [2] Cheng Z, Zhang F, Sun X Y, et al. Preparation and properties of amphiphilic fluorinated silicone modified acrylic resin coatings containing PEG for antifouling application[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(8): 112-120.
- [3] 张敏娟, 易运红. 紫外光引发有机硅氧烷改性丙烯酸酯乳液的研究[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(2): 8-9, 14.
- [4] Zhang G F, Zhang Q H, Wang Q Y, et al. Synthesis and properties of gradient copolymers of butyl methacrylate and fluorinated acrylate via RAFT miniemulsion copolymerizations[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(5): 1-8.
- [5] 赵佳树, 魏刚, 乔宁. 硅氧烷偶联剂 VTES 及含氟丙烯酸酯 G04 改性苯丙乳液的合成及性能研究[J]. 北京化

工大学学报(自然科学版), 2012, 39(4): 47-51.

- [6] 孙亚月, 余铜. 新型有机硅改性丙烯酸酯乳液的制备及性能[J]. 材料保护, 2014, 47(8): 22-25.
- [7] Guo L, Jiang S, Qiu T, et al. Miniemulsion polymerization of fluorinated siloxane-acrylate latex and the application as waterborne textile finishing agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(8): 24-27.
- [8] 隋智慧, 伞景龙, 王旭, 等. 有机硅改性含氟丙烯酸酯乳液的制备和应用[J]. 印染, 2019, 45(7): 40-44.
- [9] 赵苑, 刘伟区, 闫振龙. 有机硅改性含氟(甲基)丙烯酸酯聚合物乳液的制备及其性能研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(9): 1-5.
- [10] Hao G, Zhu L, Yang W, et al. Investigation of fluorosilicone polyacrylate film forming behavior on steel and PET substrates[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 176: 1-8.
- [11] 卢江, 杨建军, 吴庆云, 等. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的聚合方法及研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(4): 20-23, 28.
- [12] Liang F X, Kelly T L, Luo L B, et al. Self-cleaning organic vapor sensor based on a nanoporous TiO₂ interferometer[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(8): 4177-4183.
- [13] 谭建权. 有机硅改性丙烯酸酯接枝型聚合物改性环氧树脂涂层材料的制备及性能[J]. 广州城市职业学院学报, 2017, 11(1): 43-47.
- [14] 刘贵. 有机硅改性丙烯酸乳液及其水性防腐涂料的研制[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [15] Pantoja M, Velasco F, Broekema D, et al. The influence of pH on the hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, analyzed by FT-IR, and the silanization of electrogalvanized steel[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2010, 24(6): 131-143.
- [16] Hadad A, Carbonell D, Barranco V, et al. Preparation of sol-gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: Study of the hydrolysis and condensation reactions[J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(17): 1875-1883.
- [17] 韦双颖, 张红, 桂成胜, 等. 预乳化半连续法聚丙烯酸酯核壳乳液的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 35-40.
- [18] 龚红升, 胡文斌, 廖列文, 等. 非离子型聚醚改性三硅氧烷表面活性剂的合成表征及性能[J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2181-2188.
- [19] El Aasser M S, Sudol E D. Miniemulsions: Overview of research and applications[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2004, 1(1): 20-31.
- [20] Owens D K J, Wendt R C J. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [21] 刘建峰, 肖新颜. 有机氟改性丙烯酸酯树脂研究新进展[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(6): 51-55.
- [22] 辛华, 杨江鹏, 徐敬尧, 等. 有机硅协同改性含氟聚氨酯[J]. 化工进展, 2018, 37(11): 4444-4450.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)04-0081-09

基于硫化物沉淀反应的光子晶体重金属传感器

李 露¹, 董徐刚¹, 刘占芳², 朱 军^{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 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 公安部 物证鉴定中心, 北京 100038)

摘 要:重金属离子具有毒性大、生物累积性强和不可降解等特点,能够通过地下水或食物链的方式进入人体,严重危害人体健康.因此,开发能够快速检测重金属离子的传感器对环境风险评估和食品安全有着重要意义.本文基于硫化物沉淀反应,制备了一种具有普遍响应性的聚合物光子晶体重金属传感器,通过调节硫化钠的浓度可以实现对不同浓度重金属离子的检测:当硫化钠的浓度为 2 g/L 时可对 1~7 g/L 的重金属离子进行检测,当硫化钠的浓度为 1 g/L 时可对 0.5~1 g/L 的重金属进行检测, Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Pb^{2+} 的最低检测限分别为 0.5 g/L、0.5 g/L、0.5 g/L、1 g/L.在不同浓度的重金属离子中传感器呈现出不同的结构色,从而实现了重金属离子的可视化半定量检测.此外,传感器还具有良好的选择性和重复使用性.

关键词:重金属;光子晶体;硫化物;可视化

中图分类号:O657.99

文献标志码:A

Photonic crystal heavy metal sensors based on sodium sulfide precipitation reaction

LI Lu¹, DONG Xu-gang¹, LIU Zhan-fang², ZHU Jun^{2*}

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China)

Abstract: Heavy metal ions have the characteristics of high toxicity, strong bioaccumulation and non-degradability. They can enter the human body through groundwater or the food chain, which seriously endangers human health. Therefore, the development of sensors that can quickly detect heavy metal ions is of great significance to environmental risk assessment and food safety. The detection of different concentrations of heavy metal ions could be achieved by adjusting the concentration of sodium sulfide: when the concentration of sodium sulfide was 2 g/L, heavy metal ions with a concentration of 1~7 g/L could be detected, and when the concentration of sodium sulfide was 1 g/L, heavy metals with a concentration of 0.5~1 g/L could be detected. The minimum detection limits of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} , Pb^{2+} were 0.5 g/L, 0.5 g/L, 0.5 g/L, 1 g/L, respectively. The sensor presents different structural colors in different heavy metal ions solutions, thus realizing the visual semi-quantitative detection of heavy metal ions. In addition, the sensor also has good selectivity and reusability.

Key words: heavy metal; photonic crystals; sulfide; visual

* 收稿日期:2021-04-18

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2020JQ-712); 陕西省教育厅重点科学研究计划项目(20JY004); 公安部痕迹科学与技术重点实验室开放基金项目(2017FMKFKT04)

作者简介:李 露(1989—),男,广西南宁人,副教授,博士,研究方向:光子晶体与分子识别

通讯作者:朱 军(1974—),男,陕西安康人,研究员,博士,研究方向:法医物证学理化检验, zhujun001cn@126.com

0 引言

当今社会,环境污染严重阻碍了社会和经济发展,成为制约国家发展战略部署的重要问题.在众多环境污染问题中,重金属污染就是其中最为严重的一种.重金属是指原子量在 63.5 至 200.6 g/mol 之间的金属,如(Hg)、铅(Pb)、铬(Cr)、银(Ag)、砷(As)等^[1-5],这些重金属离子的生物毒性较强,即使在低浓度下也能对人体的呼吸系统、消化系统、神经系统和泌尿系统等造成损伤^[6-9].另外,虽然铜离子为人体所需的微量元素,但其浓度达在人体中达到一定水平后会使得人患威尔逊氏病和阿尔茨海默病的风险急剧增加^[10].传统检测重金属方法如原子吸收法、紫外可见分光光度法和等离子体质谱法等存在着仪器体积大、检测成本高和不能现场实时检测等局限性,从而限制了其在重金属检测的应用.因此,开发能够快速、高效检测重金属的传感器在环境风险评估和食品安全方面有重要意义.

光子晶体被定义为两种或者两者以上不同折光指数的材料在空间不同维度上进行周期性排列的纳米有序结构^[11].1987 年 Yablonovitch^[12] 和 John^[13] 在分别对光子晶体及其原理进行阐述,光子晶体的主要特征为具有光子带隙结构^[14],能够对光进行选择性的反射,在可见光下具有鲜艳的色彩.如宝石、蝴蝶翅膀和孔雀的羽毛等自然界中的光子晶体结构都能显现出艳丽的结构色.如果在光子晶体中引入响应性聚合物材料,当受到外界刺激(温度^[14]、pH^[15] 和压力^[16] 等因素)时,响应性聚合物材料会发生体积上的收缩或膨胀,改变了光子晶体晶格参数,光子晶体在宏观上会呈现出颜色的变化,实现了对光子晶体带隙位置的调控.由于光子晶体的刺激响应过程可以通过光学衍射信号或颜色变化直接进行分析,具有制备成本低廉、操作简单和可现场实时检测等优点.因此,光子晶体在传感器的设计及应用方面受到科研工作者的广泛关注.

基于以上,本文制备了一种基于硫化物沉淀反应的光子晶体重金属传感器,通过其光学信号变化实现了重金属的可视化半定量检测,同时探究了传感器的检测机理、选择性、抗干扰性和重复使用性等.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

甲基丙烯酸、乙二醇二甲基丙烯酸酯(交联

剂)、2-羟基-2-甲基苯丙酮(光引发剂)和正硅酸乙酯(TEOS)等购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、氢氟酸、氨水、硫酸、过氧化氢(30%水溶液)、硫化钠、氯化汞、氯化铜、氯化银、氯化铅、氯化钾、氯化钙、氯化铝、氯化钠、氯化铵和氯化锌等购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水为超纯水机自制;玻璃片和有机玻璃片(PMMA)购自当地市场.未特殊说明的药品或试剂均为分析纯.

1.1.2 主要仪器

扫描电子显微镜(S-8100),日本日立公司;光纤光谱仪(AvaSpec-ULS2048),Avantes;台式高速离心机(H1850),湖南湘仪实验仪器开发有限公司;电热恒温干燥箱(DH-202),天津市中环实验电炉有限公司.

1.2 聚合物光子晶体传感器的制备

1.2.1 光子晶体模板的制备

本文采用垂直自组装法制备光子晶体模板.根据课题组之前报道的工作制备了单分散的二氧化硅颗粒^[17],将得到的二氧化硅颗粒乳液稀释为一定浓度(一般为 4~5%,v/v),接着用滴管将其滴入到用食人鱼溶液($H_2SO_4/H_2O_2 = 2:1$,v/v)处理后的小烧杯中,然后将同样用食人鱼水处理过玻璃片垂直插入到小烧杯中,最后将该烧杯平稳移至温度为 30℃恒温干燥箱中干燥 48 h,待乙醇溶剂挥发完全后,颜色鲜艳的光子晶体薄膜即在玻璃片上形成.

1.2.2 pH 响应的反蛋白石光子晶体传感器的制备

首先,将一定量的功能单体、交联剂和光引发剂溶于 500 μ L 的乙醇中配制前聚体,超声混合均匀;然后将前聚体溶液顺着到光子晶体模板的边缘滴下,待光子晶体模板完全透明时盖上有有机玻璃片组成“三明治”结构;接着将其放入紫外灯(365 nm)下进行光聚合 4 h,再用 3% HF 溶液将二氧化硅完全刻蚀后,颜色鲜艳的聚合物反蛋白石光子晶体薄膜即在有机玻璃片上形成;最后用去离子水反复清洗为中性后,浸泡在去离子水中备用.

1.3 传感器对重金属离子的响应检测

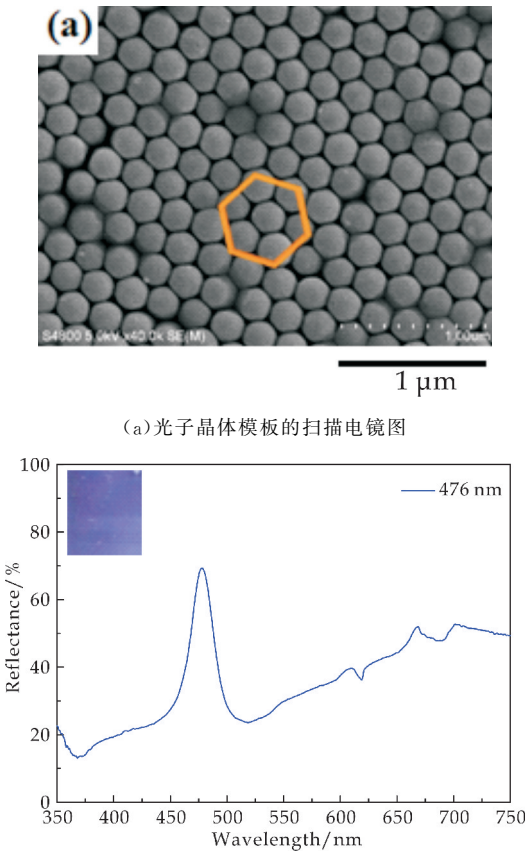
将制备好的反蛋白石光子晶体传感器放入一定浓度的硫化钠溶液中平衡,再向该体系中加入不同浓度的重金属,当反应处于平衡状态时,用光纤光谱仪的探头垂直对准光子晶体薄膜,控制光斑大小约为 1.5 mm,记录传感器衍射峰的位置,最后用数码相机拍摄传感器薄膜的结构色.

2 结果与讨论

2.1 光子晶体模板的表征

本文通过垂直自组装法制备了光子晶体模板,光子晶体模板的带隙位置和厚度可以分别通过调控二氧化硅颗粒的尺度和浓度来实现.图 1(a)为粒径 193 nm 的 SiO₂ 纳米颗粒自组装形成的光子晶体模板在 SEM 下的图像.由图 1(a)可以看出, SiO₂ 纳米颗粒之间紧密有序排列,而且每个 SiO₂ 纳米粒子周围都分布着六个 SiO₂ 纳米粒子,呈现出典型的面心立方结构(FCC).

图 1(b)是光子晶体模板的光谱图.可以看出,光子晶体模板在波长为 476 nm 处出现了反射强度高并且宽度较窄的衍射峰.峰的宽窄说明了 SiO₂ 纳米粒子排列的有序性,图中较窄的反射峰说明了该光子晶体模板中的 SiO₂ 纳米粒子高度有序排列.此外,光子晶体模板在可见光下呈现出鲜艳的蓝色,为反蛋白石光子晶体的制备提供了良好基础.



(b)光子晶体模板的衍射谱图及光学照片

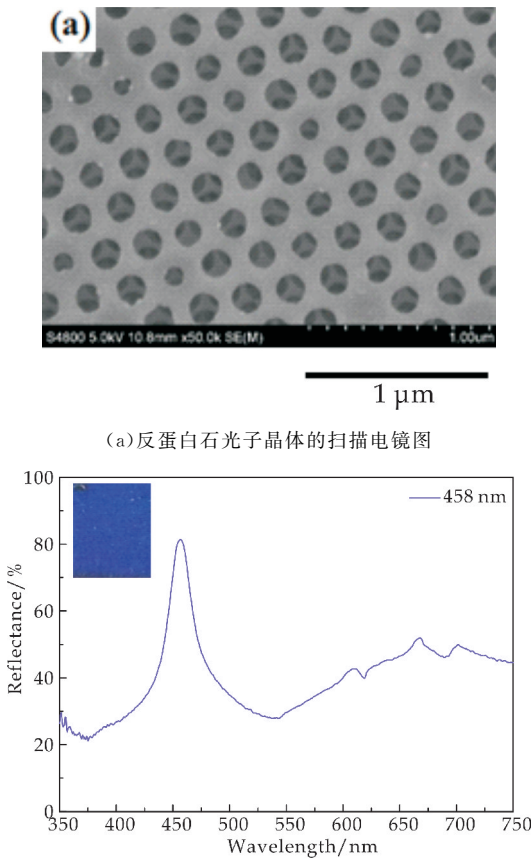
图 1 光子晶体模板的表征

2.2 聚合物反蛋白石光子晶体的表征

本文通过模板刻蚀法制备了聚合物反蛋白石光子晶体.由图 2(a)可知,光子晶体模板被氢氟酸

刻蚀后,留下了具有三维大孔结构的水凝胶骨架,每个大孔也呈现出周期性排列.因此,反蛋白石光子晶体也具有光子带隙结构.

图 2(b)为反蛋白石光子晶体的光谱图和可见光下的光学照片.从图 2(b)可以看到,聚合物反蛋白石光子晶体在波长 458 nm 处出现了强度较高的衍射峰,并且在可见光下呈现出亮丽的蓝色.研究发现聚合物反蛋白石光子晶体的衍射峰相比蛋白石结构光子晶体略有减小,这是由于光子晶体模板被刻蚀后水凝胶收缩导致衍射峰产生蓝移,且材料综合折射率亦已发生改变.聚合物反蛋白石光子晶体的三维大孔结构具有高比表面积的特点,不但能够增加目标物反应的活性位点,而且还有利于溶剂和分子的流动,提高传感器的灵敏度.



(a)反蛋白石光子晶体的扫描电镜图

(b)反蛋白石光子晶体的衍射谱图及光学照片

图 2 聚合物反蛋白石光子晶体的表征

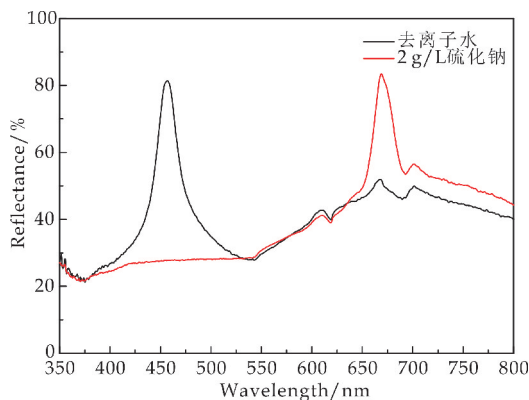
2.3 传感器的检测机理

反蛋白石光子晶体水凝胶传感器能够根据引入不同的单体来实现用于压力^[18]、温度^[19]、有机物^[20]、pH^[21]等方面的响应,在本文中以甲基丙烯酸(MAA)为功能单体制备了具有 pH 响应的聚合物反蛋白石光子晶体传感器,基于硫化物沉淀反应来实现对重金属的检测.

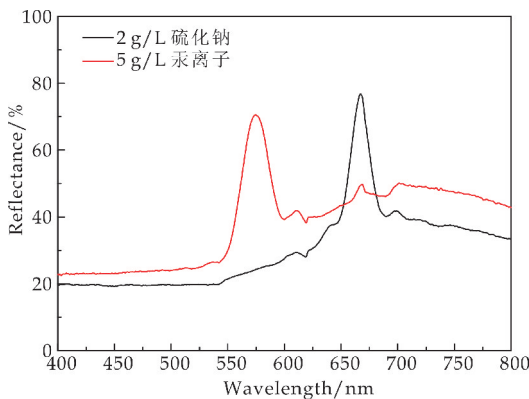
硫化钠也被称为“臭碱”,其水溶液具有强碱性,

主要是由于 S^{2-} 通过两步水解后会产生大量的 OH^- 离子,而 pH 敏感的反蛋白石结构水凝胶(pH-Inverse opal hydrogels,pH-IOHs)骨架上连接有大量的 $-COOH$ 基团,这些基团在碱性环境中会变为带负电的 $-COO^-$,使得水凝胶内充斥大量的离子基团.根据唐南膜平衡理论,pH-IOH 薄膜内外的离子浓度差导致水凝胶吸水膨胀,除此之外, $-COO^-$ 基团之间的静电排斥力也是 pH-IOHs 溶胀的原因.水凝胶体积产生溶胀后改变了光子晶体的晶格间距,从而导致衍射峰发生红移,如图 3(a)所示为传感器在 2 g/L 硫化钠溶液中的衍射峰变化.

当分别向该体系中加入 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 和 Cu^{2+} 等重金属离子后,这些离子与硫离子的溶度积很小能够发生反应产生沉淀,从而抑制了硫离子的水解.除此之外, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^+ 等也能够与 OH^- 生成氢氧化物沉淀.以传感器检测 5 g/L Hg^{2+} 为例,如图 3(b)所示,当 5 g/L Hg^{2+} 加入后使得体系的 pH 降低从而导致传感器的衍射峰发生蓝移.同时,传感器在不同浓度的重金属溶液中呈现出不同的颜色,从而实现了重金属离子半定量可视化分析.



(a)传感器在 2 g/L 硫化钠中的衍射光谱



(b)传感器对 5 g/L Hg^{2+} 响应后的衍射光谱

图 3 传感器检测 Hg^{2+} 的光学谱图

2.4 功能单体与交联剂比例对传感器的影响

在制备聚合物反蛋白石光子晶体时,交联剂的比例是一个重要影响因素.如果比例过大会导致聚合物凝胶的刚性太强,从而降低传感器的灵敏度;如果比例太小会导致交联度不足而出现聚合薄膜破损的情况.因此,本文分别制备了功能单体与交联剂比例为 5 : 1、5 : 0.1、5 : 0.01 的传感器,并且分别研究了这三种传感器对 5 g/L Hg^{2+} 响应效果.

图 4 为不同交联剂与功能单体的传感器对 Hg^{2+} 响应后的光谱图.由图 4 可以看出,比例为 5 : 1 的传感器对 Hg^{2+} 响应后衍射峰移动最少,虽然比例为 5 : 0.01 和 5 : 0.1 的传感器在对 Hg^{2+} 响应后衍射峰移动接近,但是 5 : 0.01 的传感器由于交联剂太少导致薄膜不完整.因此,综合考虑后本文选用比例为 5 : 0.1 的传感器进行研究.

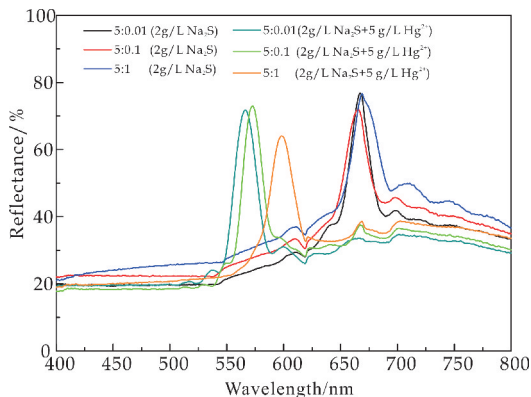


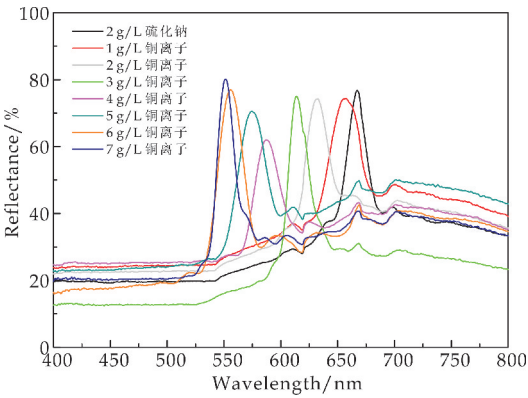
图 4 不同交联剂比例的传感器对 5 g/L Hg^{2+} 响应后的衍射光谱图

2.5 传感器对不同浓度重金属离子的检测

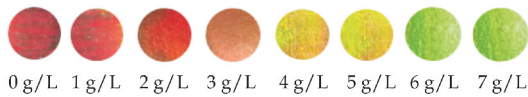
2.5.1 传感器对不同浓度 Cu^{2+} 的检测

由图 5(a)可知,传感器在 2 g/L 硫化钠溶液中平衡后衍射峰稳定在波长为 668 nm 处,当分别向该体系加入 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L、6 g/L、7 g/L 的 Cu^{2+} 后,传感器的衍射峰分别蓝移了 9 nm、35 nm、55 nm、81 nm、93 nm、114 nm、116 nm.

同时,如图 5(b)所示,传感器对 Cu^{2+} 响应后出现了由红色到绿色的颜色变化,当 Cu^{2+} 浓度达到 7 g/L 时,如果继续增加 Cu^{2+} 的浓度,衍射峰基本不再移动,这是由于 Cu^{2+} 与 S^{2-} 和 OH^- 完全反应后体系 pH 趋于中性,传感器的响应到达最大限度.因此,当硫化钠浓度为 2 g/L 时,该传感器能够实现对浓度 1~7 g/L 的 Cu^{2+} 进行检测.仅通过传感器呈现出的颜色变化可实现对 Cu^{2+} 的半定量检测.



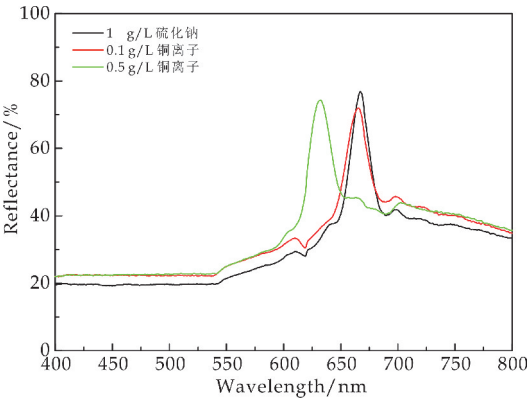
(a)传感器在 2 g/L 硫化钠中检测 Cu²⁺ 的衍射光谱图



(b)传感器在 2 g/L 硫化钠中对 Cu²⁺ 响应的光学照片

图 5 传感器在 2 g/L 硫化钠中对 Cu²⁺ 的响应

为了使传感器能够检测更低浓度的 Cu²⁺,如图 6(a)所示,传感器在 1 g/L 硫化钠溶液中平衡后衍射峰稳定在波长为 661 nm 处. 分别在该体系中加入 0.1 g/L、0.5 g/L 的 Cu²⁺后,由于体系 pH 变化,衍射峰分别蓝移了 1 nm、32 nm. 如图 6(b)所示,随着衍射峰的移动,传感器的颜色由深红色变为红色.



(a)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Cu²⁺ 的衍射光谱图



(b)传感器在 1 g/L 硫化钠中对 Cu²⁺ 响应的光学照片

图 6 传感器在 1 g/L 硫化钠中对 Cu²⁺ 的响应

此外,本文试图通过调节硫化钠的浓度来扩大传感器对重金属的检测范围,但研究发现当 pH-IOHs 放入 0.5 g/L 的硫化钠溶液中时,由于碱性太低 pH-IOHs 传感器没有做出响应,衍射峰也没有移动. 当 pH-IOHs 放入 3 g/L 的硫化钠溶液后,由于高浓度的碱性离子导致 pH-IOHs 的有序

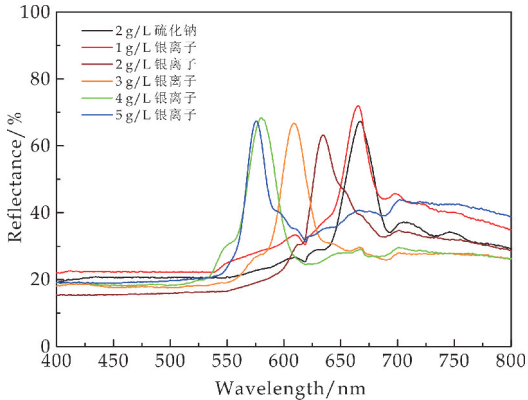
结构被破坏,从而导致传感器薄膜失去了响应能力. 因此,制备的传感器只能在 1~2 g/L 的硫化钠溶液中对重金属进行检测.

2.5.2 传感器对不同浓度 Ag⁺ 的检测

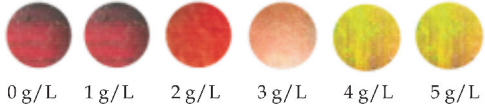
硫化银沉淀溶度积常数很小,常温下约为 K_{sp}(Ag₂S)为 1.6 × 10⁻⁴⁹. 如图 7(a)所示为传感器在 2 g/L 的硫化钠溶液中对不同浓度 Ag⁺ 响应的光谱图. 由图 7(a)可以观察到传感器在 2 g/L 的硫化钠中平衡后衍射峰波长的位置处于 668 nm 处,分别在该体系中加入 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L 的 Ag⁺后,传感器的衍射峰分别蓝移了 2 nm、35 nm、59 nm、89 nm、90 nm. Ag⁺ 浓度从 0 g/L 增加到 4 g/L 时,衍射峰从 668 nm 移动到 579 nm.

如图 7(b)所示,传感器同时伴随着深红色到黄绿色的结构色的变化. 当 Ag⁺ 增加到 5 g/L 时,衍射峰不再发生移动,颜色也无明显变化,说明此时传感器的响应达到了最大限度.

将传感器置于 1 g/L 的硫化钠溶液后,衍射峰波长稳定在 659 nm,如图 8(a)所示. 在该体系中分别加入 0.1 g/L、0.5 g/L 的 Ag⁺ 后,传感器的衍射峰分别蓝移了 1 nm、28 nm. 如图 8(b)所示,传感器呈现出深红色到红色的结构色变化.



(a)传感器在 2 g/L 硫化钠中检测 Ag⁺ 的衍射光谱图

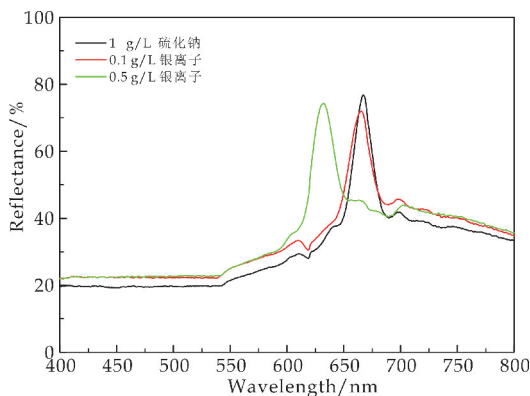


(b)传感器在 2 g/L 硫化钠中对 Ag⁺ 响应的光学照片

图 7 传感器在 2 g/L 硫化钠中对 Ag⁺ 的响应

2.5.3 传感器对不同浓度 Hg²⁺ 的检测

如图 9(a)所示,当 pH-IOHs 放入 2 g/L 的硫化钠溶液中平衡后,衍射峰的位置稳定在 667 nm 处,传感器的颜色为深红色,分别在硫化钠溶液中加入 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L 的 Hg²⁺,传感器的衍射峰分别蓝移了 1 nm、34 nm、67 nm、84 nm、93 nm. Hg²⁺ 浓度从 0 g/L 增加到 5 g/L 时,衍射峰从 667 nm 移动到 574 nm.



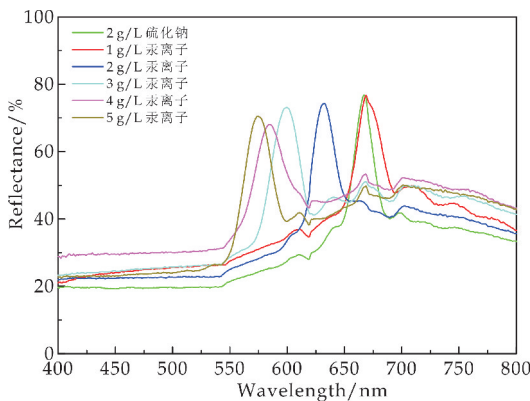
(a)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Ag^+ 的衍射光谱图



(b)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Ag^+ 的光学照片

图 8 传感器在 1 g/L 硫化钠中对 Ag^+ 的响应

如图 9(b)所示,传感器宏观上也呈现出了深红色到黄绿色的结构色变化.当 5 g/L Hg^{2+} 的基础上继续增加 Hg^{2+} 浓度时,衍射峰不再发生移动,颜色也无明显变化,说明传感器响应达到最大值.



(a)传感器在 2 g/L 硫化钠中检测 Hg^{2+} 的衍射光谱图

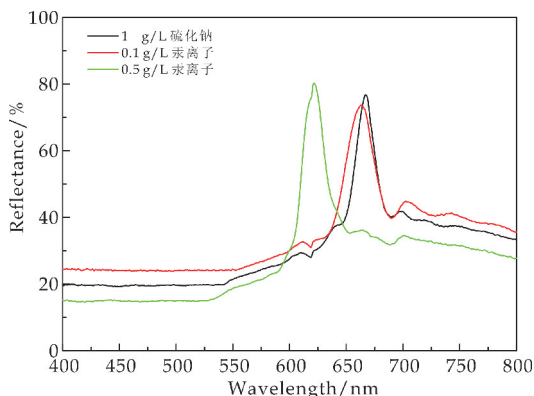


(b)传感器在 2 g/L 硫化钠中检测 Hg^{2+} 的光学照片

图 9 传感器在 2 g/L 硫化钠中对 Hg^{2+} 的响应

如图 10(a)所示,将 pH-IOHs 传感器浸入在 1 g/L 的硫化钠溶液中后,传感器的衍射峰红移至 660 nm 处,并呈现出深红色.分别在硫化钠溶液体系中加入 0.1 g/L、0.5 g/L 的 Hg^{2+} ,由于沉淀作用抑制了 S^{2-} 的水解而且消耗掉溶液中的 OH^- 导致 pH 降低,传感器的衍射峰分别蓝移了 2 nm、34 nm.

如图 10(b)所示,传感器宏观上也呈现出了深红色到红色的颜色变化.当 Hg^{2+} 浓度为 0.5 g/L 时,如果继续增加 Hg^{2+} 浓度衍射峰的位置将不再发生变化,传感器的颜色也保持不变,说明传感器响应达到最大限度.因此,传感器在 1 g/L 的硫化钠溶液中,可对 0.5 g/L 的 Hg^{2+} 进行检测.



(a)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Hg^{2+} 的衍射光谱图



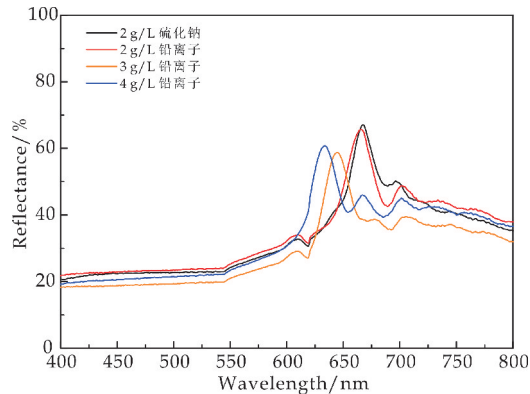
(b)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Hg^{2+} 的光学照片

图 10 传感器在 1 g/L 硫化钠中对 Hg^{2+} 的响应

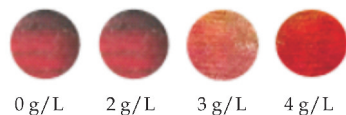
2.5.4 传感器对不同浓度 Pb^{2+} 的检测

如图 11(a)所示,传感器在 2 g/L 的硫化钠中分别对 2 g/L、3 g/L、4 g/L 的 Pb^{2+} 进行检测,传感器响应后衍射峰分别移动了 1 nm、22 nm、34 nm,随着 Pb^{2+} 浓度的增加,传感器衍射峰移动的逐渐增大.

如图 11(b)所示,传感器宏观上也呈现出了深红色到红色的变化.但是当 Pb^{2+} 浓度超过 5 g/L 时,传感器的衍射峰不再发生移动,也无颜色的变化,说明此时传感器对 Pb^{2+} 的检测达到最大值.因此,通过观察传感器在 2 g/L 的硫化钠中呈现出的颜色变化可以实现对 2~4 g/L Pb^{2+} 的可视化半定量检测.



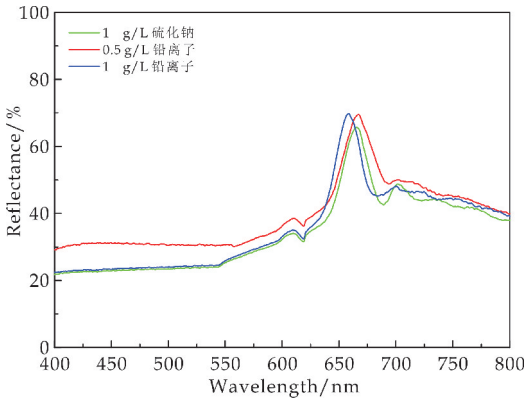
(a)传感器在 2 g/L 硫化钠中检测 Pb^{2+} 的衍射光谱图



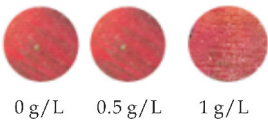
(b)传感器在 2 g/L 硫化钠中检测 Pb^{2+} 的光学照片

图 11 传感器在 2 g/L 硫化钠中对 Pb^{2+} 的响应

如图 12(a)所示,传感器在 1 g/L 的硫化钠溶液中对 0.5 g/L、1 g/L 的 Pb^{2+} 响应后,衍射峰分别蓝移了 1 nm、10 nm,并且宏观上也伴随着结构色的变化(如图 12(b)所示)。



(a)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Pb^{2+} 的衍射光谱图



(b)传感器在 1 g/L 硫化钠中检测 Pb^{2+} 的光学照片

图 12 传感器在 1 g/L 硫化钠中对 Pb^{2+} 的响应

2.6 传感器的选择性

选择性是评价传感器性能的一个重要标准. 在相同条件下,传感器在 2 g/L 的硫化钠溶液中对浓度都为 4 g/L 的氯化钠、氯化钾、氯化铵、氯化锌、氯化铝、氯化钙、氯化铜、氯化银、氯化汞和氯化铅进行了检测,其结果如图 13 所示。

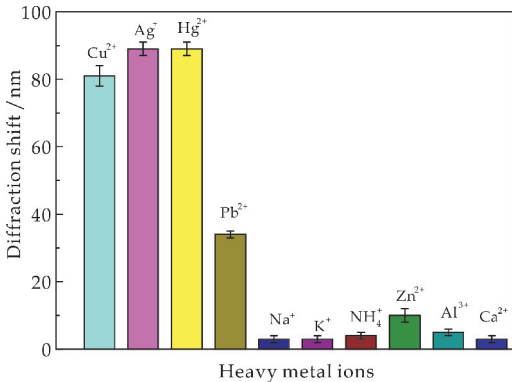


图 13 传感器的选择性

由图 13 可以看出,传感器对 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 四种重金属离子响应后衍射峰蓝移值最多,分别蓝移了 81 nm、89 nm、89 nm、34 nm. 而其他的离子如: Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 等非重金属离子分别只移动了 2 nm、2 nm、4 nm、10 nm、2 nm,相比重金属而言衍射峰相对较

少. 这是由于在常温下 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 这四种重金属离子与 S^{2-} 的溶度积常数很小,分别是 $K_{\text{sp}}(\text{HgS})$ 为 4×10^{-53} — 2×10^{-49} 、 $K_{\text{sp}}(\text{PbS})$ 为 3.4×10^{-28} 、 $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 为 8.5×10^{-45} 和 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S})$ 为 1.6×10^{-49} ,这些离子能够和 S^{2-} 结合产生 pH 变化并使得传感器做出响应,而其他离子与 S^{2-} 的溶度积较大,产生 pH 变化很小. 因此,该传感器在常见的金属离子中对重金属离子有良好的选择性。

2.7 传感器的抗干扰性

在对重金属进行检测时,具备抗干扰性是传感器的一个重要指标. 为了考察传感器在对重金属检测时是否具有良好的抗干扰性,将传感器放入 2 g/L 的硫化钠溶液中,平衡后分别加入 5 g/L Cu^{2+} 和 5 g/L 的 Cu^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 的混合液,结果如图 14 所示. 传感器的衍射峰分别移动了 94 nm 和 101 nm,两者相差了 7 nm,传感器呈现出的颜色也基本无太大变化,说明传感器在重金属检测中具有良好的抗干扰能力. 但由于该传感器属于 pH 响应的传感器,应注意避免高浓度碱性化合物。

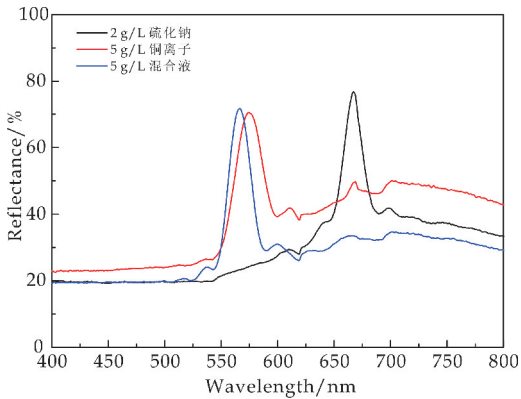


图 14 传感器的抗干扰性

2.8 传感器在真实水环境中的应用

为了研究传感器在天然水环境中的适应性,分别考察了传感器在天然湖水、自来水和去离子水所配制的 2 g/L 的硫化钠溶液中的响应效果. 如图 15 所示,在这三种水所配制的硫化钠溶液中,传感器的衍射峰基本都在同一位置,说明在天然湖水和自来水中,传感器没有检测到重金属离子的存在. 在相同的条件下,分别采用去离子水、天然湖水和自来水配制浓度为 3 g/L 的 Hg^{2+} 溶液,传感器响应后的衍射峰位置非常接近,而且颜色都由深红色变为橙色,说明传感器对不同水质具有良好的适应

性.

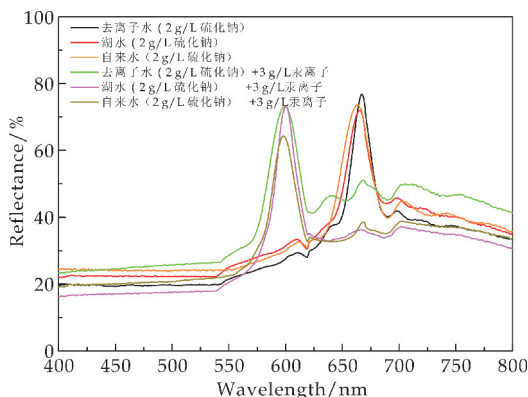
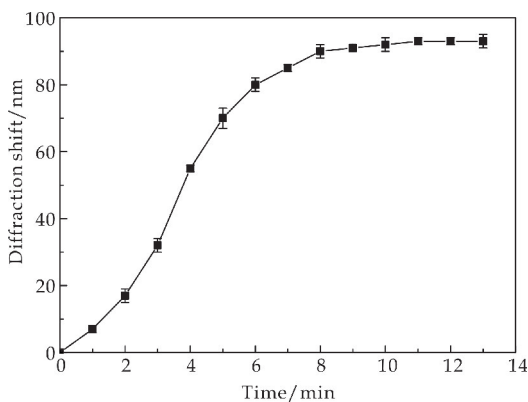


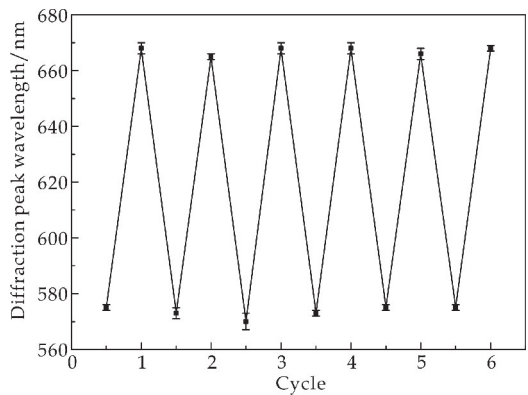
图 15 传感器在天然水环境中的衍射光谱图

2.9 传感器的响应时间和重复使用性

传感器具有三维孔洞和高比表面积,这些条件有利于分析物或者溶剂分子能够快速到达活性位点,有效提高了传感器的灵敏度.当分析物的浓度增加到一定值时,传感器水凝胶的弹性形变到达最大值,传感器处于平衡状态.以检测 5 g/L Hg^{2+} 为例,记录了传感器不同响应时间衍射峰的移动位置.如图 16(a)所示,随着时间的推移,衍射峰的蓝移值不断增加,当时间为 11 min 时传感器衍射峰蓝移值不再增加,说明传感器的溶胀到达平衡,因此传感器从响应到达平衡仅需 11 min.



(a) 传感器的响应时间



(b) 传感器循环检测 5 g/L 的汞离子

图 16 传感器的响应时间和重复使用性

本文中的反蛋白石光子晶体传感器是水凝胶材质,因此具有良好的弹性伸缩能力.传感器对重金属离子检测完毕后,将传感器浸泡在体积分数为 10% 的醋酸溶液中 4 h,再用去离子水冲洗多次后,传感器可以恢复到初始状态.如图 16(b)所示,传感器在循环使用多次后,误差在 3% 的范围内,说明该传感器有着良好的重复使用性能.

3 结论

在本文中,基于硫化物沉淀反应,制备了以甲基丙烯酸为功能单体的具有 pH 响应的光子晶体重金属传感器.该传感器不需要大型仪器和高昂的经济成本,通过观察薄膜颜色便可直接对重金属离子浓度进行可视化分析.

本文研究了功能单体与交联剂比例对传感器的影响.结果表明,当比例为 5 : 0.1 时传感效果最好.通过调节硫化钠浓度可对不同浓度的重金属进行检测:传感器在 2 g/L 的硫化钠溶液对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 的检测范围分别是 1~5 g/L、2~4 g/L、1~5 g/L、1~7 g/L;在 1 g/L 的硫化钠溶液可检测范围为 0.1~0.5 g/L、0.5~1 g/L、0.1~0.5 g/L、0.1~0.5 g/L.同时,传感器具有良好的选择性、抗干扰性和重复使用性.

参考文献

- [1] 赵俊明. 新型重金属离子检测的电化学传感器及微型测量系统研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [2] Zaib M, Athar M M, Saeed A, et al. Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic-a review[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 74: 895-908.
- [3] Lin C, Wu J, Ju H, et al. Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015(63): 276-286.
- [4] Ravikumar Y, Nadarajan S P, Lee C S, et al. Engineering an FMN-based iLOV protein for the detection of arsenic ions[J]. Analytical Biochemistry, 2017, 525: 38-43.
- [5] Gumpu M B, Sethuraman S, Krishnan U M, et al. A review on detection of heavy metal ions in water-An electrochemical approach[J]. Sensors and Actuators B, 2015, 213: 515-533.
- [6] 郭健, 姚云, 赵小旭, 等. 粮食中重金属铅离子、镉离子的污染现状及对人体的危害[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(3): 33-35.
- [7] 薛斌军. 基于荧光标记发夹式 DNA 探针的汞离子定量检测技术的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [8] 新月灿, 蔡森, 赵然. 水中几种常见重金属污染物对人体健康的危害及对策[J]. 资治文摘(管理版), 2010(5): 146.
- [9] Daniel K. Sarfo, Arumugam Sivanesan, Emad L. Izake, et al. Rapid detection of mercury contamination in water by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Rsc Advances, 2017, 35(7): 21 567-21 575.
- [10] Jiang Q, Wang Z L, Li M X. A nopinone based multi-

- functional probe for colorimetric detection of Cu^{2+} and ratiometric detection of Ag^+ [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2020, 19(1): 49-55.
- [11] Willander M, Khun K, Ibutopo Z H, Molecular imprinted photonic crystal for sensing of biomolecules[J]. *Sensors*, 2014, 14(5): 8 605-8 632.
- [12] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Physics Review Letters*, 1987, 58: 2 059-2 065.
- [13] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric duper lattices[J]. *Physics Review Letters*, 1987, 58: 2 486-2 491.
- [14] Qian W, Zhao C, He S, et al. High-sensitivity temperature sensor based on an alcohol-filled photonic crystal fiber loop mirror[J]. *Optics Letters*, 2011, 36: 1 548-1 550.
- [15] Xu X, Goponenko A V, Asher S A. Polymerized poly HEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(10): 3 113-3 119.
- [16] Zhang R, Wang Q, Zheng X, Flexible mechanochromic photonic crystals: Routes to visual sensors and their mechanical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(13): 3 182-3 199.
- [17] 李 露, 孟甜甜. 基于光子晶体的苯酚传感器构建及其响应性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(6): 111-114, 124.
- [18] Suthar B, Bhargava A. Pressure sensor based on quantum well-structured photonic crystal[J]. *Silicon*, 2020(22): 1-4.
- [19] Hameed M, Azab M Y, Heikal A M, et al. Highly sensitive plasmonic photonic crystal temperature sensor filled with liquid crystal[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(1): 59-62.
- [20] 周彩虹, 郭 纯, 刘建青, 等. 聚甲基丙烯酸反蛋白石光子晶体反应特性及其检测己烯雌酚的应用[J]. *解放军预防医学杂志*, 2013, 31(1): 23-26.
- [21] Shi D J, Zhang X D, Yang Z K, et al. Fabrication of PAM/PMAA inverse opal photonic crystal hydrogels by a "sandwich" method and their pH and solvent responses[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(58): 85 885-85 890.
- 【责任编辑: 蒋亚儒】**
-
- (上接第 72 页)
- [14] 曹 丹, 安 华, 严孝清, 等. SiC/Pt/CdS 纳米棒 Z 型异质结的制备及其高效光催化产氢性能[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(7): 93-106.
- [15] 张 洁. 磷酸钾镁合成和溶解因素的影响规律及其作用机理[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2018.
- [16] Wang Ying, Shang Xiaotong, Shen Jinni, et al. Direct and indirect Z-scheme heterostructure-coupled photosystem enabling cooperation of CO_2 reduction and H_2O oxidation[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3 043-3 054.
- [17] Qing Kang, Tao Wang, Peng Li, et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by hydrous hydrazine over Au-Cu alloy nanoparticles supported on $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ coaxial nanotube arrays[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 54(3): 841-845.
- [18] 冯淑婷. 基于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 传统 II 型异质结和 Z 型异质结复合光催化剂的构建及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [19] Xiaofei Yang, Lin Tian, Xiaolong Zhao, et al. Interfacial optimization of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ based Z-scheme heterojunction toward synergistic enhancement of solar-driven photocatalytic oxygen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 240-249.
- [20] Froylan Rosales Martínez, Adalberto Rosendo Ponce, César Cortez Romero, et al. Relation of the maximum temperature and relative humidity close to the insemination with the tropical milking criollo heifer's gestation in three seasons[J]. *Tropical Animal Health and Production*, 2021, 53(1): 27-34.
- [21] Yun Wang, Jie Zhao, Tianfu Wang, et al. CO_2 photoreduction with H_2O vapor on highly dispersed $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts: Surface species and their reactivity[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 337: 293-302.
- [22] Huang Hongwei, Han Xu, Li Xiaowei, et al. Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiOBr-BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 482-492.
- [23] Xiaohu Liu, Guanzhou Qiu, Yan Zhao, et al. Gallium oxide nanorods by the conversion of gallium oxide hydroxide nanorods[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2007, 439(1): 275-278.
- [24] Yu Quan, Dong Fang, Xueying Zhang, et al. Synthesis and characterization of gallium oxide nanowires via a hydrothermal method[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 121(2): 142-146.
- [25] 赵 毅, 刘 威, 张自丽, 等. 光催化还原二氧化碳影响因素分析[J]. *中国电力*, 2013, 46(1): 90-95.
- [26] Wang Ying, Shang Xiaotong, Shen Jinni, et al. Direct and indirect Z-scheme heterostructure-coupled photosystem enabling cooperation of CO_2 reduction and H_2O oxidation[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3 043-3 045.
- [27] Liu Ting, Zhang Yan, Shi Zhun, et al. BiOBr/Ag/AgBr heterojunctions decorated carbon fiber cloth with broad-spectral photoresponse as filter-membrane-shaped photocatalyst for the efficient purification of flowing wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587(1): 633-643.
- [28] Hee Jung Yoon, Ju Hyun Yang, So Jeong Park, et al. Photocatalytic CO_2 reduction and hydrogen production over Pt/Zn-embedded beta- Ga_2O_3 nanorods[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147 753-147 763.
- 【责任编辑: 陈 佳】**



* 文章编号:2096-398X(2021)04-0090-06

破乳絮凝一体化体系的制备及性能评价

杨晓武¹, 沈志峰¹, 王 涛², 张 星², 徐 鹏²,
马爱青², 常 峰², 张 康¹, 王 晨^{1*}

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司 石油工程技术研究院, 山东 东营 257001)

摘 要:为了解决含油污水对环境的污染问题,以 3-丁烯醇为起始剂,用环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为主要原料,先在高温高压条件下成功合成中间体聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO),中间体再与 DMC 发生嵌段聚合反应,合成破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC),并通过 FTIR、SEM、化学滴定法和粒径分析对其结构进行了表征,并进行了油水分离测试.结果表明:聚醚破乳剂的分子量为 2 922,说明有破乳功能,破乳絮凝剂的 RSN 为 12.8,有很好的亲水性;随着破乳絮凝剂浓度升高,浊点逐渐下降;最后通过破乳絮凝实验,破乳絮凝剂可以很好地实现油水分离.

关键词:聚醚破乳剂;破乳絮凝剂;油水分离

中图分类号:TQ421

文献标志码:A

Preparation and performance evaluation of demulsification flocculation integrated system

YANG Xiao-wu¹, SHEN Zhi-feng¹, WANG Tao², ZHANG Xing²,
XU Peng², MA Ai-qing², CHANG Feng², ZHANG Kang¹, WANG Chen^{1*}

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Shengli Oilfield Company of SINOPEC, Dongying 257001, China)

Abstract: In order to solve the pollution problem of oily wastewater to the environment, 3-butanol was used as initiator, ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO) and methacryloxyethyl trimethylammonium chloride (DMC) were used as main raw materials. The intermediate polyether demulsifier (PEO-PPO-PEO) was successfully synthesized under high temperature and high pressure. The demulsifying flocculant (PEO-PPO-PEO-PDMC) was synthesized by block polymerization of the intermediate and DMC. The structure was characterized by FTIR, SEM, chemical titration and particle size analysis, and the oil-water separation test was carried out. The results showed that the molecular weight of polyether demulsifier is 2 922, which has demulsification function. The RSN of demulsifying flocculant is 12.8, which has good hydrophilicity. With the increase of demulsifying flocculant concentration, cloud point decreased gradually. Finally, through the demulsification flocculation experiment, it is concluded that the demulsification flocculant can achieve good oil-water separation.

* 收稿日期:2021-01-23

基金项目:国家自然科学基金项目(22008148)

作者简介:杨晓武(1982—),男,湖北襄阳人,副教授,博士,研究方向:精细化学品

通讯作者:王 晨(1987—),女,陕西铜川人,副教授,博士,研究方向:油田助剂的开发与应用, wangchenhg@sust.edu.cn

Key words: polyether demulsifier; demulsifying flocculant; oil-water separation

0 引言

水作为人类不可或缺的重要资源,频繁的人类活动引发了严重的水体污染问题^[1,2].如果含油污水不能及时进行科学处理,直接将其排放,会导致含油污水进入地表水系统,进而引起微生物过度繁殖^[3-5].含油污水中含有丰富的有机物等会对水中的氧气进行消耗,容易产生水富营养化的现象,还会导致水环境生态系统受到破坏.水体的质量受到污染,也大幅度降低了水资源的利用率^[6].因此,治理含油污水刻不容缓.与传统破乳剂与絮凝剂复配的手段相比,破乳絮凝剂同时兼具破乳剂的破乳功能和絮凝剂季铵盐的絮凝功能.一种集破乳与絮凝于一体的功能性产品,提高了污水的处理能力,降低了成本,可以快速实现水资源的循环利用.

聚醚破乳剂是一种通过顶替作用强烈吸附于油-水界面的表面活性剂,并产生新的油-水界面膜^[7,8].新界面膜厚度较薄,膜的强度显著降低而破乳^[9-13].李静^[14]研究了在反相聚醚破乳剂上接枝具有吸附功能的 SiO₂,但在聚醚破乳剂一端共聚带电荷的季铵盐还有待研究.本课题提出破乳与絮凝协同作用的破乳絮凝剂设计新思路.采用嵌段方式在破乳剂的一端接上絮凝剂.通过聚醚破乳剂先置换和破坏油污界面膜,破乳剂完成破乳后,油滴

能迅速被有絮凝功能带正电的季铵盐所吸附,从而完成破乳、絮凝.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO),99%,甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),75 wt.%,3-丁烯醇,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸铵,分析纯,广东光华科技股份有限公司;乙二胺四乙酸二钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钾,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;建工建材含油污水.

1.1.2 仪器设备

傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;扫描电镜,捷克 TESCANA 公司;LGJ-10 冷冻干燥机,北京松原华兴科技发展有限公司;纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司;数码观测王,北京华旗资讯数码科技有限公司.

1.2 聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)的合成

PEO-PPO-PEO 的合成路线如图 1 所示.具体为:

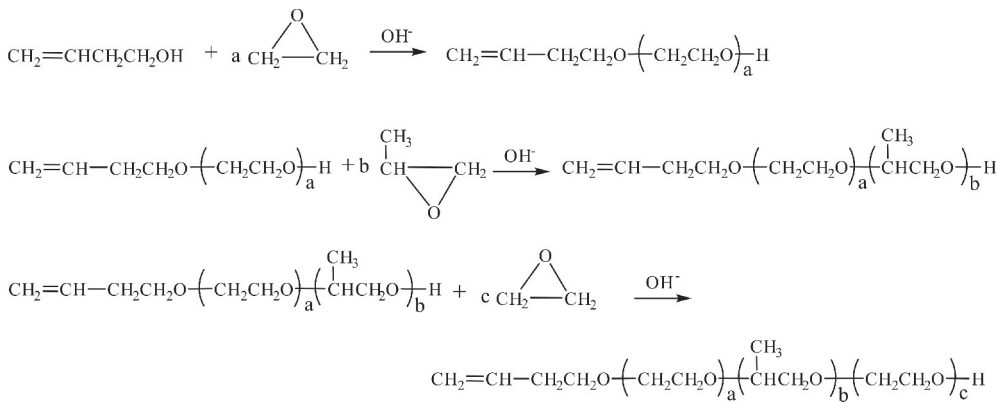


图 1 PEO-PPO-PEO 的合成

将起始剂 3-丁烯醇和 KOH 分别加入高压反应釜中,密闭检漏后升温,并减压至-0.1 MPa.当升温至 70 ℃时开始抽真空,持续至 100 ℃.当温度接近 120 ℃时,按照一定的质量缓慢、连续地通入环氧乙烷(EO),控制反应釜压力等于 0.3 MPa.加料结束后,EO 持续反应,高压釜内压力逐渐减小,表压降至-0.1 MPa,表示反应完全,制得聚氧乙烯链段(PEO).

在上述制得的 PEO 链段中,缓慢、连续地通入一定质量的环氧丙烷(PO).控制压力等于 0.4 MPa、温度

等于 120 ℃.加料完成后反应釜压力降至-0.1 MPa,表示反应完全,制得 PEO-PPO 链段.

在上述制得的 PEO-PPO 链段中,缓慢、连续地通入一定质量的环氧乙烷(EO).控制压力等于 0.3 MPa、温度等于 120 ℃.加料完成后反应釜压力降至-0.1 MPa,表示反应完全,制得聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO).

1.3 破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)的合成

PEO-PPO-PEO-PDMC 的合成路线如图 2 所示.

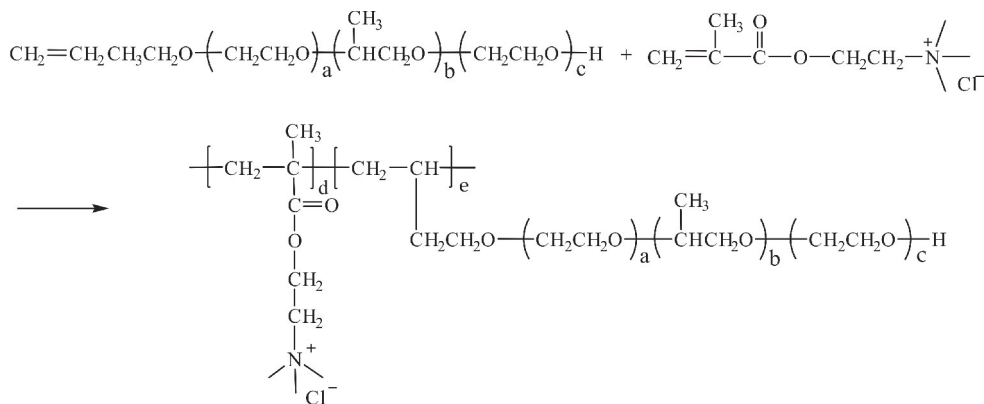


图 2 PEO-PPO-PEO-PDMC 的合成

在装有搅拌棒和冷凝管的三口烧瓶中加入 15 g 甲基丙烯酸酐氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和 10 g 聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO), 螯合剂乙二胺四乙酸二钠 0.15 g, 溶剂为蒸馏水 35 g, 升温至 80 ℃, 在搅拌的条件下, 缓慢滴加 10 mL 溶有 2.5 g 过硫酸铵的引发剂, 反应 5 h, 得到淡黄色膏状产物, 即得破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)。

1.4 结构表征与性能测试

1.4.1 结构表征与性能测试

采用德国 Burker 公司的傅里叶转换红外光谱仪对样品分子的结构定性分析, 扫描范围 500~4 000 cm⁻¹。

1.4.2 羟值的测定

称取聚醚破乳剂 10~20 g(精确至 0.01 g), 加入至 250 mL 干燥的碘量瓶中, 用移液管移取 25 mL 配制好的邻苯二甲酸酐+吡啶+咪唑溶液至碘量瓶中, 迅速摇动, 使聚醚破乳剂完全溶解, 盖上瓶塞, 将碘量瓶放入沸水中, 加热 1 h, 在加热的过程中, 摇动碘量瓶一到两次。在加热结束后, 取出加入沸水 10 mL, 用自来水冲洗至室温, 加入酚酞指示液 2 mL, 用浓度为 1 mol · L⁻¹ 的氢氧化钠标准溶液滴定至红色, 并保持 30 s 不褪色, 视为滴定终点。同时, 作空白实验及测定聚醚破乳剂酸值, 通过羟值和酸值求得分子量^[15]。

羟值计算公式如式(1)所示:

$$I(\text{OH}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c_1 \times 56.1}{m} + X \quad (1)$$

式(1)中: $I(\text{OH})$ 为破乳剂羟值, mg · g⁻¹; V_0 为滴定空白时耗用氢氧化钠标准溶液体积, mL; V_1 为滴定破乳剂时消耗氢氧化钠标准溶液体积, mL; c_1 为氢氧化钠标准溶液浓度, mol · L⁻¹; m 为计算羟值破乳剂质量, g; X 为破乳剂的酸值, mg · g⁻¹。

酸值计算公式如式(2)所示:

$$X = \frac{V \cdot c_2 \times 56.1}{m_1} \quad (2)$$

式(2)中: X 为破乳剂的酸值, mg · g⁻¹。按 GB/T 6365-2006 规定的方法测定。若此值小于或等于 0.3, 忽略不计。取两次测定结果的平均值; V 为滴定酸值消耗氢氧化钾标准溶液体积, mL; c_2 为氢氧化钾标准溶液浓度, mol · L⁻¹; m_1 为计算酸值破乳剂的质量, g。

分子量计算公式如式(3)所示:

$$M = \frac{1\,000 \times 56.1}{I(\text{OH}) + X} \quad (3)$$

式(3)中: M 为破乳剂的分子量。

1.4.3 粒径的测定

取 3 mL 的试样于 1 cm 比色皿中, 升温至 25 ℃, 测量角度为 90°, 测其粒径, 判断样品的粒度分布。

1.4.4 RSN 值的测定

根据 Jiangying Wu 等^[16]提供的方法进行测定, 用 RSN 值判定破乳絮凝剂的亲疏水性。配制一定量甲苯(体积分数为 2.6%)和乙二醇二甲醚(体积分数 97.4%)的混合溶液, 将 1.5 g 样品溶于 30 mL 混合溶液中, 室温下搅拌 30 min, 溶解。用去离子水滴定破乳絮凝剂溶液, 直到溶液混浊并保持 30 s 不变。消耗去离子水的体积(单位: mL)即为破乳絮凝剂的 RSN, 测量三次取其平均值。

1.4.5 浊点的测定

加热表面活性剂溶液发生混浊的现象称为起昙, 此时的温度称为浊点或昙点^[17], 表面活性剂应在浊点以下使用, 用来确定表面活性剂的性能以及应用范围。浊点(Cloud point)被定义为溶液在加热下突然从透明变浑浊的温度^[18,19]。浊度的测量从 20 ℃ 开始, 每升高 2 ℃ 恒温 10 min, 测量一次浊度, 直到温度达到 80 ℃。记录浊度。得到了 NTU (浊度单位)和温度的关系曲线。

1.4.6 扫描电镜的测定

将样品进行冷冻干燥, 作喷金处理, 用扫描电镜分析冷冻干燥样品, 表征内部的微观形态结构。

1.4.7 除油性能的测定

用滴管吸取原污水、破乳剂和破乳絮凝剂处理后的污水于载玻片上,分别放大 540 倍观测污水的油滴形态,判断产品对污水的破乳絮凝效果。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 3 给出了聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)的红外谱图。由图 3 可知,由于环氧乙烷和环氧丙烷的环很小,C—O—C 伸缩振动向低频率方向移动,分别在 955 cm^{-1} 和 939 cm^{-1} 处出现的吸收峰,而聚醚破乳剂在 $1\,083\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,即 C—O—C 的反对称伸缩振动,说明环氧丙烷和环氧乙烷都已发生了开环聚合反应。

835 cm^{-1} 处的吸收峰表示的是环氧乙烷链段与环氧丙烷链段邻接处的一 CH_2 —摇摆振动, 922 cm^{-1} 处的吸收峰是 CH_2O —的变形振动,在 $2\,976\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,862\text{ cm}^{-1}$ 有两个明显的吸收峰,表明是聚氧丙烯链段中的甲基— CH_3 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表示甲基的反对称变形振动, $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表征聚醚一端 3-丁烯醇的双键, $3\,529\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表征聚醚一端羟基。

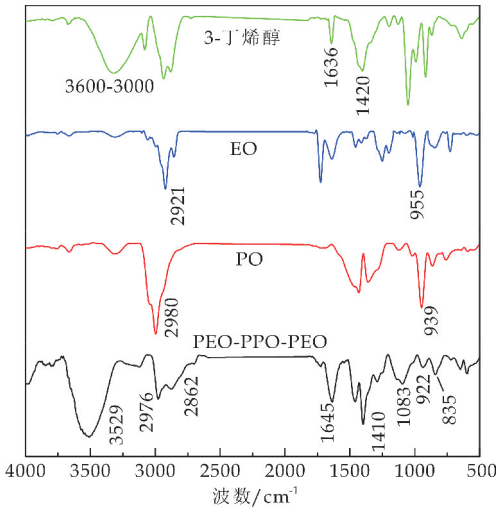


图 3 PEO-PPO-PEO 的红外光谱图

综上,环氧乙烷-环氧丙烷共聚物的组成是按照预期的分子结构设计的,聚醚破乳剂的链段部分 PEO 和 PPO 都是集中分布的,也就是说,这两种不同的类型的单体在聚醚链段中是各自集中分布连接起来的,并不是无规律分布的。

图 4 给出了破乳絮凝剂 PEO-PPO-PEO-PD-MC 的红外谱图。由图 4 可知,DMC 在 $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,即 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, $1\,307\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表示叔铵 C—N 的伸缩振动,当形成聚合物时,空间位阻小,该吸收峰会减弱,说明由单体在引发剂的作用下,发生了聚合反应,生成了 PD-

MC。在 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,107\text{ cm}^{-1}$ 有两个明显的吸收峰,分别表示是 DMC 分子中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 非对称伸缩振动,为第一吸收,破乳絮凝剂分子中在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处没有吸收峰,即 PEO-PPO-PEO 与 DMC 发生了聚合反应。综上,是按照 PEO-PPO-PEO-PD-MC 分布的。

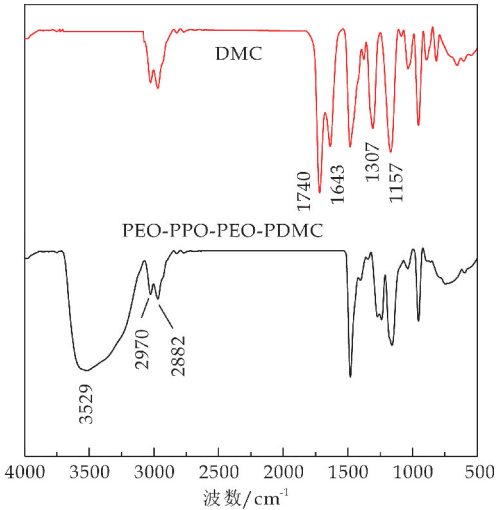


图 4 PEO-PPO-PEO-PD-MC 的红外光谱图

2.2 羟值的分析

按 GB/T 6365-2006 规定的方法测定,称取 10 g(精确到 0.001 g) 聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 乙醇使样品充分溶解,加入 5~6 滴酚酞作指示剂,用氢氧化钾滴定至粉红色,即为滴定终点,测试结果如表 1 所示。其中, $c_2=0.102\,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 1 酸值测试结果

组号	m_1/g	V/mL	$X/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1	10.567	0.05	0.027
2	10.443	0.04	0.022

由表 1 可得,酸值可以忽略不计。不同称量的聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)测得的羟值如表 2 所示,其中 $V_0=62.36\text{ mL}$, $c_1=0.986\,3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

合成的破乳剂是高聚物,高聚物的分子量是高聚物的重要性质之一,对破乳剂本身的性能起着决定性的作用。通过测定 3 组不同质量的破乳剂的羟值,根据公式得出破乳剂的分子量大约是 2 922,符合聚醚破乳剂的设计依据。

表 2 羟值测试结果

组号	m/g	V_1/mL	$I(\text{OH})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	M
1	10.02	58.95	18.87	2 973
	10.01	58.83	19.59	2 863
2	15.01	56.65	20.35	2 756
	15.06	57.03	19.61	2 861
3	20.02	55.80	18.18	3 093
	20.00	55.59	18.77	2 988

2.3 粒径的分析

粒径是判定大分子合成的重要参数,可以更好的评估样品的合成结果.图 5 为聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)和破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)的粒径分布图.由图 5 可知,,破乳剂的平均粒径为 2.010 nm.破乳絮凝剂的平均粒径为 5.236 nm.说明破乳剂在与 DMC 发生反应,成功地合成了破乳絮凝剂.

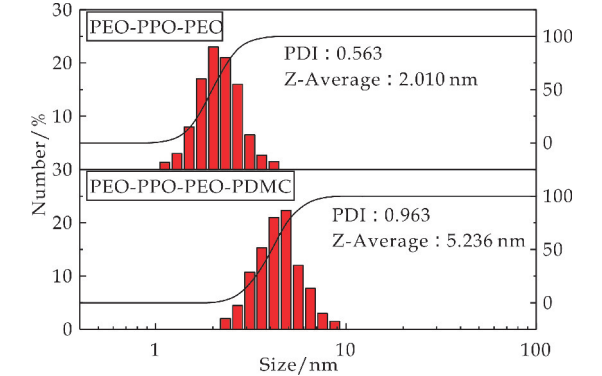


图 5 粒径分布图

2.4 RSN 的分析

不同称量的破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)的测得的 RSN 值如表 3 所示.

表 3 RSN 值测试结果

序号	m/g	RSN/mL	平均 RSN/mL
1	1.026 3	13.55	12.8
2	1.109 8	12.62	
3	1.112 3	12.25	

合成的破乳絮凝剂属于表面活性剂,亲疏水性是重要的参数之一,可以通过 RSN 来判定破乳絮凝剂的亲疏水性.当 $RSN < 7$ 时,认为破乳絮凝剂是疏水性的,更适用于油包水(W/O)体系;当 $RSN \geq 7$ 时,认为破乳絮凝剂是亲水性的,更适用于水包油(O/W)体系^[20].

通过测定 RSN 值,分析破乳剂在引入具有絮凝功能的 PDMC 之后的亲疏水性.通过测定 3 次破乳絮凝剂的 RSN 值,得出该破乳絮凝剂的 RSN 值是 12.8,表明破乳絮凝剂是亲水的,更易于处理水包油体系的污水.

2.5 浊点的分析

图 6 为破乳剂絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)的浊点图.由图可知,随着破乳絮凝剂浓度的升高,浊点逐渐下降.这是因为破乳絮凝剂浓度升高使胶束的数目增加,导致胶束之间相互碰撞的几率增大,聚集的可能性增加,因此易引起与水相分离,使浊点降低.但是随着破乳絮凝剂浓度的增加,浊度曲线的斜率变得更为平缓.这种现象可能是由

于在高破乳絮凝剂浓度下形成了结构化的水-表面活性剂体系^[21].在高温下,这个系统逐渐被破坏.一些水分子附着在系统上而不是胶束上;它们在胶束之间形成一个缓冲液层将它们分离^[22,23].

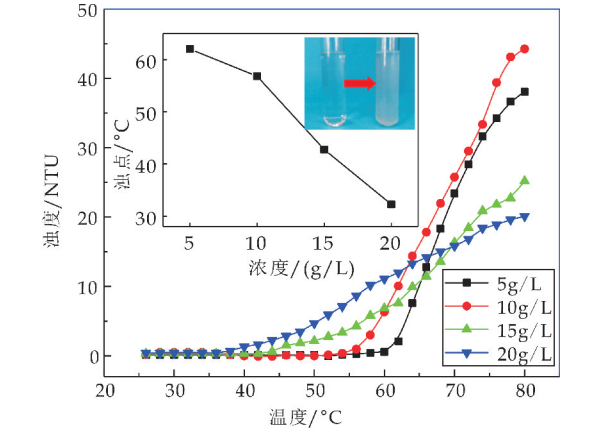
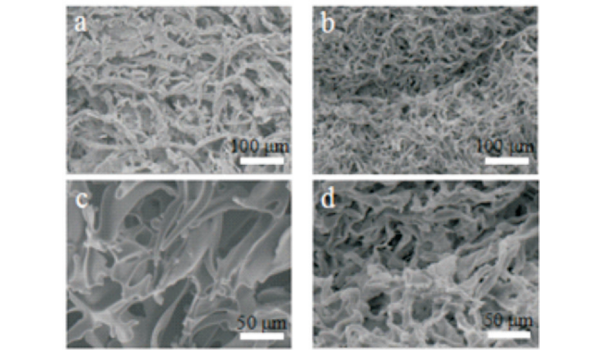


图 6 破乳絮凝剂 PEO-PPO-PEO-PDMC 的浊点图

2.6 扫描电镜的分析

图 7(a)和(c)为 PEO-PPO-PEO 溶液在 1% 浓度下的微观结构图片,(b)和(d) PEO-PPO-PEO-PDMC 溶液在 1% 浓度下的微观结构图片. PEO-PPO-PEO 和 PEO-PPO-PEO-PDMC 都是三维网络结构,可以直观看到它们的分布情况.显然,图 7(b)和(d)形成的胶束状态空间网状结构比图 7(a)和(c)的更加致密,这是由于在破乳剂一端引入了 PDMC.从而也说明破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)可以更好地发挥作用.



(a) PEO-PPO-PEO 的 500 倍 SEM (b) PEO-PPO-PEO-PDMC 的 500 倍 SEM (c) PEO-PPO-PEO 的 1000 倍 SEM (d) PEO-PPO-PEO-PDMC 的 1 000 倍 SEM

图 7 扫描电镜图

2.7 除油性能的分析

原污水形态分析的结果见图 8 所示.由图 8 可知,含油污水中主要分布着 5~20 μm 的油滴和微小的杂质,电荷相互排斥,各个油珠和杂质相互分离,形成了稳定的 O/W 体系.

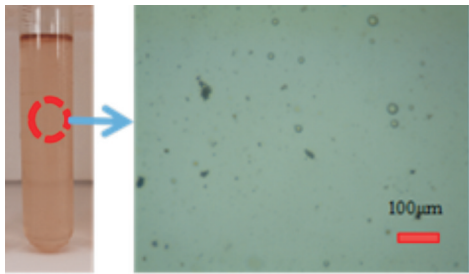


图 8 原污水放大 540 倍

加聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)污水的形态见图 9 所示.由图 9 可知,破乳剂有良好的破乳效果,破乳剂顶替替换了油滴上的杂质,含油污水实现了破乳,使得微粒杂质悬浮在水中,有少量的油滴上升,但微粒之间相互排斥和微粒质量太小,不能产生聚集现象.

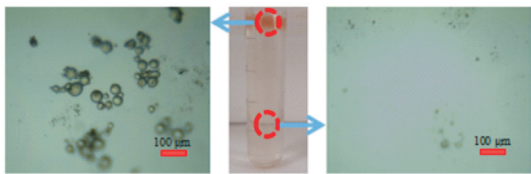


图 9 破乳剂处理后污水放大 540 倍

加破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)污水的形态见图 10 所示.由图 10 可知,含油污水实现了净化,油滴经过破乳和絮凝之后,与微粒杂质依靠絮凝剂的静电作用,紧紧的结合在一起,油滴和微粒杂质悬浮在水的上方.

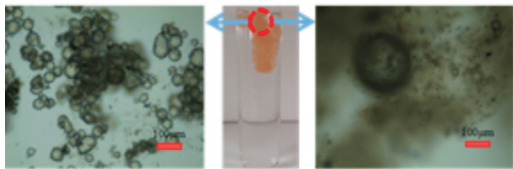


图 10 破乳絮凝剂处理后污水放大 540 倍

3 结论

(1)以 3-丁烯醇为起始剂,用环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为主要原料,先合成中间体聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO),然后合成破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC),并通过 FTIR 证实了其结构;粒径和 SEM 分析,进一步证实合成了破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC).

(2)聚醚破乳剂(PEO-PPO-PEO)的分子量为 2 922;破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)的 RSN 为 12.8;随着破乳絮凝剂(PEO-PPO-PEO-PDMC)浓度的升高,浊点逐渐下降.

(3)对建工建材含油污水进行了破乳絮凝实

验,通过图片得出破乳絮凝剂可以很好的实现油水分离.

参考文献

[1] 李 雨,桓韦盼,黄 葵,等.我国地表水环境质量现状及污染修复技术研究[J].中国资源综合利用,2021,39(2):195-197.

[2] Huimin Li, Yongchao Cao, Limin Su. Multi-dimensional dynamic fuzzy monitoring model for the effect of water pollution treatment [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 191(6): 1-15.

[3] 王存英,方仁杰.聚醚聚季铵盐反相破乳剂的合成与破乳性能评价[J].化学研究与应用,2015,27(12):1 879-1 884.

[4] 吴 丹,王培森,王克林,等.气田站内高含油污水破乳絮凝筛选研究[J].天津化工,2019,33(5):39-41.

[5] 张 明,杜西领,时君友,等.功能化木材在水污染净化领域的研究进展[J].生物质化学工程,2021,55(2):60-70.

[6] 张 燕.城区河涌水体污染分析及治理技术[J].化工设计通讯,2019,45(6):228-229.

[7] Cun Hu, Shuai Liu, Shenwen Fang, et al. Dissipative particle dynamics investigation of demulsification process and mechanism of comb-like block polyether[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(12): 3 171-3 180.

[8] 吴 倩,余志兵,戴泽青,等.一种油溶性破乳剂的制备和评价[J].山东化工,2018,47(11):42-45.

[9] Hao Sun, Xin He, Qingqing Wang, et al. Demulsification of O/W emulsion using a novel polyether-polyquaternium copolymer; Effect of the demulsifier structure and solution environment conditions[J]. Separation Science and Technology, 2021, 56(4): 811-820.

[10] 杨 凯,马 英,张 帆,等.探究原油破乳剂的研究进展 [J].当代化工研究,2020,48(21):153-154.

[11] 袁宏强,张 涛,张 颖,等.污水处理高效反相破乳剂应用现状[J].石油化工应用,2020,39(8):1-3.

[12] Zhiyong Li, Yunlei Shi, Anlian Zhu, et al. Light-responsive, reversible emulsification and demulsification of oil-in-water pickering emulsions for catalysis [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2020, 60(8): 3 928-3 933.

[13] 袁宏强,张 涛,张 颖,等.污水处理高效反相破乳剂应用现状[J].石油化工应用,2020,39(8):1-3.

[14] 李 静.负载型反相破乳剂的合成及性能研究[D].北京:中国矿业大学,2017.

[15] 鲁 琴,付洪娥,魏 田,等.自动电位滴定在大分子量聚酯多元醇羟值测定中的应用[J].染料与染色,2020,57(2):46-48.

[16] Jiangying Wu, Yuming Xu, Tadeusz Dabros, et al. Development of a method for measurement of relative solubility of nonionic surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 232(2): 229-237.



* 文章编号:2096-398X(2021)04-0096-07

基于数字岩心的变质岩裂缝储层微观渗流机理研究——以 JZ 油田潜山为例

徐 静, 王鹏飞, 李俊飞, 吕坐彬, 高振南

(中海石油(中国)有限公司 天津分公司, 天津 300459)

摘 要:潜山裂缝性油藏微观基质储集空间类型及渗流特征研究一直缺乏有效方法,导致基质是否出油等关键问题认识不清.引入数字岩心技术,利用 CT 扫描和立体成像技术,建立不同尺度三维数字岩心模型,提取孔隙、裂隙网络模型,统计分析孔隙结构特征.并通过基于分子动力学的方法进行单相和油水两相渗流模拟,研究微观渗流规律.通过对 JZ 油田潜山多个岩心样品进行多尺度数字岩心实验,将该区基质储集空间类型分为:溶蚀孔隙型、溶蚀孔洞型、微裂缝型和基岩四类;分别开展两相渗流模拟,得到各类基质的相对渗透率曲线,定量表征了不同储集空间样品微观渗流特征.数字岩心描述的基质孔隙结构、物性参数与区内常规实验结果基本一致.实现了复杂潜山油藏微观基质渗流特征认识的突破,为类似微观储层研究难题提供方法.

关键词:数字岩心技术;基质储集空间类型;微观渗流机理;数值实验;相对渗透率
中图分类号:TE349 **文献标志码:**A

Study on micro-pore structure and seepage mechanism of fractured reservoirs based on digital core: Taking buried hill of JZ oilfield as an example

XU Jing, WANG Peng-fei, LI Jun-fei, LV Zuo-bin, GAO Zhen-nan

(Tianjin Branch, CNOOC China Limited, Tianjin 300459, China)

Abstract: There has been a lack of effective research methods on reservoir space types and seepage characteristics of micro matrix in buried hill fractured reservoirs, leading to unclear understanding of the key issues such as whether the matrix can produce oil or not. By introducing the technology of digital core, which use CT scanning and stereo imaging technology, three-dimensional digital core models of different scales are established, pore and fracture network models are extracted, and pore structure characteristics are analyzed. On this basis, molecular-level single-phase and oil-water two-phase flow seepage simulation is carried out by molecular dynamics method, and its micro-seepage law are studied. Through multi-scale digital core experiments on several core in JZ oilfield buried hill, the matrix reservoir space types in this area can be divided into four types: dissolution pore type, dissolution cave type,

* 收稿日期:2021-03-28

基金项目:国家“十三五”科技重大专项项目(2016ZX05058-001)

作者简介:徐 静(1987—),女,云南曲靖人,工程师,硕士,研究方向:油气储层表征、油藏数值模拟

micro-fracture type and bedrock. Based on the two-phase flow simulation, the relative permeability curves of various matrices are obtained, and the micro-seepage characteristics of various reservoir space samples are quantitatively characterized. The pore structure and physical parameters of matrix described by digital cores are basically consistent with the conventional experimental results in the area. This study has achieved a breakthrough in understanding the permeability of micro-matrix in complex buried hill reservoir development, and provided a method for similar micro-reservoir research puzzles.

Key words: digital core technology; matrix reservoir space types; microscopic seepage mechanism; numerical experiment; relative permeability

0 引言

近些年来,潜山裂缝油气藏已逐渐成为国内外石油地质专家寻找油气的一个重要勘探开发领域^[1-3],发现的潜山变质岩裂缝油气储量逐年增加.潜山变质岩储层非均质性强、孔隙结构复杂,缺乏基质储渗认识,必须从微观尺度着手,研究微观渗流机理,以指导油气田开发.然而变质岩裂缝性储层基质渗透率低,且受岩心收获率低、破损严重、难以取到代表性岩心等条件限制^[4],裂缝储层微观渗流机理一直是业界难题.数字岩心技术作为新兴的数值模拟方法,已逐渐在岩石物理属性研究中发挥重要的作用,不断由常规碎屑岩储层,逐步扩展到页岩、碳酸盐岩和致密砂岩等复杂储层研究^[4,5].但对于复杂裂缝储层微观渗流机理研究仍然较少,表现在:一是目前多用于储层的数字岩心模型构建和常规物性计算,缺乏复杂变质岩储层基质微观储集空间的系统研究;另一方面,特别是变质岩裂缝储层基质相对渗透率定量研究方面还很缺乏.

随着数字化技术的发展,数字岩心分析技术成为储层微观结构和渗流特征研究的重要手段,该技术包含三维数字岩心建模和流动模拟技术^[4].在真实岩心数字模型基础上,模拟微观流动的过程、形态与规律,能较准确方便地获得岩石的微观渗流机理.该方法可多次重复实验,弥补了常规物理实验的局限性.将数字岩心技术引入到变质岩裂缝储层基质储集空间、油水两相驱替和吸吮过程模拟研究,解决裂缝储层基质渗透率计算,以及相渗曲线缺乏等难题.

针对JZ油藏潜山变质岩储层微观渗流认识不清的问题,选取三口井不同岩心逐级扫描,建立三维数字岩心模型,提取真实孔隙网络模型进行多相渗流模拟,探索裂缝储层微观渗流机理,为油藏开发决策提供基础.

1 数字岩心三维模型的构建

数字岩心模型的构建是运用数字岩心技术开展研究的基础.其构建方法分为两大类:物理实验法和数值构建法^[6-9].常见的数值构建是基于少量的岩心2D图像资料,通过数值模拟方法,重建三维岩心模型^[10],数字化岩心储集空间分布参数.物理实验法则以真实岩样为基础,应用高分辨率电镜进行全方位立体扫描,获得反映岩石真实结构形态的完整三维信息,具有真实性和代表性的优势,且适用于包含孔、洞、缝的复杂多重介质储层孔隙结构特征分析.

岩石物理微观数值模拟作为传统岩石物理实验的有益补充,发挥着越来越重要的作用^[11].建立反映岩心真实孔隙结构特征,并开展数值实验测量,刻画精细的渗流特征,成为微观储层研究的有效方法.笔者采用物理实验法开展变质岩裂缝型储层微观渗流特征研究.X射线CT扫描为在孔隙尺度上研究岩石真实微观结构提供了一种有效工具^[12].

1.1 CT图像构建三维数字岩心方法

X射线微米级CT是利用锥形X射线穿透物体,通过不同倍数的物镜放大图像,并360度旋转重构出三维立体模型.通过能量衰减图像信息,能真实地反映出岩心内部的孔隙结构与相对密度大小^[13].本次建立数字岩心模型主要包含四部分:

(1)图像分析与处理.通过图像分割技术,对三维微米级CT灰度图像进行降噪处理及二值化分割,划分孔隙与颗粒基质等;(2)三维图像构建.提取孔隙图像并进行三相分隔;(3)三维可视化处理.按灰度区间将不同密度的各成分分割开,直观显示各组分的三维空间形态,并逐一提取并显示孔隙、裂隙与基质等;(4)多级尺度孔隙网络融合技术.将提取出的纳米级孔隙网络融合到微米级孔隙网络中,对较细级次微小孔隙无法辨别的问题进行改进融合.

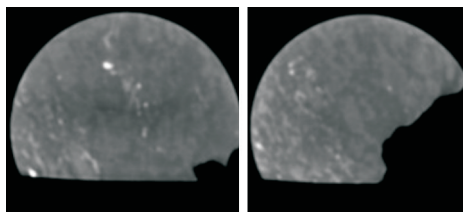
1.2 构建三维数字岩心模型

以 JZ 潜山油藏为目标,选取不同井次、不同储层段、不同储集类型的岩心样品进行多尺度岩心扫描.主要分三个精度:(1)全岩心扫描:精度为 0.5 mm;(2)25 mm 柱塞扫描:精度为 13 μm ;(3)5 mm 柱塞扫描:精度为 2 μm .

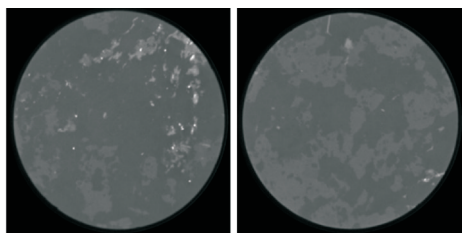
为使数字岩心扫描结果及数值实验认识尽量可靠、有代表性,根据样本选择原则:典型性、多样性,选取目标油藏 JZ-2 井、JZ-5 井、JZ-C3 井等取心井不同目标层段岩心样本,共 9 样次,开展不同尺度岩心扫描,典型样品扫描结果如图 1~3 所示,由图可以清楚地观察到岩心的孔隙结构特征.由图 1 可知,对于致密段的岩心 1-1,不同尺度扫描结果均表明孔隙不发育,孔隙度为 0.0%~0.5%.

半风化壳段岩心 1-2 不同尺度扫描均能看到不同密度的微裂缝(如图 2 所示).全岩心扫描几乎未见孔隙,能看到一些微裂缝.从 25 mm 直径柱塞扫描看,微裂缝较发育;在 25 mm 直径柱塞的基础上钻取 5 mm 直径柱塞,微裂缝也比较发育.表明该类岩心总体微裂缝较发育,孔隙度为 3.2%.

对于 JZ-C3 井岩心 4-2,不同尺度扫描结果均能见到溶蚀孔洞(如图 3 所示),其孔隙为直径介于 0.5~5 mm 的储集空间,其孔隙度为 10.4%.

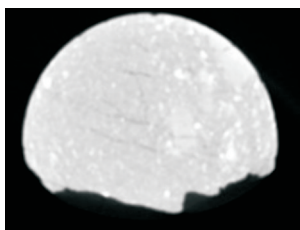


(a)全岩心扫描(精度 0.5 mm)

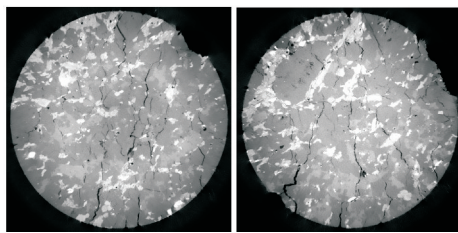


(b)25 mm 柱塞扫描(精度 13 μm)

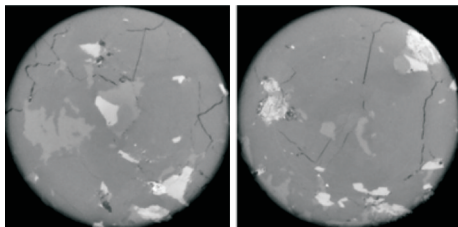
图 1 致密段岩心 1-1 不同精度扫描



(a)全岩心扫描(精度 0.5 mm)

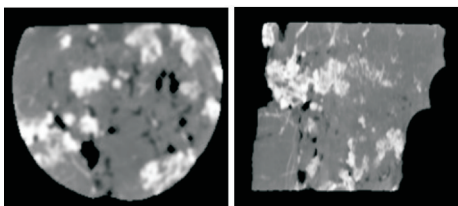


(b)25 mm 柱塞扫描(精度 13 μm)

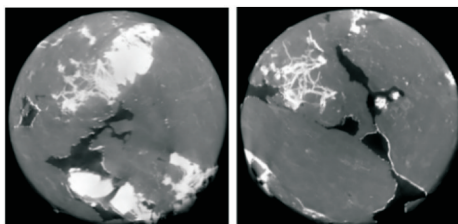


(c)5 mm 柱塞扫描(精度 2 μm)

图 2 半风化壳段岩心 1-2 不同尺度岩心扫描



(a)全岩心扫描(精度 0.5 mm)



(b)25 mm 柱塞扫描(精度 13 μm)

图 3 JZ-C3 井岩心 4-2 不同尺度岩心扫描

2 数字岩心物性及基质储集空间类型研究

在数字岩心分析过程中,所有的模拟都是在不同尺度的数字岩心或孔隙网络模型下完成的.如何将小尺度的岩心属性数据合理地扩展到较大尺度,获得更准确的全尺度下岩心属性,就需要进行粗化.粗化技术是当前国际上研究的一个难点与热点问题.笔者采用三阶段法较好地解决了该问题:

第一,对岩心进行不同尺度分辨率下的扫描,并进行直接图像数值模拟,获取岩石物理参数及流动特征;第二,建立多尺度的三维数字岩心模型,基于真实孔隙网络模型开展多相流模拟,获取毛管压力和相对渗透率等参数;第三,对各尺度下的渗流结果进行粗化,得到全岩心尺度下的岩石渗流特征参数.

2.1 属性计算

2.1.1 孔隙度粗化

孔隙度粗化主要基于网格模型中不同级别的孔隙所占的百分比进行计算^[14]. 总的孔隙度主要包括:

$$\phi_{total} = \phi_{macro} + \phi_{micro}$$
 (1)

式(1)中: ϕ_{total} , 总的孔隙度, %; ϕ_{macro} , 柱塞大级别孔隙度, %; ϕ_{micro} , 柱塞小孔孔隙度, %.

$\phi_{micro} = Vol_{micro} * \% micropor$, 其中, Vol_{micro} 为次级样品在柱塞中占的百分比; $\% micropor$ 为次级样品的孔隙度.

2.1.2 绝对渗透率计算

绝对渗透率计算主要假设流动为缓慢、不可压缩的稳定流, 根据局部范围内的平均压力差, 采用达西定律和线性 Stokes 方程计算与模拟^[15,16]. 在三维数字岩石模型中, 绝对渗透率主要计算 X、Y 和 Z 三个方向的值.

通过以上属性计算方法对不同样品三维数字岩心进行孔隙度和渗透率计算(如表 1 所示), 将 JZ-2 井计算结果与前人对该井相邻深度处岩心做的常规实验结果(如表 2 所示)进行对比.

表 1 数字岩心法计算不同样品微观孔隙度和渗透率

样品编号	3-1	3-2	3-3	1-2	1-4	4-1	4-2
井号	JZ-2	JZ-2	JZ-2	JZ-2	JZ-5	JZ-C3	JZ-C3
深度/m	1 750.15	1 750.40	1 750.64	1 758.50-1 759.45	1 799.15	2 036.52-2 037.62	2 050.56-2 051.56
孔隙度/%	10.0	2.7	7.0	3.2	3	3.0	10.4
渗透率/ ($10^{-3} \mu m^2$)	0.057	0.000	0.031	259.000	—	0.006	9 838.000

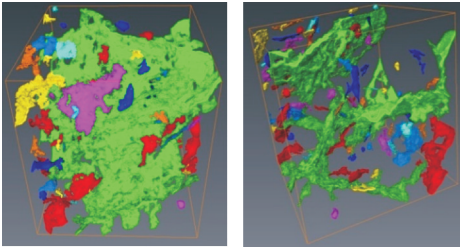
表 2 常规实验法计算 JZ-2 井不同深度孔隙度和渗透率

深度/m	1 750.46	1 750.70	1 750.80	1 750.86	1 751.41	1 751.61
孔隙度/%	10.1	12.4	10.4	8.4	7.9	6.5
渗透率/ ($10^{-3} \mu m^2$)	0.660	0.290	0.280	0.290	0.360	0.510

从表 1 与表 2 计算结果的对比来看, 本次数字岩心方法计算的孔隙度在 2.7%~10.4%, 其基本在常规实验结果范围内. 但部分计算值小于 JZ-2 井岩心常规实验值, 有三方面原因: 第一、潜山变质岩非均质性非常强, 且岩心录取破碎大, 经十多年开发实验研究, 剩下的能用于开展数字岩心的样品多为局部相对致密、物性稍差的岩心; 第二、为研究基质储集空间类型, 选取了部分较致密段储层的岩心样品; 第三、数字岩心重在研究微观尺度储层结构特征, 尺度较常规实验岩心更小, 主要反应基质储层物性特征. 总体而言, 本次数字岩心实验计算结果基本能代表基质储层物性特征.

2.2 孔隙网络模型构建

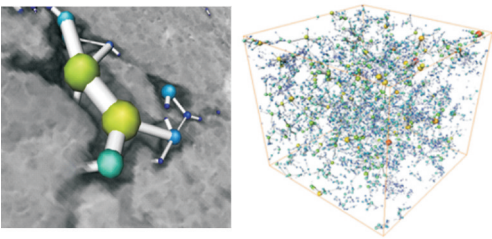
孔隙网络模型(Pore Network Model)能反映岩心孔隙空间的拓扑结构, 与真实岩心孔隙空间有等价的几何参数^[17]. 其建立主要通过某特定算法, 利用图像分割技术对系列 CT 灰度图像进行二值化分割, 提取出结构化的孔隙和喉道模型. 图 4 为 JZ-2 井的半风化石段岩心 1-2 三维扫描图像进行图像阈值分割, 并精细提取孔隙-喉道得到的三维裂隙网络模型, 其中不同颜色代表不同的裂隙单元. 该岩心处于天然裂缝发育段, 可看到裂隙在岩心内部不同位置的分布情况.



(a) 孔隙网络俯视图 (b) 孔隙网络侧视图

图 4 半风化石下段岩心 1-2 柱塞孔隙网络模型

孔隙网络的准确提取是后续渗流模拟研究的关键, Dong 提出的最大球算法^[12]能实现. 该方法是把一系列不同尺寸的球体填充到三维岩心图像的孔隙空间中, 通过相互交叠的球串表征内部孔隙结构(如图 5 所示). 通过算法局部形成“孔隙-喉道-孔隙”的配对关系. 运用该方法对典型岩心三维孔隙网络模型进行数字化, 可直观且定量评价岩心的裂缝连通情况^[18], 并进行微观流动模拟研究. 通过定量计算, 1-2 岩心样品的孔隙度为 3.2%, 连通孔隙度为 2.4%.



(a) 球棍填充示例 (b) 孔隙网络模型

图 5 孔隙网络球棍表征模型

2.3 基质储集空间类型

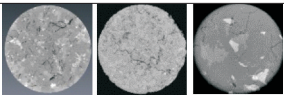
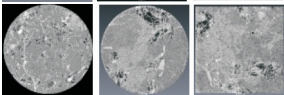
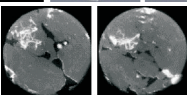
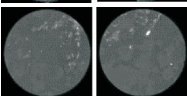
基质储集空间类型的划分取决于基质孔隙网络结构特征, 通过提取不同尺度数字岩心孔隙网络模型可直观、清晰地呈现. 统计分析相应的参数, 可对微观孔隙结构进行详细评价^[19]. 特征参数主要包括孔喉半径、喉道长度、形状因子、迂曲度, 以及网络连通性函数等. 前面通过“毫米-微米-纳米”多尺度高分辨率 CT 成像与分析技术建立了多个潜

山变质岩数字岩心模型,在此基础上开展精细刻画与描述,综合分析孔隙网络模型.将研究区储层基质储集空间类型划分为:微裂缝型、溶蚀孔隙型、溶蚀孔洞型、基岩四类(如表 3 所示).其中溶蚀洞为直径大于 2mm 的储集空间,如 4-2 号岩心,其溶蚀洞为直径最大能达到 5mm;孔隙为直径介于 23μm

~2mm 的储集空间,特别是 1-2 号岩心,其主要的孔隙空间为细长的微裂隙.根据几何形状因子、等效球半径与最小外接球半径比值、外接长方体的最长边与最短边的比值 3 个参数进行识别.

经分析,储层主要孔隙空间类型为微裂缝和溶蚀孔隙,溶蚀孔洞仅在 JZ-C3 井致密段可见.

表 3 孔隙空间类型分类表

孔隙类型	数字岩心扫描图片代表	孔隙度/%	渗透率/(10 ⁻³ μm ²)	备注
微裂缝		3~7	259.00	主要的孔隙空间
溶蚀孔隙		3~15	0.05~0.50 左右	主要的孔隙空间
溶蚀孔洞		10 左右	9 838.00	少见
基岩		0.5 以下	0.006 以下	——

3 数字岩心微观渗流机理研究

3.1 渗流模拟基本原理

利用孔隙级网络模型可以模拟渗流的驱替和吸吮过程,定量刻画流体在微观孔隙网络的渗流特征.油水两相渗流模拟的基本过程如下:首先将孔隙网络模型充满水,模拟油驱水驱替过程;之后水驱油吸吮过程模拟油田开发中水驱采油过程.当模型饱和一种流体时,施加驱动压力差模拟单相流动,则可求解基质储层的绝对渗透率.对于模型中的每个孔隙,根据进入和流出孔喉的流量相等,也就是流量守恒定律,采用球棍模型方法,得到两孔隙间的传导率 g_{ij} ,如图 6 所示.

鉴于微裂缝型基质孔隙特征,选择适用于微通道内流体流动模拟的分子动力学方法^[15],开展油水两相精细数值模拟实验.首先设置一定规律的压差数组,据此模拟增压过程,计算出每组压差下油水的饱和度和流量,进而获得完整的相对渗透率曲线.

3.2 数字岩心微观渗流特征

受变质岩取心难、常规相渗实验对岩心、仪器等条件制约,JZ 油田一直缺乏真实的基质相渗曲线.基于微观渗流模拟,研究不同储集空间类型岩石物理特性和两相渗流规律^[20].

如图 7 所示,JZ-2 井岩心 1-2,孔隙度 3.2%,连通孔隙度 2.4%,束缚水饱和度约为 0.1 左右,水相和油相的最大相对渗透率都可达到 1.0,油相渗透率在大部分区域与饱和度基本是线性关系.

如图 8 所示,JZ-5 井岩心 1-4 孔隙度 3%,连通孔隙度小于 1%,束缚水饱和度较大,在 0.6~0.65 之间,油水两相的最大相对渗透率都可以到达 1.0,水相的饱和度临界点在 0.8 附近,超过 0.8 后相渗快速上升.

如图 9 所示,JZ-C3 井岩心 4-2 束缚水饱和度在 0.15 左右,临界水饱和度在 0.4 附近,最大水饱和度约 0.8,最大饱和度时相渗为 0.2~0.25 之间;油相临界饱和度在 0.4 附近,最大相对渗透率可达 1.0.

基于数字岩心相渗曲线结果分析:(1)不同基质储集空间类型岩心微观渗流特征差异较大.微裂缝型储层较孔隙、孔洞型储层,两相区小且水相渗透率升高较快,等渗点较高;(2)不同孔隙结构的裂

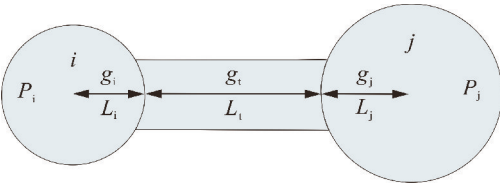


图 6 相邻孔隙之间的传导率计算

将上述传导率方程应用到所有孔隙,求解线性方程组,可得到每一孔隙的压力,求出模型两端压差下的总流量.油水两相同时流动时,压力场的求解与单相时的方法相同,需将传导系数变为相应流体相的传导系数.求出每一相的流量后,进而计算相对渗透率 K_{rp} :

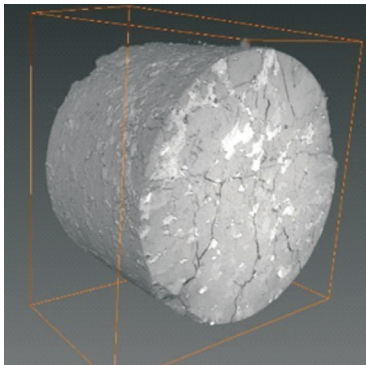
$$K_{rp} = \frac{Q_{imp}}{Q_{isp}}$$

(2)

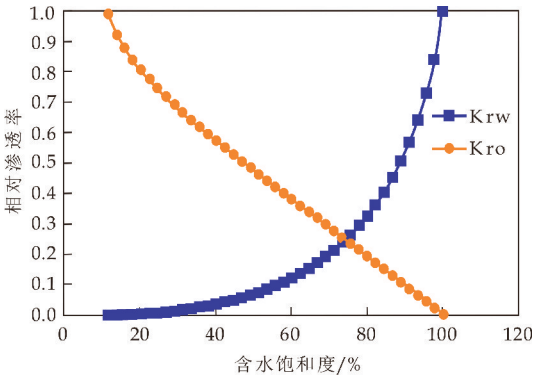
式(2)中: Q_{imp} 为多相流时 p 相的流量; Q_{isp} 为整个模型为 p 相单相流的总流量,cm³/s.

缝型储层相渗曲线差异大.由 1-2 和 1-4 岩心相渗对比,由于裂隙结构以及微裂隙尺度的差异,1-4 岩心两相区为 1-2 的一半,等渗透点为 1-2 的 0.4 左右.表明微裂缝尺度分布、开度和缝网结构是影响该类储层连通性的重要因素.

通过对 JZ 油田储层进行微观基质储层评价,将三类相对渗透率曲线分区应用到油田数值模拟精细研究中,解决了基质相渗缺乏的难题.该方法可作为非常规储层相渗实验的有效补充,为裂缝储层基质微观渗流规律研究提供了可靠的依据.

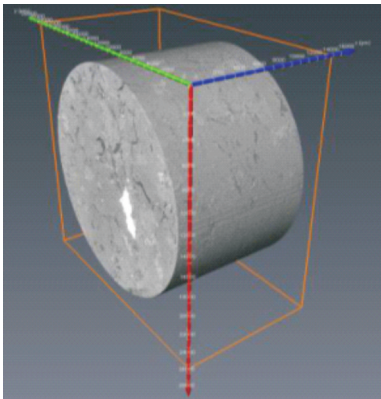


(a)1-2 岩心扫描图像(25 mm 直径柱塞)

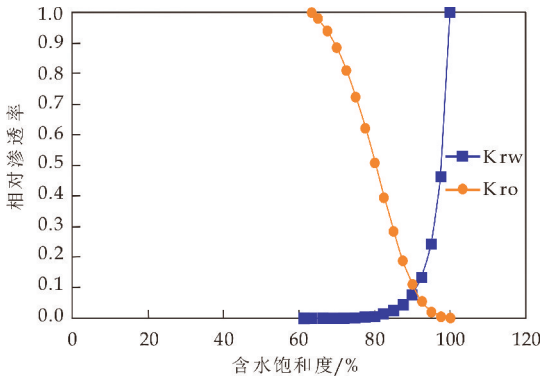


(b)1-2 岩心相对渗透率曲线

图 7 基于两相流模拟的 JZ-2 井微裂缝型岩心相对渗透率曲线图

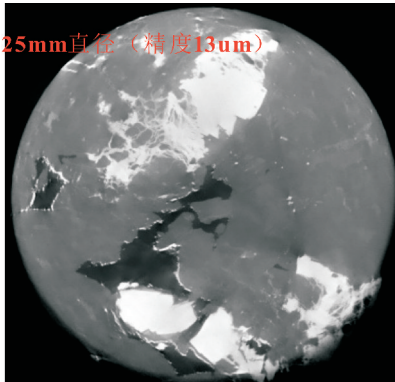


(a)1-4 岩心扫描图像(25 mm 直径柱塞)

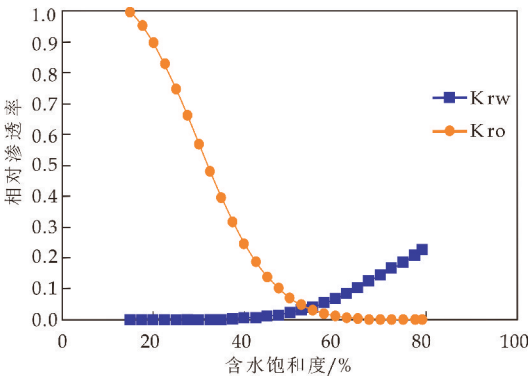


(b)1-4 岩心相对渗透率曲线

图 8 基于两相流模拟的 JZ-5 井微裂缝型岩心相对渗透率曲线图



(a)4-2 岩心扫描图像(25 mm 直径柱塞)



(b)4-2 岩心相对渗透率曲线

图 9 基于两相流模拟的 JZ-C3 井溶蚀孔洞型岩心相对渗透率曲线图

4 结论

- (1)通过引入数字岩心技术精细研究变质岩裂缝储层微观孔隙结构特征,明确划分了研究区基质储集空间类型:微裂缝、溶蚀孔隙、溶蚀孔洞、基岩四类.
- (2)基于孔隙级数值模拟的微观渗流机理研究,对研究区不同微观储集空间的相渗特征进行量化,解决了裂缝储层基质相渗实验难题,明确了微裂缝是基质储集空间的主要渗流通道.这使得复

杂变质岩储层微观渗流机理研究取得较大突破.

参考文献

[1] 程四洪,夏振宇,刘天琳.变质岩潜山内幕裂缝表征及储层预测研究[J].地球物理学进展,2017,32(2):596-602.

[2] 关宝文,郭建明,杨 燕,等.油气储层裂缝预测方法及发展趋势[J].特种油气藏,2014,21(1):12-17.

[3] 张建欣,蒋裕强,李 景,等.裂缝性储层关键参数测井计算方法[J].西安科技大学学报,2019,39(6):999-1 006.

[4] 闫国亮.基于数字岩心储层渗透率模型研究[D].青岛:中国石油大学,2013.

[5] 杨 山.基于驱替实验及数字岩心的微观剩余油研究[D].青岛:中国石油大学,2015.

[6] 李隆新,常 程,徐 伟,等.数字岩心结合成像测井构建裂缝——孔洞型储层孔渗特征[J].天然气勘探与开发,2017,40(3):16-23.

[7] 汲广胜.碳酸盐岩介质微观渗流理论研究[D].青岛:中国石油大学,2013.

[8] 张裙瑶.基于 LBM 和数字岩心的页岩基质渗透率计算研究[D].大庆:东北石油大学,2016.

[9] 胡 进,查文舒,刘镇领,等.基于图像纹理合成的特征可调控的数字岩心重构方法[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2021,44(3):344-349.

[10] 戴 宗,罗东红,谢明英,等.基于改进分水岭算法的岩屑扫描图像粒径分析新方法[J].中国海上油气,2019,31(2):103-107.

[11] 万金彬,孙宝佃,陈守军,等.数字岩心技术研究及应用

[J].测井技术,2012,36(2):154-159.

[12] Dong H. Micro CT imaging and pore network extraction [D]. London:Imperial College,2007.

[13] Xiaoling Xiao,Jiarui Zhang,Xinyu Li,et al. Study on extraction methods for different components in a carbonate digital core[C]// Mathematical Problems in Engineering. New York:Hindawi,2007:1-6.

[14] Chen X., Zhou Y. Applications of digital core analysis and hydraulic flow units in petrophysical characterization [J]. Adv. Geo-Energ. Res.,2017,1(1):18-30.

[15] 符东宇.基于格子 Boltzmann 方法的页岩气藏微观渗流机理研究[D].成都:西南石油大学,2017.

[16] 赵玉龙,周厚杰,李洪玺,等.基于水平集方法的低渗砂岩数字岩心气水两相渗流模拟[DB/OL]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2011.O4.20210310.0953.004.html>,2021-03-10.

[17] 徐 模.数字岩心及孔隙网络模型的构建方法研究[D].成都:西南石油大学,2017.

[18] 崔利凯,孙建孟,黄 宏,等.高石梯-磨溪区块碳酸盐岩储层孔隙连通性综合评价[J].西安科技大学学报,2019,39(4):634-643.

[19] 赵建鹏,崔利凯,陈 惠,等.基于 CT 扫描数字岩心的岩石微观结构定量表征方法[J].现代地质,2020,34(6):1 205-1 213.

[20] 潘 毅,王攀荣,宋道万,等.复杂裂缝网络系统油水相渗曲线特征实验研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2016,38(4):110-116.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 95 页)

[17] 谢丹华,蒋遇龙,郭汉涛.羧酸盐 Gemini 表面活性剂/四丁基溴化铵体系的浊点现象[J].宁德师范学院学报,2017,29(2):118-122.

[18] 樊 健,冯雯瑞,陈莉荣,等.响应面法优化浊点萃取法测定城镇污水中痕量纳米银研究[J].安全与环境学报,2019,19(6):2 176-2 183.

[19] 张 权,陈文生,洪 亮,等.混合表面活性剂-浊点萃取法测定沉积物中多环芳烃的含量[J].化工环保,2014,34(2):191-195.

[20] 廖浩华,崔龙生.化妆品油包水型(W/O)与水包油型(O/W)

乳化体防腐功效的研究[J].广东化工,2017,44(6):51-53.

[21] 李宏恩,赵会军,于鹏飞,等.阴/两性离子表面活性剂复配体系界面性能探究[J].石油化工,2021,50(3):236-241.

[22] 储佳乐,潘忠稳,周虹屏,等.新型双子表面活性剂胶束催化羟醛缩合反应[J].化学世界,2021,62(1):33-39.

[23] 侯卫军,吴朝阳.浅谈表面活性剂的特性与应用[J].山西科技,2020,35(6):15-20.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)04-0103-07

α -MnO₂/SnO₂ 复合电极材料的制备 及其电化学性能

夏 傲, 韩曰朋, 曾啸雄, 赵晨鹏, 谈国强

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以高锰酸钾(KMnO₄)和盐酸(HCl)为原料,通过水热法制备出 α -MnO₂ 纳米管.将制得的 MnO₂ 以及 SnCl₂ · 2H₂O 分散于乙醇与去离子水体积比为 1 : 1 的混合溶剂中,充分搅拌.通过高温烧结的方式将 SnO₂ 纳米颗粒生长在 α -MnO₂ 纳米管表面.采用 X 射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了晶体结构表征以及表面形貌表征.测试了不同复合比例电极材料的电化学性能,结果表明当 SnO₂ 的复合比例达到 15% 时,复合材料的比容量最大,倍率性能最好,电荷转移电阻最小.在 0.2 A · g⁻¹ 的电流密度下,M/S-15 经过 50 个循环后剩余比容量达到 323.1 mAh · g⁻¹,在 1 A · g⁻¹ 的电流密度下,经过 300 个循环后剩余比容量达到 125.8 mAh · g⁻¹,表现出良好的电化学性能.

关键词: α -MnO₂; SnO₂; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号:TB34; O646

文献标志码:A

Preparation and electrochemical performance of α -MnO₂/SnO₂ composites electrode

XIA Ao, HAN Yue-peng, ZEN Xiao-xiong, ZHAO Chen-peng, TAN Guo-qiang

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

Abstract:In this study, α -MnO₂ nanotubes were successfully synthesized by hydrothermal method, using potassium permanganate (KMnO₄) and hydrochloric acid (HCl) as main raw materials. The prepared MnO₂ and SnCl₂ · 2H₂O were dispersed in a mixed solvent with the volume ratio of ethanol and deionized water at 1 : 1, and then fully stirred. The SnO₂ nanoparticles were grown on the surface of α -MnO₂ nanotubes. The crystal structure and surface morphology of the samples were characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope (SEM). The electrochemical performance of electrode materials with different composite ratios was tested by electrochemical workstation. The results show that when the composite ratio of SnO₂ reaches 15%, the composite material has the largest specific capacity, the best rate performance, smallest charge transfer resistance. M/S-15 delivered a larger capacity of 323.1 mAh · g⁻¹ at a current density of 0.2 A · g⁻¹ after 50 cycles and 125.8 mAh · g⁻¹ at a current density of 1 A · g⁻¹ after 300 cycles, showing a superior electrochemical performance.

* 收稿日期:2021-03-07

基金项目:中国博士后科学基金项目(2016M592746); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-04)

作者简介:夏 傲(1981—),女,安徽六安人,副教授,博士,研究方向:能源材料、纳米材料

Key words: α - MnO_2 ; SnO_2 ; lithium ion battery; electrochemical properties

0 引言

当前,能量储存装置已无处不在.锂离子电池因循环寿命长、能量密度大、自放电率低、无记忆效应等优点,已成为新型能源领域的研究热点^[1].负极材料作为锂离子电池的核心结构之一,对锂离子电池性能有着重要影响.目前商品锂离子电池的主要负极材料为石墨化碳,其理论比容量仅为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并且循环稳定性差、大电流密度下容量快速衰减,高倍率快速充电时在活性碳颗粒表面易生成锂镀层,甚至形成锂枝晶引发安全问题^[2].因此,寻求高比容量的非碳基材料来替代商业化的碳基材料是目前的主要研究方向.

过渡金属氧化物作为负极材料具有众多优点. MnO_2 作为其中的一种,其理论比容量高达 $1\ 232 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,该比容量不仅远高于碳材料,而且也高于其他许多过渡金属氧化物,例如^[3]: Co_3O_4 ($890 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 CuO ($673 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Fe_2O_3 ($1\ 007 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 Fe_3O_4 ($924 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 NiO ($718 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 ZnO ($978 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)等,为开发大容量的锂电负极材料提供了可能.同时, MnO_2 放电平台($\sim 0.40 \text{ V}$)^[4,5]较低,且明显低于其他过渡金属氧化物,例如^[6-8]: Fe_2O_3 ($0.7 \sim 0.9 \text{ V}$)、 Co_3O_4 ($\sim 0.6 \text{ V}$)、 CuO ($\sim 0.9 \text{ V}$)等,低的放电平台有助于提高电池整体的电压和功率.

但 MnO_2 为半导体材料,导电性较差,电导率仅为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ ^[9],不利于电荷传递.并且由于泰勒效应,循环过程中会发生体积变化致使循环稳定性减弱^[10].一维管状结构由于自身中空的特点以及其在无序的堆积状态下会产生额外的空隙,能够缓解体积变化带来的相关应变^[11].在 MnO_2 的 α 、 β 、 γ 、 δ 、 λ 等多种晶型中 α - MnO_2 具有由 $[\text{MnO}_6]$ 双链构成的 $[2 \times 2]$ 的一维管状隧道结构, $[2 \times 2]$ 的孔道直径 (4.6 \AA) 较大,不仅有利于缓解体积变化带来的应变,而且便于碱金属离子的脱嵌,使 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等在 α - MnO_2 中的扩散容易发生,离子扩散性能好.并且在电极表面和内部都可进行赝电容反应.

针对 MnO_2 导电性差的问题,研究者们提出很多改善方案,例如制备超薄 MnO_2 纳米管^[12],空心海胆装 MnO_2 纳米球^[13],从而缩短离子、电子的扩散距离.另一方面通过与导电性能良好的第二相材料复合提升导电性能. SnO_2 的本征导电性优于

MnO_2 ,而且理论比容量高 ($790 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),储量丰富,价格低廉,环境友好.将两者进行复合能够形成异质结构^[14],更利于导电性能的提升.

Yang 等^[15]通过水热的方式将 SnO_2 纳米棒生长在 α - MnO_2 表面,在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 50 个循环后剩余比容量为 $436.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而纯相 MnO_2 的剩余比容量仅为 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电化学性能明显提升. Pan 等^[16]通过超声混合的方式将水热法制备的 SnO_2 纳米线与湿化学法制备的 MnO_2 纳米片混合形成夹层结构,充分利用 MnO_2 纳米片富有弹性的特点与 SnO_2 良好导电性之间的协同作用获得优异的电化学性能,在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 200 个循环后剩余比容量达到 $862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Dai 等^[17]利用湿化学的方式制备了用于超级电容器的 SnO_2 包裹 MnO_2 纳米棒的复合材料,利用 SnO_2 良好导电性提升了电化学性能.本文通过烧结的方式将 SnO_2 纳米粒子生长在 α - MnO_2 表面,对样品进行结构和性能分析,探究不同复合比例对结构和电化学性能的影响,探索最佳复合比例.

1 实验部分

1.1 极材料的制备

1.1.1 α - MnO_2 的制备

将 0.264 g KMnO_4 分散于 30 mL 去离子水中,并滴加 0.5 mL 浓 HCl ,利用磁力搅拌器充分搅拌,搅拌均匀后将溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯水热釜中,在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h .自然冷却至室温后,用去离子水和乙醇交替洗涤若干次,离心收集沉淀,将沉淀置于烘箱中,在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h ,收集得到纳米管状 α - MnO_2 .

1.1.2 α - $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ 的制备

将 2 mmol α - MnO_2 以及 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn/Mn 摩尔比为 5% 、 10% 、 15% 、 20%) 分散于乙醇与去离子水体积比为 $1:1$ 的混合溶剂中,搅拌 5 h ,蒸发溶剂,将收集到的粉体置于坩埚中,在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h ,待冷却至室温后,收集 α - $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ 粉体.五个比例的样品分别标记为 M/S-0 、 M/S-5 、 M/S-10 、 M/S-15 、 M/S-20 .

1.2 电池的制备

按照 $7:2:1$ 的质量比称取活性物质、导电炭黑、PVDF,置于研钵中充分研磨,均匀后滴加 N-甲基吡咯烷酮 ,研磨至具有一定稠度后,将浆料倒在

吸附在涂布机上的铜箔上,将其平整均匀地涂敷在铜箔上,而后将其转移至真空干燥箱中,在 70 ℃ 下干燥 12 h. 烘干后进行冲压得到直径为 16 mm 的电极片,活性物质负载量大约为 1 mg/cm². 将其作为正极,将锂片作为负极,以聚丙烯纤维为隔膜, LiPF₆ 有机溶剂作为电解液,在充满氩气的手套箱中进行 CR2032 扣式电池的组装,组装好后静置 24 h,进行电化学性能测试.

1.3 表征测试与性能测试

利用 X 射线衍射仪(XRD,D/max2200PC,日本理学株式会社)对不同复合比例的 α-MnO₂/SnO₂ 样品进行物相定性分析,利用场发射扫面电子显微镜(SU8100,日本 HITACHI 公司)对不同复合比例的 α-MnO₂/SnO₂ 样品进行微观结构分析. 恒流充放电性能测试由蓝电电池测试系统 CT2001A (5V10mA8CT) 完成. 循环伏安测试(CV,0~3 V, 0.1 mV · s⁻¹)以及电化学阻抗测试(EIS,0.001~100 000 Hz)由电化学工作站(CHI 660E)完成.

2 结果与讨论

2.1 α-MnO₂/SnO₂ 结构与形貌分析

图 1 为 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 样品的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出,五个复合比例的 α-MnO₂/SnO₂ 样品中的 MnO₂ 的衍射峰均指向 α-MnO₂ (JCPDS NO. 72-1982) PDF 卡片,复合样品中的 SnO₂ 衍射峰均指向金红石型 SnO₂ (JCPDS NO. 41-1445) PDF 卡片,并且随着复合比例的增加,衍射峰的强度有所增加.

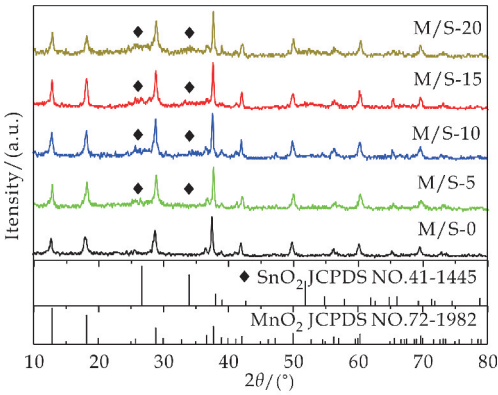
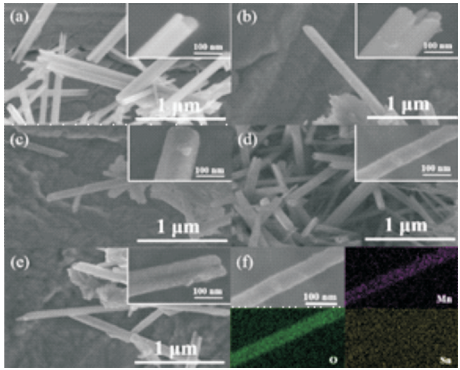


图 1 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 样品的 XRD 图

图 2 为 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 样品的 SEM 图以及 M/S-15 样品的元素分布图以及元素的相对含量. 从图 2 可以看出,M/S-0 为纳米管状结构,形貌较为均一,管径为 50~60 nm,长

度约为 2 μm,表面光滑干净. 从图 2(a)中的插图可以看出 α-MnO₂ 的端侧为开口状态,提供了更大的比表面积,更多的活性位点. 图 2(b)、(c)、(d)、(e) 分别为 M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 样品的 SEM 图,从图中可以看出除 M/S-20 样品有轻微的团聚外,其他比例没有出现团聚的现象. 但从复合样品表面形貌可以看出 α-MnO₂ 复合 SnO₂ 后表面变为粗糙的状态,并且随着复合量的增加,粗糙程度有所增加. 图 2(f)中 M/S-15 的 SEM-EDS mapping 图中 Sn 元素并不明显,可能是由于 M/S-15 表面 SnO₂ 含量较少且 α-MnO₂ 的端侧为开口状态,部分 SnO₂ 生长在 α-MnO₂ 管体内部^[18],导致 SEM-EDS mapping 图中 Sn 元素不明显,但从 M/S-15 的 EDS 测试中的元素质量比可以看出 Sn 的质量比达到 18.1% (如图 3 所示).



(a) M/S-0 SEM (b) M/S-5 SEM (c) M/S-10 SEM (d) M/S-15 SEM (e) M/S-20 SEM (f) M/S-15 的 SEM-EDS mapping 图

图 2 不同复合比例的 SEM 图以及 M/S-15 的 SEM-EDS mapping

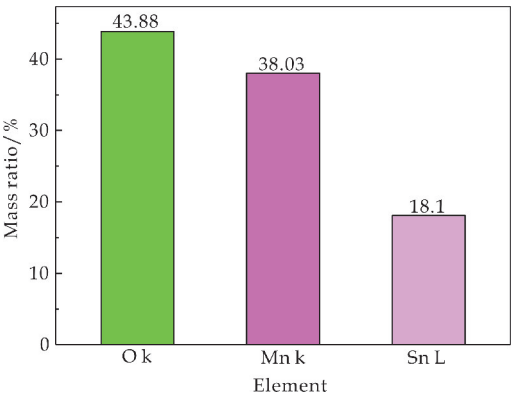
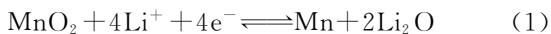


图 3 M/S-15 的 EDS 测试中各元素的质量比

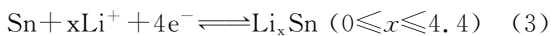
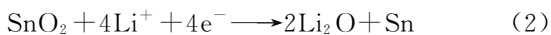
2.2 α-MnO₂/SnO₂ 电化学性能分析

采用循环伏安法对电极进行电化学性能测试,了解充放电过程中电化学变化状态,图 4 显示了各个复合比例的 α-MnO₂/SnO₂ 样品的首圈 CV 曲

线. 对于 $\alpha\text{-MnO}_2$ (M/S-0) 来说, 在放电过程中 0.32 V 处的峰是由于形成 SEI 膜和 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 Li^+ 发生还原反应造成的^[19,20]. 在充电过程中 1.21 V 处的氧化峰归因于 Li_2O 与 Mn 纳米粒子可逆反应的结果. Mn 单质具有较高的电化学活性, 能使 Li_2O 可逆的转化为 Li^+ ^[21]. $\alpha\text{-MnO}_2$ (M/S-0) 充放电过程中发生的反应式可总结为:



对于 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{SnO}_2$ 来说, 放电过程中 0.74 V 和 0.15 V 处的还原峰是由 SnO_2 的还原(反应式(2)) 和 Li_xSn 的形成(反应式(3))造成的^[22]. 在充电过程中 0.54 V 和 1.26 V 处的氧化峰可归因于 Li_xSn 的可逆分解(反应 3) 和 Li_2O 与 Mn 单质的反应(反应式(1))^[15,18], $\alpha\text{-MnO}_2/\text{SnO}_2$ 在 1.26 V 处的氧化峰明显宽于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的, 这是由于不可逆反应式(2)提供了额外的 Li_2O 与 Mn 单质发生反应^[18]. $\alpha\text{-MnO}_2/\text{SnO}_2$ 充放电过程中发生的反应:



并且从图中可以清楚地看出, 复合 SnO_2 的样品 CV 曲线的面积明显要大于 M/S-0 的面积, 其中 M/S-15 的 CV 曲线面积最大, 表明其初始容量最大.

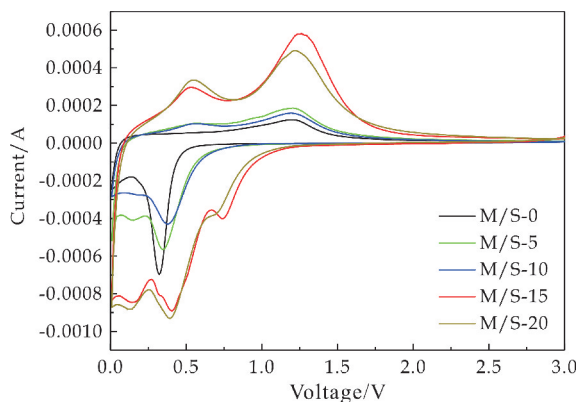


图 4 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 的 CV 曲线

图 5 为 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的首次充放电曲线. 从图 5 可以看出各样品的充放电平台与 CV 曲线氧化还原峰相对应. M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 的放电比容量分别为 $1158.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1143 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1235.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1241 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1265.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电比容量分别为 $365.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $411 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $519.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $563.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $548.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率分别为 31.54%、35.95%、42.07%、45.42% 和 43.30%. 可以看出复合 SnO_2 后

库伦效率和比容量均有所提高, 其中 M/S-15 提升最大. 结果与 CV 曲线得出的结论一致.

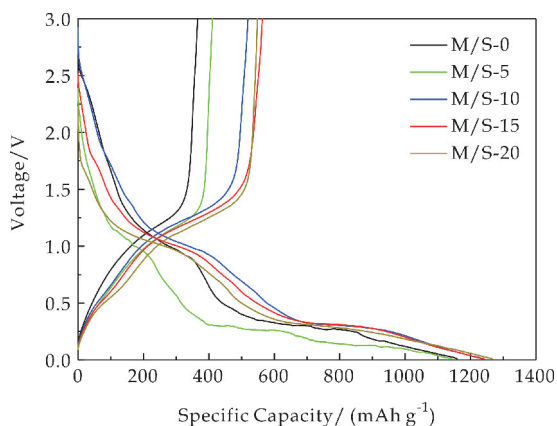


图 5 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 的首次充放电曲线

为了对比不同复合比例样品的循环稳定性, 将这五个样品分别在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下测试循环性能, 其结果如图 6、图 7 所示.

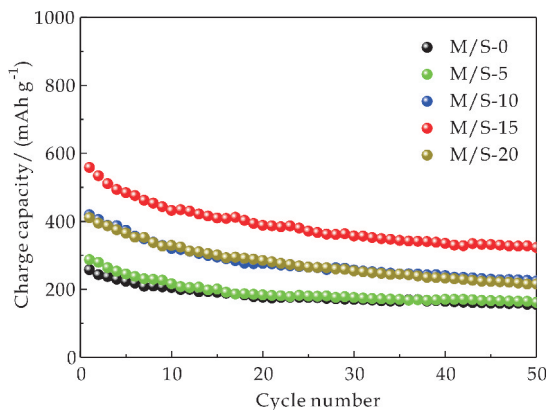


图 6 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能图

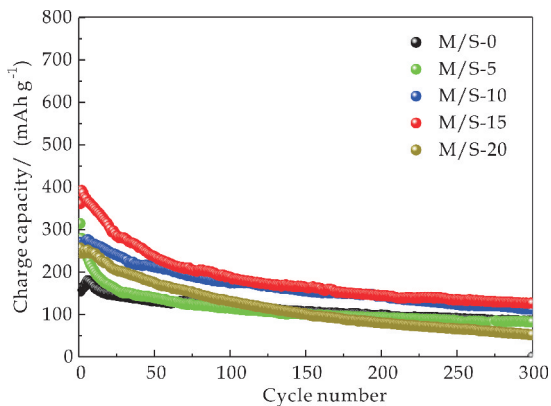


图 7 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能图

从图 6 可以看出, 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 50 个循环, M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 的剩余比容量分别为 $155.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、

162.1 mAh · g⁻¹、224.7 mAh · g⁻¹、323.1 mAh · g⁻¹ 和 215.7 mAh · g⁻¹。M/S-15 电极剩余比容量明显高于其他样品。从图 7 同样可以看出,M/S-15 循环性能最好,在 1 A · g⁻¹ 的电流密度下,经过 300 个循环,M/S-15 剩余比容量为 125.8 mAh · g⁻¹,高于 M/S-0 (84.1 mAh · g⁻¹),M/S-5 (81.7 mAh · g⁻¹),M/S-10 (111.6 mAh · g⁻¹) 和 M/S-20 (51.7 mAh · g⁻¹)。表明 M/S-15 循环性能最好。

图 8 为 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 五个样品在 0.1 A · g⁻¹、0.2 A · g⁻¹、0.5 A · g⁻¹、1 A · g⁻¹、2 A · g⁻¹ 和 0.1 A · g⁻¹ 的电流密度下的倍率性能图。从图 8 可以看出,M/S-15 在 0.1 A · g⁻¹、0.2 A · g⁻¹、0.5 A · g⁻¹、1 A · g⁻¹ 和 2 A · g⁻¹ 的电流密度下的比容量均高于其他复合比例的样品,提供的平均比容量分别为 567.69 mAh · g⁻¹、414.41 mAh · g⁻¹、293.98 mAh · g⁻¹、230.45 mAh · g⁻¹ 和 175.29 mAh · g⁻¹ 当电流密度快速恢复到 0.1 A · g⁻¹ 时,其平均比容量依然保持 388.05 mAh · g⁻¹,优于其他复合比例的样品。表明 M/S-15 样品倍率性能最佳。

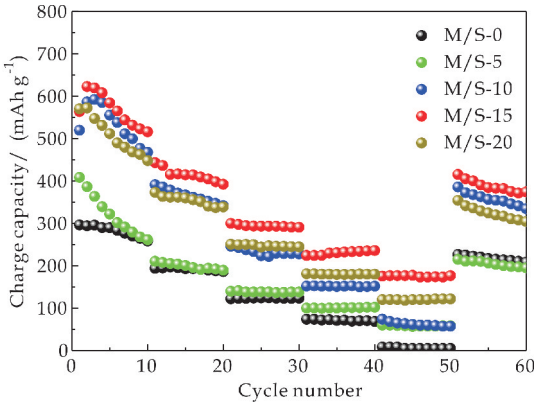


图 8 M/S-0、M/S-5、M/S-10、M/S-15、M/S-20 的倍率性能图

为进一步探究复合 SnO₂ 对电极材料的动力学影响,对其进行了 EIS 测试,M/S-0 和 M/S-15 样品的 EIS 图如图 9 所示,二者均由高频区的半圆和低频区的斜线组成,半圆弧的直径大小代表这电荷转移阻抗 R_{ct} 的大小,二者之间成正比。插图为所组装电池的等效电路模型, R_s 为溶液阻抗,通过模拟电路拟合出 M/S-0 的 R_s 为 2.823 Ω, R_{ct} 为 222.4 Ω;M/S-15 的 R_s 为 3.791 Ω, R_{ct} 为 78.16 Ω,表明 M/S-15 样品的导电性能明显增加。M/S-15 导电性增加的原因可能是由于 MnO₂ 和 SnO₂ 能带结构不同,两种具有不同带隙的电化学活性物质结合处非均相界面形成的异质结可以增强反应界面动力,促进电荷转移,进而增强导电性能。Wang 等^[23] 通过理论计算

证明了异质结构可以极大地提升电极反应动力学和电化学性能。

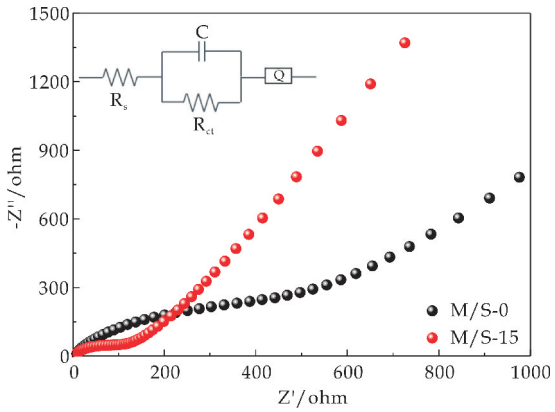


图 9 M/S-0、M/S-15 的 EIS 图及等效电路图

此外,可由公式(4)求出图 10 中 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 在低频区的拟合曲线的斜率(阻抗因子 σ),结合公式(5)计算出锂离子扩散系数,来评估锂离子在电极材料中扩散的快慢。

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \tag{4}$$

$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2 \tag{5}$$

式(5)中: R 代表气体常数(8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹); T 代表绝对温度(298 K); A 代表电极片的面积; n 代表每摩尔电极材料转移的电荷数; F 代表法拉第常数(96 500 C · mol⁻¹); C 代表锂离子的摩尔浓度; σ 代表阻抗因子。计算数据如表 1 所示。M/S-15 的锂离子扩散系数为 1.76 × 10⁻²² cm² · s⁻¹,高于 M/S-0 的 0.91 × 10⁻²³ cm² · s⁻¹,由此可知锂离子在 M/S-15 中的扩散更快。

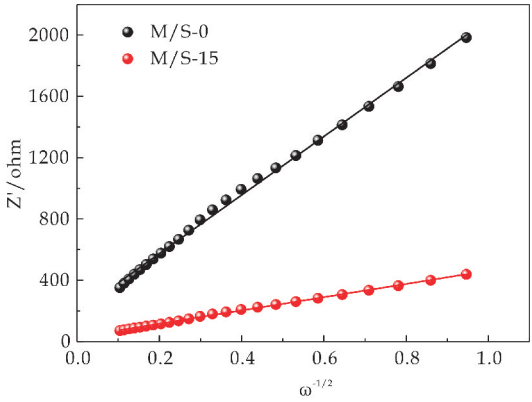


图 10 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 在低频区的拟合曲线

表 1 M/S-0 和 M/S-15 的阻抗因子及扩散系数

样品	$\sigma / (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-0.5})$	$D_{\text{Li}^+} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
M/S-0	1 911.7	0.91×10^{-23}
M/S-15	433.1	1.76×10^{-22}

MnO₂/SnO₂ 电化学性能优于 MnO₂ 可能是由于以下原因:MnO₂ 与 SnO₂ 形成异质结构在促

进电极-溶液界面电荷转移方面起着重要作用,并且 SnO_2 的导电性优于 MnO_2 ,处在表面的 SnO_2 能有效、快速地将电子存储、释放和传递给 MnO_2 ,促进 MnO_2 发生氧化还原反应.并且 SnO_2 氧化还原反应所产生的多个离子和电子参与电化学循环,可以诱导更高的电容量,同时复合 SnO_2 后材料表面变为粗糙状态,增大了比表面积,与电解液接触面积增大.但是 SnO_2 的理论比容量低于 MnO_2 , SnO_2 粒子过量增加会占用 MnO_2 过多的活性位点,导致 $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ 比电容降低,这与 Feng 等^[24]的观点一致.所以 SnO_2 占 MnO_2 的 15% 时, MnO_2 与 SnO_2 协同作用发挥到最佳状态,且 SnO_2 粒子不会占用过多的 MnO_2 的活性位点,进而获得最佳的电化学性能.

为进一步探究 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{SnO}_2$ 复合电极的电荷储存方式,对 M/S-15 进行了 0.1 至 1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 CV 测试,其结果如图 11 所示.

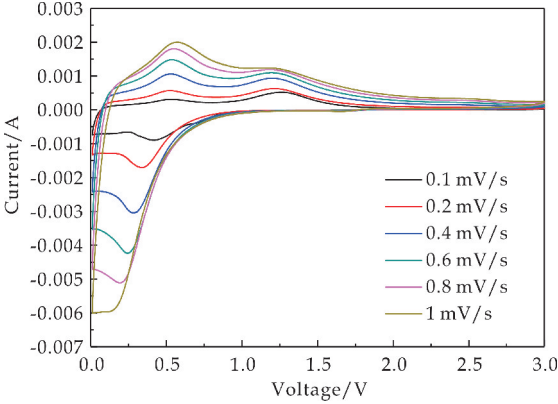


图 11 M/S-0、M/S-15 不同扫速的 CV 曲线

通常电极在工作过程中有两种类型的电荷存储模式同时参与,如公式(8)所示,其中 k_1v 代表了表面电容效应控制的电荷存储贡献的电流, $k_2v^{1/2}$ 代表了离子扩散控制的电荷存储贡献的电流.根据 Augustyn 等^[25]的研究,电容效应的贡献可以用公式(6)推导出的公式(7)进行定性分析.

$$i = av^b \tag{6}$$

$$\log i = \log a + b \log v \tag{7}$$

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \tag{8}$$

式(6)中: a 、 b 为可变参数, i 为扫描速率为 v 时所得到的峰值电流大小. b 的值由 $\log v$ - $\log i$ 图的斜率所确定.当 b 的值接近 0.5 时,以扩散控制的电荷存储为主.当 b 的值接近 1 时,以表面电容效应控制的电荷存储为主.从图 12 可以看出,还原过程中得到的 b 值为 0.824,氧化过程中得到的 b 值为 0.62,表明 M/S-15 复合电极呈现的电荷存储行为是扩散控制的电荷存储和表面电容效应控制的电荷存储共同参与的电荷存储行为方式.

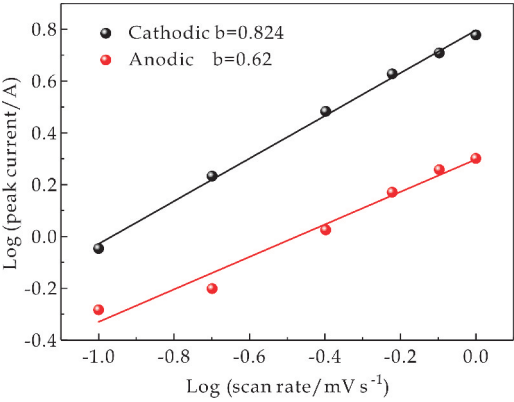


图 12 M/S-15 电流与扫速的幂次关系图

根据公式(8)计算可得出在不同扫速下两者之间的电流贡献比,如图 13 所示.在 0.1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.2 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.4 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.6 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.8 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下表面电容效应控制的电荷存储贡献的电流占比分别为 38.87%、50.30%、58.63%、66.17%、77.73% 和 88.50%,离子扩散控制的电荷存储贡献的电流占比分别为 61.13%、49.70%、41.37%、33.83%、22.27% 和 11.50%.从图 13 可以看出,随着扫速的增加,表面电容效应控制的电荷存储贡献随之增加,而离子扩散控制的电荷存储贡献随之减少.得出的结论与 b 计算结果得到的结论一致,M/S-15 复合电极提供的电荷存储是扩散控制的电荷存储和表面电容效应控制的电荷存储共同参与得到的结果.

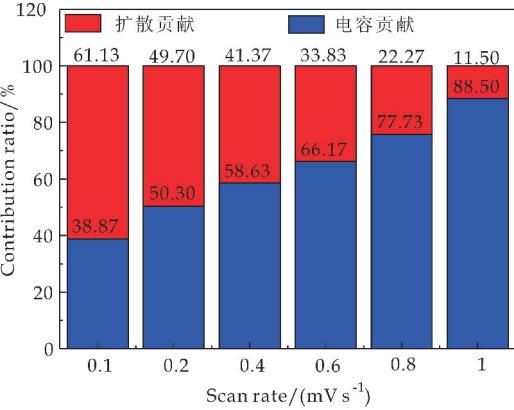


图 13 不同扫速下扩散贡献容量与电容贡献容量的百分比

M/S-15 的良好性能主要由于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的一维中空管状结构提供了大的比表面积,有利于表面电容反应的发生,以及 SnO_2 与 MnO_2 形成异质结构提供了良好的导电性能促进了离子扩散,进而得到了良好的电化学性能.

3 结论

本文采用水热方式制备出了 $\alpha\text{-MnO}_2$,再通过烧结将 SnO_2 纳米颗粒生长 $\alpha\text{-MnO}_2$ 表面,结果表明当

SnO_2 复合量达到 15% 时, α - $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ 复合材料的各项电化学性能达到最佳, 其首次充电比容量达到 $563.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率最高达到 45.42%, 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 50 个循环后剩余比容量达到 $323.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 经过 300 个循环后剩余比容量达到 $125.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 电化学阻抗测试表明复合 15% 的 SnO_2 后电荷转移阻抗由纯相的 112Ω 减小到 46.5Ω , 导电能力明显提升. 由此说明复合 SnO_2 可以作为一种改性手段来提升 MnO_2 导电性能, 进而提升电化学性能.

参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z, et al. 30 Years of lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1 800-561.
- [2] 池永庆, 孙彦平. 锂离子动力电池负极材料研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(21): 20-24, 55.
- [3] 顾 鑫, 徐化云, 杨 剑, 等. 二氧化锰纳米材料在锂离子电池负极材料中的应用[J]. *科学通报*, 2013, 58(31): 3 108-3 114.
- [4] Wu M S, Chiang P C J, Lee J T, et al. Synthesis of manganese oxide electrodes with interconnected nanowire structure as an anode material for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(49): 23 279-2 3284.
- [5] Wu M S, Chiang P C J. Electrochemically deposited nanowires of manganese oxide as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(3): 383-388.
- [6] Nuli Y, Zhang P, Guo Z P, et al. Preparation of α - Fe_2O_3 submicro-flowers by a hydrothermal approach and their electrochemical performance in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(12): 4 213-4 218.
- [7] Wang B X, Wu X L, Guo Y G, et al. Synthesis and lithium storage properties of Co_3O_4 nanosheet-assembled multi-shelled hollow spheres[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(10): 1 680-1 686.
- [8] Wang B, Wu X L, Shu C Y, et al. Synthesis of $\text{CuO}/\text{graphene}$ nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(47): 10 661-10 664.
- [9] 夏 傲. 二氧化锰的物理、化学性质与其电化学活性的相关(5)[J]. *电池*, 2006, 36(4): 276-279.
- [10] 郑 龙. 类钙钛矿结构中氧八面体调制及物性研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- [11] Wang J, Du N, Zhang H, et al. Large-scale synthesis of SnO_2 nanotube arrays as high-performance anode materials of Li-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(22): 11 302-11 305.
- [12] Li L, Nan C, Lu J, et al. α - MnO_2 nanotubes: High surface area and enhanced lithium battery properties[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(55): 6 945-6 947.
- [13] Li B, Rong G, Xie Y, et al. Low-temperature synthesis of α - MnO_2 hollow urchins and their application in rechargeable Li^+ batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(16): 6 404-6 410.
- [14] Yang Y, Zhang Z C, Wang P P, et al. Hierarchical $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ heterostructures for a novel free-standing ternary thermite membrane[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(16): 9 449-9 455.
- [15] Yang H, Wu H, Zhang K, et al. A new hierarchical α - MnO_2 -Nanotube@ SnO_2 heterostructure as an advanced anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(11): 7 811-7 817.
- [16] Pan L, Wang K X, Zhu X D, et al. Hierarchical assembly of SnO_2 nanowires on MnO_2 nanosheets: A novel 1/2D hybrid architecture for high-capacity, reversible lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(12): 6 477-6 483.
- [17] Dai Y M, Tang S C, Peng J Q, et al. $\text{MnO}_2 @ \text{SnO}_2$ core-shell heterostructured nanorods for supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2014, 130(1): 107-110.
- [18] Xing L L, He B, Nie Y X, et al. SnO_2 - MnO_2 - SnO_2 sandwich-structured nanotubes as high-performance anodes of lithium ion battery[J]. *Materials Letters*, 2013, 105(15): 169-172.
- [19] Xing L, Cui C, Ma C, et al. Facile synthesis of α - $\text{MnO}_2/\text{graphene}$ nanocomposites and their high performance as lithium-ion battery anode[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(14): 2 104-2 106.
- [20] Chen X B, Wang C, Ye F M, et al. Phase transition of manganese (oxyhydr)oxides nanofibers and their applications to lithium ion batteries and separation membranes[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(9): 3 142-3 148.
- [21] Xia H, Lai M O, Lu L. Nanoflaky $\text{MnO}_2/\text{carbon}$ nanotube nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(33): 6 896-6 902.
- [22] Demir Cakan R, Hu Y S, Antonietti M, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO_2 microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(4): 1 227-1 229.
- [23] Wang T, Legut D, Fan Y, et al. Building fast diffusion channel by constructing metal sulfide/metal selenide heterostructures for high performance sodium ion batteries anode[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(8): 6 199-6 205.
- [24] Feng W, Liu G, Wang P, et al. Template synthesis of heterostructured $\text{MnO}_2 @ \text{SnO}_2$ hollow spheres composite for high asymmetric supercapacitor performance[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7 284-7 293.
- [25] Augustyn V, Come J, Lowe M A, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 518-522.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0110-06

MoS₂/rGO 复合材料的制备及其吸波性能

任一杰, 霍京浩*, 原晓艳, 郭守武

(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:过渡金属硫化物中 MoS₂ 因其独特的能带结构和优异的物理化学性能, 具有较大的微波吸收潜力. 本文以钼酸钠(Na₂MoO₄ · 2H₂O)为原料, 利用水热法制备了一种花球状 MoS₂, 之后通过自组装法与还原氧化石墨烯(rGO)合成了不同质量比的 MoS₂/rGO 二元复合材料. 随着 rGO 的加入, 复合材料的电导损耗随之增加, 而介电常数较小的 MoS₂ 具有良好的阻抗匹配. 因此, MoS₂/rGO 复合材料集二者的优势于一身, 实现了理想的宽频电磁波吸收. 当 MoS₂ 与 rGO 的复合质量比达到 4 : 1 时, 材料具有最佳的吸波性能. 当匹配厚度为 2.2 mm, 频率为 13.04 GHz 时, 最低反射损耗值为 -40.23 dB, 其有效吸收带宽在厚度为 2.0 mm 时, 可达 4.8 GHz(10.4~15.2 GHz).

关键词:花球状 MoS₂; 自组装法; MoS₂/rGO; 吸波性能

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A

Synthesis and absorbing properties of MoS₂/rGO composite

REN Yi-jie, HUO Jing-hao*, YUAN Xiao-yan, GUO Shou-wu

(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: Transition metal sulfide MoS₂ has a unique energy band structure, excellent physical and chemical properties, and has a large microwave absorption potential. However, its inherent characteristics of low density and low conductivity loss limit its application in the field of microwave absorption. In this paper, sodium molybdate (Na₂MoO₄ · 2H₂O) was used as raw material to prepare a flower-shaped MoS₂ by hydrothermal method, and then MoS₂/rGO binary composites with different mass ratios were synthesized by self-assembly method. With the addition of rGO, the conductive loss of the composite material increases, and the MoS₂ with a lower dielectric constant has a good impedance match. Therefore, the MoS₂/rGO composite material combines the advantages of the two to achieve ideal broadband electromagnetic wave absorption. When the mass ratio of MoS₂ to rGO reaches 4 : 1, the composite has the best wave absorption performance. When the matched thickness is 2.2 mm and the frequency is 13.04 GHz, showed the RLmin value of -40.23 dB, and the effective absorption bandwidth is reached 4.8 GHz (10.4~15.2 GHz) at the matched thickness of 2.0 mm.

Key words: flower-shaped MoS₂; self-assembly method; MoS₂/rGO; absorbing performance

* 收稿日期:2021-02-23

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2020JQ-726); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-49)

作者简介:任一杰(1994—), 女, 陕西西安人, 在读硕士研究生, 研究方向:纳米能源材料

通讯作者:霍京浩(1988—), 女, 山西平遥人, 讲师, 博士, 研究方向:纳米能源材料, huojinghao@sust.edu.cn

0 引言

随着电磁科技的不断发展,电磁辐射污染和电磁干扰逐渐成为越来越值得重视的问题.电磁波已经广泛应用于民用、军事以及工业生产方面^[1,2].微波吸收和屏蔽材料得到人们更多的关注,因为他们可以保护人类及其对电磁波敏感的设备,为此微波吸收材料得到了快速的研究^[3].微波吸收材料能够将入射微波吸收,并且能够通过材料内部损耗将电磁能转化为其他形式能量的材料^[4,5].

过渡金属硫化物 MoS₂ 独特的能带结构、优异的化学和物理性能,作为一种新型的微波吸收材料,受到越来越多的关注^[6].其半导体性质使得它表现出良好的介电损耗和界面极化,然而,吸波材料一般致力于同时达到“薄、轻、强、宽”四个标准. MoS₂ 在满足吸波性能的同时无法满足“薄、轻”的要求, MoS₂ 密度较高且导电性差,吸波测试时需要较高的填充比,也不能保证具有足够宽的吸波频带.为了提高 MoS₂ 的应用空间,通过将 MoS₂ 与其他低密度、高导电损耗的材料进行复合,材料间的协同作用对复合材料的吸波性能有很大的提升^[7].

石墨烯是一种广泛应用于电磁波吸收方面的碳材料,因其独特的二维结构,较高的比表面积容易引起电磁波在材料内部产生多重反射和散射,增强了电磁波吸收性能.另外,氧化还原法制备的还原氧化石墨烯(rGO)表面存在很多缺陷,会对电磁波的衰减产生有利的影响.但 rGO 只有一个介质弛豫过程,过高的电导率导致阻抗不匹配,以及强反射弱吸收的特性限制了其在微波吸收方向的应用,最低反射损耗值仅 -7 dB,有效吸收频率带宽通常都不足 2 GHz^[8]. MoS₂ 的介电常数较小,作为阻抗匹配的调节剂,与 rGO 进行复合,使其获得更好的阻抗匹配,拓宽了 rGO 的吸收频带并增强了电磁损耗^[9].

Liu 等^[10]通过阴离子交换反应在超长氮掺杂碳纳米管上生长 MoS₂ 纳米薄膜,表现出优异的电磁波衰减性能.涂层厚度为 2.5 mm 时,表现出较好的电磁波衰减性能,最大反射损耗达 -38.8 dB,低于 -10 dB 的吸收频带宽 5.4 GHz. Wang 等^[11]制备了 rGO/MoS₂ 同构异质复合材料,并研究了吸波性能, rGO/MoS₂ 在厚度 2.3 mm 时,最低反射损耗达 -50.9 dB.

本文首先通过水热反应制备出 MoS₂ 纳米花球,之后,利用自组装法制备了 MoS₂/rGO 复合材料,研究 rGO 的复合比例对 MoS₂/rGO 复合材料吸波性能的影响.研究发现 rGO 的引入不仅可提

高材料的比表面积及电导损耗,使其达到“轻”“强”的特点.同时,制备 rGO 的内部具有较多缺陷,进一步提高了材料的吸波性能,获得更“宽”的吸收频带. MoS₂ 则可以优化材料的阻抗匹配,而且制备的 MoS₂ 微米球具有独特的三维结构,比纳米片拥有更高的比表面积,密度降低.花球表面为多孔结构,暴露出的界面变多,导致更多的界面极化,内反射损耗随之增大. MoS₂ 与 rGO 之间的协调作用,可以大幅度提高单一材料的微波吸收性能.因此 MoS₂/rGO 复合材料作为高效的微波吸收剂,具有较好的应用前景.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验中采用的原材料有:钼酸钠(Na₂MoO₄ · 2H₂O,分析纯)、硫代乙酰胺(C₂H₅NS,分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氧化石墨粉末(GO)、十六烷基三甲基溴化铵(C₁₉H₄₂BrN)、1-丁基-3-甲咪唑四氟硼酸盐(C₈H₁₅N₂BF₄).

1.2 MoS₂/rGO 的制备

首先,将 3 mmol Na₂MoO₄ · 2H₂O 和 9 mmol C₂H₅NS 加入到 29.5 mL 去离子水中,在搅拌状态下缓慢滴加 0.5 mL C₈H₁₅N₂BF₄,搅拌 10 min,得到溶液 A.随后,将溶液 A 移至 50 mL 的对位聚苯酚水热内衬中,用不锈钢水热釜密封后在恒温烘箱中 200 °C 的温度下反应 24 h,待反应结束,收集反应釜底部的产物,并用去离子水和无水乙醇反复离心洗涤数次,60 °C 下干燥 12 h 得到 MoS₂. 配制 50 mL 的 GO 水溶液(1 mg/mL),超声分散 2 h,在搅拌状态下加入适量的 MoS₂ 和 10 mL 的 CTAB 水溶液(1 mg/mL),静置 2 h 后将收集到的沉淀进行离心洗涤,60 °C 下干燥 12 h.最后,将干燥后的样品在 Ar 气氛中煅烧 2 h(800 °C)得到 MoS₂/rGO. 为了对比,同时采用上述方法制备了 rGO 不同复合比例的 MoS₂/rGO(MoS₂ 与 GO 质量比为 4 : 1 和 2 : 1).

1.3 材料表征

本研究采用场发射扫描电镜(SEM, SU4800, HITACHI)对 MoS₂/rGO 进行了形貌表征.利用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN, America)观察晶体形貌以及进行晶格间距分析.利用 X 射线衍射(XRD, D/max2200PC, Cu Ka, λ = 1.541 78 Å)对 MoS₂/rGO 进行了物相分析,测定了其晶体结构.利用拉曼光谱(Raman, Renishaw-invia, England)研究了 MoS₂/rGO 的微观结构.利用矢量网络分析仪(Vector network an-

alyzer, VNA)测得材料的复介电常数和复磁导率。

1.4 吸波性能的象征

通过同轴法,选择石蜡作为透波剂,把先前所制样品和熔融的固体石蜡(重量分数为 50%)均匀混合,然后施加 10 MPa 左右的压力,将其压制成一个圆环($\phi_{out}=7.00\text{ mm}$, $\phi_{in}=3.04\text{ mm}$). 制备好介电测试样品,在矢量网络分析仪 (Anritsu, ms4632b) 上进行测试,最终通过计算、模拟,对吸波性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 MoS_2 和 MoS_2/rGO 复合材料的 XRD 图谱。由图 1 可知,在 14.4° 、 33.1° 、 58.4° 位置可以观察到三个明显的衍射峰,衍射峰与 MoS_2 相标准卡片 (PDF. 89-2905) 相对应,分别代表着 (003)、(101)、(110) 晶面,说明本方法成功合成了 MoS_2 材料。与纯 MoS_2 样品比, MoS_2/rGO 复合材料的 XRD 图谱主峰位置没有变化,表明样品中 rGO 的复合对 MoS_2 晶型结构没有明显影响。在 $25^\circ\sim 30^\circ$ 之间出现新的衍射峰,为 rGO 的特征峰,证明 MoS_2 与 rGO 的成功复合^[12]。

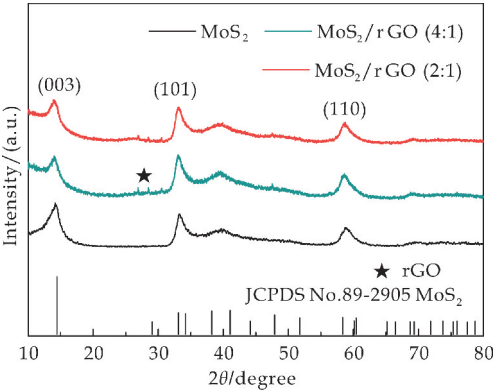
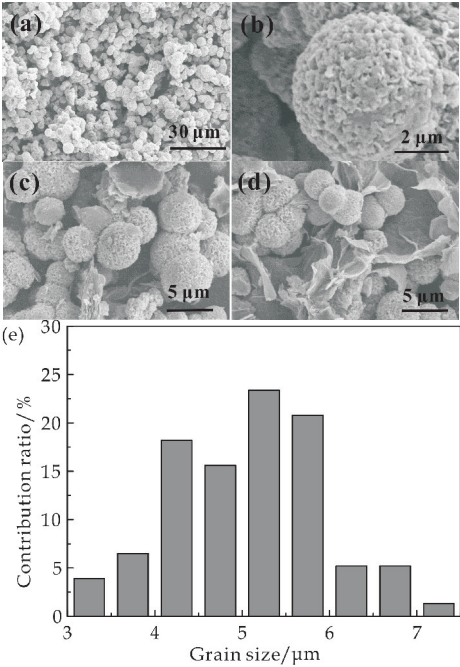


图 1 MoS_2 和 MoS_2/rGO 复合材料的 XRD 图谱

2.2 SEM 分析

图 2 是本实验制备的 MoS_2 和 MoS_2/rGO 的 SEM 图。由图 2(a)、(b) 可以看出,制备的 MoS_2 呈花球状,球体的直径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右。图 2(c)、(d) 是质量比分别为 4 : 1 和 2 : 1 的 MoS_2/rGO 复合材料 SEM 图。由图可以看出,片层状 rGO 分布在 MoS_2 花球间,减轻了 MoS_2 球体之间的团聚现象。与此同时,三维结构的 MoS_2 球也可以改善了石墨烯片层的堆叠,有效提高了材料的比表面积和反射损耗。通过对图 2(a) MoS_2 的 SEM 图进行统计计算,得出 MoS_2 的尺寸分布图。从图 2(e) 可以看出 MoS_2 花球尺寸为微米级,且粒径大小处于 $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$, 平均粒径

尺寸为 $5.1\text{ }\mu\text{m}$ 。



(a)、(b) MoS_2 (c) MoS_2/rGO (4 : 1) (d) MoS_2/rGO (2 : 1) (e) MoS_2 花球的尺寸分布图

图 2 MoS_2 和 MoS_2/rGO 复合材料的 SEM 图和 MoS_2 花球的尺寸分布图

2.3 Raman 分析

图 3 是本实验制备的 MoS_2 和 MoS_2/rGO 的 Raman 图。 MoS_2/rGO 复合材料在 $1\,300\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 都有两个明显的峰: D 峰 ($1\,346\text{ cm}^{-1}$) 和 G 峰 ($1\,584\text{ cm}^{-1}$), 分别对应于结构缺陷和 sp^2 键碳原子的振动。D 带与 G 带的强度比表明碳晶格中存在的缺陷。 MoS_2/rGO (2 : 1) 的 I_D/I_G 值 (1.15) 高于 MoS_2/rGO (4 : 1) (1.10), 表明 rGO 的复合量增加带来了更多缺陷^[13]。此外,在每个样品图谱的低频区 384.2 cm^{-1} 和 414.1 cm^{-1} 处都可以观察到两个峰,这与六方二硫化钼的面内 E_{2g} 和面外 A_{1g} 振动模式有关^[14]。

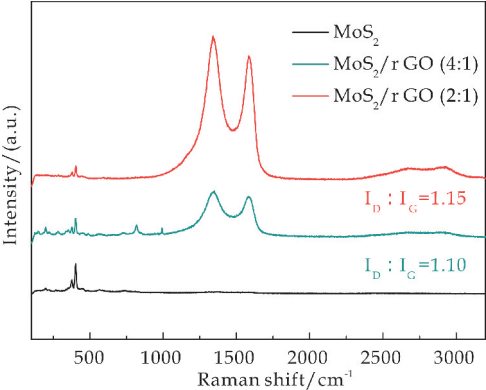


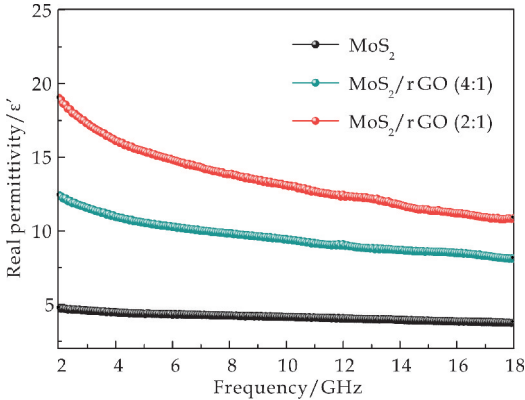
图 3 MoS_2 和 MoS_2/rGO 复合材料的 Raman 图

2.4 MoS_2/rGO 复合材料的吸波性能

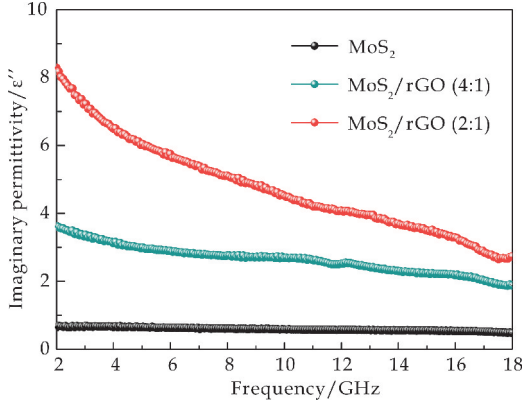
图 4(a)、(b) 为 MoS_2 和 MoS_2/rGO 的介电常

数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')。由图可知, rGO 的复合比例对电磁参数有重要的影响。随着 rGO 的复合比例的增加, 复合材料的 ϵ' 值随之增加。经过对比可知, 当 MoS₂ 与 GO 的比例为 2 : 1 时, 复合材料具有最高的实部和虚部介电常数值。理论上虚部的值增大有利于提高材料损耗电磁波的能力。然而当 MoS₂ : GO 的比例大于 4 : 1 时, 急剧增加的 ϵ' 和 ϵ'' 导致材料较高的反射率, 不利于阻抗匹配。

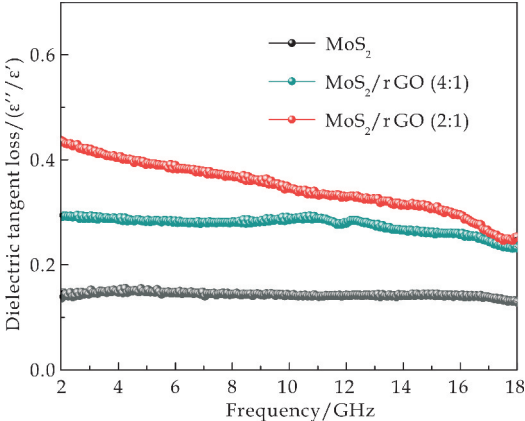
图 4(c) 显示出当 MoS₂ 与 GO 的比例为 2 : 1 时的介电损耗角正切值 ($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$) 比 MoS₂ 纯样和 MoS₂/rGO(4 : 1) 时更突出, 这是其导电损耗能力优于纯 MoS₂ 和 MoS₂/rGO(4 : 1) 的表现。



(a) 介电常数实部(ϵ')



(b) 介电常数虚部(ϵ'')



(c) 损耗正切角

图 4 MoS₂ 和 MoS₂/rGO 复合材料的负介电常数及各自的损耗正切角

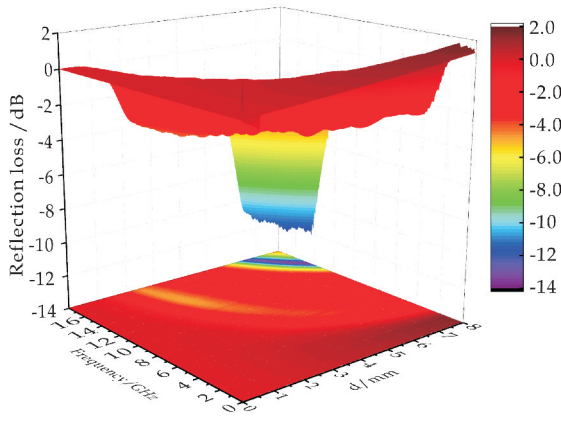
人们通常用反射损耗(RL)来评价电磁波吸收能力, RL 小于 -10 dB 时表示 90% 的电磁波被吸收损耗掉, RL 小于 -20 dB 时表示 99% 的电磁波被吸收损耗掉。根据公式(1)和(2), 利用给定频率(f)、厚度(d)、介电常数和及相对磁导率来计算材料的 RL 值^[15]:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh(j(2\pi fd/c\sqrt{\mu_r\epsilon_r})) \quad (1)$$

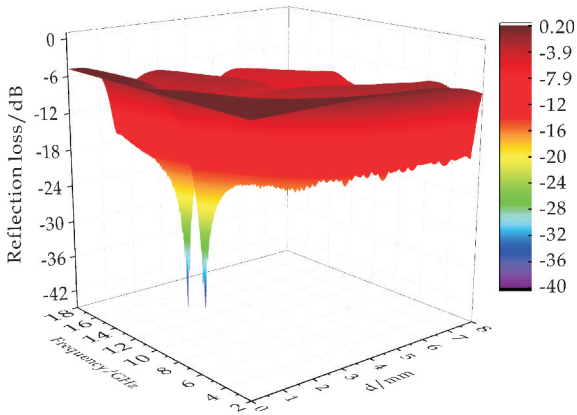
$$RL \text{ (dB)} = 20\log_{10} |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

式(1)、(2)中: c 为光速; Z_0 是自由空间的阻抗; Z_{in} 是吸收体的输入阻抗。

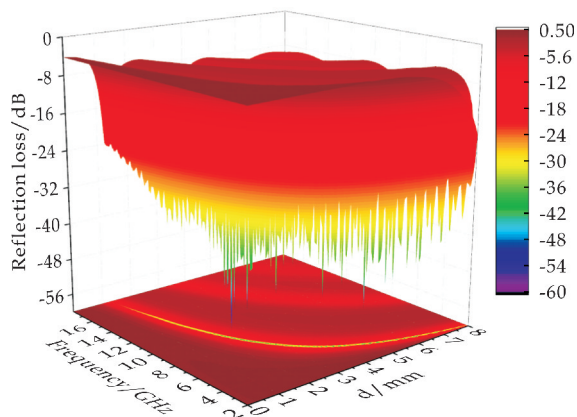
MoS₂、MoS₂/rGO(4 : 1)、MoS₂/rGO(2 : 1) 的厚度、频率及反射损耗之间的函数关系的三维彩色图像, 分别如图 5(a)~(c) 所示。当厚度 d 满足四分之一波长定理时, 样品的函数图像呈波状, 主要是由于干涉相消^[16]。如图 5(c) 所示, 通过比较可以看到 MoS₂/rGO(2 : 1) 复合材料比其他材料有更低的 RL 值, 即其具有更强的电磁波损耗能力。



(a) MoS₂ 的 3D 反射损耗曲线



(b) MoS₂ 与 rGO 比例为 4 : 1 时的 3D 反射损耗曲线

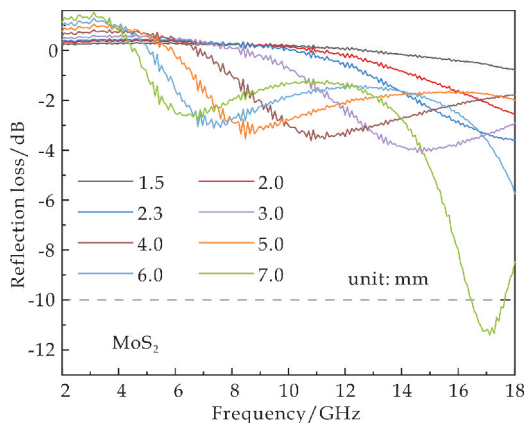
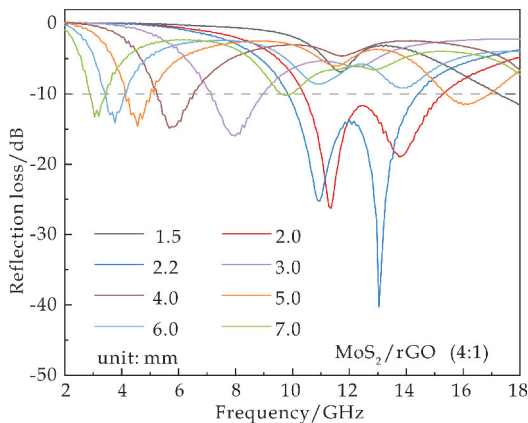
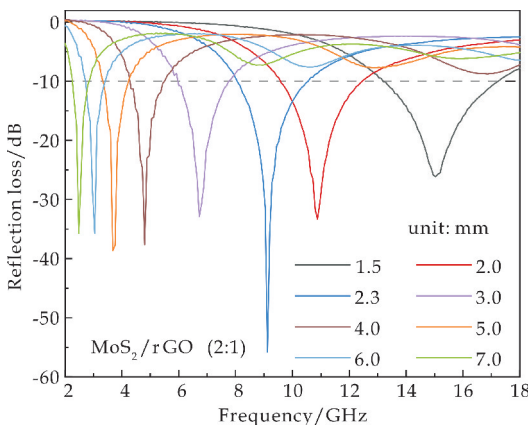
(c) MoS_2 与 rGO 比例为 2 : 1 时的 3D 反射损耗曲线图 5 MoS_2 和 MoS_2/rGO 复合材料的反射损耗曲线

如图 6(a)~(c) 所示, 计算了在不同厚度下各样品具体的反射损耗, 当厚度从 2.0 mm 逐渐增加到 8.0 mm 的过程中, 反射损耗的峰值随之往低频段方向偏移, 表明此时材料的最佳吸收特性是遵循了四分之一波长定理的。

图 6(a) 是 MoS_2 的 2D 反射损耗曲线图, 从中可以看出, 该样品的吸波性能相对较差, 最小 RL 值为 -11.4 dB, 匹配厚度较高。

图 6(b) 是 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 的反射损耗图, 该比例的复合材料在匹配厚度为 2.2 mm 时, 最小 RL 值为 -40.23 dB. 有在厚度为 2.0 mm 时, 有效吸收带宽可达 4.8 GHz (10.4 ~ 15.2 GHz), 证实 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 复合材料具有优异的微波吸收性能。

图 6(c) 是 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(2:1)$ 的反射损耗图, 该比例的复合材料在匹配厚度为 2.3 mm 时, 具有比 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 更小的 RL 值 (-55.81 dB). 但其匹配厚度为 1.5 mm 时, 有效吸收宽带为 4.0 GHz (13.2 ~ 17.2 GHz) 窄于 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 。

(a) MoS_2 的 2D 反射损耗曲线(b) MoS_2 与 rGO 比例为 4 : 1 时的 2D 反射损耗曲线(c) MoS_2 与 rGO 比例为 2 : 1 时的 2D 反射损耗曲线图 6 MoS_2 和 MoS_2/rGO 复合材料的 2D 反射损耗图

通过计算 2.0 mm 厚度下, MoS_2/rGO 复合材料的阻抗匹配, 进一步分析其微波吸收机理. 阻抗匹配是电磁波进入材料的先决条件, 对于高性能微波吸收器至关重要. 如果吸收体的输入阻抗等于自由的空间 ($Z_{in}/Z_0 = 1$), 则表示空气/吸收器界面上不会发生反射^[17]。

由图 7 可以看出, $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 的 Z_{in}/Z_0 值接近于 1 的频率范围远远大于 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(2:1)$, 表示阻抗匹配良好, 接近满足零反射条件. 所以尽管 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(2:1)$ 具有更低的反射损耗值, 但 rGO 含量过高, 随之增长的 ϵ'' 值导致阻抗失配. 因此 $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 具备了良好的阻抗匹配特性, 表现出优异的微波吸收性能。

表 1 总结了典型过渡金属硫化物和石墨烯基复合材料的电磁波吸收特性. RL 值、厚度和有效吸收宽带是评价电磁吸收材料吸波性能的关键要素. 与最近的报道相比, $\text{MoS}_2/\text{rGO}(4:1)$ 复合材料在较薄的厚度和较低的填料含量下表现出优异的微波吸收性能, 具有作为电磁波吸收剂的巨大潜

力.

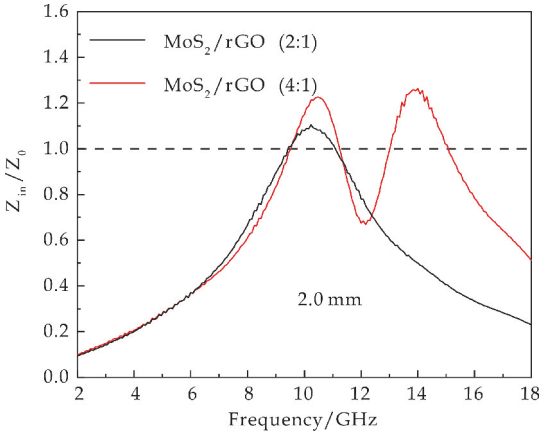


图 7 厚度为 2.0 mm 下,MoS₂/rGO(4 : 1)和 MoS₂/rGO(2 : 1)复合材料的阻抗匹配

表 1 典型 MoS₂ 基和石墨烯基复合材料电磁波吸收能力的比较

吸收体	RL _{min} /dB	厚度 /mm	有效吸收 带宽/GHz	参考文献
rGO/CoFe ₂ O ₄	-47.9	2.3	5.0	[18]
MoS ₂ 纳米片	-38.42	2.4	4.1	[19]
MoS ₂ 纳米球	-26.11	2.5	3.44	[7]
MoS ₂ /rGO	-48.54	3.5	4.16	[20]
Fe@MoS ₂	-36.89	2.0	4.5	[21]
MoS ₂ /rGO(4 : 1)	-40.23	2.0	4.8	本文
MoS ₂ /rGO(2 : 1)	-55.81	2.3	4.0	本文

3 结论

通过水热法制备了形貌、尺寸均一的多级结构花球状 MoS₂,之后利用自组装法合成了不同比例的 MoS₂/rGO 复合材料.并用 SEM、XRD 和 Raman 等表征手段对材料进行了形貌及物相的表征.

结果表明,富含缺陷的 rGO 片有利于电磁波在其内部发生多次内部散射和衰减,增加了导电损耗和极化损耗,但其致高反射率降低了材料的阻抗匹配特性,使得吸波性能并不理想. MoS₂ 作为优秀的阻抗匹配调节剂,使复合材料获得较好的阻抗匹配特性,同时也增加了界面极化损耗.

MoS₂/rGO(4 : 1)复合材料集二者的优势于一身,因其良好的阻抗匹配特性,以及该样品的介电弛豫现象和干涉相消的共同作用,具有优异的微波吸收性能.当匹配厚度为 2.2 mm 时,该样品可提供-40.23 dB 的最大反射损耗值,有效吸收宽带在厚度为 2.0 mm 时,可达到 4.8 GHz(10.4~15.2 GHz)的有效吸收带宽,显示出该材料在微波吸收领域的良好发展前景.

参考文献

[1] Dai S,Cheng Y,Quan B,et al. Porous-carbon-based Mo₂C nanocomposites as excellent microwave absorber: A new exploration[J]. Nanoscale,2018,10:6 945-6 953.

[2] Cao M,Han C,Wang X,et al. Graphene nanohybrids:Excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. Journal of Materials Chemistry C,2018,6(17):4 586-4 602.

[3] Fu Y,Qin L,Huang D,et al. Chitosan functionalized activated coke for Au nanoparticles anchoring:Green synthesis and catalytic activities in hydrogenation of nitrophenols and azo dyes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 225: 1 260-1 271.

[4] Jia Z R,Lan D,Lin K J,et al. Progress in low-frequency microwave absorbing materials[J]. Journal of Materials Science,2018,29(20):17 122-17 136.

[5] Wang G S,Wu Y Y,Zhang X J,et al. Controllable synthesis of uniform ZnO nanorods and their enhanced dielectric and absorption properties[J]. Mater. Chem. A, 2014, 2: 8 644-8 651.

[6] Huang K J,Zhang J Z,Fan Y,et al. One-step solvothermal synthesis of different morphologies CuS nanosheets compared as supercapacitor electrode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,625:158-163.

[7] Zhang X J,Li S,Wang S W,et al. Self-supported construction of three-dimensional MoS₂ hierarchical nanospheres with tunable high-performance microwave absorption in broadband[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016,120(38):22 019-22 027.

[8] Chao W,Han X,Ping X,et al. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material[J]. Applied Physics Letters,2011,98(7):217.

[9] 唐家豪,贾顺鑫,张盛盛,等. 石墨烯基吸波材料的研究进展[J]. 化工新型材料,2021,49(1):5-13.

[10] Liu L,Zhang S,Yan F,et al. Three-dimensional hierarchical MoS₂ nanosheets/ultralong N-doped carbon nanotubes as high performance electromagnetic wave absorbing material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,10(16):14 108-14 115.

[11] Wang Y,Chen D,Yin X,et al. Hybrid of MoS₂ and reduced graphene oxide:A lightweight and broadband electromagnetic wave absorber[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7:26 226-26 234.

[12] Zhou W,Zhou K,Hou D,et al. Three-dimensional hierarchical frameworks based on MoS₂ nanosheets self-assembled on graphene oxide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6:21 534-21 540.

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0116-06

Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 电子传输层的制备及其电池性能

殷立雄, 韩 浪, 霍京浩, 黄剑锋, 李璐瑶, 赵 津

(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:电子传输层在钙钛矿太阳能电池中起着十分重要的作用,影响着最终电池的光伏性能。TiO₂ 是钙钛矿太阳能电池电子传输层中应用最广泛的材料之一,其储量丰富、化学稳定性较好。但是在空穴和电子的分离程度以及导电性方面还有待提高。采用溶胶-凝胶法对 TiO₂ 进行稀土离子 Gd³⁺ 掺杂,以此作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层。通过 XRD、SEM 等对材料进行表征。结果表明:微量 Gd³⁺ 掺杂不会影响 TiO₂ 的晶体结构和微观形貌。通过 UV-Vis、线性扫描伏安等测试对其光电性能进行表征分析。结果显示:掺杂之后 TiO₂ 的紫外吸收强度增加、改变了 TiO₂ 的带隙结构,促进光生电子-空穴的分离,提高了电池的短路电流密度,从而提升了器件的转化效率。此工作证明了 Gd³⁺ 掺杂可以有效地改善钙钛矿太阳能电池的性能。

关键词:Gd 掺杂; TiO₂; 能带工程; 太阳能电池

中图分类号:TB383.1 **文献标志码:**A

Preparation and properties of Gd³⁺ doped TiO₂ electron transport layer

YIN Li-xiong, HAN Lang, HUO Jing-hao, HUANG Jian-feng, LI Lu-yao, ZHAO Jin

(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 electron transport layer plays a very important role in perovskite solar cells, which affects the photovoltaic performance of the final cell. TiO₂ is one of the most widely used materials in the electron transport layer of perovskite solar cells, with abundant reserves and good chemical stability. However, the degree of separation between holes and electrons and the electrical conductivity need to be improved. The rare earth ion Gd³⁺ doped TiO₂ was used as the electron transport layer of perovskite solar cells by sol-gel method. The materials were characterized by XRD, SEM, et al. The results show that the doping of Gd³⁺ does not affect the crystal structure and microstructure of TiO₂. Its photoelectric properties were characterized by UV-Vis and linear sweep voltammetry tests. The results showed that the UV absorption intensity of TiO₂ increased after doping, the band gap structure of TiO₂ was changed, the separation of photogenerated electrons and holes was promoted, the short-circuit current density of the battery was improved and the conversion efficiency of the device was improved. This work proves that the doping of Gd³⁺ can effectively improve the performance

* 收稿日期:2021-01-23
基金项目:国家自然科学基金项目(51772178); 陕西省重点研发计划项目(2020GY-257); 陕西省创新能力支撑计划项目(2021 TD-16); 陕西省西安市科技计划项目(2019216514GXRC001CG002-GXYD1. 8)
作者简介:殷立雄(1974—),男,甘肃临洮人,教授,博士,研究方向:功能薄膜及纳米材料

of perovskite solar cells.

Key words: Gd Doping; TiO₂; energy band engineering; solar cells

0 引言

随着社会经济的发展,经济全球化的程度不断加深,人们对于能源的需求量大大增加,但能源储备捉襟见肘,此外,传统的化石燃料造成的环境污染程度也越来越严重,人类面临能源危机和环境污染两方面的压力逐渐变大^[1]. 因此,寻找更加清洁,储量丰富的新能源,对于解决能量短缺、环境污染的问题是十分有必要的. 太阳能是一种新型能源,具有储量丰富、无污染以及可再生等优点而被人们所关注^[2-5]. 太阳能电池是利用太阳能转化为电能的方式来提供能源,其具有污染小,资源丰富,无需保养等优点,因此被主要应用于能源、电子器件等领域.

钙钛矿太阳能电池作为一种制备工艺简单、经济成本低的太阳能电池,是目前研究的热点,其主要机理是光生伏特效应,太阳光照射吸光层产生电子和空穴对,通过电子和空穴传输层及时导走载流子且流向两极,连接外电路形成闭合回路,产生电流. 近年来,研究者们通过对钙钛矿太阳能电池结构的优化,使得电池光电转换效率不断提升^[6-8].

TiO₂ 具有较好的传输电子的能力且来源广泛,其中锐钛矿相 TiO₂ 的禁带宽度在 3.2 eV 左右^[9],其导带底稍低于钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 的最低未占据轨道能级,这将有利于光生电子的流入,因此被广泛的作为电子传输材料使用. TiO₂ 是钙钛矿太阳能电池中普遍使用的介孔层材料,但是依然存在电导率低、载流子复合程度较高等问题,这极大地限制了 TiO₂ 作为电子传输层在钙钛矿太阳能电池方面的发展. 常见的改善方法主要有优化薄膜的形貌和结晶度,进行层与层之间的修饰和钝化,减少载流子的复合,以及增加电子和空穴传输层的传输速率等^[10,11].

对 TiO₂ 进行元素的掺杂是改善电子传输层性能的一种有效的方法^[12-14]. 2013 年, Bai-Xue Chen 等^[15] 将铌元素引入到 TiO₂ 中并作为电子传输层应用在钙钛矿太阳能电池中. 实验结果表明,铌的引入使得材料的电导率明显提高,由此促进了载流子的注入,最终提高了器件的光伏性能; 2018 年, Lv Y 等^[16] 成功将钇掺杂到 TiO₂ 中,并作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层. 实验结果表明,引入钇之后 TiO₂ 的带隙从 3.07 eV 变化到 3.02 eV, 并且电池的 J_{sc} 、电子-空穴对的分离、减少复合以及光电转换

效率等方面均得到提高; 2019 年, Chawalit B 等^[17] 将 N 元素掺杂到 ZnO 中, 以此来作为电子传输层, 研究发现 N 元素的引入使得器件具有更好的稳定性且具有促进电荷传输的作用.

本文采用溶胶-凝胶法来将 Gd³⁺ 引入到 TiO₂ 中并作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层, 探究 Gd³⁺ 对 TiO₂ 形貌以及对器件电性能的影响. 研究发现微量的 Gd³⁺ 掺杂对于 TiO₂ 微观形貌影响不大, 但提高了 TiO₂ 紫外吸收强度以及改善了 TiO₂ 带隙结构, 调节了 TiO₂ 电子传输层的导带位置, 提高了钙钛矿太阳能电池中载流子的传输效率. 最终提升了器件的光伏性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

本次实验中的药品有: 冰醋酸(分析纯)、钛酸四正丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti, 分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氧化钬(Gd₂O₃, 分析纯).

1.2 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂: 纳米材料的制备

首先, 称量一定质量的 Gd₂O₃ 后用硝酸进行溶解, 随后与少量去离子水混合均匀得到 2 mL 溶液, 其中 Gd: Ti 的摩尔比为 0.75%, 在加热台上进行加热搅拌, 促使其溶解, 接着将上述溶液与 5 mL 乙醇和 2 mL 冰醋酸充分混合, 得到溶液 A, 后将 4 mL 钛酸四正丁酯与 10 mL 无水乙醇混合均匀得到溶液 B. 在剧烈搅拌状态下, 将溶液 B 通过滤头缓慢滴加到溶液 A 中进行水解, 继续搅拌直至溶液透明, 得到所需的 TiO₂ 溶胶. 静置 72 h 得到凝胶, 烘干研磨后, 放入到马弗炉中保持 450 °C 煅烧 3 h, 冷却后取出再次研磨. 得到所需要 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米材料. 为了进行对比分析, 纯 TiO₂ 的制备过程与上述流程一致, 但不加入 Gd³⁺.

1.3 材料表征

本次实验通过德国 Bruker 公司生产的 X 射线衍射仪(XRD)对样品的物相进行分析. 扫描角度范围为 20 °~70 °, 扫描速率 5 °/min, 对样品的晶型结构和物相进行分析; 采用日本理学生产的场发射扫描电子显微镜(SEM)型号为 S4800, 来对于样品的微观形貌进行表征分析, 结合能量色散光谱(EDS)测试样品中各元素的分布以及含量; 采用美国 FEI 生产透射电子显微镜(TEM)来观察材料的晶格间距, 并且通过晶格间距确定材料的组成以及

晶面;通过紫外光电子能谱(UPS)对于改性前后样品的能带结构进行测试分析;采用美国安捷伦生产的型号为 Cary 5000 的紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)来对于样品紫外吸收进行分析,并且利用公式计算其带隙情况.

1.4 电化学性能测试

1.4.1 钙钛矿太阳能电池的组装

首先,用洗洁精、丙酮、异丙醇、无水乙醇分别对 FTO 玻璃超声 30 min 进行清洗,随后浸泡在无水乙醇中备用.使用时将玻璃吹干.将上一步制备的 TiO₂ 溶胶旋涂在 FTO 导电玻璃上,用沾有无水乙醇的棉签在导电玻璃刻蚀线对面擦拭一道,漏出电极.后在 450 °C 下进行 30 min 的退火.采用两步法来旋涂一层钙钛矿层,后经 100 °C 退火 1 h.随后再旋涂一层空穴传输层 Spiro-OMeTAD,上述两步均在手套箱(水氧含量<0.5 ppm)中进行.完成后在干燥器中放置一天.随后按照前述方式擦拭一道,漏出电极.最后在上一步的基础上将碳电极刮涂在钙钛矿层上,后在 80 °C 下进行烘干.得到组装后的器件.

1.4.2 线性扫描伏安(LSV)测试

为了得到在光照条件下太阳能电池产生的电流和电压之间的关系以及光电转化效率,本论文采用上海辰华仪器公司的型号为 CHI604 的电化学工作站对太阳能电池进行 LSV 测试.频率为 1 000 Hz,扫速为 500 mV/s.另一端连接太阳能模拟器(100 mW/cm², AM 1.5G)来模拟太阳光照.通过计算得出开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)、以及光电转换效率(PCE).

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为改性前后 TiO₂ 的 XRD 图谱.图 1 中,纳米材料在 25.28 °、37.80 °、48.04 °、53.89 °、55.06 °、62.68 °位置均可观察到衍射峰,所形成的衍射峰清晰、无杂峰,即产物结晶性好,并且与锐钛矿 TiO₂ 标准卡片(PDF. 21-1272)相互对应.上述衍射峰分别代表(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面,说明采用溶胶-凝胶的方法成功制备了 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米材料.与纯 TiO₂ 的 XRD 相比,Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 衍射峰的强度有少许降低,并且峰宽较之前有所增加,表明微量 Gd³⁺ 掺杂影响了 TiO₂ 的结晶程度,并未改变 TiO₂ 的晶型结构^[18-20].

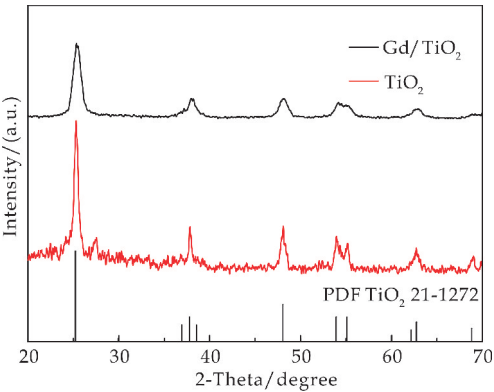


图 1 TiO₂ 和 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 的 XRD 图谱

2.2 微观形貌分析

图 2 对掺杂前后 TiO₂ 的微观形貌进行了比较分析.由图 2 可以看出,在掺杂前后,产物相貌变化不大,均为小颗粒状,通过对比可知,掺杂 Gd³⁺ 之后纳米颗粒的粒径略有减小,且分布均匀;图 3 是 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米材料的 EDS 图.表 1 为 EDS 对应的元素比例表.从图 3、表 1 可知,样品中含有 Ti、O 元素,除此之外还有微量的 Gd 元素;图 4 为 Gd³⁺ 掺杂前后的 TEM 图.从图 4(a)、(b)可以看出,掺杂前后样品均为纳米颗粒状,且分布均匀.由图 4(c)、(d)对比可看出,条纹间距 $d=0.352$ nm 是纯 TiO₂ (101)晶面对应的晶面间距, $d=0.364$ nm 是进行 Gd³⁺ 掺杂之后的 TiO₂ (101)晶面的晶面间距,原因是 Gd³⁺ 进入了 TiO₂ 纳米晶格中,导致晶格间距 d 增大.由此,证明 Gd³⁺ 被成功掺杂到 TiO₂ 晶格内部^[21-23].

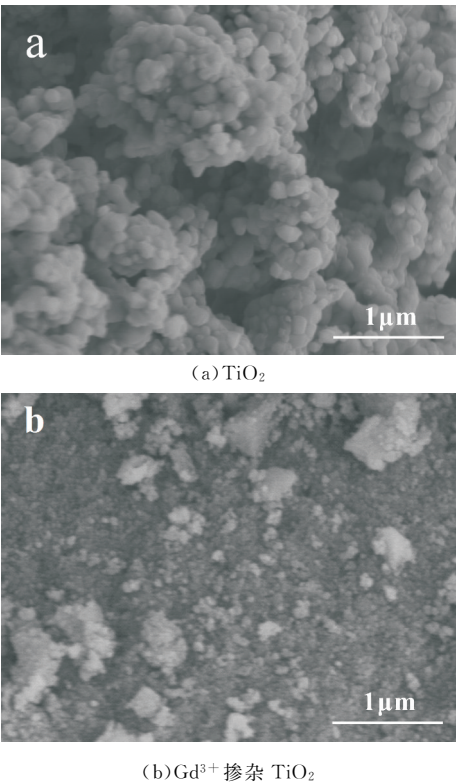


图 2 掺杂前后微观形貌分析

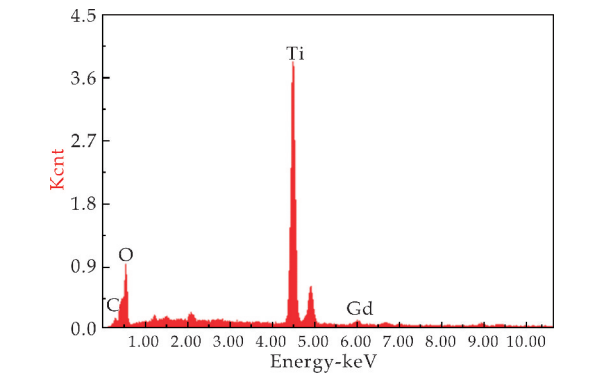
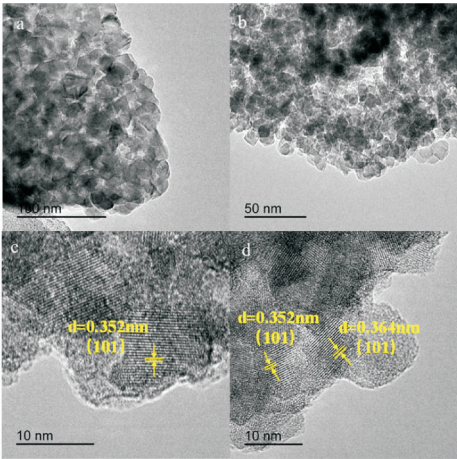


图 3 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 样品中元素比例图

表 1 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 样品中元素比例表

Element	Wt%	At%
CK	0.026	5.18
OK	35.41	61.06
TiK	59.96	32.81
GdL	5.37	00.94
Matrix	Correction	ZAF



(a)、(c) TiO (b)、(d)Gd³⁺ 掺杂 TiO₂

图 4 掺杂前后样品的纳米材料 TEM 图

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

图 5 是纯 TiO₂ 以及 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 的紫外-可见光吸收光谱图。由图 5 可见,在进行掺杂之后 TiO₂ 在波长为 200~400 nm 处的吸收强度有明显的升高。

图 6 是利用公式(1)得到改性前后材料的带隙结构。

(αhν)² = A(hν - E_g) (1)

式(1)中:α—吸光指数;ν—频率. 绘制出 (αhν)² - hν 曲线,切线在横坐标处的截距即为材料的带隙。

对于公式换算以后,发现在掺杂之后 TiO₂ 的带隙结构由 3.27 eV 变为了 3.25 eV,这可能是在掺杂之后产生了新的杂质能级,杂质能级可以成为光生载流子的捕获陷阱,对于电子和空穴的分离具有促进作用。

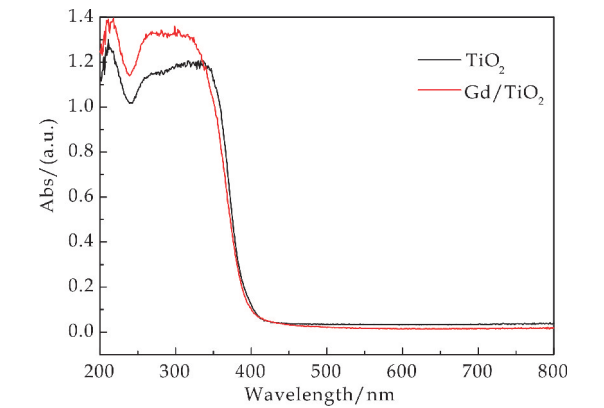


图 5 掺杂前后样品的 UV-Vis 吸收光谱图

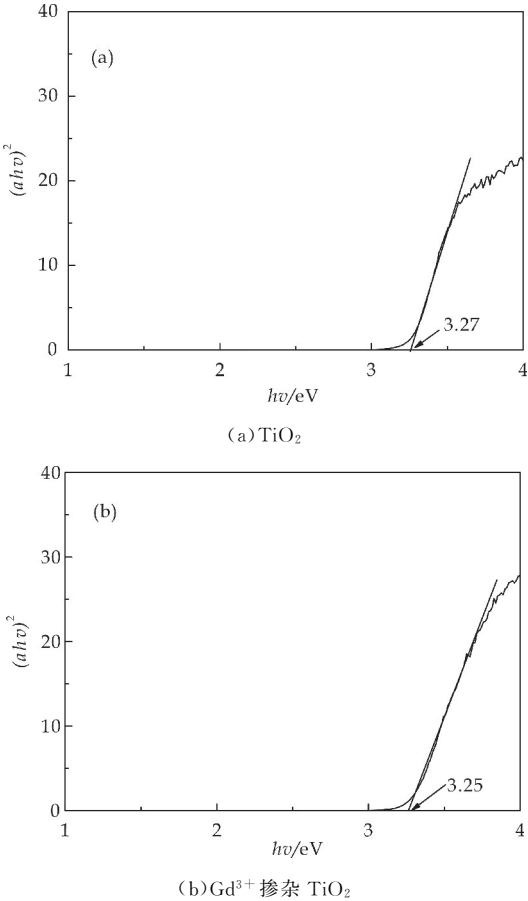


图 6 掺杂前后带隙结构

2.4 紫外光电子能谱(UPS)分析

采用紫外光电子能谱对于掺杂前后的 TiO₂ 薄膜费米能级进行表征,进一步分析其原因.图 7 显示了 TiO₂ 和 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 薄膜的 UPS 光谱图.可通过公式(2)计算得出样品的功函数以及费米能级。

Φ = hν - E_{cut} + E_{onset} (2)

式(2)中:E_{cut}—二次电子截至区域;hν—H1 发射的能量(21.22 eV);E_{onset}—费米能级边缘的起点;Φ—样品的表面功函数。

经过处理后,得到掺杂前后 TiO₂ 的费米能级从 -4.30 eV 调整为 -3.96 eV. 电子传输层费米

能级的上移将导致其更接近于钙钛矿层的导带位置,使得电子更容易从钙钛矿层流向电子传输层,这对于载流子浓度的提高十分重要,提高电子在电子传输层的传输速率,增加其导电性,最终改善钙钛矿太阳能电池的性能^[24,25].

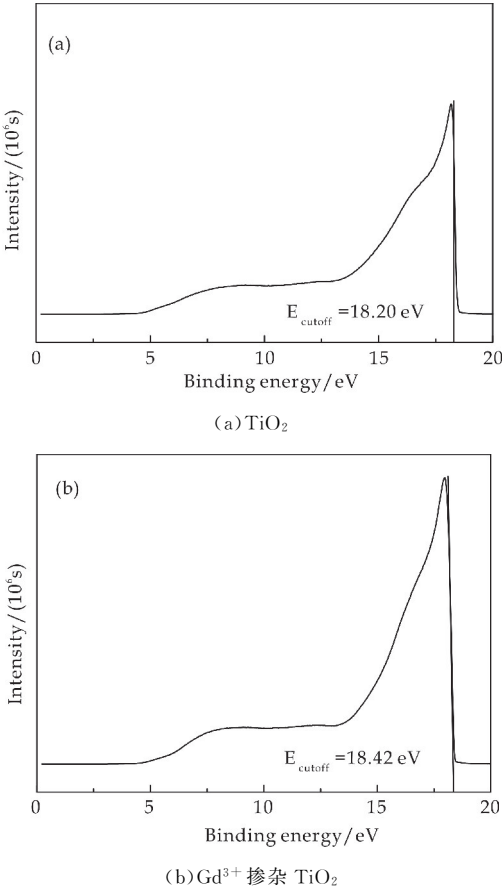


图 7 掺杂前后 UPS 谱图

2.5 电性能分析

利用太阳能模拟器($100\text{ mW}/\text{cm}^2$, AM 1.5G)来模拟测试所需要的环境. 经过数据处理以后,得到其光电性能图如图 8 所示. 图 8 是 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、PCE 处理后各自的箱式统计图. 样品 1、2 分别是 TiO_2 改性前后作为电子传输层电池的电性能分析. 由图 8 可知,统计分析十组器件数据,在进行改性之后,由于电池的电流密度(J_{sc})和开路电压(V_{oc})有明显提升,导致电池的光电转化效率(PCE)有所提升,其原因是,在进行改性之后,电子更容易从钙钛矿层流向电子传输层,减少了电子和空穴对的复合,最终提升了光电转换效率.

此外,对于上述十组数据进行平均数值计算,可以得到组统计数值,如表 2 所示.

表 2 改性前后 TiO_2 组装的电池性能数据

样品	PCE/%	J_{sc} /(mA/cm^2)	V_{oc}/V	FF
TiO_2	1.07	8.506	0.438	0.264
Gd/ TiO_2	1.31	11.002	0.449	0.273

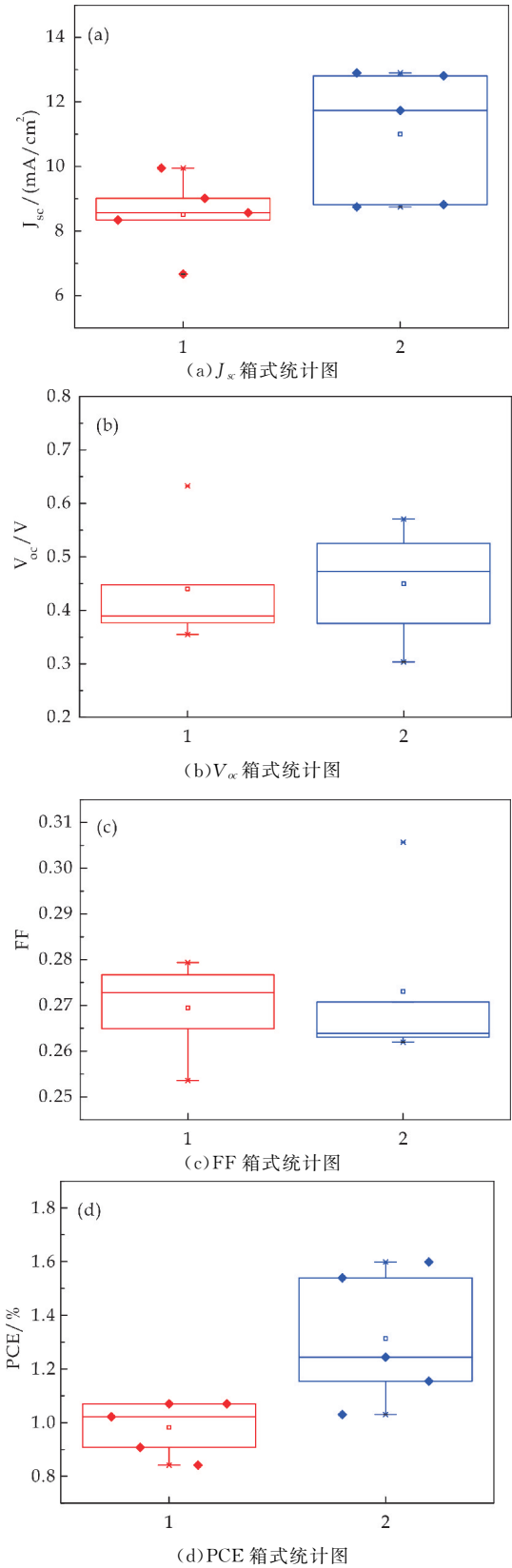


图 8 改性前后 TiO_2 组装的电池性能图

利用公式(3),可得到平均 PCE 从 1.07% 改变为 1.31%;利用公式(4),可得到平均 FF 从 0.264 改变为 0.273. 由此可知,Gd 掺杂 TiO_2 作为电子传输层对于电池的 FF 影响不大,而对于 J_{sc} 和 PCE 的提升都是有效果的.

$$PCE = V_{oc} \times J_{sc} \tag{3}$$

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \tag{4}$$

3 结论

本文采用溶胶-凝胶法来将 Gd³⁺ 引入到 TiO₂ 中并作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层。从 UV-Vis 和 UPS 可知,掺杂之后材料的能带结构发生了变化,其费米能级上移,有利于电子从钙钛矿层流向电子传输层。通过电性能测试发现,与 TiO₂ 电子传输层相比,Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 材料作为电子传输层对于器件的 J_{sc} 的提升是有帮助的,其原因是能带结构的调整使得,电子和空穴对的复合程度降低,电子的利用率得以提升,从而导致最终的 PCE 的提升。

参考文献

[1] Licia P, Carlos R M. The venezuelan energy crisis: Renewable energies in the transition towards sustainability[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2019, 105: 415-426.

[2] Dominkovia D F, Baekovi I, Pedersena A S, et al. The future of transportation in sustainable energy systems: Opportunities and barriers in a clean energy transition[J]. Renewable Sustainable Energy Rev. , 2018, 82: 1 823-1 838.

[3] Mudakkar S R, Zaman K, Khan M M, et al. Energy for economic growth, industrialization, environment and natural resources: Living with just enough[J]. Renewable Sustainable Energy Rev. , 2013, 25: 580-595.

[4] Luo S, Daoud W A. Recent progress in organic-inorganic halide perovskite solar cells: Mechanisms and material design[J]. J. Mater. Chem. A, 2015, 3(17): 8 992-9 010.

[5] Zeng W, Liu X, Wang H, et al. Mechanism study on enhanced open-circuit voltage of perovskite solar cells with vapor-induced TiO₂ as electron-transport layer[J]. Thin Solid Films, 2017, 629: 11-16.

[6] Zhou Y Y, Zhao Y X. Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites[J]. Energy Environ. Sci. , 2019, 12 (5): 1 495-1 511.

[7] Qiu L, He S, Yang J, et al. Fiber-shaped perovskite solar cells with high power conversion efficiency [J]. Small, 2016, 12(18): 2 419-2 424.

[8] Liu D, Kelly T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques[J]. Nat. Photonics, 2014, 8 (2): 133-138.

[9] Su C Y, Wang L C, Liu W S, et al. Photocatalysis and hydrogen evolution of Al- and Zn-doped TiO₂ nanotubes fabricated by atomic layer deposition[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(39): 33 287-33 295.

[10] Guilln E, Ramos F J, Anta J A, et al. Elucidating transport-recombination mechanisms in perovskite solar cells by small-perturbation techniques[J]. J. Phys. Chem. C, 2014, 118(40): 22 913-22 922.

[11] Charanpahari A, Umare S S, Gokhale S P, et al. Enhanced photocatalytic activity of multi-doped TiO₂ for

the degradation of methyl orange[J]. Appl. Catal. A, 2012, 443: 96-102.

[12] Jimenez J M, Bourret G R, Berger T, et al. Modification of charge trapping at particle/particle interfaces by electrochemical hydrogen doping of nanocrystalline TiO₂ [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2016, 138(49): 15 956-15 964.

[13] Calderon J M, Preda S, Predoana L, et al. Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method[J]. Ceram. Int. , 2014, 40(1): 2 209-2 220.

[14] Nishikiori H, Hayashibe M, Fujii T. Visible light-photocatalytic activity of sulfate-doped titanium dioxide prepared by the sol-gel method[J]. Catalysts, 2013, 3(2): 363-377.

[15] Chen B X, Rao H S, Li W G, et al. Achieving high-performance planar perovskite solar cell with Nb-doped TiO₂ compact layer by enhanced electron injection and efficient charge extraction[J]. J. Mater. Chem. A, 2016, 15: 5 647-5 653.

[16] Lv Y, Li Y, Sun H, et al. Yttrium-doped TiO₂ nanorod arrays and application in perovskite solar cells for enhanced photocurrent density[J]. Thin Solid Films, 2018, 651: 117-123.

[17] Chawalit B, Pipat R, Supab C, et al. Effect of Al-doped ZnO for electron transporting layer in planar perovskite solar cells [J]. Mater. Today: Proc, 2019, 17: 1 259-1 267.

[18] Mostaghni F, Abed Y. Structural determination of Co/TiO₂ nanocomposite: XRD technique and simulation analysis[J]. Mater Sci-Poland, 2016, 34(3): 534-539.

[19] Yun M J, Cha S I, Seo S H, et al. Float printing deposition to control the morphology of TiO₂ photoanodes on woven textile metal substrate for TCO-free flexible dye-sensitized solar cell[J]. RSC Adv, 2016, 71(6): 67 331-67 339.

[20] Ilknur A, Mnevver S, Zekeriya B. Sol gel synthesis of cobalt doped TiO₂ and its dye sensitization for efficient pollutant removal[J]. Mat. Sci. Semicon. Proc. , 2016, 45: 36-44.

[21] Lin H F, Huang Y J, Li S N, et al. Preparation of erbium ion-doped TiO₂ films and the study of their photocatalytic activity under simulated solar light[J]. J. Semiconductors, 2017, 38(11): 35-42.

[22] Nanaji K, Janardhana R K S K, Rao T N, et al. Energy level matching for efficient charge transfer in Ag doped-Ag modified TiO₂ for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. J. Alloy Compd, 2019, 794: 662-671.

[23] Mohajeri N, T Raissi A, Bokerman G, et al. TEM-XRD analysis of PdO particles on TiO₂ support for chemochromic detection of hydrogen[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2010, 144(1): 208-214.

[24] Monirech F, Mehdi S, Samira Y, et al. Band engineering and charge separation in the Mo_{1-x} W_x S₂/TiO₂ heterostructure by alloying: First principle prediction[J]. RSC Adv, 2015, 36(5): 28 460-28 466.

[25] Cai X F, Zhang P, Wei S H. Revisit of the band gaps of rutile SnO₂ and TiO₂: A first-principles study [J]. J. Semicond, 2019, 40(9): 65-70.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0122-08

碳纳米管/二硫化钨纳米花的微波吸收性能

冯 兰, 赵 倩, 赵 丹*

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:碳系吸波材料具有密度小、比表面大、电导率高等优点,但也存在阻抗匹配水平低等不足.二维层状过渡金属硫化物中二硫化钨具有良好的热稳定性和化学稳定性,以及一定的微波吸收潜力.采用溶剂热法制备了一种二硫化钨纳米片和多壁碳纳米管组成的具有花状结构的杂化材料,实现了高强与宽频电磁波吸收.研究发现,当多壁碳纳米管/二硫化钨纳米复合材料的厚度为 4.48 mm 时,最大反射损耗在 4.88 GHz 处达到最大值-51.1 dB,有效吸收带宽(EAB, $RL < -10$ d)在 2.00 mm 处达到 3.68 GHz.

关键词:二硫化钨;多壁碳纳米管;吸波性能;溶剂热法

中图分类号:TB33 **文献标志码:**A

The microwave absorption properties of carbon nanotubes/tungsten disulfide nanoflowers

FENG Lan, ZHAO Qian, ZHAO Dan*

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

Abstract: Carbon-based absorbing materials have the advantages of low density, large specific surface area, and high conductivity, but they also have disadvantages such as low impedance matching. Tungsten disulfide has good thermal and chemical stability, as well as a certain microwave absorption potential. In this paper, a hybrid material consisting of tungsten disulfide nanosheets and multi-walled carbon nanotubes with flower-like structure was prepared by solvothermal method, which achieved high-strength and broadband electromagnetic wave absorption. It was found that when the thickness of multi-walled carbon nanotubes/tungsten disulfide nanocomposites was 4.48 mm, its maximum reflection loss value reached -51.1 dB at 4.88 GHz. Furthermore, when the thickness of the nanocomposite was 2.00 mm, its effective absorption bandwidth (EAB, $RL < -10$ dB) reached 3.68 GHz.

Key words: WS_2 ; MWCNTs; absorbing performance; hydrothermal method

* 收稿日期:2021-01-25

基金项目:国家自然科学基金项目(52002233); 陕西科技大学引进人才平台建设项目(0134-134080079); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2018BJ-59)

作者简介:冯 兰(1998—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:电磁微波吸收材料

通讯作者:赵 丹(1991—),女,陕西渭南人,副教授,博士,研究方向:纳米能源及环境材料,dan.zhao@sust.edu.cn

0 引言

随着无线通信的快速发展和电子设备的广泛应用,电磁辐射和干扰造成了严重的电磁污染,对人类健康和信息技术安全构成威胁^[1,2]。据估计,由于电磁干扰造成的电子电气设备故障每年会造成数亿美元的经济损失^[3]。高性能电磁波(EMW)吸收体具有吸收能力强、有效吸收频率范围宽、厚度小、重量轻等优点,已成为解决日益严重的电磁污染问题的世界性热点^[4,5]。

近年来,与石墨烯具有类似二维结构的层状过渡金属二硫化物(TMDs)引起了科学研究界的广泛关注^[6-9]。在这些金属二硫化物中,WS₂可以通过化学或物理方法制成二维(2D)纳米片^[10-12]。WS₂片状结构材料在催化析氢^[13]、锂离子电池^[14]、能量储存^[15]、光催化^[16]、热电^[17]和电磁吸波等方面已表现出优异的性能。在电磁吸波领域,因具有高比表面积、高介电损耗、小尺寸效应、表面效应和边界效应等特性,有利于电磁波进入吸收体并进一步发生能量衰减,是一种具有探究价值的吸波材料。然而,WS₂的损耗机制单一,对电磁波吸收能力有限,难以满足现阶段应用需求。

因此,可采用低密度高导电材料与WS₂复合以减小材料密度,增加材料的衰减机制,改善吸波性能。碳纳米管便是一种可供选择的低密度高导电材料。作为由单层或多层石墨烯卷曲而成的一维管状物,碳纳米管有单壁和多壁之分,具有密度小、比表面积大等优点。碳纳米管特殊的结构和介电性能使其具有有利于电磁波多次反射和提高弛豫损失的特点,作为吸波材料使用时具有质量轻、兼容性好、吸波频带宽等优点。此外,张增富等^[18]的研究表明多壁碳纳米管相比单壁碳纳米管具有更好的电磁波吸收效果。基于此,本文将研究多壁碳纳米管与片状WS₂复合后的结构及电磁波吸收性能。

本文讨论了一种二硫化钨/多壁碳纳米管纳米花状复合材料的合成和表征并对其吸波性能加以研究。采用溶剂热法,以四硫代钨酸铵为前驱体和酸化多壁碳纳米管在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中进行反应,产物经过滤、洗涤、干燥,在管式炉中氮气气氛下烧结,最终在酸处理的多壁碳纳米管表面生长平均直径为500 nm的WS₂纳米花。具有高浓度边缘原子和缺陷位置的WS₂纳米片充当花瓣,多壁碳纳米管被用作相互连接的三维网络,以减轻和适应WS₂花瓣的重新堆叠。因此,这种独特的纳米花层状结构显著提高了WS₂/MWCNTs复合材料的吸波性能。

同时,通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射仪和激光拉曼光谱仪对WS₂/MWC-

NTs复合材料进行了表征。基于实验结果,揭示了不同比例的纳米复合材料的吸波性能的差异,优化了WS₂/MWCNTs材料的吸波性能。本文研究为开发低成本、高产量和高性能电磁波吸收性能的吸收体开辟了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 WS₂/MWCNTs复合材料制备

首先,采用化学气相沉积法制备了直径为10±5 nm的多壁碳纳米管。多壁碳纳米管在空气气氛下于500℃加热30分钟并用浓硫酸和过二硫酸铵混合溶液处理多壁碳纳米管,除去多余的杂质,使其产生大量的缺陷。

称取上述处理的多壁碳纳米管加入到DMF溶液中,在超声细胞破碎仪下超声分散1小时。将四硫代钨酸铵溶解到碳纳米管悬浮液中,搅拌30分钟后转移聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在220℃下反应20小时,在过去的研究中表明,在这种情况下,花状WS₂易于形成,而不是其他形状^[19]。将反应产物经过滤、洗涤、干燥后在氩气氛围中退火,最终得到结晶度高的二硫化钨/多壁碳纳米管复合材料。

1.2 WS₂/MWCNTs复合材料表征

拉曼光谱采用英国Renishaw公司的Renishaw inVia型激光拉曼光谱仪进行测试,选择波长为514 nm的氩离子激光器作为激发源;用场发射扫描电子显微镜(FESEM, SU4800, 日立, 日本)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN, 美国)对WS₂/多壁碳纳米管的形貌进行了表征;使用日本理学D/max-2200 PC型X射线衍射仪进行了材料的物相表征。

1.3 WS₂/MWCNTs复合材料吸波性能测试

在Anritsu MS46322B矢量网络分析仪上采用同轴线法进行测量,介电测量范围为2~18 GHz。将WS₂/MWCNTs纳米复合材料与石蜡在正己烷溶液中混合,搅拌30分钟。待正己烷蒸发后,获得重量比为30 wt%的WS₂/MWCNTs纳米复合材料/石蜡固体混合物。使用压片机将WS₂/MWCNTs纳米复合材料/石蜡混合物压制成厚度为2.0毫米、内径为3.0毫米、外径为7.0毫米的圆形,用于介电测量。

基于公式(1)和(2),计算反射损耗^[20]:

$$RL(\text{dB}) = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_m - Z_0}{Z_m + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_m = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tan \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (2)$$

式(2)中: Z_m 和 d 分别是吸收材料的输入阻抗

和厚度; c 和 f 分别是真空光速和频率; ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 是复数介电常数; μ_r ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 是复磁导率。

衰减系数 α 是校准材料衰减能力的参数, 相应的值可以根据公式(3)计算^[21]:

$$\alpha = (\sqrt{2} \pi f / c) \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\epsilon'\mu'' - \epsilon''\mu')^2}} \quad (3)$$

式(4)中展示了四分之一波长理论^[22]:

$$d = \left(\frac{n}{4}\right) \lambda_0 / (|\epsilon_r| |\mu_r|)^{1/2} \quad (4)$$

式(4)中: $n=1, 3, 5, 7 \dots$ 。

对于特定频率的电磁波, 当吸收材料的厚度 d 等于 $1/4\lambda$ 的奇数倍时将反射^[23], 除此之外, 则可以被很好匹配, 不会发生反射。

阻抗匹配度 ($|\Delta|$) 可以基于式(5)进行计算^[24]:

$$|\Delta| = |\sinh^2(Kfd - M)| \quad (5)$$

式(5)中: K 和 M 可以由介电常数和磁导率演化而来^[24]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的形貌和结构

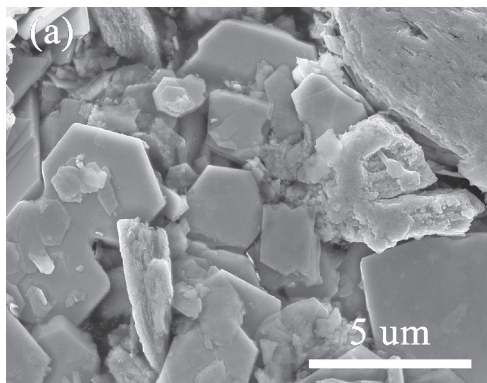
为了分析多壁碳纳米管在溶剂热反应中的作用, 本文首先单独以四硫代钨酸铵为前驱体, 采用溶剂热法得到纯二硫化钨对比产物, 其表面形貌如图 1(a)所示, 具有明显的微米级片层状结构。相对应的, 在同一条件的溶剂热反应前驱体中加入多壁碳纳米管后所得产物形貌如图 1(b)所示, 其中二硫化钨片层的大小由微米级下降到纳米级, 如同微纳米花瓣一样, 形成平均直径为 500 nm 的花状结构 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$, 分布在多壁碳纳米管网络中。两组实验对比表明, 多壁碳纳米管对花状 WS_2 的形核产生了一定作用。结合图 1(c)的 TEM 图可知, 大量杂乱无序的多壁碳纳米管分布在层状二硫化钨周围, 甚至进入到花朵式层状结构中, 连接了每一个花朵式结构的二硫化钨, 如同花朵生长在树枝上一样, 对于改善二硫化钨结构的稳定性起到了一定的积极作用。

图 1(d)是 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的 HR-TEM 图。经测量, MWCNTs 管壁之间的间距为 3.4 Å, 是典型的石墨层间间距。而测量所得 WS_2 晶面间距 6.2 Å 则对应于 2H- WS_2 的(002)晶面。

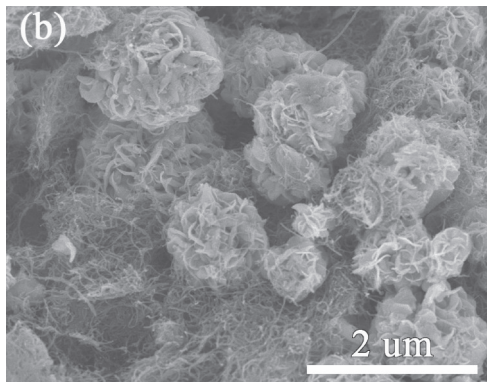
图 1(e)是 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料、MWCNTs 的 XRD 图谱。MWCNTs 图谱中(002)和(100)晶面的衍射峰说明经过酸化和烧结处理的多壁碳纳米管存在一定无定形结构缺陷, 这个符合多

壁碳纳米管表面活性基团和缺陷多的特性。将 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的衍射峰和二硫化钨标准 PDF 卡片对比来看, 所有出现的衍射峰均属于六方晶相的二硫化钨, 说明用以掺杂改性的多壁碳纳米管没有改变复合材料中二硫化钨的晶相。从图谱中可以看出复合材料的衍射峰均出现了宽化, 甚至有些衍射峰消失, 说明碳纳米管的掺杂对二硫化钨晶体生长产生了一定的影响, 其中(101)晶面的衍射峰强度明显加强, (103)处衍射峰几乎消失, 可能是掺杂的多壁碳纳米管对二硫化钨晶体生长过程存在一定的定向诱导效应。整体来看, 本实验制备的 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料是较为成功的, 得到了预期晶相的产物。

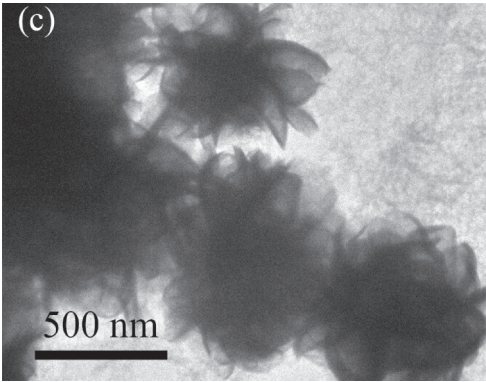
图 1(f)是 MWCNTs、 WS_2 和 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的拉曼图谱。 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 拉曼特征谱线中 352 cm^{-1} 和 417 cm^{-1} 处的峰归因于 WS_2 。在 MWCNTs 的图谱曲线中出现了碳材料典型的 D 峰(1 346 cm^{-1})和 G 峰(1 584 cm^{-1}); 经计算 G 峰和 D 峰的积分面积比值为 1.1, 说明酸处理和热处理后的多壁碳纳米管存在结构缺陷和无定形碳, 这与 XRD 的测试结果一致。 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 的强度比为 1.13, 高于预处理后的多壁碳纳米管, 证实了多壁碳纳米管与 WS_2 之间的界面反应, 两相之间的相互作用源于缺陷和多壁碳纳米管上的一 OH 和一 COOH 基团。



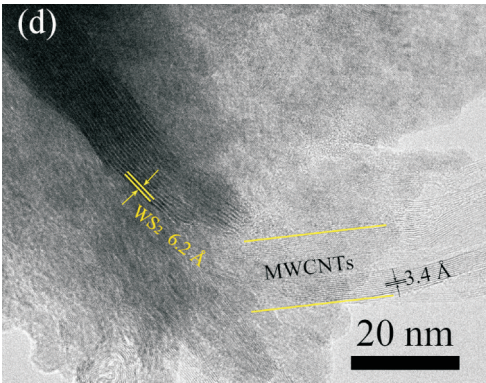
(a) 溶剂热法制备的 WS_2 的 SEM 图



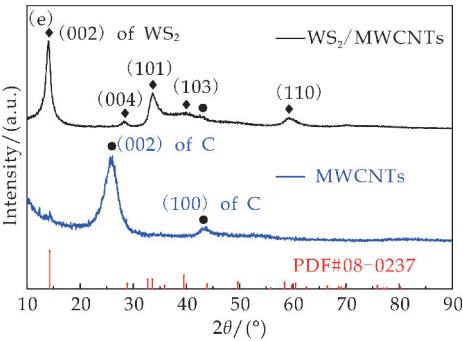
(b) $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的 SEM 图



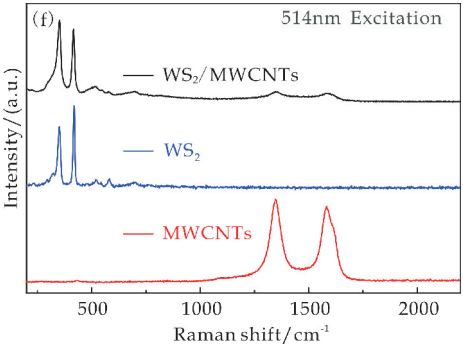
(c) WS₂/MWCNT_s 复合材料的 TEM 图



(d) WS₂/MWCNT_s 的 HRTEM 图



(e) WS₂/MWCNT_s, MWCNT_s 的 XRD 图谱



(f) MWCNT_s, WS₂ 和 WS₂/MWCNT_s 的拉曼图谱

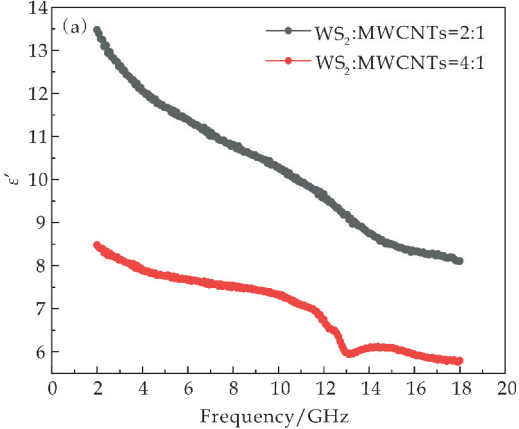
图 1 形貌与结构表征

2.2 WS₂/MWCNT_s 复合材料的吸波性能

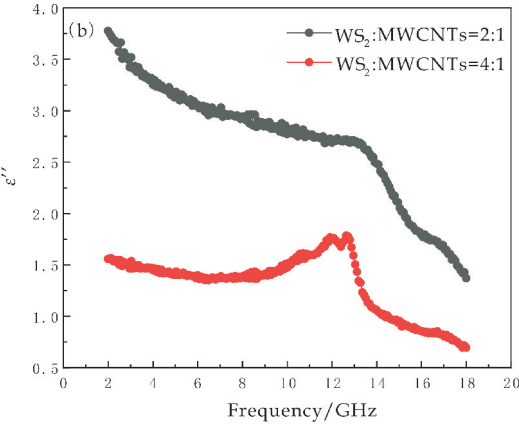
WS₂ 与 MWCNT_s 比例为 2 : 1 和 4 : 1 时 WS₂/MWCNT_s 复合材料的介电常数实部和虚部如图 2(a) 和 (b) 所示. 可见, 在 WS₂ 与 MWCNT_s 比例为 2 : 1 时复合材料具有更高的实部和虚部介

电常数值. 介电损耗的增加主要是由于花朵式层状结构中的碳纳米管为电子的传输提供快速通道增加了电导率所导致的.

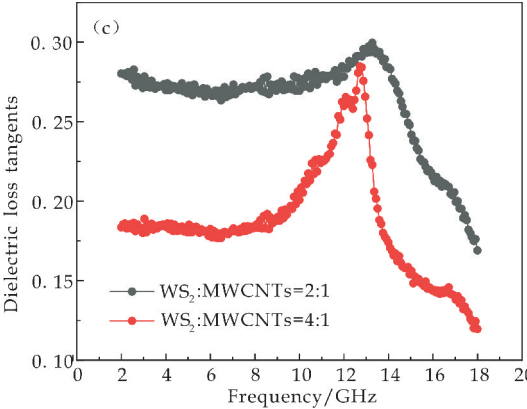
图 2(c) 显示出当 WS₂ 与 MWCNT_s 的比例为 2 : 1 时, 复合材料的介电损耗角正切值比 WS₂ 与 MWCNT_s 的比例为 4 : 1 时更为突出, 尤其是在低频区; 图 2(d) 为 WS₂/MWCNT_s 复合材料的衰减系数 α 随频率的变化趋势, 其中 α 是基于等式 (3) 计算所得. 如图所示, 当 WS₂ 与 MWCNT_s 的比例为 2 : 1 时, WS₂/MWCNT_s 复合材料获得了更高的 α 值, 显示出其优于 WS₂ 与 MWCNT_s 比例为 4 : 1 时的微波衰减能力.



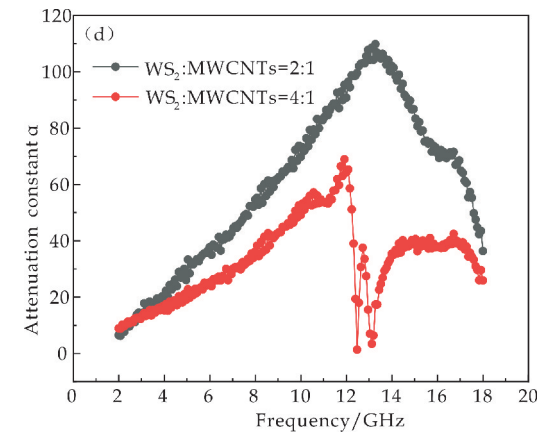
(a) 复介电常数的实部



(b) 复介电常数的虚部



(c) 介电损耗角正切值与频率的函数关系

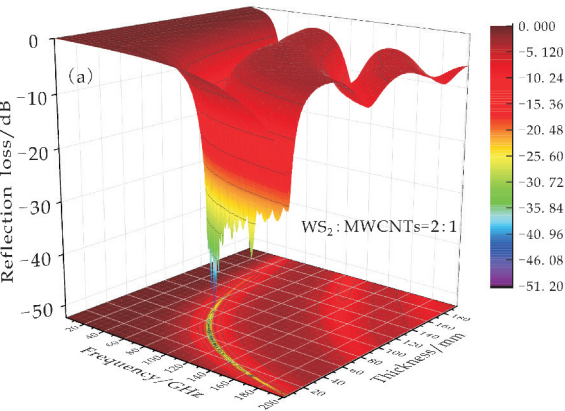


(d)衰减系数 α 与频率的函数关系

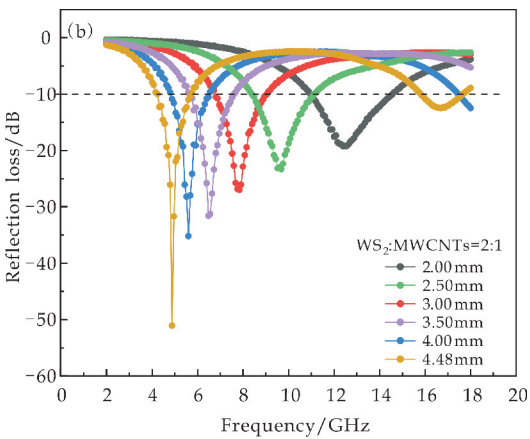
图 2 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的基本介电参数

反射损耗值(RL)是评价材料微波吸收性能最直接的标准^[25]. 图 3(a)、(b)和(c)、(d)分别为 WS_2 与 MWCNTs 的比例为 2 : 1 和 4 : 1 时 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料 RL 值随频率和尺寸(厚度)的变化关系. 当 $\text{RL} < -10 \text{ dB}$ 时, 90% 的电磁波能量会被吸收; 当 $\text{RL} < -20 \text{ dB}$, 则 99% 的电磁波能量会被吸收^[26]. 因此, 一般用 $\text{RL} < 10 \text{ dB}$ 的频宽来表征吸波材料的吸波能力.

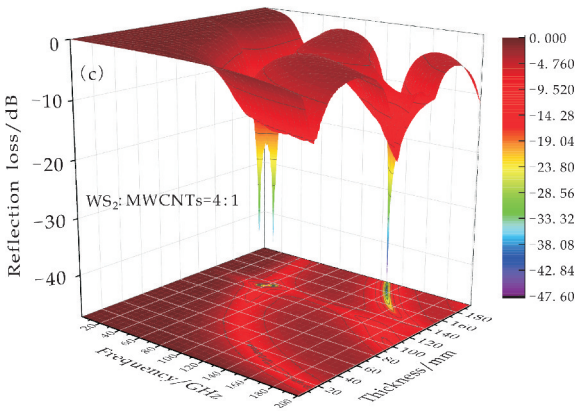
由图 3(a)和(c)以及图 3(b)和(d)的对比可得, 相同厚度下, 当 WS_2 与 MWCNTs 比例为 2 : 1 时 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的吸波性能明显比该比例为 4 : 1 时复合材料的吸波性能优异. WS_2 与 MWCNTs 的比例为 2 : 1 时, $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料最大反射损耗值在 4.88 GHz 处可达 -51.1 dB , 最大有效吸收带宽(EAB, $\text{RL} < -10 \text{ dB}$) 在 2.00 mm 处为 3.68 GHz. 综上所述, 相比于 WS_2 与 MWCNTs 比例为 4 : 1 的情况, WS_2 与 MWCNTs 比例为 2 : 1 时 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料具有更强的电磁波吸收性能.



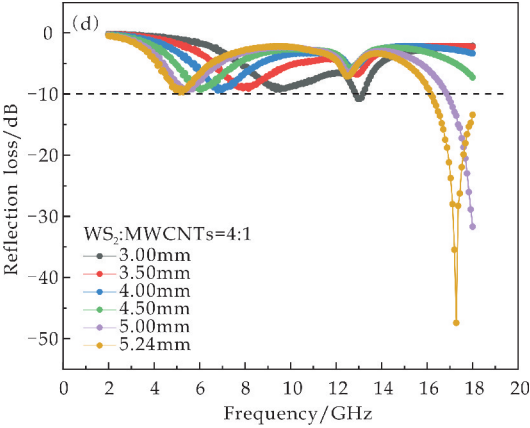
(a) WS_2 与 MWCNTs 比例为 2 : 1 时的 3D 反射损耗曲线



(b) WS_2 与 MWCNTs 比例为 2 : 1 时的 2D 反射损耗曲线



(c) WS_2 与 MWCNTs 比例为 4 : 1 时的 3D 反射损耗曲线



(d) WS_2 与 MWCNTs 比例为 4 : 1 时的 2D 反射损耗曲线

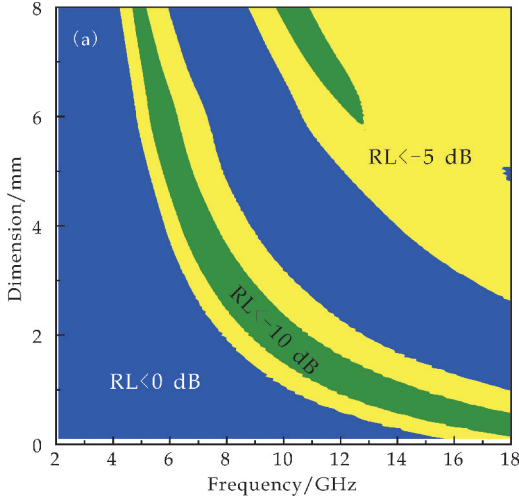
图 3 不同比例下 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的反射损耗曲线

为了进一步阐述 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的吸收特性, 图 4(a)以等高图的形式显示了 RL 随厚度和频率的变化. 此外, $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料的有效吸收范围不可避免地阻抗匹配规则相关联, 因为电磁波的有效和充分入射是微波吸收材料在实际应用中的具备最佳吸收性能的前提. 基于公式(5), 阻抗匹配($|\Delta|$)值越小表示匹配度越好. 图 4(b)显示其 $|\Delta| < 0.1$ 的部分能够与图 4(a)中 RL

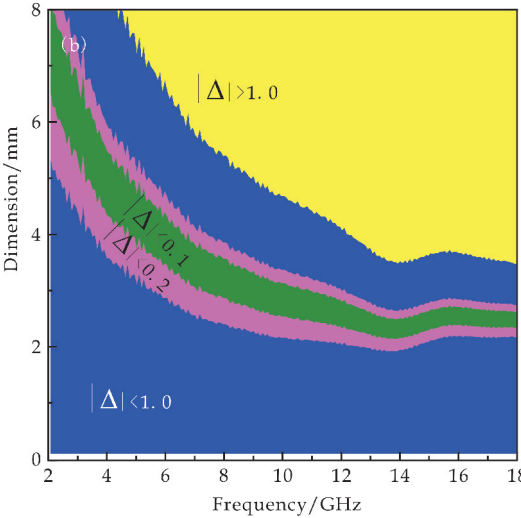
< -10 dB 的部分较好地重合,说明具有较好的阻抗匹配度是 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料高效吸波的内在原因之一。

基于公式(4),当吸收层的厚度与微波的波长相匹配时,入射波和反射波之间将发生相消干涉,由于相消干涉,每种混合物的图都表现出随频率变化的周期性波动,即四分之一波长定律。遵守四分之一波长原则也是高性能微波吸收的一个重要因素。如图 4(c)所示,当厚度从 2.0 mm 增加到 4.48 mm 时,共振频率转移到较低频段。

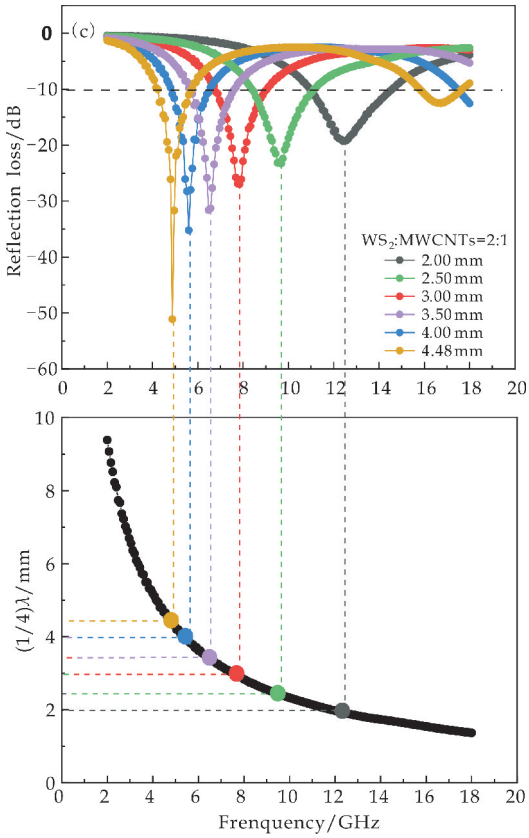
从图 4(c)中每条曲线的 RL 值最低点向下做垂直虚线,每条曲线将分别与 $(1/4)\lambda$ 曲线相交。这些交点在 $(1/4)\lambda$ 曲线上所对应的纵坐标(即四分之一波长值)与 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料/石蜡混合物样品的厚度一致,证实 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料优异的微波吸收性能与四分之一波长定律有关。



(a) 反射损耗等高图



(b) 阻抗匹配度等高图



(c) RL 曲线和四分之一波长定律的匹配关系图

图 4 WS_2 与 MWCNTs 比例为 2 : 1 时 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料反射损耗与 $|\Delta|$ 及四分之一波长定律的关系

表 1 罗列了近期发表文献所述的典型过渡金属二硫化物(TMDs)和 TMDs 基复合材料的电磁波吸收性能。与之相比,本文制备的 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料,在相对较薄的厚度下显示出了优越的电磁波吸收能力,在宽频、高强微波吸收材料应用方面具备较大潜力。

表 1 典型的 TMDs 和 TMDs 基复合材料的电磁波吸收性能的比较

吸收体	RL _{min} /dB	厚度/mm	有效吸收带宽/GHz	参考文献
WS_2	-47.0	2.2	5.20	[27]
WS_2/rGO	-41.5	2.7	3.50	[28]
MoS_2	-47.8	2.0	5.20	[29]
MoS_2/rGO	-41.9	2.4	5.80	[30]
MoS_2/CNTs	-46.0	2.9	6.60	[31]
$\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$	-51.1	2.0	3.68	本文

3 结论

本文通过溶剂热法合成了 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料,并用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪和激光拉曼光谱仪对其进行了表征,得到了以下结论:

(1)在 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料中,边缘原子浓度高、活性位点丰富的花瓣状 WS_2 纳米片在相互渗透的多壁碳纳米管网络中原位生长,形成纳米花状杂化物。当 WS_2 与 MWCNTs 的比例为 2 : 1 时, $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 复合材料表现出更强的电磁波吸收性能。

(2)将其用粉末压片机制成重量比为 30 wt% 的 $\text{WS}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料/石蜡固体混合物,对其厚度为 2.0 mm 的样品进行介电测量。结果显示,该方法制得的样品可提供 - 51.1 dB 的最大反射损耗值和 3.68 GHz 的有效吸收带宽。这表明该材料作为强吸收能力材料,具有潜在应用价值。

参考文献

- [1] Feng W, Wang Y M, Chen J C, et al. Metal organic framework-derived CoZn alloy/N-doped porous carbon nanocomposites: Tunable surface area and electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of Material Chemistry C, 2018, 6(1): 10-18.
- [2] Li X, Du D, Wang C, et al. In situ synthesis of hierarchical rose-like porous Fe @ C with enhanced electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(3): 558-567.
- [3] Oakes B D, Mattsson L G, Näsman P, et al. A systems-based risk assessment framework for intentional electromagnetic interference (IEMI) on critical infrastructures[J]. Risk Analysis, 2018, 38(6): 1 279-1 305.
- [4] Lin Y, Dai J, Yang H, et al. Graphene multilayered sheets assembled by porous $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ microspheres and the excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1 740-1 748.
- [5] Cao M, Han C, Wang X, et al. Graphene nanohybrids: Excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(17): 4 586-4 602.
- [6] Wang J, Lin X, Zhang R, et al. Transition metal dichalcogenides MX_2 (M = Mo, W; X = S, Se, Te) and MX_2 -CIP composites: Promising materials with high microwave absorption performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 26-35.
- [7] Zhang Z, Wang Z, Heng L, et al. Improving the electromagnetic wave absorption properties of the layered MoS_2 by cladding with Ni nanoparticles[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2018, 87(5): 054 402.
- [8] Liu L, Zhang S, Yan F, et al. Three-dimensional hierarchical MoS_2 nanosheets/ultralong N-doped carbon nanotubes as high-performance electromagnetic wave absorbing material[J]. ACS applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 14 108-14 115.
- [9] Xing L, Li X, Wu Z, et al. 3D hierarchical local heterojunction of $\text{MoS}_2/\text{FeS}_2$ for enhanced microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122 241.
- [10] Zhang D, Liu T, Jia Y, et al. Morphology and structure of WS_2 nanosheets prepared by solvothermal method with surfactants[J]. Integrated Ferroelectrics, 2018, 188(1): 24-30.
- [11] Wu F, Xia Y, Sun M, et al. Two-dimensional (2D) few-layers WS_2 nanosheets: An ideal nanomaterials with tunable electromagnetic absorption performance[J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(5): 052 906.
- [12] Khataee A, Irani Nezhad M H, Hassanzadeh J. Improved peroxidase mimetic activity of a mixture of WS_2 nanosheets and silver nanoclusters for chemiluminescent quantification of H_2O_2 and glucose[J]. Microchimica Acta, 2018, 185(3): 1-10.
- [13] Yi J, She X, Song Y, et al. Solvothermal synthesis of metallic 1T- WS_2 : A supporting co-catalyst on carbon nitride nanosheets toward photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 282-289.
- [14] Song Y, Liao J, Chen C, et al. Controllable morphologies and electrochemical performances of self-assembled nano-honeycomb WS_2 anodes modified by graphene doping for lithium and sodium ion batteries[J]. Carbon, 2019, 142: 697-706.
- [15] Ren J, Wang Z, Yang F, et al. Freestanding 3D single-wall carbon nanotubes/ WS_2 nanosheets foams as ultralong-life anodes for rechargeable lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 267: 133-140.
- [16] Xu D, Xu P, Zhu Y, et al. High yield exfoliation of WS_2 crystals into 1-2 layer semiconducting nanosheets and efficient photocatalytic hydrogen evolution from WS_2/CdS nanorod composites[J]. ACS applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2 810-2 818.
- [17] Piao M, Li C, Joo M K, et al. Hydrothermal synthesis of stable 1T- WS_2 and single-walled carbon nanotube hybrid flexible thin films with enhanced thermoelectric performance[J]. Energy Technology, 2018, 6(10): 1 921-1 928.
- [18] 张富增, 罗国华, 范壮军, 等. 不同结构碳纳米管的电磁波吸收性能研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(3): 296-300.
- [19] Zhao D, Zhao Q, Zhang J, et al. Hierarchical nanorods constructed by vertical WS_2 nanosheets on carbon nanotube cores with enhanced lithium storage properties[J]. Chemistry Select, 2019, 4(43): 12 779-12 784.
- [20] Gao S, Wang G S, Guo L, et al. Tunable and ultraefficient microwave absorption properties of trace N-doped two-dimensional carbon-based nanocomposites loaded with multiple rare earth oxides[J]. Small, 2020, 16(19): 1 906 668.
- [21] Zhou X, Jia Z, Feng A, et al. Dependency of tunable electromagnetic wave absorption performance on morphology-controlled 3D porous carbon fabricated by biomass[J]. Composites Communications, 2020, 21: 100 404.
- [22] Gao N, Li W P, Wang W S, et al. Balancing dielectric loss

and magnetic loss in Fe-NiS₂/NiS/PVDF composites toward strong microwave reflection loss[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2020,12(12):14 416-14 424.

[23] Xiang J,Li J,Zhang X,et al. Magnetic carbon nanofibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nanoparticles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,40(2):16 905-16 914.

[24] Zhao D,Yuan X,Li B,et al. Silicon carbide nanowire covered by vertically oriented graphene for enhanced electromagnetic wave absorption performance [J]. Chemical Physics,2020,529:110 574.

[25] Yuan X,Xue X,Ma H,et al. Preparation of nitrogen and sulfur co-doped ordered mesoporous carbon for enhanced microwave absorption performance[J]. Nanotechnology,2017,28(37):375 705.

[26] 刘 叶. 碳纳米管/金属氧化物复合材料的制备及吸波性能研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2019.

[27] Ding W,Hu L,Liu Q C,et al. Structure modulation induced enhancement of microwave absorption in WS₂ nanosheets [J]. Applied Physics Letters,2018,113(24):243 102.

[28] Zhang D,Liu T,Cheng J,et al. Lightweight and high-performance microwave absorber based on 2D WS₂-RGO heterostructures[J]. Nano-Micro Letters,2019,11(1):38.

[29] Liang X,Zhang X,Liu W,et al. A simple hydrothermal process to grow MoS₂ nanosheets with excellent dielectric loss and microwave absorption performance [J]. Journal of Materials Chemistry C,2016,4(28):6 816-6 821.

[30] Cattaruzza F,Fiorani D,Flamini A,et al. Magnetite nanoparticles anchored to crystalline silicon surfaces [J]. Chemistry of Materials,2005,17(12):3 311-3 316.

[31] Mu C,Song J,Wang B,et al. Two-dimensional materials and one-dimensional carbon nanotube composites for microwave absorption[J]. Nanotechnology,2017,29(2):025 704.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 115 页)

[13] Sun T,Li Z,Liu X,et al. Facile construction of 3D graphene/MoS₂ composites as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources,2016,331:180-188.

[14] Zhao Y,Xie X,Zhang J,et al. MoS₂ Nanosheets supported on 3D graphene aerogel as a highly efficient catalyst for hydrogen evolution[J]. Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse,Germany),2015,21(45):15 908-15 913.

[15] Li Y,Mao Z,Liu R,et al. Ultralight Fe@C nanocapsules/ sponge composite with reversibly tunable microwave absorption performances [J]. Nanotechnology,2017,28(32):7.

[16] Yusoff A,Abdullah M,Ahmad S,et al. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers [J]. Journal of Applied Physics,2002,92(2):876-882.

[17] Ren Y L,Zhu C L,Zhang S,et al. Three-dimensional SiO₂@Fe₃O₄ core/shell nanorod array/graphene architecture;Synthesis and electromagnetic absorption properties[J]. Nanoscale,2013,5:12 296-12 303.

[18] Zong M,Huang Y,Wu H,et al. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe₂O₄ composite and its excellent microwave absorption properties[J]. Materials Letters,2014,114(1):52-55.

[19] Ning M Q,Lu M M,Li J B,et al. Two-dimensional nanosheets of MoS₂:A promising material with high dielectric properties and microwave absorption performance[J]. Nanoscale,2015,7(38):15 734.

[20] Chen J,Shen Y X,Tang S,et al. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of MoS₂ and MoS₂-reduced graphene oxide (RGO) composites[J]. Journal of Solid State Chemistry,2019,277:68-76.

[21] Pan J,Su X,Wang T,et al. Porous coin-like Fe@MoS₂ composite with optimized impedance matching for efficient microwave absorption[J]. Applied Surface Science,2018,57:271-279.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0130-06

热镀锌钢盐雾腐蚀行为及机理研究

陈 威¹, 焦小雨¹, 赵自强¹, 李华强², 刘若溪³, 车 瑶³

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049; 3. 国网北京市电力公司 电力科学研究院, 北京 100075)

摘 要:通过研究中性盐雾腐蚀研究热镀锌钢的腐蚀行为,明确不同时间周期下热镀锌钢的腐蚀过程及腐蚀机理.模拟中性盐雾加速试验,通过失重法、SEM、XRD 以及拉曼光谱等分析方法,对比不同腐蚀周期对热镀锌钢腐蚀行为的影响.结果表明:随着腐蚀周期的增长,热镀锌钢的腐蚀速度呈现出逐步增大并最终趋于平稳的状态.腐蚀过程中,腐蚀表面首先出现白色和浅黄色锈迹,随着腐蚀的加剧,腐蚀表面逐渐出现褐红色以及黑色锈迹,腐蚀层也逐渐由较为致密转变为蓬松、开裂、剥落,腐蚀产物主要以 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 以及 Fe_2O_3 为主.热镀锌钢 30 天的腐蚀过程主要可以分为三个阶段,分别为:镀锌层的保护阶段,镀锌层的破损阶段以及镀锌层的失效阶段.其中,以镀锌层的破损阶段腐蚀速率为最高,该阶段腐蚀产物以黄锈($\gamma\text{-FeOOH}$)和红褐色锈(Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$)为主,腐蚀产物蓬松,且出现裂纹,为下一步的腐蚀提供通道.随着腐蚀周期的增加,碳钢基体逐渐暴露,此时腐蚀速率下降且趋于平稳,腐蚀产物以红褐色锈及黑锈(Fe_3O_4)为主,腐蚀产物蓬松易脱落.

关键词:热镀锌; 中性盐雾试验; 加速腐蚀试验; 湿热试验

中图分类号:TG172.3 **文献标志码:**A

Study on salt spray corrosion behavior and mechanism of hot dip galvanized steel

CHEN wei¹, JIAO Xiao-yu¹, ZHAO Zi-qiang¹, LI Hua-qiang², LIU Ruo-xi³, CHE Yao³

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Electric Power Research Institute of Beijing Electric Power Company, Beijing 100075, China)

Abstract:In this work,the corrosion process and corrosion mechanism of hot-dip galvanized steel under different time periods were clarified through investigating the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel under neutral salt spray corrosion. The neutral salt spray accelerated test was simulated,and the influence of different corrosion periods on the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel were compared by weight loss method,SEM,XRD and Raman spectroscopy. The results showed that the corrosion rate of hot-dip galvanized steel gradually increased and finally became stable with the increase of corrosion period under 8 corrosion periods. In the process of corrosion, white and light yellow rust appeared on the surface at first. With the intensification of corrosion,maraud-red and black rust gradually ap-

* 收稿日期:2021-02-17
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2018JM5056); 陕西科技大学研究生教育改革研究项目(JG201805)
作者简介:陈 威(1981—),女,吉林榆树人,副教授,博士,研究方向:陶瓷摩擦学

peared on the surface, and the corrosion layer gradually changed from relatively compact to fluffy, cracking and peeling. The main corrosion products are ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 and Fe_2O_3 . The 30-day corrosion process of hot-dip galvanized steel can be divided into three stages: the protection stage of galvanized layer, the damage stage of galvanized layer and the failure stage of galvanized layer. Among them, the corrosion rate is the highest in the damage stage of galvanized layer, and the corrosion products in this stage are mainly yellow rust ($\alpha\text{-FeOOH}$) and reddish-brown rust (Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$). The corrosion products are fluffy and cracked, providing a channel for the next step of corrosion. With the increase of corrosion period, the carbon steel substrate gradually exposed, at this time, the corrosion rate decreases and tends to be stable, the corrosion products are mainly red brown rust and black rust (Fe_3O_4), and the corrosion products are fluffy and easy to drop.

Key words: hot dip galvanized; neutral salt spray test; accelerated corrosion test; hot and humid test

0 引言

热镀锌钢具有良好的焊接性能、外观条件、涂装性能以及耐蚀性能已被广泛地应用于汽车、家电、建筑等行业^[1-5]. 尤其是, 对于输电杆塔的应用, 起到了重要的防腐作用^[6]. 在内陆空气干燥、纯净的环境下, 防腐寿命一般长达十几年. 然而, 沿海城市空气中的盐分以及水蒸气含量较高, 易造成热镀锌钢材料的腐蚀而影响输电塔杆的服役寿命, 给输电网络造成安全隐患. 倪清钊^[7]开展电力金属材料的腐蚀研究时指出, 钢构架、铝导线、设备外壳、触头等金属材料极易在湿热海洋和工业污染大气环境下发生腐蚀, 影响输电网络的安全性. 李子杰等^[8]指出长期的高温、高湿、高盐度对设备中的金属材料的腐蚀具有十分显著的促进作用. 陈云翔等^[9]认为, 电力设备中的输电塔杆长期处于大气环境, 更易发生大气腐蚀, 并且尹奇^[10]研究发现大气中 Cl^- 的腐蚀会给金属带来更严重的腐蚀损伤甚至影响服役寿命.

金属材料的中性盐雾腐蚀试验是在室内进行的加速模拟大气中 Cl^- 的腐蚀效应, 可以快速得到金属材料的腐蚀特征和数据. Dneval I^[11] 对锌进行户外暴晒试验分析, 结果表明锌在大气中的腐蚀产物主要是 $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其层结构由氯离子与水介质相互连接. Zhang X. G 等^[12] 认为镀锌钢在大气环境下的腐蚀, 主要表现为在干湿交替的作用下, 表面形成薄液膜导致基体发生腐蚀. Fe-liu S 等^[13] 对世界不同区域的大气进行研究, 通过气象及污染物因素预测大气腐蚀速率, 由此得出 SO_2 与 Cl^- 是影响锌大气腐蚀的主要污染物质. 冯利军等^[14] 开展了镀锌钢板的中性盐雾腐蚀试验, 发现 Cl^- 在 Zn 表面的沉降和溶解增强介质的导电性能, 加剧了镀锌表面的腐蚀. Jermain 等^[15] 和 Qing Qu 等^[16] 亦进行了热镀锌钢的中性盐雾腐蚀试验, 指出大气环境中 Cl^- 的存在加速热镀锌的腐

蚀速率. 黎敏等^[17] 对汽车用镀锌钢板进行盐雾腐蚀试验时发现腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在腐蚀性能中起着重要作用. 贾慧淑^[18] 研究认为, 在盐雾试验条件下, 镀锌钢耐腐蚀性能的影响因素主要为钝化膜种类、钝化膜厚度、钝化膜均匀性、基板质量以及试验条件等. 总的来说, 大气环境中的 Cl^- 对热镀锌钢板的防腐性能影响较大, 可以通过中性盐雾腐蚀试验加速得到腐蚀特征及相关数据, 但腐蚀机理尚不够明确.

为了进一步完善热镀锌钢在大气环境下的防腐性能数据, 深入探讨大气中 Cl^- 对热镀锌的腐蚀机理, 本文依据 GB/T 10125-1997《人造气氛腐蚀试验 盐雾腐蚀》, 解析了输电塔杆用热镀锌钢的耐盐雾腐蚀性能, 明确了腐蚀增重、失重与时间的相关性, 并对热镀锌钢的盐雾腐蚀机理展开探讨, 进而为优化输电塔杆的防腐策略添砖加瓦.

1 实验部分

1.1 试样制备及方法

本文的热镀锌基材选用扬州市祥伟机械有限公司的 Q235 钢; 清洗剂为洛阳昊华化学试剂有限公司的分析纯丙酮以及天津富宇精细化工有限公司的分析纯无水乙醇; 蒸馏水采用江苏沐阳希之梦商贸有限公司的超级蒸馏水.

Q235 钢经稀盐酸酸洗、水洗后热浸镀锌, 制成尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的试样(如图 1 所示). 利用吉泰科仪 TC120 涂层测厚仪测得镀锌层的厚度约为 $70\text{ }\mu\text{m}$. 试样经过 JP-031S 洁盟牌超声波清洗机(深圳市洁盟清洗设备有限公司)丙酮除油、水洗后再用无水乙醇擦拭、在电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)烘干后采用精度为 0.1 mg 的 PRACTUM224-1CN 的电子天平(赛利多斯科学仪器(北京)有限公司)称重(记为 m_1), 置于干燥器皿中备用.

根据公式(1)来计算不同时间下镀锌钢的腐蚀速度.

$$V \frac{(m_1 - m_3)}{(St)}$$

(1)

式(1)中: m_1 为腐蚀前试样质量,g; m_3 为去除腐蚀产物后的试样质量,g; S 为试样暴露在腐蚀环境中的表面积, m_2 ; t 为腐蚀时间,h.

1.2 盐雾腐蚀试验

采用精密型盐雾腐蚀机(如图 1 所示)测试涂层在中性盐雾条件下的腐蚀性能,其中采用浓度为 0.053 g/mL 的氯化钠溶液. 溶液 pH 值在中性范围(6.5~7.2),试验箱温度保持在(35±2)℃,盐雾的沉降率在 1~2mL/(h·80 cm²). 喷雾压力控制在 70~170 kPa,试样摆放角度与竖直方向成(20±5)°.

将试样进行盐雾试验 12 h, 然后进行湿热试验 12 h, 交替循环, 一个试验周期为 24 h. 分别在 1

个周期(1 d 共 24 h)、2 个周期(2 d 共 48 h)、3 个周期(3 d 共 72 h)、4 个周期(4 d 共 96 h)、7 个周期(7 d 共 168 h)、10 个周期(10 d 共 240 h)、20 个周期(20 d 共 480 h)、30 个周期(30 d 共 720 h)后取样称重(记为 m_2). 每个试验时间点各放置三个试样. 在到达试验时间后, 分别取出试样, 在自然条件下放置 30 min 左右, 然后用流水清洗, 放置于烘干机中烘干. 除锈后进行称量(记为 m_3), 计算腐蚀增重: $\Delta m_1 = m_2 - m_1$, 计算腐蚀失重 $\Delta m_2 = m_1 - m_3$. 并观察除锈前后的腐蚀形貌. 除锈参照 GB/T 16545-2015 去除腐蚀产物.

腐蚀后的宏观形貌采用数码相机拍照记录, 采用 VEGA II XMU 型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行表面形貌的表征分析. 刮取试样表面的腐蚀产物, 碾成粉末, 然后采用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 扫描速率为 6 °/s.

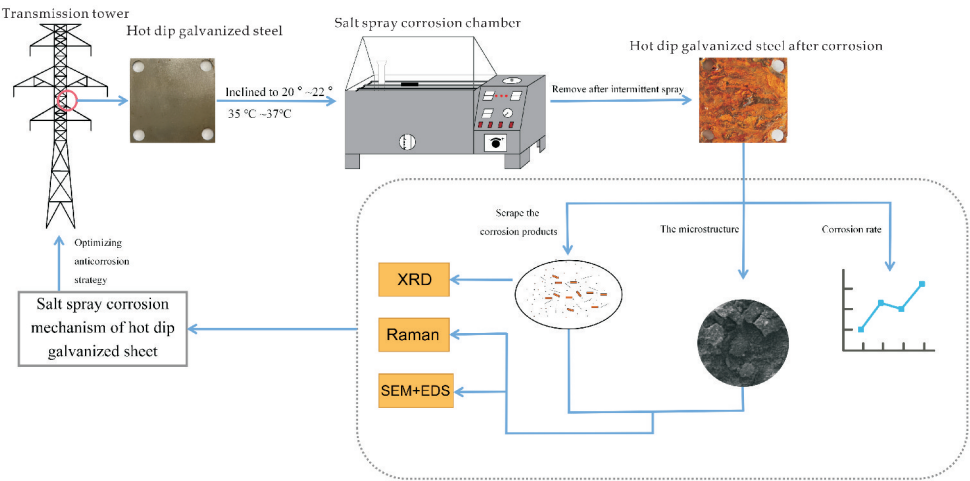


图 1 试验过程示意图

2 结果与讨论

在按照 GB/T 16545-2015 去除腐蚀产物后, 酒精清洗并干燥称量、计算. 盐雾腐蚀下, 镀锌钢在不同时间节点的腐蚀增重和失重数据如图 2 所示. 由图 2 可知, 镀锌钢随腐蚀时间的延长, 其增重现象显著, 尤其是盐雾腐蚀时间超过 7 天后腐蚀曲线的斜率开始增大; 去除腐蚀产物后, 腐蚀失重曲线显示, 腐蚀时间超过 4 天后, 腐蚀失重现象显著, 当腐蚀时间超过 7 天时, 腐蚀失重曲线的斜率陡增.

表 1 给出了相应的腐蚀失重速率, 由表 1 可知, 在腐蚀时间为 7 天时, 腐蚀速率最高; 在腐蚀初期(1 天和 2 天时), 腐蚀速率最低(约为 0.6/m²h); 当腐蚀时间达到 10 天及以上, 腐蚀速率不低于 0.72/m²h.

表 1 不同时间下镀锌钢的腐蚀速度(g/m²h)

腐蚀时间/d	1	2	3	4
腐蚀速率	0.670 54	0.601 85	0.646 43	0.728 63
腐蚀时间/d	7	10	20	30
腐蚀速率	0.722 23	0.792 15	0.893 45	0.727 63

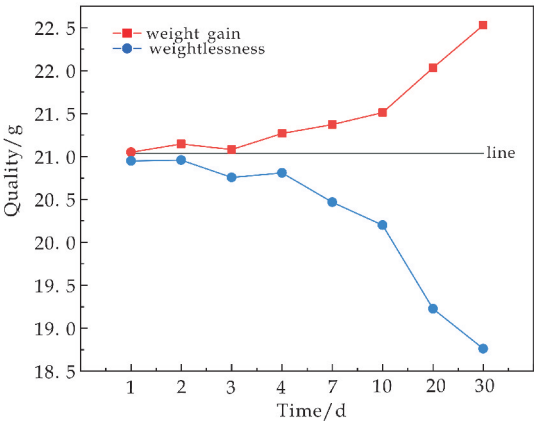


图 2 镀锌钢不同情况下质量与试验时间关系曲线

图 3 显示了镀锌钢板在盐雾腐蚀下不同时间节点的宏观腐蚀形貌. 由图 3 可知, 在腐蚀初期(1 天、2 天和 3 天), 腐蚀表面主要以浅黄色锈迹为主, 并有部分白色锈迹, 有极少量黑色锈斑出现; 在

腐蚀周期达到 4 天和 7 天时,白色锈迹面积进一步缩小,锈迹颜色变深,逐渐由浅黄色和红褐色锈迹组成,且红褐色锈斑面积随腐蚀时间增长而增大;当腐蚀周期达到 10 天及以上时,白色锈迹几乎完

全消失,锈迹主要由红褐色、黑色和浅黄色组成;当腐蚀周期达到 30 天时,镀锌表面还出现了气疱留下的痕迹。

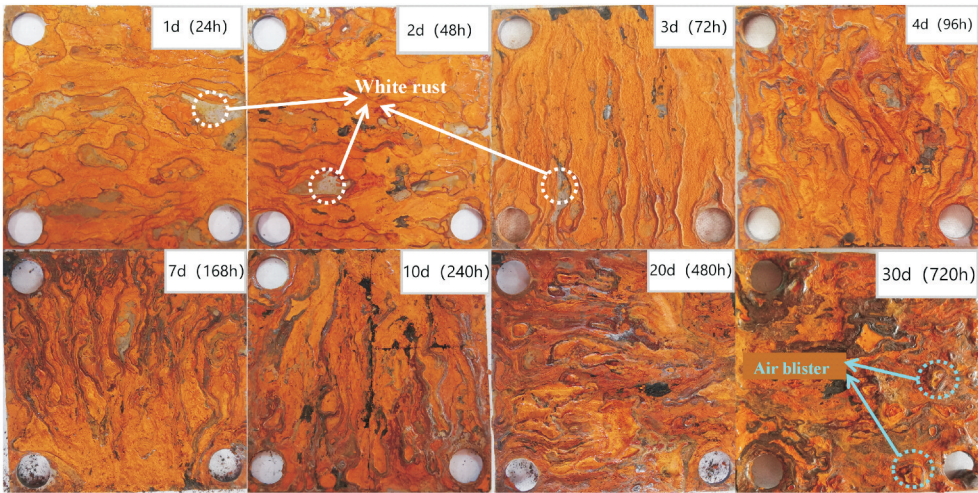


图 3 中性盐雾条件下镀锌钢不同时间的腐蚀宏观照片

图 4 显示了盐雾腐蚀下镀锌钢的微观腐蚀形貌(未去除腐蚀产物). 由图 4 可知,腐蚀初期(1 天、2 天和 3 天),腐蚀表面逐渐出现细小的颗粒物;当腐蚀周期达到 4 天时,表面逐渐出现蓬松的腐蚀产物层;当腐蚀周期达到 7 天和 10 天时,腐蚀表面出现了明显

的腐蚀层,且在表面上可以观察到腐蚀层开裂的痕迹;当腐蚀周期达到 20 天以上时,腐蚀表面出现更为蓬松的腐蚀产物,腐蚀产物内部有明显的空隙和裂纹,且有腐蚀产物剥落的痕迹。

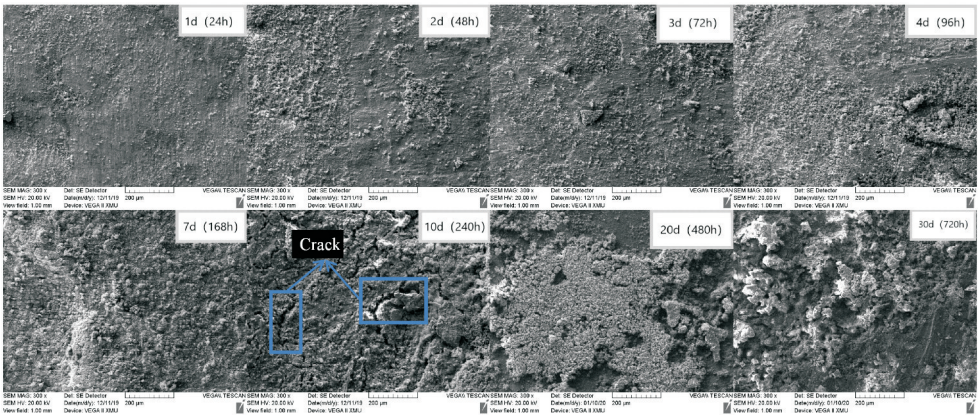


图 4 中性盐雾条件下镀锌钢不同时间的腐蚀微观照片

为了进一步确认腐蚀产物的形貌,从腐蚀表面刮取腐蚀产物进行分析,如图 5 所示. 当腐蚀周期为 1 天时,出现了细长针状的腐蚀产物;当腐蚀周期到 7

天时,细长针状物几乎消失不见,很明显的可以看出团聚状蓬松产物及颗粒物增加;当腐蚀周期达到 30 天时,腐蚀产物几乎全部变为团聚状蓬松产物。

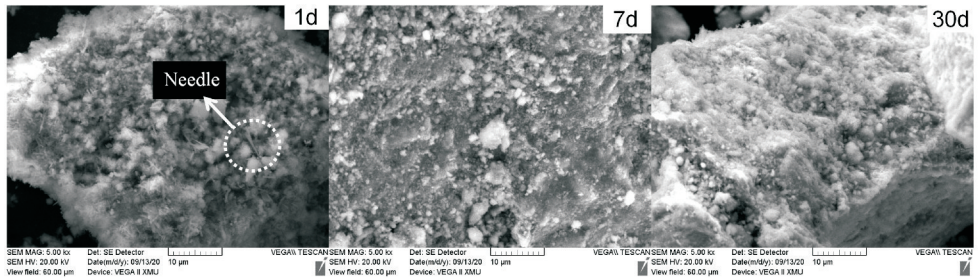


图 5 试样腐蚀后试样表面微观形貌

为了探究 1 天、7 天和 30 天腐蚀产物的具体变化情况,对三个周期的腐蚀产物进行 XRD 分析如图 6 所示.由图 6 可知,腐蚀周期 1 天时,出现了 ZnCl_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 这两种锌的化合物,并且也出现了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 当腐蚀周期为 7 天时,又出现了少量的 Fe_3O_4 ,此时 Zn 的化合物逐渐减少. 腐蚀周期达到 30 天时,Zn 的化合物几乎已经消失,随之, Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 逐渐增多.

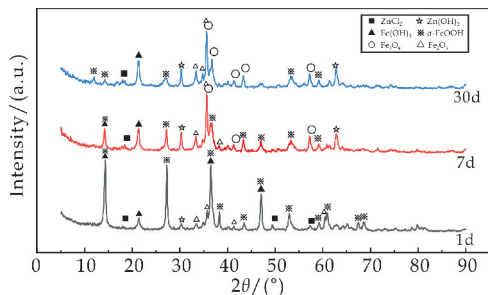


图 6 中性盐雾条件下镀锌钢不同时间的腐蚀产物 XRD 谱

利用拉曼光谱分析了镀锌片表面腐蚀产物,腐蚀周期为 1 天、7 天和 30 天的腐蚀产物的拉曼分析结果(如图 7 所示)与 XRD 分析结果基本保持一致.1 天腐蚀产物出现 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征强峰(376 cm^{-1} 、 679 cm^{-1} 和 $1\,307\text{ cm}^{-1}$), $\alpha\text{-FeOOH}$ 的强特征峰(247 cm^{-1}), ZnO 的强特征峰(99 cm^{-1});7 天腐蚀产物出现 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征强峰(385 cm^{-1} 和 $1\,307\text{ cm}^{-1}$), $\alpha\text{-FeOOH}$ 的强特征峰(247 cm^{-1}), Fe_3O_4 的特征峰(659 cm^{-1}), ZnCl_2 的特征峰(507 cm^{-1});30 天腐蚀产物出现 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征强峰($1\,327\text{ cm}^{-1}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的强特征峰(289 cm^{-1}), Fe_3O_4 的特征峰(652 cm^{-1}), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的特征峰(393 cm^{-1}).

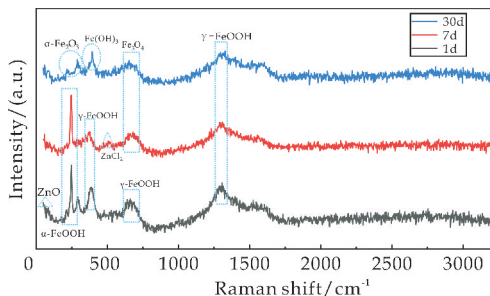


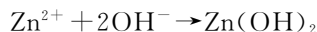
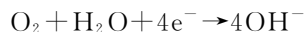
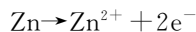
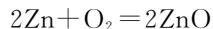
图 7 腐蚀产物拉曼光谱图

根据参考文献[19-28],热镀锌钢在腐蚀初期,主要是形成以 Zn 的氧化物(ZnO)或者化合物($\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCl_2)为主的白锈,而在腐蚀初期出现的黑斑状产物为 ZnCO_3 . 该白锈层初期是以点蚀形态出现,逐渐形成完整的白锈层,能够起到一定的保护作用;随着腐蚀的进一步加剧,腐蚀产物表面出现孔洞和裂纹,腐蚀介质经过通道渗入碳钢基体,由此表面逐渐形成局部的 Fe 的化合物

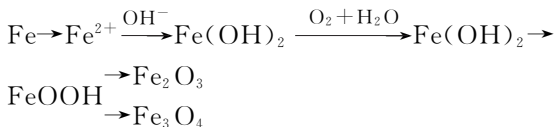
FeOOH (黄锈);当碳钢基体受到进一步的腐蚀, FeOOH 会形成 Fe 的氧化物 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 (褐红色锈和黑锈),此时的腐蚀层蓬松,且裂纹丛生,并出现锈层掉落的现象,腐蚀进一步加剧,镀锌的保护作用基本失效. 因此,热镀锌钢的腐蚀失重速率的趋势一般呈后期急剧增长的规律.

本研究中,中性盐雾腐蚀条件下,镀锌钢依次出现白锈、黄锈、褐红色锈、黑锈. 经 SEM、XRD 以及拉曼光谱分析,结果显示,腐蚀初期(1 天)表面已然形成白锈(ZnCl_2)、和黄锈($\gamma\text{-FeOOH}$),此时表面腐蚀层较为致密;当腐蚀进入中期(7 天)时,表面形成黄锈($\gamma\text{-FeOOH}$)、黑锈(Fe_3O_4)以及红褐色锈(Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$),且表面出现裂纹,加速碳钢基体的腐蚀,与图 2 失重曲线的斜率陡增时间相符;当腐蚀时间达到 30 天时,腐蚀表面出现黑锈(Fe_3O_4)、红褐色锈(Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$),并仍存在些许黄锈($\gamma\text{-FeOOH}$),表面物质蓬松易掉,碳钢基体已然暴露.

结合参考文献和研究结果,在腐蚀初期,当 Cl^- 渗透到金属表面和氧化物薄膜后,阴极和阳极发生如下的电化学腐蚀反应:



ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 具有致密性,对镀锌钢起到了一定的保护作用. 因此在腐蚀前期,镀锌钢的整体腐蚀速率较慢. 且 ZnO 与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在盐雾环境下易溶解,随着腐蚀的加剧,腐蚀介质穿透镀锌层,对碳钢基体进行腐蚀,腐蚀生成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 以及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (如图 6 所示),其中产生的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 容易形成致密的氧化膜,抑制了腐蚀的进一步发展,从而导致了后期整体腐蚀速率的下降. 典型反应如下:



当腐蚀程度进一步加剧,碳钢基体几乎完全暴露且参与腐蚀过程,镀锌层保护基本失效,碳钢基体的腐蚀产物以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 为主,表面出现大量的黑锈和褐红色锈迹(如图 3 所示).

基于以上的分析认为,中性盐雾腐蚀条件下(即加速大气腐蚀条件下),热镀锌钢在腐蚀初期仍然能够保持一定的防护作用,但随着腐蚀的加剧,腐蚀产物不断变化,最终导致镀锌层腐蚀失效. 因此,热镀锌在大气中的防护效应还有待于进一步提升.

3 结论

(1)热镀锌钢在中性盐雾条件下,在 1 天的时间下,腐蚀速度达到为 0.670 54 g/m²h;当腐蚀时间到达 4~7 天以后,此时腐蚀速度逐渐升高,最高腐蚀速度为 0.893 45 g/m²h;当腐蚀时间到 30 天以后时,腐蚀速度逐渐趋于平稳,腐蚀速率较之前降低至 0.727 63 g/m²h.

(2)腐蚀后的镀锌钢,首先出现白锈(ZnCl₂)、黑斑(ZnCO₃)和浅黄色锈(γ-FeOOH);在腐蚀周期到 4 天至 7 天时,镀锌钢出现了浅黄色锈(γ-FeOOH)和红褐色锈(Fe₂O₃、Fe(OH)₃);腐蚀周期到达 10 天及以上时,出现了红褐色锈(Fe₂O₃、Fe(OH)₃)和黑锈(Fe₃O₄).

(3)分析认为,腐蚀初期是镀锌层对基体保护的腐蚀阶段,锈层为致密团聚物;随着腐蚀的加剧,镀锌层破损,此时碳钢基体已初步暴露,锈层开始转变为蓬松状;伴随着进一步的腐蚀,锈层开始出现裂缝,此时碳钢基体已基本暴露,镀锌层的保护已然失效.

参考文献

[1] 张振岳,岳增武,姜 波,等.热浸镀锌产业在钢结构腐蚀防护中的应用现状[J].材料保护,2019,52(12):135-138.

[2] 李秀峰,张保利.热镀锌工艺及锌镀层钝化的相关问题研究[J].世界有色金属,2019(23):272-274.

[3] 邓绍成.热浸镀锌工艺机理的研究现状[J].中国金属通报,2019(8):113-114.

[4] 岳增武,武 臻,张振岳,等.冷却方式对热浸镀锌、锌铝合金组织和耐蚀性能的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2018,30(2):177-181.

[5] Nasser Al Nuaimi,Muazzam Ghous Sohail,Rami A Hawileh, et al. Durability of reinforced concrete beams strengthened by galvanized steel mesh-epoxy systems under harsh environmental conditions[J]. Composite Structures,2020,249:112 547.

[6] 李喜来,廖宗高,李晓光.中国输电塔钢结构现状及市场情况[J].中国钢铁业,2005(10):25-27.

[7] 倪清钊.电力金属材料的腐蚀研究与寿命预测[D].上海:上海电力学院,2017.

[8] 李子杰,黄 昊,欧阳昕,等.海上设备材料腐蚀加速试验研究[J].船舶工程,2020,42(S1):403-404,467.

[9] 陈云翔,倪清钊,林德源,等.大气环境下电网设备金属材料的腐蚀及服役寿命预测研究进展[J].材料导报,2016,30(21):89-96,108.

[10] 尹 奇.模拟大气环境下不同影响因子对锌腐蚀的作用机制研究[D].合肥:中国科学技术大学,2019.

[11] Devall I. The formation of Zn₄Cl₂(OH)₄SO₄ · 5H₂O in a urban and industrial atmosphere[J]. Corrosion Science, 1994,36(9):1 551-1 567.

[12] Zhang X G,Vahriote E M. Galvanic protection of steel and galvanic corrosion of zinc under thin layer electrolytes [J]. Corrosion Science,1993,34(12):1 957-1 972.

[13] Feliu S,Morcillom,J R S F. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters- II . annual corrosion[J]. Corrosion Science, 1993,34 (3):403-414.

[14] 冯利军,董鹏飞,程正冲,等.镀锌钢在不同加速腐蚀环境下的腐蚀行为研究[J].表面技术,2017,46(8):246-253.

[15] Jermain Onye,Gerald S Frankel. Effects of NaCl,SO₂,NH₃,O₃,and ultraviolet light on atmospheric corrosion of Zn[J]. Materials and Corrosion,2020,71(1):1-12.

[16] Qing Qu,Chuanwei Yan,Ye Wan,et al. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc[J]. Corrosion Science,2002,44(12):2 832-2 840.

[17] 黎 敏,郝玉林,姚世聪,等.中性盐雾环境中典型汽车用钢的初期腐蚀行为[J].电镀与涂饰,2019,38(18):1 015-1 021.

[18] 贾慧淑.镀锌钢板耐腐蚀性能影响因素分析[J].河北冶金,2018(2):21-25.

[19] 张 琳,王振尧,赵春英,等.碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究[J].装备环境工程,2014,11(1):1-6.

[20] 刘振亭,郑建龙,金耀华,等.Q235 钢复合涂层腐蚀行为及微观组织研究[J].西安工业大学学报,2010,30(4):367-371.

[21] 聂向晖,李云龙,李记科,等.Q235 碳钢在滨海盐土中的腐蚀形貌、产物及机理分析[J].材料工程,2010(8):24-28,33.

[22] 陈敏娟,陈 浩,陆 松.锌及锌合金镀层盐雾试验腐蚀形态研究[J].环境技术,2020,38(3):56-60.

[23] 黄 涛,陈小平,王向东,等.pH 值对 Q235 钢在模拟土壤中腐蚀行为的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2016,36(1):31-38.

[24] Cornell R M,Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,2003.

[25] Robert B Petersen,Tony Wells,Robert E Melchers. Development of long-term localised corrosion of cast iron pipes in backfill soils based on time of wetness[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2020, 55 (7):550-561.

[26] 张晶晶.热镀锌带防腐机理与特点浅析[J].科学导报,2014(7):167-167.

[27] 陈惠玲,陈淑慧,魏 雨.3%NaCl 溶液中碳钢表面 Fe₃O₄和 α-FeOOH 的形成机理[J].材料保护,2007,40(9):20-21,83.

[28] 刘 涛,王胜民,赵晓军.耐候钢锈层的稳定化处理及锈层形成[J].中国表面工程,2019,32(6):98-104.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0136-06

基于 CFD 的农业植保无人机流场数值模拟与冷却特性分析

马琛昭¹, 袁越锦¹, 徐英英¹, 谭礼斌¹, 袁月定^{2*}

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 湖南财政经济学院 数学与统计学院, 湖南 长沙 410221)

摘要:以某农业植保无人机为研究对象,采用 CFD 仿真分析方法对油冷器的水冷、风冷两种冷却方式下的无人机流场特性进行数值模拟,分析各冷却风道风量、速度分布及整机换热量.结果显示风冷油冷器状态下整机散热能力较好,水冷油冷器状态下,散热器的热风回流较大,对整机散热不利.通过 3D-CFD 优化,将风扇转速提升至 2 500 rpm 以上,水冷油冷器整机状态的换热能力可达到风冷油冷器整机状态;在水冷油冷器整机状态上增加散热器前端导风罩并适当提升转速(100 rpm 左右),水冷油冷器整机状态的换热能力也可达到风冷油冷器整机状态,且整机风量明显提升.研究结果可为无人机油冷器散热方式及散热性能提升的设计及优化提供理论指导和仿真数据支撑.

关键词:无人机; 流场分析; 数值模拟; 计算流体力学; 性能提升
中图分类号:TK730.2 **文献标志码:**A

Numerical simulation on flow field and cooling characteristics of unmanned aerial vehicle (UAV) for agricultural plant protection based on CFD

MA Chen-zhao¹, YUAN Yue-jin¹, XU Ying-ying¹, TAN Li-bin¹, YUAN Yue-ding^{2*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China; 2. College of Mathematics and Statistics, Hunan University of Finance and Economics, Chang sha 410221, China)

Abstract:A certain unmanned aerial vehicle for agricultural plant protection is taken as the research object and the flow field characteristics of UAV under the two conditions of water-oil cooler and air-oil cooler are numerically simulated by CFD simulation analysis method, and the air quantity distribution, velocity distribution and heat exchange quantity of UAV at different oil cooler states are analyzed. The results show that the cooling capacity of the UAV under the condition of air-cooled oil cooler is better, while the hot-air reflux of the radiator is large under the condition of water-cooled oil cooler, which is unfavorable to the heat dissipation of the UAV. Through 3D-CFD optimization, the fan speed is increased to 2 500 rpm, the

* 收稿日期:2021-03-14
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); 陕西高校青年科技创新团队项目(2019)
作者简介:马琛昭(1996—),男,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:轻工装备及干燥加工技术
通讯作者:袁月定(1976—),男,湖南汉寿人,副教授,博士,研究方向:应用数学及干燥技术,yuanyueding2005@163.com

heat exchange capacity of the UAV under the condition of water-cooled oil cooler can reach that of the UAV with air-cooled oil cooler; at the UAV state with water-cooled oil cooler, the front-end wind cover of the radiator is added and the rotating speed is appropriately increased (about 100 rpm), the heat exchange capacity of the UAV with air-cooled oil cooler can also reach that of the UAV with air-cooled oil cooler, and the cooling air quantity of the UAV is significantly increased. The research results can provide theoretical guidance and simulation data support for the design and optimization of heat dissipation mode and thermal performance improvement of UAV oil cooler.

Key words: unmanned aerial vehicle; flow field analysis; numerical simulation; computational fluid dynamics; performance improvement

0 引言

“大载重多用途”无人直升机通常是有效载荷任务 30 kg 以上,可用于巡航、农药喷洒、森林防火等多用途的飞行载机平台^[1]. 农业植保无人机,顾名思义是用于农林植物保护作业的无人驾驶飞机,该型无人飞机由飞行平台(固定翼、直升机、多轴飞行器)、导航飞控、喷洒机构三部分组成,通过地面遥控或导航飞控,来实现喷洒作业,可以喷洒药剂、种子、粉剂等. 与常规无人机相比,该类无人机功能明确,针对特定用途搭载相应功能装置,且具有飞行高度低,飘移少,可空中悬停,无需专用起降机场的特点.

油冷器作为无人机冷却系统中重要零部件之一,其冷却方式的选择(风冷、水冷)对最终整机运行时的散热性能有直接的影响. 随着计算流体力学 CFD 仿真技术的迅猛发展,基于 CFD 方法分析整车、整机及零部件内外流场分布特性已成为机械行业的发展趋势^[2-4]. 冷却方式的选择及零部件性能是系统匹配最重要的环节,往往传统设计都是基于试验来进行反复调整及匹配,最终寻求满足性能指标的方案^[5,6]. 这种模式周期长、成本高昂,项目开发周期难以保证. 基于 CFD 流场分析方法则可快速获取整车整机在给定工况下的风量、速度、温度等流场细节特性,为前期系统匹配设计及产品开发提供仿真数据支撑及理论指导,缩短产品开发周期^[7].

例如,赵航等^[8]利用 CFD 技术计算了不同状态下锥套的气动阻力,为工程中分析锥套阻力特性提供了重要依据. 刘春等^[9]采用改进的 SA 湍流方程对某飞机翼型升力系数进行了评估及优化,为其它翼型的气动性能计算提供了仿真基础. Gu 等^[10]利用 ANSYS Fluent 软件研究了多层小间距平面翅片结构的油冷器内部流场和传热特性,为其内部

结构的优化提供了理论指导. Ma 等^[11]研究表明在冷却水系统中增设空冷器是降低热负荷、降低冷却水系统成本的有效途径.

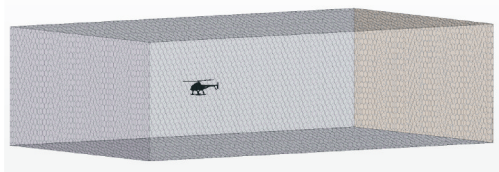
基于 CFD 技术在流场预测和传热传质分析等方面的时效性、准确性,本文采用 CFD 仿真方法,以某农业植保无人机为研究对象,采用 CFD 仿真分析软件 STAR-CCM+ 对其风冷油冷器状态及水冷油冷器状态下的流场进行数值模拟及对比分析,获取各冷却风道风量分布、速度分布、空气温度分布及换热量等相关流场特性信息,并依据对比分析结果针对性地进行产品优化,提升换热量,改善风量分配,提升整机散热性能. 研究结果可为无人机油冷器散热方式的选取及散热性能提升的设计及优化提供理论指导和仿真数据支撑.

1 物理模型

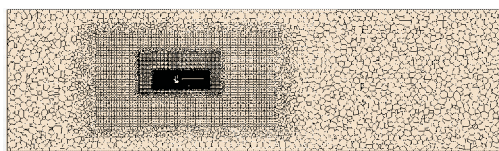
某农业植保无人机模型采用 CATIA 2014 软件按照 1 : 1 比例等比例绘制,无人机机身长度约为 5 m,宽约 1.5 mm,高约 2 m,旋翼直径约为 5 m. 本文选取 STAR-CCM+ 中多面体网格技术和边界层网格技术对整机流场计算域进行网格划分,虚拟外框流体域与无人机机体间采用三个长方体进行局部区域体加密控制,使网格平滑过渡,划分完成后的网格数量约为 3 000 万. 图 1 为整机流场计算域网格和 Y=0 截面的网格示意图. 为无人机油冷器散热方式提供理论指导,对该无人机油冷器的两种散热布局方式(水冷油冷器、风冷油冷器)进行流场对比分析,分析其风量分布、速度场及温度场的差异性.

油冷器属于热交换器的一种,主要是利用热传导原理将温度高的流体介质传递给温度低的流体介质,从而得到冷却,降低温度到要求范围. 油冷器的散热方式分为水冷和风冷两种. 水冷油冷器也称为油水交换器,其原理是通过冷却液与油冷器中高温油介质进行热交换,从而实现冷却的目的. 风冷

油冷器则是通过外接的油冷器风扇吹风与高温机油介质进行热交换,从而实现冷却的目的. 换热部件(散热器、油冷器)中内部几何形状、尺寸及结构布置复杂且参数不一定详尽,对建立内部流域相对困难,因此一般都采用多孔介质模型来处理^[12-14]. 因此,本研究使用多孔介质模型来等效模拟油冷器. 无人机油冷器的两种冷却状态的三维模型如图 2 所示. 两个状态的区别仅为图中红色部件及相关连接管路的区别.

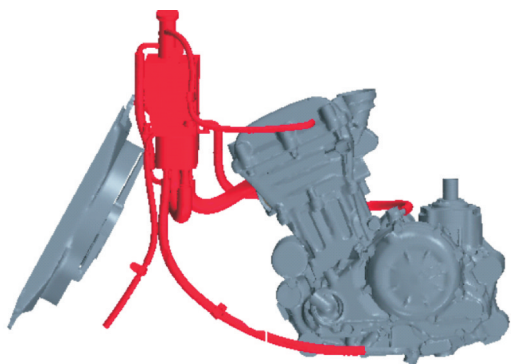


(a) 整机流场计算域网格

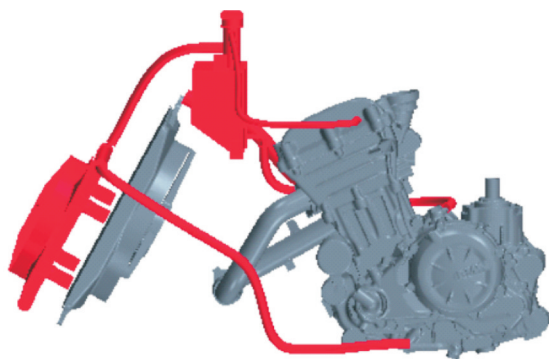


(b) 计算域 Y=0 截面网格

图 1 无人机外流场计算域网格



(a) 水冷油冷器状态



(b) 风冷油冷器状态

图 2 油冷器不同冷却方式的三维示意图

2 数学模型

本文选取 CFD 分析软件 STAR-CCM+ 中

Realizable k-ε 湍流模型进行无人机流场特性的数值模拟研究^[15,16], 分离式隐式方案, SIMPLE 算法的稳态 (Steady state) 计算求解. STAR-CCM+ 流场及温度场模拟分析遵循流体质量、动量及能量三大守恒定律, 通过求解相应的流体控制方程即可获得相应的流场模拟信息. 流体流动通用控制方程表示为^[17]:

$$\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \text{div}(\rho \varphi \vec{u}) = \text{div}(\Gamma_{\varphi} \cdot \text{grad} \varphi + S_{\varphi}) \quad (1)$$

式(1)中: ρ 为流体密度, kg/m^3 ; \vec{u} 为流体速度, m/s ; t 为时间, s ; Γ 为广义扩散系数; S 为广义源项; φ 为某个变量. 当 φ 取不同变量时即可获得连续性方程、N-S 方程及能量方程^[18-21].

3 模型求解

本文旋转部件的旋转通过采用 MRF (Moving Reference Frame; 旋转坐标参考系) 方法实现, 散热器风扇转速为 2 061 r/min, 风冷油冷器风扇转速为 3 039 r/min, 旋翼转速为 859 r/min, 尾翼转速为 4 400 r/min. 依据整机运行工况及发动机台架热负荷测试结果, 最大悬停重量时对应的发动机油门开度为 80%, 发动机转速 6 500 r/min, 对应的水冷油冷器冷却液流量、风冷油冷器冷却液流量分别为 47.5 L/min、53.5 L/min, 温度设置为 95 °C, 冷却液介质为 50% 乙二醇和 50% 水的混合液, 为不可压缩流体^[22]. 冷却介质属性为动力粘度 0.000 82 Pa · s, 密度 1 030 kg/m^3 , 导热率 0.414 W/m · K, 比热容 3 536 J/kg · K, 湍流普朗特数 0.9^[23]. 机油流量及温度为 10.6 L/min, 130 °C; 排气流量及温度为 46.43 g/s, 826 °C.

换热器处理多孔介质双流体模型, 模拟分析中同时考虑风侧和水侧 (用于水冷油冷器中的散热器模型构建) 或风侧和油侧 (用于风冷油冷器中的油冷器模型构建)^[24]. 虚拟计算域入口边界设置为速度入口 (Velocity Inlet), 速度为 0 m/s; 出口边界设置为压力出口 (Pressure Outlet), 压力为 0 Pa; 环境温度为 30 °C, 环境压力为标准大气压 (101 325 Pa), 空气考虑为理想气体. 完成边界条件的设置及赋值后, 采用 STAR-CCM+ 中截面创建功能及物理量监测功能实现机身进风口风量的监测, 运行计算完成即可获得各监测量的数值.

4 数值模拟结果分析

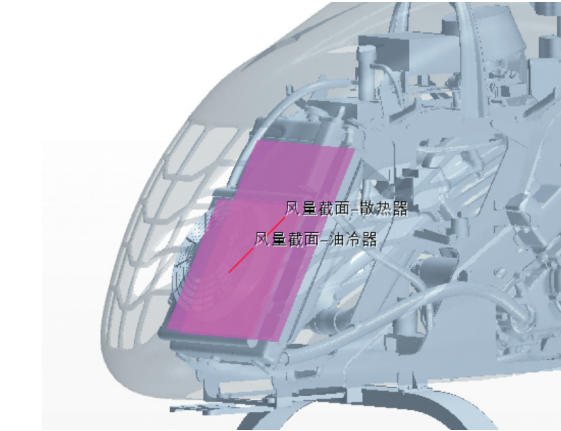
4.1 速度分布

图 3 为风量监测截面示意图. 图 4 表示无人机在两种油冷器状态下各风道风量对比, 从图中可以看出, 风冷油冷器状态下机身前端进风口 (外壳前、左、右) 的总进风量较大. 风冷油冷器状态下的整机

的换热量约为 11 kw,水冷油冷器状态下的整机换热量约为 9 kw,水冷油冷器在整机实际工况下的换热量比风冷油冷器要小. 发动机热平衡实验测试获得的换热量结果也显示水冷状态换热量低于风冷油冷器换热结果,验证了模拟与实验的一致性,结果表明采用水冷油冷器状态进行整机散热存在一定的风险.



(a) 机舱进风口风量监测截面



(b) 散热器、油冷器风量监测截面

图 3 冷却风量监测截面

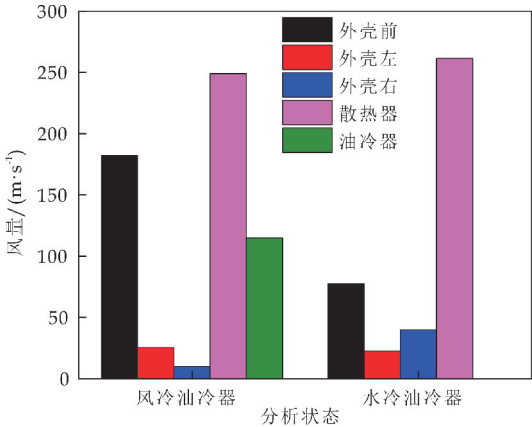
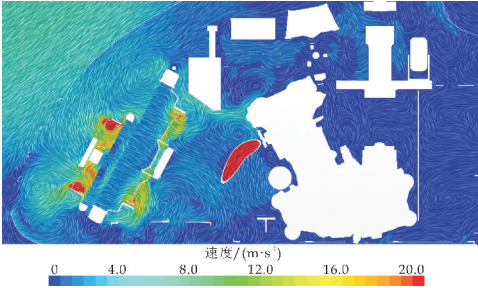
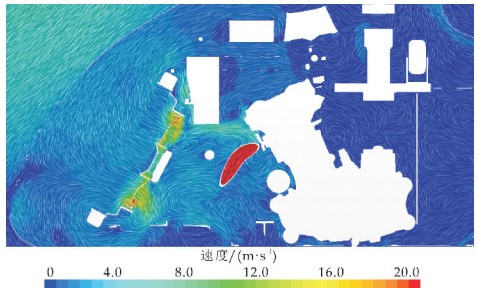


图 4 冷却风量对比分析图

图 5 为整机 $Y=0$ 处截面速度分布,水冷油冷器状态散热器的热风回流比风冷油冷器状态大,对整机散热不利. 因此,采用水冷油冷器状态结构的整机,后续需要进行结构优化来提升整机换热量,保证整机散热性能.



(a) 风冷油冷器整机 $Y=0$ 处截面速度分布

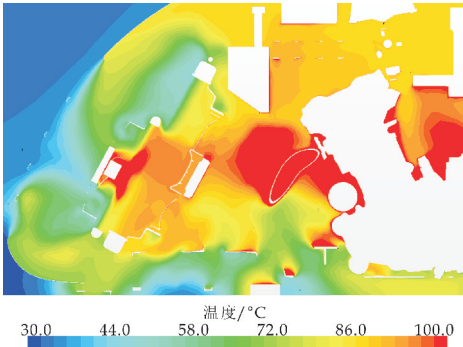


(b) 水冷油冷器整机 $Y=0$ 处截面速度分布

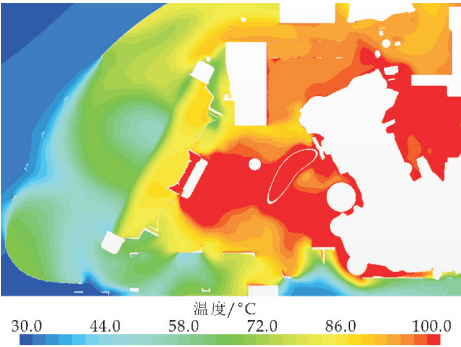
图 5 整机 $Y=0$ 处截面速度分布

4.2 温度分布

图 6~8 为整机 $Y=0$ 截面的空气温度、消声器表面温度及辐射能量分布. 水冷油冷器状态周围空气温度场略比风冷油冷器状态空气温度场差. 水冷油冷器状态的消声器排气管温度略低,辐射到周围的能量比风冷油冷器状态略少. 产生这种现象的原因是水冷油冷器状态下的冷却效果相对较好,能对排气管温度进行很好的冷却.

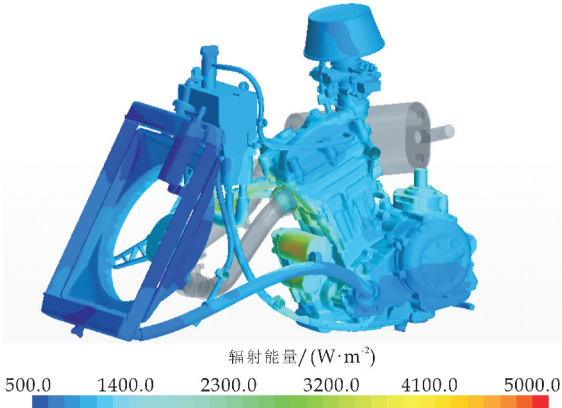


(a) 风冷油冷器状态 $Y=0$ 截面空气温度场



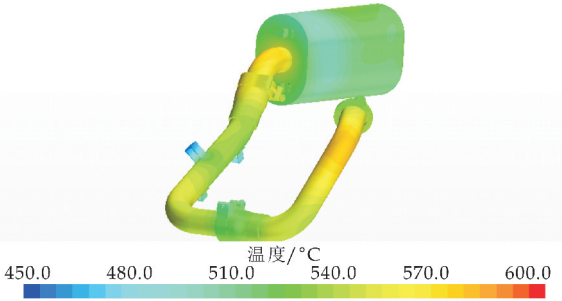
(b)水冷油冷器状态 Y=0 截面空气温度场

图 6 整机 Y=0 处截面温度分布

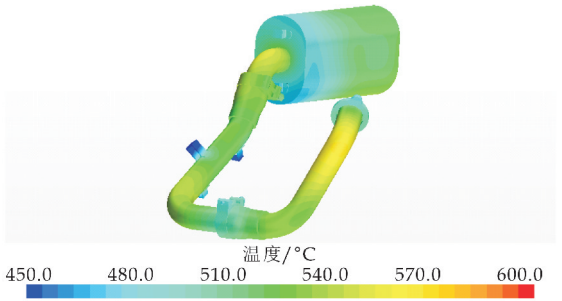


(b)水冷油冷器状态消声器辐射能量分布

图 8 辐射能量分布

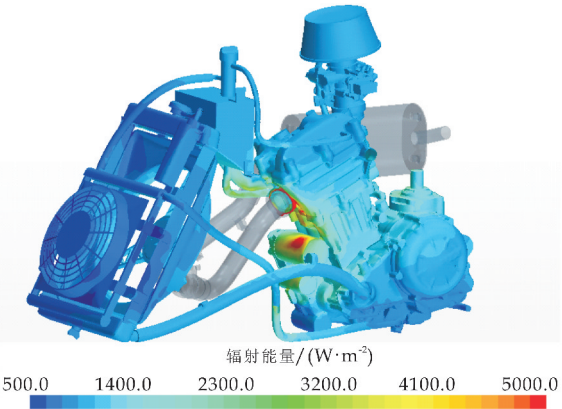


(a)风冷油冷器状态消声器表面温度



(b)水冷油冷器状态消声器表面温度

图 7 消声器表面温度分布



(a)风冷油冷器状态辐射能量分布

4.3 优化分析

综合速度场和温度场的对比分析可以获知：

(1)风冷油冷器状态的换热能力比水冷油冷器状态好,主要原因是风冷油冷器状态冷却风量比水冷油冷器状态大且热风回流少.

(2)水冷油冷器状态的消声器冷却比风冷油冷器状态略好,主要原因是水冷油冷器的存在使风扇出来的风更多的导向排气管,对消声器冷却较好.

水冷油冷器状态搭载整机需要进行换热量性能提升才能保证整机的散热,因此将采用加导风罩以减小热风回流、提升风扇转速以增大冷却风量两方面来进行性能优化,使水冷油冷器状态整机换热量达到风冷油冷器状态水平.

图 9 为通过提升散热器风扇转速来提升换热量的结果.从图中可以看出,水冷油冷器状态转速提至 2 500~2 900 rpm 后,整机换热量可达到风冷油冷器状态水平.

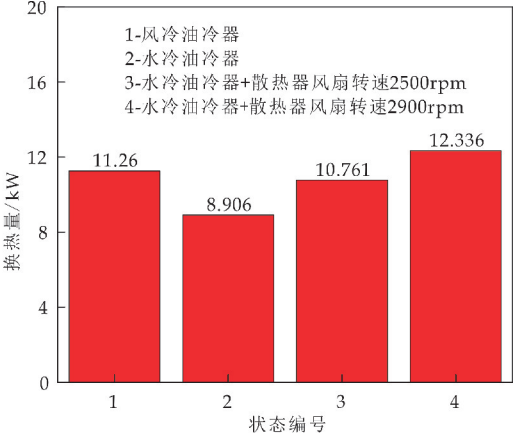


图 9 转速提升方案换热量对比图

图 10 为导风罩优化方案示意图,其作用是通过在散热器前端增加导风罩,使冷却散热器的空气全部来自整机外部格栅,降低散热器冷却进风温度以提升换热量.图 11 为导风罩及转速提升方案下

整机的换热量对比图. 在水冷油冷器状态上增加导风罩后的换热量已基本达到风冷油冷器水平, 若在加导流罩的基础上进一步提升散热器风扇的转速, 换热量会进一步增加, 冷却风道的风量也增大.

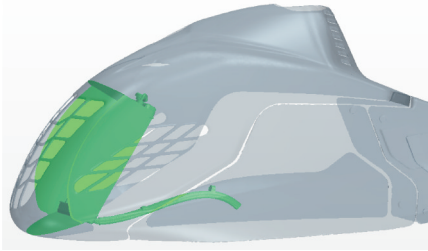


图 10 导风罩优化方案示意

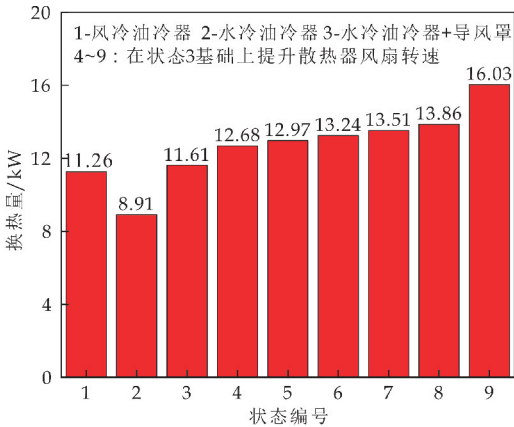
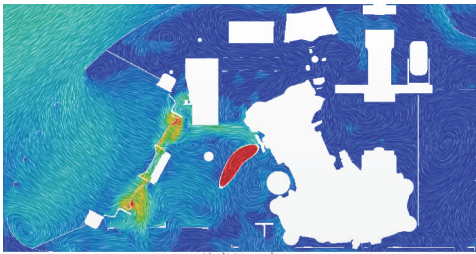
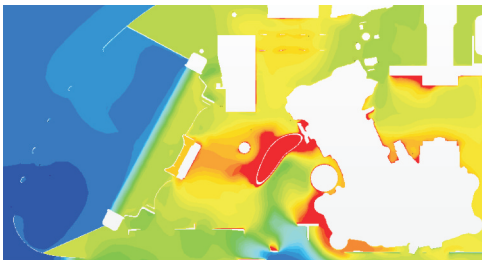


图 11 导风罩及转速提升方案下换热量对比图

图 12 为“水冷油冷器+导风罩+2 300 rpm”的 $Y=0$ 截面流场特性(速度场和温度场)结果图. 可以看出增加导风罩后, 热风回流已得到很大改善, 进入散热器的空气温度变低, 对改善整机冷却效果显著.



(a) $Y=0$ 处截面速度分布



(b) $Y=0$ 处截面空气温度分布

图 12 $Y=0$ 截面处流场特性

5 结论

采用 CFD 方法对无人机整机外流场进行了数值模拟分析, 研究了两种油冷器状态(风冷油冷器、水冷油冷器)下整机内速度场、温度场及整机换热量的情况, 得出如下结论:

(1) 风冷油冷器状态的换热能力比水冷油冷器状态好, 水冷油冷器状态散热器的热风回流比风冷油冷器状态大, 对整机散热不利; 水冷油冷器状态的消声器冷却比风冷油冷器状态略好.

(2) 通过 3D-CFD 优化, 将风扇转速提升至 2 500 rpm 以上, 水冷油冷器整机状态的换热能力可达到风冷油冷器整机状态; 在水冷油冷器整机状态上增加散热器前端导风罩并适当提升转速(100 rpm 左右), 水冷油冷器整机状态的换热能力也可达到风冷油冷器整机状态, 进一步提升散热器风扇的转速, 换热量会进一步增加, 冷却风道的风量也增大.

参考文献

- [1] 徐文彬, 王军锋, 闻建龙, 等. 大载荷植保无人直升机近地飞行流场模拟[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2017, 38(6): 665-671.
- [2] 张 乐, 周 洲, 许晓平, 等. 飞翼无人机保形进排气系统动力数值模拟与流场特性分析[J]. 西北工业大学学报(自然科学版), 2015, 33(3): 353-360.
- [3] Link K J, Pohlman N A. CFD windshield deicing simulations for commercial vehicle applications[J]. SAE International Journal of Commercial Vehicles, 2018, 11(1): 17-30.
- [4] 汪卫华, 李晋岭, 王 充, 等. 螺旋桨无人机三维流场数值模拟[J]. 红外技术, 2012, 34(5): 292-296.
- [5] 袁 新. 基于 CFD 技术汽车发动机冷却系统匹配性设计[J]. 机械设计与制造, 2020(4): 156-160.
- [6] 马宗正, 闫修鹏, 王新莉, 等. 冷却方式对发动机冷却系统温差发电器的影响[J]. 车用发动机, 2019(4): 69-72.
- [7] 谭礼斌, 袁越锦, 黄 灿, 等. 基于 STAR-CCM+ 的整车空调系统计算流体动力学模拟分析[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(27): 11 353-11 358.
- [8] 赵 航, 廖 鹏, 姚磊江. 基于计算流体力学的空中回收锥套气动特性分析[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(4): 1 684-1 689.
- [9] 刘 春, 何 舰, 王 巍. 改进 Spalart-Allmaras 湍流方程在 NACA 系列翼型 CFD 计算中的应用[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(17): 107-111.
- [10] Gu Y T, Liu X D, Liu W M, et al. Research on heat transfer and pressure drop performance of plain plate fin-and-tube oil cooler[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2020, 158: 108 187.

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0142-06

配电网电压源变换器事件驱动控制策略研究

郭楚佳, 张 莹, 张 芳

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:配电网复杂环境下多变换器协同控制时,变换器之间必然存在计算延时、通信延时,极大的影响了控制性能和系统稳定性.针对这一问题,突破时间驱动控制的局限,为三相两电平电压源变换器设计事件驱动自适应反步控制策略.首先,针对含 LCL 滤波的三相两电平电压源变换器系统,建立包含系统扰动参数的系统模型,以提高控制算法自适应性能;其次,将该高阶系统划分为三个子系统,以递推的思路设计反步控制律;最后,针对变换器系统设计事件驱动机制,并设计事件驱动控制律.仿真结果表明,所提方法与传统静态解耦控制方法相比动态性能有较大提高,与时间驱动反步控制方法相比较,动态性能基本一致时,控制律更新计算次数减少 50%以上.

关键词:配电网;电压源变换器;事件驱动;反步控制

中图分类号:TP23 **文献标志码:**A

Study on event-triggered control method of voltage source converter in distribution network

GUO Chu-jia, ZHANG Ying, ZHANG Fang

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

Abstract: The delay caused by calculation and communication is a big challenge of the cooperated control of multi-converter in distribution network, which will deteriorate the control performance and system stability. Focus on this problem, an event-triggered method is proposed in this paper. Firstly, the mathematical model of the three-phase two level voltage converter with LCL filter is established, the parameter of system disturbance is designed to increase the adaptive performance; secondly, the whole system is divided into three sub-systems, and the control law is designed by using the backstepping algorithm; finally, according to the designed event-triggered mechanism, the event-triggered control law is designed. The simulation results indicate that comparing with the static decoupling control, the proposed method shows better dynamic performance, and comparing with the time-triggered backstepping control method, the times of control law update and communication of the proposed method is decreased 50%, while shows same dynamic performance.

* 收稿日期:2020-12-19
基金项目:国家自然科学基金项目(62003201);陕西科技大学自然科学预研基金项目(2020BJ-10);陕西省教育厅专项科研计划项目(21JK0543)
作者简介:郭楚佳(1989—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:控制科学与工程

Key words: distribution network; voltage source converter; event-triggered; backstepping control

0 引言

随着分布式电源的不断接入,新能源渗透率逐日提高,电网中电压、功率等变量的控制面临更多的挑战.国内外专家学者对电网功率、电压调控问题,不断寻找新的方法和措施.传统调压措施只能在传统低压配网中实现电压调控,因其单极性调压方式无法解决配电网中出现的过电压现象.目前,由于配电网中大量接入分布式电源,系统惯性降低、结构改变,使得电网不止出现欠电压问题,同时也出现严重的过电压问题,因此传统调压方式已经无法有效解决当前配电网调控问题.

由于电力电子变换技术的不断发展,基于电力电子技术的补偿设备由于其高可行性和性价比,成为解决配电网中调控问题的主要措施^[1].其调压设备主要为动态电压恢复器(Dynamic voltage restorer, DVR)、电压跌落补偿器等^[2,3].而该类设备主要为电压源变换器(Voltage source converter, VSC)与传统工频变压器相结合,其控制精度更高、调压连续可控、系统运行可靠,并且可以通过不同拓扑结构的电压源变换器实现电压的柔性控制^[4].因而,电压源变换器成为配电网中必不可少的一种功率控制设备^[5].

然而依靠单个电压源变换器不足以应对大扰动对电网电压和/或频率的不利影响,多变换器间协同优化的分布式控制成为了改善多变换器系统性能的有效途径^[6].然而,随着系统复杂度增加,不同变换器之间必然存在通信延时,降低变换器输出电压控制性能.

上世纪五六十年代,文献[7,8]中提出不定期采样技术(事件驱动采样技术).基本思想是:定义一组离散采样时刻,设计采样时间间隔,并将采样时间间隔作为一个可修改的控制参数,不断寻找最大的容许采样时间间隔上界,从而保证有效的利用系统的性能和资源^[9,10].采样时间间隔越大单位时间内的采样次数就越少,通过网络数据的发送次数也越少,从而提高了网络资源的利用率.随着通信和传感器技术的不断发展,事件驱动控制的概念在上世纪九十年代被提出^[11,12].基本思想是基于测量信号(状态或输出)的通讯数据只有当事件驱动策略的设计条件得到满足时才会被发送.事件驱动

控制是一种能够在确保控制品质的前提下有效降低过程控制单元运算和通信负荷的控制方法^[13].文献[14,15]中描述了事件驱动的详细理论及应用范围;文献[16]和[17]分别对非线性系统、线性系统中事件驱动控制策略进行了深入的理论研究;同时事件驱动机制也广泛应用在各类系统中^[18].

事件驱动控制在电网系统级控制中已有一定的应用,文献[19]和[20]分别基于功率偏差和电网频率偏差设计定阈值事件驱动机制,文献[21]中将有功功率偏差和频率偏差相结合,文献[22]针对自抗扰控制设计了事件驱动控制器,利用电流误差的非线性函数作为事件驱动条件,相比于时间驱动方法,上述事件驱动控制大大减少了分布式控制中的计算压力和通信压力.然而,现有的事件驱动控制策略多集中在系统级控制层面上,不能有效减少变换器装置级控制器计算压力、缓解变换器节点间通讯延时.

针对以上问题,本文突破已有时间驱动非线性控制方法的局限,为配电网多变换器系统中的三相两电平电压源变换器装置级控制部分,设计事件驱动控制策略.

1 系统建模

本文所针对的三相两电平电压源变换器如图1所示.在配电网中,变换器运行工况复杂,系统中高渗透率分布式发电的不确定性必然会给系统带来未知扰动.因此,本文在系统建模中,加入了未知参数 ξ ,表示系统未知扰动,通过对其估计,避免扰动对系统控制性能的影响.

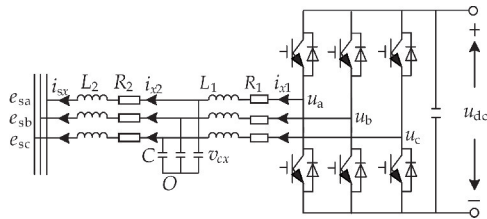


图 1 三相两电平变换器拓扑图

其中, e_{sx} 为交流系统电压, i_{x2} 、 v_{cx} 、 i_{x1} 和 u_{dc} 分别为第二滤波电感 L_2 电流、滤波电容 C 电压、第一滤波电感 L_1 电流和直流电压, 其中 $x \in \{a, b, c\}$, i_{x2} 为系统输出变量, 即为被控变量.

根据图 1 所示系统, 定义系统状态变量如下:

$$X_1 = [i_{a2} \quad i_{b2} \quad i_{c2}]^T, X_2 = [v_{ca} \quad v_{cb} \quad v_{cc}]^T, X_3 =$$

$[i_{a1} \ i_{b1} \ i_{c1}]^T$, 控制量为 $U=[u_a \ u_b \ u_c]^T$ 是变换器的期望输出电压, 即为调制信号; 交流侧系统电压为 $E=[e_a \ e_b \ e_c]^T$. 则系统状态空间模型可写为:

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &= G_2 X_2 - F_2 X_1 - G_2 E \\ \dot{X}_2 &= H X_3 - H X_1 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\dot{X}_3 = G_1 U - F_1 X_3 - G_1 X_2 + \phi_1 \xi$$

其中, $\xi=[\xi_a \ \xi_b \ \xi_c]^T$ 表示系统中的有界扰动, 在系统模型中定义为一组不确定参数, 表示电网中任意插拔的负荷和随机性强的分布式发电带来的电压波动. 其参数矩阵分别定义为:

$$G_1 = \begin{bmatrix} 1/L_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/L_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/L_1 \end{bmatrix},$$

$$G_2 = \begin{bmatrix} 1/L_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/L_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/L_2 \end{bmatrix},$$

$$F_2 = \begin{bmatrix} R_2/L_1 & 0 & 0 \\ 0 & R_2/L_2 & 0 \\ 0 & 0 & R_2/L_2 \end{bmatrix},$$

$$F_1 = \begin{bmatrix} R_1/L_1 & 0 & 0 \\ 0 & R_1/L_1 & 0 \\ 0 & 0 & R_1/L_1 \end{bmatrix},$$

$$H = \begin{bmatrix} 1/C & 0 & 0 \\ 0 & 1/C & 0 \\ 0 & 0 & 1/C \end{bmatrix},$$

$$\phi_1 = \begin{bmatrix} 1/C & 0 & 0 \\ 0 & 1/C & 0 \\ 0 & 0 & 1/C \end{bmatrix}.$$

2 控制策略设计

2.1 模型分析

由式(1)所示系统模型可知, 该系统为一个三阶系统, 阶数较高, 且包含未知系统扰动, 常规线性控制方法难以取得较好的控制性能. 反步法是一种递归设计方法, 其优势在于可以将高阶系统拆解为多个一阶子系统. 主要的思想为通过递归构造闭环系统的 Lyapunov 函数获得反馈控制器, 选取控制律使得 Lyapunov 函数沿闭环系统轨迹的导数具有某种性能, 保证闭环系统轨迹的有界性和收敛到平衡点, 所选取的控制律就是系统镇定问题、跟踪问题、干扰抑制问题或者几种问题综合的解.

本文中设计的虚拟控制律需要保证系统内的稳定性, 然后对得到的虚拟控制律逐步修正, 保证

其性能实现系统的全局调节, 并且使系统达到期望的性能指标. 通过反步控制策略通过反向设计可以使控制函数和控制器的设计过程更加系统化和结构化, 同时可以控制相对阶数为 n 的非线性系统, 消除经典无源性设计中相对阶数为 1 的限制. 对于本文设计反步法控制的优点是可以设计控制器的同时设计随时更新的自适应律, 以改善系统的暂态性能.

另一方面, 事件驱动策略在电力电子系统中的研究多集中在相关动力学仿真设计中, 如文献[23]针对电力电子的多时间尺度混杂特性提出了离散状态事件驱动, 可以实现系统多时间尺度动力学行为的准确和高效仿真. 而本文所针对的为多变换器控制网络的计算延时及通信延时问题, 与已有研究中的仿真设计不同, 需要和控制算法相结合, 得到合适的事件驱动间隔和驱动时间. 因此, 结合变换器模型特点、反步控制策略以及事件驱动机制, 本文提出一种电压源变换器装置级事件驱动控制策略, 以解决多变换器控制网络的计算延时及通信延时问题.

2.2 控制策略设计

式(1)的系统中, $G_2, G_1, F_2, F_1, H, \phi_1$ 均为已知常数矩阵, ξ 为随机未知扰. 此系统为三阶系统, 故而可分四步为其设计基于事件驱动的自适应反步控制策略. 前三步分别考虑三个状态方程, 得出反步控制律, 并设计自适应律, 第四步为系统设计事件驱动控制架构下的实际控制律, 并明确驱动事件. 具体如下:

(1) 定义误差变量 $E_i, i=1, 2, 3$:

$$E_1 = X_1 - X_{1\text{ref}} \quad (2)$$

$$E_2 = X_2 - X_{2\text{ref}} \quad (3)$$

$$E_3 = X_3 - X_{3\text{ref}} \quad (4)$$

其中, $X_{2\text{ref}}$ 和 $X_{3\text{ref}}$ 为虚拟控制量, $X_{1\text{ref}}$ 为电流参考值. 求式(2)的微分, 可得:

$$\dot{E}_1 = \dot{X}_1 - \dot{X}_{1\text{ref}} = G_2 X_2 - F_2 X_1 - G_2 E - \dot{X}_{1\text{ref}} \quad (5)$$

取虚拟控制量 $X_{2\text{ref}}$ 为:

$$X_{2\text{ref}} = G_2^{-1} (-K_1 E_1 + F_2 X_1 + G_2 E + \dot{X}_{1\text{ref}}) \quad (6)$$

$$\text{其中, } K_1 = \begin{bmatrix} k_{11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{12} & 0 \\ 0 & 0 & k_{13} \end{bmatrix} \text{ 为包含控制参数}$$

的反馈增益矩阵, $k_{11}, k_{12}, k_{13} \in \mathbb{R}^+$. 考虑 E_2 的定义, 将式(6)代入式(5), 可得:

$$\dot{E}_1 = G_2 E_2 - K_1 E_1 \quad (7)$$

对于式(7), 若 $E_2 \rightarrow 0$, 则 $E_1 \rightarrow 0$. 选取第一步的

Lyapunov 函数为:

$$V_1 = \frac{1}{2} E_1^T E_1 \quad (8)$$

其中, T 表示对矩阵进行转置运算. 求微分可得:

$$\dot{V}_1 = \frac{1}{2} (\dot{E}_1^T E_1 + E_1^T \dot{E}_1) = \frac{1}{2} (E_2^T G_2^T E_1 - E_1^T K_1^T E_1 + E_1^T G_2 E_2 - E_1^T K_1 E_1) \quad (9)$$

由于 K_1 为对角阵, E_1 、 E_2 为列向量, 则通过简单推导可得等价关系 $E_2^T G_2^T E_1 = E_1^T G_2 E_2$ 、 $E_1^T K_1^T E_1 = E_1^T K_1 E_1$, 且等式两边均为数. 由此, \dot{V}_1 可以化简为:

$$\dot{V}_1 = -E_1^T K_1^T E_1 + E_2^T G_2^T E_1 \quad (10)$$

(2) 设计虚拟控制律 $X_{3\text{ref}}$:

对式(3)求导可得:

$$\dot{E}_2 = \dot{X}_2 - \dot{X}_{2\text{ref}} = H_{X3} - H_{X1} - \dot{X}_{2\text{ref}} \quad (11)$$

选取虚拟控制量 $X_{3\text{ref}}$ 为:

$$X_{3\text{ref}} = H^{-1}(-K_2 E_2 + H X_1 + \dot{X}_{2\text{ref}} - G_2^T E_1) \quad (12)$$

$$\text{其中, } K_2 = \begin{bmatrix} k_{21} & 0 & 0 \\ 0 & k_{22} & 0 \\ 0 & 0 & k_{23} \end{bmatrix} \text{ 为包含控制参数}$$

的反馈增益矩阵, k_{21} 、 k_{22} 、 $k_{23} \in \mathbb{R}^+$. 考虑 E_3 的定义, 将式(12)代入式(11), 可得:

$$\dot{E}_2 = H E_3 - K_2 E_2 - G_2^T E_1 \quad (13)$$

选取第二步 Lyapunov 函数为:

$$V_2 = V_1 + \frac{1}{2} E_2^T E_2 \quad (14)$$

对 V_2 求导, 经过与第一步的相似推导可得:

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 + \frac{1}{2} (\dot{E}_2^T E_2 + E_2^T \dot{E}_2) = -E_1^T K_1^T E_1 - E_2^T K_2^T E_2 + E_3^T H^T E_2 \quad (15)$$

(3) 设计控制律 U :

对式(4)求导可得:

$$\dot{E}_3 = \dot{X}_3 - \dot{X}_{3\text{ref}} = G_1 U - F_1 X_3 - G_1 X_2 + \phi_1 \xi - \dot{X}_{3\text{ref}} \quad (16)$$

设计控制律 U 为:

$$U = G_1^{-1} (F_1 X_3 + G_1 X_2 + \dot{X}_{3\text{ref}} - K_3 E_3 - H^T E_2 - \phi_1 \hat{\xi}) \quad (17)$$

$$\text{其中, } K_3 = \begin{bmatrix} k_{31} & 0 & 0 \\ 0 & k_{32} & 0 \\ 0 & 0 & k_{33} \end{bmatrix} \text{ 为包含控制参数}$$

的反馈增益矩阵, k_{31} 、 k_{32} 、 $k_{33} \in \mathbb{R}^+$. 将式(17)代入式(16)中, 可得:

$$\dot{E}_3 = -K_3 E_3 - H^T E_2 + \phi_1 \tilde{\xi} \quad (18)$$

选取第三步 Lyapunov 函数为:

$$V_3 = V_2 + \frac{1}{2} E_3^T E_3 + \frac{1}{2} \tilde{\xi}^T \tilde{\xi} \quad (19)$$

对 V_3 求导并化简可得:

$$\dot{V}_3 = \dot{V}_2 + \frac{1}{2} (\dot{E}_3^T E_3 + E_3^T \dot{E}_3) + \frac{1}{2} (\dot{\tilde{\xi}}^T \tilde{\xi} + \tilde{\xi}^T \dot{\tilde{\xi}}) = -E_1^T K_1^T E_1 - E_2^T K_2^T E_2 \quad (20)$$

根据式(20), 设计自适应律为:

$$\dot{\hat{\xi}} = \phi_1^T E_3 \quad (21)$$

将自适应律代入式(20), 可得 V_3 的导数为:

$$\dot{V}_3 = -E_1^T K_1^T E_1 - E_2^T K_2^T E_2 - E_3^T K_3^T E_3 < 0, \quad \forall E \neq 0 \quad (22)$$

将式(17)所示控制律及式(21)所示自适应律应用于式(1)中系统时, 在动态过程中可保证误差有界, 稳态时可使得系统在平衡点 $E=0$ 处稳定. 上述三步骤中的计算过程均为离线推导过程, 在线仅需按照离线推导公式计算控制律(17)和自适应律(21)即可.

(4) 设计事件驱动控制架构下的实际控制律 U_y

所设计的事件驱动控制思路为, 仅当所设计的事件驱动机制中误差大于阈值时, 计算、改变输出控制律, 以减少冗余计算次数. 依据式(17)中自适应反步控制律 U , 设计式(1)中系统的事件驱动自适应控制律 U_e 为:

$$U_e(t) = U(t) - m \tanh\left(\frac{E_3 m}{\epsilon}\right) \quad (23)$$

自适应律 $\dot{\hat{\xi}}$ 为:

$$\dot{\hat{\xi}} = \phi_1^T E_3 \quad (24)$$

驱动事件定义为:

$$U_y(t) = U_e(t_j), \forall t \in [t_j, t_{j+1}) \quad t_{j+1} = \inf\{t \in \mathbb{R} \mid |e(t)| \geq m\}, t_1 = 0 \quad (25)$$

其中, $e(t) = U_e(t) - U_y(t)$ 表示量测误差, ϵ 、 m 和 $m > m$ 均为正数. $t_j, j \in \mathbb{Z}^+$, 为控制器的更新时间, 即当式(25)中事件触发时刻, 时间定义为 t_j , 且控制律 $U_y(t_j)$ 应用于被控系统. 在时间间隔 $t \in [t_j, t_{j+1})$ 内, 应用于被控系统的控制律保持为 $U_y(t)$ 不变. 本文中误差计算时使用的数据为两相旋转坐标系下的平均分量.

3 仿真实验

为了验证所设计事件驱动自适应反步控制策略的有效性, 在 MATLAB/Simulink 中建立带 LCL 滤波的变换器并联系统模型. 模型参数如表 1 所示.

表 1 系统仿真模型参数

参数名称	数值	参数名称	数值
AC 电压/V	220	$C/\mu\text{F}$	5
DC 电压/V	700	k_{11}, k_{12}, k_{13}	64 900
$L_1, L_2/m\text{H}$	1.7	k_{21}, k_{22}, k_{23}	4 000
$R_1, R_2/\Omega$	0.5	k_{31}, k_{32}, k_{33}	500

首先,为验证本文方法避免系统控制律冗余计算的效果,仿真中,将本文设计的事件驱动反步控制方法与时间驱动反步控制方法的控制律计算频率作一比较。

该仿真中设置事件驱动控制策略中的事件驱动参数,使得事件驱动反步控制策略控制动态性能和稳态性能均与时间驱动反步控制策略相一致。在此基础上测试两种方法控制律更新次数。

仿真中设置两次事件分别为变换器参考值发生阶跃突变。初始时刻,变换器输出参考为一预设值,0.2 s 时,变换器参考值阶跃变化,0.4 s 时,变换器参考值恢复初始状态。事件发生时,事件状态标志信号设置为 1,无事件时,事件状态信号设置为 0,如图 2 所示。

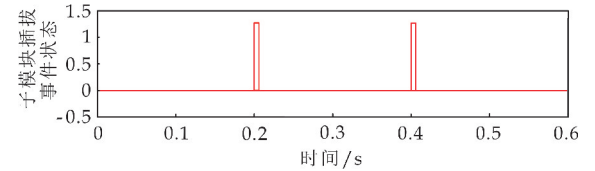


图 2 仿真中预设事件状态

仿真过程中,设置事件驱动参数: $\bar{m}=2\times 10^3$, $\varepsilon=9\times 10^5$, $m=1\times 10^3$ 。该组事件驱动参数设置,满足事件驱动控制功率超调量、调节时间均与时间驱动控制性能一致。为直观表示控制律更新次数,设定在事件触发时刻(控制律更新时刻),输出状态定为 0;事件未触发时刻(控制律保持时刻),输出状态定为 1。时间驱动控制和事件驱动控制两种方法控制律更新情况如图 3 所示。

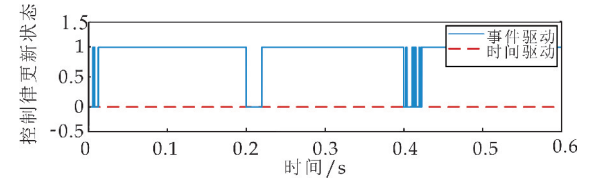


图 3 变换器的控制律更新状态

由图 3 可知,采用时间驱动反步法时,在变换器接入系统时,控制律始终保持计算更新状态;采用事件驱动反步法时,控制律仅在初始状态(0 s)和事件发生时刻(0.2 s 和 0.4 s)时连续更新计算,当系统进入稳态时,控制律不再计算。在 IPOP 系统并联子模块插拔事件中,达到相同控制性能时,相比较于时间驱动控制方法,事件驱动控制算法控制律计算、更新次数减少了 50% 以上,大大减少了

控制律冗余计算次数。

图 4(a)为设置的系统输出电流参考值,在 0.02 s 时设置参考电流幅值、相位均阶跃突变,0.04 s 时,恢复初始状态。电流输出控制结果如图 4(b)~(d)所示,其中图 4(b)所示为静态解耦控制策略的控制结果,图 4(c)为本文方法控制结果,图 4(d)为 0.04 s 时刻的动态过程。由图 4 可知,本文方法在稳态跟踪性能上与静态解耦方法基本一致,但调节时间大大缩短。

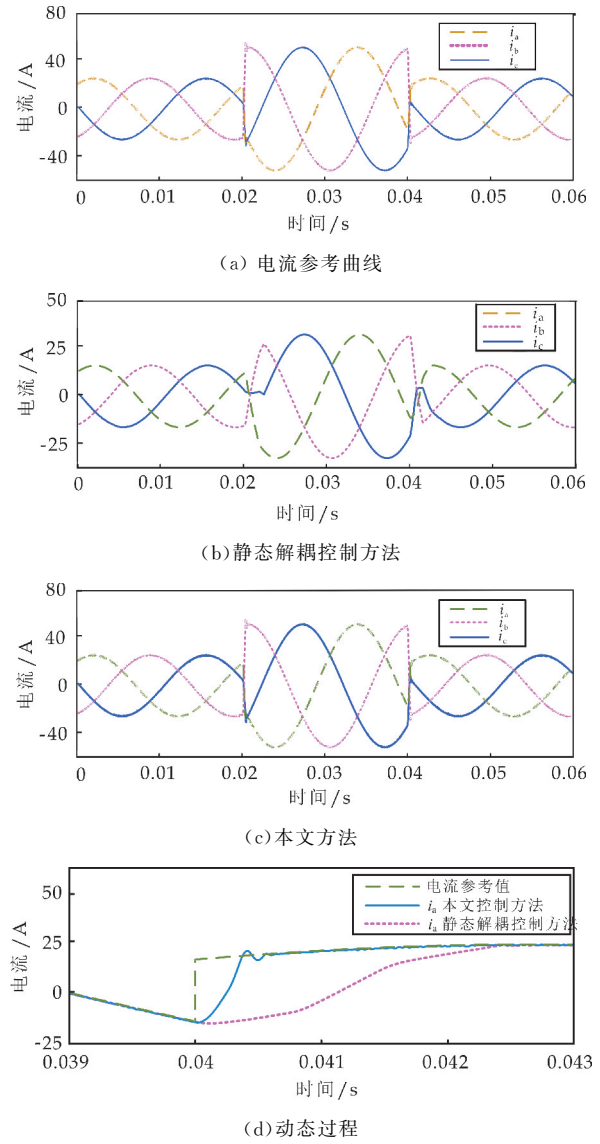


图 4 电流输出响应曲线

通过静态解耦控制方法与时间驱动反步控制方法相比较可知:(1)本文设计的事件驱动自适应反步控制策略与静态解耦控制策略相比,稳态跟踪性能基本一致,但是大大减少了调节时间,提高了动态控制性能;(2)本文设计的事件驱动自适应反步控制策略与时间驱动自适应反步控制策略相比,在稳态性能和动态性能相一致的情况下,本文方法有效减少了算法控制律的计算次数,提高了系统的

计算效率,节省了计算资源。

本文方法的系统输出功率控制结果如图 5 所示。可见,在提高动态性能、减少控制律计算次数的前提下,有功功率和无功功率均可随电流参考变化而变化,快速达到新的稳定状态。

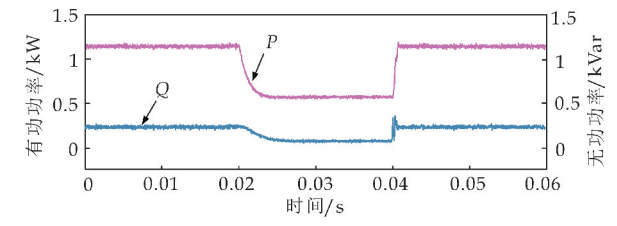


图 5 功率输出响应曲线

4 结论

为解决多变换器控制网络中通计算延时、通信延时问题,本文提出了一种电压源变换器装置级事件驱动控制策略。方法首先建立了包含系统未知扰动的变换器系统数学模型;其次,设计了基于误差的事件驱动机制,以减少控制过程中的冗余计算;最后,结合事件驱动机制,针对子模块模型设计事件驱动自适应反步控制策略。

仿真结果表明,本文所提事件驱动控制策略可以有效减少控制律更新次数,节省计算资源、减少计算延时和通讯延时,与传统静态解耦方法相比较,本文方法具有更好的动态响应性能、更高的计算效率和更好的稳态性能。

参考文献

[1] 董凌云. 一种动态电压调节器研究[D]. 武汉:华中科技大学,2008.

[2] 吴小丹,王一鸣. 电能质量问题与解决方法[J]. 中国科技信息,2005(20):73-74.

[3] 林海雪. 现代电能质量的基本问题[J]. 电网技术,2001(10):5-12.

[4] 郭东波. 基于 AC-AC 变换器的低压配电网电压柔性调控技术[D]. 吉林:东北电力大学,2019.

[5] 魏青,刘宝泉,杨振. 四开关 Buck-Boost 变换器同步双载波单模式控制策略[J]. 陕西科技大学学报,2019,37(3):153-157,163.

[6] Lei D, Yi W L, George Y, et al. Distributed energy management for smart grids with an event-triggered communication scheme[J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology,2019,27(5):1 950-1 961.

[7] Mullin F J, Jury E I. The analysis of sampled-data control systems with a periodically time-varying sampling rate[J]. IRE Transactions on Automatic Control,1959(1):15-21.

[8] Dorf R C, Farren M C, Phillips C A. Adaptive sampling for sampled-data control systems[J]. IRE Transactions on Automatic Control,1962,7(1):38-47.

[9] Lee T H, Wu Z G, Park J H. Synchronization of a complex

dynamical network with coupling time-varying delays via sampled-data control[J]. Applied Mathematics & Computation,2012,219(3):1 354-1 366.

[10] Lee T H, Park J H. Improved criteria for sampled-data synchronization of chaotic Lur'e systems using two new approaches[J]. Nonlinear Analysis Hybrid Systems, 2017,24:132-145.

[11] Johan S K, Bernhardsson B. Comparison of periodic and event based sampling for first-order stochastic systems[J]. IFAC Proceedings Volumes, 1999, 32(2): 5 006-5 010.

[12] Campbell A J. A RISC multiprocessor event trigger for the data acquisition system of the H1 experiment at HERA[J]. Nuclearene IEEE Transactions on,1991,39(2): 255-258.

[13] 宋秀兰,俞立. 一类不受控离散事件驱动不确定线性切换系统优化控制[J]. 控制与决策,2016,31(8):1 407-1 412.

[14] Heemels W P M H, Johansson K H, Tabuada P. An introduction to event-triggered and self-triggered control[C]//IEEE Conference on Decision and Control. Maui, USA:IEEE,2012;3 270-3 285.

[15] Miskowicz M. Event-based control and signal processing[J]. Chemical Papers,2016,52(3):581-582.

[16] Zhang Q, Zhao D, Wang D. Event-based robust control for uncertain nonlinear systems using adaptive dynamic programming[J]. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems,2018,29(99):37-50.

[17] Van Horssen E P, Prakash S, Antunes D, et al. Event-driven control with deadline optimization for linear systems with stochastic delays[J]. IEEE Transactions on Control of Network Systems,2018,5(4):1 819-1 829.

[18] Weng S, Yue D, Dou C, et al. Distributed event-triggered cooperative control for frequency and voltage stability and power sharing in isolated inverter-based microgrid[J]. IEEE Transactions on Cybernetics, 2019, 49(4): 1 427-1 439.

[19] Xing L, Wen C, Liu Z, et al. Event-triggered output feedback control for a class of uncertain nonlinear systems[J]. Automatic Control, IEEE Transactions on, 2019, 64(1):290-297.

[20] Wen S, Yu X, Zeng Z, et al. Event-triggering load frequency control for multi-area power systems with communication delays[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2016,63(2):1 308-1 317.

[21] 杨超,姚伟,文劭宇. 基于事件驱动的含风电互联电网负荷频率鲁棒控制[J]. 电力系统自动化,2018,42(16):63-70.

[22] Sun J, Yang J, Li S, et al. Sampled-data-based event-triggered active disturbance rejection control for disturbed systems in networked environment[J]. IEEE Transactions on Cybernetics,2019,49(2):556-566.

[23] 施博辰,赵争鸣,朱义诚,等. 电力电子混杂系统多时间尺度离散状态事件驱动仿真方法[J]. 中国电机工程学报, 2021,41(9):2 980-2 990.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0148-08

基于长短期记忆循环神经网络的 开关柜设备温度预测

侯勇严¹, 郑恩让¹, 郭文强², 李建望², 董 瑶¹

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 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:为了提高开关柜设备温度预测的准确性,提出一种基于长短期记忆(Long Short-Term Memory, LSTM)循环神经网络的开关柜设备温度预测方法. 首先获取电力开关柜设备相关数据集,并对原始数据集进行特征变量分析选择、数据预处理等工作;然后将处理后的数据集输入至 LSTM 循环神经网络中进行训练,得到 LSTM 温度预测模型;最后以 6 kV 开关柜母线设备为例,与多种预测算法进行设备温度预测对比实验. 实验结果表明:相较于经典的神经网络和循环神经网络(Recurrent Neural Network, RNN)预测方法,本文所提预测方法对开关柜内设备温度的预测具有更高的准确率,为设备的主动预测性维护提供了一种有效途径.

关键词:开关柜; 温度预测; LSTM; 神经网络

中图分类号:TP183 **文献标志码:** A

Switchgear equipment temperature prediction based on LSTM recurrent neural network

HOU Yong-yan¹, ZHENG En-rang¹, GUO Wen-qiang², LI Jian-wang², DONG Yao¹

(1. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to improve the accuracy of temperature prediction of switchgear equipment, a method for temperature prediction of switchgear equipment based on LSTM recurrent neural network is proposed. Firstly, obtain the relevant data set of the power switchgear equipment, and analyze and select the characteristic variables and data preprocessing of the original data set. Secondly, the processed data set is input to the LSTM recurrent neural network for training, and an LSTM temperature prediction model is obtained. Finally, taking the bus equipment of 6 kV switchgear as an example, and a comparison experiment of device temperature prediction is performed with various prediction algorithms. The experimental re-

* 收稿日期:2021-02-18

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2020SF-286); 陕西省教育厅产业化计划项目(18JC003); 陕西省西安市科技计划项目(2019216514GXRC001CG002GXYS1.1)

作者简介:侯勇严(1972—),女,陕西咸阳人,副教授,在读博士研究生,研究方向:智能控制

sults show that:By comparing with the traditional neural network and classic recurrent neural network (RNN) temperature prediction model,the method proposed in this paper has higher accuracy for the temperature prediction of the equipment in the switchgear. It provides an effective way for active predictive maintenance.

Key words:switchgear; temperature prediction; Long Short-Term Memory; neural network

0 引言

络模型,利用 PSO 的寻优特性对 BP 神经网络进行优化.

随着国民经济的提升与国家科技的大力发展,用户对电力系统逐渐有了更高的期待,由对供电量的需求转向对供电质量的需求^[1,2].在智能电网建设的进程中,电力设备的安全可靠运行成为电网安全的前提保障^[3,4],电力开关柜在电力系统的运行中起着不可替代的作用.开关柜长期运行在高压环境下,其内部设备的老化、积灰、连接点松动等均是引起设备发热的主要因素,而温度直接表征了电力设备的运行健康状态,因此对开关柜内设备温度状态进行监测与高温预警具有一定的实际意义,有利于及早发现开关柜安全隐患问题并及时采取相应措施,避免事故的发生.通过对电力开关柜内易发生温升的设备进行温度监测、预测可为传统预防性维护到主动预测性维护的转变提供一种有效途径.

随着计算机技术的发展,人工智能得到快速发展,在金融、电力、城市等多个领域都可见人工智能的身影.针对温度预测方法的研究也逐渐深入,常见的预测方法可分为:基于模型的预测、基于知识的预测和基于数据驱动的预测^[5-8].文献[9]提出了一种基于顺序重要性重采样的动态二进粒子滤波器的价格预测,并将其用于股票价格预测中,取得了有效的预测结果.该方法适应于一些结构联系清晰或者线性系统的状态预测,但是不适合难以建立准确数学模型的复杂非线性系统;文献[10]使用了一种基于专家系统的聚集方法对中小企业的用电量实现预测,该方法在工业用户中进行了测试,获得的结果有着较小的预测误差.但这种方法需要前期耗费大量的精力去针对性地建立精确的专家知识库.

基于数据驱动的常见预测方法有:支持向量机、BP(Back Propagation)神经网络、循环神经网络等.例如,文献[11]采用支持向量回归方法针对 SF6 气体中与绝缘子闪络相关的表面电场分布特征进行研究,建立了 SVR 闪络电压预测模型;文献[12]为了避免 BP 神经网络算法学习的弊端,采用一种基于粒子群优化算法(Partical Swarm Optimization,PSO)与 BP 神经网络结合的故障诊断网

但是,上述两种方法对与时间序列强相关性预测问题的解决具有一定的弊端,因此 LSTM 循环神经网络预测法被提出且被广泛应用于多种领域.文献[13]提出了一种基于 LSTM 循环神经网络的功率消耗预测和异常检测的方法,与 ARIMA 算法预测模型相比,LSTM 模型的预测误差减少了 22%.

电力开关柜设备的温度与时间序列有着强关联特性,而循环神经网络专门针对解决时序问题,并且在该领域尚未见报道.因此本文以开关柜母线设备为例,展开针对循环神经网络在电力开关柜设备温度预测领域的研究.

1 相关理论

1.1 长短期记忆神经网络-LSTM

1.1.1 LSTM 基本单元结构

RNN 是在有序的序列上进行学习,并基于历史的信息辅助当前时刻的决定.而一般形式的 RNN 具有“健忘性”,误差反向传播时,由于权值 H 的不确定性使得网络会出现梯度弥散和梯度爆炸现象,因此普通 RNN 无法回忆起久远信息,具有一定的弊端.为了解决这个问题,长短期记忆神经网络 LSTM 被提出,它是当前流行的 RNN 循环神经网络之一,此外还有 GRU,它们都是在 RNN 基础上针对隐藏层细胞结构做出一定的设计.

LSTM 结构由 Sepp Hochreiter 和 Jurgen Schmidhuber 二人于 1997 年提出,LSTM 结构与普通 RNN 相比多了三个控制器,分别为输入控制、忘记控制和输出控制,这种机制的 LSTM 设置会解决 RNN 远距离“记忆消失”的现象.

LSTM 就是根据门的使用规则让信息有选择地影响循环神经网络每个时刻的状态,进而控制记忆信息的写入,解决 RNN 的梯度弥散以及梯度爆炸问题.如图 1 所示为 LSTM 的细胞结构,不同于 RNN,它分别包括:遗忘门、输入门、输出门.基于图 1 对 LSTM 的前向计算进行介绍.

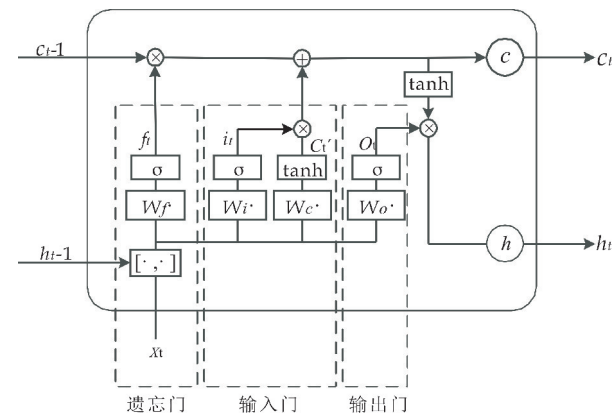


图 1 LSTM 细胞结构图

(1)遗忘门

遗忘门是使 LSTM 有“久远信息记忆”能力的重要因素之一,遗忘门决定对哪些无用信息进行抛弃.遗忘门的前向计算如公式(1)所示^[14]:

$$f_t = \sigma(W_f \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_f) \quad (1)$$

式(1)中: W_f 为遗忘门的权重系数矩阵; h_{t-1} 为上一时刻 LSTM 的输出; x_t 为当前时刻的输入; b_f 为遗忘门的偏置; $[h_{t-1}, x_t]$ 表示将上一时刻的输出与当前时刻的输入连接成一个向量;是 sigmoid 函数; f_t 为遗忘门的输出,是 0 到 1 之间的实数.

(2)输入门

输入门决定输入“新记忆”的信息,输入门的计算如公式(2)、(3)所示.综合遗忘门与输入门,对当前输入的单元状态进行按元素相乘再求和的计算^[14],如公式(4)所示:

$$i_t = \sigma(W_i \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_i) \quad (2)$$

$$c'_t = \tanh(W_c \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_c) \quad (3)$$

$$c_t = f_t \odot c_{t-1} + i_t \odot c'_t \quad (4)$$

式(2)~(4)中: W_i 为输入门的权重系数矩阵; b_i 为输入门的偏置; i_t 为控制输入比重部分的输出; W_c 为当前单元状态的权重系数矩阵; b_c 为计算当前单元状态时的偏置; \tanh 是双曲正切运算; c'_t 为当前输入的单元状态; c_t 为当前时刻的单元状态.

(3)输出门

基于遗忘门与输入门得到当前最新的状态 c_t ,输出门根据 c_t 、 h_{t-1} 和 x_t 共同计算当前时刻的输出,如公式(5)、(6)所示:

$$o_t = \sigma(W_o \cdot [h_{t-1}, x_t] + b_o) \quad (5)$$

$$h_t = o_t \odot \tanh(c_t) \quad (6)$$

式(5)、(6)中: W_o 为输出门的权重系数矩阵; b_o 为输出门的偏置; o_t 为输出门的输出; h_t 为 LSTM 的最终输出.

由于 W_f 、 W_i 、 W_c 、 W_o 分别为遗忘门、输入门、当前单元状态以及输出门的权重系数矩阵,而门的输入均由当前时刻的输入 x_t 以及上一时刻的 LSTM 的输出 h_{t-1} 共同决定,因此每部分的权重矩阵均由两个矩阵组成,分别为 W_{fx} 、 W_{fh} 、 W_{ix} 、 W_{ih} 、 W_{cx} 、 W_{ch} 、 W_{ox} 、 W_{oh} . 因此,公式(1)、(2)、(3)、(5)可以分别表示为公式(7)、(8)、(9)和(10):

$$f_t = \sigma(W_{fx}x_t + W_{fh}h_{t-1} + b_f) \quad (7)$$

$$i_t = \sigma(W_{ix}x_t + W_{ih}h_{t-1} + b_i) \quad (8)$$

$$c'_t = \tanh(W_{cx}x_t + W_{ch}h_{t-1} + b_c) \quad (9)$$

$$o_t = \sigma(W_{ox}x_t + W_{oh}h_{t-1} + b_o) \quad (10)$$

1.1.2 LSTM 循环神经网络模型

LSTM 循环神经网络分为单层 LSTM 循环神经网络和多层 LSTM 循环神经网络,多层 LSTM 循环神经网络的隐藏层由多层 LSTM 单元进行堆叠而构成.相比于单层 LSTM 循环神经网络,多层神经网络经过充分的学习,能够更好地提取数据间的关联信息,具有更好的信息表达能力,因此无论在预测问题还是分类问题中都有着更好的表现结果. LSTM 循环神经网络是在时间方向上进行展开循环的,如图 2 所示是常见的 LSTM 循环神经网络展开形式之一.在图 2 中,序列 $(x_0, x_1, x_2, \dots, x_t)$ 表示不同时刻 LSTM 神经网络的输入, $(h_0, h_1, h_2, \dots, h_t)$ 表示不同时刻网络的输出.

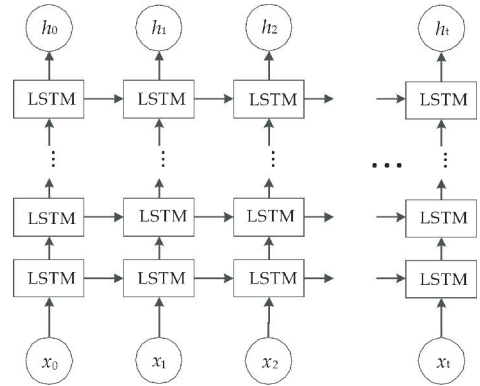


图 2 多层 LSTM 神经网络结构图

1.2 模型特征变量的选择

开关柜内设备的温度变化影响因素较多,选择合适的因素量作为预测网络的输入是进行开关柜设备温度预测的关键.本文选用皮尔逊相关系数进行不同变量之间的关联度的衡量,它是英国统计学家皮尔逊于 20 世纪提出的一种计算直线相关的方法,也被称为积差相关或积矩相关.假设有两个变量 p 、 q ,那么两变量间的皮尔逊相关系数可通过公式(11)计算^[15]:

$$r_{pq} = \frac{\sum_{i=1}^n (p_i - \bar{p})(q_i - \bar{q})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (p_i - \bar{p})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q})^2}} \quad (11)$$

式(11)中： n 代表样本数量； p_i 、 q_i 分别代表变量 p 、 q 在 i 点时的观测值； \bar{p} 、 \bar{q} 分别代表变量 p 、 q 样本中元素的平均值； r_{pq} 表示变量 p 、 q 的皮尔逊相关系数。

若 $|r_{pq}|$ 越大,则变量 p 与变量 q 间的相关性越高.表 1 为皮尔逊相关系数的评价标准^[16].

表 1 皮尔逊相关系数的评价标准

$ r_{pq} $ 的取值范围	相关联的程度
$ r_{pq} \in [0, 0.2)$	极弱相关或无相关
$ r_{pq} \in [0.2, 0.4)$	弱相关
$ r_{pq} \in [0.4, 0.6)$	中等程度相关
$ r_{pq} \in [0.6, 0.8)$	强相关
$ r_{pq} \in [0.8, 1.0]$	极强相关

2 基于 LSTM 循环神经网络的开关柜设备温度预测

图 3 为基于 LSTM 的开关柜设备温度预测流程图.

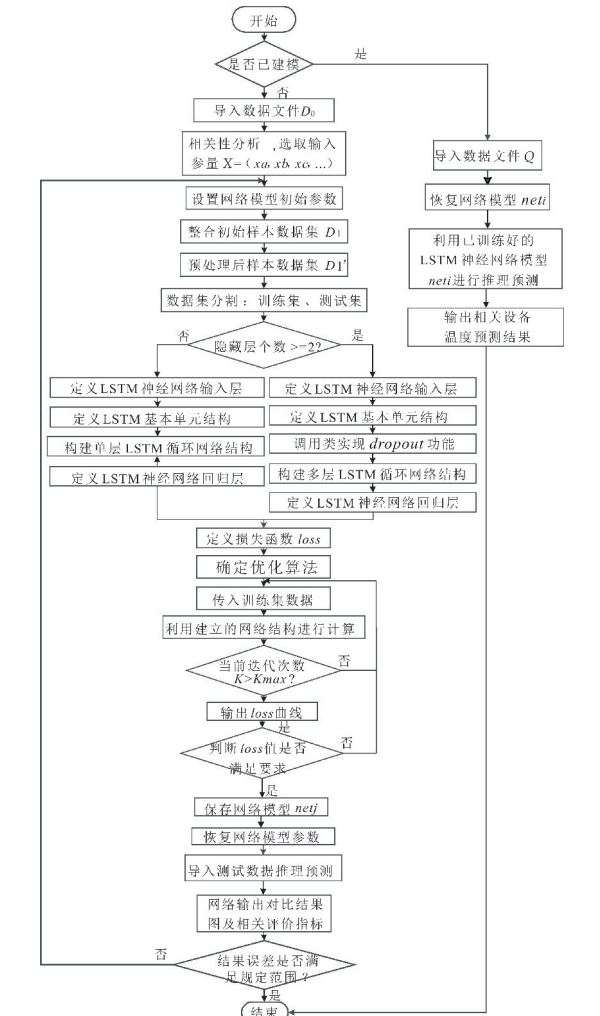


图 3 基于 LSTM 神经网络的开关柜设备温度预测流程图

图 3 所示的主要步骤如下:

步骤 1 判断是否已建模.若模型已建立,则执行步骤 2 至步骤 5;若未建立,则执行步骤 6 至步骤 17.

步骤 2 导入数据集 Q. Q 为用于温度预测的开关柜内设备相关数据集.

步骤 3 模型导入.恢复导入系统已存在的 LSTM 神经网络温度预测模型 neti.

步骤 4 推理计算.利用已经训练好的 LSTM 循环神经网络开关柜设备温度预测模型 neti 进行推理计算.

步骤 5 输出结果并结束预测.输出 LSTM 循环神经网络推理计算后的温度预测结果,可为效果对比图或 MAE、MSE、MAPE、R2 等相关指标,至此预测结束.

步骤 6 导入开关柜内设备相关样本数据集 D0.

步骤 7 获取特征样本数据集.对 D0 进行相关性分析,选择具有高关联度的参量 $X=(xa,xb,xc,\cdots)$ 作为输入,之后将高关联度的参量数据集整合为初始特征样本集 D1,进而对 D1 进行数据预处理,如归一化、标准化等,得到特征样本数据集 D1'.

步骤 8 设置网络初始参数.设置学习率 lr、最大迭代次数 Kmax、神经网络的输入层神经元个数 L、隐藏层层数 N、隐藏层节点数 M、输出层节点数 J、每批次训练样本数 batch_size、时间步 time_step 等参数.

步骤 9 样本分割.基于 batch_size、time_step 将步骤 7 中得到的特征样本集进行分割,分为训练数据集、测试数据集.

步骤 10 判断隐藏层个数.若隐藏层个数为 1,则进行步骤 11 的第①步,否则执行步骤 11 的第②步.

步骤 11 搭建 LSTM 循环神经网络开关柜设备温度预测模型.

① 单层 LSTM 循环神经网络温度预测模型搭建:首先定义 LSTM 神经网络输入层,之后定义 LSTM 基本单元结构,其次构建单层 LSTM 循环神经网络结构,最后添加回归层作为预测输出;

② 多层 LSTM 循环神经网络温度预测模型搭建:首先定义 LSTM 神经网络输入层,再对 LSTM 基本单元结构进行搭建,根据随机失活概率 P_d 实现 dropout 功能,其次构建多层 LSTM 循环网络结构,最后使用回归层作为预测结果的输出层.

步骤 12 确定网络的损失函数 loss.

步骤 13 网络训练. 将步骤 9 中分割出的训练数据集传入网络, 利用步骤 11 搭建的网络进行计算, 如果当前迭代次数 $K > K_{\max}$, 那么输出 loss 曲线并执行步骤 14, 若 $K \leq K_{\max}$, 则执行步骤 13, 继续对网络进行训练.

步骤 14 判断 loss 值是否满足要求. 分析输出的 loss 曲线, 判断网络训练效果, 若达到效果, 则执行步骤 15; 反之则转至步骤 13, 对网络继续训练.

步骤 15 保存模型 netj. 将已经训练好的 LSTM 神经网络温度预测模型进行保存, 记为 netj.

步骤 16 网络测试. 首先对模型 netj 进行恢复, 之后将步骤 9 中预先划分的测试数据集导入 netj, 进行推理预测, 并输出相关设备温度的真实值与预测值对比图、预测耗时、MAE、MSE、MAPE、R2 等相关指标信息.

步骤 17 对比输出结果.

- ①如果步骤 16 中的结果误差满足期望的误差精度 3%, 则预测结束;
- ②如果步骤 16 中的结果误差未能达到期望的误差精度 3%, 则转至步骤 8, 调整参数, 主要是调整学习率 lr、最大迭代次数 Kmax 和每批次训练样本数 batch_size, 重新进行温度预测.

3 实验分析

3.1 实验条件

本文以陕西省某电厂 6 kV 开关柜母线设备为例, 验证本文方法的有效性. 该 6 kV 开关柜采用的母线为 3×2 (TMY100 \times 10), 即三相母线. 每相由两根 100 mm \times 1 mm 的铜排组成. 累年年平均气温为 13.7 $^{\circ}\text{C}$, 累年极端最高气温和最低气温分别为 38.8 $^{\circ}\text{C}$ 和 -6 $^{\circ}\text{C}$. 利用本文所提方法进行基于 LSTM 循环神经网络的开关柜母线温度预测, 此次实验在实验室环境下进行, 仿真实验平台为 windows10 系统, 计算机配置为 Intel CPU 2.60 GHz, 程序设计语言为 Python 3.6.1, 集成开

发环境为 Pycharm Community Edition, BP 神经网络、LSTM 循环神经网络与 RNN 循环神经网络均基于 Tensorflow1.2.0 实现.

3.2 基于 LSTM 循环神经网络开关柜设备温度建模

3.2.1 特征变量的选择

电厂环境复杂, 影响电力开关柜温度的因素众多, 本文实验数据均来源于陕西省某电厂, 预选取母线 A 的电流 I_A (A)、母线 A 的温度 T_A ($^{\circ}\text{C}$)、环境温度 T_e ($^{\circ}\text{C}$)、日最高温度 T_h ($^{\circ}\text{C}$)、日最低温度 T_l ($^{\circ}\text{C}$) 作为预测结果影响性因素, 基于整体数据集并利用本文所提方法分别对各因素与下一时刻的温度预测值 T_p ($^{\circ}\text{C}$) 进行皮尔逊相关系数的求解, 分析各变量间的相关性, 确定最终输入参量, 表 2 为其相关性分析结果.

综上所述, 将表 2 所得结果与表 1 对照, 可以看出 I_A 与 T_p 、 T_A 与 T_p 、 T_e 与 T_p 的相关系数均大于 0.8, 属于极强相关, 因此, 选取母线 A 的电流 I_A 、母线 A 的温度 T_A 和环境温度 T_e 作为本文预测模型的输入特征变量, 可以很好的刻画出 T_p .

3.2.2 网络模型相关参数的确定

按照数据特征, 基于 TensorFlow 构建相应的 LSTM 网络, 主要参数与结构设置如下:

- (1) 本文网络训练过程中最大迭代次数 $K_{\max} = 2\ 000$.
- (2) 选取与预测目标关联性高的三类特征变量作为网络的输入变量, 分别为: 母线 A 的电流、母线 A 的温度、环境温度, 因此 LSTM 神经网络的输入层节点数 L 设置为 3.
- (3) 网络隐藏层的层数无法直接确定, 只能根据实验的方法进行调整, 本文分别搭建单层 LSTM 网络、双层 LSTM 网络、三层 LSTM 网络和四层 LSTM 网络 (即 $N = 1, 2, 3, 4$), 对比不同网络模型的效果并选取最优层数.
- (4) 网络隐藏层的节点数一般根据经验进行设置. 本文通过实验的方法, 选取不同的隐藏层节点数进行对比, 最终选取的最优节点数为 20.

表 2 特征变量与目标变量相关性分析结果

变量	I_A	T_A	T_e	T_h	T_l	T_p
I_A	1	0.888 766 49	0.884 409 99	0.349 024 55	0.325 449 05	0.870 766 17
T_A	0.888 766 49	1	0.931 120 65	0.484 750 93	0.437 904 04	0.883 888 56
T_e	0.884 409 99	0.931 120 65	1	0.264 809 93	0.266 367 12	0.951 369 7
T_h	0.349 024 55	0.484 750 93	0.264 809 93	1	0.645 914 25	0.258 367 68
T_l	0.325 449 05	0.437 904 04	0.266 367 12	0.645 914 25	1	0.261 075 2
T_p	0.870 766 10	0.883 888 56	0.951 369 7	0.258 367 68	0.261 075 2	1

(5)网络的输出目标为下一时刻的温度值,因此,输出层神经元个数 $J=1$ 。

(6)通过实验的方法,选取 `batch_size` 为 50, `time_step` 为 15,表示每次预测依赖于 15 个时刻的序列数据。

3.2.3 数据预处理

本文实验数据来源于陕西省某电厂,经上述分析,选取与预测结果关联度较大的变量 I_A 、 T_A 、 T_e 作为 LSTM 神经网络模型的主要输入参量,选取

2018 年 6 月 1 日至 2018 年 8 月 31 日夏季三个月的数据日志,一个小时采集一次,共 2208 组数据,表 3 为部分样本数据集。其中选取前 2 160 组作为训练数据集,后 48 组作为测试数据集。数据预处理是神经网络建模的前提,一般常用归一化处理。但归一化方法的鲁棒性较差,仅适合传统的精确小数据场景,而标准化处理则适合于比较嘈杂的数据集。因此为了使网络模型不出现过拟合问题,本文对数据进行标准化处理使其处于同一量纲下。

表 3 部分样本数据集

序号	时刻(时:分)	母线电流 I_A/A	母线 A 温度 $T_A/^\circ\text{C}$	环境温度 $T_e/^\circ\text{C}$	下一时刻母线 A 温度/ $^\circ\text{C}$
1	0:00	863.56	42.56	21	42.38
2	1:00	854.64	42.38	21	42.16
3	2:00	854.25	42.16	21	42.07
4	3:00	853.66	42.07	21	45.22
...
2 207	22:00	962.16	45.35	28	44.55
2 208	23:00	942.53	44.55	27	42.05

3.2.4 其它设置

本文分别对隐藏层设置为 $N=1,2,3$ 层进行实验并对实验结果进行对比。当 $N>1$ 时,对 `dropout` 的 P_d 进行设置;此外,需设置网络训练时的 `loss` 以及优化方式。

(1)`dropout` 功能的 P_d 设置

循环神经网络中的 `dropout` 一般使用于不同层循环体的结构之间,因此在搭建多层 LSTM 神经网络时需要进行设置,这是一种防止模型过拟合的有效手段,本文实验中设置 $P_d=0.5$ 。

(2)`loss` 函数以及优化方法的设置

神经网络模型的效果以及优化的目标是通过损失函数 `loss` 来定义的。本文的 `loss` 函数设定为均方误差 (MSE, Mean Squared Error),如公式 (12)所示。

$$\text{MSE}(y,y')=\frac{\sum_{i=1}^n(y_i-y'_i)^2}{n}\tag{12}$$

式(12)中: y_i 为一个 batch 中第 i 个数据的原始数据; y'_i 为神经网络模型计算出的预测值。

本文实验采用 AdamOptimizer 优化器进行 `loss` 函数的优化,该优化器采用梯度下降法进行参数的学习,融合了 AdaGrad 和 RMSProp 算法的优势。AdamOptimizer 优化器每次迭代参数的学习步长都有一个确定的范围,不会因为梯度不合适而陷入局部极小值或者永远达不到最优点。相较而言,该优化

方法表现更优,效果更稳定。

3.3 结果与分析

基于以上设置,根据本文介绍的开关柜设备温度预测流程进行 LSTM 网络预测实验。为验证本文方法的有效性,本实验采用相同数据集,分别使用 BP 神经网络温度预测模型、RNN 温度预测模型作为对比实验,均使用 Python 实现。由于 BP 神经网络增加隐藏层的数量,其所需神经元的数量和训练时间会呈非线性趋势增长,因此无法通过增加隐藏层数来使网络获得更强大的学习能力,因此,本实验只选取了具有一层隐含层的 BP 网络来与 LSTM 神经网络进行对比。

各类实验分别训练 2 000 次,结果取其平均值进行对比。图 4、图 5、图 6 及图 7 分别为调整参数设置并经过充分训练的单层 LSTM、双层 LSTM、三层 LSTM 以及四层 LSTM 神经网络模型预测的实验效果对比图。可知从单层 LSTM 神经网络到双层 LSTM 神经网络的预测值与真实值逐渐吻合,误差逐渐减小;当隐藏层数量增加到四层时,结果发生波动且不稳定,吻合度下降。

本文实验选用平均绝对误差 MAE、均方误差 MSE、平均绝对百分比误差 MAPE、决定系数 R^2 (R-Square)以及网络预测耗时等相关指标进行综合对比,衡量 LSTM 循环神经网络温度预测模型的优劣,表 4 所示为不同层数下 LSTM 循环神经

网络的相关指标对比.

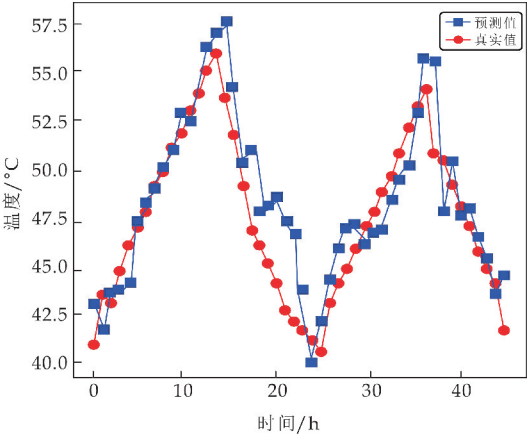


图 4 单层 LSTM 神经网络模型预测结果对比

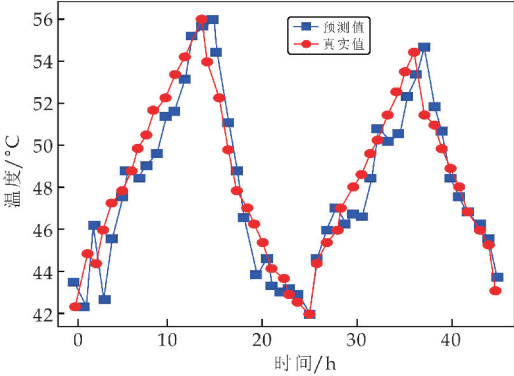


图 5 双层 LSTM 神经网络模型
预测结果对比

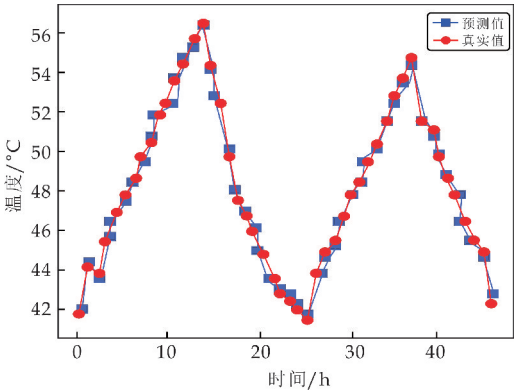


图 6 三层 LSTM 神经网络模型预
测结果对比

为了衡量模型的训练效果,使用训练 loss 值进行说明,图 8 为本文提出的三层 LSTM 网络预测模型的 loss 曲线.

由表 4 可看出,随着层数的不断增加,MAE、MSE、MAPE 在不断减小,误差逐渐减小,精度提高,直到隐藏层个数>3 时,由于样本特性和数据规模,整体效果有下降趋势甚至停止变化,网络性能不再提升;此外,三层 LSTM 网络模型的决定系

数 $R^2=0.9876$,接近于 1,模型有着较好的拟合效果. 综上,选用三层 LSTM 效果最佳.

表 4 不同层数的 LSTM 预测模型相关指标对比

预测模型	MAE /℃	MSE /℃ ²	MAPE /%	R2	模型耗时 /s
一层 LSTM 预测模型	1.623 2	4.182 6	3.448 6	0.758 9	1.240 2
二层 LSTM 预测模型	1.177 5	2.187 5	2.432 7	0.873 9	1.130 4
三层 LSTM 预测模型	0.164 5	0.040 1	0.343 9	0.987 6	1.285 3
四层 LSTM 预测模型	1.262 8	2.793 5	2.676 2	0.838 9	1.498 7

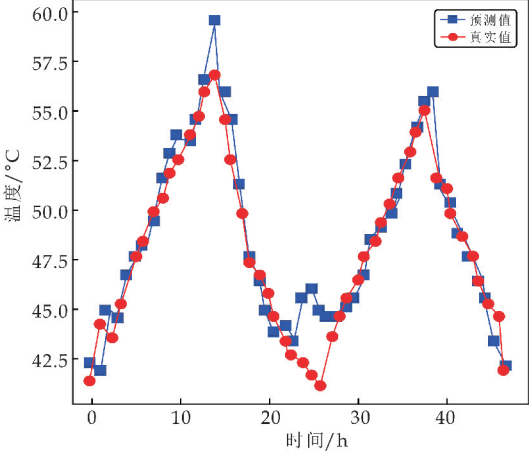


图 7 四层 LSTM 神经网络模型
预测结果对比

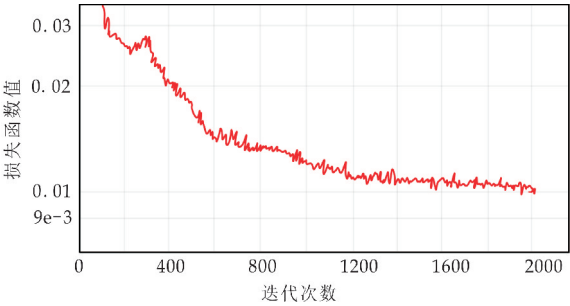


图 8 三层 LSTM 网络预测模型 loss 曲线

由图 8 可以看出,三层 LSTM 循环神经网络预测模型的 loss 曲线逐渐下降,网络训练 loss 值逐渐减小至 0.01 后趋于平稳,证明网络逐渐朝着最优的方向进行调整训练,网络模型训练较好.

本文实验在相同数据集的情况下,选用传统 BP 神经网络、RNN 循环神经网络分别建立预测模型并进行效果对比,图 9、图 10 为采用不同预测模型的效果图. 表 5 为不同预测模型的相关指标结果对比. 可知,BP 温度预测模型与三层 RNN 温度预测模型的精确度较低,而对比三层 LSTM 循环神经网络温度预测模型的 MAE、MSE、MAPE 值可以看出,LSTM 模型误差小且拟合能力好,速度快,相关系数的值大,吻合度好. 因此,相较于传统 BP 神经网络与 RNN 深度循环神经网络预测模型,本文搭建的三层 LSTM 循环神经网络预测模型真实值与预测值相差较小,模型训练效果较好,其预测吻合度较高,效果优于其它方法.

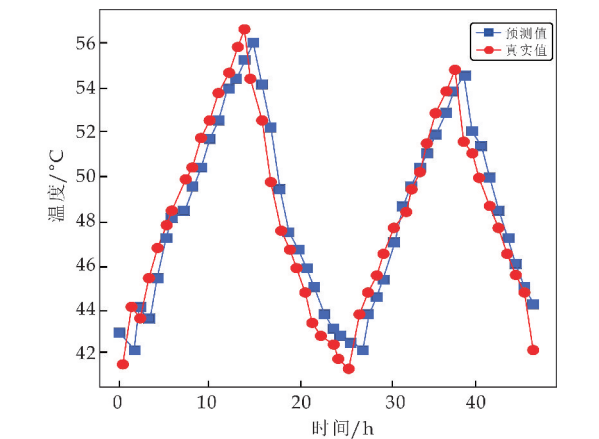


图 9 BP 神经网络模型预测结果对比

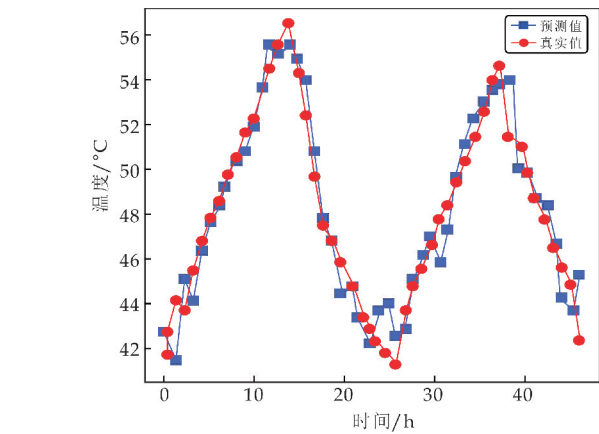


图 10 三层 RNN 模型预测结果对比

表 5 不同预测模型相关指标对比表							
预测模型	MAE /℃	MSE /℃ ²	MAPE /%	R2	模型耗时 /s	准确率 /%	
BP 预测模型	1.114 7	1.607 8	2.335 6	0.907 3	1.050 2	78.52	
三层 RNN 预测模型	1.250 9	2.357 1	2.605 1	0.864 1	3.325 9	70.25	
三层 LSTM 预测模型	0.164 5	0.040 1	0.344 9	0.987 6	1.285 3	98.54	

4 结论

本文提出了一种基于 LSTM 循环神经网络的开关柜设备温度预测方法,提高了开关柜设备温度预测的准确性。以某电厂 6 kV 开关柜母线设备温度预测为例,将本文方法分别与 BP 神经网络预测法、RNN 循环神经网络预测法进行性能对比,结果表明:本文提出的温度预测方法和模型更加稳定,预测的准确度更高。该方法也可应用于开关柜内其它设备的温度预测,为电力系统的安全稳定运行提供了保障。

参考文献

[1] 黎才添. 变电站设备无线温度监测系统的应用[D]. 广州:华南理工大学,2015.

[2] 阮江军,黎 鹏,黄道春,等. 中压开关柜内部短路燃弧热-力效应研究综述[J]. 高电压技术,2018,44(10):3 340-3 351.

[3] 贾丹平,翟盼盼. 基于荧光测温的开关柜触头无线监测系统[J]. 物联网技术,2018,8(5):26-29.

[4] 李 元,薛建议,任双赞,等. 高压开关柜温湿度分布的三维数值模拟研究[J]. 电工技术学报,2019,34(24):5 095-5 103.

[5] 薛禹胜,郁 琛,赵俊华,等. 关于短期及超短期风电功率预测的评述[J]. 电力系统自动化,2015,39(6):141-151.

[6] 杨 茂,张罗宾. 基于数据驱动的超短期风电功率预测综述[J]. 电力系统保护与控制,2019,47(13):171-186.

[7] 王晓丹. 基于深度学习的风力发电机故障预测研究[D]. 重庆:重庆工商大学,2019.

[8] Bai X, An Z, Hou Y, et al. Health assessment and management of wind turbine blade based on the fatigue test data [J]. Microelectronics Reliability, 2017, 75: 205-214.

[9] Ntemi M, Kotropoulos C. A dynamic dyadic particle filter for price prediction[J]. Signal Processing, 2019, 167: 107-334.

[10] Grigoras G, Neagu B C, Ivanov O. Aggregate method based on expert system for electricity consumption forecasting of small and medium enterprises[C]//11th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering. Bucharest:IEEE Press, 2019: 1-6.

[11] Liu L, Li X, Wen T, et al. Investigation on surface electric field distribution features related to insulator flashover in SF 6 gas[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(5):1 588-1 595.

[12] Hou A, Wang F, Ren J. Primary equipment fault diagnosis strategy for box substation based on PSO-BP neural network[C]//15th Chinese Intelligent Systems Conference. Haikou:Springer Press, 2019:641-650.

[13] Wang X, Zhao T, Liu H, et al. Power consumption predicting and anomaly detection based on long short-term memory neural network[C]//4th International Conference on Cloud Computing and Big Data Analysis. Chengdu:IEEE Press, 2019:487-491.

[14] 赵书强,尚煜东,杨燕燕,等. 基于长短期记忆神经网络的地表太阳辐照度预测[J]. 太阳能学报, 2021, 42(3):383-388.

[15] 朱乔木,李弘毅,王子琪,等. 基于长短期记忆网络的风电场发电功率超短期预测[J]. 电网技术, 2017, 41(12): 3 797-3 802.

[16] 肖 勇,赵 云,涂治东,等. 基于改进的皮尔逊相关系数的低压配电网拓扑结构校验方法[J]. 电力系统保护与控制, 2019, 47(11):37-43.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0156-05

融合 FP-Growth 和 RBM 的图书推荐算法研究

杨宇环¹, 张开生²

(1. 陕西科技大学 图书馆信息部, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了解决传统图书推荐算法推荐准确性不高、效率低下的问题,本文提出了融合关联规则 FP-Growth 和受限玻尔兹曼机 RBM 的混合推荐算法用于图书推荐. FP-Growth 算法能够处理复杂的非结构化数据, RBM 协同过滤算法可以有效解决数据稀疏问题, 通过结合两种算法组成混合推荐模型, 能够弥补单一算法的不足之处, 体现混合推荐模型的优势. 实验结果表明, 相比 FP-Growth 和 RBM 协同过滤算法, 本文提出的融合算法将准确率分别提升了 15.63% 和 7.58%, 从而能够更加精准地进行图书推荐.

关键词:图书推荐; FP-Growth 算法; RBM 算法; 协同过滤

中图分类号:TP311.1 **文献标志码:**A

Research on book recommendation algorithm integrating FP-Growth and RBM

YANG Yu-huan¹, ZHANG Kai-sheng²

(1. Information Department of the Library, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to solve the problem of low accuracy and low efficiency of traditional book recommendation algorithms,a hybrid recommendation algorithm combining association rule FP-Growth and restricted Boltzmann machine RBM is proposed for book recommendation. The FP-Growth algorithm can handle complex unstructured data,and the RBM collaborative filtering algorithm can effectively solve the problem of data sparseness. By combining two algorithms to form a hybrid recommendation model,it can make up for the shortcomings of a single algorithm and reflect the advantages of the hybrid recommendation model. The experimental results show that compared with the FP-Growth and RBM collaborative filtering algorithms,the proposed fusion algorithm increases the accuracy by 15.63% and 7.58% respectively,so that book recommendations can be performed more accurately.

Key words:book recommendation; FP-Growth algorithm; RBM algorithm; collaborative filtering

* 收稿日期:2021-03-10

基金项目:陕西省榆林市科技计划项目(CXY-2020-090)

作者简介:杨宇环(1974—),女,陕西西安人,馆员,硕士,研究方向:科技信息情报、图书情报、文献分析

0 引言

互联网、大数据技术、移动技术等高科技的迅猛发展推动着社会的进步,但数据的爆炸式增长也带来了“信息过载”问题^[1]. 面对大规模的信息,用户无法在短期内准确提取到有价值的数据,因此推荐系统应运而生. 推荐系统旨在从海量数据中快速捕获有效数据反馈给用户,最典型的应用场景是电商平台,而随着图书馆智能化水平的提高,图书的个性化推荐逐渐成为研究热点.

目前,基于内容的推荐以及协同过滤推荐作为推荐系统领域最为流行的方法,也逐渐被应用在图书推荐系统中^[2]. 梁思怡等^[3]综合考虑读者评分、时间上下文以及兴趣变迁等因素,提出优化时间上下文的协同过滤算法 ICBO UserCF (Interest Capture-Based Optimization UserCF),提高了图书推荐准确度;陈海军^[4]提出将改进的 Apriori 算法用于个性化推荐图书管理系统,向读者推送与历史借阅图书相关联的书籍,能够满足快速推荐的需求;李默等^[5]利用标签系统对图书内容进行语义分析,使用关联规则过滤相似读者,结合了基于内容和协同过滤推荐的优势;胡代平等^[6]关注到读者阅读兴趣具有时间变化性,提出结合二分网络结构和传统图书推荐算法的混合推荐方法;宋楚平^[7]提出一种协同过滤改进方法,以图书分类为项目生成用户评价矩阵,解决高校图书推荐过程中面临的“数据稀疏”和“冷启动”问题;李欣弘^[8]基于 Apriori 算法提出了一种改进的关联规则方法和基于上下文的文本情感分析算法,提高图书推荐的准确性.

目前,大部分基于内容和协同过滤的图书推荐系统仅考虑了读者的属性特征,而忽视了不同读者阅读的个性化特征. 本文通过结合 FP-Growth 和 RBM 的协同过滤算法,有效利用两者的优势,从而提升图书的个性化推荐性能.

1 相关工作

1.1 FP-Growth 关联规则算法分析

关联规则是一种被广泛应用在不同领域的模式识别方法,其能够反映事物之间的相互关联性和依赖性,本质上是发现大量数据中项与项之间存在的紧密的相关关系. Apriori 和 FP-Growth 是常见的关联规则算法,Apriori 通过多次扫描原始数据构造候选集,进而从候选集挖掘出频繁项集. 其缺点是多次读取原始数据会造成磁盘 I/O 次数增多,进而导致算法效率低下^[9],同时存在不能挖掘定量规则的缺陷^[10]. FP-Growth 将频繁模式树 FP-Tree 引入频繁项挖掘,树状图中每个节点都对

应频繁项集中的一个项^[11]. FP-Growth 算法通过 FP-Tree 数据结构压缩原始数据,从而对原始数据只需进行两遍扫描,相比 Apriori 效率更高.

FP-Growth 算法的流程为:

(1) 建立一个二维表,从第一个事务标签 (Transaction ID, TID) 开始,对其所对应的项进行计数,并将这些计数信息存储在哈希表中;然后在统计后续 TID 的项时,若能够在哈希表中找到该 TID 的项,则直接将哈希表中相应的计数加 1,若在当前哈希表中没有查到该项,则将该项直接添加到哈希表的最后,同时记录该项的计数个数^[12];最后删除哈希表中低于最小支持度阈值的项,再将哈希表的行根据计数由大到小的顺序进行排序. 以 7 颗 FP-Tree 为例,说明 FP-Growth 挖掘过程,如表 1 所示.

表 1 示例		
树编号	原始集合	FP-Growth 整理后的集合
T_1	I_1, I_5, I_7	I_1, I_7, I_5
T_2	I_2, I_1, I_7, I_9	I_1, I_2, I_7, I_9
T_3	I_2, I_1, I_5, I_7	I_1, I_2, I_7, I_5
T_4	I_2, I_1, I_4, I_8	I_1, I_2, I_4
T_5	I_1, I_3, I_4, I_{10}	I_1, I_4, I_3
T_6	I_2, I_3, I_6, I_4	I_2, I_4, I_3
T_7	I_2, I_5, I_7, I_9	I_2, I_7, I_5, I_9

(2) 遍历 FP-Tree 数据结构,并统计原始集合中各个项出现的次数,得到的项头表如表 2 所示. 设定 FP-Growth 算法的最小支持度为 2,删除原始集合中计数结果小于最小支持度的项,即 I_8, I_{10}, I_6 项. 同时按照支持度从大到小对每颗树中的原始集合重新排序,得到的数据集合如表 1 的第 3 列所示.

表 2 项头	
项	支持度
I_1	5
I_2	5
I_7	4
I_4	3
I_5	3
I_3	2
I_9	2
I_8	1
I_{10}	1
I_6	1

(3) 扫描原始集合统计频繁项集,如扫描到 T_3 时,将 $\langle I_2, I_1 \rangle, \langle I_2, I_5 \rangle, \langle I_2, I_7 \rangle, \langle I_1, I_5 \rangle, \langle I_1, I_7 \rangle, \langle I_5, I_7 \rangle$ 的各项计数加 1. 通过统计每个项的支持度及其对应的频繁集,得到 FP-Growth 算法的挖掘结果.

1.2 受限波尔兹曼机

波尔兹曼机 (Boltzmann Machine, BM) 是一种根植于统计力学的随机神经网络,能够学习输入数据中复杂的规则,但是训练时间较长^[13]. 1986 年,

Smolensky 等提出了受限玻尔兹曼机,它是一种可通过输入数据集学习其概率分布的随机生成神经网络。

近年来,随着深度学习在医疗诊断、图像识别等领域大放异彩,国内外学者逐渐将深度学习引入到推荐系统中,其中受限玻尔兹曼机(Restricted Boltzmann Machines, RBM)成为研究热点。2007年, RBM 模型首次被应用在推荐系统中,用于解决协同过滤存在的数据稀疏性问题。在应用过程中,一方面由于传统 RBM 模型的可见单元只能取 0 和 1 数值,存在与推荐数据集中的评分数据不匹配的问题;另一方面用户评分矩阵存在较多的空缺数据,如何用神经元表示缺失的评分数据也是待解决的问题。针对以上问题, Salakhutdinov 提出 RBM 协同过滤算法^[14],将可见层的神经元数量扩展到 K 个,同时将缺失的评分数据用特殊神经元表示,从而解决了数据输入和数据稀疏问题。

受限玻尔兹曼机是一种具有两层结构、对称连接且无自反馈的随机神经网络模型^[15]。受限玻尔兹曼机由可见层和隐藏层组成,两层之间使用对称权重的全连接,且处于同一层中的神经元之间互不相连。RBM 结构如图 1 所示。

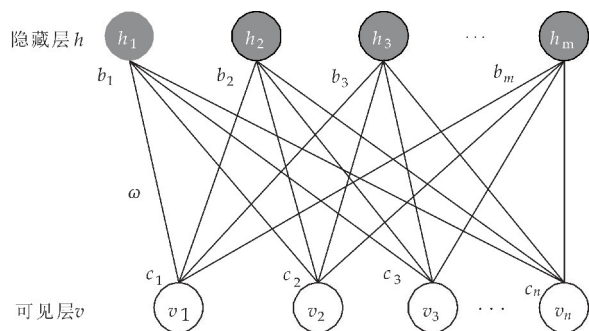


图 1 受限玻尔兹曼机网络结构图

图 1 中隐藏层 h 表示为 $h = (h_1, h_2, h_3, \dots, h_m)^T$, 可见层 v 表示为 $v = (v_1, v_2, v_3, \dots, v_n)^T$, 其中 m 和 n 分别为隐藏层和可见层神经元的个数。常见的 RBM 模型的可见层和隐藏层具有两种状态,即 1 表示激活状态,0 表示未激活状态。采用下标 j 和 i 分别标识隐藏层和可见层,其中 $j=1, 2, \dots, m, i=1, 2, \dots, n$, 则 h_j 和 v_i 分别表示隐藏层和可见层相应神经元的状态。连接两层的权值矩阵为 $W = (w_{ij})_{n \times m}$, $b = (b_1, b_2, \dots, b_m)^T$ 为可见层的偏置, $c = (c_1, c_2, c_3, \dots, c_m)^T$ 为隐藏层的偏置。

RBM 是一种基于能量的模型,模型的训练的目的是使能量函数最小^[16]。RBM 能量函数定位为:

$$E(v, h; \theta) = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J w_{ij} v_i h_j - \sum_{i=1}^I b_i v_i - \sum_{j=1}^J c_j h_j \quad (1)$$

式(1)中: $\theta = \{w_{ij}, b_i, c_j\}$ 是 RBM 的未知参数集合。对能量函数进行正则化和指数化处理,则可见层和隐藏层的联合概率密度函数为:

$$P(v, h; \theta) = \frac{\exp(-E(v, h; \theta))}{Z(\theta)} \quad (2)$$

式(2)中: $Z(\theta) = \sum_{v, h} \exp(-E(v, h; \theta))$ 为分配函数(也称归一化因子)。

RBM 模型具有层内无连接、层间全连接的结构,因此两层相互独立。当可见层的单元状态确定时,隐藏层单元被激活的概率为:

$$P(h_j = 1 | v; \theta) = \sigma(c_j + \sum_{i=1}^I w_{ij} v_i) \quad (3)$$

当隐藏层单元状态确定时,可见层单元被激活的概率为:

$$P(v_i = 1 | h; \theta) = \sigma(b_i + \sum_{j=1}^J w_{ij} h_j) \quad (4)$$

式(4)中: $\sigma(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)}$, σ 是 Sigmoid

函数。通过 v 和 h 的联合概率分布函数求得参数 θ 。当样本数过大时,一般采用 Gibbs 采样估计 RBM 的分布,但其复杂度较高,因此本文采用对比散度(Contrastive Divergence, CD)算法更新参数,其只需要一步 Gibbs 采样就可取得较好的效果,大大提高训练效率^[17]。CD 算法训练步骤是将数据输入 RBM 模型的可见层,之后计算隐藏单元的概率分布。同理,在确定隐藏层单元后,计算可见层单元的概率分布,同时更新模型参数 θ ,通过不断迭代更新直至重构的可见层和原始的可见层一致。CD 算法各参数更新规则如下:

$$\Delta w = \epsilon(E_{\text{data}}(v_i h_j) - E_{\text{model}}(v_i h_j)) \quad (5)$$

$$\Delta c = \epsilon(E_{\text{data}}(h_j) - E_{\text{model}}(h_j)) \quad (6)$$

$$\Delta b = \epsilon(E_{\text{data}}(v_i) - E_{\text{model}}(v_i)) \quad (7)$$

式(5)~(7)中: ϵ 表示学习率, $E_{\text{data}}(\cdot)$ 和 $E_{\text{model}}(\cdot)$ 分别表示训练数据集和重构模型所定义的分布之上的数学期望。

2 基于 FP-Growth 和 RBM 的图书推荐模型

基于 FP-Growth 和 RBM 的图书推荐模型框架分为三层,包括输入层、算法模型层、输出层。将读者的历史借阅记录作为输入层;算法模型层由关联规则 FP-Growth 和 RBM 协同过滤模型进行耦合组成图书个性化推荐模型。输出层用于输出图书

推荐的结果. 图书推荐模型如图 2 所示.

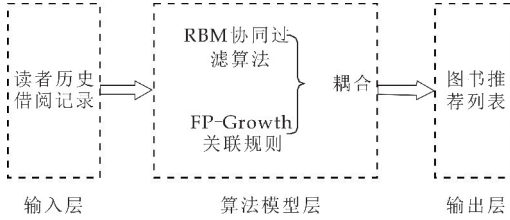


图 2 图书推荐模型框架

FP-Growth 关联规则不需要用户的评分作为输入,通过读者的借阅书籍之间的相关性,生成强关联规则,将相关性高的规则推荐给读者,具有高效性^[18]. 协同过滤模型一般需要用户的评分数据作为输入,而一般仅有少部分读者会对图书进行评分,获得的反馈数据较少,导致数据稀疏,因而难以实现图书的精准推荐. RBM 模型可见层的输入为读者对图书的兴趣评分矩阵. 读者的借阅记录包括图书属性、借阅时间、还书时间等信息,以借阅时间为主确定读者对图书的兴趣度,从而解决缺少评分数据而导致的数据稀疏问题^[19]. 读者对图书的兴趣度 I 表示如下:

$$I = \frac{t-s}{l-s} \quad (8)$$

式(8)中: s 和 l 分别为读者所有借阅记录中最短和最长的借阅时长, t 为某本图书被借阅时长. 当 $t \leq s$ 时, t 的取值为 s ; 当 $t \geq l$ 时, t 的取值为 l . 由于图书的评分值取值范围为 $1 \sim 5$, 因此按照式(9)对兴趣度 I 进行转换.

$$W = \begin{cases} 1, & I \in [0, 0.2) \\ 2, & I \in [0.2, 0.4) \\ 3, & I \in [0.4, 0.6) \\ 4, & I \in [0.6, 0.8) \\ 5, & I \in [0.8, 1.0) \end{cases} \quad (9)$$

首先,计算出读者对图书的兴趣度 I ,进而将其值转换成 $1 \sim 5$ 的兴趣度 W ,从而得到读者和借阅图书的二维兴趣度矩阵. 最终以兴趣度矩阵作为 RBM 模型的输入,得到 RBM 模型输出的评分结果.

融合 FP-Growth 和 RBM 的图书推荐模型将 FP-Growth 关联规则和 RBM 协同过滤模型产生的结果以耦合公式进行耦合,得到最终的图书评分,从而实现图书推荐. 耦合公式如式(10)所示.

$$R = \alpha \times \text{FP} + (1 - \alpha) \times \text{RBM} \quad (10)$$

式(10)中: R 表示最终的图书评分,RBM 表示 RBM 协同过滤模型的输出结果,FP 表示 FP-Growth 的置信度. α 为权重,可根据推荐结果调整 α .

3 实验结果与分析

实验平台为 Windows 7 操作系统,CPU 为 In-

tel(R) Core(TM) i5-5200U, 4GB 内存,利用 MATLAB 10.0 软件进行仿真实验. 实验选取某高校图书馆 2014~2016 年的图书借阅数据进行实验. 图书借阅数据包含 165 万条借阅记录,涉及图书接近 16 万本,读者接近 3 万人.

本文通过 FP-Growth 产生强关联规则,然后训练 RBM 协同过滤模型得到评分结果,最后利用耦合公式得到最终的图书评分. 将图书推荐评分按照从大到小进行排序,取排序列表的前 10 个作为图书推荐结果. 针对图书预测评分,采用平均绝对误差 MAE 进行评估. Top N 的推荐结果一般采用准确率 precision、召回率 recall 和 F 值进行评价,其分别定义为:

$$\text{MAE} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|}{n} \quad (11)$$

$$\text{precision} = \frac{\sum_u |H_u \cap K_u|}{\sum_u |K_u|} \quad (12)$$

$$\text{recall} = \frac{\sum_u |H_u \cap K_u|}{\sum_u H_u} \quad (13)$$

$$F = \frac{2 \times \text{recall} \times \text{precision}}{\text{recall} + \text{precision}} \quad (14)$$

式(12)~(13)中: H_u 表示用户 u 的真实借阅集合, K_u 表示推荐书籍.

由于本文算法是将两种算法以一定的比例权重进行结合,因此实验将对不同的权重 α 对最终模型的影响,从而确定最优的 α 以融合 FP-Growth 和 RBM 模型. 将权重 α 分别设置为 0.01、0.05、0.1、0.15、0.20,验证其对本文模型准确率、召回率、F 值的影响如图 3 所示.

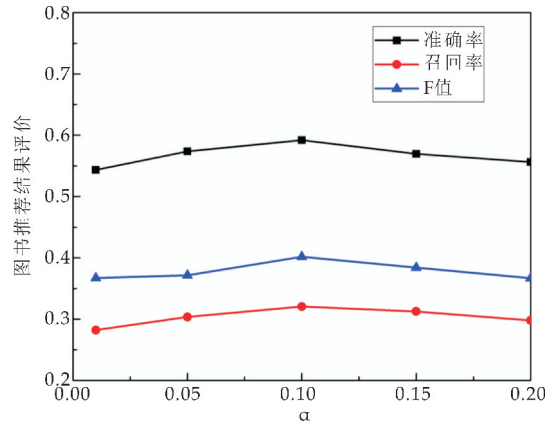


图 3 权重 α 对图书推荐结果的影响

由图 3 可知,随着权重 α 从小到大,准确率、召回率和 F 值均呈现由增递减的过程. 在 $\alpha=0.1$ 时,各个评价指标达到峰值,模型最优. 针对本文模型预测的图书评分,权重 α 对 MAE 平均绝对误差的影响如图 4 所示.

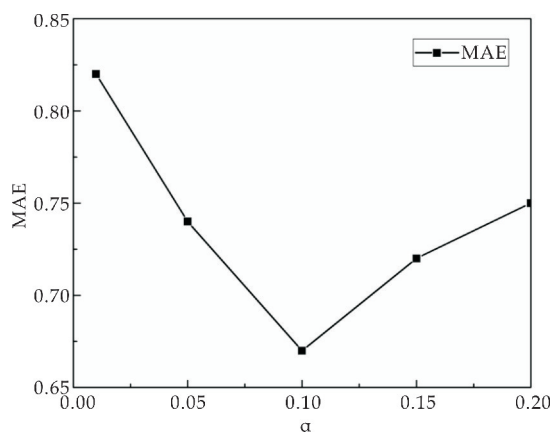


图 4 权重 α 对 MAE 的影响

由图 4 可知,权重 α 同样在 0.1 处取得最好的效果,对应的平均绝对误差 MAE 值为 0.67。由此综合图 3 和图 4 的实验结果, $\alpha=0.1$ 时模型取得最优结果。因此,在确定权重 α 取 0.1 的情况下,将本文算法同 FP-Growth 关联规则和 RBM 受限玻尔兹曼机模型进行 TOP N 图书推荐结果对比,对比结果如表 3 所示。

表 3 3 种推荐算法的评价结果

算法	准确率/%	召回率/%	F 值/%
FP-Growth	43.58	27.94	32.10
RBM	51.63	29.52	36.72
本文算法	59.21	32.06	40.18

由表 3 可知,本文算法在各项指标上均取得最高值,表示图书推荐结果与实际真实读者借阅的图书列表最为接近,其次是 RBM 模型,最后是 FP-Growth 关联规则。相比于单一的 FP-Growth 和 RBM 模型,本文的融合模型在准确率、召回率、F 值上均有明显的提高。本文算法相比 RBM 协同过滤模型准确率提高了 7.58%,召回率提高了 2.54%,F 值提高 3.46%,说明本文算法能够更加准确的将图书推荐给读者。

4 结论

为了促进图书馆的智能化发展,本文致力于为读者提供高质量的图书推荐服务,将 FP-Growth 关联规则和 RBM 协同过滤进行组合,相比单一模型,更能挖掘借阅信息的深层特征。实验结果表明本文模型的图书推荐结果最好,相比 FP-Growth 和 RBM,其准确率分别提高 15.63%和 7.58%,召回率分别提高 4.12%和 2.54%,F 值分别提高 8.08%和 3.46%。因此,本文提出的模型能够更加精准的将图书推荐给读者,有效地提高了图书个性化推荐的准确度,能够为图书馆的智能服务提供技术支持。

参考文献

[1] 纪文璐,王海龙,苏贵斌,等. 基于关联规则算法的推荐方法研究综述[J]. 计算机工程与应用,2020,56(22):33-41.

[2] 汪赫瑜,夏航,任建华. 混合深层协同过滤的 SVD++ 推荐方法[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2020,39(6):524-532.

[3] 梁思怡,彭星亮,秦斌,等. 时间上下文优化的协同过滤图书推荐[J]. 图书馆论坛,2021,41(3):113-121.

[4] 陈海军. 基于 Apriori 数据挖掘算法的信息推荐图书管理系统设计[J]. 现代电子技术,2019,42(23):115-119,124.

[5] 李默,梁永全. 基于标签和关联规则挖掘的图书组合推荐系统模型研究[J]. 计算机应用研究,2014,31(8):2390-2393.

[6] 胡代平,唐铭,徐博艺. 基于读者偏好变化的高校图书个性化推荐方法[J]. 系统管理学报,2020,29(4):824-829.

[7] 宋楚平. 一种改进的协同过滤方法在高校图书馆图书推荐中的应用[J]. 图书情报工作,2016,60(24):86-91.

[8] 李欣弘. 基于关联规则和情感分析的图书推荐算法研究[D]. 长春:吉林大学,2016.

[9] 文芳,黄慧玲,李腾达,等. 基于 FP-Growth 关联规则的图书馆数据快速挖掘算法研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学版),2020,34(6):189-194.

[10] 王伟. 关联规则中的 Apriori 算法的研究与改进[D]. 青岛:中国海洋大学,2012.

[11] 何望,林果园. 基于 FP-Growth 改进算法的云服务器故障数据分析[J]. 计算机工程与科学,2020,42(5):770-775.

[12] 朱岸青,李帅,唐晓东. Spark 平台中的并行化 FP-growth 关联规则挖掘方法[J]. 计算机科学,2020,47(12):139-143.

[13] Hinton G E,Sejnowski T J. Optimal perceptual inference[C]//Proceedings CVPR' 83-IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Los Alamitos, Calif, USA: IEEE Computer Soc., 1983:448-453.

[14] Salakhutdinov R,Mnih A,Hinton G. Restricted boltzmann machines for collaborative filtering[C]//24th International Conference on Machine Learning. Oregon, USA:ACMpress,2007:791-798.

[15] 张春霞,姬楠楠,王冠伟. 受限玻尔兹曼机[J]. 工程数学学报,2015,32(2):159-173.

[16] 张鑫,徐遵义,何慧茹,等. 基于 RBM 和 SVM 的风电机组叶片开裂故障预测[J]. 电力系统保护与控制,2020,48(15):134-140.

[17] 张为易. 基于受限玻尔兹曼机的协同过滤推荐算法研究[D]. 重庆:重庆邮电大学,2020.

[18] 张戈一,朱月琴,吕鹏飞,等. 耦合协同过滤推荐与关联分析的图书推荐方法研究[J]. 中国矿业,2017,26(S1):425-430.

[19] 郭新华,高禹,林玉梅. 基于 RT-RBM 协同过滤的图书馆个性化推荐系统的研究[J]. 太原师范学院学报(自然科学版),2020,19(4):59-64.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0161-05

基于伪随机序列的压缩感知测量矩阵构造

杨俊坡, 刘文远

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对压缩感知理论中确定性测量矩阵的构造问题,基于二进制伪随机序列,提出具有采样和重构性能的确定性测量矩阵.利用有限域、编码理论和伪随机序列等理论,引入奇数和偶数情况的低相关性二进制伪随机序列,在此基础上,提出了适用于压缩感知算法的确定性测量矩阵.理论分析和软件仿真实验表明,在同样的信号输入条件下,与高斯随机矩阵和伯努利随机矩阵相比,基于伪随机序列的测量矩阵具有更加优秀的信号重构性能和更低的实现难度.
关键词:有限域; 压缩感知; 迹函数; 伪随机序列; 测量矩阵
中图分类号:TN911.72 **文献标志码:**A

Construction of compressed sensing measurement matrix based on pseudo random sequence

YANG Jun-po, LIU Wen-yuan

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Aiming at the construction of deterministic measurement matrix in compressed sensing theory, a deterministic measurement matrix with sampling and reconstruction performance is proposed based on binary pseudo-random sequence. Based on the finite field theory, coding theory and pseudo-random sequence theory, low correlation binary pseudo-random sequences in odd and even cases are introduced respectively. On this basis, a deterministic measurement matrix suitable for compressed sensing algorithm is proposed. Theoretical analysis and software simulation experiments show that under the same signal input conditions, compared with Gaussian random matrix and Bernoulli random matrix, the measurement matrix based on pseudo-random sequence has better signal reconstruction performance and lower implementation difficulty.
Key words: finite field; compressed sensing; trace function; pseudo random sequence; measurement matrix

0 引言

2006 年,压缩感知(Compressed sensing,CS)的相关理论首次由 Donoho 和 Candès 等^[1,2]学者提出,以远低于信号频率的采样率完成稀疏信号的采样和重构,从而实现与 Nyquist 采样定理不同的全新采样算法.由于其信号采样率不再受 Nyquist 采样定理的限制,压缩感知的理论研究受到了学术界的广泛关注.一般而言,压缩感知算法的计算过程主要可分为数据采样和信号重构.在数据采样过程中,优秀的测量矩阵可将高维原始信号投影至低维空间,以较低的计算强度获取相同精度的数据;在信号重构过程中,优秀的测量矩阵以更高的概率精确地重构原始的稀疏信号.总之,测量矩阵直接决定了压缩感知算法的信号采样和重构质量.

随着压缩感知理论研究和应用技术的逐渐深入,很多学者做出了大量的研究^[3-13].其中,Candes 和 Tao^[14]在文献中提出了测量矩阵的约束等距性(Restricted Isometry Property, RIP),结果表明,测量矩阵需要满足 RIP 性质,才可以以较高的概率精确地重构原始信号.根据这一结论,文献[4-6]分别基于 LDPC(Low Density Parity Check)码、Berlekamp-Justesen 码和 Vandermonde 矩阵提出了确定性测量矩阵的构造方法,极大地丰富了确定性测量矩阵的种类.然而,这些测量矩阵均存在硬件实现复杂的缺点,这导致压缩感知算法的实际应用受到较大的限制.

为了解决确定性测量矩阵硬件实现复杂的问题,文中从 m 序列的采样序列出发,引入了具有较低相关性的二进制伪随机序列,在此基础上,利用该序列的双极性矩阵构造确定性的测量矩阵.仿真实验表明,在同条件的压缩感知算法中,本文提出的测量矩阵的重构性能优于 Gaussian 随机矩阵.

1 预备知识

1.1 压缩感知

在压缩感知算法中,不妨用 Φ 表示 $M \times N$ 维的测量矩阵($M \times N$),此外, X 表示 N 维的原始信号,且该信号是 k 稀疏的, Y 表示经过采样的 M 维观测信号.在信号采样过程中,原始信号、测量矩阵和观测信号之间存在线性的关系:

$$Y = \Phi X \tag{1}$$

而在压缩感知算法中,信号的重构计算属于非线性的 NP 困难问题,即通过使用最小 1 范数优化方法,将观测信号 Y 重构成原始信号 X ,其计算过程如式(2)所示:

$$\min_x \|X\|, \text{ s. t. } Y = \Phi X \tag{2}$$

目前,应用最小 1 范数优化方法的具体算法主

要包括基追踪(Basis Pursuit, BP)、贪婪追踪类和正交匹配追踪(Orthogonal Matching Pursuit, OMP)等算法.一般而言,OMP 等追踪算法利用多轮迭代的方法得到局部最优解,尽量逼近全局最优解,从而最终获取原始信号的精确估计值.

定义 1 对于维度为 $M \times N$ 的测量矩阵 Φ ,不妨设 $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{N-1}$ 表示 Φ 的列向量,即 $\Phi = [\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{N-1}]$,则其测量矩阵 Φ 的相关性 $\mu(\Phi)$ 定义如式(3)所示

$$\mu(\Phi) = \max_{i,j \in [0,N-1]} \frac{|\langle \phi_i, \phi_j \rangle|}{\|\phi_i\| \cdot \|\phi_j\|} \tag{3}$$

其中, $\langle \phi_i, \phi_j \rangle$ 表示列向量 ϕ_i 与 ϕ_j 之间的内积, $\|\phi_i\|$ 表示第 $i+1$ 个列向量的模长.

引理 1^[4] 如果原始信号 x 的稀疏度 $k < \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{\mu(\Phi)} \right]$,则利用 BP 或 OMP 算法,可以精确重构原始信号 x .

由引理 1 可知,如果降低测量矩阵的相关性,则可重构信号 x' 的稀疏度 k 可以增加.总之,在构造过程中,测量矩阵的相关性应该尽量降低,从而改善压缩感知算法的重构性能.

1.2 有限域

由于测量矩阵的构造需要使用伪随机序列,所以文中仍需要介绍一些有限域的基本知识.这里不妨使用 F_p 表示包含 p 个元素的有限域,其中 p 是素数,其本原元元素为 α . n 为正整数且 $q = p^n$,则 F_q 是有限域 F_p 的扩域,所含元素的表示为 $\{0, 1, \dots, q-1\}$.此外, $F_q \setminus \{0\}$ 是包含 $q-1$ 个元素的乘法群,其群元素表示为 $\{1, \alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^{p^n-2}\}$.

定义 2 设 p 为素数, n 和 m 均为正整数,且 $m|n, x \in F_{p^n}$,则从域 F_{p^n} 到其子域 F_{p^m} 的迹函数公式为

$$Tr_m^n(x) = x + x^{p^m} + \dots + x^{p^{m(\frac{n}{m}-1)}} \tag{4}$$

其中,由于文中只考虑素数 $p=2$ 的情况,所以由定义 2,当 $m=1$ 时,有限域 F_{2^n} 到 F_2 的迹函数 $Tr_1^n(x)$ 也通常被写为 $Tr(x)$,两者不做区分.

2 测量矩阵

为了构造具有优秀信号重构功能的确定性测量矩阵,基于传统的 m 序列,通过调整其采样系数,分别获取了奇数和偶数情况下的二进制伪随机序列,并且使用迹函数的方式,构造具有双极性特征的确定性测量矩阵.

2.1 矩阵构造

伪随机序列是具有随机特性的确定序列,一般由 m 序列经过采样或组合形成.其中,采样的 m 序列可以直接使用有限域中的迹函数进行表示,而迹函数中自变量的指数,即为伪随机序列的采样系

数. 利用这样的方法, 文中分别引入奇数和偶数情况下的二进制伪随机序列, 在此基础上, 利用迹函数的结构, 提出双极性测量矩阵的构造方法和相应公式.

定义 3 设 l 和 ρ 是正整数且 $\rho \in [1, l]$, 设定由有限域元素组成的矩阵 $\Delta_{2^{n\rho} \times \rho}$, 令 $\lambda_{i,j}$ ($0 \leq i \leq 2^{n\rho} - 1$, $0 \leq j \leq \rho - 1$) 表示第 $i+1$ 行第 $j+1$ 列的矩阵元素, 这两者之间的关系如式(5)所示.

$$\Delta_{2^{n\rho} \times \rho} = \{\lambda_{i,j} \mid \lambda_{i,j} \in F_{2^n}, 0 \leq i \leq 2^{n\rho} - 1, 0 \leq j \leq \rho - 1\} \quad (5)$$

其中, 矩阵 $\Delta_{2^{n\rho} \times \rho}$ 的任意第 i 行 $\lambda_{i,-}$ 均为有限域向量空间 F_{2^n} 中的元素.

构造 1 设 l 和 ρ 是正整数, $l \geq 2$ 且 $1 \leq \rho \leq l$, 则奇数 $n = 2l + 1$, 则可以构造大小为 $M \times N$ ($M = 2^n - 1, N = 2^{n\rho}$) 的压缩感知测量矩阵 Φ , 其具体公式如式(6)所示

$$\Phi = [\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{2^{n\rho}-1}] \quad (6)$$

其中, ϕ_i ($0 \leq i \leq 2^{n\rho} - 1$) 是测量矩阵 Φ 的第 i 个分量, 同时也是一个周期为 $2^n - 1$ 的二进制采样 m 序列, 如式(7)所示

$$\phi_i = (s_{i,0}, s_{i,1}, \dots, s_{i,2^n-2})^T \quad (7)$$

而 ϕ_i 的第 $j+1$ 个分量 $s_{i,j}$ ($0 \leq j \leq 2^n - 2$) 也是采样 m 序列的第 j 个变量, 其计算如式(8-9)所示

$$s_{i,j} = (-1)^{f_{\text{odd}}(i,j)} \quad (8)$$

$$f_{\text{odd}}(i,j) = \text{Tr}(\lambda_{i,0}\alpha^j) + \sum_{k=1}^{\rho-1} \text{Tr}(\lambda_{i,k}\alpha^{j(1+2^k)}) + \sum_{k=\rho}^l \text{Tr}(\alpha^{j(1+2^k)}) \quad (9)$$

其中, α 是有限域 F_{2^n} 中的本原元.

构造 2 与奇数情况类似, 令 $l \geq 2, 1 \leq \rho \leq l$ 和 $n = 2l$, 大小为 $M \times N$ ($M = 2^n - 1, N = 2^{n\rho}$) 的压缩感知矩阵 Φ 为

$$\Phi = [\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{2^{n\rho}-1}] \quad (10)$$

而其第 $i+1$ 个分量如式(11)所示

$$\phi_i = (s_{i,0}, s_{i,1}, \dots, s_{i,2^n-2})^T \quad (11)$$

而 ϕ_i 的第 $j+1$ 个分量 $s_{i,j}$ 如式(12)所示

$$s_{i,j} = (-1)^{f_{\text{even}}(i,j)} \quad (12)$$

$$f_{\text{even}}(i,j) = \text{Tr}(\lambda_{i,0}\alpha^j) + \sum_{k=1}^{\rho-1} \text{Tr}(\lambda_{i,k}\alpha^{j(1+2^k)}) + \sum_{k=\rho}^{l-1} \text{Tr}(\alpha^{j(1+2^k)}) + \text{Tr}_1^l(\alpha^{j(1+2^l)}) \quad (13)$$

在构造 1 和 2 中, 文中分别提出了奇数和偶数变元情况的双极性测量矩阵的构造方法. 由于测量矩阵构造是在 m 采样序列的基础上构造的, 所以其硬件和软件实现方式更加容易, 即基于伪随机序列的测量矩阵具有优秀的实用性.

2.2 相关性

根据引理 1 可知, 矩阵相关性是测量矩阵的重要衡量指标, 降低其相关性, 可以提高算法的信号

重构性能. 针对基于伪随机序列的测量矩阵构造, 文中计算了测量矩阵的最大相关性, 并从理论上与 Gaussian 随机矩阵进行了充分的对比和分析.

定理 1 对于 l 和 ρ 是正整数且 $1 \leq \rho \leq l$, 当奇数 $n = 2l + 1$, 则根据公式(6-8)构造的测量矩阵相关性 $\mu(\Phi) = \frac{1 + 2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}}{2^n - 1}$; 而偶数 $n = 2l$, 则根据公式(9)~(11)构造的测量矩阵相关性 $\mu(\Phi) = \frac{1 + 2^{\frac{n+2\rho}{2}}}{2^n - 1}$.

证明: 由构造 1 可知, 当 $n = 2l + 1$ 或 $n = 2l$ 时, 测量矩阵 Φ 均包含 $2^{n\rho}$ 个列向量 ϕ_i ($i \in [0, 2^{n\rho} - 1]$), 而这些列向量的模长 $\|\phi_i\|$ 均为固定值, 其计算公式如下所示

$$\|\phi_i\| = (s_{i,0}^2 + s_{i,1}^2 + \dots + s_{i,2^n-2}^2)^{1/2} = \left(\sum_{j=0}^{2^n-2} s_{i,j}^2\right)^{1/2} \quad (14)$$

其中, 对于 $0 \leq i \leq 2^{n\rho} - 1$ 和 $0 \leq j \leq 2^n - 2$, 列向量 ϕ_i 的分量 $s_{i,j}$ 的绝对值 $|s_{i,j}| = 1$, 则 $s_{i,j}^2 = 1$, $\|\phi_i\| = (2^n - 1)^{1/2}$ 且 $\|\phi_i\| \|\phi_j\| = 2^n - 1$. 所以测量矩阵 Φ 的相关性

$$\begin{aligned} \mu(\Phi) &= \max_{0 \leq i \neq j \leq 2^{n\rho}-1} \frac{|\langle \phi_i, \phi_j \rangle|}{2^n - 1} = \\ &= \max_{0 \leq i, j, \beta \leq 2^{n\rho}-1} \frac{\left| \sum_{k=0}^{2^n-2} s_{i,\beta} s_{j,\beta} \right|}{2^n - 1} = \\ &= \frac{1}{2^n - 1} \max_{0 \leq i, j, \beta \leq 2^{n\rho}-1} \left| \sum_{\beta=0}^{2^n-2} s_{i,\beta} s_{j,\beta} \right| \end{aligned} \quad (15)$$

(1) 当 $n = 2l + 1$ 时,

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=0}^{2^n-2} s_{i,\beta} s_{j,\beta} &= \sum_{\beta=0}^{2^n-2} (-1)^{f_{\text{odd}}(i,\beta) + f_{\text{odd}}(j,\beta)} = \\ &= -1 + \sum_{z \in F_{2^n}} (-1)^{g(i,j,z)} \end{aligned} \quad (16)$$

其中,

$$g(i,j,z) = \text{Tr}((\lambda_{i,0} + \lambda_{j,0})z) + \sum_{k=1}^{\rho-1} \text{Tr}((\lambda_{i,k} + \lambda_{j,k})z^{1+2^k}) \quad (17)$$

而由文献[15]的定理 1, 奇数情况下, 函数 $g(i,j,z)$ 得到的序列最大相关性为 $2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}$, 即

$$\begin{aligned} \max_{0 \leq i, j, \beta \leq 2^{n\rho}-1} \left| \sum_{\beta=0}^{2^n-2} s_{i,\beta} s_{j,\beta} \right| &\leq \\ 1 + \max_{z \in F_{2^n}} \left| \sum_{\beta=0}^{2^n-2} (-1)^{g(i,j,z)} \right| &= 1 + 2^{\frac{n+2\rho-1}{2}} \end{aligned} \quad (18)$$

所以 $\mu(\Phi) = \frac{1 + 2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}}{2^n - 1}$, 奇数情况下的测量矩阵相关性结果得证.

(2) 当 $n = 2l$ 时,

$$\sum_{\beta=0}^{2^n-2} s_{i,\beta} s_{j,\beta} = \sum_{\beta=0}^{2^n-2} (-1)^{f_{\text{even}}(i,\beta) + f_{\text{even}}(j,\beta)} =$$

$$-1 + \sum_{z \in F_{2^n}} (-1)^{g(i,j,z)} \tag{19}$$

由文献[15]的定理 2,偶数情况下, $g(i,j,z)$ 序列最大相关性为 $2^{\frac{n+2\rho}{2}}$, 根据同样的推导方法, $\mu(\Phi) = \frac{1+2^{\frac{n+2\rho}{2}}}{2^n-1}$, 偶数情况下的测量矩阵相关性结果得证.

2.3 相关性比较

为了进一步衡量本文测量矩阵构造的具体性质,文中分析了 Gaussian 随机矩阵的相关性数值,并与构造 1 和 2 的测量矩阵进行了细致的比较.

引理 2 不妨设 g_i 和 h_i 是 Gaussian 随机矩阵 $G_{p \times q}$ 的任意两个列向量,这两个列向量是符合 $N(0,\sigma^2)$ 的独立同分布的高斯随机序列,则列向量之间相关性的概率分布满足式(20).

$$\Pr\left(\left|\sum_{i=1}^p g_i h_i\right| \geq t\right) \leq 2\exp\left(-\frac{t^2}{4\sigma^2(\rho\sigma^2 + t/2)}\right) \tag{20}$$

定理 2 在同样的条件下,对于构造 1 和 2 中 $(2^n-1) \times 2^{n\rho}$ 的测量矩阵 Φ ,其相关性 $\mu(\Phi)$ 小于同样大小的 Gaussian 随机矩阵 G .

证明: 设 Gaussian 随机矩阵 G 的大小为 $(2^n-1) \times 2^{n\rho}$, 令 n 为奇数、 $n \geq 5$ 且 $p \geq 1, g_i$ 和 $h_i (0 \leq i \leq 2^{n\rho}-1)$ 是 Gaussian 随机矩阵 G 的任意两个列向量,符合均值为 0, 方差 σ^2 为 1 的高斯分布. 对于式(20), 令 $p = 2^n - 1, t = \frac{1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}}{2^n-1}$, 可做如下推导

$$\Pr\left(\left|\sum_{i=1}^p g_i h_i\right| \geq \frac{1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}}{2^n-1}\right) \leq 2\exp\left(-\frac{(1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}})^2}{4(2^n-1)^3 + 2(2^n-1)(1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}})}\right) \tag{21}$$

令 $f(n) = \frac{(1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}})^2}{4(2^n-1)^3 + 2(2^n-1)(1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}})}$, 则 $f(n)$ 是关于 n 的减函数, 关于 ρ 的增函数, 这表明, 当 $\rho=1$ 且 $n=5$ 时, $f(n)$ 取得最大值, $f(n) \leq f(5) = 6.77 \times 10^{-4}$, 此时,

$$\Pr\left(\left|\sum_{i=1}^p g_i h_i\right| \geq t\right) \leq 2\exp(-f(5)) = 1.9986,$$

即 $\left|\sum_{i=1}^p g_i h_i\right| \geq \frac{1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}}{2^n-1}$ 是一定成立的, 这也意味着, 对于 Gaussian 随机矩阵 G , 任意列向量之间的相关性必然小于基于伪随机序列的测量矩阵相关性 $\mu(\Phi)$, 即

$$\mu(G) = \left|\sum_{i=0}^{2^{n\rho}-1} g_i h_i\right| > \frac{1+2^{\frac{n+2\rho-1}{2}}}{2^n-1} = \mu(\Phi) \tag{22}$$

当 n 是偶数时, 经过推导可以得到与奇数情况下相同的结论, 所以定理 2 得证.

3 仿真与分析

结合定理 1 和 2 的结果可知, 从理论分析的角度出发, 与 Gaussian 随机矩阵相比, 基于伪随机序列的测量矩阵具有更低的相关性, 这也意味着其重构性能更加优秀. 为了进一步证明和验证测量矩阵的信号重构性能, 通过对不同稀疏度的信号采样和仿真, 文中实现了 Gaussian 随机矩阵和确定性测量矩阵的重构性能比较.

在仿真的矩阵构造阶段, 对于确定性测量矩阵, 令 $\rho=2$, 文中构造和实现偶数情况 $n=8$ 和奇数情况 $n=7$ 的矩阵, 其测量矩阵大小分别为 $255 \times 65\,536$ 和 $127 \times 16\,384$; 同样地, 文中生成了大小为 $255 \times 65\,536$ 和 $127 \times 16\,384$ 的独立同分布 Gaussian 随机矩阵, 用于仿真比较和分析. 在仿真的信号重构阶段, 文中选用了正交匹配追踪 (OMP) 算法, 作为信号的重构算法. 此外, 需要说明的是, 文中随机生成了不同稀疏度 k 的信号 x , 其维度分别为 $65\,536 \times 1$ 和 $16\,384 \times 1$, 奇数情况 $n=7$ 和偶数情况 $n=8$ 下, 测量矩阵信号重构性能仿真的具体情况和分析如下:

3.1 奇数测量矩阵仿真

当 $n=7$ 时, 信号稀疏度 k 设置在区间 $[10, 40]$ 内, 以间隔为 3 进行信号重构实验. 在每次实验过程中, 利用 Matlab 软件重复运行 1 000 次, 统计信号重构成功的次数, 从而得到测量矩阵在不同稀疏度情况下信号重构成功的频率, 其具体数据统计如图 1 所示.

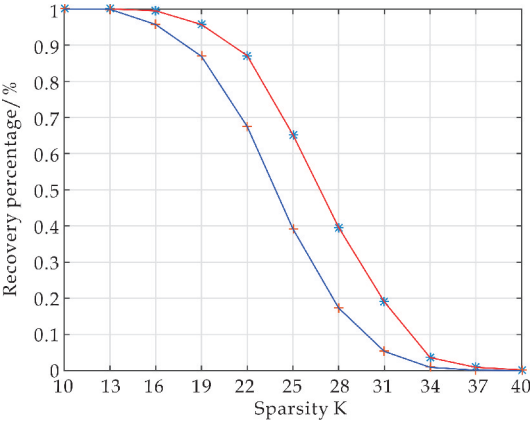


图 1 大小为 $127 \times 16\,384$ 的测量矩阵的信号重构成功频率

其中, 横轴表示信号的稀疏度数值, 纵轴表示信号重构成功的频率, 使用“*”标记的曲线是确定性测量矩阵的信号重构成功频率的拟合结果, 而“+”标记的曲线是 Gaussian 随机矩阵的信号重构成功频率的拟合结果. 由图 1 所展示的统计数据可知, 在信号稀疏度 $k \in [13, 37]$ 时, 基于伪随机序列的确定性测量矩阵的信号重构成功频率显著高于 Gaussian 随机矩阵, 而在信号稀疏度 $k \geq 40$ 时, 确

定性测量矩阵和 Gaussian 随机矩阵的信号重构成功频率趋近于 0, 即难以重构原始信号, 当 $k < 13$ 时, 确定性测量矩阵和 Gaussian 随机矩阵均以接近于 100% 的概率重构原始信号. 总之, 在 n 为奇数的情况下, 基于伪随机序列的确定性测量矩阵具有更加优秀的信号重构性能.

3.2 偶数测量矩阵仿真

与奇数情况类似, 当 $n=8$ 时, 文中将信号稀疏度设置在区间 $[30, 72]$ 内, 以间隔为 3 进行信号重构实验. 利用与奇数情况同样的实验方法, 得到了如图 2 所示的统计数据.

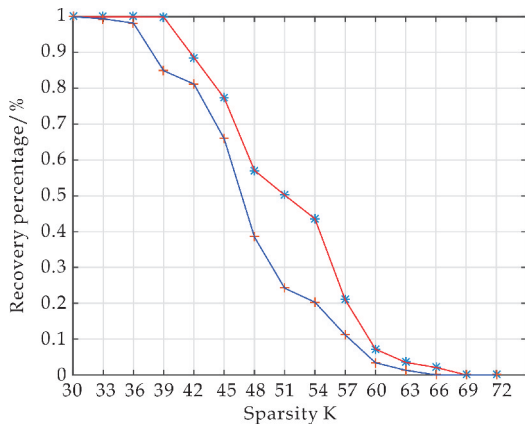


图2 大小为 255×65536 的测量矩阵的信号重构成功频率

由图 2 可知, 当信号稀疏度 $k \in [36, 66]$ 时, 确定性测量矩阵的信号重构成功频率显著高于 Gaussian 随机矩阵, 而当信号稀疏度 $k < 36$, 确定性测量矩阵与 Gaussian 随机矩阵均以 100% 的概率重构原始的采样信号, 当 $k > 66$ 时, 确定性测量矩阵与 Gaussian 随机矩阵的信号重构成功频率接近于 0, 即难以成功重构原始信号.

综上所述, 在实验仿真过程中, 与 Gaussian 随机矩阵相比, 基于伪随机序列的确定性测量矩阵具有更加优秀的信号重构性能.

4 结论

基于伪随机序列, 本文分别提出了奇数和偶数情况下确定的双极性测量矩阵. 通过理论推导和实验仿真, 在同样条件下, 与 Gaussian 随机矩阵相比, 基于伪随机序列的确定性测量矩阵具有较低的相关性和更加优秀的信号重构性能. 此外, 由于具有更加简单方便的电路实现方式, 所以确定性测量矩阵优于 Gaussian 随机矩阵. 然而, 文中并未考虑基于伪随机序列的确定性测量矩阵的实际应用场景, 这也将是我们未来将要考虑的重要问题.

参考文献

- [1] Donoho D L. Compressed sensing[J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2006, 52(4): 1 289-1 306.
- [2] Candes E J, Romberg J, Tao T. Robust uncertainty principles: Exact signal reconstruction from highly incomplete frequency information[J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2006, 52(2): 489-509.
- [3] Zhang J, Han G, Fang Y. Deterministic construction of compressed sensing matrices from protograph LDPC codes[J]. IEEE Signal Processing Letters, 2015, 22(11): 1 960-1 964.
- [4] Donoho D L, Elad M. Optimally sparse representation in general (nonorthogonal) dictionaries via l_1 minimization [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, 100(5): 2 197-2 202.
- [5] Haupt, Jarvis, Bajwa, et al. Toeplitz compressed sensing matrices with applications to sparse channel estimation. [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2010, 56 (11): 5 862-5 875.
- [6] Aldroubi A, Chen X, Powell A M. Perturbations of measurement matrices and dictionaries in compressed sensing [J]. Applied & Computational Harmonic Analysis, 2012, 33(2): 282-291.
- [7] Li Z, Zheng H, Wang S, et al. A deterministic structure of 2D-imagery compressed sensing measurement matrix[J]. International Journal of Applied Mathematics and Statistics, 2013, 46(16): 45-52.
- [8] Wang B, Ma S X. Improvement of gaussian random measurement matrices in compressed sensing [J]. Advanced Materials Research, 2011, 301(7): 245-250.
- [9] Ince T, Nacaroglu A. On the perturbation of measurement matrix in non-convex compressed sensing [J]. Signal Processing, 2014, 98(5): 143-149.
- [10] Zhao H, Ye H, Wang R. The construction of measurement matrices based on block weighing matrix in compressed sensing [J]. Signal Processing, 2016, 123(6): 64-74.
- [11] Xiao Y, Gao W, Zhang G, et al. Compressed sensing based apple image measurement matrix selection [J]. International Journal of Distributed Sensor Networks, 2015, 139(7): 1-7.
- [12] Yu Y, Petropulu A P, Poor H V. Measurement matrix design for compressive sensing based MIMO radar [J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2011, 59(11): 5 338-5 352.
- [13] 王 强, 李 佳, 沈 毅. 压缩感知中确定性测量矩阵构造算法综述 [J]. 电子学报, 2013, 41(10): 2 041-2 050.
- [14] Candes E J, Tao T. Decoding by linear programming [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2005, 51 (12): 4 203-4 215.
- [15] Yu N Y, Gong G. A new binary sequence family with low correlation and large size [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2006, 52(4): 1 624-1 636.

* 文章编号:2096-398X(2021)04-0166-09

氧压对 VO_x 薄膜阈值开关性能的影响

李国强¹, 魏建红^{1*}, 刘 雍¹, 熊 锐¹, 卢志红²

(1. 武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

摘 要:结合脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition,PLD)和直流(DC)磁控溅射方法成功制备了 Pt/VO_x/Pt/SiO₂/Si 阈值开关器件(TS),VO_x 薄膜厚度约为 300 nm. 为了研究器件沉积时氧压对器件性能的影响,本文制备了四个不同沉积气压的 VO_x 薄膜器件(0.5 Pa、1.2 Pa、2.4 Pa 和 3.0 Pa),利用 XRD、SEM、XPS 手段对 VO_x 薄膜器件进行晶体结构、形貌、厚度和元素价态表征,同时还对四个器件进行 TS 性能测试以及研究了不同沉积气压对器件阻变机制的影响. 结果表明,随着沉积气压从 0.5 Pa 增加到 2.4 Pa,VO_x 薄膜中的氧空位含量减少,器件的开关电流比(I_{ON}/I_{OFF})和阈值电压(V_{th})增大,且循环稳定性增强;但是当氧压增加到 3.0 Pa 后,器件性能略有降低. 这表明 O 空位的含量对 VO_x 薄膜的 TS 性能有显著的影响,并且可以通过调控薄膜的 O 空位含量来实现对器件性能的改性.

关键词:阈值开关; 阈值电压; 开关比; 氧空位
中图分类号:TP333 **文献标志码:**A

Effect of oxygen pressures deposition on the performance of VO_x thin film threshold switches

LI Guo-qiang¹, WEI Jian-hong^{1*}, LIU Yong¹, XIONG Rui¹, LU Zhi-hong²

(1. School of Physics Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract:Pulsed laser deposition (PLD) and direct current (DC) magnetron sputtering have been used to prepare Pt/VO_x/Pt/SiO₂/Si threshold switch devices (TS) successfully. The thickness of VO_x thin films is about 300 nm. In order to study the effect of oxygen pressure on the device performance, four VO_x thin film devices with different deposition pressures (0.5 Pa, 1.2 Pa, 2.4 Pa and 3.0 Pa) were prepared. The crystal structure, morphology, thickness and element valence of VO_x thin films devices were characterized by XRD, SEM and XPS. The TS performance of the four devices was tested and the influence of different deposition pressure on the resistance mechanism of the devices was analyzed. The results show that with the increase of deposition pressure from 0.5 Pa to 2.4 Pa, the oxygen vacancy content in VO_x thin films decreases, the switching current ratio (I_{ON}/I_{OFF}) and threshold voltage (V_{th}) of the devices increase, and the cycle stability is enhanced. However, when the oxygen pressure increases to 3.0 Pa, the device performance decreases slightly. This indicates that

* 收稿日期:2021-04-11
基金项目:国家科技重大专项项目(2017ZX02301007-002-004)
作者简介:李国强(1995—),男,黑龙江海林人,在读硕士研究生,研究方向:氧化钒阻变存储器件
通讯作者:魏建红(1970—),女,湖北孝感人,副教授,博士,研究方向:光催化材料,jhwei@whu.edu.cn

oxygen vacancy content has a significant effect on the TS performance of VO_x thin films, and the device performance can be modified by adjusting the oxygen vacancy content of the thin films.

Key words: threshold switch; threshold voltage; switch ratio; oxygen vacancy

0 引言

阻变存取存储器(RRAM)由于其简单的三层结构、更高的集成水平以及尺寸更加小型化的特点,被认为是下一代中极具应用潜力的非易失性存储器。然而,当前的 RRAM 存在严重电流串扰问题,导致了信息的误读^[1-3]。因此,为了抑制串扰电流,需要连接一个阈值开关器件(TS)^[4-6]。

钒氧化物(VO_x)由于其丰富的钒/氧化学计量比以及各种相(如 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_6O_{13} 等)的不同特性,是一种多功能材料。 VO_x 在催化^[7]、传感器^[8]、储能^[9]、电致变色^[10]和自旋电子器件^[11]等方面有广泛应用。此外, VO_x 由于其金属-绝缘体转变(MIT)行为,在转变前后电阻具有几个数量级的变化,可用于电阻式开关器件领域^[12]。很多研究已经证明,基于 VO_x 的器件具有非挥发性双极电阻开关(bipolar resistance switching, BRS)特性^[13]和挥发性阈值开关(Threshold Switching, TS)特性^[14]。特殊的是,基于 VO_x 薄膜的 TS 器件具有较高的开关比($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$)、较快的转换速度。因此, VO_x 被认为是制备高性能 TS 器件的有希望的候选材料之一。

然而,基于 VO_x 的 TS 器件仍存在一些问题,包括高阈值电压(V_{th})^[15]、需要较高的 Forming 电压^[16]和低稳定性。此外, VO_x 膜中 O 空位的浓度对其 TS 性能有很大的影响^[17]。因此,调控 O 空位的浓度是改善器件性能的一种主要方法。本文通过脉冲激光沉积方法(PLD)分别在不同的氧压下制备了四个不同的 VO_x 薄膜器件,利用 XRD、SEM、XPS 对 VO_x 薄膜器件进行结构、形貌、厚度和元素组成的表征,研究了氧压对器件的 TS 性能及阻变机制的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

第一步:使用直流(DC)磁控溅射方法沉积下电极(Pt)层,其厚度约为 150 nm。

第二步:利用 PLD 法将 VO_x 薄膜沉积在 Pt/ SiO_2 /Si 衬底上。使用直径为 50 mm,厚度为 3 mm 的 VO_2 陶瓷靶材(纯度为 99.9%)来沉积 VO_x 薄膜阻变层。在沉积之前,将腔室的本底气压设定为 8.0×10^{-5} Pa,靶材

和基底之间的距离保持在 5 cm。使用氟化氪(KrF , $\lambda = 248$ nm)激光器产生足够的能量激发靶材的离子沉积到衬底上,条件:频率为 6 Hz;能量 500 mJ;脉冲的次数为 8 000 次。沉积过程中的通入氧气,气压分别为 0.5 Pa、1.2 Pa、2.4 Pa 和 3.0 Pa。在沉积过程中,衬底的温度始终保持在 400 °C,沉积过程完成后在氧气气氛中冷却至室温。

第三步:沉积 VO_x 薄膜阻变层后,使用直流(DC)磁控溅射方法制备 Pt 上电极,在沉积前将直径为 300 μm 的圆孔阵列掩模板覆盖到器件上,这样便可以得到使直径为 300 μm 厚度约为 100 nm 的 Pt 上电极,形成 TS 单元的三层结构。

1.2 样品表征

利用 Rigaku Smartlab SE X 射线衍射仪通过 X 射线衍射(XRD)对晶体结构进行表征。 VO_x 薄膜的元素组成和化学键状态通过 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)测定。通过扫描电子显微镜(SEM, Shimadzu SSX-550)分析器件的形貌和截面信息。利用 Keithley 4200 半导体参数分析仪对制备的器件的电学特性进行了测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1 所示为在不同的氧压比下沉积的 VO_2 薄膜的 XRD 图谱。从图 1 可知,当沉积的氧压为 0.5 Pa 时, VO_x 薄膜中位于 27.9°衍射峰对应于 VO_2 (M1)相的(011)晶面^[18]。 VO_2 (M1)相的晶体结构为单斜畸变的金红石结构,晶格常数为 $a = 5.752$ Å, $b = 4.526$ Å, $c = 5.382$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 122.6^\circ$ 。 VO_2 (M1)相晶体对称性较低,空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}$ 。当氧压为 1.2 Pa 时, VO_2 (M1)相的(011)衍射峰强度变强。当气压增加到 2.4 Pa 时,出现了其他晶面的 VO_2 衍射峰,即位于 42.44°、44.82°和 57.7°的衍射峰分别对应于 VO_2 (M1)相的(210)、(021)和(022)晶面。此时 VO_2 (M1)的(011)峰有着最大的强度,薄膜的结晶性是最好的。

然而,当氧压为 3.0 Pa 时, VO_2 (M1)相的(011)峰强度减弱,此时 VO_x 薄膜中部分 VO_2 会被氧化为其他的钒氧化物导致峰强变弱。从图 1 可以看出,形成的高价氧化物可能处于非结晶状态,几乎没有发现高价氧化物的衍射峰。此外, VO_2 (M1)相的(011)峰的半峰宽分别为 0.216°、0.202°、0.195°和

0.249 °. 这表明在沉积氧压从 0.5 Pa 增加到 2.4 Pa 这个过程中,薄膜在(011)方向的结晶性不断变好,VO₂(M1)相的晶体质量变好.但是沉积气压为 3.0 Pa 时,VO₂(M1)相的晶体质量反而变差,这说明 3.0 Pa 的氧压可能并不适合 VO₂ 的晶体的生长.

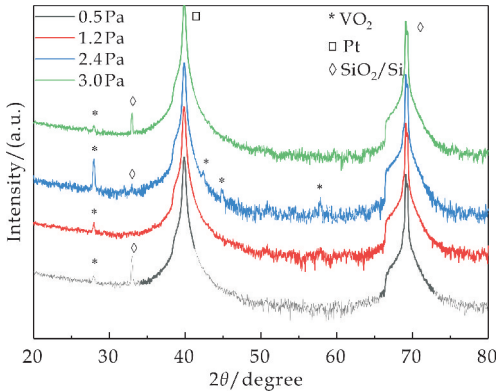
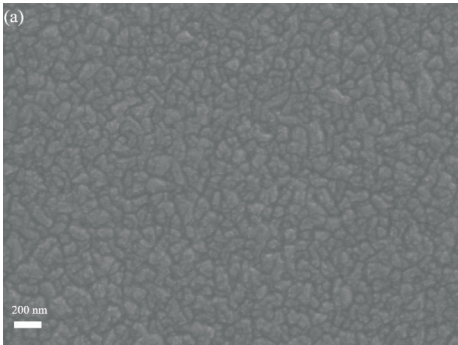
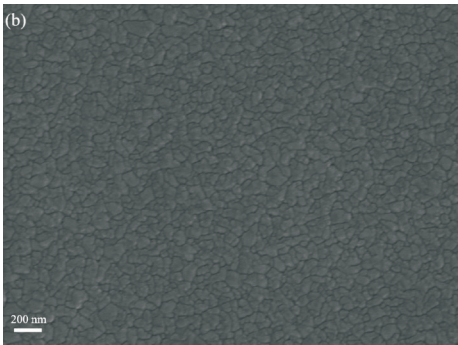


图 1 在不同氧压下沉积的 VO_x 薄膜的 XRD 图谱

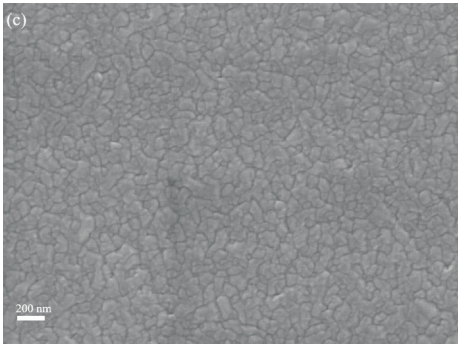
图 2 所示为不同氧压下制备 VO_x 薄膜的 SEM 图. 根据图 2 可知,当氧压为 0.5 Pa 时,薄膜晶粒较为分散,多数有着较大尺寸.当氧压增大到 1.2 Pa 时,薄膜晶粒较为密集,小尺寸晶粒数量增加,薄膜表面较为平整.氧压增加到 2.4 Pa 时,薄膜晶粒尺寸比 1.2 Pa 的更大,薄膜表面变得有些粗糙.氧压增加到 3.0 Pa 时,薄膜的晶粒尺寸增大,表面粗糙,具有很明显的沟壑.



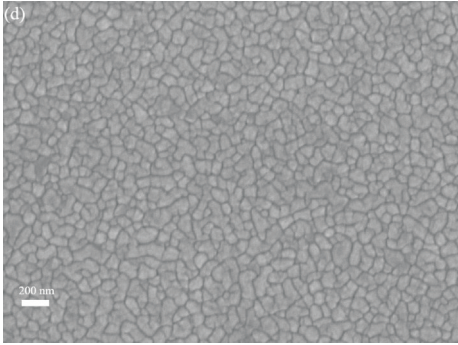
(a)0.5 Pa 沉积的 VO_x 薄膜



(b)1.2 Pa 沉积的 VO_x 薄膜



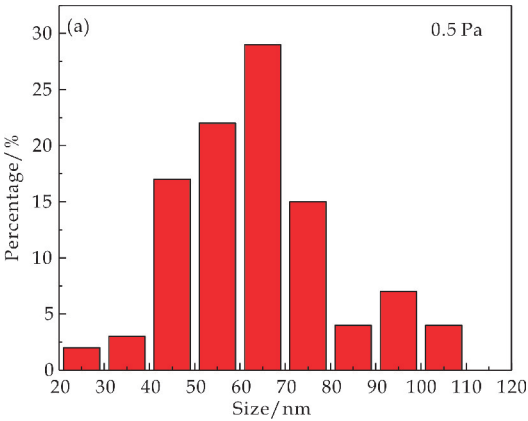
(c)2.4 Pa 沉积的 VO_x 薄膜



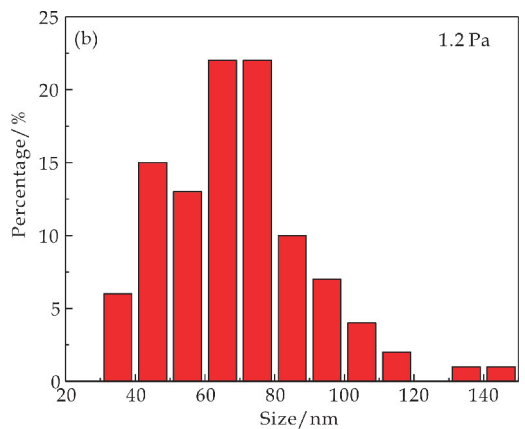
(d)3.0 Pa 沉积的 VO_x 薄膜

图 2 不同沉积气压的 VO_x 薄膜的 SEM 表面形貌

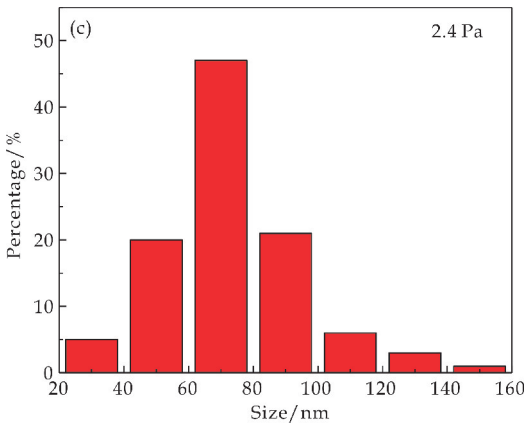
为了更为直观地表现出沉积气压对薄膜晶粒尺寸的影响,本文对图 2 薄膜表面的晶粒尺寸进行统计,其结果如图 3 所示. 根据统计结果可知,在沉积气压为 0.5 Pa 时,薄膜表面的晶粒尺寸普遍较小,多数晶粒尺寸集中在 50~70 nm 这个区间,所占的比例为 51%. 在沉积气压为 1.2 Pa 时,薄膜表面的晶粒尺寸增大,其中大多数晶粒的尺寸为 60~80 nm,所占的比例为 44%. 在沉积气压为 2.4 Pa 时,在 60~80 nm 范围的晶粒所占比例为 47%. 而当气压为 3.0 Pa 时,大尺寸晶粒的数量增加,其中多数晶粒集中在 80~100 nm 的范围,所占比例为 34%. 这表明随着沉积气压的增加薄膜的晶粒尺寸确实有所增大.



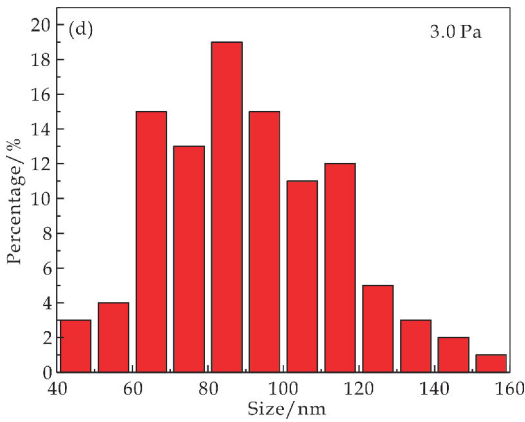
(a)0.5 Pa 沉积的 VO_x 薄膜的晶粒尺寸分布



(b)1.2 Pa 沉积的 VO_x 薄膜的晶粒尺寸分布



(c)2.4 Pa 沉积的 VO_x 薄膜的晶粒尺寸分布



(d)3.0 Pa 沉积的 VO_x 薄膜的晶粒尺寸分布

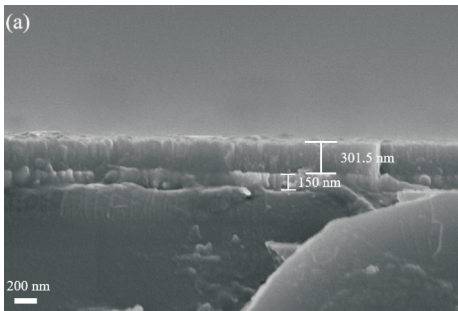
图 3 不同沉积气压的 VO_x 薄膜的 SEM 表面
形貌的晶粒尺寸分布统计图

图 4 所示为不同沉积气压下的 VO_x 薄膜的 SEM 截面图。从图中可知,四个不同沉积气压的 VO_x 薄膜的厚度基本相同都是约为 300 nm,并且底电极 Pt 的厚度也都是大约 150 nm。

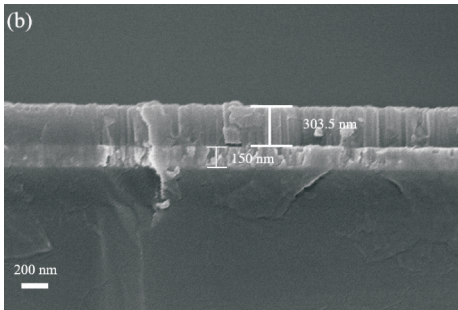
2.2 样品的 TS 性能

对四个不同氧压下的 VO_x 薄膜器件进行 I-V 曲线测试来研究器件的 TS 特性。在测量中,Pt 顶电极连接正偏置电压,底电极接地,限制电流值设

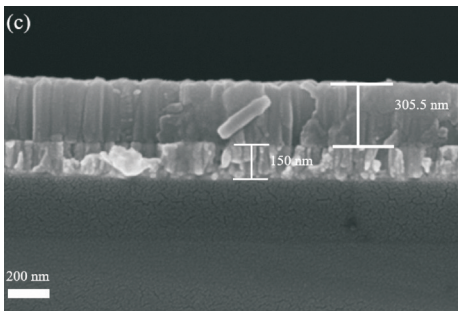
为 0.1 A。在 0.5 Pa、1.2 Pa、2.4 Pa 和 3.0 Pa 气压下沉积的 VO_x 薄膜器件 I-V 特性如图 5 所示。



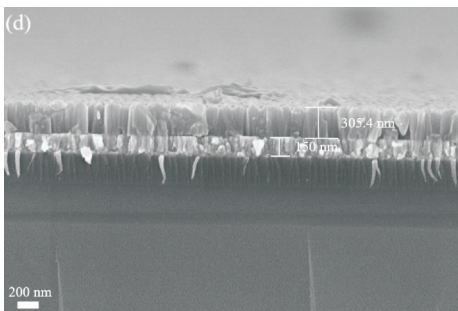
(a)0.5 Pa 沉积的 VO_x 薄膜



(b)1.2 Pa 沉积的 VO_x 薄膜



(c)2.4 Pa 沉积的 VO_x 薄膜

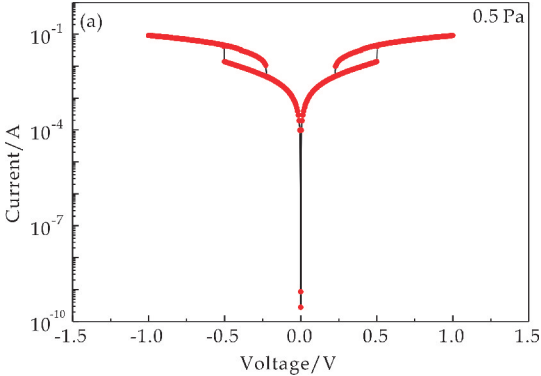


(d)3.0 Pa 沉积的 VO_x 薄膜

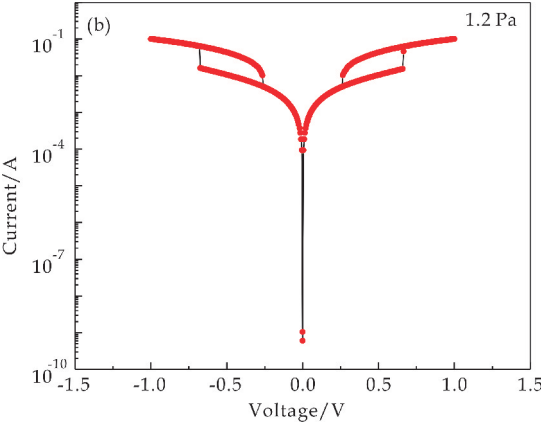
图 4 不同沉积气压的 VO_x 薄膜
的 SEM 截面图

四个器件均不需要进行 Forming 过程就能测量到对称的 TS 特性。随着电压逐渐增加,器件电流也逐渐增加。当电压达到高于器件 V_{th} 时,器件的电流发生突变并最终达到限制电流值。此时器件进入开态,此时器件电阻较小。当电压减小到低于

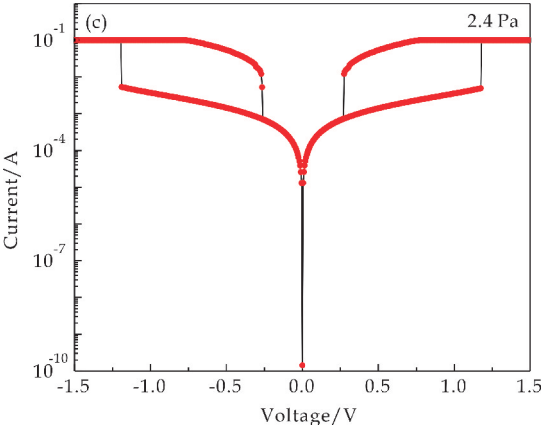
保持电压 V_{hold} 时,器件处于关态,电流急剧降低.当沉积气压为 0.5 Pa 时,器件 I-V 曲线的 V_{th} 较低大约为 0.5 V, V_{hold} 大约为 0.24 V,器件开启时电流的变化也较小,曲线的存储窗口值很小约为 4.5.当气压为 1.2 Pa 时,器件的 V_{th} 增加到约为 0.6 V, V_{hold} 大约为 0.26 V,比 0.5 Pa 时有所增大,曲线滞回窗口变宽.气压为 2.4 Pa 时,器件 V_{th} 有明显的增加并超过 1 V,此时 V_{th} 约为 1.2 V,器件的存储窗口值明显增大,存储窗口值为 25.开态下电流值达到限制电流值.当气压继续增大到 3.0 Pa 后,器件 V_{th} 和存储窗口值均有减小.



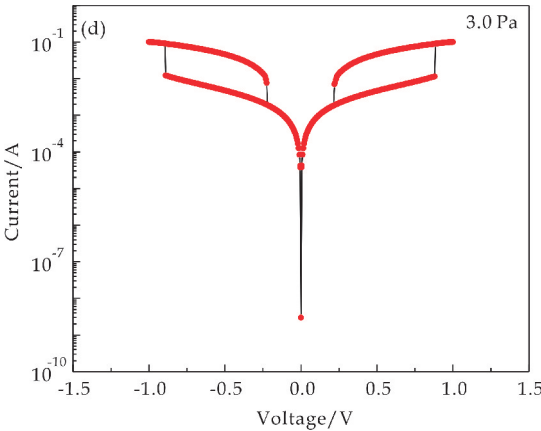
(a)0.5 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



(b)1.2 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



(c)2.4 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



(d)3.0 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件

图 5 不同沉积气压的 VO_x 薄膜阈值
开关器件的 I-V 特性曲线

图 6 所示为四个不同沉积气压的器件的阈值电压 V_{th} 分布图.从图 6 可以看出,随着沉积气压从 0.5 Pa 增加到 2.4 Pa,器件的阈值电压开始增加.但当气压高于 2.4 Pa 后阈值电压有所降低.

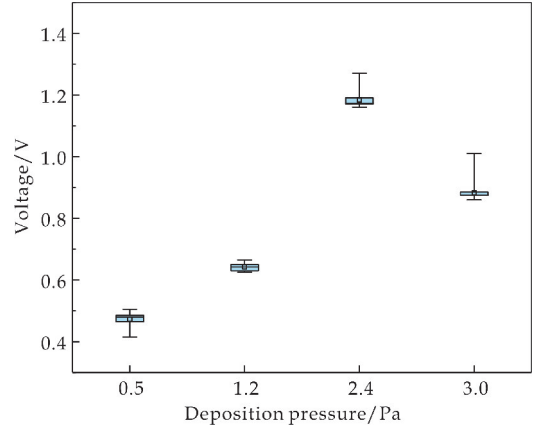
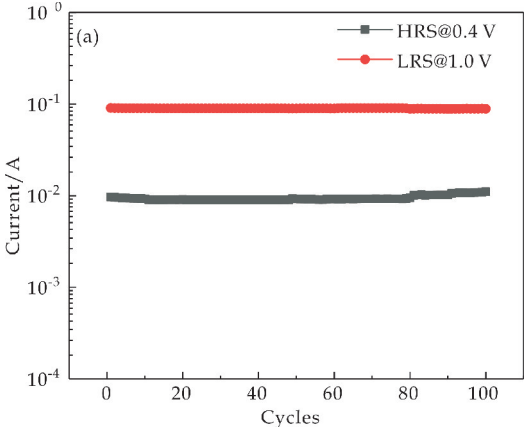


图 6 不同沉积气压的器件的阈值电压
 V_{th} 分布(方框图显示了 100 个样本
的分布,方格点是平均值)

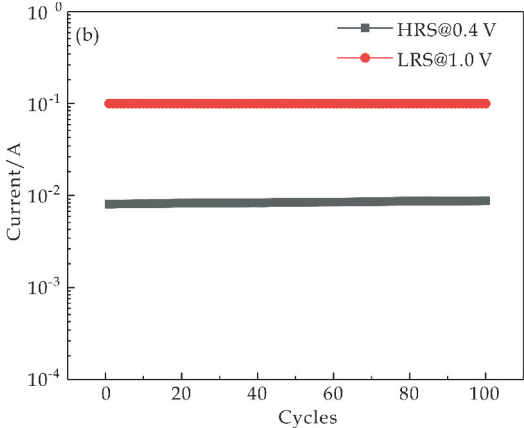
图 7 所示为四个器件的耐久性测试结果.其中,高低阻态的读取电压分别为 0.4 V 和 1.0 V.四种器件均可以达到 100 次的循环周期并且较为稳定,高低阻态电流的波动性不大.从图中可以观察到沉积气压为 0.5 Pa 的器件的 $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ 略低于 10,并且器件在后续的循环测试中高阻态电流有逐渐增大的趋势,这表明器件的性能开始失效.气压为 1.2 Pa 的器件 $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ 为 10.沉积气压为 2.4 Pa 的器件则展现出很大的 $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ 约为 10^2 ,在 100 个周期循环中高低阻态电流非常稳定没有明显的变化.然而,当沉积气压增加到 3.0 Pa 时,器件的 $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ 降低约为 28.另外,在循环周期测试中高阻态电流出现波动,器件稳定性变差.

为了研究沉积气压对器件阈值开关机制的影响,首先要分析器件的电子传导机制.图 8 为四种不同气压的器件在双对数坐标下对 I-V 曲线进行线性拟合来确定在不同电压分段的传导机制.由图 8 可

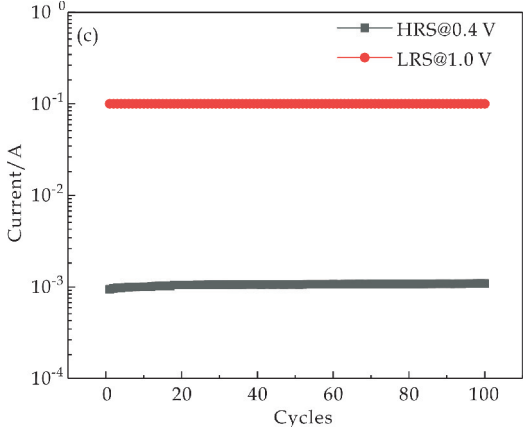
知,在低阻态时,所有器件的 I-V 曲线拟合的斜率约为 1,这说明器件在低阻态时电子传导机制符合欧姆定律传导机制.然而,器件在高电阻下态的 I-V 曲线被拟合成多段斜率不同的拟合直线,低电压区域(0~0.4 V)时器件的 I-V 曲线拟合所得到的斜率约等于 1.这表明在低电压区域器件的电子传导行为符合欧姆定律^[19,20].当电压进一步升高到达高电压区域时(0.4 V~V_{th}),0.5 Pa 和 1.2 Pa 器件的 I-V 曲线拟合的斜率从约为 1.2 增加到 1.5,器件的电流电压符合一种近似的线性关系($I \propto V^\alpha$, $1 < \alpha < 2$).2.4 Pa 和 3.0 Pa 器件的 I-V 曲线拟合的斜率从 1.2 增加到 2.1 和 2.2,器件电流于电压的二次方成正比关系即($I \propto V^2$)这符合 Child 平方定律^[19,20].



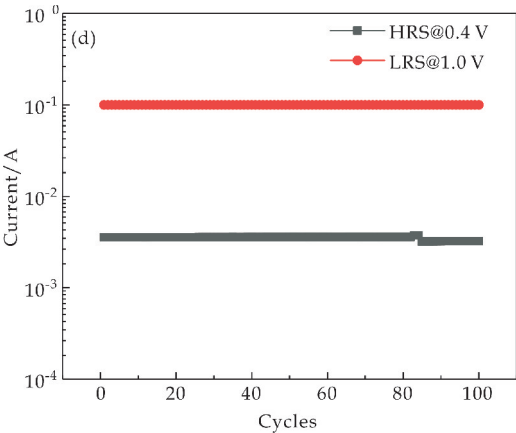
(a)0.5 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



(b)1.2 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



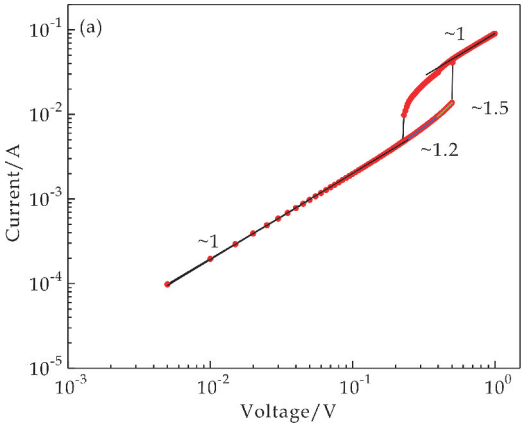
(c)2.4 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



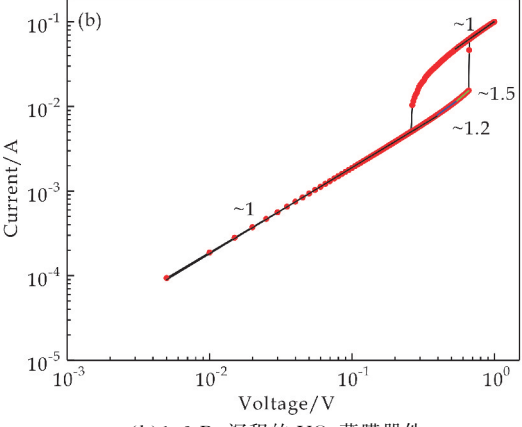
(d)3.0 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件

图 7 不同沉积气压的 VO_x 薄膜
阈值开关器件的循环耐久性测试

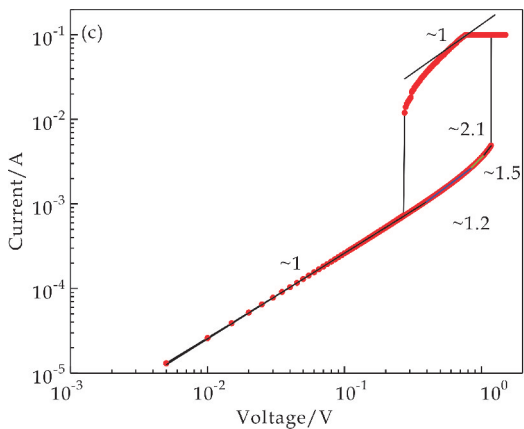
总体来看,器件在高电阻态时的传导机制符合陷阱填充的空间电荷限制电流机制(Trap-Fill Space Charge Limited Current, TF-SCLC)^[21].TF-SCLC 机制的主要特征是器件的 I-V 曲线的拟合直线对应于三个阶段:欧姆传导阶段($I \propto V$),Child 定律($I \propto V^2$)和电流激增阶段($I \propto V^\alpha$, $\alpha > 2$)^[22].其中,0.5 Pa 和 1.2 Pa 器件符合较弱的 TF-SCLC 机制($I \propto V^\alpha$, $1 < \alpha < 2$)^[23],而 2.4 Pa 和 3.0 Pa 器件符合较强的 TF-SCLC 机制($I \propto V^\alpha$, $\alpha \geq 2$)^[24].这表明器件的 VO_x 薄膜中存在一定的 O 空位缺陷,并且沉积氧压的不同导致了 O 空位含量的不同,这可以从 VO_x 薄膜的 XPS 图谱可以看出.



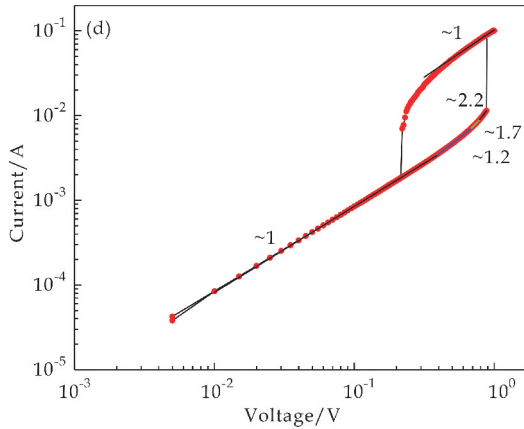
(a)0.5 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



(b)1.2 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



(c) 2.4 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件



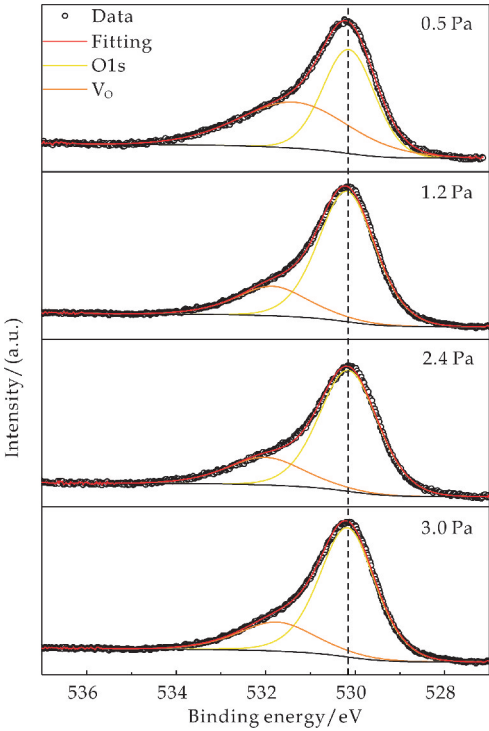
(d) 3.0 Pa 沉积的 VO_x 薄膜器件

图 8 不同沉积气压的 VO_x 薄膜器件在双对数坐标下 I-V 曲线的线性拟合

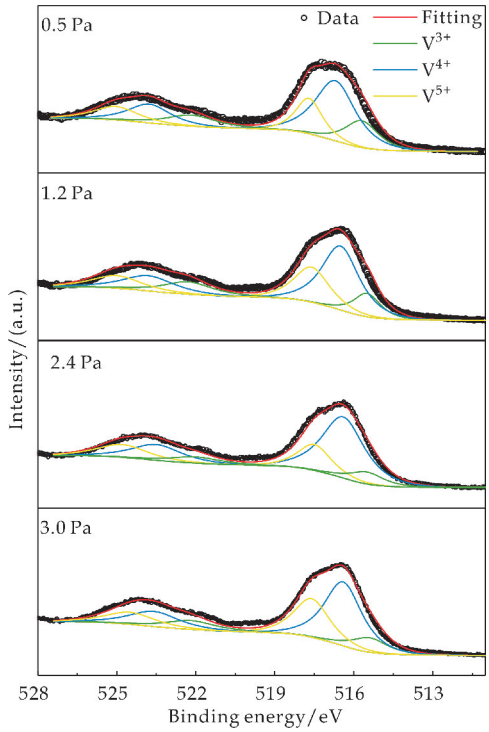
图 9 为不同沉积气压的 VO_x 薄膜器件中的 O 1s 和 V 2p 的 XPS 精细谱. 从图 9(a) 所示的 O 1s XPS 精细谱图可知, 结合能为 530.15 eV 出的谱峰对应于 VO_x 薄膜中的 V-O 键, 在结合能约为 531.4 eV 处的谱峰对应着 VO_x 薄膜中的 O 空位^[25]. 当沉积气压从 0.5 Pa 增加到 3.0 Pa, V-O 键谱峰的强度逐渐增大, O 空位对应的谱峰的强度相对降低. 这表明随着氧气气压的增加 VO_x 薄膜中的 O 空位的含量在逐渐减小.

从图 9(b) 所示的 V 2p XPS 精细谱图可知, 随着气压的增加, VO_x 薄膜中的 V 离子的不同价态的含量发生改变, 气压为 0.5 Pa 时, 515.46 eV 的峰位对应于 V³⁺ 和 516.55 eV 峰位对应的 V⁴⁺ 以及 517.70 eV 峰位对应的 V⁵⁺ 这是三种价态^[26] 的浓度比例分别约为 25.5%、56.7% 以及 17.8%. 当气压逐渐增加到 1.2 Pa 时, VO_x 薄膜中的 V³⁺ 价态浓度比例逐渐减小到 19.67%, V⁴⁺ 和 V⁵⁺ 价态浓度比例略有增加约为 58.5% 和 21.85%. 气压为 2.4 Pa 时, V⁴⁺ 价态浓度比例达到最大约为 60.37%, 这表明气压为 2.4 Pa 的器件 VO_x 薄膜的

主要成分时 VO₂, 并且根据 XRD 图可知此时薄膜具有非常好的结晶度. 而气压到达 3.0 Pa 后, VO_x 薄膜中 V³⁺ 和 V⁴⁺ 价态浓度比例减少到大约 15.7% 和 51.8%, V⁵⁺ 价态浓度比例达到最大约为 32.45%. 此时, VO_x 薄膜中高价态钒氧化物的含量有所增加.



(a) VO_x 薄膜器件的 O 1s 精细谱



(b) VO_x 薄膜器件的 V 2p 精细谱

图 9 不同沉积气压的 VO_x 薄膜器件的 O 1s 和 V 2p 的 XPS 精细谱

此外,在四个不同沉积气压下 VO_x 薄膜的 V 和 O 的含量分别为 1 : 1. 15、1 : 1. 45、1 : 1. 5 和 1 : 1. 61. 由此可以看出,随着氧压的增加,VO_x 薄膜中的 O 含量占比增加,V 从低价态被氧化为高价态. 但是总体来看,V 和 O 的比例与标准的钒氧化物的化学计量比有些差异,这可能是由 VO_x 薄膜中存在的多种不同价态的 V 以及薄膜中存在的 O 空位缺陷导致的.

VO_x 薄膜器件的电阻转变机制主要是薄膜中的 VO₂ 在施加外电压后发生金属-绝缘体转变导致器件从高电阻态转变为低电阻态^[27]. 但是 O 空位的存在会对器件的阻变机制产生一定的影响. 器件的电阻转变机制模型如图 10 所示. 在外加电压的刺激下 VO_x 薄膜中的离子发生定向迁移,此时在 VO_x 薄膜内部形成了由 VO₂、低价钒氧化物以及 O 空位共同组成的导电细丝,其中 VO₂ 作为导电细丝中控制电流传导的主要部分. 当施加的电压低于 V_{th} 时,导电细丝中的 VO₂ 表现为绝缘体特性的单斜结构的 M1 相,当电压高于 V_{th} 时,电流也随之增大,较大的电流通过导电细丝产生更多的焦耳热,这使得导电细丝附近的温度急剧升高,最终,导电细丝的 M1 相 VO₂ 发生金属-绝缘体转变形成金属性的四方金红石结构的 R 相 VO₂,这导致导电细丝的电阻变小,因此器件进入开启状态. 当电压减小到 V_{hold} 及 V_{hold} 以下时,导电细丝中的 R 相 VO₂ 转变为 M1 相 VO₂,器件回到高电阻的关闭状态.

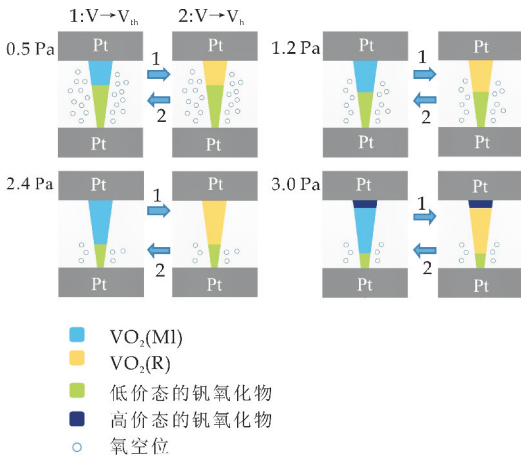


图 10 不同沉积气压的 VO_x 薄膜器件的电阻转变原理示意图

在不同的沉积气压下,器件的 O 空位含量有所变化这影响了器件导电细丝成分组成. 当器件薄膜沉积于低气压 0. 5 Pa 时,器件 O 空位含量比较多,O 空位起到了一定的掺杂作用导致 VO_x 薄膜

中形成低价态的钒氧化物,使导电细丝中的 VO₂ 含量减少从而降低了器件的开关比和阈值电压^[28]. 而当气压逐渐增大时,薄膜中的 O 空位含量下降,V⁴⁺ 的含量逐渐增加,导电细丝中的 VO₂ 含量也相应增加. 气压为 2. 4 Pa 时,薄膜中的 VO₂ 成分含量最高结晶度较好缺陷较少,这导致了器件拥有较大开关电流比和较大的阈值电压. 而当气压增加到 3. 0 Pa 时,VO_x 薄膜中 V⁴⁺ 的含量略有减少,V⁵⁺ 的含量逐渐增加,并且 VO₂ 结晶度变差. 这导致器件的开关性能变差.

3 结论

(1)使用 PLD 方法在四个不同的氧气气压下 0. 5 Pa、1. 2 Pa、2. 4 Pa 和 3. 0 Pa 沉积了约 300 nm 厚的 VO_x 薄膜为功能层的阈值开关器件,四个器件均表现出易失性的电阻转变行为,其中沉积气压为 2. 4 Pa 的器件具有最大的开关电流比以及较大的阈值电压 V_{th} 约为 1. 2 V,稳定性也较好,经过 100 次的循环测试性能没有退化.

(2)随着沉积气压的增加,器件高阻态的 I-V 曲线在阈值电压附近处的斜率逐渐增加,器件的电子传导行为符合陷阱填充的空间电荷限制电流行为 (TF-SCLC),器件中的 O 空位含量逐渐减少,VO_x 薄膜中的,器件高阻态电阻增加,这导致器件的开关电流比和阈值电压增加. 气压达到到 2. 4 Pa 时,VO_x 薄膜中的 VO₂ 的含量最大,器件的性能最好. 气压为 3. 0 Pa 时,VO_x 薄膜被氧化,使得 V⁵⁺ 的含量增加. 这导致器件性能下降. 这表明调控薄膜的氧空位含量可以达到改善器件性能的作用.

参考文献

[1] Linn E, Rosezin R, Kuegeler C, et al. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories[J]. Nature Materials, 2010, 9(5): 403-406.

[2] Li Y, Lv H, Liu Q, et al. Bipolar one diode-one resistor integration for high-density resistive memory applications [J]. Nanoscale, 2013, 5(11): 4 785-4 789.

[3] Huang J J, Tseng Y M, Hsu C W, et al. Bipolar nonlinear selector for 1S1R crossbar array applications[J]. IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(10): 1 427-1 429.

[4] Cario L, Vaju C, Corraze B, et al. Electric-field-induced resistive switching in a family of mott insulators: Towards a new class of RRAM memories[J]. Advanced Materials, 2010, 22 (45): 5 193-5 197.

[5] Kim S, Zhou J, Lu W D. Crossbar RRAM arrays: Selector device requirements during write operation[J]. IEEE Transac-

- tions on Electron Devices, 2014, 61(8): 2 820-2 826.
- [6] Midya R, Wang Z, Zhang J, et al. Anatomy of Ag/Hafnia-based selectors with 1010 nonlinearity[J]. Advanced Materials, 2017, 29(12): 1 604 457. 1-1 604 457. 8.
- [7] Karunakaran C, Senthilvelan S. Vanadia-catalyzed solar photooxidation of aniline[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 289(2): 466-471.
- [8] Liu J, Wang X, Peng Q, et al. Vanadium pentoxide nanobelts: Highly selective and stable ethanol sensor materials[J]. Advanced Materials, 2010, 17(6): 764-767.
- [9] Nagaraju D H, Wang Q, Beaujuge P, et al. Two-dimensional heterostructures of V_2O_5 and reduced graphene oxide as electrodes for high energy density asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(40): 17 146-17 152.
- [10] Imawan C, Steffes H, Solzbacher F, et al. Structural and gas-sensing properties of V_2O_5 - MoO_3 thin films for H_2 detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 77(1-2): 346-351.
- [11] Krusin Elbaum L, Newns D M, Zeng H, et al. Room-temperature ferromagnetic nanotubes controlled by electron or hole doping[J]. Nature, 2004, 431(7 009): 672-676.
- [12] Xue W, Liu G, Zhong Z, et al. A 1D vanadium dioxide nanochannel constructed via electric-field-induced ion transport and its superior metal-insulator transition[J]. Advanced Materials, 2017, 29(39): 1 702 162. 1-1 702 162. 9.
- [13] Wan Z, Darling R B, Majumdar A, et al. A forming-free bipolar resistive switching behavior based on ITO/ V_2O_5 /ITO structure[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(4): 041 601.
- [14] Son M, Liu X, Sadaf S M, et al. Self-selective characteristics of nanoscale VO_x devices for high-density ReRAM applications[J]. IEEE Electron Device Letters, 2012, 33(5): 718-720.
- [15] Zhou X, Gu D, Li Y, et al. A high performance electroformed single-crystallite VO_2 threshold switch [J]. Nanoscale, 2019, 11(45): 22 070-22 078.
- [16] Rupp J A J, Waser R, Wouters D J. Threshold switching in amorphous Cr-doped vanadium oxide for new crossbar selector [C]//2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW). Paris, France; IEEE, 2016: 1-4.
- [17] Hota M K, Nagaraju D H, Hedhili M N, et al. Electroforming free resistive switching memory in two-dimensional VO_x nanosheets[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(16): 163 106.
- [18] Lv X, Cao Y, Yan L, et al. Atomic layer deposition of VO_2 films with Tetrakis-dimethyl-amino vanadium (IV) as vanadium precursor [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 214-220.
- [19] Lee S, Kim J, Jeon J H, et al. Chemical vapor-deposited vanadium pentoxide nanosheets with highly stable and low switching voltages for effective selector devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 42 875-42 881.
- [20] Chen Z, Zhang Y, Yu Y, et al. Light assisted multilevel resistive switching memory devices based on all-inorganic perovskite quantum dots[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(18): 181 103.
- [21] Sokolov A S, Jeon Y R, Kim S, et al. Influence of oxygen vacancies in ALD HfO_{2-x} thin films on non-volatile resistive switching phenomena with a Ti/ HfO_{2-x} /Pt structure[J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 822-830.
- [22] Lampert M A, Mark P. Current injection in solids[J]. Electrical Science, 1970, 21(12): 558.
- [23] 王之顺. 基于 PEDOT:PSS 材料的阻变存储器的制备与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- [24] Zuo Q, Long S, Liu Q, et al. Self-rectifying effect in gold nanocrystal-embedded zirconium oxide resistive memory [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(7): 073 724.
- [25] Jaim H M I, Lee S, Zhang X, et al. Stability of the oxygen vacancy induced conductivity in $BaSnO_3$ thin films on $SrTiO_3$ [J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(17): 172 102.
- [26] Nirantar S, Mayes E, Rahman M A, et al. In situ nanostructural analysis of volatile threshold switching and non-volatile bipolar resistive switching in mixed-phased a- VO_x asymmetric crossbars [J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(12): 1 900 605.
- [27] Gu D, Qin H, Zhou X, et al. Investigation on electrically-driven semiconductor-metal transition of polycrystalline VO_2 thin films on two kinds of substrates[J]. AIP Advances, 2018, 8(1): 015 317.
- [28] Rupp J A J, Querré M, Kindsmüller A, et al. Different threshold and bipolar resistive switching mechanisms in reactively sputtered amorphous undoped and Cr-doped vanadium oxide thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(4): 044 502.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)04-0175-07

Degn-Harrison 反应扩散系统平衡态解的定性分析

李兵方¹, 李艳玲^{2*}

(1. 陕西铁路工程职业技术学院 基础课部, 陕西 渭南 714000; 2. 陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710119)

摘要:在齐次 Neumann 边界条件下研究一类 Degn-Harrison 反应扩散系统的平衡态问题. 首先利用极大值原理, 给出正解的先验估计. 其次利用 Hölder 不等式、Poincaré 不等式及 Cauchy 不等式, 给出正解的相关不等式性质, 并得到非常数正解的三个不存在性条件. 最后利用分歧理论, 在扩散系数满足一定条件时建立分歧正解的存在性. 结果表明, 如果营养物质扩散太慢、反应区域太小或者氧气扩散太快, 系统不会出现非齐次的空间结构; 而在一定扩散条件下, 系统将呈现空间分布不均匀的状态.

关键词:Degn-Harrison 反应扩散系统; 先验估计; 不存在性; 分歧

中图分类号:O175.26

文献标志码:A

Qualitative analysis of steady-state solutions for the Degn-Harrison reaction-diffusion system

LI Bing-fang¹, LI Yan-ling^{2*}

(1. Department of Basic Course, Shaanxi Railway Institute, Weinan 714000, China; 2. College of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract: The steady-state problem for the Degn-Harrison reaction-diffusion system subject to Neumann boundary conditions is considered. By maximum principle, Hölder inequality and Poincaré inequality, a priori estimate and some inequality properties of steady-state solutions are obtained. Meanwhile, three conditions of non-existence of non-constant positive steady-state solutions are given. Moreover, the existence of positive bifurcation solution is established using bifurcation theory. The results indicate that non-homogeneously spatial structures do not exist if the substance diffuses slowly, the reaction region is small, or the oxygen diffuses quickly. But, a state of non-homogeneous spatial distribution will be presented if some diffusion conditions are satisfied.

Key words: Degn-Harrison reaction-diffusion system; priori estimate; non-existence; bifurcation

* 收稿日期:2021-03-04

基金项目:国家自然科学基金项目(61872227).

作者简介:李兵方(1980—),男,河南商丘人,副教授,硕士,研究方向:微分方程

通讯作者:李艳玲(1963—),女,陕西西安人,教授,博士,研究方向:反应扩散方程理论分析与计算,yanlingl@snnu.edu.cn

0 引言

1969 年, Degn 和 Harrison 提出一类经典化学反应系统, 用以刻画连续培养皿中细菌 *Klebsiella aerogenes* 呼吸率的振荡行为^[1]. 在齐次 Neumann 边界条件下, Degn-Harrison 化学反应系统可由以下反应扩散方程组(1)表示^[2],

$$\begin{cases} X_t - D_X \Delta X = k_2 B - k_3 X - \frac{k_4 XY}{1 + qX^2}, & x \in \Omega, \\ Y_t - D_Y \Delta Y = k_1 A - \frac{k_4 XY}{1 + qX^2}, & x \in \Omega, \\ \partial_\nu X = \partial_\nu Y = 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases} \quad (1)$$

其中, X 和 Y 分别代表氧气和营养两种中间产物的浓度, A 和 B 分别代表两种资源且其浓度为常数, q 代表抑制强度, $k_i (i=1, 2, 3, 4)$ 是反应物的反应速率, Δ 是拉普拉斯算子, Ω 表示 $R^N (N \geq 1)$ 中具有光滑边界 $\partial\Omega$ 的有界区域, ∂_ν 表示外法向导数, D_X 和 D_Y 是反应物 X 和 Y 的扩散系数, 初始条件非负.

Degn-Harrison 反应扩散系统近年来已被国内外学者广泛关注. Peng 等^[2]考虑经无量纲化后的一类 Degn-Harrison 模型的平衡态问题, 借助拓扑度理论给出非常数正解存在的充分条件. 基于文献[2]的研究, Li 等^[3]继续研究该模型, 得到其 Hopf 分歧和稳态分歧的存在性及稳定性. Dong 等^[4]引入新的变量代换, 考虑另一类 Degn-Harrison 模型, 给出了 ODE 和 PDE 系统的 Hopf 分歧及其稳定性, 文献[5]简化了文献[4]中 ODE 系统 Hopf 分歧的产生条件, 文献[6]给出了该模型更细致的 Hopf 分歧分析. 文献[7, 8]分别讨论了 Degn-Harrison 系统的局部和整体稳定性. 对具有一般反应效应的 Degn-Harrison 模型, 文献[9]研究其斑图生成问题, 建立了平衡态分歧和 Hopf 分歧的存在性. 文献[10]给出了该推广模型的渐近稳定性分析和解的不存在性. 更多关于 Degn-Harrison 模型及其相关问题的研究, 可参考文献[11-17].

引入新的变量代换

$$\tau = k_3 t, u = \frac{X}{k_3}, v = \frac{Y}{k_3}, a = \frac{k_2 B}{k_3^2}, b = \frac{k_1 A}{k_3^2}, \\ d_1 = \frac{D_X}{k_3}, d_2 = \frac{D_Y}{k_3}, c = \frac{1}{qk_3^2}, d = \frac{k_4}{qk_3^2},$$

仍记 τ 为 t , 则系统(1)可化为

$$\begin{cases} u_t - d_1 \Delta u = a - u - \frac{d_1 uv}{c + u^2}, & x \in \Omega, \\ v_t - d_2 \Delta v = b - \frac{d_2 uv}{c + u^2}, & x \in \Omega, \\ \partial_\nu u = \partial_\nu v = 0, & x \in \partial\Omega. \end{cases} \quad (2)$$

本文以抑制强度 c 为参数, 研究系统(2)平衡态问题

$$\begin{cases} -d_1 \Delta u = a - u - \frac{d_1 uv}{c + u^2}, & x \in \Omega, \\ -d_2 \Delta v = b - \frac{d_2 uv}{c + u^2}, & x \in \Omega, \\ \partial_\nu u = \partial_\nu v = 0, & x \in \partial\Omega \end{cases} \quad (3)$$

正解的存在性. 显然, 当且仅当 $a > b$ 时, 系统(3)存在唯一正平衡点 (u_*, v_*) , 其中

$$u_* = a - b, v_* = \frac{b[c + (a - b)^2]}{d(a - b)}.$$

以下设 λ_n 为线性算子 $-\Delta$ 在 $\bar{\Omega}$ 上关于齐次 Neumann 边界条件的特征值, 其对应的规范化特征函数为 $\phi_n(x), n=0, 1, 2, \dots$, 则有

$$\lambda_0 = 0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \leq \dots$$

且 $\{\phi_n(x)\}_{n=0}^\infty$ 构成 $L^2(\Omega)$ 的一组基底.

1 正解的先验估计

本节将建立系统(3)非常数正解的先验估计及一些相关不等式性质.

引理 1^[18] 假设 $g \in C(\bar{\Omega} \times \mathbf{R})$.

(i) 如果 $\omega(x) \in C^2(\Omega) \cap C^1(\bar{\Omega})$ 满足

$$\begin{cases} \Delta \omega(x) + g(x, \omega(x)) \geq 0, & x \in \Omega, \\ \partial_\nu \omega \geq 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases}$$

且 $\omega(x_0) = \max_{\bar{\Omega}} \omega(x)$, 则 $g(x_0, \omega(x_0)) \geq 0$.

(ii) 如果 $\omega(x) \in C^2(\Omega) \cap C^1(\bar{\Omega})$ 满足

$$\begin{cases} \Delta \omega(x) + g(x, \omega(x)) \leq 0, & x \in \Omega, \\ \partial_\nu \omega \geq 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases}$$

且 $\omega(x_0) = \min_{\bar{\Omega}} \omega(x)$, 则 $g(x_0, \omega(x_0)) \leq 0$.

定理 1 设 $(u, v) = (u(x), v(x))$ 是系统(3)的正解, 则有

$$u(x) < a, \frac{bc}{ad} < v(x), \forall x \in \bar{\Omega}.$$

如果 $c > \frac{a^2 b}{a - b}$, 那么 $(u(x), v(x))$ 满足

$$a - \frac{b(c + a^2)}{c} < u(x) < a,$$

$$\frac{bc}{ad} < v(x) < \frac{bc(c + a^2)}{d[(a - b)c - a^2 b]}.$$

证明: 令 $u(x_0) = \max_{\bar{\Omega}} u(x)$, 根据引理 1(i) 可得 $u(x_0) < a$, 从而

$$u(x) \leq u(x_0) < a.$$

令 $v(x_1) = \max_{\bar{\Omega}} v(x)$, 根据引理 1(ii) 可得

$$v(x) \geq v(x_1) \geq \frac{b(c + u^2(x_1))}{du(x_1)} > \frac{bc}{ad}.$$

如果 $c > \frac{a^2 b}{a - b}$, 那么令

$$u(x_2) = \min_{\bar{\Omega}} u(x), v(x_3) = \max_{\bar{\Omega}} v(x).$$

由引理 1 及 x_2, x_3 定义得

$$a < u(x_2) + \frac{du(x_2)v(x_3)}{c},$$

$$b \geq \frac{du(x_3)v(x_3)}{c + u^2(x_3)} > \frac{du(x_2)v(x_3)}{c + a^2}.$$

因此 $u(x) \geq u(x_2) > a - \frac{b(c+a^2)}{c}$, 进而得

$$v(x) \leq v(x_3) \leq \frac{b(c+u^2(x_3))}{du(x_3)} < \frac{bc(c+a^2)}{d[(a-b)c-a^2b]}.$$

证毕.

令 $\bar{u} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} u(x) dx, \bar{v} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} v(x) dx$. 系统(3)中两个方程相减, 并在 Ω 上积分, 由边界条件易知 $\bar{u} = a - b$. 定义 $\phi = u - \bar{u}, \psi = v - \bar{v}$, 则

$$\int_{\Omega} \phi dx = \int_{\Omega} \psi dx = 0.$$

若 (u, v) 是非常数解, 则 ϕ 和 ψ 在 Ω 上变号. 下面给出 ϕ, ψ 的一些相关结论.

引理 2 设 $(u, v) = (u(x), v(x))$ 是系统(3)的非常数正解, 则有

$$\int_{\Omega} \phi \psi dx > 0, \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla \psi dx > 0.$$

证明: 令 $\omega = d_2 v - d_1 u$, 则

$$-\Delta \omega = b - a + u = u - \bar{u} = \phi. \quad (4)$$

两边同乘以 ω 并在 Ω 上积分, 整理可得

$$\int_{\Omega} |\nabla \omega|^2 dx = d_2 \int_{\Omega} \phi v dx - d_1 \int_{\Omega} \phi u dx =$$

$$d_2 \int_{\Omega} \phi \psi dx - d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx \quad (5)$$

因此

$$\int_{\Omega} \phi \psi dx = \frac{\int_{\Omega} |\nabla \omega|^2 dx + d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx}{d_2} > 0.$$

将式(4)两端同乘以 ϕ 并在 Ω 上积分得

$$\int_{\Omega} \phi^2 dx = \int_{\Omega} \nabla \omega \cdot \nabla \phi dx =$$

$$d_2 \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla v dx - d_1 \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla u dx.$$

因此

$$\int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla \psi dx = \frac{\int_{\Omega} \phi^2 dx + d_1 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx}{d_2} > 0. \quad (6)$$

证毕.

由定理 1 知, 当 $c > \frac{a^2 b}{a-b}$ 时, 存在依赖于 a, b, c, d 正常数 C_1, C_2 , 使得

$$\left| b - \frac{d u v}{c + u^2} \right| \leq C_1, \left| a - u - \frac{d u v}{c + u^2} \right| \leq C_2.$$

引理 3 设 $c > \frac{a^2 b}{a-b}$, 存在正常数 C_1 , 使得

$$\int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq \frac{C_1^2 |\Omega|}{d_2^2 \lambda_1}, \int_{\Omega} |\psi|^2 dx \leq \frac{C_1^2 |\Omega|}{d_2^2 \lambda_1^2}$$

证明: 将系统(3)的第二个等式两端同乘以 ψ 并在 Ω 上积分得

$$d_2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx = \int_{\Omega} \left(b - \frac{d u v}{c + u^2} \right) \psi dx \leq$$

$$C_1 \int_{\Omega} |\psi| dx.$$

由 Hölder 不等式得

$$\int_{\Omega} |\psi| dx < |\Omega|^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\Omega} |\psi|^2 dx \right)^{\frac{1}{2}}.$$

由 Poincaré 不等式得

$$\int_{\Omega} |\psi|^2 dx \leq \frac{1}{\lambda_1} \left(\int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \right).$$

因此

$$d_2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq C_1 \sqrt{\frac{|\Omega|}{\lambda_1}} \left(\int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \right)^{\frac{1}{2}}.$$

整理得

$$\int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq \frac{C_1^2 |\Omega|}{d_2^2 \lambda_1}.$$

由 Poincaré 不等式得

$$\int_{\Omega} |\psi|^2 dx \leq \frac{C_1^2 |\Omega|}{d_2^2 \lambda_1^2}.$$

证毕.

同理可得

引理 4 设 $c > \frac{a^2 b}{a-b}$, 存在正常数 C_2 , 使得

$$\int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx \leq \frac{C_2^2 |\Omega|}{d_1^2 \lambda_1}, \int_{\Omega} |\phi|^2 dx \leq \frac{C_2^2 |\Omega|}{d_1^2 \lambda_1^2}.$$

由引理 3 和引理 4 可得以下先验估计.

定理 2 设 $c > \frac{a^2 b}{a-b}$, 则有

$$\|\phi\|_{W^{1,2}(\Omega)} \leq \frac{C_2 |\Omega|^{\frac{1}{2}}}{d_1} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \right),$$

$$\|\psi\|_{W^{1,2}(\Omega)} \leq \frac{C_1 |\Omega|^{\frac{1}{2}}}{d_2} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \right).$$

定理 3 设 $c > \frac{a^2 b}{a-b}$, 则有

$$\frac{d_2^2 \lambda_1^2}{2d_1^2 \lambda_1^2 + 2d_1 \lambda_1 + 1} \leq \frac{\int_{\Omega} |\nabla u|^2 dx}{\int_{\Omega} |\nabla v|^2 dx} \leq \frac{d_2^2}{d_1^2}. \quad (7)$$

证明: 由于 $\omega = d_2 v - d_1 u$, 则有

$$\int_{\Omega} |\nabla \omega|^2 dx = d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx -$$

$$2d_1 d_2 \int_{\Omega} \nabla \phi \cdot \nabla \psi dx + d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx.$$

根据式(6)可得

$$\int_{\Omega} |\nabla \omega|^2 dx = d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx - d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx - 2d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx. \quad (8)$$

因此

$$d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx + 2d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx \leq d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx.$$

所以

$$d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla u|^2 dx \leq d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla v|^2 dx. \quad (9)$$

即得式(7)右边不等式成立. 式(8)变形可得

$$d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx = \int_{\Omega} |\nabla \omega|^2 dx + d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx + 2d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx.$$

结合式(5)可得

$$d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx = d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx + d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx + d_2 \int_{\Omega} \phi \psi dx.$$

利用 Cauchy 不等式可得

$$\int_{\Omega} \phi \psi dx \leq \frac{1}{2d_2\lambda_1} \int_{\Omega} \phi^2 dx + \frac{d_2\lambda_1}{2} \int_{\Omega} \psi^2 dx.$$

再利用 Poincaré 不等式可得

$$\int_{\Omega} \phi^2 dx \leq \frac{1}{\lambda_1} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx, \\ \int_{\Omega} \psi^2 dx \leq \frac{1}{\lambda_1} \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx.$$

因此

$$d_2^2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq d_1^2 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx + d_1 \int_{\Omega} \phi^2 dx + \frac{1}{2\lambda_1} \int_{\Omega} \phi^2 dx + \frac{d_2^2\lambda_1}{2} \int_{\Omega} \psi^2 dx \leq \left(d_1^2 + \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{1}{2\lambda_1}\right) \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx + \frac{d_2^2}{2} \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx.$$

进一步计算得

$$\frac{d_2^2}{2} \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq \frac{2d_1^2\lambda_1^2 + 2d_1\lambda_1 + 1}{2\lambda_1^2} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx.$$

即得式(7)左边不等式成立.

证毕.

定理 4 设 $c > \frac{a^2b}{a-b}$, 则有

$$\frac{d_2^2\lambda_1^3}{(1+\lambda_1)(2d_1^2\lambda_1^2 + 2d_1\lambda_1 + 1)} \leq \frac{\int_{\Omega} (|\nabla \phi|^2 + \phi^2) dx}{\int_{\Omega} (|\nabla \psi|^2 + \psi^2) dx} \leq \frac{d_2^2}{d_1^2}.$$

证明: 利用 Poincaré 不等式知

$$\int_{\Omega} (|\nabla \phi|^2 + \phi^2) dx \leq \frac{1+\lambda_1}{\lambda_1} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx.$$

注意到

$$\frac{\int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx}{\frac{1+\lambda_1}{\lambda_1} \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx} \leq \frac{\int_{\Omega} (|\nabla \phi|^2 + \phi^2) dx}{\int_{\Omega} (|\nabla \psi|^2 + \psi^2) dx}.$$

在式(7)两边同乘以 $\frac{\lambda_1}{1+\lambda_1}$ 整理可得.

证毕.

2 非常数正解的不存在性

本节将给出系统(3)非常数正解的不存在性条件. 首先考虑扩散系数 d_2 对系统(3)非常数正解不存在性的影响.

定理 5 设 $c > \frac{a^2b}{a-b}$, 则存在依赖于 $a, b, c, d, d_1, \lambda_1$ 的正常数 D^* , 使得当 $0 < d_2 < D^*$ 时, 系统(3)不存在非常数正解.

证明: 将系统(3)第二个方程两端同乘以 ψ 并在 Ω 上积分得

$$d_2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx = - \int_{\Omega} \frac{d\psi}{c+u^2} \psi dx = - \int_{\Omega} \left[\frac{d\psi}{c+u^2} (v - \bar{v}) \psi + \frac{d\psi}{c+u^2} \bar{v} \psi \right] dx = - \int_{\Omega} \left[\frac{d\psi}{c+u^2} \psi^2 + \left(\frac{d\psi}{c+u^2} - \frac{d\bar{u}}{c+u^2} \right) \bar{v} \psi \right] dx = - \int_{\Omega} \frac{d\psi}{c+u^2} \psi^2 dx + \int_{\Omega} \frac{d(c - u\bar{u})\bar{v}}{(c+u^2)(c+\bar{u}^2)} \phi \psi dx.$$

由定理 1 知, 存在依赖于 a, b, c, d 的正常数 M_1, M_2 , 使得

$$d_2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq M_1 \int_{\Omega} |\phi \psi| dx - M_2 \int_{\Omega} \psi^2 dx.$$

由 Cauchy 不等式和 Poincaré 不等式得

$$d_2 \int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \leq \frac{M_1^2}{4M_2} \int_{\Omega} \phi^2 dx \leq \frac{M_1^2}{4M_2\lambda_1} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx. \quad (10)$$

由式(9)和式(10)得

$$\int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx \leq \frac{d_2}{D^*} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx, \quad (11)$$

其中 $D^* = D^*(a, b, c, d, \lambda_1, d_1) = \frac{4M_2\lambda_1 d_1^2}{M_1^2}$. 因此,

当 $d_2 < D^*$ 时, 由(11)式得 $\int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx = 0$. 由式(9)知, 在 Ω 上 $|\nabla \psi| = |\nabla \phi| = 0$, 即正解 (u, v) 一定是常数.

证毕.

当扩散系数 d_2 足够小时, 由定理 5 知, 系统(3)没有非常数正解. 下面的定理给出一个更强的结果: 如果 λ_1 足够大, 则对任意 $d_2 > 0$, 系统(3)都不存在非常数正解.

定理 6 设 $c > \frac{a^2b}{a-b}$, 则存在依赖于 a, b, c, d

的正常数 Λ , 使得当 $\lambda_1(\Omega) > \Lambda$ 时, 对任意 $d_2 > 0$, 系统(3)都不存在非常数正解.

证明: 将系统(3)第一个方程两边同乘 ϕ 并在 Ω 上积分得

$$d_1 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx = \int_{\Omega} \left(a - u - \frac{d_{uv}}{c + u^2} \right) \phi dx = - \int_{\Omega} \phi^2 dx - \int_{\Omega} \frac{d_{uv}}{c + u^2} \phi dx.$$

由于

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \frac{d_{uv}}{c + u^2} \phi dx &= \int_{\Omega} \left(\frac{d_{uv}}{c + u^2} - \frac{d_{\bar{u}v}}{c + \bar{u}^2} \right) \phi dx + \\ &\int_{\Omega} \left(\frac{d_{\bar{u}v}}{c + u^2} - \frac{d_{\bar{u}v}}{c + \bar{u}^2} + \frac{d_{\bar{u}v}}{c + u^2} - \frac{d_{\bar{u}v}}{c + \bar{u}^2} \right) \phi dx = \\ &\int_{\Omega} \frac{d_{\bar{u}v}}{c + u^2} \phi^2 dx + \int_{\Omega} \frac{d_{\bar{u}}}{c + u^2} \phi \phi dx - \\ &\int_{\Omega} \frac{d_{\bar{u}v}(u + \bar{u})}{(c + u^2)(c + \bar{u}^2)} \phi^2 dx. \end{aligned}$$

进一步计算可得

$$d_1 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx \leq \int_{\Omega} \frac{d_{\bar{u}v}(u + \bar{u}) \phi^2}{(c + u^2)(c + \bar{u}^2)} dx - \int_{\Omega} \frac{d_{\bar{u}} \phi \phi}{c + u^2} dx$$

由定理 1 知, 存在依赖于 a, b, c, d 的正常数 M_3 , 使得

$$d_1 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx \leq M_3 \int_{\Omega} \phi^2 dx + M_3 \int_{\Omega} |\phi \phi| dx. \quad (12)$$

由 Hölder 不等式和 Poincaré 不等式得

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} |\phi \phi| dx &\leq \left(\int_{\Omega} |\phi|^2 dx \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\Omega} |\psi|^2 dx \right)^{\frac{1}{2}} \leq \\ &\frac{1}{\lambda_1} \left(\int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\Omega} |\nabla \psi|^2 dx \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

由式(10)知

$$\int_{\Omega} |\phi \phi| dx \leq \frac{M_4}{\lambda_1^{\frac{3}{2}} d_2^{\frac{1}{2}}} \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx,$$

这里 $M_4 = \frac{M_1}{2\sqrt{M_2}}$. 结合式(12)得

$$d_1 \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx \leq \frac{M}{\lambda_1} \left(1 + \frac{1}{(\lambda_1 d_2)^{1/2}} \right) \int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx, \quad (13)$$

这里 $M = \max\{M_3, M_4\}$.

若固定 $d_2 > 0$, 则当 $\lambda_1(\Omega) \rightarrow \infty$ 时,

$$\frac{M}{\lambda_1} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\lambda_1 d_2}} \right) \rightarrow 0.$$

由极限定义知, 存在正常数 Λ 充分大, 使得当 $\lambda_1(\Omega) > \Lambda$ 时,

$$\frac{M}{\lambda_1} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\lambda_1 d_2}} \right) < d_1.$$

此时由式(13)可得 $\int_{\Omega} |\nabla \phi|^2 dx = 0$, 从而 u 和 v 都是常数, 因此系统(3)不存在非常数正解.

证毕.

令 $D_* = \frac{M}{\lambda_1} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\lambda_1 d_2}} \right)$, 则有以下结论成立.

定理 7 设 $c > \frac{a^2 b}{a - b}$, 则存在依赖于 $a, b, c, d, d_2, \lambda_1$ 的 D_* , 使得当 $d_1 > D_*$ 时, 系统(3)不存在非常数正解.

3 平衡态分歧

本节利用 Crandall-Rabinowitz 分歧定理^[18], 以 d_1 为分歧参数, 建立系统(3)非常数正解的存在性. 这里指出, 若以 d_2 为分歧参数, 在一定条件下仍可类似得到系统(3)发自平衡点 (u_*, v_*) 的分歧正解, 不再赘述.

作变换 $(\bar{u}, \bar{v}) = (u - u_*, v - v_*)$, 代入系统(3), 仍用 u, v 表示 \bar{u}, \bar{v} , 则有

$$\begin{cases} -d_1 \Delta u = a - (u + u_*) - \frac{d(u + u_*)(v + v_*)}{c + (u + u_*)^2}, & x \in \Omega, \\ -d_2 \Delta v = b - \frac{d(u + u_*)(v + v_*)}{c + (u + u_*)^2}, & x \in \Omega, \\ \partial_{\nu} u = \partial_{\nu} v = 0, & x \in \partial \Omega, \end{cases} \quad (14)$$

令 $X = \{(u, v) \in [W^{2,p}(\Omega)]^2 : \partial_{\nu} u = \partial_{\nu} v = 0, x \in \partial \Omega\}$ 和 $Y = [L^p(\Omega)]^2$. 定义映射 $F: \mathbf{R}^+ \times X \rightarrow Y$ 为 $F(d_1, U) =$

$$\begin{pmatrix} d_1 \Delta u + a - (u + u_*) - \frac{d(u + u_*)(v + v_*)}{c + (u + u_*)^2}, \\ d_2 \Delta v + b - \frac{d(u + u_*)(v + v_*)}{c + (u + u_*)^2} \end{pmatrix},$$

$$U = (u, v).$$

系统(3)的常数解相应于系统(14)的零解. 显然

$$F(d_1, 0) = 0.$$

$F(d_1, U)$ 关于 U 在零解处的 Fréchet 导数为 $F_U(d_1, 0) =$

$$\begin{pmatrix} d_1 \Delta - 1 - \frac{b(c - u_*^2)}{u_*(c + u_*^2)} & -\frac{b}{v_*} \\ -\frac{b(c - u_*^2)}{u_*(c + u_*^2)} & d_2 \Delta - \frac{b}{v_*} \end{pmatrix},$$

其所有特征值可由 $L_k (k = 0, 1, 2, \dots)$ 的特征值给出, 其中

$$L_k = \begin{pmatrix} f_0 - d_1 \lambda_k & g_0 \\ 1 + f_0 & g_0 - d_2 \lambda_k \end{pmatrix},$$

这里

$$f_0 = -\frac{ac + (a - 2b)(a - b)^2}{(a - b)[c + (a - b)^2]},$$

$$g_0 = -\frac{d(a - b)}{c + (a - b)^2} < 0.$$

设 L_k 的特征方程为

$$\mu^2 - T_k\mu + D_k = 0,$$

其中

$$T_k = f_0 + g_0 - (d_1 + d_2)\lambda_k,$$

$$D_k = d_1d_2\lambda_k^2 - (d_2f_0 + d_1g_0)\lambda_k - g_0.$$

若 $\lambda_1 > \frac{-g_0}{d_2f_0}$, 则令

$$d_{1,k} = \frac{g_0 + d_2f_0\lambda_k}{\lambda_k(d_2\lambda_k - d_1g_0)}, \tag{15}$$

以下定理给出系统(3)分歧正解的存在性.

定理 8 若对任意正整数 $i, k \geq 1$, 当 $i \neq k$ 时都有 $d_{1,i} \neq d_{1,k}$, 其中 $d_{1,k}$ 由式(15)给出, 则 $(d_{1,k}, 0)$ 是方程 $F(d_1, U) = 0$ 的一个分歧点. 对 $|s|$ 充分小, 存在方程 $F(d_1, U) = 0$ 的一条解曲线

$$\Gamma(s) = (d_1(s), (u(s), v(s))),$$

满足

$$d_1(0) = d_{1,k}, (u(0), v(0)) = (0, 0),$$

$$u(s) = s\phi_k + o(s), v(s) = se_k\phi_k + o(s),$$

其中 $d_1(s), u(s), v(s)$ 关于 s 连续可微, 且

$$e_k = \frac{1 + f_0}{d_2\lambda_k - g_0}.$$

证明: 根据文献[19]中单重特征值分歧定理知, 若 $(d_{1,k}, 0)$ 是分歧点, 则须满足以下三个条件:

(i) F_{d_1}, F_U 和 F_{d_1U} 存在且连续;

(ii) $\dim \ker F_U(d_{1,k}, 0) = \text{codim} R(F_U(d_{1,k}, 0)) = 1$;

(iii) 令 $\ker F_U(d_{1,k}, 0) = \text{span}\{\Phi_k\}$, 则

$$F_{d_1U}(d_{1,k}, 0)\Phi_k \notin R(F_U(d_{1,k}, 0)).$$

下面逐一验证.

算子 F 的线性化算子为

$$L(d_{1,k}) = F_U(d_{1,k}, 0) = \begin{pmatrix} f_0 - d_{1,k}\Delta & g_0 \\ 1 + f_0 & g_0 - d_2\Delta \end{pmatrix}.$$

显然, F_{d_1}, F_U 和 F_{d_1U} 是连续的. 条件(i)满足.

当 $d_1 = d_{1,k}$ 时, 有 $D_k = 0$, 从而

$$\ker F_U(d_{1,k}, 0) = \text{span}\{\Phi_k\},$$

其中 $\Phi_k = \begin{pmatrix} 1 \\ e_k \end{pmatrix} \phi_k, e_k = \frac{1 + f_0}{d_2\lambda_k - g_0}$. 因此

$$\dim \ker L(d_{1,k}) = 1.$$

算子 $L(d_{1,k})$ 的共轭算子为

$$L^*(d_{1,k}) = \begin{pmatrix} f_0 - d_{1,k}\Delta & 1 + f_0 \\ g_0 & g_0 - d_2\Delta \end{pmatrix}.$$

类似可得

$$\ker L^*(d_{1,k}) = \text{span}\{\Phi_k^*\}, \Phi_k^* = \begin{pmatrix} 1 \\ e_k^* \end{pmatrix} \phi_k,$$

其中 $e_k^* = \frac{g_0}{d_2\lambda_k - g_0} < 0$. 由 $R(L) = (\ker L^*)^\perp$ 得

$$\text{codim } R(L(d_{1,k})) = \dim \ker L^*(d_{1,k}) = 1.$$

条件(ii)满足.

最后, 通过计算可得

$$F_{d_1U}(d_{1,k}, 0)\Phi_k = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Phi_k = \begin{pmatrix} -e_k\lambda_k\phi_k \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{且 } \langle F_{d_1U}(d_{1,k}, 0)\Phi_k, \Phi_k^* \rangle_Y = -e_k e_k^* \lambda_k \neq 0,$$

从而可得

$$F_{d_1U}(d_{1,k}, 0)\Phi_k \notin R(L(d_{1,k})).$$

条件(iii)满足.

证毕.

4 结论

本文针对一类具有齐次 Neumann 边界条件的 Degn-Harrison 化学反应系统, 首先在代表抑制剂强度的参数 c 适当大时, 得到氧气浓度的下界估计和营养物浓度的上界估计, 进而建立了两中间产物的先验估计及一些相关不等式性质, 并在此基础上给出了系统(3)非常数正解的不存在性. 其次, 以扩散系数 d_1 为参数, 利用分歧理论在一定扩散条件下给出了系统(3)局部分歧正解的存在性. 结果表明, 如果营养物扩散太慢、反应区域太小或者氧气扩散太快, 系统(3)将不会出现非齐次的空间结构; 而在一定扩散条件下, 系统(3)将呈现空间分布不均匀的状态.

参考文献

[1] Degn H, Harrison D E F. Theory of oscillations of respiration rate in continuous culture of Klebsiella aerogenes[J]. Journal of Theoretical Biology, 1969, 22(2): 238-248.

[2] Peng R, Yi F Q, Zhao X Q. Spatiotemporal patterns in a reaction-diffusion model with the Degn-Harrison reaction scheme[J]. Journal of Differential Equations, 2013, 254(6): 2 465-2 498.

[3] Li S B, Wu J H, Dong Y Y. Turing patterns in a reaction-diffusion model with the Degn-Harrison reaction scheme [J]. Journal of Differential Equations, 2015, 259(5): 1 990-2 029.

[4] Dong Y Y, Li S B, Zhang S L. Hopf bifurcation in a reaction-diffusion model with Degn-Harrison reaction scheme [J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2017, 33: 284-297.

[5] 陈建业, 张存华. Degn-Harrison 化学模型的稳定性和 Hopf 分支[J]. 应用数学, 2018, 31(3): 683-689.

[6] Yan X P, Chen J Y, Zhang C H. Dynamics analysis of a chemical reaction-diffusion model subject to Degn-Harrison reaction scheme [J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2019, 48: 161-181.

[7] Lisena B. Some global results for the Degn-Harrison system with diffusion[J]. Mediterranean Journal of Mathematics, 2017, 14(2): 91.

[8] Abbad A, Bendoukha S, Abdelmalek S. On the local and global asymptotic stability of the Degn-Harrison reaction-diffusion model[J]. Mathematical Methods in the Applied Sciences, 2019, 42(2): 567-577.

[9] Zhou J. Pattern formation in a general Degn-Harrison reaction model [J]. Bulletin of the Korean Mathematical Society, 2017, 54(2): 655-666.

[10] Abbad A, Abdelmalek S, Bendoukha S, et al. A generalized Degn-Harrison reaction-diffusion system: Asymptotic stability and non-existence results[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2021, 57: 103 191.

[11] Hemmer P C, Velarde M G. Multiple steady states for the Degn-Harrison reaction scheme of abacterial culture [J]. Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter, 1978, 31(1): 111-116.

[12] Fairén V, Velarde M G. Time-periodic oscillations in a model for the respiratory process of abacterial culture[J]. Journal of Mathematical Biology, 1979, 8(2): 147-157.

[13] Guo G H, Li B F, Wei M H, et al. Hopf bifurcation and steady-state bifurcation for an autocatalysis reaction-diffusion model[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2012, 391(1): 265-277.

[14] Guo G H, Liu L, Li B F, et al. Qualitative analysis on positive steady-state solutions for an autocatalysis model with high order[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2018, 41: 665-691.

[15] Mansouri D, Abdelmalek S, Bendoukha S. Bifurcations and pattern formation in a generalized Lengyel-Epstein reaction-diffusion model[J]. Chaos, Solitons & Fractals, 2020, 132: 109 579.

[16] 李艳玲, 李 瑜, 郭改慧. 一类混合比率依赖食物链扩散模型的 Hopf 分支[J]. 应用数学学报, 2019, 42(1): 1-14.

[17] 刘晓慧, 郭改慧. 一类米氏饱和可逆生化反应模型的 Hopf 分支[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(1): 186-192.

[18] Lou Y, Ni W M. Diffusion, self-diffusion and cross-diffusion [J]. Journal of Differential Equations, 1996, 131(1): 79-131.

[19] Crandall M G, Rabinowitz P H. Bifurcation from simple eigenvalues[J]. Journal of Functional Analysis, 1971, 8: 321-340.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 141 页)

[11] Ma J Z, Wang Y F, Feng X, et al. Synthesis cooling water system with air coolers [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 131: 643-655.

[12] Lozano A, Barreras F, Fueyo N, et al. The flow in an oil/water plate heat exchanger for the automotive industry [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 28: 1 109-1 117.

[13] Musto M, Bianco N, Rotondo G, et al. A simplified methodology to simulate a heat exchanger in an aircraft's oil cooler by means of a porous media[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 94: 836-845.

[14] Missirlis D, Donnerhack S, Seite O, et al. Numerical development of a heat transfer and pressure drop porosity model for a heat exchanger for aero engine applications [J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30: 1 341-1 350.

[15] 谭礼斌, 袁越锦, 黄 灿, 等. 基于 STAR-CCM+ 的发电机组流场对比分析及结构优化[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2019, 38(4): 77-82.

[16] 谭礼斌, 袁越锦, 刘小强, 等. 基于 STAR-CCM+ 的通机消声器护罩温度场数值模拟[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(2): 134-142, 149.

[17] 谭礼斌, 袁越锦, 徐英英, 等. 基于 STAR-CCM+ 的某低速电动车用散热器数值模拟分析[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(3): 145-152.

[18] 张桃沙, 苏小平, 包 圳, 等. 某发动机排气歧管热应力仿真与分析[J]. 机械设计与制造, 2016(11): 171-174.

[19] 王星宇, 杨 立, 许恩赐. 稳定温度分层流的数值模拟与实验研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(28): 174-178.

[20] Yuejin Yuan, Tan L, Xu Y, et al. Three-dimensional CFD modeling and simulation on the performance of steam ejector heat pump for dryer section of the paper machine [J]. Vacuum, 2015, 122(12): 168-178.

[21] Zhang C, Uddin M, Robinson C, et al. Full vehicle CFD investigations on the influence of front-end configuration on radiator performance and cooling drag [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 130: 1 328-1 340.

[22] Fontanesi S, Giacomini M. Multiphase CFD-CHT optimization of the cooling jacket and FEM analysis of the engine head of a V6 diesel engine[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 52(2): 293-303.

[23] 谭礼斌, 袁越锦, 赵 哲, 等. 基于 CFD 的发动机冷却水套共轭传热分析[J]. 重庆理工大学学报, 2020, 34(11): 87-93.

[24] 彭 玮, 李国祥, 闫 伟. 工程机械用散热器数值模拟中近壁处理方法影响分析[J]. 内燃机工程, 2015, 36(1): 100-105.

【责任编辑: 蒋亚儒】

《陕西科技大学学报》入选 2020 年版 北大中文核心期刊

2021 年 3 月,陕西科技大学学报编辑部收到北京大学《中文核心期刊要目总览》2020 年版编委会正式通知:《陕西科技大学学报》入选《中文核心期刊要目总览》2020 年版(即第 9 版)综合性理工农医类核心期刊。《中文核心期刊要目总览》是由北京大学图书馆及北京十几所高校图书馆众多期刊工作者及相关单位专家参加的中文核心期刊评价研究成果,已经出版了 1992、1996、2000、2004、2008、2011、2014、2017 年版共 8 版,主要是为图书情报部门对中文学术期刊的评估与订购、为读者导读提供参考依据。其评审分为定量评价和定性评审二个阶段。在 2020 年版评审过程中,共涉及 13764 种期刊,定性评审专家 1 万多位。经过定量筛选和专家定性评审,最终从我国正在出版的中文期刊中评选出 1990 种核心期刊。

《陕西科技大学学报》创刊于 1982 年,初期为半年刊,限国内发行,1984 年起改为季刊,1986 年经国家科委批准刊物面向国内外公开发刊,2002 年起改为双月刊。目前,《陕西科技大学学报》为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵“双效期刊”、中国高校优秀科技期刊、陕西省优秀科技期刊、中国科学引文数据库来源期刊、《中国期刊网》及《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》全文收录期刊、《中文科技期刊全文数据库》收录期刊、《中国核心期刊(遴选)数据库》全文收录期刊,以及《美国化学文摘》(CA)、《俄罗斯文摘杂志》(AJ)、《英国食品科技文摘》(FSTA)、《美国艾博思科全文数据库》(EBSCOhost)、《美国乌利希国际期刊指南》(UPD)等大型国际数据库固定收录期刊。

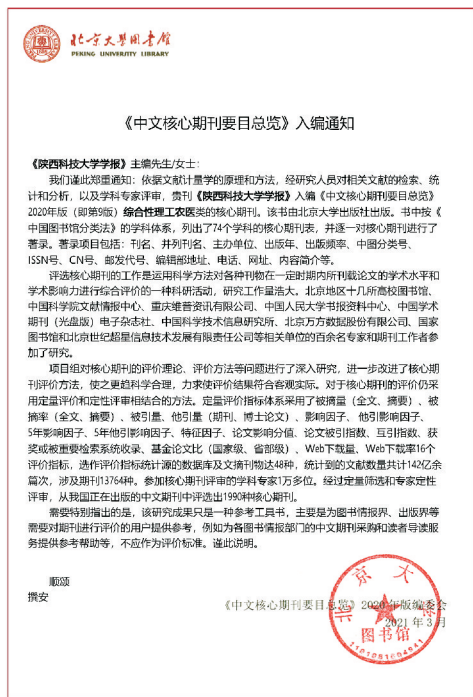


图 1 《陕西科技大学学报》入编 2020 年版
北大中文核心期刊通知



图 2 《陕西科技大学学报》入选 2020 年
中国科技核心期刊证书