



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0001-05

高温高浓竹浆黑液流变性及膨胀性研究

岳小鹏¹, 杜鑫^{1,2}, 徐永建^{1*}

(1. 陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:碱回收蒸发系统新技术的应用,使入炉黑液固含量超过 70%,因此有必要研究高固含量黑液的流变性能。 NaAlO_2 在燃烧法除硅工艺中除硅效果极佳,需要探究其对竹浆黑液膨胀性带来的影响。本文利用 AR2000ex 动态流变仪,在 70℃ 和 98℃ 高温条件下对固含量为 70.19% 和 79.87% 的竹浆黑液的流变特性进行研究,发现在 0~100 s^{-1} 剪切速率范围内竹浆黑液符合假塑性流体的流动特征,且呈现出较强的弹性固体性质。提高温度可以有效降低黑液的表观粘度,减弱黑液的假塑性,削弱其内部结构强度,有助于黑液在碱回收过程中的输送。通过对黑液等温膨胀体积指数(VIE)的测定,发现 NaAlO_2 添加量为 0.5% 时,黑液的膨胀率最大,继续加大添加量会抑制黑液的膨胀。

关键词:黑液;流变特性;假塑性;膨胀性

中图分类号:X793 **文献标志码:**A

Study on rheological properties and expansion of thick bamboo kraft black liquor at high temperature

YUE Xiao-peng¹, DU Xin^{1,2}, XU Yong-jian^{1*}

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: It is necessary to study the rheological properties of black liquor at a high solid content above 70 wt% due to the development of new technology for the recovery unit in pulp and paper industry. Adding sodium aluminate can ensure high efficiency in the method of black liquor combustion to remove silicon. Nevertheless, the effect of sodium aluminate on the expansion of black liquor should not be ignored. The rheological properties of thick bamboo kraft black liquor (70.19 wt% and 79.87 wt%) at different temperatures (70 °C and 98 °C) were investigated by an AR2000ex rotational rheometer. The results proved that the flowability of the bamboo kraft black liquor obeyed the law of pseudoplastic fluid in the shear rate range of 0~100 s^{-1} . Thick bamboo kraft black liquor represented strong elastic solid

* 收稿日期:2017-07-27

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2012BAD23B02); 陕西科技大学学术带头人团队基金项目(2013XSD25)

作者简介:岳小鹏(1982—),男,山东青岛人,讲师,博士,研究方向:生物质复合材料

通讯作者:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用、清洁生产及碱回收除硅技术, 154197301@qq.com

properties. The apparent viscosity of black liquor could be reduced effectively with the increase of temperature. High temperature also weakened the pseudoplastic characteristics of black liquor, as well as the intensity of the molecular structure of black liquor. Therefore, it was benefit for the transportation of black liquor. As an indication of expansion of black liquor, the volumetric isothermal expansivity (VIE) reached the maximum value when the loading of sodium aluminate was 0.5 wt%. The expansion of the black liquor would be suppressed if the loading was increased continued.

Key words: black liquor; rheological properties; pseudoplastic; expansion

0 引言

目前国内外非木材纤维原料的纸浆生产以碱法为主,制浆过程中产生大量的黑液通过碱回收进行处理^[1].其过程主要包括黑液的提取、蒸发、燃烧,绿液的苛化以及白泥的回收^[2].以竹浆草浆为代表的非木材原料灰分含量高,且灰分中 60% 以上是 SiO_2 ,给碱回收系统带来了一系列硅干扰问题^[3]:原料中的硅与碱反应生成 Na_2SiO_3 进入黑液,使废液粘度升高,洗浆时黑液提取率低;在蒸发浓缩过程中 Na_2SiO_3 的存在使黑液的粘度随浓度的增加快速增加,从而影响黑液的蒸发,黑液容易结垢等^[4].前期的研究发现^[5], NaAlO_2 作为一种高效除硅剂,在燃烧法除硅工艺中的有较大的应用价值,但是 NaAlO_2 的添加对黑液相关性能的报道较少,因此有必要研究其对黑液燃烧过程中膨胀性的影响。

制浆原料和蒸煮工艺条件决定了黑液的化学组成,黑液的理化性能与温度、无机物含量和固形物含量密切相关^[6].相比于木浆黑液而言,竹浆黑液由于自身木素含量低,戊糖和硅含量较高,其粘度较大燃烧热值较低,在碱回收单元产生较大的障碍,增加了运营成本^[7].国内竹浆黑液的固形物含量需要被浓缩到 60% 以上才能达到入炉燃烧的需求^[8],实现黑液高浓燃烧是制浆造纸行业碱回收系统的发展趋势.其主要优点如下:提高燃烧炉的容量以及碱回收效率;增加热值提高燃烧效率,使黑液在碱回收炉中的燃烧更加平稳;减少 SO_2 、 H_2S 等污染物的排放等^[9].在一定浓度范围内,黑液的粘度随着固含量的增加呈指数式增长^[10],给黑液的泵送造成很大难题.另外,提高黑液浓度还可能会造成运输管道、蒸发器、收集器以及喷嘴的堵塞问题.目前,国外已经实现了木浆黑液的高浓燃烧(固含量达 90%),因此,十分有必要对 70%~80% 固含量的高浓竹浆黑液在高温过程的流变特性进行研究,为竹浆黑液高浓燃烧提供基本的理论支

撑^[11].

高浓竹浆黑液取自赤天化纸业股份有限公司,利用 AR2000ex 流变仪探讨在 70 °C 和 98 °C 下黑液的流变特性,研究高温高浓黑液的剪切稀化特性,并探究了添加不同含量 NaAlO_2 对黑液膨胀性的影响,为改进碱回收单元设计实现高浓燃烧提供参考.

1 实验部分

1.1 实验原料、试剂与仪器

(1)实验原料:竹浆黑液样品取自贵州赤天化纸业股份有限公司碱回收系统黑液压力槽,固含量 70.19%,总硫含量 4.43%,总碱量 25.012%,黑液高位发热 11.18 MJ/kg,相对密度为 1.639 8 g/mL.

(2)试剂:铝酸钠, NaAlO_2 ,化学纯,购于国药集团化学试剂有限公司.

(3)实验仪器:AR2000ex 动态流变仪,美国 TA 公司;RW20Digital 悬臂式机械搅拌器,德国 IKA 公司;分析天平,精确度 0.1 mg,赛多利斯科学仪器有限公司;远红外快速干燥箱,最高温度 200 °C,北京科伟永兴仪器有限公司;定量滤纸,GB/T1914-93,杭州特种纸业有限公司;马弗炉, KSY-15-16,上海意丰电炉有限公司;真空干燥箱, DZF-6021,杭州市聚同电子有限公司.

1.2 样品制备

(1)称取一定量原黑液(固含量 70.19%)于烧杯中,加蒸馏水稀释,测得其固含量为 60.27%.取等量稀释黑液于三个烧杯中,分别加入占固形物含量 0.5%、1%、1.5%的 NaAlO_2 ,在 50 °C,260 rpm 条件下搅拌 10 min;

(2)称取等量原黑液于三个烧杯中,按照步骤(1)的方法制备 NaAlO_2 含量分别为 0.5%、1%、1.5%的固含量为 70.19%的待测样品;

(3)称取一定量原黑液于烧杯中,将黑液置于

真空干燥箱 80 ℃ 下浓缩,直至黑液固含量为 80% 左右.测定其固含量为 79.87%,按照步骤(1)的方法制备 NaAlO₂ 含量分别为 0.5%、1%、1.5% 的固含量为 79.87% 的待测样品.

1.3 实验方法

1.3.1 流变性测试

采用美国 AR2000ex 动态流变仪对竹浆黑液的表观粘度进行测试,夹具为直径 25 mm 的铝制圆形平板,测量间距为 700 μm,剪切速率范围为 0~100 s⁻¹. 温度 70 ℃ 和 98 ℃,竹浆黑液固含量 70.19% 和 79.89%.

非木浆竹浆黑液的表观粘度与剪切速率的关系可以用 Ostwald-de Wale 幂律方程来描述,即:

$$\eta_a = K \cdot \gamma^{n-1} \tag{1}$$

式(1)中:η_a 为表观粘度,Pa·s;γ 为剪切速率,s⁻¹;K 是与温度有关的材料参数,Pa·sn;n 是材料的流动指数或者非牛顿指数.当 n=1 时,材料为牛顿流体;n>1 时,材料为胀塑性流体;n<1 时,材料为假塑性流体,n 偏离 1 的程度越大,表示材料的假塑性越强.

1.3.2 膨胀性测试

按照参考文献[12]的方法,利用马弗炉对样品的 VIE 值进行测试.竹浆黑液固含量为 60.27%、70.19%、79.87%,NaAlO₂ 添加量分别为 0、0.5%、1%、1.5%.

非木浆黑液的膨胀效果以黑液 VIE 的膨胀率来表示^[13],其为加入 NaAlO₂ 后 VIE 的变化量和未添加 NaAlO₂ 时 VIE 值的比值,即:

$$Y = \frac{B_2 - B_1}{B_1} \times 100\% \tag{2}$$

式(2)中:Y 为膨胀率,%;B₁ 为未添加 NaAlO₂ 时的 VIE 值,cm³/g;B₂ 为添加 NaAlO₂ 后的 VIE 值,cm³/g.

2 结果与分析

2.1 高温高浓竹浆黑液的流变特性

竹浆黑液的流变学性质十分复杂,有相关研究表明^[11]:当黑液中的固形物含量小于 50% 时,有有机物和无机物以分散相的形式存在,而水为连续态,此条件下的黑液可看作是分散的水溶液,其具有凝固点的物理特性,竹浆黑液为牛顿流体,其粘度并不会随着剪切速率产生变化;而当固形物含量大于 50% 时,竹浆黑液转变为非牛顿流体,其流动特征与高分子材料中的假塑性流体类似,呈现出剪切稀

化现象.这是由于黑液中大量存在的木质素、纤维素、半纤维素等高聚物大分子,形成了有一定强度的三维网状空间结构,此时作为分散剂的水分散在 高分子链节之间的空隙中.这种条件下的竹浆黑液具有大多数高分子聚合物的理化性能,如玻璃转化温度.当周围环境的温度大于玻璃化转变温度时,高分子聚合物分子受热能获得动能,分子链段开始运动,若温度继续升高,聚合物将从玻璃态向高弹态转变,最终会成为粘流态.本文实验中测试的黑液固含量高达 70.19% 和 79.87%,含水量极少,在室温条件下其形态已接近固体,难以流动.在碱回收系统中,蒸发浓缩工段的温度大约为 120 ℃,浓缩后黑液的温度随着管道流动运输而逐渐降低.因此,实验在 70 ℃ 和 98 ℃ 高温条件下对其粘度进行测试,研究其剪切稀化特性,实验结果如图 1 和图 2 所示.

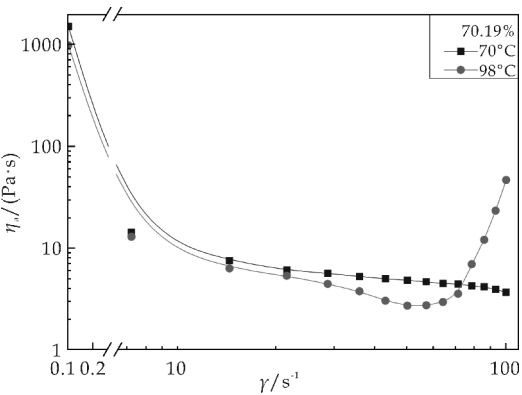


图 1 70.19% 固含量黑液的表观粘度 η_a 与剪切速率 γ 的关系

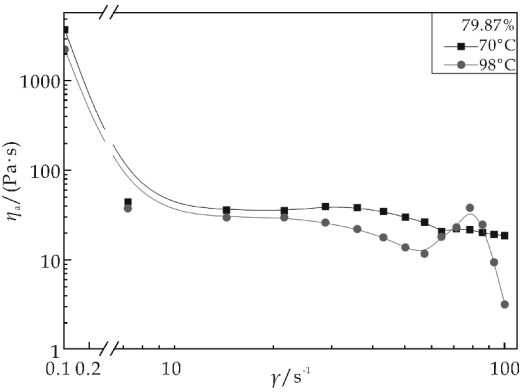


图 2 79.87% 固含量黑液的表观粘度 η_a 与剪切速率 γ 的关系

在 70 ℃ 温度下,固含量为 70.19% 和 79.87% 的竹浆黑液的表观粘度均随着剪切速率的增加而迅速下降,并逐渐趋于一个常数,呈现出了假塑性流体的剪切稀化特性.第一牛顿区特征并不明显;在 0.1~10 s⁻¹ 的低剪切速率区域,表观粘度下降

迅速,符合假塑性区域特征;在 $10\sim100\text{ s}^{-1}$ 区域,粘度下降趋势变缓,并逐渐趋于常数,这一区域为第二牛顿区。

在 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,高固含量竹浆黑液在假塑性区域的粘度变化规律与温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时非常相似,且温度越高表观粘度越低。但在第二牛顿区,黑液的表观粘度出现先下降而后上升的趋势,说明在剪切速率较高时出现了剪切增稠的现象,这与中低固含量条件下测得流变现象相似^[14,15]。

黑液的剪切稀化特性可以用分子缠结理论来进行解释^[16]:黑液中大量存在的木质素、纤维素、半纤维素等高聚物大分子的长链结构彼此缠结,形成有一定强度的分子网状结构,给流动过程造成阻力,表现为较高的粘度。但随着剪切速率的增加,网状结构在剪切力的作用下会遭到破坏,高分子长链被拉直、取向,此时流动阻力大大降低,粘度急剧下降。在 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,剪切增稠现象的出现说明高固含量的竹浆黑液呈现出了较强的弹性固体性质,而低剪切力不足以破坏其强弹性结构,因而出现增稠现象^[17]。提高温度可以加速黑液高聚物组分的降解以及分子链的运动,降低网状结构的强度。因此也可以推测 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下黑液的弹性固体性质更强,出现剪切增稠现象时的剪切速率更大,超出了本文实验测试范围。通过对比图 1 和图 2 中温度不同的两条曲线可以发现提高温度可以有效降低黑液的表观粘度^[18],因此在管道运输过程中,可以通过适当提高温度来达到降粘的目的,降低碱回收单元的运营成本。

根据 Ostwald-de Wale 幂律方程(公式 1),利用 origin 软件对所得数据进行拟合,所得结果如表 1 所示。虽然在 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下高固含量竹浆黑液表现出了剪切增稠现象,但整体来看其依然符合假塑性流体的流动特征。

表 1 Ostwald-de Wale 幂律方程拟合参数				
固含量/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$K/(\text{Pa}\cdot\text{s}^n)$	n	R^2
70.19	70	141.492 0	-0.035 7	0.999 95
	98	121.145 1	0.098 4	0.996 73
79.87	70	483.720 8	0.092 6	0.999 70
	98	329.180 4	0.145 0	0.999 48

在 Ostwald-de Wale 幂律方程中, n 与 1 之差,反映了材料非线性性质的强弱。由表 1 中的数据可以看出:温度越高, K 值越小, n 值越大。 n 值始终小于 1,且偏离 1 的程度较大,说明高固含量竹浆黑液的假塑性特征较强。相关系数 R^2 均大于 0.99,说明实验数据与幂律方程有较好的拟合效果。因此, Ostwald-de Wale 幂律方程可以较好的

描述竹浆黑液在高温高固含量条件下的粘度变化规律^[16],适当提高温度可以减弱黑液的假塑性,有利于其在管道喷嘴的输送。同时,可以利用竹浆黑液的剪切稀化特性来改善黑液的运输过程,例如可以适当改变流速和管道直径来增加剪切速率,减少流动阻力。

2.2 添加 NaAlO_2 对黑液 VIE 值的影响

等温膨胀体积指数简称 VIE,指每克固形物在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灼烧后膨胀的体积数,用来描述黑液固形物在脱水、炭化时的膨胀程度。在燃烧过程中,黑液中大多数有机物迅速脱水炭化,而无机物则形成炭化物的骨架,气体挥发形成炭层中的空隙,导致体积膨胀。在碱回收炉中, VIE 值可以指示燃烧炉垫层的疏松程度和燃烧状态,数值越大燃烧越充分,也因此成为碱回收过程中的一项重要指标。添加不同含量 NaAlO_2 对黑液 VIE 值及膨胀率的影响如图 3 和图 4 所示。

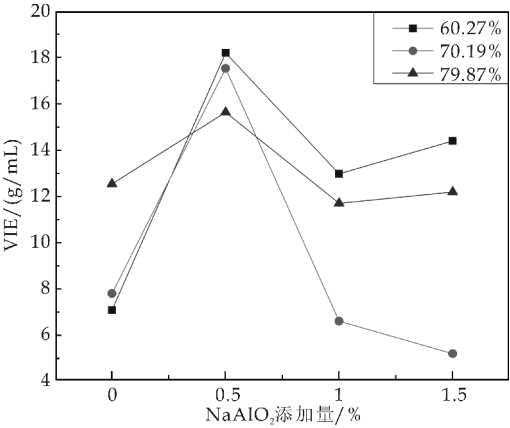


图 3 添加 NaAlO_2 对竹浆黑液 VIE 值的影响

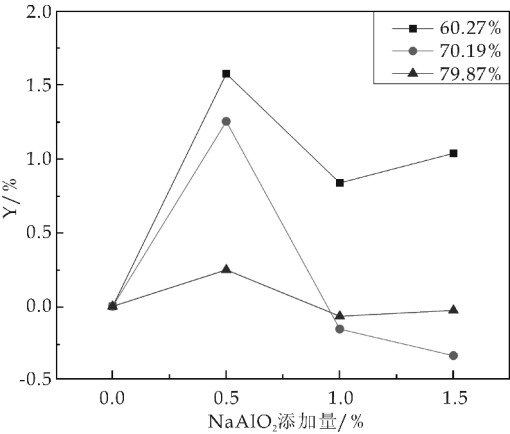


图 4 添加 NaAlO_2 对竹浆黑液膨胀率 Y 的影响

黑液 VIE 值与硅的含量、粘度以及无机物成分等密切相关。随着硅含量的降低, VIE 值明显提

高;粘度过大或者过小都不利于黑液拥有较好的膨胀性,而对黑液粘度影响较大的低聚糖和 LCC 含量都会对 VIE 值产生一定的影响;黑液中其他无机成分例如碳酸钠、硫酸钠、亚硫酸钠含量的增高均会降低黑液的 VIE 值.

由图 3、图 4 可知,竹浆黑液的 VIE 值和膨胀率 Y 均随着 NaAlO_2 添加量的增加出现先上升后下降的趋势,并且在添加量为 0.5% 时出现最大值.这是因为偏铝酸根离子在碱性条件下可以与黑液中的硅酸根离子发生反应形成沉淀物,从而降低黑液中的硅含量,VIE 值和 Y 值都会升高.但随着无机盐含量增加,抑制了黑液的膨胀,因此 NaAlO_2 添加量为 1% 和 1.5% 时,VIE 值和 Y 值都有所下降,甚至低于不添加 NaAlO_2 的空白样.

3 结论

(1)高固含量竹浆黑液在高温下呈现出假塑性流体的剪切稀化特征,Ostwald-de Wale 幂律方程可以较好的描述其粘度变化规律.适当提高温度可以有效降低黑液的表现粘度,减弱黑液的假塑性,有利于其在管道喷嘴的输送.利用黑液的剪切稀化特性可以改善黑液的运输过程,例如适当改变流速和管道直径来增加剪切速率,减少流动阻力.

(2)在 98 ℃ 下出现了轻微的剪切增稠现象,黑液多聚物中的有机高分子形成了较强的网状结构,呈现出较强的弹性固体性质,在黑液运输过程中,尤其在弯道、阀门、喷嘴处可能会引起流动障碍.适当提高温度有助于黑液的软化.

(3)随着 NaAlO_2 添加量的增加,黑液的 VIE 值和膨胀率先增大后减小,且在 NaAlO_2 的添加量为 0.5% 时达到最大值.

参考文献

[1] 张楠,刘秉钺,韩颖.我国的木浆和麦草浆黑液碱回收现状[J].中国造纸,2012,31(4):67-72.

[2] 蔡明亮,白生杰,刘明华.造纸黑液的处理及资源化利用现状[J].华东纸业,2016,47(1):39-42.

[3] 邵晶,张晓霞.麦草浆黑液降粘消除硅干扰的研究[J].长春理工大学学报,2003,26(4):58-63.

[4] 林文耀.我国造纸工业碱回收概况[J].造纸信息,2009(2):34-36.

[5] Xu Y J, Sun Hao, Li Xue, et al. Method of black liquor combustion to remove silicon from wheat straw pulping[J]. BioResources,2015,10(2):1 988-1 997.

[6] 贾原媛,高振楠,李修伦.黑液的粘度[J].西南造纸,2002(4):18-20.

[7] 汪萍,张珂.同步除硅处理对草浆黑液理化性质(粘度、VIE)的影响[J].中国造纸,1995,14(4):6-9.

[8] 袁迎凯,杨笃明,程启明.高温钝化技术在竹浆黑液蒸发中的应用[J].中国造纸,2010,29(1):64-66.

[9] P Llamas, T Domínguez, J M Vargas, et al. A novel viscosity reducer for kraft process black liquors with a high dry solid content[J]. Chemical Engineering and Processing, 2007,46:193-197.

[10] A A Zaman, A L Fricke. Effect of pulping conditions and black liquor composition on newtonian viscosity of high solid kraft black liquors[J]. Ind. Eng. Chem. Res,1996,35:590-597.

[11] 孙浩.竹浆黑液流变特性及燃烧法除硅的研究[D].西安,陕西科技大学,2014.

[12] 汪平,程新华.黑液等温膨胀体积指数(VIE)测定方法研究[J].中国造纸,1997,16(6):23-25.

[13] 徐永建.麦草浆黑液燃烧法除硅研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(1):6-10.

[14] 徐永建,章伟鹏,孙浩,等.硫酸盐竹浆黑液流变特性及燃烧法除硅的研究[J].中国造纸,2016,35(4):29-32.

[15] S. P. Singh, M. C. Bansal, S. P. Singh, et al. Rheological properties and statistical analysis of wheat straw soda black liquor[J]. Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects,2015,37:2 639-2 646.

[16] 班文霞.碱法草类造纸黑液降粘机理[J].内蒙古石油化工,2008(1):25-26.

[17] 黄俊,杨仁党.高浓度木浆、草浆混合黑液的流变性能研究[J].中华纸业,2010,31(1):59-63.

[18] 汪苹,程新华.草浆黑液降低粘度措施[J].中国造纸,1998,17(1):20-23.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0006-04

内切葡聚糖酶预处理对漂白针叶木浆打浆性能的影响

杜 敏, 李新平, 王志杰, 朱晶航

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用内切葡聚糖酶对漂白针叶木浆进行预处理,通过分析酶预处理后浆料在不同打浆转数下游离度、纤维形态以及成纸物理性能的变化,研究内切葡聚糖酶预处理对漂白针叶木浆打浆性能的影响.结果表明:在相同打浆转数下,随着酶用量的增加,浆料游离度逐渐降低,并且随着打浆转数的增加,酶预处理后浆料游离度下降幅度逐渐增加.酶预处理后浆料在打浆过程中发生更多的切断作用,纤维平均长度明显下降,且酶用量越大,长度下降幅度越大.当酶用量低于 0.1 U/g 时,在相同的浆料游离度下,酶预处理前后成纸松厚度基本保持不变,抗张指数有明显增加,内结合强度变化不明显.酶预处理不利于成纸透气度的提高.

关键词:内切葡聚糖酶;漂白针叶木浆;打浆;游离度;抗张指数

中图分类号:TQ353

文献标志码:A

Effect of endoglucanases pretreatment on bleached softwood pulp refining

DU Min, LI Xin-ping, WANG Zhi-jie, ZHU Jing-hang

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

Abstract: Endoglucanases was used to pre-treat bleached softwood pulp. In the present study, by measuring the freeness of pulp, fiber morphology and the paper performance in different refining revolutions, the effects of enzymatic pretreatment on pulp refining were studied. The results showed that: in same refining revolution, with the enzyme dosage increasing, the pulp freeness decreased gradually. After enzymatic pretreatment, the pulp had more cutting action in the refining process, the average fiber length after refining decreased significantly, larger the dosage, greater the decrease. When the enzyme dosage was lower than 0.1 U/g, the thickness and the binding strength of the paper sheet were almost same to the control sample, but the tensile index was significantly increased. Enzyme pretreatment was not conducive to the improvement of the air permeability of the paper sheet.

Key words: endoglucanases; bleached softwood pulp; refining; freeness; tensile index

* 收稿日期:2017-09-14

基金项目:国家自然科学基金项目(31370578);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM3083);陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1070)

作者简介:杜 敏(1976—),女,浙江嵊州人,讲师,博士,研究方向:植物资源化学

0 引言

打浆是造纸过程中重要的环节,通过打浆,使纤维润胀、适当切断、细纤维化,可以赋予成纸更好的物理性能^[1,2],但打浆过程消耗较大的能量^[3,4]。漂白针叶木浆纤维较长,挺硬,打浆过程中不易切断,因此较其他原料具有更大的打浆能耗^[4]。利用生物酶对浆料进行适度的预处理,使得纤维素大分子链发生部分断裂,纤维形态、结构、性能发生相应的变化^[5-7],再进行机械打浆,即酶促打浆,可以降低打浆时候的能量消耗^[8-15]。但在能耗降低的同时,成纸物理强度出现增加^[8,9]、无影响^[10,15]以及降低^[11-15]等多种变化。引起酶促打浆后成纸物理性能下降的原因是多方面的,如酶的种类^[15]、预处理工艺^[12-14]以及打浆强度^[11]等。研究酶促打浆后成纸物理性能变化规律对于促进酶预处理在打浆过程中的应用具有十分重要的意义,但这方面鲜有研究。本人前期已经对复合纤维素酶对漂白针叶木浆的打浆效果进行了研究,结果表明复合纤维素酶能够有效降低打浆能耗和改善成纸物理性能,但在用量较大或打浆强度太高的情况下,会造成成纸抗张指数的急剧下降^[16],本文则主要就内切葡聚糖酶对漂白针叶木浆打浆性能的影响进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

纤维原料:漂白针叶木浆,加拿大金虹鱼品牌;酶:内切葡聚糖酶,商品名 Novozym 476,购自 sigma 公司,其最适 pH 值范围为 4~6,最适温度为 40℃~50℃,酶活 690 U/mL。

1.2 主要仪器与设备

PFI 磨浆机,DCS-041P,日本 KRK 公司;加拿大游离度仪,2580-A,日本 KUMAGAI 公司;多媒体电子显微镜,MMDICH-30,日本 FEI 公司;纸页成型器,BBS-3,德国 ERNSTHAAGE 公司;电脑测控厚度紧度仪,DC-HJ Y03,四川省长江仪器厂;抗张强度仪,SEO64,瑞典 Lorentzen & Wettre 公司;内结合强度仪,KRK2085-D,日本 KRK 公司;透气度测定仪,B840,日本 KRK 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 酶预处理

参照文献^[16]的方法进行浆料的酶预处理。具体方法是:漂白针叶木浆板预先用水浸泡 6 h,然后用疏解机疏解 10 min,挤干水分,用 pH 4.8 的

柠檬酸缓冲溶液配成浓度为 3.0% 的浆料,加入一定量经稀释的酶,在 50℃ 振荡水浴中处理 2 h。处理结束后沸水浴灭活 5 min,然后用布氏漏斗抽滤,收集纤维平衡水分后备用。

1.3.2 打浆、抄片

利用 PFI 磨浆机进行打浆,打浆工艺为:浆料浓度 10%,刀片间距 0.2 mm。记录打浆转数用于控制打浆程度。利用 BBS-3 纸页成形仪抄取手抄片,手抄片定量为 60 ± 2 g/m²。

1.3.3 分析测定

游离度按照 Tappi 标准在游离度测定仪上进行测定。纸张松厚度、抗张指数、内结合强度、透气度等物理性能的测定均按照相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 酶预处理对打浆后浆料游离度的影响

在一定条件下,漂白针叶木浆用内切葡聚糖酶进行预处理,然后经 PFI 磨机械打浆,分别测定不同打浆转数下浆料游离度,结果如图 1 所示。对照样为未经酶预处理浆料,下同。

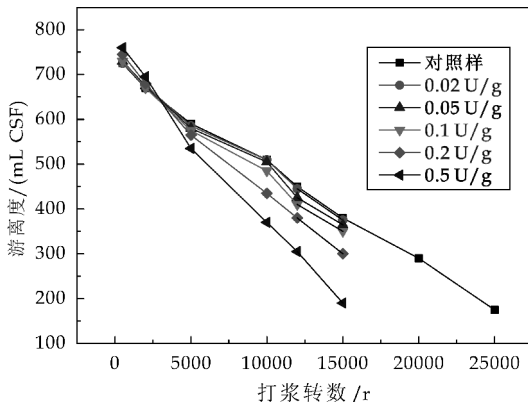


图 1 内切葡聚糖酶预处理对漂白针叶木浆打浆后游离度的影响

由图 1 可知,在酶用量较低的情况下(0.02 U/g),酶预处理前后浆料游离度基本保持不变。随着酶用量的增加,经相同转数打浆处理后浆料游离度逐渐降低,即滤水性能下降。并且随着打浆转数的增加,经酶预处理后浆料游离度下降幅度逐渐增加。在打浆转数为 10 000 r 的情况下,未经酶预处理浆料的游离度为 510 mL CSF,而经用量为 0.2 U/g 和 0.5 U/g 酶预处理后浆料游离度分别为 435 mL CSF 和 370 mL CSF,分别下降了 14.70% 和 27.45%。对漂白针叶木浆来说,打浆过程若要达到 400 mL CSF 的游离度,未经酶预处理的浆料

需要打浆 14 000 r 左右,而经 0.5 U/g 内切葡聚糖酶预处理后浆料只需打浆约 9 000 r. 由此可见,内切葡聚糖酶预处理可以有效降低漂白针叶木浆的打浆能耗,这一点与复合纤维素酶的作用效果相似^[16].

2.2 酶预处理对打浆后纤维形态的影响

图 2 是经不同用量的内切葡聚糖酶预处理再经机械打浆后纤维平均长度的变化情况. 由图 2 可知,未经酶预处理时,随着打浆转数的增加,纤维平均长度略有下降,但下降幅度很小,说明机械打浆过程中对纤维的切断作用并不明显. 经内切葡聚糖酶预处理后,当酶用量较小时(0.02 U/g, 0.05 U/g),酶预处理前后纤维平均长度基本保持不变. 但随着酶用量的增加,在相同的打浆转数下,纤维平均长度明显下降,且酶用量越大,长度下降幅度越大. 当酶用量为 0.5 U/g 时,打浆 5 000 r 后纤维平均长度即下降到 1.232 mm,较未经酶预处理时下降了 36.26%;此用量下打浆 15 000 r 后纤维平均长度下降到 0.401 mm,较未经酶预处理时下降了 79.26%.

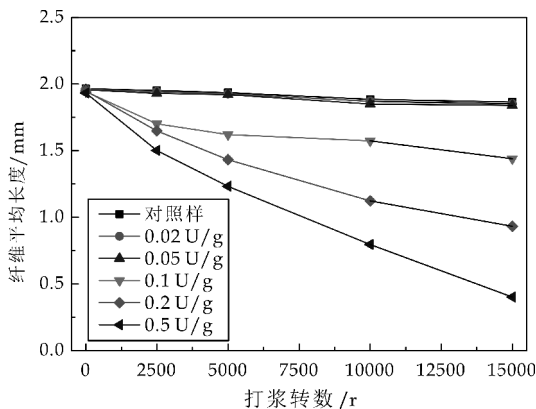


图 2 内切葡聚糖酶预处理对打浆后纤维平均长度的影响

图 3 为经不同程度内切葡聚糖酶预处理再 PFI 磨机械打浆 5 000 r 后纤维的光学电镜图片. 从图 3 可以看出,随着酶用量的增加,纤维发生断裂程度逐渐增加,浆料中纤维碎片数量逐渐增多. 由此可见,虽然内切葡聚糖酶的作用比较温和,但经其一定程度预处理后也会增加机械打浆过程中对纤维的剥皮和切断作用,从而对纤维造成比较严重的损伤,反而不利于纸张的抄造.

2.3 酶预处理对漂白针叶木浆成纸性能的影响

把经不同程度内切葡聚糖酶预处理后的浆料再经不同程度打浆处理,分别进行抄片,并对手抄片进行物理性能检测,结果如图 4~7 所示.

由图 4 可知,当酶用量低于 0.2 U/g 时,酶预处理前后成纸松厚度基本保持不变. 当酶用量增加到 0.5 U/g 时,在相同的游离度下成纸松厚度明显降低.

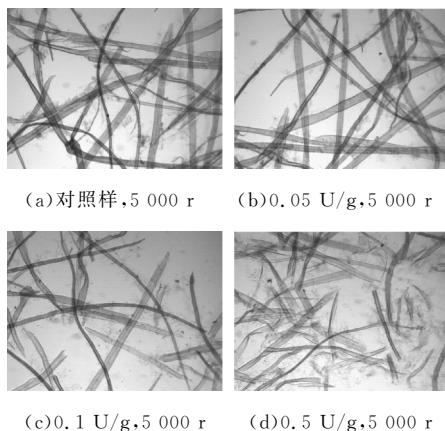


图 3 内切葡聚糖酶预处理对漂白针叶木浆打浆后纤维形态的影响($\times 100$)

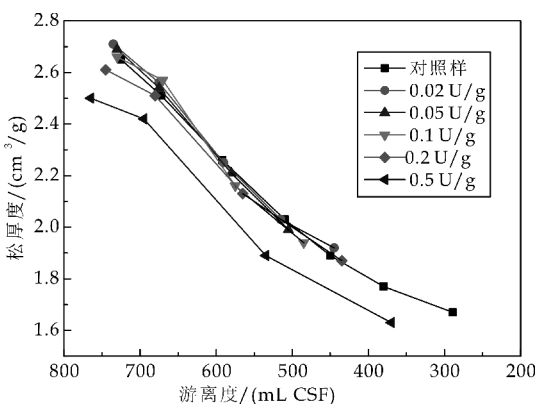


图 4 内切葡聚糖酶预处理对成纸松厚度的影响

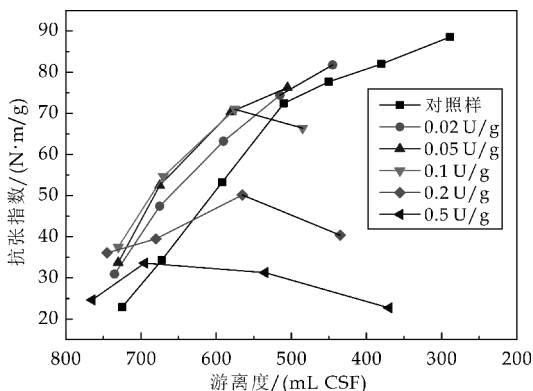


图 5 内切葡聚糖酶预处理对成纸抗张指数的影响

由图 5 可知,当内切葡聚糖酶用量为 0.02 U/g 和 0.05 U/g 时,经酶预处理以后,随着浆料游离度的降低,成纸抗张指数逐渐增加,其变化趋势与对照样一致,并且在相同的游离度下,经酶预处理

以后的浆料成纸抗张指数均高于对照样. 当酶用量增加到 0.1 U/g 时,随着打浆后浆料游离度的降低,成纸抗张指数先增加后下降. 在浆料游离度较高时,相同游离度下经酶预处理的浆料成纸抗张指数较对照样高,但是当游离度下降到 500 mL CSF 左右时,经 0.1 U/g 内切葡聚糖酶预处理以后浆料成纸抗张指数反而低于对照样. 随着酶用量的进一步增加,成纸抗张指数都呈现出随着游离度降低先增加后降低的变化,且酶用量越高,抗张指数下降幅度越大.

由图 6 可知,在酶用量低于 0.1 U/g 的情况下,酶预处理对成纸内结合强度影响不大. 在酶用量较高(大于 0.1 U/g)的情况下,当打浆后浆料游离度大于 500 mL CSF 时,在相同的游离度下,经内切葡聚糖酶预处理后浆料成纸内结合强度均高于对照样,且酶用量越高,则成纸内结合强度越高;但是当浆料游离度降低到 500 mL CSF 以下时,经酶预处理以后浆料成纸内结合强度反而较对照样有所降低.

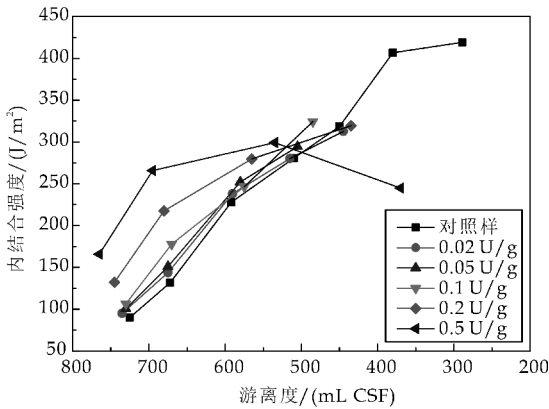


图 6 内切葡聚糖酶预处理对成纸内结合强度的影响

由图 7 可知,随着浆料游离度的降低,成纸透气度都呈现急速下降的变化趋势,当游离度小于 500 mL CSF 时,透气度都下降到 10 $\mu\text{m}/\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下. 在相同的游离度下,随着酶用量的增加,透气度逐渐降低.

综上所述,内切葡聚糖酶预处理对漂白针叶木浆打浆性能产生了较大的影响,进而影响了成纸物理性能,但是其影响与酶用量和打浆程度都有关系,这一点也与复合纤维素酶的情况相同^[16]. 适当的酶预处理结合一定的机械打浆有助于提高成纸的强度性能,但酶用量超过 0.1 U/g 时,打浆后纤维切断明显,造成成纸的松厚度、抗张指数急剧下降.

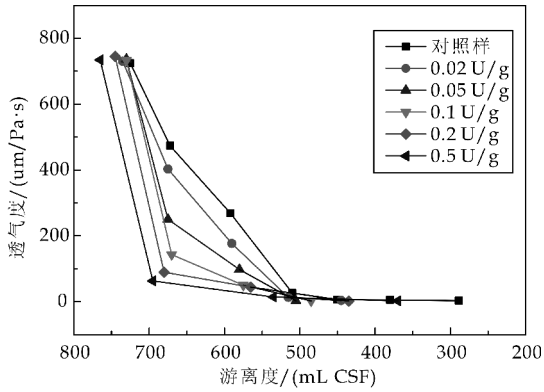


图 7 内切葡聚糖酶预处理对成纸透气度的影响

3 结论

- (1)内切葡聚糖酶预处理有助于降低漂白针叶木浆的打浆能耗.
- (2)酶预处理后浆料在打浆过程中发生更多的切断作用,纤维平均长度明显下降,且酶用量越大,长度下降幅度越大.
- (3)当酶用量低于 0.1 U/g 时,在相同的游离度下,酶预处理前后成纸松厚度基本保持不变,抗张指数明显增加. 酶预处理不利于成纸透气度的提高.

参考文献

[1] 卢谦和. 造纸原理与工程[M]. 2 版. 北京:中国轻工业出版社,2011.

[2] Gharehkhani S, Sadeghinezhad E, Kazi S N, et al. Basic effects of pulp refining on fiber properties-A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 785-803.

[3] 任永森,杨晨鸣. 关于造纸工业节能减排问题专访中国造纸协会[J]. 中华纸业, 2007, 28(8): 6-9.

[4] 陈新泉,张赣霞,刘 耿. 进口浆板打浆特性研究[J]. 造纸科学与技术, 2001, 20(6): 35-39.

[5] 杜 敏,李新平,陈立红,等. 酶水解过程中纤维素聚合度和结晶度的变化[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(5): 5-9.

[6] 王 转,李新平,杜 敏,等. 内切纤维素酶预处理对漂白马尾松纤维形态和结构的影响[J]. 中国造纸, 2015, 34(3): 11-16.

[7] A Suurnäkki, M Tenkanen, M Siikaaho, et al. Trichoderma reesei cellulases and their core domains in the hydrolysis and modification of chemical pulp[J]. Cellulose, 2000, 7(2): 189-209.

[8] 杨桂花,穆永生,陈嘉川,等. 酶处理对混合杨木 P-RC APMP 浆打浆性能的影响[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(5): 45-50.

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0010-05

芳纶纤维表面改性及其对芳纶 纸基材料机械性能的影响

谢 璠, 胡文静, 司联蒙, 郝 杨, 陆赵情

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

摘 要:针对芳纶短切纤维存在的表面光滑、呈化学惰性等优点,采用磷酸氧化、等离子体处理、多巴胺仿生修饰方法对纤维表面进行改性处理,对改性前后纤维的表观形貌和化学结构进行表征,并通过湿法成型制备相应的芳纶纸基材料.结果表明,改性后的纤维表面出现了高低不平的凹槽和刻蚀,纤维表面粗糙度增加,暴露出羟基和羧基等活性基团;磷酸处理和等离子体处理后制备的芳纶纸强度性能有所下降,多巴胺改性后制备的芳纶纸的强度性能有所提高,说明多巴胺改性赋予纤维一定的表面活性,使得纤维交织紧密,纤维间的结合强度提高,成纸性能变得优异.
关键词:芳纶短切纤维; 表面改性; 表观形貌; 芳纶纸基材料; 机械性能
中图分类号:TQ342⁺.722 **文献标志码:**A

The surface modification of aramid fiber and its effect on the mechanical strength of aramid paper-based material

XIE Fan, HU Wen-jing, SI Lian-meng, HAO Yang, LU Zhao-qing

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

Abstract: According to the surface defects of smooth and chemically inert surface of aramid chopped fiber, the surface modification method such as phosphoric acid oxidation, plasma and dopamine biomimetic methods were used to modify the surface of aramid chopped fiber. The morphologies of modified fibers were characterized and a series of aramid paper-based materials were prepared via wet-forming process. The results showed the rugged grooves and surface etching appeared on the surface of fibers and the surface roughness increased. Some active groups such as hydroxyl and carboxyl were exposed. The mechanical strength of aramid paper-based materials after phosphoric acid oxidation and plasma treatment decreased, the mechanical strength of paper with dopamine modification improved, which indicated dopamine modification endowed the fiber with surface activity, bonding fibers tightly and increasing the strength of paper.
Key words: aramid chopped fiber; surface modification; morphology; aramid paper-based materials; mechanical strength

* 收稿日期:2017-07-08
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCQ01-87); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS018); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016GBJ-18)
作者简介:谢璠(1989—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:高性能纤维及其纸基功能材料

0 引言

芳纶纤维是芳香族聚酰胺纤维的通称,根据化学结构的不同,芳纶纤维可分为间位芳纶纤维(MPIA)和对位芳纶纤维(PPTA)。PPTA 纤维分子结构上的酰胺键与苯环形成 π 共轭效应,具有很高的内旋位能,分子链呈刚性伸直状,且存在很强的分子间氢键,这些结构特性赋予了芳纶纤维超高强度、高模量、优良的耐热性能和介电性能^[1-3]。以芳纶纤维为原料,利用造纸湿法成型技术制备的芳纶纸基材料,作为轻量化结构材料、绝缘材料、电子材料等广泛应用于轨道交通、电子电工、航空航天、国防军事等高科技领域,在现代工业领域中占据着举足轻重的地位^[4,5]。通常在芳纶纸基材料中,芳纶短切纤维本身的皮芯层结构和芳香环的空间位阻导致其纤维表面的活性基团少、表面光滑、纤维比表面积小^[6],这种化学惰性致使纤维间缺少交织力,缺乏潜在的界面结合力,因而纸基材料的强度提升受到了潜在的约束。之前的很多报道中提到^[7,8],芳纶纸的强度主要来自于纤维间的物理随机桥联作用和纤维自身的刚性,所以纤维间界面结合差,导致纸张结构疏松,直接影响了纸张的机械强度。因此,有效改善芳纶短切纤维的表面性能对提升芳纶纸基材料的界面结合和机械强度有至关重要的作用。

国内外对芳纶纤维表面的改性处理也做了很多的工作。Park S J、Li G 等^[9,10]采用不同浓度磷酸对芳纶纤维表面改性,处理后的纤维表面含氧官能团增加,制备的芳纶/氧树脂复合材料的层间剪切强度和力学性能均得到提高。凌新龙等^[11]发现硫酸浓度或 KMnO_4 量过高,会对纤维强度造成过大的损伤。Inagaki、Jia C^[12,13]等通过等离子处理 PPTA 后,其表面形成了 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 极性官能团,大大提高纤维的润湿性。闫智敬等^[14]采用多巴胺(DA)-硅烷偶联剂对芳纶纤维联合改性并制备 PPTA/NBR 复合材料,结果表明纤维改性后表面粗糙度增加,表面元素含量和种类都发生较大变化,改性后的 PPTA/NBR 试样断裂伸长率和拉伸强度相对增大。总的来说,化学改性反应速率快、效果明显,但是化学反应过程难控制,易伤到纤维芯层,降低纤维本身强度。物理方法大多对处理设备要求比较高,且贮存效果差,不利于后续实验进展。表面涂层法改性芳纶纤维,能够提高纤维与基体的界面粘附性能,但是这种改性方法物理粘合弱。因此,寻找一种有效改善芳纶纤维表面的方法,是芳

纶纸基材料和复合材料领域亟待解决的问题。

本文针对芳纶短切纤维存在的表面缺陷,分别采用了磷酸氧化法、等离子体处理、多巴胺仿生修饰的表面改性方法对纤维进行改性处理,利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对改性前后的纤维进行表征分析,并探究这几种处理方法对芳纶纸基材料界面结合和机械强度性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

对位芳纶短切纤维,对位芳纶沉析纤维,河北硅谷化工有限公司提供,其中短切纤维长度 3~5 mm;聚氧化乙烯(PEO),分子量约为 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6$ g/mol,日本住友精化株式会社提供;十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司提供。

1.2 芳纶纤维的改性处理

将对位芳纶短切纤维在一定浓度的 LAS 溶液中清洗以除去纤维表面的油渍,然后烘干备用。

采用质量分数为 20% 的磷酸溶液在 40 °C 下处理芳纶短切纤维 2 h,用去离子水反复冲洗后在 105 °C 烘箱中干燥 4 h 至绝干后备用。

采用低温等离子体方法处理纤维,将清洗干净的芳纶短切纤维置于低温等离子体改性装置的样品容器中,使之与导入气体的等离子体接触,在材料表面发生作用,改性过程如图 1 所示。

采用多巴胺仿生修饰的方法,将芳纶短切纤维置于 Tris-HCL 缓冲溶液(pH=8.5)中,加入多巴胺盐酸盐,室温处理 24 h 后用去离子水冲洗干净,在 40 °C 下真空干燥 5 h,密封保存。

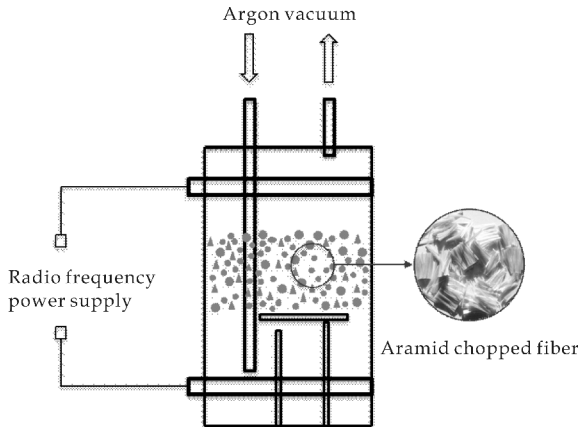


图 1 等离子体改性芳纶纤维示意图

1.3 芳纶纤维的表观形貌和化学结构表征

采用捷克 Tescan 公司 VEGA-3-SBH 型的扫描电子显微镜(SEM)对芳纶纤维表观形貌进行观察,绝干样品经喷金处理后,采用二次电子成像模式,加速电压为 3.0 kV;采用德国 BRUKER 公司 VECTOR22 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)半定量分析磷酸处理的芳纶纤维表面基团的变化,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$;采用日本精工生产的型号为 SPA400-SPI3800N 的原子力显微镜(AFM),扫描范围为 $5\times5\text{ }\mu\text{m}$,绝干芳纶纤维有序的铺平在实验板上,再利用原子力显微镜对改性处理前后的芳纶纤维表面进行观察.

1.4 芳纶纸基材料的制备及性能检测

制备定量为 45 g/m^2 的芳纶纸基材料,改性处理前后的短切纤维和沉析纤维按 4:6 的比例,加入 0.3% (质量分数) 的 PEO 作为分散剂,采用标准疏解机分散成混合浆料,在纸页成形器上湿法成型抄造成纸,将烘干后的原纸在辊式热压机上进行 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 0.4 MPa、转速为 4 m/min 的热压处理,制成芳纶纸基材料,如图 2 所示. 芳纶纸基材料经恒温恒湿处理后,根据 Tappi 标准 T410 om-01,采用瑞典 L&W 公司的 SEO64 型抗张强度仪测定抗张指数,采用美国 MIT 公司的 ProTear 60-2600 型撕裂强度测定仪测定撕裂指数,采用上海林纸科学仪器有限公司 KRK 2085-D 层间结合强度仪测定层间结合强度.

将改性后的芳纶短切纤维与芳纶沉析纤维复合抄造成纸,对比并研究改性前后芳纶纸基材料的成纸性能. A 纸样是由芳纶短切原纤维和沉析纤维抄造而成的纸样;B 纸样是由磷酸改性的芳纶短切纤维和沉析纤维抄造而成的纸样;C 纸样是由等离子体改性的芳纶短切纤维和沉析纤维抄造而成的纸样;D 纸样是由多巴胺仿生修饰的芳纶短切纤维和沉析纤维抄造而成的纸样.

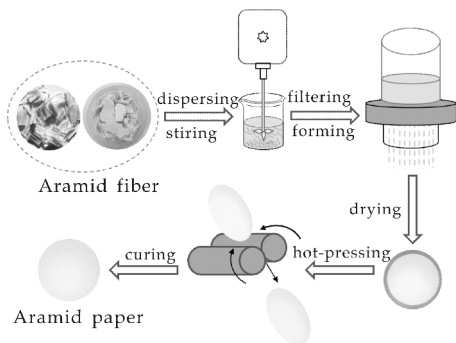


图 2 芳纶纸基材料制备过程示意图

2 结果与讨论

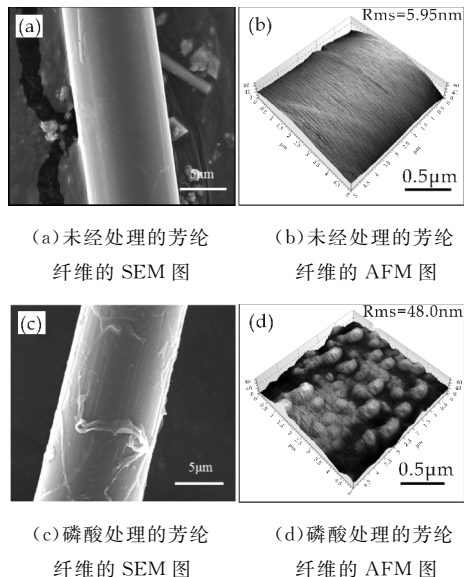
2.1 改性前后芳纶纤维表观形貌的表征

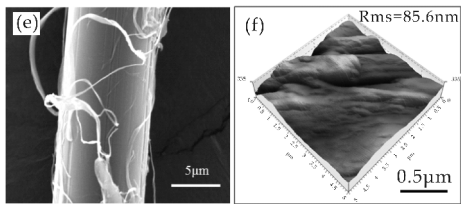
图 3(a)和(b)是未经处理的芳纶纤维的表观形貌图.从 3(a)的 SEM 图可看出,未经处理的芳纶纤维表面光滑呈棒状,没有刻蚀和纹理;从 3(b)的 AFM 图可看出,未经处理的芳纶纤维表面光滑平整,因此均方根粗糙度(RMS)值也较小,仅为 5.95 nm.

图 3(c)和(d)是磷酸处理芳纶纤维的表观形貌图.从 3(c)的 SEM 图可看出,磷酸改性处理的芳纶纤维表面有纹理刻蚀,表面分丝增多;从 3(d)的 AFM 图可看出,磷酸处理的芳纶纤维表面粗糙度增大,纤维表面有较多凸起,坑坑洼洼,且均方根粗糙度(RMS)值增大,增大到 48.0 nm.

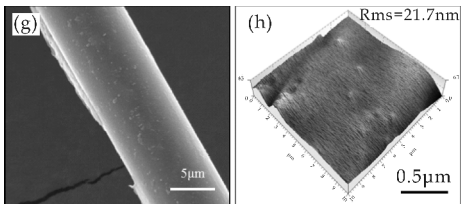
图 3(e)和(f)是等离子体处理芳纶纤维的表观形貌图.从 3(e)的 SEM 图可看出,等离子体改性处理的芳纶纤维表面纹理刻蚀程度较大,表面出更多的分丝和剥皮现象;从 3(f)的 AFM 图可看出,等离子体处理的芳纶纤维表面沟壑纵横,表面粗糙度增大,且均方根粗糙度(RMS)值进一步增大,为 85.6 nm.

图 3(g)和(h)是多巴胺仿生修饰处理芳纶纤维的表观形貌图.从 3(g)的 SEM 图中可看出,多巴胺改性处理的芳纶纤维表面有较密较浅的凸起和点状物质,表面积增大;从 3(h)的 AFM 图可看出,多巴胺仿生修饰的芳纶纤维表面有轻微凸起和点状物质的分布,表面粗糙度较未处理纤维增大,且均方根粗糙度(RMS)值比未处理纤维增大,为 21.7 nm.





(e)等离子体处理的芳纶纤维的 SEM 图 (f)等离子体处理的芳纶纤维的 AFM 图



(g)多巴胺仿生修饰的芳纶纤维的 SEM 图 (h)多巴胺仿生修饰的芳纶纤维的 AFM 图

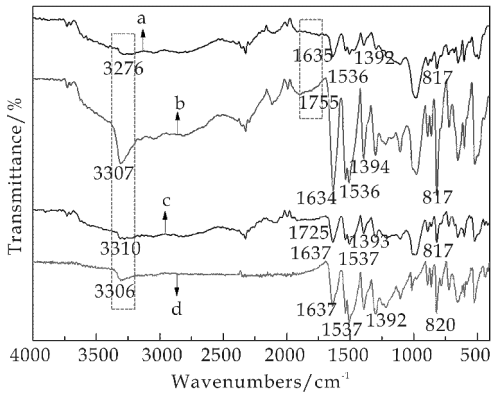
图 3 芳纶纤维改性前后表面观形貌图

2.2 改性前后芳纶纤维化学结构的表征

图 4 为改性前后芳纶纤维的傅里叶红外吸收光谱图。由图 4 可知,改性前后对位芳纶纤维的红外出峰形状相似,基团出峰位置接近,表明二者的化学组成一致,均具有明显的仲酰胺结构。在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 附近存在较大强度和宽度的吸收峰,这是羟基—OH 伸缩振动和 N—H 的伸缩振动吸收谱带; $1\,637\text{ cm}^{-1}$, $1\,634\text{ cm}^{-1}$, $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处也存在尖锐的吸收峰,是由 C=O 引起的酰胺 I 带伸缩振动; $1\,536\text{ cm}^{-1}$, $1\,537\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰较强,是由 C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动的组合吸收谱带,称为酰胺 II 带; $1\,392\text{ cm}^{-1}$, $1\,393\text{ cm}^{-1}$, $1\,394\text{ cm}^{-1}$ 是 C—N—H 振动吸收谱带,称为酰胺 III 带,酰胺 III 带比酰胺 II 弱。另外, $1\,514\text{ cm}^{-1}$, $1\,513\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环 C=C 骨架伸缩振动吸收谱带,并且 817 cm^{-1} , 820 cm^{-1} 处为苯环 C—H 弯曲振动谱带,这些特征吸收峰也证实了这种纤维的分子结构为对苯二取代结构。

由图还 4 可以看出,磷酸改性处理的芳纶纤维表面的酰胺键断裂,纤维表面产生更多活性基团,如羟基($3\,307\text{ cm}^{-1}$)和羧基($1\,755\text{ cm}^{-1}$),所生成的羟基和氨基的化学活性比苯环和酰胺键高,可进一步发生新的化学反应^[15]。等离子体处理的芳纶纤维羟基峰发生红移,改性过程中酰胺 I 带和酰胺 II 带变弱,产生了羟基($3\,310\text{ cm}^{-1}$)和羧基($1\,725\text{ cm}^{-1}$)等活性基团。多巴胺改性的芳纶纤维是多巴胺在纤维表面发生氧化自聚合反应生成一层聚多巴胺膜^[16],因此在纤维表面产生更多羟基($3\,306\text{ cm}^{-1}$),使纤维与水介质的亲和力变强,不仅提高

了纤维表面的润湿性能,有利于提高纤维的分散性能。这些增加纤维表面活性的改性方法不仅增大了纤维间的润湿与结合,从而可使改性后的纸基复合材料的韧性、拉伸强度、界面粘附性能提高,进一步提高了纸基材料的综合性能。



a: 未经处理的芳纶纤维; b: 磷酸处理的芳纶纤维; c: 等离子体处理的芳纶纤维; d: 多巴胺仿生修饰的芳纶纤维

图 4 芳纶纤维改性前后红外光谱图

2.3 芳纶纸基材料的机械性能分析

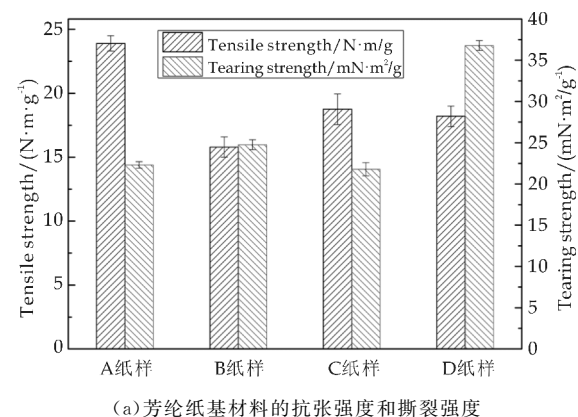
为了更好的探究芳纶纤维的改性并拓宽其在复合材料领域的应用,本研究将通过抗张强度、撕裂强度、层间结合强度、抗张能量吸收(tensile energy absorption, TEA)等一系列力学性能来评价芳纶纸的机械性能。

图 5 是芳纶纸基材料的力学性能。由图 5 可知,磷酸改性的 B 纸样的抗张强度下降了 23%,撕裂强度略有提升,层间结合强度下降了 28%,TEA 下降了 16%。磷酸改性芳纶纸的机械性能变化趋势一致,呈下降趋势。分析其原因是磷酸改性芳纶纤维可能轻微地损伤了纤维本身的强度,因为纸张的强度取决于纤维本身的强度和纤维间的结合强度,尽管磷酸改性芳纶纤维后在纤维表面产生了一 OH 和一 COOH 等少量活性基团,但这些活性基团并没有足够多从而促使纸张的强度性能有大幅的提升。

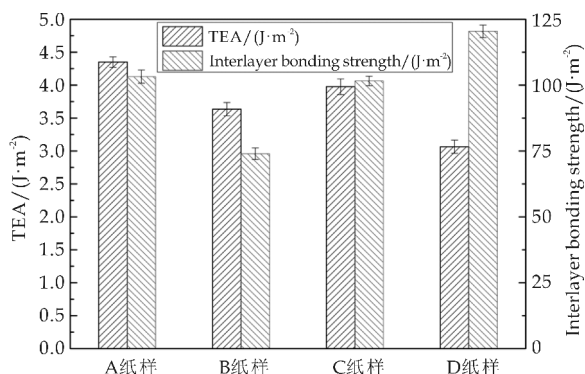
图 5 中等离子体改性的 C 纸样的抗张强度下降了 21%,撕裂强度、层间结合强度、TEA 都略有下降,下降均不到 5%。总体上,等离子体改性芳纶纸的机械性能略有下降。导致这一现象的原因和上述磷酸改性的原因类似,可能损伤了纤维本身的强度,从图 3 的 SEM 和 AFM 图中也可以看到,纤维表面产生了一些剥皮现象,并且使其表面变得沟壑纵横。

图 5 中多巴胺仿生修饰的 D 纸样的抗张强度有所下降,撕裂强度提高了 65%,TEA 也下降了

29%,层间结合强度提升了 17%。总体上,多巴胺仿生修饰的芳纶纸的机械性能与未改性的原纸相比,撕裂强度和层间结合强度有所提升。导致这一现象的原因是,多巴胺作为一种具有邻苯二酚结构的化学物质,能够发生自聚合反应并紧紧地粘附在纤维表面,且使得纤维表面携带大量活性基团^[6],这种具有化学活性的短切纤维和沉析纤维在抄纸过程中相互作用,既伴随着随机而无规则的物理搭接和相互交织,又在纤维间充满着化学键的链接,使得沉析纤维对短切纤维产生很强的包覆粘接能力,从而使得纸张交织更加紧密,造纸性能更加优异。



(a) 芳纶纸基材料的抗张强度和撕裂强度



(b) 芳纶纸基材料的抗张能量吸收 (TEA) 和层间结合强度

图 5 改性前后芳纶纸的力学性能

3 结论

(1) 芳纶纤维经过上述三种方法改性处理后,从 SEM 图看出纤维表面出现了高低不平的凹槽以及沟壑,AFM 图表明纤维表面的粗糙度增加,FT-IR 光谱图显示改性后的纤维表面暴露出来羟基等活性基团。

(2) 磷酸处理和等离子体处理后,制备的芳纶纸的强度性能有略微的下降。多巴胺改性后,制备的芳纶纸的强度性能有所提高,说明多巴胺仿生修饰法可以更多地应用于芳纶纤维的表面改性。

参考文献

- [1] 龙秀兰,刘兆峰.芳纶浆粕纤维制备技术的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(3):45-48.
- [2] Goulouti K,Castro J D,Keller T. Aramid/glass fiber-reinforced thermal break-thermal and structural performance [J]. Composite Structures,2016,136 (2):113-123.
- [3] Kong H,Teng C,Liu X,et al. Simultaneously improving the tensile strength and modulus of aramid fiber by enhancing amorphous phase in supercritical carbon dioxide [J]. Rsc. Advances,2014,39(4):20 599-20 604.
- [4] García J M,García F C,Serna F,et al. High-performance aromatic polyamides [J]. Progress in Polymer Science, 2010,35(5):623-686.
- [5] Lu Z,Jiang M,Zhang M,et al. Characteristics of poly (p-phenylene terephthalamide) pulps and their effects in aramid paper [J]. Appita Journal,2014,67(4):316-320.
- [6] Sa R,Yan Y,Wei Z,et al. Surface modification of aramid fibers by bio-inspired poly(dopamine) and epoxy functionalized silane grafting [J]. Acs. Applied Materials & Interfaces,2014,23(6):21 730-21 738.
- [7] 江 明. 对位芳纶沉析纤维结构表征及其纸基复合材料性能的研究 [D]. 西安:陕西科技大学,2015.
- [8] Zhao H,Zhang M,Zhang S,et al. Influence of fiber characteristics and manufacturing process on the structure and properties of aramid paper [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2012,51(2):134-139.
- [9] Park S J,Seo M K,Ma T J,et al. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002,252(1):249-255.
- [10] Li G,Zhang C,Wang Y,et al. Interface correlation and toughness matching of phosphoric acid functionalized Kevlar fiber and epoxy matrix for filament winding composites [J]. Composites Science and Technology,2008,68 (15):3 208-3 214.
- [11] 凌新龙,蒋 芳,林海涛,等. 酸性 KMnO₄ 条件下芳纶纤维的表面改性研究 [J]. 天津工业大学学报,2010,29(5): 15-18.
- [12] Inagaki N,Tasaka S,Kawai H. Surface modification of aromatic polyamide film by oxygen plasma [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry,1997,33 (12):2 001-2 011.
- [13] Jia C,Ping C,Wei L,et al. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure [J]. Applied Surface Science,2011,257 (9):4 165-4 170.
- [14] 闫智敏,马少华,付 坤,等. 芳纶表面改性及其与丁腈橡胶复合材料的性能研究 [J]. 材料导报,2016,30(20): 116-121.
- [15] 凌新龙,周 艳. 芳纶纤维表面改性研究进展 [J]. 天津工业大学学报,2011,30(3):11-17.
- [16] Chen S,Cao Y,Feng J. Polydopamine as an efficient and robust platform to functionalize carbon fiber for high-performance polymer composites [J]. ACS Applied Material & Interfaces,2014,6(1):349-356.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0015-05

纤维素酶预处理对纤维素-Ag 复合抗菌材料制备的影响

徐永建, 雷 凤, 徐 洋, 李莎莎

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

摘 要:采用原位还原法,以竹浆纤维为基体,纤维素为还原剂,在纤维素纤维表面还原银离子得到纤维素-Ag 复合抗菌材料.通过纤维素酶预处理提高纤维素的还原性,以期更多的 Ag⁺被还原在纤维表面.使用偏振塞曼原子吸收光谱检测纤维素纤维中 Ag 含量,采用抑菌圈法评价复合材料的抗菌性能.结果表明:利用纤维素酶预处理对于提高纤维素的还原性有一定的效果,纤维素酶用量 50 u/g,温度 50 ℃,pH5 左右时,纤维素还原银离子的效果最佳,纤维素-Ag 复合抗菌材料纤维表面银负载量最高,抗菌性最优.

关键词:原位还原; 纤维素酶; 银负载量; 抗菌性

中图分类号:TS721 **文献标志码:** A

Effect of cellulase pretreatment on preparation of cellulose-Ag antibacterial composite materials

XU Yong-jian, LEI Feng, XU Yang, LI Sha-sha

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

Abstract:Cellulose-Ag composites were obtained by reducing Ag⁺ on the surface of cellulose with in-situ method. Cellulase was used to improve the reducibility of cellulose which was important for the amount of reduced Ag on the surface of fiber. Polarized Zeeman atomic absorption spectrum was used to detect Ag amount of composites. The anti-bacterial properties of composite materials were evaluated by inhibition zone method. Result shown that,cellulase was benefit for the elevation of cellulose reducibility. The optimum conditions of cellulase per-treatment were 50 u/g cellulase addition, 50 ℃, pH = 5. Moreover, the anti-bacterial properties of composite were increasing with the augment of Ag amount.

Key words:in-situ reduce; cellulase; silver loading; antibacterial activity

* 收稿日期:2017-08-27
基金项目:国家自然科学基金项目(31170559); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(202101704); 陕西科技大学学科学术团队培育计划项目(2013SXD25)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用、清洁生产及碱回收除硅技术

0 引言

纤维素是一种天然多羟基的生物大分子,具有优良的金属离子吸附特性,是自然界中最丰富的自然资源,广泛应用于纺织品及医疗卫生等与人体接触密切的产品中^[1]. 纤维素本身不具有抗菌性,在应用纤维素产品时难免会产生细菌污染的问题,因此对纤维素进行抗菌改性是目前研究的热点^[2,3]. 银及其化合物具有优异的抗菌性能,对 650 多种细菌都有很好的抗菌作用,因而可以作为良好的抗菌材料应用于抗菌领域^[4]. 将银离子还原并负载于纤维素纤维表面,可以赋予纤维素优异的抗菌性能,使纤维素产品在使用过程中抑制细菌的大量生长繁殖,有利于减少人体受到外界细菌的侵害.

与普通的银相比,纳米银颗粒粒径较小,银原子趋向于粒子的外层,因此表现出一些优异的特性^[5,6]. 近年来的研究与发展表明,纳米银粒子由于具有较大的比表面积和表面能、独特的电化学性能、光学性能、催化活性等优良特性而使其具有广谱抗菌性^[7]. 若能将纳米银颗粒负载在纤维表面,则纤维素材料能够获得优异的抗菌性能^[8-10].

纤维素大分子的两个末端基性质不同,在一端的葡萄糖基第一个碳原子上存在一个苷羟基,当葡萄糖环型结构变为开链式时,此苷羟基变为醛基而具有还原性^[11]. 因此对于纤维素整个大分子来说,其具有一定的还原性,能还原 Ag^+ 并使其负载在纤维表面. 但由于纤维素中末端还原基少,使得纤维素还原性较弱. 因此,通过纤维素酶降解纤维素使其暴露出更多的末端还原基,使更多的 Ag^+ 被还原并负载在纤维表面. 纤维素的结构式如图 1 所示.

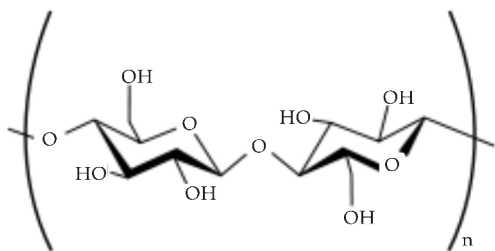


图 1 纤维素的结构式

纤维素酶是一种复合酶系,主要包括:(1)内切葡聚糖酶,也称 Cx 酶,其作用是随机地进攻无定形区纤维素的骨架,使 β -1,4-糖苷键断裂,内切酶分子每切断一个 β -1,4-糖苷键,就会在纤维素大分子链上产生一个新的潜在的醛基,该醛基是较活泼的还原性基团^[12];(2)外切葡聚糖酶,也称 C1

酶,该酶可以从纤维素糖链的还原端或非还原端逐步降解纤维素,释放出纤维二糖或葡萄糖;(3) β -葡萄糖苷酶,也称纤维二糖水解脱酶,其可以将纤维素内二糖或低分子的纤维糊精水解生成葡萄糖,纤维素酶降解纤维素的过程是以上三种酶的协同作用^[13-15]. 图 2 为纤维素酶的作用机理. 显然,纤维素经纤维素酶处理后,能够暴露出更多的末端还原基,有利于 Ag^+ 的原位还原.

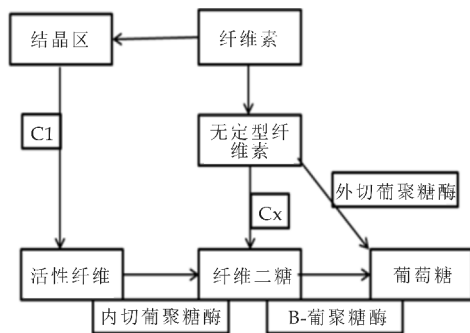


图 2 纤维素酶的作用机理

基于纤维素酶对于纤维素的降解作用可以提高其还原性,本论文采用原位还原法,以竹浆纤维为基体,纤维素为还原剂,在纤维素纤维表面还原银离子得到纤维素-Ag 复合抗菌材料. 并通过纤维素酶预处理提高纤维素的还原性,研究其对原位还原效果的影响. 通过偏振塞曼原子吸收光谱法测定复合材料中的 Ag 含量,并使用抑菌圈法检测复合材料对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抗菌性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

竹浆板,购于贵州赤天化纸业有限公司;纤维素酶,上海宝曼生物科技有限公司;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌,南京便诊生物科技有限公司;硝酸银、硫酸、氢氧化钠,国药试剂有限公司.

1.2 主要仪器设备

电热恒温水浴锅,HH-2,北京科伟永兴仪器有限公司;pH 计,pHS-3C,上海仪电科学仪器有限公司;纸样抄取器,ZQJ1-B-II,陕西科技大学造纸机械厂;偏振塞曼原子吸收光谱,Z-2000,日本 HITACHI 公司;SEM,S4800,日本 HITACHI 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 载纳米银纤维素纤维的制备

将竹浆板浸泡水中 24 h,疏解,挤压,撕浆,平衡水分后置于塑封袋中备用. 称取适量绝干浆,并加入稀硫酸或氢氧化钠调节 pH,加入纤维素酶溶液,置于一定温度的水浴锅中反应一定时间,反应

完成后高温使得纤维素酶失活,酶处理反应终止.

取适量纤维素酶处理过的浆料,加入 0.1 mol/L AgNO_3 溶液一定量,放于特定温度的水浴锅中反应,完成后,将浆料取出,疏解,抄片,干燥保存备用.

1.3.2 纸浆还原性能的检测

测定纸浆的还原性能通常采用测定铜价^[16]的方法.铜价是指 100 g 绝干纸浆纤维,在碱性介质中,于 100 °C 时将硫酸铜还原为氧化亚铜的克数.

实验参照 GB/T5400-1998 纸浆铜价的测定方法进行.

1.3.3 纤维银负载量的检测

实验采用偏振塞曼原子吸收光谱仪检测银负载量.

首先配制银标准溶液,称取 0.157 4 g 硝酸银于烧杯中,加入去离子水适量,移入 1 000 mL 容量瓶中,定容,得到银负载量为 100 mg/L 的硝酸银溶液.用移液管分别移取 1 mL,2 mL,3 mL,4 mL 此溶液于 4 个 100 mL 容量瓶中,定容至 100 mL,得到银负载量分别为 1 mg/L,2 mg/L,3 mg/L,4 mg/L 的银标准溶液,纯蒸馏水作为空白样.采用 AAS 制作银离子标准曲线.

取 0.1 g 制备的复合材料于烧杯中,加入 50~100 mL 50%硝酸,用电炉使其完全溶解,待冷却后,移入 100 mL 容量瓶中,定容.检测制备的复合材料中银负载量.注意配置好溶液后,过滤,保证溶液澄清.

1.3.4 纸浆抗菌性能的检测

参照 GB/T 20944《纺织品抗菌性能的评价》中琼脂平皿扩散法和振荡法检测样品的抗菌性能.本实验采用琼脂平皿扩散法^[17].

向无菌平皿中倾入 10 mL 高压灭菌后的营养琼脂培养基,待其凝固后,加入 0.1 mL 实验菌液,用玻璃棒涂布均匀,然后将制备的复合材料剪成直径为 14 mm 圆片并贴于培养基表面,在 37 °C 下培养 24 h 并测定抑菌圈宽度.

2 结果与讨论

2.1 不同纤维素酶添加量处理效果评价

加入 20 g 绝干浆,pH 为 5,50 °C 下进行酶处理反应,完成后再加入 4 mL,0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液,90 °C 下水浴 1 h,纤维素酶添加量对纤维素还原性能和纤维上的银负载量的影响如图 3 所示.

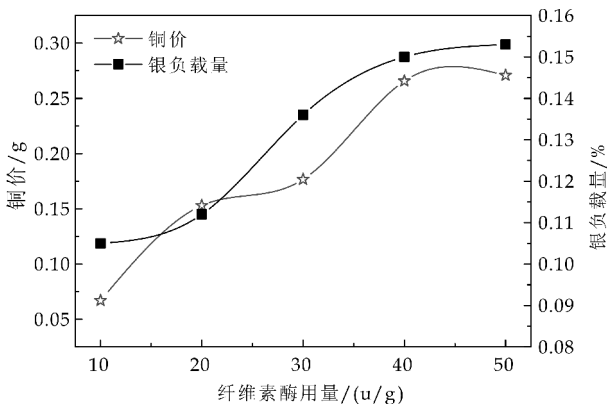


图 3 纤维素酶用量对铜价和银负载量的影响

图 3 表明,随着纤维素酶用量的增加,铜价和银负载量都随之增大.纤维素酶对纤维素有一定的切断作用,增加酶用量,纤维素暴露出更多的末端醛基,铜价增加;同时,更多的银离子被还原在纤维上,银负载量增加.

2.2 不同温度下酶处理效果评价

加入 20 g 绝干浆,pH 为 5,纤维素酶添加量 50 u/g 下进行酶处理反应,完成后再加入 4 mL,0.1 mo/L AgNO_3 溶液,90 °C 下水浴 1 h,温度对纤维素还原性能和纤维上的银负载量的影响如图 4 所示.

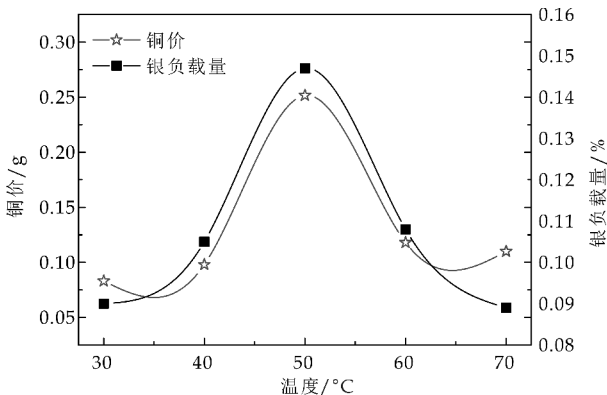


图 4 温度与铜价和银负载量的关系

图 4 表明,随着温度的升高,铜价和银负载量先增高后降低,温度为 50 °C 左右时两者都达到最大值.原因是纤维素酶的最适反应温度为 45 °C~50 °C,此时酶活力最大,酶对纤维素的切断作用最强裂,纤维素暴露出最多的末端醛基,表现出最强的还原性,铜价最高;同时,最多的银离子被还原在纤维上,银负载量最多.

2.3 不同 pH 下酶处理效果评价

加入 20 g 绝干浆,温度为 50 °C,纤维素酶添加量 50 u/g 下进行酶处理反应,完成后再加 4 mL,0.1 mol/L AgNO_3 溶液,90 °C 下水浴 1 h,pH 对纤维素还原性能和纤维上的银负载量的影响如图 5 所示.

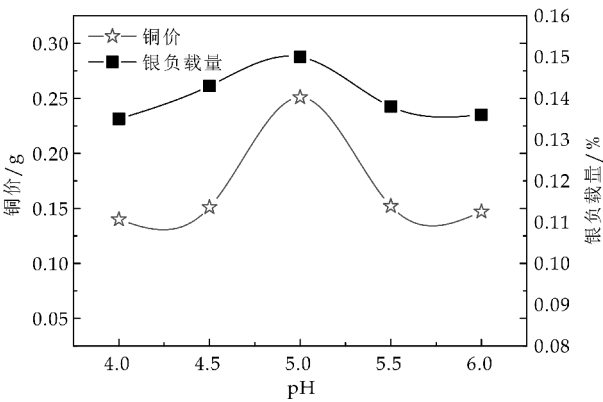
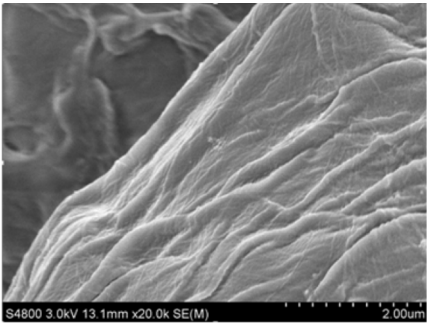


图 5 pH 与铜价和银负载量的关系

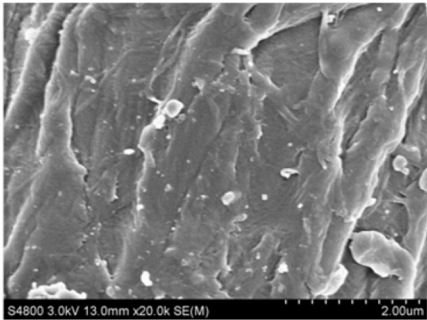
图 5 表明,随着 pH 增大,铜价和银负载量先增加后减小,pH 在 5 左右时,铜价和银负载量最大,原因是纤维素酶的最适 pH 一般为 4.5~5.5,此时酶活力最大,酶对纤维素的切断作用最强裂,纤维素暴露出最多的末端醛基,表现出最强的还原性,铜价最高;同时,最多的银离子被还原在纤维上,银负载量最多.

2.4 纤维形貌学表征

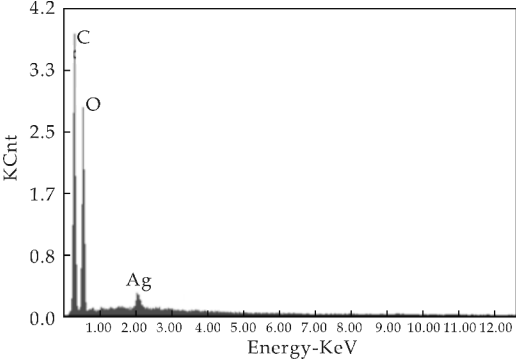
原料纤维和复合材料的表面形貌差别很大,如图 6(a)、(b)所示.原料纤维(图 6(a))表面光滑,微细纤维趋向明显,无颗粒状物质;复合材料(图 6(b))微细纤维趋向减弱,纤维表面被破坏,有大小形状不一的白色晶体.由复合材料的能谱分析结果(图 6(c)、表 1)可发现,C 和 O 是复合材料的主要组成元素,此外还有 Ag 元素的存在,说明 Ag^+ 被还原在纤维上,达到了预期效果.



(a)原料纤维的 SEM 图



(b)复合材料的 SEM 图



(c)复合材料的能谱图

图 6 原料纤维及复合材料的 SEM、能谱分析

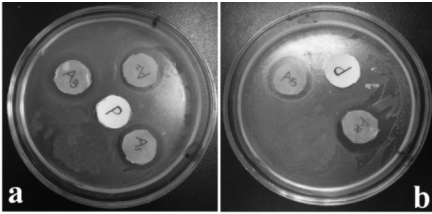
表 1 复合材料能谱检测结果

元素	质量百分数/Wt%	原子百分数/At%
C	43.30	50.67
O	56.07	49.25
Ag	00.64	00.08

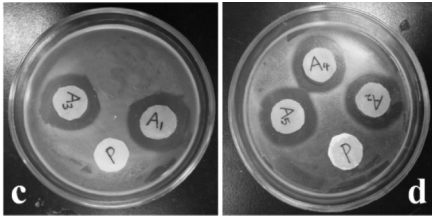
2.5 抗菌效力表征

采用抑菌圈法评价复合材料的抗菌性能,本研究选用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为实验细菌.复合材料对于这两种细菌的抗菌效果见图 7 所示.

图 7 表明,空白样无抑菌圈,而复合材料有明显的抑菌圈,说明复合材料对革兰氏阴性、阳性细菌都有优异的抗菌性能,这与预期的效果一致.而且复合材料在金黄色葡萄球菌培养基上产生的抑菌圈大于在大肠杆菌培养基上产生的抑菌圈,说明复合材料对于金黄色葡萄球菌的抑菌效果强于对于大肠杆菌的抑菌效果.



(a) A₁、A₂、A₃ 对大肠杆菌的抗菌效果图 (b) A₄、A₅ 对大肠杆菌的抗菌效果图



(c) A₁、A₃ 对金黄色葡萄球菌的抗菌效果图 (d) A₂、A₄、A₅ 对金黄色葡萄球菌的抗菌效果图

图 7 复合材料的抗菌效果图(P 为空白样; A₁~A₅ 的酶用量分别为 10 u/g、20 u/g、30 u/g、40 u/g、50 u/g)

3 结论

- (1)纤维素酶预处理纤维素是一种操作简单,比较合理的提高其还原性的方法.
- (2)负载银的纤维具有优异的抗菌性.
- (3)当纤维素酶添加量为 50 u/g,温度为 50 ℃,pH 为 5 时,纤维素酶的活力最大,此时使得纤维素暴露出来的还原性基团最多,还原在纤维上银离子的含量最多,取得最优异的抗菌效果.

参考文献

[1] 罗成成,王 晖,陈 勇,等.纤维素的改性及应用研究进展[J].化工进展,2015,22(1):26-27.
[2] 徐永建,左磊刚.抗菌纤维素/纤维素纤维的研究进展[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(1):10-15.
[3] 马 洁,张瑞寅.含铜抗菌纤维[J].合成纤维,2016,45(12):6-8.
[4] 韩秀秀,何 文,田修营,等.银系无机抗菌材料抗菌机理及应用[J].化工新型材料,2010,24(1):25-27.
[5] 汪 菲,徐维平,杨金敏,等.纳米银的制备进展[J].亚太传统医药,2012,8(2):184-186.
[6] 司华艳,毛晨憬.PVP 辅助制备单分散纳米银颗粒研究[J].石家庄学院学报,2017,19(3):5-10.

[7] 张文钰,王广文.纳米银抗菌材料研发现状[J].化工新型材料,2003,31(2):42-44.
[8] 徐永建,徐 洋.碱/酶处理对载银纤维素纤维复合材料制备的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(3):6-11.
[9] Sosenkova L S,Egorova E M. The effect of particle size on the toxic action of silver nanoparticles [J]. Journal of Physics:Conference Series,2011,291(1):12-27.
[10] Cho K H,Park J E O,Saka T,et al. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient[J]. Electrochimica Acta,2005,51(5):956-960.
[11] 杨淑慧.植物纤维化学[M].4 版.北京:中国轻工业出版社,2012.
[12] 吕家华.纤维素酶对纤维素纤维的作用[D].上海:东华大学,2003.
[13] 邵学良,刘志伟.纤维素酶的性质及其在食品工业中的应用[J].中国食物与营养,2009(8):34-36.
[14] 邵震宇,谢益民.纤维素酶在制浆造纸工业中的应用[J].江苏造纸,2008(2):38-42.
[15] 姚文润.纤维素酶制备纳米纤维素及其在制浆造纸中的应用[D].济南:齐鲁工业大学,2015.
[16] 石淑兰,何福望.制浆造纸分析与检测[M].北京:中国轻工业出版社,2009.
[17] GB/T 20944.1-2007,纺织品抗菌性能的评价:第 1 部分琼脂平皿扩散法[S].

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 9 页)

[9] Nuno Gil,Cristina Gil,Maria Emilia Amara,et al. Use of enzymes to improve the refining of a bleached eucalyptus globulus kraft pulp[J]. Biochemical Engineering Journal,2009,46(2):89-95.
[10] R Singh,Nishik Bhardwaj,B Choudhury. Cellulase-assisted refining optimization for saving electrical energy demand and pulp quality evaluation[J]. Journal of Scientific and Industrial Research,2015,74(8):471-475.
[11] Lecourt M,Sigoillot J C,Petit Conil M. Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality[J]. Process Biochemistry,2010,45(8):1 274-1 278.
[12] Cui L,Meddeb Mouelhi F,Laframboise F,et al. Effect of commercial cellulases and refining on kraft pulp properties: Correlations between treatment impacts and enzy-

matic activity components[J]. Carbohydrate Polymers,2015,115:193-199.
[13] 傅英娟,邵志勇,王 权.针叶木纤维的酶促打浆[J].中华纸业,2000,21(5):47-48.
[14] Z J Zhang,Y Z Chen ,H R Hu,et al. The beatability-aiding effect of aspergillus niger crude cellulase on bleached simao pine kraft pulp and its mechanism of action[J]. Bioresources,2013,8(4):5 861-5 870.
[15] Przybysz B K,Przybysz P,Kalinowska H,et al. Effect of cellulases and xylanases on refining process and kraft pulp properties[J]. Plos One,2016,11(8):e0161575.
[16] 杜 敏,李新平,陈立红,等.酶预处理对漂白针叶木浆性能和打浆能耗的影响[J].中国造纸学报,2015,30(2):22-28.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0020-05

半干法制备磷酸酯化纤维的工艺研究

王 建, 钱 丽

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

摘 要:以棉浆纤维为原料,以混合磷酸盐 $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 为酯化剂,在尿素的催化作用下采用半干法制备出了高取代度磷酸酯化纤维,并考察了磷酸盐用量、反应温度、时间、pH 等因素对磷酸酯化纤维取代度及反应效率的影响.结果表明:当磷酸盐用量为 20%、反应温度 120 ℃、反应时间 2 h、pH 6.0、尿素用量 4% 时,磷酸酯化纤维的取代度为 0.066,此时纤维的反应效率为 42.7%,纤维被破坏程度最大.

关键词:高取代度;磷酸酯化纤维;反应效率
中图分类号:TS71+2 **文献标志码:**A

Study on peparation of phosphate ester fiber by half-dry synthesis pocess

WANG Jian, QIAN Li

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

Abstract:In this study,the high degree of substitution of phosphate ester fiber was prepared by using cotton phosphate as raw material,mixed phosphate $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ as esterifying agent and urea as catalyst with half-dry synthesis process. The effects of the dosage of phosphate,reaction temperature,time and pH on the degree of substitution and reaction efficiency of phosphate ester fiber were investigated. The results showed that the degree of substitution of phosphate ester fiber was 0.066 when the amount of phosphate was 20%,the reaction temperature was 120 ℃,the reaction time was 2 h,pH 6.0 and the amount of urea was 4%,the reaction efficiency of the fiber was 42.7%,and the fiber was most damaged.

Key words:high degree of substitution; phosphate ester fiber; reaction efficiency

0 引言

近年来,人们对石油、天然气能源的需求越来越

越多,而这些能源却逐年减少,以可再生的生物质资源代替石化产品日益受到人们的关注^[1].纤维素是地球上最丰富的天然高分子聚合物,具有可生物

* 收稿日期:2017-08-18

基金项目:国家自然科学基金项目(31370578); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室科研计划项目(201508)

作者简介:王 建(1975—),男,四川乐山人,教授,博士,研究方向:纤维科学及造纸化学品

降解的能力,可以被衍生得到各种性能优良的产品,然而,纤维素具有的复杂超分子结构,造成纤维素可及度低、化学反应活性差,大大限制了纤维素在实际使用中的效率^[2,3],因此如何进一步开发和利用这种可再生资源,成为学者们竞相研究的热点。棉纤维作为自然界中含量丰富的纯天然纤维,其纤维素含量高达 95% 以上,广泛应用于制浆造纸、纺织、化工等工业领域^[4,5]。然而棉纤维特殊的大分子结构,使其难以分丝帚化,导致纤维表面反应活性低。因此,为了破坏棉纤维的致密结构,分子内及分子间氢键尽可能多地暴露出活性羟基,对棉纤维的表面进行处理显得十分重要^[6-9]。

研究已经证实,利用化学处理可以有效破坏纤维素的聚集态结构。如酸水解^[10],纤维的羧甲基化^[11]是通过破坏纤维素的 β -1、4 糖苷键或者引入羧基从而实现纤维素聚集态的改变。然而这些处理方式需要使用大量的化学添加剂,而对于添加剂的循环使用及后期处理较为困难。因此,寻求一种新的纤维素处理方法,在低成本、易回收的前提下,破坏纤维素的聚集态结构,将有助于推动纤维素的高值化利用。混合磷酸盐($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$)是一种成本较低、绿色环保的化学试剂,对纤维素聚集态结构具有一定的破坏作用。

从国内外研究现状来看,有关磷酸酯化处理纤维的报道相对较少,但对磷酸酯化淀粉的研究较为充足。淀粉与纤维素具有相似的结构,因此磷酸酯化淀粉的研究为本实验提供了良好的实施基础。磷酸酯化淀粉是淀粉与磷酸盐在特定条件下反应的产物,很低的取代度就能改变原淀粉的性质。He Chuan-bo 等^[12]采用湿法工艺制备甘薯淀粉磷酸单酯,并对其理化特性进行了研究,结果表明淀粉糊凝沉性降低以及冻融稳定性提高。与传统湿法生产工艺相比,半干法具有生产周期短、设备投资小等优点。赵伟等^[13]采用半干法制备磷酸单酯淀粉的取代度最高可达 0.051 6,在磷酸酯化淀粉的实际生产中,具有一定的指导意义。

本实验采用棉浆纤维为原料,混合磷酸盐($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$)为酯化剂,尿素为催化剂,利用半干法制备磷酸酯化纤维^[14]。研究和探讨反应条件对磷酸酯化纤维取代度和反应效率的影响规律,为后期制备微晶纤维素提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

(1)主要材料:棉浆纤维,纤维素含量大于

95%,聚合度为 1 280 左右,由四川永丰造纸厂提供;磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、盐酸、氢氧化钠、尿素,均为分析纯,由天津市天力化学药品试剂厂提供。

(2)主要仪器:分析天平,PL202-S 型,上海本熙测控设备科技有限公司;精密型台式 pH 测量仪,310P-01 型,北京恒泰利达科技有限公司;实验分散砂磨机,SDF400 型,枣阳市有发机械有限公司;电热恒温水浴锅,W201CS,北京科伟永兴有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9053A 型,上海一恒科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,VECTOR-22 型,成都四洋科技有限公司;冷冻干燥机,FD-1B-50 型,北京博医康实验仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜,S-4800 型,英国 Gatan;722N 可见分光光度计,上海精科有限公司。

1.2 磷酸酯化纤维的半干法合成工艺

称取一定量棉浆浆板,在浆料分散机中疏解一定时间,风干后于 60 °C 烘箱下烘至绝干,然后用一定浓度的氢氧化钠溶液在 60 °C 水浴锅中润胀 30 min,将配比为 1 : 1 的混合磷酸盐($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$)与尿素溶解后加入浆料体系中,并用盐酸调节 pH 值(5.0~6.5 之间),静置 30 min 左右之后,然后置于室温下风干水分,再放入指定温度的烘箱中反应数小时,用大量去离子水洗涤反应后的纤维至滤水呈中性,风干备用。半干法制备磷酸酯化纤维示意图如图 1 所示。

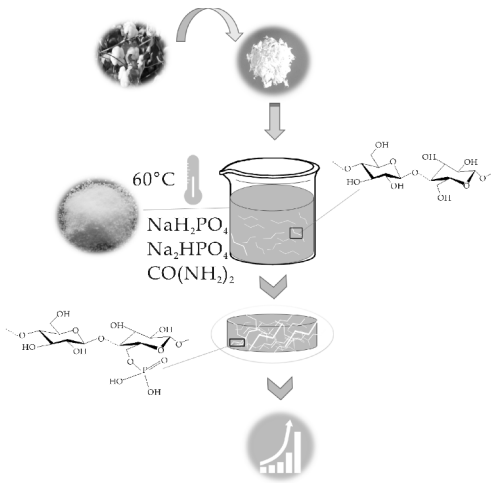


图 1 磷酸酯化纤维示意图

1.3 磷含量测定

磷酸酯化纤维中磷含量的测定方法:将 0.5 g 样品溶解于 10 mL 96% 的浓硫酸中 30 min,用 70 mL 去离子水稀释溶液,煮沸 10 min,然后完全转入 100 mL 容量瓶中,定容。取 0.5 mL 该溶液与

0.5 mL 0.055 mol/L 钼酸铵和 1 mL 10% 的亚硫酸钠混合用去离子水稀释至 10 mL. 用分光光度计测定试样溶液在 715 nm 处的吸光度, 由图 2 所示的标准磷曲线^[15]对应出试样中磷含量, 从而求得取代度, 为了提高体系稳定性, 在反应前应将试样静置 24 h.

酯化反应取代度的计算公式^[16]

$$DS_p = \frac{162 \times \%P}{3\,097 - 79.98 \times \%P} \quad (1)$$

式(1)中: DS_p —磷酸根取代度; $\%P$ —待测样中磷百分含量.

$$\text{反应效率} = \frac{\text{结合磷}}{\text{总磷}} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: 结合磷—与纤维素羟基反应的磷含量; 总磷—加入到反应体系中总的磷含量.

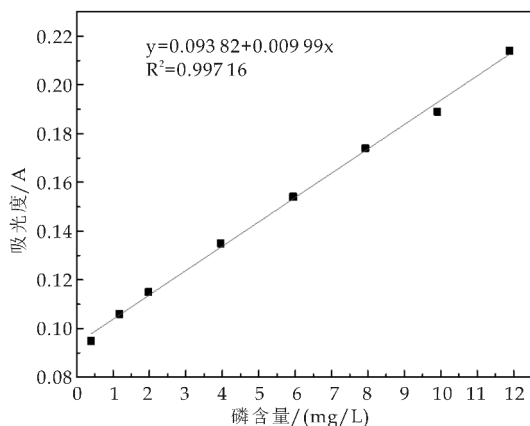


图 2 磷标准曲线

1.4 红外光谱(FTIR)分析

利用 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪分析纤维样品, 采用 KBr 压片方式制备试样. 扫描范围 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, 仪器分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 32 次.

1.5 纤维的表观形貌分析

采用 S-4800 型扫描电子显微镜, 观察处理前后纤维的表面形貌, 加速电压为 9 kV, 样品经过冷冻干燥后进行表面喷金.

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐用量对取代度的影响

在反应条件为磷酸盐配比 1 : 1、尿素用量 4%、反应温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 2 h、pH 6.0 的条件下, 通过改变磷酸盐用量, 研究了磷酸盐用量对取代度及反应效率的影响, 其结果如图 3 所示.

由图 3 可知, 随着酯化剂用量的增加, 取代度先上升后下降. 当酯化剂用量小于 20% 时, 随着酯

化剂用量的增加, 取代度增加. 这是由于反应原料的增大, 有利于提高反应向正向进行. 然而, 当酯化剂用量大于 20% 后, 产物的取代度却降低, 这是由于当磷酸盐用量过大时, 其在风干的过程中会产生较为明显的结晶, 结晶所形成的大块磷酸盐固体, 会降低磷酸盐与纤维的接触面积, 使得酯化反应较难发生, 从而导致取代度和反应效率下降. 因此磷酸盐的加入量不宜过多.

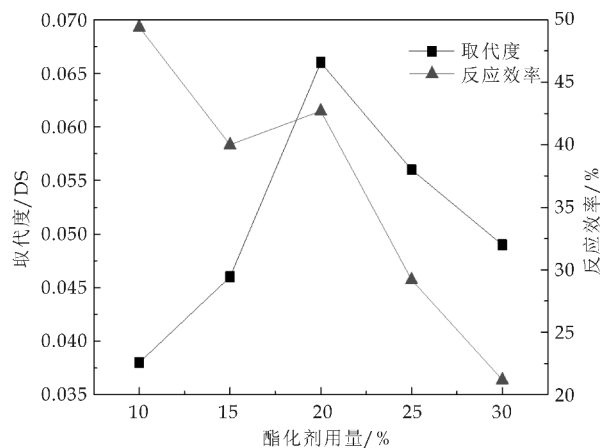


图 3 磷酸盐用量对取代度及反应效率的影响

2.2 反应温度对取代度的影响

在反应条件为磷酸盐用量 20%、磷酸盐配比 1 : 1、尿素用量 4%、反应时间 2 h、pH 6.0 的条件下, 通过改变反应温度, 研究了温度对取代度及反应效率的影响, 其结果如图 4 所示.

由图 4 可知, 温度对取代度及反应效率的影响很大. 随着温度的升高, 取代度和反应效率均增加, 这是由于提高温度, 会促使纤维素分子间的氢键断裂, 有利于酯化反应的发生. 但温度大于 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 取代度增加速率变慢, 可能由于反应底物浓度减小, 并且部分产品在高温下炭化, 颜色开始发黄, 故最佳反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

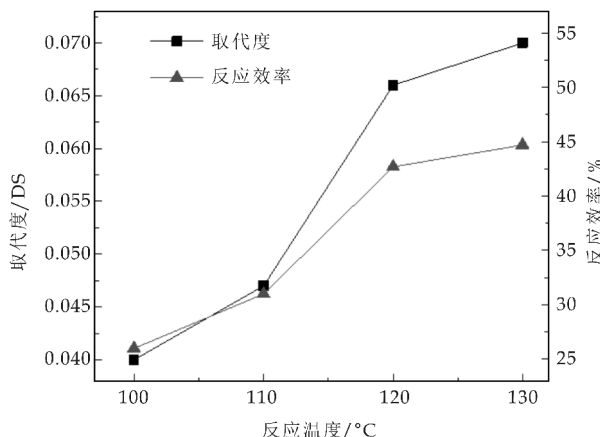


图 4 反应温度对取代度及反应效率的影响

2.3 反应时间对取代度的影响

在反应条件为磷酸盐用量 20%、磷酸盐配比 1 : 1、尿素用量 4%、反应温度 120 ℃、pH 6.0 的条件下,通过控制反应时间,研究了时间对取代度及反应效率的影响,其结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,随着酯化反应时间的增加,产物的取代度和反应效率呈现先上升后下降的趋势。反应时间越长,酯化剂能够充分的和纤维表面的羟基进行反应;当反应 2 h 之后,取代度不断降低,这是由于纤维表面可及的羟基已经与磷酸根发生了反应,而过多的酯化剂无法接触到活性羟基,并且纤维素在高温下发生了热降解,从而导致取代度和反应效率的降低。从实验结果看,反应时间选为 2 h 为宜,此时取代度为 0.066,反应效率为 42.7%。

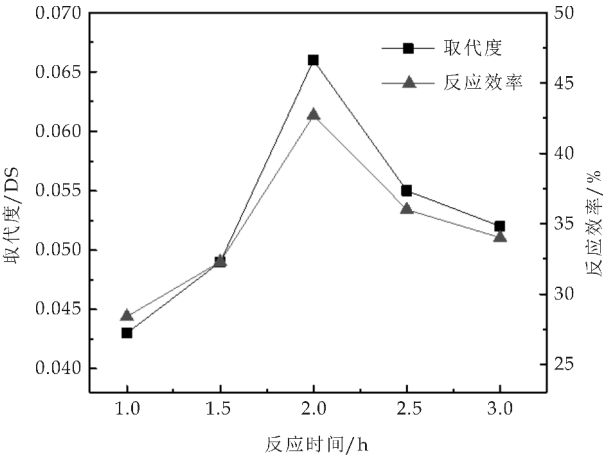


图 5 反应时间对取代度及反应效率的影响

2.4 pH 对取代度的影响

在反应条件为磷酸盐用量 20%、磷酸盐配比 1 : 1、尿素用量 4%、反应温度 120 ℃、反应时间 2 h 的条件下,通过控制反应体系中 pH 值,研究了 pH 对取代度及反应效率的影响,其结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,pH 对酯化反应具有明显影响。随着 pH 的增大,取代度先增加后降低。pH 值在 6.0 左右取代度和反应效率均达到最大值,根据酯化反应的机理,pH 过低,易引起纤维素分子的降解,而 pH 过高则容易发生交联,不利于酯化反应的进行,并且反应效率下降,所以 pH 值应为 6.0 左右。

2.5 红外光谱分析

图 7 为原料纤维和酯化纤维的傅里叶红外光谱谱图。由图 7 可知,酯化纤维在 950 cm⁻¹ 和 1 280 cm⁻¹ 出现了 P—OH 和 P=O 的特征吸收

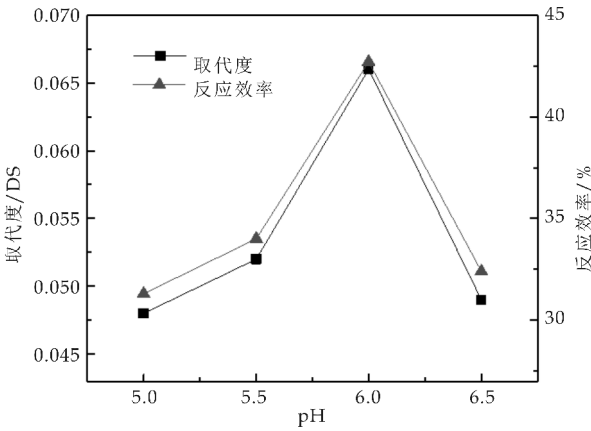


图 6 pH 对取代度及反应效率的影响
峰,结果证明磷酸根与棉纤维羟基发生了酯化反应。

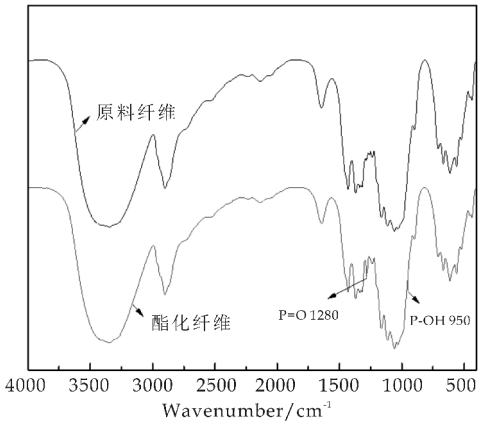
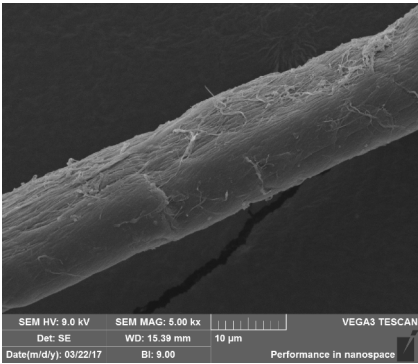


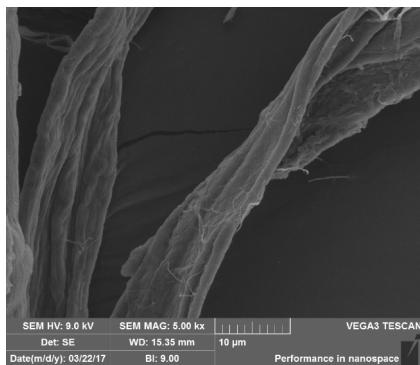
图 7 酯化纤维红外光谱图

2.6 SEM 分析

图 8 为原料纤维与酯化纤维的 SEM 表面形貌图。由图 8 可以看出,原料纤维表面较光滑平整,经过酯化处理后,棉纤维表面发生了较为明显的变化。纤维细胞壁发生塌陷,产生局部扭曲,且纤维表面出现缝隙。表明在混合磷酸盐体系作用下,纤维表面原本紧密的氢键网络结构遭到破坏,纤维表面被逐渐溶蚀,并产生缝隙。



(a)原料纤维



(b)酯化纤维

图 8 处理前后棉纤维的表观形貌

3 结论

通过实验研究出制备磷酸酯化纤维的工艺条件,磷酸盐用量 20%,磷酸盐配比 1:1,反应温度 120℃,反应时间 2 h,pH 6.0,尿素用量 4%,此时磷酸酯化纤维的取代度为 0.066,反应效率为 42.7%;不同的反应条件对取代度和反应效率均有较大影响,通过此方法探究各反应条件对磷酸酯化纤维取代度的影响规律,为后期制备微晶纤维素提供理论依据。

参考文献

[1] Jiang X,Gu J,Tian X,et al. Modification of cellulose for high glucose generation[J]. Bioresource Technology, 2012,104(1):473-479.

[2] 蔡涛. 用咪唑型离子液体为溶剂制备纤维素纤维的研究[D]. 上海:东华大学,2010.

[3] 王渊龙,程博闻,赵家森. 纤维素的活化[J]. 天津工业大学学报,2002,21(2):83-86.

[4] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009.

[5] 张晓青,刘泽华. 棉浆纤维表面的原子力显微镜表征[J]. 纸和造纸,2008,27(1):65-66.

[6] Yong-Ling Ruan. Boosting seed development as a new strategy to increase cotton fiber yield and quality[J]. Journal of Integrative Plant Biology, 2013, 55(7): 572-575.

[7] Kohel R J,Yu J,Park Y H,et al. Molecular mapping and characterization of traits controlling fiber quality in cotton[J]. Euphytica,2001,121(2):163-172.

[8] 王志杰,李耀,王建. 不同碱/尿素水体系处理对纤维的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(4):1-5,15.

[9] 黄丽滨. 纤维素的溶解再生与接枝改性[D]. 广州:华南理工大学,2013.

[10] 熊磊,于伟东. 酸处理后纤维素分子结构的显微红外光谱分析[J]. 纤维素科学与技术,2013,21(2):59-62.

[11] 朱玉连,徐辉,卞辉洋,等. 打浆与羧甲基改性处理对甘蔗浆纤维形态及结晶结构的影响[J]. 甘蔗糖业,2015(5):51-57.

[12] He Chuan-bo,Tang Feng-xia,Xiong He-jian. Preparation and characteristics of phosphate monoesters of sweet potato starch[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2009,38(4):412-416.

[13] 赵伟,李振花,冯芳. 磷酸单酯淀粉制备工艺优化[J]. 食品科学,2010,31(20):89-92.

[14] 李巧云. 淀粉磷酸单酯的微波合成研究[J]. 化工时刊,2003,17(6):52-54.

[15] Pradhan S,Pokhrel M R. Spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juice, fertilizer, detergent and water samples by molybdenum blue method[J]. Scientific World,2013,11(11):58-62.

[16] Suflet D M,Chitanu G C,Popa V I. Phosphorylation of polysaccharides:New results on synthesis and characterization of phosphorylated cellulose[J]. Reactive Functional Polymers,2006,66(11):1 240-1 249.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0025-04

OCC 生化污泥制备外墙底漆的初步研究

韩 卿, 张 拓, 王文亮

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

摘 要:对废旧瓦楞纸箱(OCC)制浆造纸废水处理产生的生化污泥(OCC 生化污泥)制备外墙底漆的相关参数进行了实验研究。通过单因素试验得出优化配方为:纯水 54.37%(质量分数,下同),聚丙烯酸脂 505 胶乳 16.43%,污泥 27.38%,羧甲基纤维素(CMC)0.38%,乙二醇 0.98%,203 流平剂 0.09%,SPA-202 消泡剂 0.37%。结果表明,除透水性外,目标产品的质量性能可满足 GB/T 9755-2014 对Ⅱ型外墙底漆的要求。因此,OCC 生化污泥在外墙底漆制备方面具有较高应用潜质。

关键词:生化污泥; 外墙底漆; 制备; 配方; 优化

中图分类号:TU56⁺4.5 **文献标志码:**A

A primary study on the preparation of exterior wall primer using OCC biochemical sludge

HAN Qing, ZHANG Tuo, WANG Wen-liang

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

Abstract:This paper investigates the process parameters of the exterior wall primer which was prepared by the biochemical sludge (OCC biochemical sludge) achieving from the waste papermaking wastewater treatment of old corrugated cardboard. The optimize technological parameters were; the amount of pure water was 54.37% wt%, polyacrylic acid 505 latex 16.43% wt%, sludge 27.38% wt%, carboxymethyl cellulose (CMC) dosage 0.38% wt%, ethylene glycol 0.98% wt%, 203 leveling agent 0.09% wt%, SPA-202 defoamer 0.37% wt%. In addition to water permeability. Results showed that the quality of target product met the standard of GB / T 9755-2014 on the type Ⅱ exterior paint requirements. Therefore, OCC biochemical sludge shows a great potential in the usage of external wall primer.

Key words:biochemical sludge; exterior primer; preparation; formulation; optimization

* 收稿日期:2017-09-09

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2017SF-382)

作者简介:韩卿(1965—),男,青海西宁人,教授,博士,研究方向:清洁生产与资源化利用

0 引言

生化污泥是造纸废水处理过程中产生的一类固体废弃物,其主要组分为有机质和无机质,无机质主要为来自于造纸过程中添加的填料物质如碳酸钙、滑石粉和高岭土等^[1]. 资料表明,生产 1 t 纸可产生 50 kg(绝干)废水污泥副产物,此污泥数值在新闻纸厂中可能在 20%之间变化,在包装纸厂中可能变化到 40%^[2]. 据统计,美国和日本造纸污泥的年产量近 500 万吨,中国和英国分别达到 1 200 万吨和 200 万吨,南非的生产量相对较小为每年 50 万吨^[3-5],可见造纸过程中造纸污泥的产生量较为庞观,而每年造纸企业的污水处理厂对污泥的处理和处置成本就占其经营成本的 50%~60%^[6]. 为此,对造纸过程中产生的废水污泥进行合理利用并无害化处置对于企业的经济效益和环境保护都具有重要的现实意义. 目前由于各类造纸污泥在有机含量,灰分含量和发热量等方面均存在差异,通常混合后用于焚烧或填埋处理,但这些方法都存在处理成本较高,产生二次污染物等问题. 资源和环境是人类赖以生存的基础,政府已就固体废物治理问题颁布了相应的政策法规,上述处理方法已被逐步限制^[7].

涂料是一类可涂敷在建筑物基体表面并与之形成良好粘结强度的涂膜材料,起到装饰、保护建筑物的作用. 造纸废水污泥中的无机质主要为碳酸钙、滑石粉和高岭土等,与建筑涂料所用填料种类基本类似,此特性为造纸废水污泥作为填料应用于建筑涂料的制备提供了物质基础. 一直以来造纸污泥较难回收利用的主要原因在于组分中含有大量水分,干燥成本高和难度大^[8],如果不脱水或部分脱水就可在水性建筑涂料制备方面得以应用,对于造纸污泥的资源化处理具有重大意义.

目前,发现相关专利有“一种以造纸污泥为填料的外墙乳胶漆的配制方法”^[9]、“一种以造纸污泥为填料的内墙乳胶漆的配制方法”^[10]和“一种利用焚烧污泥灰制备建筑外墙彩色腻子粉的方法”^[11],而有关利用造纸污泥制备建筑涂料的学术论文鲜见报道. 本文所用 OCC 生化污泥具有灰分较高的特性,为其在建筑涂料制备中进行填料化利用创造了条件.

1 实验部分

1.1 原辅材料与仪器设备

(1)原辅材料:聚丙烯酸脂 505 胶乳,固含量为 50%,pH 为 7.0~9.0,黏度为 1 000~2 000 mPa·s,阴离子型,工业级,财臣建筑涂料有限公司;无

水氯化钙(抗泛盐碱性试验用)、乙二醇、羧甲基纤维素钠(CMC),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠(抗泛盐碱性试验用),分析纯,天津市进丰化工有限公司;氢氧化钙(抗泛盐碱性与耐碱性试验用),分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;OCC 生化污泥,含水率为 76.82%,pH 为 7.59,陕西法门寺纸业有限公司;203 流平剂,pH 为 7.0,黏度为 2 000 mPa·s,工业级,武汉远程狮子山涂料厂;SPA-202 消泡剂,工业级,上海同力科技发展有限公司;切片石蜡(试板封边用),上海华灵康复机械厂;松香(试板封边用),吉水县华康天然香料化工厂;无石棉水泥平板,市售;超纯水,实验室自制.

(2)仪器设备:FST-DL-20 型定量分析超纯水机,上海富诗特仪器设备有限公司;GFJ-0.4A 型高速分散器,上海涂墨化工机械有限公司;LD-Y300A 型高速万能粉碎机,上海顶帅电器有限公司;BGD1357 型透水性试验装置,上海瞰翔仪器设备有限公司;电子万用炉(试板封边用),浙江省上虞市通州实验仪器厂;FCD-238SE 型海尔冷藏冷冻柜,青岛海尔特种电冰柜有限公司.

1.2 底漆制备及检测

制备外墙底漆的主要步骤如下:

(1)OCC 生化污泥填料化预处理:将风干后的 OCC 生化污泥采用粉碎机进行粉碎研磨,用 300 目网筛筛选,取细料部分备用;

(2)填料浆料制备:将 CMC 用纯水配制成溶液,在搅拌转速 1 800 r/min 下按配方比例依次加入消泡剂、防冻剂、成膜助剂和 OCC 生化污泥,搅拌混合时间为 30 min;

(3)涂料配制:将搅拌转速降低至 800 r/min,在填料浆料中依次加入聚丙烯酸脂 505 胶乳和流平剂,进一步搅拌 15 min 后得到外墙底漆.

外墙底漆性能按 GB/T 9755-2014 进行检测,底漆按照抗泛盐碱性和不透水性要求的高低分为 I 型和 II 型,如表 1 所示.

表 1 底漆指标要求

项目	指标	
	I 型	II 型
容器中状态	无硬块,搅拌后呈均匀状态	
施工性	刷涂无障碍	
低温稳定性	不变质	
涂膜外观	正常	
干燥时间(表干)/h	≤2	
耐碱性(48 h)	无异常	
耐水性(96 h)	无异常	
抗泛盐碱性	72 h 无异常	48 h 无异常
透水性/mL	≤0.3	≤0.5
与下道涂层的适应性	正常	

1.3 实验方法

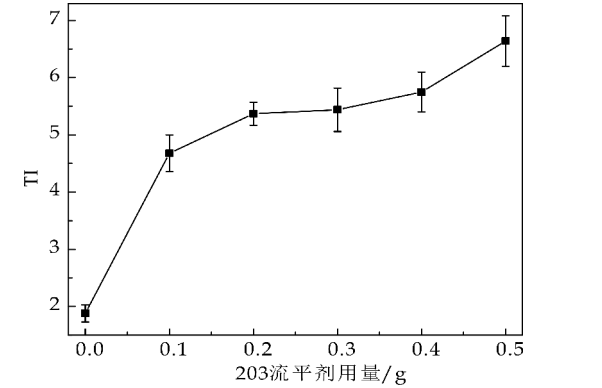
作者在前期工作中已得到了 OCC 生化污泥制备底漆的基础配方,如表 2 所示.在底漆基础配方的基础上通过添加流平剂、消泡剂、防冻剂和成膜助剂,并改变其用量用以完善底漆性能.经添加涂料助剂优化后的底漆产品利用 GB/T 9755-2014 进行全性能检测及评估.

表 2 底漆基础配方	
原材料	质量/g
OCC 生化污泥	30.00(绝干)
聚丙烯酸脂 505 胶乳	18.00
CMC	0.42
纯水	59.58

2 结果与讨论

2.1 流平剂用量对漆膜的影响

底漆涂刷在外墙表面后,经过流动和干燥过程逐渐成膜,但由于漆料表面张力的原因,常常出现橘皮、流挂和刷痕等漆膜缺陷^[12].流平剂的加入可有效降低底漆与基材之间的表面张力,改善漆料的触变性,使其与基材有一个最佳的润湿性来改善涂膜外观^[13].本实验通过测定不同流平剂用量下的底漆触变指数(TI),用以评估底漆的流平性,涂料触变指数越小,流平性越佳,但抗流挂性越差,相反触变指数越大,流平性越差,但抗流挂性越佳.流平剂用量对漆膜的影响见图 1 所示.



由图 1 可知,203 流平剂用量在 0~0.2 g 范围时,底漆触变指数呈现迅速上升趋势;流平剂用量在 0.2~0.4 范围时,触变指数上升平缓,稳定在 5.44 左右;流平剂用量在 0.4~0.5 范围时,又呈现迅速上升趋势.通常对流平性要求较高的涂料,其触变指数要小于 4,外墙涂料要面对流挂问题,触变指数可以略高^[14].综合考虑底漆的流平性、抗流挂性和成本问题,流平剂用量选择 0.1 g(TI=4.68)为宜.同时发现,过量的流平剂使用会造成生

化污泥漆膜表面出现细小裂纹的情况愈加严重.图 2 为流平剂用量分别是 0.1 g 与 0.5 g 的涂膜对比图,用量为 0.1 g 时,涂膜表面裂纹极少,而用量为 0.5 g 时,裂纹情况较为严重,由此也可得出 203 流平剂最佳用量应为 0.1 g.

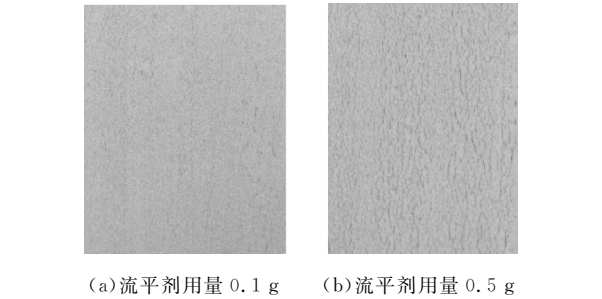


图 2 不同流平剂用量下涂膜形貌对比图

2.2 消泡剂用量对底漆的影响

底漆制备过程中添加的表面活性剂如乳化剂、增稠剂和树脂基料等将有利于气泡的产生与稳定,底漆中气泡的存在不但影响生产过程,而且会造成各种漆膜缺陷.消泡剂加入底漆后,可进入泡沫双膜层结构扩展液/气界面,应力的改变最终导致泡沫的破裂达到消泡目的^[15].

本实验通过测定不同 SPA-202 消泡剂用量下相同质量底漆经相同搅拌时间后体积增加量来评估消泡剂的最佳用量,具体操作过程为:在流平剂添加量为 0.1 g 条件下,加入不同量的消泡剂制备底漆,样品制备完毕后在室温下放置 24 h,使消泡剂充分发挥作用后分别称取 45 g,倒入量筒记录体积,再次称量相同质量涂料并在 1 400 r/min 转速下搅拌 2 min 后倒入量筒记录体积,观察底漆前后的体积变化量,变化量较小的样品的消泡剂添加量即为最佳用量.消泡剂用量对底漆的影响见表 3 所示.

表 3 SPA-202 消泡剂用量对消泡效果的影响			
SPA-202 消泡剂用量/g	搅拌前 /mL	搅拌后 /mL	体积增加量 /mL
0	27.0	28.4	1.4
0.2	29.0	29.5	0.5
0.4	28.8	29.0	0.2
0.6	30.0	30.2	0.2
0.8	26.7	26.9	0.2

由表 3 可知,当消泡剂用量在 0.4~0.8 g 范围内时,底漆经搅拌后体积增加量最小,稳定在 0.2 mL,考虑到消泡剂用量过多会造成涂料再涂性差、缩边等问题,所以消泡剂最佳用量为 0.4 g,并且在此用量下制备的底漆经涂刷后,涂膜表面未出现细小裂纹情况,结果见图 3 所示.



图 3 SPA-202 消泡剂用量
为 0.4 g 涂膜形貌图

2.3 乙二醇对底漆低温稳定性影响

底漆中的水分在低温时会发生结冰现象,结冰过程中产生的膨胀压力会使聚合物靠拢凝聚,从而导致乳胶破乳情况的发生,使涂料在低温环境中丧失稳定性.实验中加入乙二醇作为防冻剂用以提高底漆的低温稳定性,同时,其兼具有成膜助剂的作用,可促进乳液中聚合物的塑性流动和弹性变形,使之能在较宽的温度范围内成膜,实现了“一剂多用”的优势^[16].本实验通过测定不同乙二醇用量(相对基料用量)下的底漆低温稳定性,用以确定乙二醇最佳用量,结果如表 4 所示.

表 4 乙二醇用量对底漆低温稳定性的影响	
乙二醇用量/%	低温稳定性
0	凝聚
4	凝聚
5	不变质
6	不变质
7	不变质

由表 4 可知,乙二醇用量在 5%~7% 时可达到底漆低温稳定性的要求,考虑到其还具有成膜助剂的作用,可适当加大用量,所以选取 6%(即 1.08 g)为乙二醇最佳用量.

2.4 底漆全性能检测

通过实验得出完善后的底漆配方为 OCC 生化污泥 30 g(27.38%),聚丙烯酸脂 505 胶乳 18 g(16.43%),CMC 用量 0.42 g(0.38%),203 流平剂 0.1 g(0.09%),SPA-202 消泡剂 0.4 g(0.37%),乙二醇 1.08 g(0.98%),纯水用量为 59.58 g(54.37%).

通常在底漆制备完成后,会利用氨水或碳酸氢钠等调节底漆 pH 至碱性,以利于底漆与碱性水泥砂浆基层粘结,而本文制备的 OCC 生化污泥底漆

在未添加 pH 调节剂情况下 pH 已达 8.5,节约了涂料制备的原料成本,其部分原因可能在于 OCC 生化污泥呈弱碱性(pH7.59)的缘故,这是 OCC 生化污泥制备底漆的一项优势;填料在底漆中的润湿和分散是底漆制备中的重要环节,由于造纸废水污泥具有较强亲水性^[17],在水性底漆制备中未添加涂料分散剂与润湿剂也可与体系具有良好相容性,这是 OCC 生化污泥制备底漆的另一项优势.

表 5 OCC 污泥基底漆性能

项 目	Ⅱ 型指标要求	检测结果
容器中状态	无硬块,搅拌后呈均匀状态	合格
施工性	刷涂无障碍	合格
低温稳定性	不变质	不变质
涂膜外观	正常	正常
干燥时间(表干)/h	≤2	0.9
耐碱性(48 h)	无异常	无异常
耐水性(96 h)	无异常	无异常
抗泛盐碱性	48 h 无异常	无异常
透水性/mL	≤0.5	>4
与下道涂层的适应性	正常	正常

由表 5 可知,除透水性外,OCC 生化污泥底漆质量性能符合Ⅱ型外墙底漆的标准. OCC 生化污泥底漆透水性较高原因可能来自两个方面:首先,实验中观察到消泡剂加入涂料后由流平剂引起的涂膜裂纹情况“消失”的现象,但实际涂膜裂纹没有完全消失,只是裂纹缩小至肉眼无法观测的程度,由于极细小裂纹的存在造成涂膜透水性较高;其次,OCC 生化污泥具有亲水性,造成涂膜透水性较高.一般底漆颜基比为(2.0~4.0):1.0^[16],目前污泥涂料颜基比为 3.33,基料用量较少,涂料成本较低,虽然可作为污泥涂料一项优势,但为有效降低涂膜透水性,可适当提高基料用量,解决透水性较高问题的同时还有助于提高涂料其他性能.

3 结 论

(1)利用 OCC 生化污泥制备外墙底漆优化后的配方为:纯水 59.58 g(54.37%),聚丙烯酸脂 505 胶乳 18 g(16.43%),OCC 生化污泥 30 g(27.38%),CMC 用量 0.42 g(0.38%),乙二醇1.08 g(0.98%),203 流平剂 0.1 g(0.09%),SPA-202 消泡剂 0.4 g(0.37%). 依此配方制得建筑底漆符合 GB/T 9755-2014 中除透水性外Ⅱ型外墙底漆其他性能要求.

(2)OCC 生化污泥呈弱碱性和亲水性,在水性涂料制备中无需添加 pH 调节剂和润湿剂、分散剂也可使涂料呈碱性并与其他物料间产生良好的相容性,此特性为直接利用湿态污泥制备涂料奠定了基础.

(下转第 33 页)

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0029-05

应用 ICP-OES 法同步测定场地修复植物金盏菊体内铅/镉的方法体系

范春辉,高雅琳,杜波,董婉清,赖苗

(陕西科技大学 环境科学与工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:以金盏菊作为 Pb/Cd 复合污染黄土修复植物,探讨 ICP-OES 法对样品 Pb/Cd 的检出限、精密度和准确度,对比 ICP-OES 和原子吸收光谱法(AAS)的数据质量,并通过样品实测论证 ICP-OES 法后续应用的可行性.结果表明:ICP-OES 法能够有效识别金盏菊体内 Pb/Cd 含量,Pb/Cd 的相应检测波长分别为 220.353 nm 和 214.438 nm. 试验条件下的 Pb/Cd 检出限分别达到 7.063 8 $\mu\text{g/L}$ 和 0.572 2 $\mu\text{g/L}$,说明 ICP-OES 法的灵敏度极高.金盏菊样品 Pb/Cd 回收率为 85.07%~110.99%,说明 ICP-OES 法准确度较好;相对标准偏差均在 1.13% 以下,证明该方法精密度较高.ICP-OES 法和 AAS 法能够取得相近的检测效能.在 EDTA/TA 强化作用下,金盏菊地上部分对 Pb/Cd 的单位吸收量更大,推测可能与 Pb/Cd 原子活性、金盏菊生长周期、土壤性质等因素有关.

关键词:电感耦合等离子体发射光谱法;金盏菊;黄土;Pb;Cd

中图分类号:O657.3;X53 **文献标志码:**A

Determination of lead and cadmium in site remediation plant of *Calendula officinalis* samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)

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

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

Abstract: The *Calendula officinalis* was used for lead/cadmium remediation in co-contaminated loess, and ICP-OES was applied to investigate the limit of detection, precision and accuracy. The data achieved by ICP-OES were compared to that of AAS, and the application feasibility of ICP-OES was discussed via samples detection. The results showed: ICP-OES is effective for lead/cadmium analysis, and the corresponding wave length for detection are 220.353 and 214.438 nm, respectively. The limits of detection for lead/cadmium are 7.063 8 and 0.572 2 $\mu\text{g/L}$, indicating the acceptable sensitivity. The recovery rates for lead/cadmium are from 85.07% to 110.99%, and the relative standard deviations are lower than 1.13%, suggesting the preferable accuracy and precision. The contents of lead/cadmium in aerial

* 收稿日期:2017-07-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21407103);陕西科技大学国家基金后补助项目(2014xhbz-06)

作者简介:范春辉(1982—),男,黑龙江汤原人,副教授,博士,研究方向:污染环境生态修复技术

parts of *Calendula officinalis*, with the addition of EDTA/TA in contaminated loess, are higher than those of underground parts, which might be related to atom activity of lead/cadmium, growth period of *Calendula officinalis* and loess characteristics.

Key words: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES); *Calendula officinalis*; loess; lead; cadmium

0 引言

近些年,随着我国国民经济的快速发展和产业转型,以及“退二进三”等管理政策的陆续发布,场地污染问题变得愈发突出,污染场地修复问题吸引了全社会的广泛关注^[1]. 在众多场地修复技术中,植物修复法是最具有代表性的一类^[2,3];该方法成本较低、环境风险小、修复效果佳,对于重金属污染表现出较好的修复前景和应用潜力. 评价植物修复效能的重要指标是植物对污染物的富集量,但想要对其进行精确定量并非易事,源于样品性质和分析条件等因素都会干扰测定结果. 鉴于此,优选目标对象的检测手段,优化检测过程的质量控制便显得尤为重要^[4].

重金属检测手段包括紫外可见光谱法、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法和 X 射线荧光光谱法等,这些方法较为经典通用,但也在数据质量、操作成本、检测效能等方面存在诸多限制^[5]. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)是 20 世纪 70 年代发展起来的一种分析技术^[6,7],其线性范围更宽、精密度更高,可以实现多种元素的同步测定,在生态环境研究领域得到了广泛应用. 前期分析了金盏菊对黄土 Pb/Cd 污染物的天然富集特性^[7],本工作重点考察并评价了 ICP-OES 对金盏菊体内 Pb/Cd 的定量效能,并与 AAS 法进行数据比对;通过 Pb/Cd 强化富集措施及样品实测,验证 ICP-OES 法对样品检测的科学性和可行性,力图为后续场地修复提供技术支持和理论依据.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(720-ES, VARIAN),偏振塞曼原子吸收光谱仪(Z-2000, HITACHI),电热鼓风干燥箱(WGL-125B, TAISITE),控温式远红外消煮炉(LWY848, 四平电子). 实验用水为 Milli-Q 超纯水(Millipore, 18.2 MΩ·cm),Pb/Cd 标准储备液浓度均为 1 g/L,乙二胺四乙酸(EDTA)、酒石酸(TA)等其余化

学试剂为优级纯.

1.2 盆栽试验

向黄土中喷洒 Pb(NO₃)₂ 和 CdCl₂ 溶液,充分搅拌使黄土润湿并混合均匀,配制模拟 Pb/Cd 复合污染黄土;基于前期研究及实际情况^[7],设定 Pb/Cd 浓度分别为 1 000 和 30 mg/kg 黄土,老化时间为 15 d. 盆栽容器为矩形塑料盆(45×20×15 cm),每盆装有污染黄土 6.0±0.1 kg. 向黄土中依次施加尿素(0.4 g/kg 黄土)、磷酸二氢钠(0.2 g/kg 黄土)和氯化钾(0.3 g/kg 黄土)三种底肥,同时播入金盏菊种子若干,维持黄土含水量为田间持水量的 70%,于室外天然光照下培养. 待金盏菊出苗 35 d 后,将 EDTA/TA 混合溶液喷入盆栽体系(如表 1 所示),进行黄土 Pb/Cd 污染的强化修复试验,继续培养 50 d 后收获金盏菊植株.

表 1 Pb/Cd 复合污染黄土 EDTA/TA 施加方案

处理组	EDTA/(mmol/kg)	TA/(mmol/kg)
T ₁	0	0
T ₂	0.5	1.5
T ₃	1.0	2.0
T ₄	0	3.0
T ₅	1.0	1.0

1.3 样品消解

将金盏菊地上部分和地下部分样品杀青(105℃、30 min)、烘干(70℃)至恒重后研磨成粉末. 向装有金盏菊样品的消煮管中依次加入 20 mL HNO₃ 和 4 mL HClO₄,常温静置 12 h 后消解样品,直至白烟基本散尽. 将冷却后的消解液转移至容量瓶,定容后摇匀备用^[8].

1.4 仪器工作条件

ICP-OES:输出功率 1 200 W,等离子体气流量 15 L/min,雾化气流量 0.6 L/min,辅助气流量 1.5 L/min,泵速 10 rpm,进样延迟时间 10 s,积分时间 5 s. 背景扣除模式:自动扣除.

AAS:空气-乙炔火焰,乙炔气体压力 160 kPa;Pb 测定波长 283.3 nm,狭缝宽度 1.3 nm,载气流速 2.2 L/min;Cd 测定波长 228.8 nm,狭缝宽度 1.3 nm,载气流速 2.0 L/min.

1.5 质量控制

所用玻璃器皿使用前均经 10% HNO₃ 浸泡 24 h,经超纯水洗净后备用。ICP-OES 和 AAS 的运行条件经过多次摸索,测样前仪器已充分预热。试验样品均设 3 次重复,同时做空白对照。所得数据采用 Origin 软件处理和绘图。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线

ICP-OES 法具有背景自动扣除和校正功能,检测过程提供多条特征谱线备选^[9,10]。根据本研究试样特点、待测元素、仪器稳定性及干扰状况,以 220.353 nm 和 214.438 nm 作为 Pb/Cd 测定的最优化分析谱线。这两个谱线的选择与同类研究基本相符^[11]。

2.2 检出限

在既定试验条件下,连续测定空白样品溶液 11 次,以 3 倍吸光度信号标准偏差与对应斜率的比值作为所选分析谱线下的仪器检出限^[12]。经计算可知,本研究中 ICP-OES 对 Pb/Cd 的检出限分别为 7.063 8 和 0.572 2 μg/L,表明该方法的灵敏度极高,可以用于金盏菊样品 Pb/Cd 的分析检测。

2.3 标准曲线

以 Pb/Cd 标准储备液和超纯水配制不同浓度

表 3 金盏菊地上部分和地下部分 Pb/Cd 回收率(n=6)

元素	样品	背景值 /(mg/kg)	添加水平 /(mg/kg)	实测值 /(mg/kg)	回收率 /%	相对标准偏差 /%
铅	地上部分	835.14	759.22	1 549.39	94.08	0.94
			1 686.75	2 462.53	96.48	0.55
			2 558.48	3 421.03	101.07	0.26
	地下部分	320.15	316.38	657.19	106.53	0.55
			562.25	944.20	110.99	0.32
			890.77	1 145.92	92.70	0.07
镉	地上部分	322.22	303.69	580.57	85.07	0.52
			632.53	927.03	95.62	1.13
			921.05	1 340.06	110.51	0.12
	地下部分	302.26	316.38	642.37	107.50	0.34
			562.25	837.27	95.16	0.30
			890.77	1 165.46	96.90	0.07

2.5 方法对比

采用 ICP-OES 法和 AAS 法分析金盏菊地上部分和地下部分(T₂ 试验组)Pb/Cd 含量,结果如表 4 所示。研究表明:ICP-OES 法和 AAS 法对 Pb/Cd 都具有较好的定量识别功能,两种方法测

梯度的 Pb/Cd 标准溶液,采用多点线性校正的方式测定试验条件下 Pb/Cd 标准曲线,计算线性回归方程及相关系数,结果如表 2 所示。研究发现:Pb/Cd 标准曲线的线性范围较宽,线性关系良好,拟合系数(r)大于 0.999 9,能够满足测试过程的相关要求。

表 2 Pb/Cd 标准曲线的回归方程、线性范围和相关系数

元素	回归方程	线性范围 /(mg/L)	系数/r
铅	A=1 706.56C+29.19	0~10	0.999 97
镉	A=10 835.26C+71.57	0~10	0.999 97

2.4 加标回收

基于金盏菊生长周期、土样污染状况和 ICP-OES 的仪器特点,选取 T₅ 处理组进行加标回收试验(n=6),结果如表 3 所示。总体上看,金盏菊样品 Pb/Cd 回收率分布于 85.07%~110.99%之间,地上部分和地下部分 Pb/Cd 回收率数据间差别不大。这说明 ICP-OES 法准确度较高,预期对金盏菊体内 Pb/Cd 的识别过程是有效的。测试过程 Pb/Cd 的 RSD 值全部在 1.13%以下,且地下部分样品精密度高于地上部分。这说明本研究 ICP-OES 的运行条件是可以接受的,这种精密度能够满足试验要求。

得的结果都是可接受的;相比之下,ICP-OES 法的 RSD 值更低。此外,CD-Cd 法可以一次性测定样品中的多种元素,且基体效应较低,认为 ICP-OES 法对金盏菊样品 Pb/CD 的检测方面更具优势。

表 4 金盏菊地上部分和地下部分 Pb/Cd 准确度

元素	样品	ICP-OES				IAAS-AAS			
		含量/(mg/kg)			相对标准 偏差/%	含量/(mg/kg)			相对标准 偏差/%
铅	地上部分	477.26	492.49	481.33	1.63	507.89	520.76	489.26	3.13
	地下部分	177.85	184.27	178.33	1.99	180.77	164.62	183.25	5.74
镉	地上部分	392.88	344.62	354.28	7.02	354.38	319.07	310.23	7.12
	地下部分	264.75	298.66	284.82	6.03	238.29	272.28	241.77	7.46

2.6 样品实测

采用上述建立的 ICP-OES 法测定金盏菊样品 Pb/Cd 含量,结果如表 5 所示. EDTA/TA 能够影响金盏菊对 Pb/Cd 的单位富集量:在非强化(T₁)试验体系中,金盏菊地上部分和地下部分对 Pb/Cd 的生物富集系数(BCF)较低;EDTA/TA 的单独或联合施用则有效提升了金盏菊对 Pb/Cd 的吸收能力,但其施加对比地上部分和地下部分富集效能影响较大,过高的 EDTA 施加量(T₃)反而降低了地上部分对 Cd 的单位吸收量.这反映了 EDTA 和 TA 对地上部分和地下部分吸收 Pb/Cd 调控效应的宏观差异.深入剖析相关数据可知:金盏菊地上部分对 Pb/Cd 的单位富集量普遍高于地下部分,在 EDTA/TA 联合施用(T₂、T₃ 和 T₅)时,

表 5 不同强化条件下金盏菊对 Pb/Cd 的富集量和富集系数

元素	样品	地上部分/(mg/kg)					地下部分/(mg/kg)				
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
铅	1	31.65	477.26	310.63	123.88	835.14	94.91	177.85	496.39	85.68	320.15
	2	45.05	492.49	343.57	102.43	981.43	111.93	184.27	367.06	66.82	351.41
	3	41.24	481.33	322.73	112.85	953.35	103.43	178.33	342.57	75.29	281.90
	平均值	39.31	483.69	325.64	113.05	923.31	103.42	180.15	402.01	75.93	317.82
	相对标准偏差/%	17.56	1.63	5.12	9.49	8.41	8.23	1.99	20.56	12.44	10.95
	生物富集系数	0.04	0.48	0.33	0.11	0.92	0.10	0.18	0.40	0.08	0.32
镉	1	108.74	392.88	225.22	430.35	322.22	143.42	264.75	261.19	132.29	302.26
	2	88.37	344.62	268.69	402.65	434.74	167.89	298.66	318.39	159.47	326.64
	3	118.35	354.28	244.91	422.18	371.29	154.33	284.82	285.23	142.76	364.09
	平均值	105.15	363.93	246.27	418.39	376.08	155.21	282.74	288.27	144.84	331.00
	相对标准偏差/%	14.56	7.02	8.84	3.40	15.00	7.90	6.03	9.96	9.46	9.41
	生物富集系数	3.51	12.13	8.21	13.95	12.54	5.17	9.42	9.61	4.83	11.03

3 结论

ICP-OES 法能够对金盏菊体内 Pb/Cd 进行有效识别,该方法对 Pb/Cd 的检测波长分别为 220.353 nm 和 214.438 nm. Pb/Cd 检出限分别为 7.063 8 μg/L 和 0.572 2 μg/L,说明 ICP-OES 法灵敏度较高.金盏菊样品 Pb/Cd 回收率为 85.07%~110.99%,说明 ICP-OES 法准确度较好;相对标准偏差均在 1.13%以下,证明该方法精密度较高.

金盏菊地上部分对 Pb 富集效果增幅更加显著,而对 Cd 富集效能影响很小.推测这种状况与 Pb/Cd 原子活性、金盏菊生物量、土壤性质等因素有关^[13].此外,诸多学者认为植物根部是富集重金属的主要部位^[14,15],但本研究发现金盏菊地上部分对 Pb/Cd 的单位富集量更大,推测在于 EDTA/TA 提高了金盏菊根际圈黄土 Pb/Cd 的生物有效性,这种“活化剂”可能有效疏通了 Pb/Cd 地上运输的通道和路径,降低了 Pb/Cd 的“黄土-根际圈-地下部分-地上部分”转运阻力,最终体现为 EDTA/TA 与 Pb/Cd 富集效果呈现一定程度的正相关^[7].不过,本结论仅为金盏菊生长周期的阶段性结果,对于广尺度的时空性研究还有待深入发掘.

在 EDTA/TA 的强化作用下,金盏菊对 Pb/Cd 富集量有较大提升,地上部分对 Pb/Cd 的单位吸收量总体上高于地下部分,推测其中可能涉及 Pb/Cd 原子活性、金盏菊生长周期、土壤性质等因素的贡献.

参考文献

[1] Chen H Y, Teng Y G, Lu S J, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China[J]. Sci-

ence of the Total Environment,2015,512-513:143-153.

[2] Khaokaew S, Landrot G. A field-scale study of cadmium phytoremediation in a contaminated agricultural soil at Mae Sot District, Tak Province, Thailand: (I) Determination of Cd-hyperaccumulating plants[J]. Chemosphere, 2015,138:883-887.

[3] Gerhardt K E, Gerwing P D, Greenberg B M. Opinion: Taking phytoremediation from proven technology to accepted practice[J]. Plant Science,2017,256:170-185.

[4] Ullah A, Heng S, Munis M F H, et al. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review[J]. Environmental & Experimental Botany,2015,117:28-40.

[5] Strehblow H H. Passivity of metals studied by surface analytical methods, a review[J]. Electrochimica Acta,2016, 212:630-648.

[6] Cindric I J, Zeiner M, Krpetic M, et al. ICP-AES determination of minor and major elements in cornelian cherry (Cornus mas L.) after microwave assisted digestion[J]. Microchemical Journal,2012,105:72-76.

[7] 丁绍兰, 杜 波, 范春辉. 铅/镉复合污染物对金盏菊生长的影响及其体内富集特征[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015,33(5):30-33,39.

[8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2005.

[9] Li X D, Coles B J, Ramsey M H, et al. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES[J]. Chemical Geology,1995,124(1-2):109-123.

[10] 甘志勇, 彭靖茹, 李 鸿, 等. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定植物中 9 种必需元素[J]. 理化检验-化学分册, 2008,44(8):722-724.

[11] Bauer G, Neouze M A, Limbeck A. Dispersed particle extraction-A new procedure for trace element enrichment from natural aqueous samples with subsequent ICP-OES analysis[J]. Talanta,2013,103:145-152.

[12] MacDougall D, Crummett W B. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(14): 2 242-2 249.

[13] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. Journal of Colloid & Interface Science,2004,277(1):1-18.

[14] Pandey V C, Bajpai O, Singh N. Energy crops in sustainable phytoremediation[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews,2016,54:58-73.

[15] Baudh K, Singh K, Singh B, et al. Ricinus communis: A robust plant for bio-energy and phytoremediation of toxic metals from contaminated soil[J]. Ecological Engineering,2015,84:640-652.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 28 页)

参考文献

[1] 罗 清, 刘 琳, 张安龙, 等. OCC 造纸污泥特性的分析[J]. 中国造纸, 2016,35(5):22-28.

[2] Gottumukkala L D, Haigh K, Collard F X, et al. Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge[J]. Bioresour Technol,2016(215): 37-49.

[3] Dwiarti L, Boonchird C, Harashima S, et al. Simultaneous saccharification and fermentation of paper sludge without pretreatment using cellulase from Acremonium cellulolyticus, and thermotolerant Saccharomyces cerevisiae[J]. Biomass & Bioenergy,2012,42(5):114-122.

[4] Fan Z, Lynd L R. Conversion of paper sludge to ethanol, II: Process design and economic analysis[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering,2007,30(1):35-45.

[5] Prasetyo J, Kato T, Park E Y. Efficient cellulase-catalyzed saccharification of untreated paper sludge targeting for biorefinery[J]. Biomass & Bioenergy, 2010, 34(12): 1 906-1 913.

[6] Guo W Q, Wu Q L, Yang S S, et al. The promising resource utilization methods of excess sludge: A review[J]. Applied Mechanics & Materials,2014,507:777-781.

[7] 许佳灿. 污泥处理处置及资源化途径与新技术[J]. 工程技术: 引文版, 2016,56(4):155.

[8] Sally G Krigstin. Characterization of recycled paper mill sludge and evaluation of potential applications[D]. Toronto: University of Toronto,2008.

[9] 于 亮, 何霄嘉, 吴绍祖, 等. 一种以造纸污泥为填料的外墙乳胶漆的配制方法[P]. 中国专利: CN101368017, 2009-02-18.

[10] 于 亮, 何霄嘉, 吴绍祖, 等. 一种以造纸污泥为填料的内墙乳胶漆的配制方法[P]. 中国专利: CN101368052, 2009-02-18.

[11] 黄少文, 黄安冲, 刘 亮. 一种利用焚烧污泥灰制备建筑外墙彩色腻子粉的方法[P]. 中国专利: CN103834218A, 2014-06-04.

[12] 冯志德. BPA/PVC-Free 食品饮料金属包装涂料表面张力影响因素研究[J]. 中国包装, 2015(3):42-48.

[13] 王艳艳, 沈 莉, 陈月珍. 流平剂对漆膜外观的影响[J]. 上海涂料, 2014,52(8):17-20.

[14] 方允之, 竺乐益. 增稠剂 T-117A 在乳胶漆中的应用[J]. 上海涂料, 2002,40(5):25-27.

[15] 李曼娜. 消泡剂在水性涂料中的作用机理及筛选方法[J]. 中国涂料, 2015,30(8):61-64.

[16] 沈春林, 苏立荣, 李 芳, 等. 防水涂料配方设计与制造技术[M]. 1 版. 北京: 中国石化出版社, 2008:77-78,93.

[17] 张 茹, 韩 卿, 钱威威, 等. 造纸污泥的表面改性及其作用机理的初步研究[J]. 中国造纸, 2014,33(1):15-19.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0034-06

Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu) 系列 充满型钨青铜陶瓷的多铁性能研究

王 卓,肖雨佳,王 春,王 添,陈浩楠

(陕西科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:通过传统固相法成功制备出四方钨青铜结构的 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu) 陶瓷,研究了不同稀土元素 La³⁺,Sm³⁺,Eu³⁺ 引入钨青铜结构的 A 位后得到的陶瓷的显微结构及多铁性能.且各组分陶瓷的显微结构都非常致密均未出现明显气孔,可以观察到比较明显的短棒状晶粒.其中,Ba₂EuFeNb₄O₁₅ 陶瓷的致密度最高为 94.6%.A 位引入 La³⁺,Sm³⁺,Eu³⁺ 后,Ba₂LaFeNb₄O₁₅ (BLFN),Ba₂SmFeNb₄O₁₅ (BSFN) 和 Ba₂EuFeNb₄O₁₅ (BEFN) 陶瓷的介电峰宽逐渐降低了,介电峰向高温方向移动.并且陶瓷矫顽电场(E_c),矫顽磁场(H_c),剩余极化强度(P_r),和剩余磁化强度(M_r)也因此增强.BLFN 的电滞回线是非常细窄的类似于线性的,磁滞回线显示出顺磁性,而 BSFN 和 BEFN 就能测出饱和的电滞回线和磁滞回线,而 BEFN 便显出更好的多铁性.

关键词:充满型钨青铜陶瓷;多铁性;A 位取代
中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

Study on multiferroic properties of Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu) filled tungsten bronze ceramics

WANG Zhuo, XIAO Yu-jia, WANG Chun, WANG Tian, CHEN Hao-nan

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

Abstract: The Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M = La, Sm, Eu) ceramics with tetragonal tungsten bronze structure were prepared through the traditional solid phase reaction. The microstructure and multiferroic properties of the ceramics were studied by introducing the A-site of the rare earth elements into the tungsten bronze structure. And the microstructure of these ceramics were relatively dense were not obvious pores, can be observed more obvious short rod-shaped grains. Among them, the density of Ba₂EuFeNb₄O₁₅ ceramics was 94.6%. The dielectric peak width of Ba₂LaFeNb₄O₁₅ (BLFN), Ba₂SmFeNb₄O₁₅ (BSFN) and Ba₂EuFeNb₄O₁₅ (BEFN) ceramics was gradually decreased, the dielectric peak moves toward high temperature and the dielectric constant and loss were decreased, and the multiferroic performance was enhanced, the coercive electric field (E_c), the coercive magnetic field (H_c), the remanent polarization

* 收稿日期:2017-09-18
基金项目:国家自然科学基金项目(51572160); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2016JQ5083); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:王 卓(1983—),女,陕西岐山人,副教授,博士,研究方向:电介质材料

(Pr), and the residual magnetization (M_r) of $\text{Ba}_2\text{MFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) ceramics were also enhanced. The ferroelectric hysteresis loop was very narrow and similar to the linear, and magnetic ferroelectric hysteresis loop showed paramagnetism. The saturation hysteresis loops and magnetic hysteresis loops of the BSFN and BEFN ceramics were measured, while the BEFN ceramics showed a better multiferroic performance.

Key words: filled tungsten bronze ceramics; multiferroic properties; A-site adulteration

0 引言

现代信息技术和计算机技术的迅猛发展加快了电子元器件的小型化、集成化与多功能化趋势,多铁性材料因其同时具有铁电性能和铁磁性能而获得了广泛的关注^[1-4]. 已发现的大部分多铁性材料均存在自身的缺点,如磁电耦合效应不强,铁电或磁性的转变温度远远低于室温,电导较大,不表现宏观磁性等,从而限制了它们在多功能器件上的应用,寻找新型单相多铁性材料是近年来兴起的热点^[5]. 钨青铜结构是仅次于钙钛矿结构的重要电介质家族,具有较为复杂的晶体结构和有趣的介电、铁电性能. 目前所发现的单相多铁性材料多集中在钙钛矿结构,相比钙钛矿,钨青铜结构拥有更多的阳离子位置,可望通过磁性离子取代得到极为丰富的物理性能及钨青铜结构的新型多铁性材料^[6-8].

氧化物 TTB 结构的通式可以表示为 $[(\text{A}1)_2(\text{A}2)_4(\text{C})_4][(\text{B}1)_2(\text{B}2)_8]\text{O}_{30}$, 每个晶胞都由 10 个 BO_6 八面体沿其四重轴共角堆垛而成^[9,10]. 与钙钛矿结构不同之处在于,这些堆垛在垂直于四重轴的平面内取向不一致,从而在氧八面体之间形成 A1, A2 和 C 三种不同间隙. 其中 A1 为五边形间隙,配位数为 15; A2 为四边形间隙,配位数为 12; C 为三角形间隙,配位数为 9^[11,12]. 其中, A1 和 A2 位可以被大的一价阳离子(如 K^+ , Na^+ 和 Rb^+)、二价阳离子(如 Ba^{2+} 和 Sr^{2+})或者三价阳离子(如 La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+})占据,而 C 位则只能被 Li^+ 、 Be^{2+} 和 Mg^{2+} 等小阳离子占据^[13]. 钨青铜晶体可以根据这些间隙位置的填充情况而分为三类: (1)完全充满型, A1, A2 和 C 三种间隙都被完全填充; (2)充满型, C 位空缺, 而 A1 和 A2 位被完全填充; (3)未充满型, C 位空缺, 而 A1 位被部分填充, A2 位置被完全填充, 这里的研究主要集中于充满型钨青铜结构.

钨青铜型多铁性材料的研究,主要集中在具有钨青铜结构的钨酸盐以及氟化物中的充满型钨青铜结构. 钨酸盐多表现出铁电性,且晶胞中不同离子位置较钙钛矿结构晶胞多很多,可以作为制备

“置换型多铁性材料”的基体,有望通过磁性离子置换获得新的物理性能. 早在 1960 年, Fang 等^[14]就合成了具有铁电和亚铁磁性能的钙钛矿状钨青铜钨酸盐 $\text{Ba}_{6-2x}\text{R}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{La}$), 并简要地介绍了实验的结果: 当 R 为 Nd^{3+} 离子时, 化合物在低于室温条件下具有铁电性和亚铁磁性; 当 R 为 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 离子时, 化合物在室温下具有铁电性和亚铁磁性; 当 R 为 La^{3+} 离子时, 化合物既不具有铁电性也没有铁磁性. 随后 Ismailzade 等^[15]也作了相关的研究, 合成了钙钛矿状钨青铜 (PTB 型) 的钨酸盐 $\text{Sr}_6\text{Nb}_9\text{FeO}_{30}$ 和 $\text{Ba}_6\text{Nb}_9\text{FeO}_{30}$, 具有铁电和反铁磁性之后就很少有钨青铜型钨酸盐的多铁性报道. 最近, 法国的 Josse 等^[16]合成了具有四方钨青铜结构的复合多铁性材料, 表明在钨青铜型陶瓷中加入稀土元素大大提高其多铁性能, 并研究了它们的介电、铁电和磁学性能. 研究发现, 此类材料在室温下具有多铁性. 2009 年, Liu P P 等^[17]发现 $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ (BFN) 介电常数大, 有明显的低温弛豫现象, 并且还有很小的铁磁性. 因此, 本文在 $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ 的 A 位引入不同种类的稀土离子 La^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} , 探究不同半径大小的稀土离子对 BFN 陶瓷微观结构及多铁性能的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{Ba}_2\text{MFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 粉体及陶瓷制备

以 BaCO_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 及 Eu_2O_3 原料, 根据化学计量比准确称量, 采用湿法球磨 4 h, 粉料烘干后在 1 200 °C 预烧 3 h 后进行二次球磨. 所得粉体经烘干、过筛、后用等静压机压制成坯. 生坯首先在 600 °C 排胶 1 h, 后在 1 300 °C 进行烧结, 保温时间为 3 h 烧结的陶瓷进行磨片、被电极, 并进行相关多铁性能的测试.

1.2 表征与性能测试

用 X 射线衍射分析仪 (XRD, D/max-2200PC, Rigaku, Japan) 对粉体进行物相分析; 通过扫描电

子显微镜 (SEM, S-4800, Hitachi, Japan) 对经过抛光热腐蚀处理的陶瓷进行显微结构特征观察; 采用 Explorer 天平及相关密度测定组件通过阿基米德排水法对样品的密度进行测试; 采用精密阻抗测试仪 (Agilent-E4980, USA) 对样品的介电性能进行测试; 采用铁电分析仪 (TF Analyser 2000, aix-ACCT, Aachen, Grmany) 对样品进行电滞回线测试; 采用磁性能分析仪 (VSM Lake Shore 7404) 对样品进行磁滞回线测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 的分析

图 1 为 La^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 分别掺入 $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ 陶瓷的 XRD 图谱。由图 1 可知, 所有样品的衍射峰分别对应于 $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ 在的晶面, 与标准卡片 (PDF # 77-2433) 一致, 属于四方钨青铜结构, 空间群为 $\text{P4}/\text{mbm}(100)$ 。除 $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ 特征峰外, 没有观察到其他杂质峰的出现, 表明样品纯度较高。

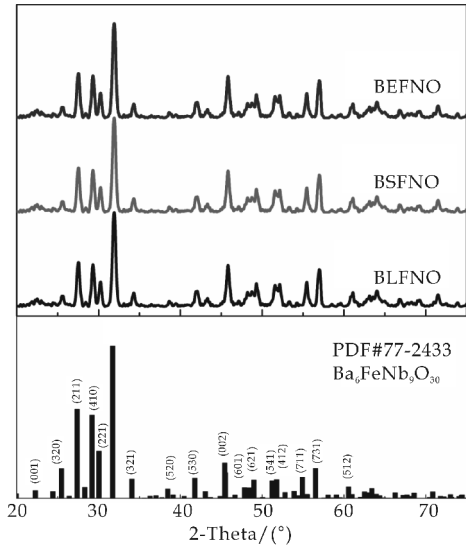


图 1 $\text{Ba}_2\text{MFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$)

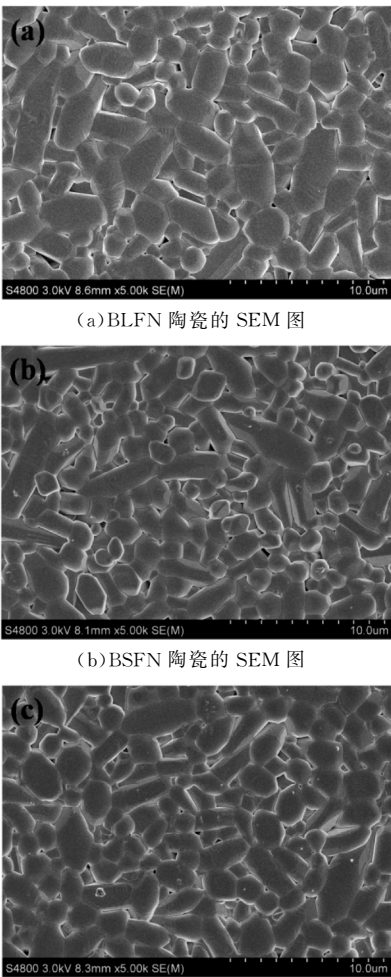
陶瓷的 XRD 图谱

通过 JADE 修正可得 BLFN 陶瓷的晶胞参数为 $a=b=12.59913\text{ \AA}$, $c=3.99292\text{ \AA}$, 体积是 633.83 \AA^3 ; BSFN 陶瓷的晶胞参数为 $a=b=12.57713\text{ \AA}$, $c=3.99156\text{ \AA}$, 体积是 631.40 \AA^3 , BEFN 陶瓷的晶胞参数为 $a=b=12.56007\text{ \AA}$, $c=4.00107\text{ \AA}$, 体积是 630.62 \AA^3 。可以明显看出随着 A 位引入 La^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 晶胞参数 a, b, c 都在依次减小, 同时体积也在减小, 是因为同周期稀土元素 La^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 依次取代 Ba^{2+} , Ba^{2+} 的半径为 1.75 \AA , La^{3+} 的半径为 1.50 \AA , Sm^{3+} 的半径为 1.38 \AA , Eu^{3+} 的半径为 1.26 \AA 。离子极化中, 若阴离子相同, 阳离子电荷数相同, 若阳离子半

径越小, 则极化力越大。另外根据伯恩-哈勃热循环^[18], 晶格能中, 可以看做正负电荷的相互吸引, 阳离子的极化能力比阴离子大, 同样的条件下, 半径越小, 晶格能越大, 则极化能力越大。

2.2 扫描电镜分析

材料的显微结构决定其宏观性能, 因此, 对于多铁性陶瓷材料而言, 其致密的微观结构都会显著的影响其多铁性能^[19]。图 2 为 La^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 分别掺入 $\text{Ba}_6\text{FeNb}_9\text{O}_{30}$ 陶瓷的扫描电镜照片。由图 2 可以看出, 各组份陶瓷的显微结构都比较致密均未出现明显的大气孔, 可以观察到比较明显的柱状晶粒, 长短结合, 随机取向。并且图 2(a)~(c) 组分陶瓷试样的相对密度分别为 93.3% , 94.2% , 94.6% , 因此陶瓷试样的致密度较高, 且 BEFN 陶瓷的相对密度最大。钨青铜型结构陶瓷的晶粒一般为短棒状, 对比 BLFN 和 BEFN 陶瓷, 可以看出 BSFN 的晶粒短棒状更鲜明, 晶粒分布均匀, 无杂质。

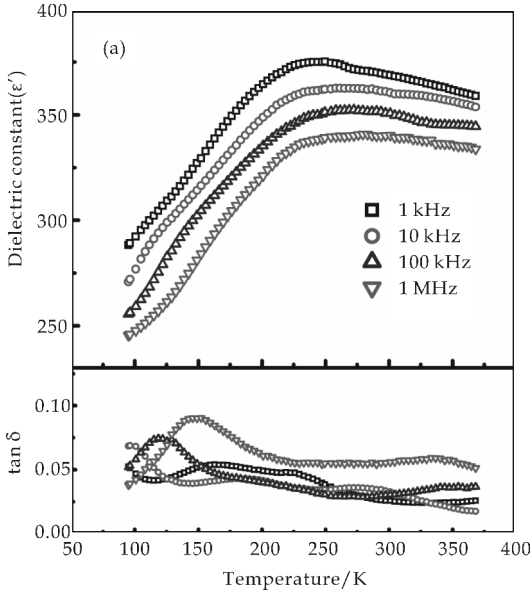


(c)BEFN 陶瓷的 SEM 图

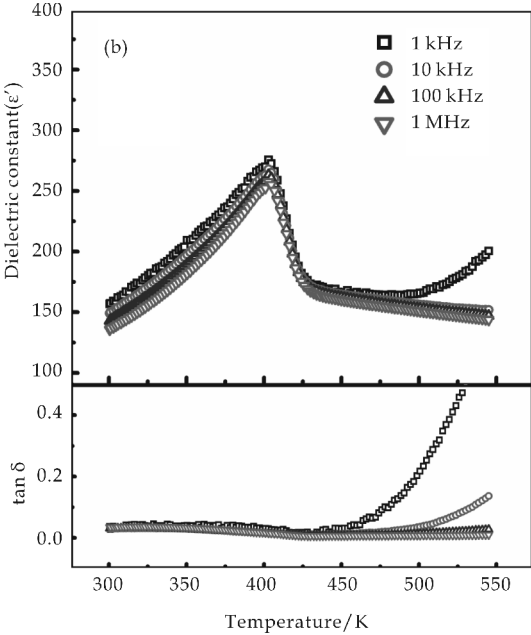
图 2 $\text{Ba}_2\text{MFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) 陶瓷的 SEM 图

2.3 介电性能研究

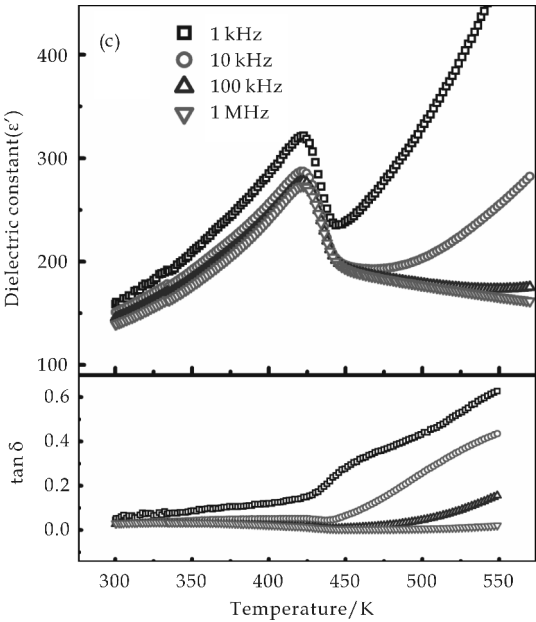
图 3 是 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu)陶瓷在室温下介电常数和介电损耗随温度的变化曲线图.由图 3 可明显看出,三个组分的陶瓷的介电峰时依次升高的,BLFN 的介电峰在 250 K 左右,BSFN 的介电峰在 405 K,BEFN 的介电峰值在 425 K.并且引入 La³⁺,Sm³⁺,Eu³⁺后,峰值及峰宽逐渐降低了. Ba₆FeNb₉O₃₀ 的介电常数就比较大,在测试范围均高于 10³[20],而引入 La³⁺,Sm³⁺,Eu³⁺后,晶胞体积依次变小,晶格畸变变大,导致晶体结构变化越来越大,因此介电常数和损耗越来越小.引入 La³⁺,Sm³⁺,Eu³⁺后,A 位离子的半径差增大,晶胞体积变小,晶格畸变变大,导致晶体结构变化越来越大,因此介电常数和损耗越来越小.



(a)BLFN 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线



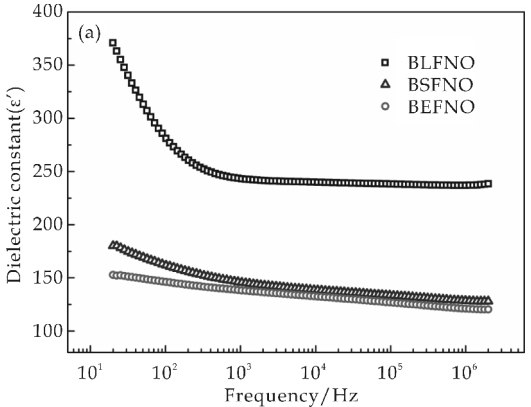
(b)BSFN 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线



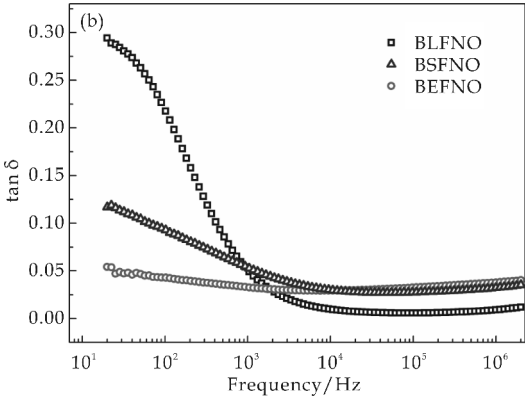
(c)BEFN 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

图 3 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu)陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

图 4 是 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu)陶瓷在室温下介电常数和介电损耗随频率的变化曲线图.由图 4 可知,各组份陶瓷试样的介电常数和损耗均随频率的增加而减小,这是介电材料的固有特性.材料在低频处的高介电常数来源于各种极化机制的贡献,如电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化和空间电荷极化等.而在高频时,很多极化行为滞后于频率变化而退出对介电常数的贡献.对比三个组分可明显看出,在 Ba₆FeNb₉O₃₀ 的 A 位中依次引入 La³⁺,Sm³⁺,Eu³⁺,介电常数和损耗越来越小.另外,也可能由于 BLFN 的陶瓷晶粒分布相对较窄,不是明显的短棒状,导致陶瓷中的晶粒增多,对于介电常数做贡献的空间电荷极化增强,导致介电常数较大.此外,对比于其他两组样品,BEFN 陶瓷样品在测试温度范围内具有相对良好的频率稳定性.



(a)Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La,Sm,Eu)陶瓷在室温下介电常数的变化曲线



(b) Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La, Sm, Eu)
陶瓷在室温下介电常数的变化曲线

图 4 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La, Sm, Eu) 陶瓷在室温下介电常数和介电损耗随频率的变化曲线

2.4 铁电性能研究

图 5 为 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=Sm, Eu) 陶瓷在室温下的电滞回线. 由图 5 可以明显地看出, BLFN 陶瓷的电滞回线是非常细窄的类似于线性的, 同时, 矫顽场强和剩余极化强度是非常小的, 这可能是由于漏导比较大而产生的, 由图 3(a) 和图 4 (b) 可以看出在室温下 BLFN 陶瓷的损耗相对来说是比较大的. 因此, La 添加到 Ba₆FeNb₉O₃₀ 的 A 位离子时并不能改善 Ba₆FeNb₉O₃₀ 的铁电性能. 而当 A 位离子是 Sm 或 Eu 时, 能在室温下测出明显的饱和电滞回线, 且 BEFN 陶瓷的矫顽场强 (E_c) 和剩余极化强度 (P_r) 要比 BSFN 陶瓷高, BSFN 陶瓷的剩余极化强度 (P_r) 是 $6.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, BEFN 陶瓷的剩余极化强度 (P_r) 是 $9.62 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, BSFN 陶瓷的矫顽场强 (E_c) 是 $20.17 \text{ kV}/\text{cm}$, BEFN 陶瓷的矫顽场强 (E_c) 是 $28.11 \text{ kV}/\text{cm}$.

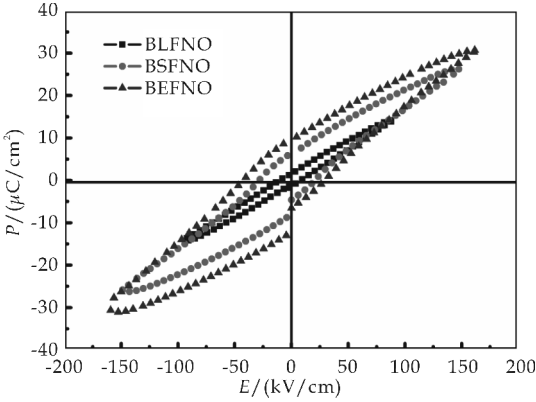


图 5 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La, Sm, Eu)
陶瓷在室温下的电滞回线

由图 5 也可看出, 在室温低频下 BEFNO 的损耗要小, 因此, 其漏导就会越小, 电滞回线就越饱

和, 矫顽场强 (E_c) 和剩余极化强度就越大. 从极化的角度解释, 若阴离子相同, 阳离子电荷数相同, 若阳离子半径越小, 则自发极化能力越大. 另外, 从 A 为离子的半径大小来说, Eu^{3+} 比 Sm^{3+} 半径大, 与 Ba^{2+} 的半径差越大, Liu P P 等^[17] 认为钨青铜结构的陶瓷其 A 位离子极化能力比 B 位要强, 且 A 位离子的半径差越大, 陶瓷的铁电性越好, 与本实验结论一致.

2.5 磁学性能研究

图 6 为 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La, Sm, Eu) 陶瓷在室温下的磁滞回线, Ba₂LaFeNb₄O₁₅ 的磁学行比较弱, 所以矫顽磁场 (H_c) 非常小, 说明 La 添加到 A 位离子时并不能很好地改善 Ba₆FeNb₉O₃₀ 的磁学性能. 而当 A 位离子是 Sm 或 Eu 时, 能在室温下测出明显的磁滞回线, 且它们的 M_s 、 M_r 、 H_c 大小差不多, 但剩余磁化强度 (M_r) 要比 BEFN 陶瓷比 BSFN 陶瓷高, Ba₂SmFeNb₄O₁₅ 陶瓷的剩余磁化强度 (M_r) 是 $0.18 \text{ emu}/\text{g}$, BEFN 陶瓷的剩余磁化强度 (M_r) 是 $0.21 \text{ emu}/\text{g}$. 根据结构分析结果, 制得的 BEFN 和 BSFN 陶瓷均为单相, 据此可以推断其磁性有可能是钨青铜结构晶体的本征属性, 而在所制得的钨青铜多铁性材料中, 可能存在磁性 与 介电、铁电性之间的作用机制与晶体结构有关, 但还有待更深入的研究.

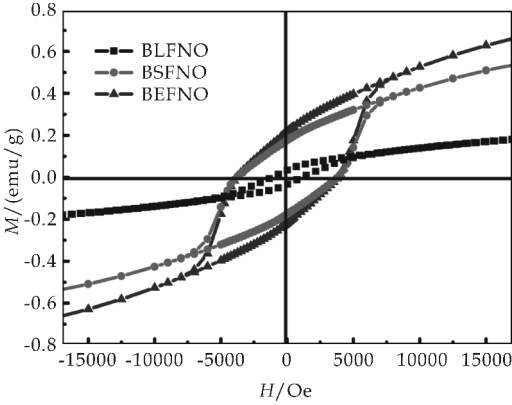


图 6 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La, Sm, Eu)
陶瓷在室温下的磁滞回线

3 结论

通过传统固相法成功制备出四方钨青铜结构的 Ba₂MFeNb₄O₁₅ (M=La, Sm, Eu) 陶瓷, 且各组分陶瓷的显微结构都比较致密均未出现明显的大气孔, 可以观察到比较明显的短棒状晶粒. 其中, BEFN 的致密度最高为 94.6%. A 位引入 La^{3+} ,

Sm³⁺, Eu³⁺ 后, BLFN, BSFN 和 BEFN 陶瓷的 A 位离子的半径差依次增大, 晶格畸变变大, 导致晶体结构变化越来越大, 峰值及峰宽逐渐降低了, 因此介电常数和损耗越来越小. 而由于 A 位离子半径差越大, 其自发极化能力越大, 多铁性能也因此增强, BLFN 陶瓷的电滞回线是非常细窄的类似于线性的, 这可能是由于漏导比较大而产生的, 而 BSFN 和 BEFN 陶瓷就能测出饱和的电滞回线, 并且 BEFN 陶瓷的矫顽场强 (H_c) 和剩余磁化强度 (P_r) 要比 BSFN 高, 磁滞回线也有显示了同样的规律.

参考文献

- [1] Schmid H, Rieder H, Ascher E. Magnetic susceptibilities of some 3d transition metal boracites[J]. Solid State Commun, 1965, 10(3): 327-330.
- [2] Fang P H, Roth R S. Ferroelectric and ferromagnetic properties of (Ba_{6-2x}R_{2x})(Nb_{9-x}Fe_{1+x})O₃₀ Journal of Applied Physics, 1960, 31(5): S278.
- [3] Fox D L, Scott J F. Ferroelectrically induced ferromagnetism[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977, 10(11): 329-331.
- [4] Aizu K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals[J]. Physical Review B, 1970, 2(3): 754-772.
- [5] 齐西伟, 周济, 岳振星. 铁电/铁磁复合材料的磁性和介电性能研究[J]. 电子元件与材料, 2002, 22(4): 3-5.
- [6] Arnold D C, Morrison F D. B-cation effects in relaxor and ferroelectric tetragonal tungsten bronzes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(36): 6 485-6 488.
- [7] Roulland E, Josse M, Castel E, et al. Influence of ceramic process and Eu content on the composite multiferroic properties of the Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O₃₀ TTB system [J]. Solid State Science, 2009, 11(9): 1 709-1 716.
- [8] 谈国强, 乐忠威, 夏傲, 等. BiFeO₃/CoFe₂O₄ 薄膜的制备及多铁电性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(3): 37-41.
- [9] 张高科, 欧阳世龛, 吴伯麟. 关于钨青铜结构铌酸盐晶体的通式及其阳离子占位探讨[J]. 人工晶体学报, 1996, 25(3): 261-265.
- [10] S Chu, M Zhang, H Deng, et al. Investigation of doping effect on electrical leakage behavior of BiFeO₃ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compound, 2016, 689: 475-480.
- [11] Wakiya N, Wang J K, Saiki A, et al. Synthesis and dielectric properties of Ba_{1-x}R_{2x/3}Nb₂O₆ (R: rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(6-7): 1 071-1 075.
- [12] B Yang, L Wei, X Chao, et al. Role of structural modulation in electrical properties of tungsten bronze (Ca_{0.28}Ba_{0.72})_{2.5-0.5x}Na_xNb₅O₁₅ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compound, 2015, 632: 368-375.
- [13] Aniger F W, Bickly W P, Smith G V. The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure[J]. Proceedings of the British Ceramic Society, 1970, 18: 221-237.
- [14] Fang R H, Roth R S. Ferroelectric and ferromagnetic properties of (Ba_{6-2x}R_{2x})(Nb_{9-x}Fe_{9+x})O₃₀ [J]. The Japanese Journal of Applied Physics, 1960, 31(5): 5 278-5 278.
- [15] Ismailzade I H, Huseynov N G, Sultanow G J, et al. Dielectric mossbauer and magnetic investigations of ferroelectric-magnetics Sr₆Nb₉FeO₃₀ and Ba₆Nb₉FeO₃₀ [J]. Ferroelectrics, 1976, 13(1): 389-391.
- [16] Josse M, Bidault O, Roulland F, et al. The Ba₂LnFeNb₄O₁₅ “Tetragonal tungsten bronze”: Towards RT composite multiferroics[J]. Solid State Science, 2009, 11(6): 1 118-1 123.
- [17] Liu P P, Wu S Y, Zhu X L, et al. Structure, dielectric and magnetic properties of Ba₆FeNb₉O₃₀ tungsten bronze ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011, 22(7): 866-871.
- [18] Kapustinskii A F. Lattice energy of ionic crystals[J]. Quarterly Reviews Chemical Society, 1956, 10(10): 283-294.
- [19] 王卓, 王春, 房明瑞, 等. 钙离子掺杂对 Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷介电性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(5): 50-54.
- [20] Zhu X L, Li K, Chen X M. Ferroelectric transition and low-temperature dielectric relaxations in filled tungsten bronzes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(2): 329-334.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0040-05

NBT-BT 基无铅高居里点半导体陶瓷的 PTC 性能研究

蒲永平, 万 晶, 惠驰原, 崔晨薇, 郭一松

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用传统固相法制备了半导的 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{La}_2\text{O}_3$ 陶瓷, 将其中 PTC 性能最优异的组分按照一定的摩尔浓度添加到 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 中, 制得了半导的 $(1-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ 陶瓷. 采用 XRD, 介温测试仪, 阻温特性测试仪对所制备陶瓷样品的结构、介电性能和 PTC 性能进行了分析. 研究表明: 当 $x=0.002\ 2$ 时, 在空气中烧结的 BT 陶瓷样品具有较低的室温电阻率 ($2.2\times 10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$)、较高的居里温度 ($118.3\ ^\circ\text{C}$) 和明显的 PTC 效应 ($\rho_{\max}/\rho_{\min}=10^3$); 当 $y=0.4$ 时, NBT 陶瓷具有较高的居里温度 ($240.3\ ^\circ\text{C}$) 和较低的室温电阻率 ($7.7\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$), 有望应用于 PTC 领域中.

关键词: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$; 半导体; PTC 效应

中图分类号: TM286

文献标志码: A

Study on PTC properties of lead-free high Curie temperature NBT-BT based semiconductor ceramic

PU Yong-ping, WAN Jing, HUI Chi-yuan, CUI Chen-wei, GUO Yi-song

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

Abstract: The semiconducting $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{La}_2\text{O}_3$ ceramic was prepared by using the traditional solid state reaction and through the test to determine the performance of the most excellent components. On this basis, the $(1-y)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ semiconductor ceramics were prepared. The structure, dielectric properties and PTC properties of the prepared ceramic samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), impedance spectroscopy and the temperature dependence of resistivity. The results show that the BaTiO_3 ceramic sample could obtain good PTC effect ($\rho_{\max}/\rho_{\min}=10^3$), low room temperature resistivity ($\rho_{\text{RT}}\sim 2.2\times 10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$) and high Curie temperature ($T_{\text{C}}\sim 118.3\ ^\circ\text{C}$) when $x=0.002\ 2$. The NBT-based ceramics could obtain low ρ_{RT} ($7.7\times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$) and high Curie temperature ($240.3\ ^\circ\text{C}$) when $y=0.4$, which is expected to be used in the PTC field.

Key words: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$; semiconductor; PTC effect

* 收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51372144, 51641207)

作者简介: 蒲永平 (1971—), 男, 山西新绛人, 教授, 博士, 研究方向: 铁电介电材料

0 引言

随着高新技术的迅猛发展,电子陶瓷元器件在各个领域的应用日益广泛,但目前广泛应用的高居里点 BaTiO_3 (BT) 基正温度系数 (PTC) 陶瓷材料中大多数含铅。由于当前各国对环保要求的不断提高,PTCR 材料的无铅化已经成为一种必然趋势^[1-3]。在无铅高居里点的 BaTiO_3 基 PTC 材料中引入一定量的含 Bi 元素的高居里点化合物,如 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 等来取代铅以提高材料的相变温度已得到广泛研究^[4-6]。

Weirong Huo 等^[7]研究了 NBT 加入物对 T_C 的影响,结果发现 NBT 的掺杂量达到 1.5 mol% 时,居里点从 97 °C 升高到 150 °C; P. H. Xiang 等^[8]通过研究 BaTiO_3 - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷系统,发现当掺杂 10 mol% 的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 时,该陶瓷系统居里温度可以达到 210 °C 左右; Senlin Leng 等^[9]研究也发现在钛酸钡中掺入约 1 mol% 的 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 后,陶瓷系统的居里温度提高到 150 °C 左右。研究表明,当在 BT 基体中掺入微量铋系化合物时,可以有效提高体系的居里温度并且具有良好的 PTC 效应。但是当铋系化合物浓度增大时,材料的 PTC 效应会逐渐减弱至消失,有研究者在制备过程中引入还原-再氧化的工艺手段来解决这个问题。

H Takeda 等^[10]研究了 BaTiO_3 - $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 系统,加入 0.1 mol% 的 KBT 时,通过强制还原得到了半导化的陶瓷试样,并且将居里温度提高到了 165 °C; 袁启斌^[11]研究发现,当在 BaTiO_3 中掺入 10 mol% $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 时,用还原-再氧化工艺制备出居里温度在 150 °C 附近,电阻突跳达到 3 个数量级,室温电阻率在 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右的性能优异的 PTC 陶瓷材料; Jiaojiao Zhao 等^[12,13]研究发现,不同烧结助剂添加对通过还原再氧化工艺制备的 BT-KBT 陶瓷 PTC 性能的影响不明显。

由于烧结气氛中的氧含量对陶瓷样品的半导化和其电性能有很大影响^[14,15],使得再氧化工艺过程十分复杂,参数难以控制,很难制备出更高居里点并且性能优异的 PTC 陶瓷以满足航空航天等极端环境的要求。因此现在急需寻找一类本身具有高居里点的物质,对其进行掺杂改性,使其可以被用作无铅高居里温度的 PTC 领域中。

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) 是一种 A 位复合钙钛矿结构的铁电体,它具有高的居里温度 $T_C = 320$ °C,是一种性能优异的绝缘材料^[16]。本实验尝试以绝缘的 NBT 陶瓷为基体,在其中添加 La_2O_3 掺杂后得到半导化且 PTC 性能优异的 BT 陶瓷,制备出一种新型无铅高居里点半导体材料,使其有望被应用于 PTC 领域。

1 实验部分

1.1 BaTiO_3 基半导陶瓷粉体的制备

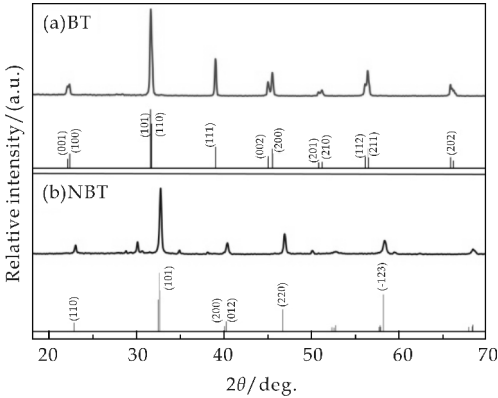
按照化学式 $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{La}_2\text{O}_3$ 进行配料, $x=0\sim0.0024$,之后按照传统的氧化物混合工艺,称料混合后在玛瑙行星磨中球磨 4 h,研磨介质为去离子水。将球磨后的混合浆料取出并于 80 °C 真空烘箱中干燥得到的粉体过 120 目筛。将一定量的混合粉体采用冷等静压工艺压制成 $\Phi 12 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的样品。在 1 300 °C~1 350 °C 保温 3 h 烧结成陶瓷。将烧好的陶瓷样品被覆 In-Ga 电极进行 PTC 性能的测试,选择性能最好的组分进行批量烧结。将所得到的陶瓷样品研磨过 120 目筛,得到 BaTiO_3 半导陶瓷粉体。

1.2 NBT-BT 基半导体陶瓷的制备

按照化学式 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 进行配料,通过传统固相法制备出纯相的 NBT 陶瓷样品,将一定量的陶瓷样品研磨过 120 目筛,得到陶瓷粉体。将所制备的两种陶瓷粉体按照 $(1-y)\text{NBT}-y\text{BT}$ ($y=0.1\sim0.4$) 的比例进行配料,混合均匀。将一定量的混合粉体采用冷等静压工艺压制成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的样品。在 1 100 °C~1 150 °C 保温 3 h 烧结成陶瓷。

采用 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪 (XRD) 对不同组分的样品物相进行分析; 用 Aglient-E4980A 测试陶瓷介电常数与温度间的关系,通过分析介温谱可以找出该系统陶瓷的居里温度; 用 ZWX-B 型阻温特性测试仪测量陶瓷试样的 PTC 性能。

图 1 为合成 BaTiO_3 粉体和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体的 XRD 图谱。从 XRD 结果上可以看出,没有第二相的出现,而且衍射峰的位置也与标准晶体相一致,这说明合成的 BaTiO_3 粉体和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体纯度较高,结晶状况也较好,可以满足实验要求^[17]。



(a) BaTiO₃ 粉体 (b) Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 粉体

图 1 XRD 图谱

2 结果与讨论

2.1 La₂O₃ 掺杂量对 BaTiO₃ 陶瓷 PTC 性能的影响

图 2 为(1-*x*)BaTiO₃-*x*La₂O₃ (*x*=0, 0.002 4)陶瓷 XRD 衍射图谱. 从图 2 可以看出, 通过与标准卡片以及纯相 BaTiO₃ 陶瓷样品的 XRD 结果对比, *x*=0.002 4 组分的样品为单一的四方相 BaTiO₃ 结构, 由于 La₂O₃ 添加量较少, 在 XRD 中并未检测到.

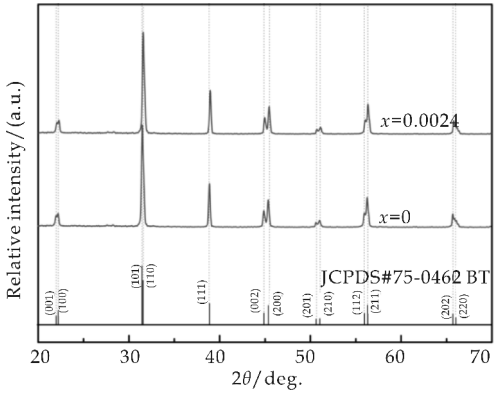


图 2 (1-*x*)BaTiO₃-*x*La₂O₃ (*x*=0, 0.002 4)陶瓷 XRD 衍射图谱

图 3 是 La₂O₃ 掺杂量与陶瓷试样的室温电阻率之间的变化关系曲线. 由图 3 可以看出, BaTiO₃ 陶瓷的室温电阻率随着 La₂O₃ 掺入量的增加, 先减小后增大. 当 *x*=0.002 2 时, 室温电阻率最小. 是由于 La³⁺ 的离子半径与 Ba²⁺ 接近, La₂O₃ 作为施主元素掺杂进入 BaTiO₃ 中取代 Ba²⁺ 离子, 从而发生电子补偿机制式(1)^[18], 产生的自由电子可以有效降低陶瓷的室温电阻率. 随着 La₂O₃ 掺杂浓度的增加, 原来的电子补偿机制就可能转变为钡空位补偿机制式(2)^[8]. 钡空位会补偿施主 La₂O₃ 产

生的电子载流子, 使陶瓷的电阻率上升.

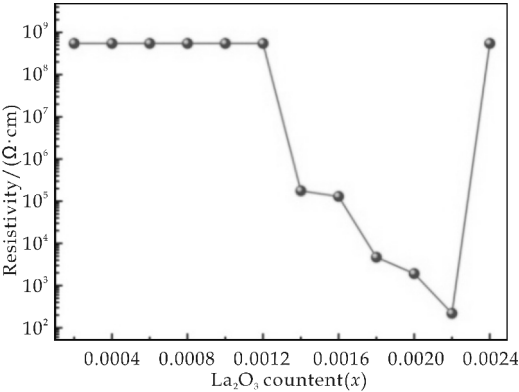


图 3 不同 La₂O₃ 含量陶瓷样品的室温电阻率图

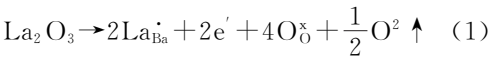


图 4 为(1-*x*)BaTiO₃-*x*La₂O₃ 陶瓷样品的 R-T 曲线. 从图 4 可以看出, 当 0.001 4≤*x*≤0.002 2 时, 在空气中烧结的陶瓷样品均有较低的室温电阻率并呈现出 PTC 效应. 表 1 是(1-*x*)BaTiO₃-*x*La₂O₃ 陶瓷样品的电性能参数. 由表 1 可以看出, 居里温度随着 La₂O₃ 掺杂量的增加向高温方向移动. 当 *x*=0.002 2 时, 陶瓷样品具有较低的室温电阻率(2.2×10² Ω·cm)、较高的居里温度(118.3 °C)和明显的 PTC 效应(ρ_{max}/ρ_{min}=10³). 因此, 选择 PTC 性能最优的 *x*=0.002 2 这个组分对 NBT 进行添加(以下简称为(1-*y*)NBT-*y*BT), 以期或得半导的 NBT 基陶瓷.

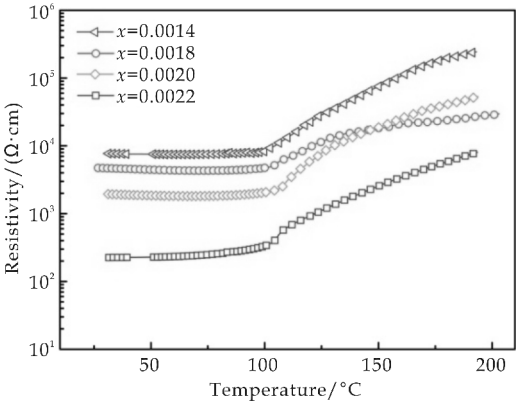


图 4 (1-*x*)BaTiO₃-*x*La₂O₃ 陶瓷样品的 R-T 曲线

表 1 (1-*x*)BaTiO₃-*x*La₂O₃ 陶瓷的电性能参数

<i>x</i>	ρ _{RT} /(Ω·cm)	<i>T</i> _C /°C	ρ _{max} /ρ _{min}
0.001 4	1.7×10 ⁵	103.8	10 ²
0.001 8	4.0×10 ³	112.5	10 ²
0.002 0	1.9×10 ³	116.3	10 ²
0.002 2	2.2×10 ²	118.3	10 ³

2.2 NBT-BT 基半导体陶瓷的性能研究

图 5 为 $(1-y)\text{NBT}-y\text{BT}$ 陶瓷的 XRD 衍射图谱. 从图 5 可以看出, 当 $0.01 \leq y \leq 0.04$ 时, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基陶瓷的各衍射峰强虽然略有变化, 但是不同配方陶瓷的特征衍射峰与纯 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的衍射峰基本一致, 并没有其他杂峰的出现. 说明当 $y \leq 0.04$, La_2O_3 掺杂的 BaTiO_3 半导化的陶瓷粉体在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基体中仍然具有一定的固溶度.

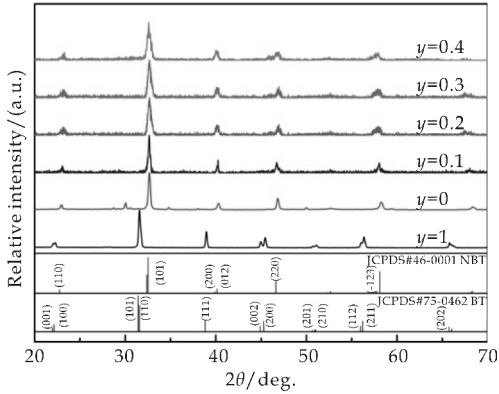
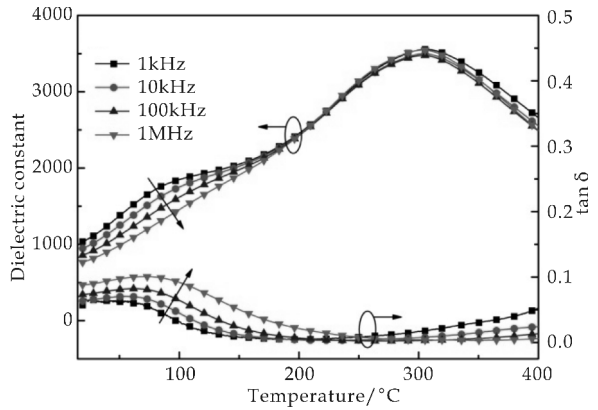


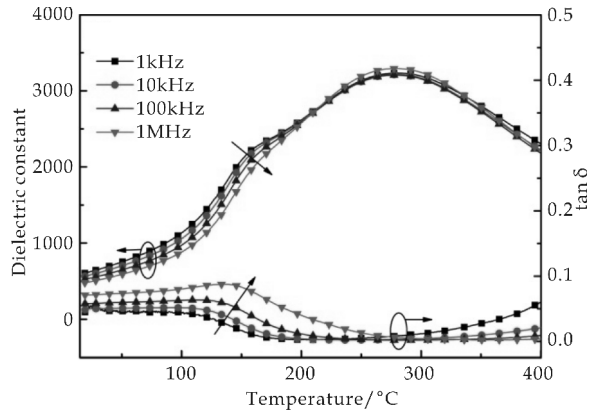
图 5 $(1-y)\text{NBT}-y\text{BT}$ ($y=0\sim1$) 陶瓷 XRD 衍射图

图 6(a)~(d) 是 $(1-y)\text{NBT}-y\text{BT}$ ($y=0.1\sim0.4$) 陶瓷在不同频率下所测得的介温谱, 图 6(e) 是陶瓷样品在频率为 10 kHz 下测得的介温谱. 从图 6(a) 可以看出, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的测试范围内, 材料中存在着两个介电反常峰 (低温区 T_d ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右), 高温区 T_m ($320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)), 这是 NBT 基陶瓷的一个典型特征^[19]; 从图 6(e) 可以看出, 随着 BT 半导体陶瓷粉体添加量的增大, 介电温度异常峰对应的退极化温度 T_d 向高温方向移动, 而铁电-顺电相变峰 T_m 则向低温方向移动, 这是由于在居里温度较高 ($T_c=320\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的 NBT 基体中引入居里温度较低 BT ($T_c=120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 引起的成分起伏相变所致; 从图 6(a)~(d) 可以看出, 各组份均显现出频率色散的特征. 并且当温度低于 T_d 时, 各组分的介电常数与频率均表现出较强的依赖性, 介电峰逐渐宽化, 表现出弥散相变的特征.

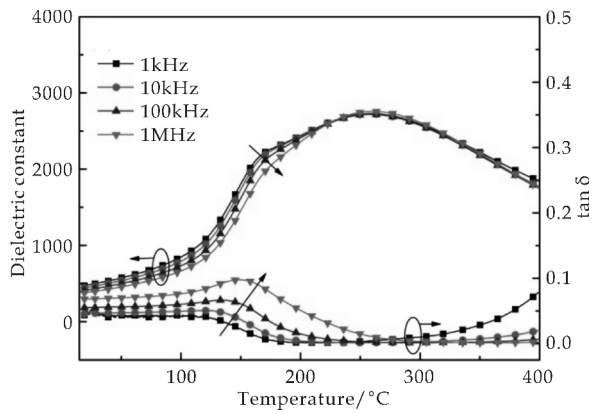
图 7 为 $(1-y)\text{NBT}-y\text{BT}$ ($y=0.1\sim0.4$) 陶瓷的电性能参数, 随着 BT 半导体陶瓷粉体添加量的增大, NBT 基陶瓷的居里温度逐渐向低温方向移动, 电阻率也逐渐降低, 这是由于在居里温度高的绝缘基体中引入居里温度低的半导体陶瓷粉体所导致的. 当 $y=0.4$ 时, 陶瓷具有较高的居里温度 ($240.3\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和较低的室温电阻率 ($7.7\times10^7\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$), 有望通过进一步的掺杂改性应用于 PTC 领域之中.



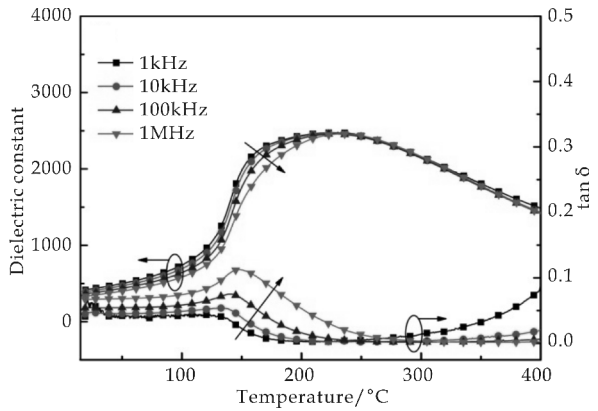
(a) $y=0.1$



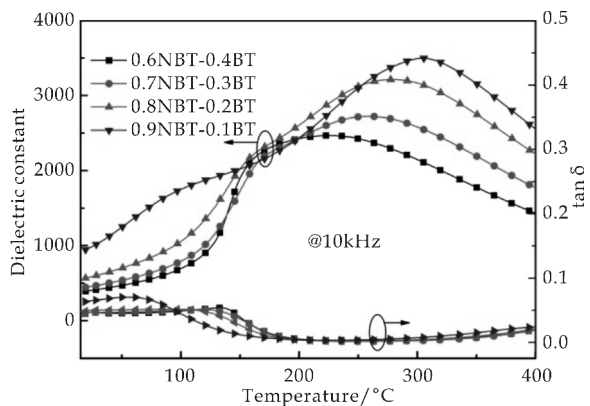
(b) $y=0.2$



(c) $y=0.3$



(d) $y=0.4$



(e) 10 kHz 下各组分的介温谱

图 6 (1-y)NBT-yBT($y=0.1\sim0.4$)

陶瓷的介温谱

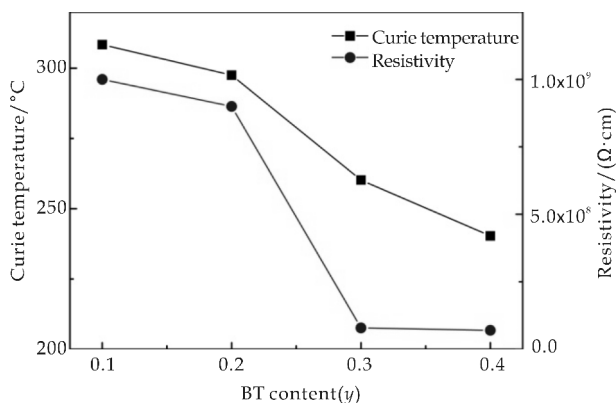


图 7 (1-y)NBT-yBT 陶瓷的电性能参数

3 结论

(1)微量 La_2O_3 的掺杂对于 BaTiO_3 基陶瓷的室温电阻率有很大的影响。当 $x=0.0022$ 时,在空气中烧结陶瓷样品具有较低的室温电阻率($2.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)、较高的居里温度(118.3°C)和明显的 PTC 效应($\rho_{\max}/\rho_{\min}=10^3$)。

(2)当 $x=0.0022$ 组分的 BT 陶瓷粉体在 NBT 中的添加量大于 0.2 时,绝缘基体的室温电阻率开始下降。当 $y=0.4$ 时,陶瓷具有较高的居里温度(240.3°C)和较低的室温电阻率($7.7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$),有望应用于 PTC 领域之中。

参考文献

- [1] 方志远,沈春英,丘 泰. BaTiO_3 系 PTC 热敏电阻材料的研究进展[J]. 电子元件与材料,2010,29(10):69-71.
- [2] 蒲永平,王瑾菲,杨公安,等. 无机非金属材料中的无铅化研究进展[J]. 材料导报,2007,21(12):33-35.
- [3] 王瑾菲,蒲永平,杨公安,等. 液相添加剂对 BaTiO_3 系无铅 PTC 陶瓷烧结温度的影响[J]. 中国陶瓷,2009,45(8):6-7.
- [4] 梁云鹤,王瑾菲,蒲永平. 含铋 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷半导化

研究[J]. 中国陶瓷,2009,45(7):23-24.

- [5] 韦继锋,蒲永平,王瑾菲,等. $\text{BaTiO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 无铅 PTCR 陶瓷研究[J]. 稀有金属材料与工程,2009,12(S2):249-251.
- [6] 韦继锋,蒲永平,毛玉琴. Nb 掺杂 $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷系统 PTCR 性能的研究[J]. 人工晶体学报,2010,6(S):145-148.
- [7] Weirong Huo, Yuanfang Qu. Effects of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ on the Curie temperature and the PTC effects of BaTiO_3 -based positive temperature coefficient ceramics[J]. Sensors and Actuators A,2006,128:265-269.
- [8] P H Xiang, H Takeda, T Shiosak. High T_C lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ positive temperature coefficient of resistivity ceramics with electrically heterogeneous structure[J]. Appl. Phys. Lett.,2007,91:16 290-16 294.
- [9] Senlin Leng, Guorong Li, Liaoying Zheng, et al. Synthesis of Y-doped $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ lead-free positive temperature coefficient of resistivity ceramics and their PTC effects[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009,92(11):2 772-2 775.
- [10] H Takeda, H Harinaka, T Shiosaki, et al. Fabrication and positive temperature coefficient of resistivity properties of semiconducting ceramics based on the $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ system[J]. Journal of the European Ceramic Society,2010,30:555-559.
- [11] 袁启斌. $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 高浓度掺杂 BaTiO_3 基无铅 PTC 陶瓷材料的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.
- [12] Jiaojiao Zhao, Yongping Pu, Panpan Zhang, et al. Effect of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ addition on the microstructure and PTCR characteristics of $\text{Ba}_{0.94}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. Ceramics International,2015,41:4 735-4 741.
- [13] Jiaojiao Zhao, Yongping Pu, Yurong Wu, et al. Influence of SiO_2 addition on the PTCR characteristics of $\text{Ba}_{0.92}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.08}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2015,26:6 051-6 056.
- [14] J G Kim. Effect of O_2 and N_2 atmospheres on the PTCR characteristics of Y-doped PTCR BaTiO_3 ceramics[J]. Journal of Materials Science,2004,39:4 931-4 932.
- [15] J G Kim. Sintering condition and PTCR characteristics of porous n- BaTiO_3 ceramics by adding poly (ethylene glycol)[J]. Journal of Materials Science,2004,39:6 129-6 131.
- [16] 杨庆庆. 钛酸铋钾钠基无铅压电陶瓷及其掺杂改性[D]. 西安:陕西师范大学,2013.
- [17] 吴海东. NBT 掺杂对 BaTiO_3 基 PTC 陶瓷显微结构和电性能的影响[D]. 西安:陕西科技大学,2012.
- [18] Soo Kyong Jo, Jae Sung Park, Young Ho Han. Effects of multi-doping of rare-earth oxides on the microstructure and dielectric properties of BaTiO_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds,2010,501:259-264.
- [19] Chen P, Chu B. Improvement of dielectric and energy storage properties in $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -modified $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society,2016,36(1):81-88.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0045-05

表面负载纳米银的铁电钛酸钡 及其光催化性能研究

崔永飞, 刘 冲, 刘 航, 师 裕, 蒲永平

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用光沉积法在铁电钛酸钡(BTO)表面负载纳米银粒子,使用 XRD、SEM/EDX、TEM 和 XPS 对光催化剂的微观结构进行表征,结果表明随着光沉积时间的延长,纳米银粒子的尺寸与负载量均有所增加.光沉积时间为 30 s 时,表面银粒子的尺寸约为 5 nm,此时模拟太阳光下光催化降解罗丹明 B 的效率最高,约为 BTO 的 7.5 倍,这主要归因于贵金属的电子陷阱作用和表面等离子共振引起的可见光吸收增强.此外,通过对比 OH^\cdot 捕获剂-乙醇加入前后光催化效率的变化,证明 OH^\cdot 对光降解起主要作用.

关键词:铁电;钛酸钡;光催化

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

Silver-surface-loaded ferroelectric barium titanate and its photocatalytic activity

CUI Yong-fei, LIU Chong, LIU Hang, SHI Yu, PU Yong-ping

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

Abstract: Silver nanoparticles were photodeposited onto the surface of ferroelectric barium titanate. The microstructure and photocatalytic properties of the obtained photocatalysts were investigated by using XRD, SEM/EDX, TEM, XPS and UV-Vis spectroscopy. With increasing the photodeposition time, the size and amount of surface-loaded silver nanoparticles increase as well. The highest photodegradation rate of Rhodamine B was obtained in Ag-BTO-30s, where the silver particle size was roughly 5 nm. Its photodegradation rate was about 7.5 times that of BTO. This improved photocatalytic activity was attributed to the electron-trap roles of noble metal silver and the enhanced absorption in the visible-light range arising from surface plasmon resonance. Finally, the critical role of OH^\cdot in photodegradation was verified by the significantly decreased photodegradation after the addition of ethanol which is considered as a OH^\cdot scavenger.

Key words: ferroelectric; barium titanate; photocatalysis

* 收稿日期:2017-09-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51602185);中国博士后科学基金资助项目(2017M613038);陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0083);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-09);陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(1334)

作者简介:崔永飞(1985—),男,河南灵宝人,副教授,博士,研究方向:纳米能源和环境材料

0 引言

利用光催化技术,将太阳能转化为化学能被认为是解决全球能源危机问题的重要手段之一.此外,光催化技术还被广泛应用在污水处理、室内环境净化等多个领域.虽然被认为是一种极具发展潜力的绿色技术,但光催化技术的大规模工业化应用仍面临巨大挑战,太阳能转换效率过低是最主要的制约因素^[1].影响光催化效率的因素主要包括光子的吸收和光生载流子的分离与迁移^[2].因此如何有效的捕获太阳能以及促进光生载流子的分离与迁移是光催化领域研究的关键问题^[3].

铁电半导体材料因其内部自发极化场能有效促进光生电荷的分离而受到众多光催化领域科研工作者的关注^[4].由于内建电场的存在,铁电材料内部光生载流子的复合被抑制,其载流子寿命也得以延长.Dunn 等人就通过瞬态吸收光谱直接观测到在无外加电场和牺牲剂的情况下,非铁电 BaTiO_3 (立方相)的载流子寿命($\tau_{50\%}$)小于 $100 \mu\text{s}$,而与之相比铁电单晶 BaTiO_3 (四方相)的载流子寿命则延长了至少三个数量级,长达约 0.12 s ^[5].一系列铁电半导体材料已经被成功应用在光催化降解有机污染物、光分解水等领域,如 LiNbO_3 ^[6], KNbO_3 ^[7,8], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[9]等.

表面负载贵金属纳米粒子,如 Au 、 Ag 、 Pd 等,作为一种典型的光催化剂表面修饰手段,被广泛应用在诸多半导体催化剂体系中.由于贵金属的费米能级较低,光催化剂的光生电子能更容易转移到表面负载的贵金属粒子,从而有效抑制光生载流子的复合,改善其光催化性能^[10].此外,有研究表明,基于贵金属纳米粒子在光照下的表面等离子共振效应,贵金属内部的热电子能够转移到光催化剂的导带上,参与氧化还原反应,从而拓宽光催化剂的光谱吸收范围^[11].

目前针对新型铁电光催化材料的表面修饰研究还相对匮乏,本项目选取最典型的钙钛矿结构的铁电 BaTiO_3 作为研究对象,通过光沉积法在其表面负载纳米 Ag 粒子,研究光沉积时间对表面改性的铁电 BaTiO_3 光降解速率的影响,并初步探讨了光降解染料反应机理.

1 实验部分

1.1 BaTiO_3 粉体的表面改性

1 g BaTiO_3 粉体 (BTO, Sigma, 纯度 >

99.9%, 粒径 $< 2 \mu\text{m}$) 加入 50 mL 的 0.01 M 硝酸银 (Sigma, 纯度 > 99.9%) 溶液中,在黑暗环境下搅拌 15 min 后置于高压汞灯下 (功率 5.54 mW/cm^2). 在一定的搅拌速率下照射不同时间 30 s、5 min 或 10 min,之后经过离心、去离子水洗涤和干燥得到最终样品.根据光照时间的不同,依次标注为 Ag-BTO-30 s, Ag-BTO-5 min 和 Ag-BTO-10 min.

1.2 光催化剂微结构表征

使用 X 射线衍射仪 (Panalytical Xpert Pro)、扫描电子显微镜 (SEM, FEI Inspect F)、透射电子显微镜 (TEM, Jeol JEM 2010) 和 X 射线光电子能谱对制备的光催化剂粉体的相组成、形貌和表面结构等进行观察分析.

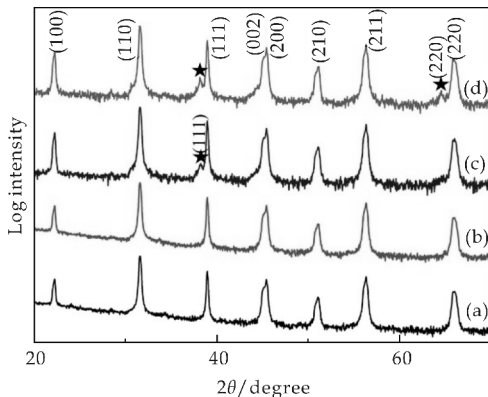
1.3 光催化性能表征

0.1 g 光催化剂与 50 ml 浓度为 10 ppm 的罗丹明 B 溶液混合均匀,在黑暗环境下搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡.采用配备有 AM 1.5 滤光片的模拟太阳光 (Newport, ABB, 功率为 100 mW/cm^2) 作为实验用光源,将反应器置于距光源 17 cm 处.每隔 15 min 取 2 mL 溶液,经离心后取上层清液,使用紫外-可见光光谱分析其染料浓度.此外,通过在染料溶液中加入一定量的 OH^\cdot 自由基捕获剂-乙醇来初步研究降解反应的机理.

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的微结构表征

所制备粉体的物相通过 XRD 进行检测分析,其结果如图 1 所示.



a: BTO; b: Ag-BTO; c: Ag-BTO-5 min; d: Ag-BTO-10 min

图 1 不同光沉积时间的样品的 XRD 图谱.

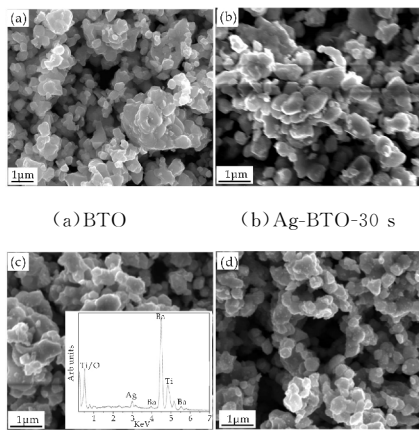
★-Ag 的特征峰

从图 1 可知,实验所用 BTO 粉体在 $2\theta = 45^\circ$ 的特征衍射峰存在较明显的劈裂,其相组成为四方

相(JCPDS 05-0626). 在 Ag-BTO-30 s 的衍射峰(图 1 中 b 曲线)中,并未观察到 Ag 的特征峰. 随着光沉积时间的延长,在图 1 中 c 曲线和 d 曲线中可以观察到除了 BTO 的衍射峰以外的 Ag 的(111)和(220)特征峰(JCPDS 04-0783)的出现. 由此可以判断通过光沉积法,金属 Ag 粒子被成功负载在 BTO 表面,Ag-BTO-30s 中 Ag 特征峰的缺失归因于 Ag 的负载量低于 XRD 的检测限.

通过 SEM 观察分析粉体光催化剂的形貌,如图 2 所示. 可以看到,实验所用 BTO 的粒径尺寸分布较宽,平均粒径约 380 nm (图 2(a)所示). 与 BTO 相比,负载 Ag 的 BTO 粉体的形貌(图 2(b)-(d)所示)并未观察到明显变化. 通过 EDX 对样品表面的化学成分进行分析,如图 2(c)插图所示,在 Ag-BTO-5 min 的 EDX 谱中观察到 Ag 对应的特征峰,证明在该样品表面 Ag 的存在. 同样对其他样品进行低倍下 EDX 表面成分分析.

在 Ag-BTO-30 s 的 EDX 分析中,Ag 元素并未被检测出,随着光沉积时间的延长,样品表面的 Ag 含量由 1.91 wt% (Ag-BTO-5 min)增加到 3.46 wt% (Ag-BTO-10 min),证明样品表面 Ag 粒子的负载量随着光沉积时间的延长而增加.

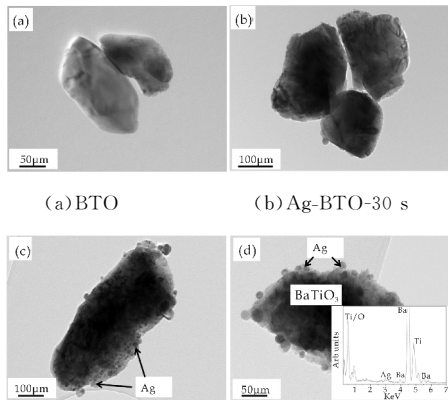


(a)BTO (b)Ag-BTO-30 s
(c)Ag-BTO-5 min,插图 (d)Ag-BTO-10 min
EDX 能谱图

图 2 不同光催化剂的扫描图片

使用透射电子显微镜对样品的微观形貌进行进一步观察,其结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出,与无负载的 BTO 光滑的颗粒边缘相比(图 3(a)所示),在表面负载纳米 Ag 粒子后,可以在颗粒的边缘处观察到一些小粒子的出现,并且这种现象随着沉积时间的延长变得更加明显. 通过对这些第二粒子的成分分析(图 3(d)插图所示),Ag 元素再次被确认,这与 SEM/EDX 的结果分析一致. 同时,

负载的纳米 Ag 颗粒的粒径也随着光沉积时间的延长而增大,从 Ag-BTO-30 s 的 5 nm 左右增大至 Ag-BTO-10 min 的 15 nm 以上. 此外,可以观察到纳米 Ag 在 BTO 表面的分布并不均匀,这可能与 BTO 表面活性的高低起伏有关,例如晶界处的自由能和活性更高,Ag 粒子更容易在此处形核长大. 本实验所采用的商用 BTO 较宽的粒径分布范围也可能会影响纳米 Ag 粒子的均匀性.



(c)Ag-BTO-5 min (d)Ag-BTO-10 min,插图
EDX 能谱图

图 3 不同光催化剂的透射图片

采用光沉积法负载纳米 Ag 粒子是一个 Ag 离子得到电子被还原为 Ag 原子,并不断聚集形成纳米 Ag 粒子的过程:



随着光沉积时间的延长,小的 Ag 粒子会团聚形成尺寸较大的 Ag 粒子. 同样的现象也被报道发生在 TiO_2 体系中^[12]. 综合 SEM/TEM 和 XRD 结果,随着光沉积时间的延长,BTO 表面负载的纳米 Ag 粒子的粒径增大,含量增加.

为了进一步研究光催化剂粉体表面的化学组成,对制备的光催化剂进行了 XPS 分析,其结果如图 4 所示. 通过 BTO 与 Ag-BTO-30 s 的 XPS 图谱的对比,Ba、Ti 和 O 的特征峰几乎重合,而在 Ag-BTO-30 s 的图谱中还观察到了几个多余的 Ag 的特征峰,其位置分别对应为 603.68 eV ($\text{Ag}_{3p_{1/2}}$),572.88 eV ($\text{Ag}_{3p_{3/2}}$),373.49 eV ($\text{Ag}_{3d_{3/2}}$)和 367.49 eV ($\text{Ag}_{3d_{5/2}}$). 这些 XPS 特征峰的位置与已报道的金属银的特征峰位一致^[13]. 此外,有研究指出金属态的 Ag 3d 轨道劈裂后的 $3d_{3/2}$ 与 $3d_{5/2}$ 的 XPS 峰位差值为 6.0 eV^[14]. 本实验中观测到相同的数值,也验证了光催化剂表面成功负载了金属态的纳米 Ag 粒子.

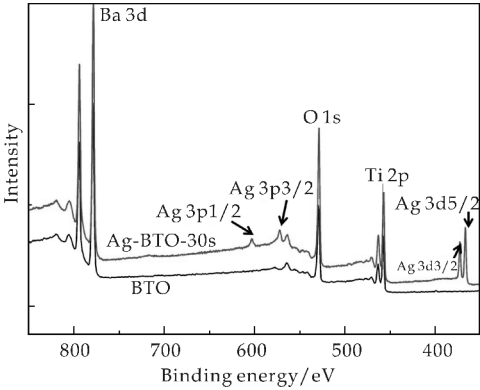
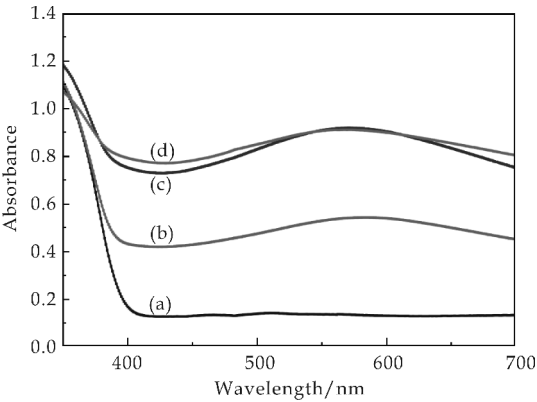


图 4 BTO 和 Ag-BTO-30 s 的 XPS 图谱

2.2 光催化剂的光学特性

采用紫外-可见分光光度计对光催化剂粉体的光学性能进行研究,粉体的吸收光谱如图 5 所示.由图 5 可以看出,在表面负载纳米 Ag 颗粒后,光催化剂在 500 nm 至 600 nm 范围内出现一个宽的吸收峰.这种现象就归因于贵金属表面等离子共振 (Surface Plasmon Resonance),即当光子的频率与贵金属内部电子集体振荡频率匹配时,会对光子产生强烈的吸收.贵金属表面等离子体共振对应的吸收峰的位置取决于贵金属颗粒的大小、形状、粒径分布等^[11].有研究表明较宽的贵金属粒径分布会导致其对应的吸收峰宽化^[15].本实验中观察到的宽的吸收峰意味纳米 Ag 粒子的粒径分布较宽,这与 TEM 的观察结果一致.贵金属表面等离子共振增强了光催化剂在可见光范围内的光子吸收,从而有利于光催化效率的提升.对比不同光沉积时间的样品可以看到,随着光沉积时间的延长,可见光吸收峰增强,同时吸收带边呈现红移现象,有利于光催化剂的可见光激发.



a: BTO; b: Ag-BTO-30 s; c: Ag-BTO-5 min; d: Ag-BTO-10 min

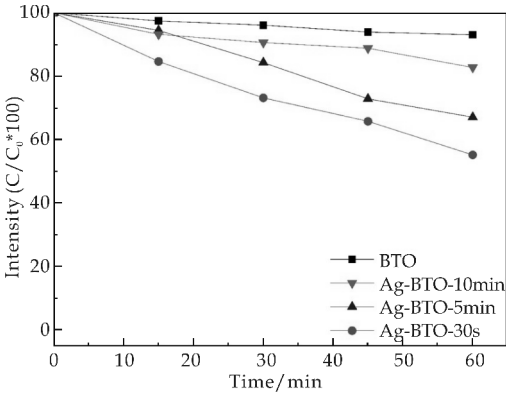
图 5 不同光催化剂的漫反射吸收光谱

2.3 光沉积时间对光催化效率的影响

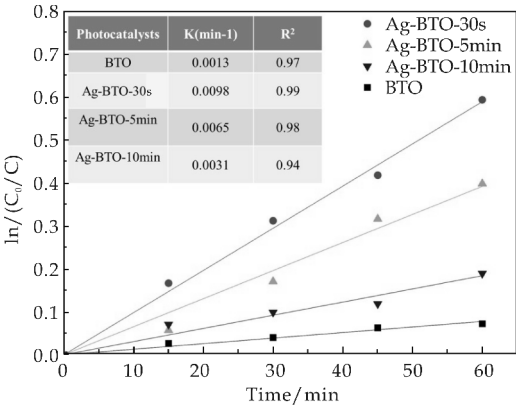
在光降解实验开始前,粉体光催化剂与染料在

黑暗环境下搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡.染料分子在光催化剂表面的吸附是染料降解的重要环节之一.通过对比无光照条件下搅拌 30 min 前后的染料浓度变化,不同光沉积时间的光催化剂对染料分子的吸附量无明显差异,这主要是由于光催化剂相近的比表面积.

不同光沉积时间的光催化剂降解罗丹明 B 的降解曲线如图 6(a)所示.对比表面负载 Ag 前后的光催化效率,Ag-BTO 的光催化效率要远高于 BTO,其中 Ag-BTO-30 s 的光催化效率最高.采用准一级反应动力学模型计算不同光催化剂的降解速率(图 6(b)所示),Ag-BTO-30 s 的反应速率为 BTO 的 7.5 倍.表面负载纳米 Ag 粒子对光催化性能的改善主要归因于两方面.一方面,表面的 Ag 粒子作为电子陷阱,BTO 内部的光激发电子更容易迁移至 Ag 粒子,并进一步转移给吸附的 O_2 等,生成活性自由基而参与后续氧化反应. Ag 粒子的表面修饰降低了光生电荷的复合,从而提高光催化效率.另一方面,贵金属 Ag 的表面等离子共振效应增强了 BTO 的可见光吸收,也对光催化效率的提升起到积极作用.



(a) 不同光催化剂的降解曲线图



(b) 不同光催化剂的 $\ln(C_0/C)$ vs. t 关系图

图 6 不同样品的光催化剂性能对比

对比不同光沉积时间的影响,随着光沉积时间的延长,光催化性能有所恶化,Ag-BTO-10 min 的光催化效率仅为 Ag-BTO-30s 的 1/3. 这种现象主要归因于随着光沉积时间的延长,Ag 粒子的尺寸与数量均有所增长(图 3 所示),而有文献报道指出随着贵金属粒子的长大,贵金属粒子会成为电子和空穴的复合中心,贵金属粒子对光催化性能的改善作用会被削弱^[16]. 此外,过多的 Ag 粒子负载量会导致光催化剂表面的活性位点被占据,阻碍氧化还原反应的进行^[17].

尽管随着光沉积时间的延长,光催化剂的可见光波段的吸收和激发得到增强,但当过长的光沉积时间引起的负面效应超过其带来的正面效应时,整体的光催化性能恶化. 当光沉积时间为 30 s 时,纳米 Ag 的尺寸和数量被控制在最佳范围,有利于电子-空穴的分离,同时也在一定程度上提高了可见光吸收,此时样品的光降解速率最高. 因此,对光催化剂进行表面贵金属负载时需要选择最佳光沉积时间以达到最佳的效果,本实验中光沉积时间 30 s 的光催化效果最佳,后续实验中均选取 Ag-BTO-30 s 作为光催化剂.

2.4 反应机理的初步探索

为了探究光降解过程中的反应机理,通过加入自由基的捕获剂来观察光降解速率的变化. 醇类被认为是 OH \cdot 的捕获剂,被广泛应用在光催化反应机理的研究中^[18,19]. 因此本实验选择在光催化反应过程中加入乙醇来初步探索 OH \cdot 在光降解过程中的影响. 在加入乙醇前后的光催化降解曲线的对比如图 7 所示.

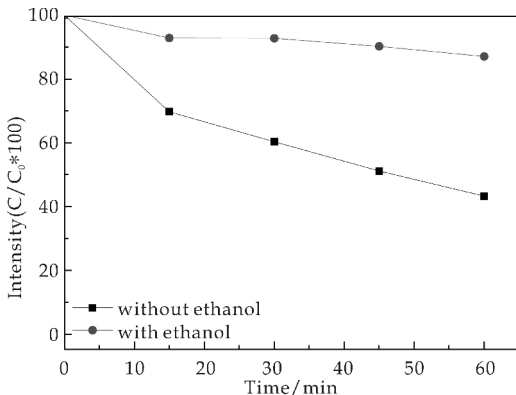


图 7 加入乙醇前后, Ag-BTO-30 s 降解罗丹明 B 的曲线对比图

由图 7 可以看出,与未加入乙醇时相比,加入乙醇后光降解速率大大降低,在 60 min 内只有约 10% 的罗丹明 B 染料被降解. 作为 OH \cdot 捕获剂,

乙醇的加入大量消耗了 OH \cdot , 严重抑制了罗丹明 B 的降解反应. 由此可知 OH \cdot 在实验体系光降解反应过程中扮演重要的角色.

此外,需要指出的是,在加入大量 OH \cdot 捕获剂乙醇(20 vol%)后,光降解反应并未完全被抑制. 这证明在光催化降解反应过程中,除了 OH \cdot 之外,还存在其他降解路径,例如光生电子和空穴或者 O $_2^{\cdot-}$ 和 HO $_2^{\cdot}$ 等活性基团与染料分子发生反应.

3 结论

采用光沉积法对铁电 BTO 进行了表面纳米 Ag 粒子负载,随着光沉积时间的延长,纳米 Ag 的粒径和负载量均有所增加,光沉积时间为 30 s 时,具有最佳的光降解罗丹明 B 的效率. 这主要归因于贵金属 Ag 的电子陷阱作用促进光生电荷分离以及贵金属表面等离子效应引起的可见光吸收增强. 当 Ag 负载量过高时,由于表面活性中心的减少以及 Ag 成为光生电荷复合中心,Ag-BTO 的光催化性能恶化. 此外,通过 OH \cdot 捕获剂的加入,初步判断 OH \cdot 在光降解过程中扮演主要角色,但并不是唯一的有效活性基团.

参考文献

[1] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges[J]. Advanced Materials, 2012, 24(2): 229-251.

[2] 李 灿. 太阳能光催化制氢的科学机遇和挑战[J]. 光学与光电技术, 2013, 11(1): 1-6.

[3] 闫世成, 邹志刚. 高效光催化材料最新研究进展及挑战[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9): 652-657.

[4] Li L, Salvador P A, Rohrer G S. Photocatalysts with internal electric fields[J]. Nanoscale, 2014, 6(1): 24-42.

[5] Morris M R, Pendlebury S R, Hong J, et al. Effect of internal electric fields on charge carrier dynamics in a ferroelectric material for solar energy conversion[J]. Advanced Materials, 2016, 28(33): 7 123-7 128.

[6] Stock M, Dunn S. LiNbO $_3$ — a new material for artificial photosynthesis[J]. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 2011, 58(9): 1 988-1 993.

[7] Lan J, Zhou X, Liu G, et al. Enhancing photocatalytic activity of one-dimensional KNbO $_3$ nanowires by Au nanoparticles under ultraviolet and visible-light[J]. Nanoscale, 2011, 12(3): 5 161-5 167.



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0050-06

PLA/PAA 复合纤维膜的制备 及其力学性能研究

樊国栋¹, 李亚莉¹, 沈 文², 陈 莹²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:用静电纺丝法制备了 PLA/PAA 纳米纤维膜. 通过 X 射线衍射(XRD)、示差扫描量热仪(DSC)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、万能材料试验机对样品的形貌和性能进行了表征, 考察了 PAA 添加量以及电场条件变化对纳米纤维膜材料结晶性、热性能以及力学性能的影响. 结果表明, PAA 的加入改变了 PLA 的结晶性与热性能. 当 $m(\text{PLA})/m(\text{PAA})$ 分别为 5 : 1、4 : 1、3 : 1 时, 纺丝溶液质量百分浓度为 8 % 时, 在纺丝电压为 20 kV, 接收距离为 10 cm 的条件下, 静电纺丝所得 PLA/PAA 纤维膜的最大拉伸力与拉伸强度均出现不同程度增加, 断裂伸长率有所下降.

关键词:静电纺丝; 聚乳酸; 力学性能

中图分类号:TQ340.64

文献标志码:A

Study on the mechanical properties and preparation of PLA/PAA composite fiber films

FAN Guo-dong¹, LI Ya-li¹, SHEN Wen², CHEN Ying²

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

Abstract: Polylactic acid/Acrylic acid Polymers (PLA/PAA) composite fiber films were prepared by electrospinning. The morphology, crystallinity and mechanical properties of the fiber films were examined by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and tensile testing machine. The effects of PAA addition and the change of electric field on the crystallinity, thermal properties and mechanical properties of nanofibers were investigated. As the study shows: the blending with PAA changes the crystallinity and thermal properties of PLA. When the ratio of PLA /PAA compound is 5 : 1, 4 : 1, 3 : 1, respectively and the mass percentage of the spinning solution was 8 %, under 20 kV of the applied voltage and receiving distance reaching 10 cm, and with electrostatic spinning, the maximum tensile strength and tensile strength of the PLA/PAA fiber membranes are all increased in different degrees bur the elongation at break decreased.

Key words: electrospinning; PLA; mechanical properties

* 收稿日期:2017-10-18

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM2-2020); 陕西省科技厅科技攻关计划项目(2014K08-12); 榆林市科技计划项目(2016-13-3)

作者简介:樊国栋(1964—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:改性聚乳酸医用材料

0 引言

聚乳酸(PLA)静纺纤维薄膜以其独特的细胞尺寸,成为近几年在细胞支架、组织代用材料等方面的研究热点^[1]。但是,聚乳酸降解后产生大量的短链分子与乳酸,易引起无菌性炎症,在生物材料方面的发展受到限制^[2]。聚乳酸同源混纺工艺是降低其静纺纤维膜降解乳酸量的重要方式^[3],选择合适的混纺材料制备力学性能、结晶性、外观形态接近 PLA 静纺薄膜的混合纺丝膜,为技术下游研究制备低乳酸含量的静纺细胞支架、组织代用品、人造血管等奠定了基础^[4,5]。

本文通过静电纺丝法制备了 PLA 以及 PLA/PAA 复合纤维膜,采用 X 射线衍射(XRD)、示差扫描量热仪(DSC)、扫描电镜(SEM)、万能材料试验机对纤维膜材料的结晶性、热性能、表面形貌和力学性能进行分析表征,确定了制备具有足够力学强度 PLA/PAA 复合纤维膜的适宜工艺条件,研究了静电纺丝条件和 PAA 含量对复合纤维膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1)主要试剂:聚丙烯酸树脂,上海抚生实业有限公司;聚乳酸 2003d,美国 Nature Works;氯仿,国药集团化学试剂;无水乙醇,天津市恒兴试剂,以上试剂除聚丙烯酸树脂外均为分析纯。

(2)主要仪器:Rigaku D/Max-3c 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;1036PC 型万能材料试验机,台湾宝大仪器有限公司;Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜,日本日立公司;FM-1012 型静电纺丝仪,北京富友马科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纺丝液的制备

精确称取一定质量的 PLA 与 PAA,置于 50 mL 圆底烧瓶中,以三氯甲烷和无水乙醇为混合溶剂,在水浴恒温磁力搅拌器中加热搅拌,56 °C 回流 2 h 至完全溶解,配制成质量浓度分别为 4%、5%、6%、8% 的 PLA 系列溶液。按照一定比例将 PLA 和 PAA 混合,以同样的方法制备 PLA/PAA 复合质量浓度为 8%, $m(\text{PLA})/m(\text{PAA})$ 分别为 5:1、4:1、3:1 的复合纺丝溶液备用。

1.2.2 复合纤维膜的制备

将上述制备的纺丝液加入到 10 mL 带金属针头(内径为 0.8 mm)的玻璃注射器中,安装在静电纺丝装置上,通过调节纺丝电压、纺丝液流量、接受距离等,在不同条件下静电纺制纳米纤维膜,环境温度 30 °C;空气相对湿度 $35 \pm 5\%$ 。

1.3 测试与表征

1.3.1 XRD 分析

应用 X 射线衍射仪测试样品的结晶性,以 Cu 靶 $K\alpha$ 射线为 X 射线源,管电压为 50 kV,测量角度 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$ 。

1.3.2 DSC 测试

采用示差扫描量热仪对样品进行测试,考察 PAA 的加入对 PLA 纤维膜热性能的影响。准确称取 3~5 mg 样品置于铝制样品盘中,氮气氛围保护,先以 10 °C/min 的速率从 25 °C 升温至 200 °C,恒温 3 min 消除热历史,然后以 10 °C/min 的速率降至 25 °C,最后以 10 °C/min 的速率升温至 200 °C,记录其升温曲线。

1.3.3 形貌表征

将复合纤维膜制样后喷金,采用扫描电镜进行形貌分析,加速电压为 3 kV,放大 1 000~5 000 倍,观察纤维的外观形貌、纤维之间的粘黏度、纤维丝的均匀度和粒径分布;放大 5 000~25 000 倍考察聚乳酸纤维的表面光滑程度、均匀性和纤维丝的直径大小等。

1.3.4 力学性能测试

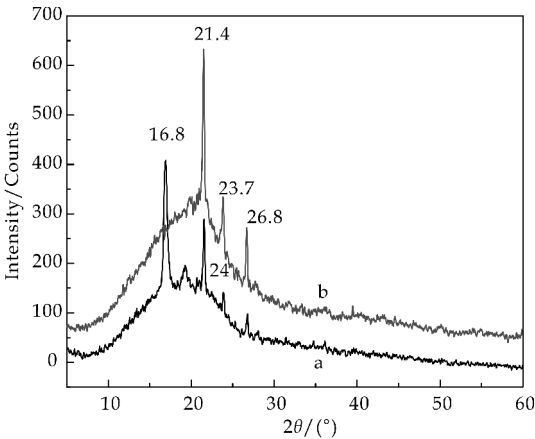
采用万能材料试验机测试静纺纤维的力学性能,将试样裁成中样模具大小的工字型,放入拉力机,控制拉力机上下移动以接触到试样并夹紧剪裁好试样的上下边缘,然后进行拉伸,直至试样被拉伸到极致甚至断裂为止,每个样品重复测量 3 次,求算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

对 PLA 纤维膜和 PLA/PAA 复合纤维膜,分别进行 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示。图 1 中 a 曲线为 PLA 纤维膜的 XRD 图, b 曲线为 PLA/PAA 复合纤维膜的 XRD 图。由图 1 中曲线 a 可知,纯 PLA 膜在 $2\theta = 16.8^\circ$ 、 21.4° 、 24° 、 26° 左右处出现四个比较尖锐的结晶峰,表现出典型的晶体聚合物的衍射特征^[6]。由曲线 b 可知,PLA/PAA 膜在 $2\theta = 21.4^\circ$ 、 23.7° 、 26.8° 左右处出尖锐的衍

射峰,与纯 PLA 相比,在 $2\theta=16^\circ$ 处左右衍射峰消失, 21.4° 处衍射峰增强,说明与 PAA 的复合改变了 PLA 的结晶性,结晶度增大.



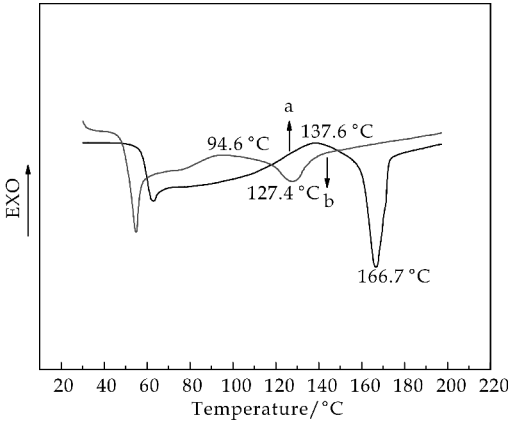
a:PLA 纤维膜; b:PLA/PAA 复合纤维膜
图 1 静电纺丝纤维膜的 XRD 图谱

2.2 DSC 结果分析

聚合物共混材料的性能与聚合物的结晶行为和集态结构等有着重要的联系^[7]. 图 2 为纤维膜的 DSC 分析图谱,其中 a 曲线为纯 PLA 纤维膜的升温曲线,b 曲线为 PLA/PAA 复合纤维膜的升温曲线.从图 2 可以看出,PLA 纤维膜的结晶温度 T_c 和熔融温度 T_m 分别为 137.6°C 和 166.7°C ,加入 PAA 后,纤维膜的 DSC 曲线发生了一定程度的变化,如图 2 中 b 曲线所示, T_c 降低到了 94.6°C , T_m 降低到了 127.4°C ,这可能是由于 PLA 为半结晶性的聚合物,其玻璃化结晶温度相对较高,这可能是随着 PAA 的加入,PLA 与 PAA 分子间形成氢键,并且在电场中高分子链沿着纤维轴方向配向,使材料几何结构的规整性有所提高,从而使得材料在相对更低温度下发生结晶^[8],该结果与 XRD 分析结果相一致.作为纤维膜材料,在相同温度下,与纯 PLA 膜相比,PLA/PAA 复合纤维膜的结晶性较好,故将 PLA 与 PAA 混纺制备复合纤维膜可以降低材料的结晶温度,从而拓宽材料的使用温度范围.

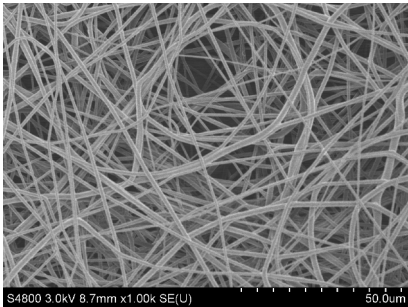
2.3 SEM 结果分析

图 3(a)为纯 PLA 纤维膜,图 3(b)PLA/PAA 复合得到的纤维膜.由图 3 可知,纯 PLA 纤维膜的纤维形态良好、结构紧密、纤维表面均匀光滑且直径分布均匀,大约在 $2.5\sim 3\ \mu\text{m}$. 加入 PAA 与 PLA 复合后的纤维膜与纯 PLA 纤维膜相比,纤维直径不均匀,甚至出现了部分极细的纤维.从图 3 (b)中可以看出,在电场接收端上收集到的纤维丝

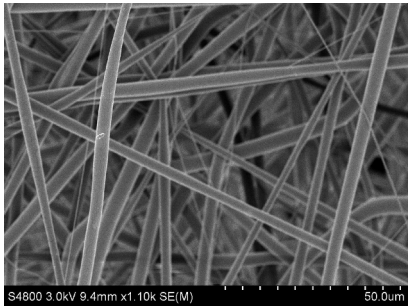


a:PLA 纤维膜; b:PLA/PAA 复合纤维膜
图 2 静电纺丝纤维膜的 DSC 图谱

有两种,一种纤维丝直径为 $3\sim 4\ \mu\text{m}$,另一种纤维丝直径为 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$,这种纤维形貌可能是由于在复合溶液被挤压至注射器针头尖端时,在电场力作用下,液滴在电场中发生了相分离,形成了双泰勒锥^[9,10],PLA 相在电场力作用下形成了直径较大,分布均匀的纤维,而 PAA 由于含量较低形成较细的纤维,无论是单纯的 PLA 还是 PLA/PAA 复合物,都表现出良好的可纺性,纤维中无串珠或者结节出现^[11],纺制的膜表面平整,结构相似,说明与 PAA 与 PLA 可在同一纺丝系统中进行同源混纺,得到混纺纤维体.



(a)PLA 纤维膜



(b)PLA/PAA 纤维膜

图 3 PLA 与 PLA/PAA 复合纤维膜的 SEM 图

2.4 力学性能测试结果分析

材料的断裂伸长率、最大拉伸力、拉伸强度等直接影响着材料的应用,断裂伸长率指材料在拉伸时的位移值与原长的比值,是对材料韧性的表征;最大拉伸力表征了材料最大应力^[12].在医用材料中,手术缝合线、防粘连膜等对材料的韧性要求较高,需要较大的断裂伸长率;聚乳酸作为生物支架,其拉伸强度达到 0.15 MPa 才可起到支撑作用^[13,14].

图 4 为 PLA-PAA 纤维膜力学性能随溶液浓度的变化曲线,固定纺丝电压为 20 kV,接收距离为 10~12 cm,以质量百分浓度为 4%、5%、6%、8% 的溶液进行纺丝制备了纤维膜,从图 4 中可以看出,溶液浓度从 4% 增加到 8% 的过程中,纤维膜的断裂伸长率大幅增加,从 19.8% 增加到 29.4%,最大拉伸力由 4.38 N 增大到 6.62 N,同时拉伸强度也出现了缓慢增大的趋势.这是因为随着溶液浓度的增大,粘度变大,表面张力逐渐增大^[15],纤维直径的增大提高了纤维膜的力学强度,当溶液浓度大于 8% 时,可纺性变差且容易堵塞,故选 8% 为最适宜浓度.

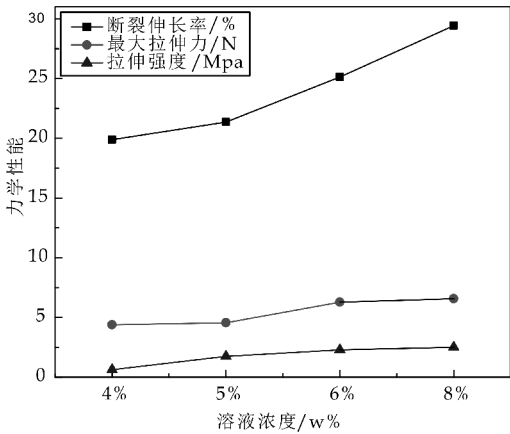


图 4 复合纤维膜力学性能与溶液浓度关系图

图 5 是在不同接收距离下得到的纤维膜,设定电压为 15 kV,复合纺丝溶液浓度为 8%, $m(\text{PLA})/m(\text{PAA})=4:1$,研究了接收距离对纤维膜力学性能的影响,由图 5 可知保持其他条件不变时,接收距离从 10~15 cm 的变化过程中,复合膜的断裂伸长率从 29.43% 降低 26.03%。这是因为当接收距离增大时,溶液喷射流在静电场中运行路程增加,形成的纤维直径较小,最终得到的纤维膜抗冲击能力在一定程度上有所下降^[16,17].但最大拉伸力和拉伸强度出现小幅度的增大,总体保持在

6.4 N 和 2 MPa 左右,在 10~12 cm 的距离下纺制的膜最大拉伸力和拉伸强度可以保证材料在使用中需要的支撑力,故以 10 cm 为最佳接收距离.

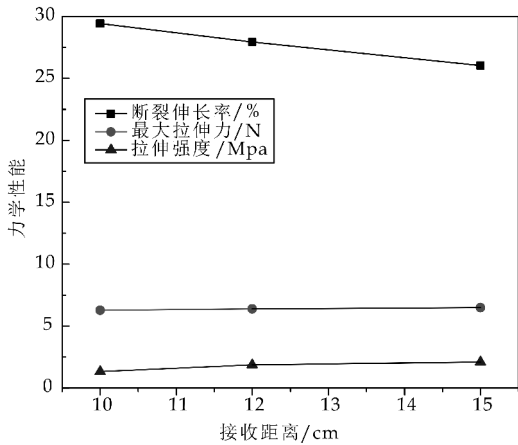


图 5 复合纤维膜力学性能与接收距离的关系图

图 6 为电压对复合纤维膜力学性能的影响,接收距离设为 10 cm,纺丝溶液质量浓度为 8%, $m(\text{PLA})/m(\text{PAA})=4:1$.由图 6 可知,随着纺丝电压从 10 kV 加大到 20 kV,纤维膜的断裂伸长率明显增加,从 25.15% 增大到了 35.64%,最大拉伸力及拉伸强度也随电压增大出现增加趋势,分别从 1.94 N 和 0.76 MPa 增大到了 8.6 N 和 4.36 MPa.这是因为电压增加,静电斥力增加,液滴在电场中的分裂能力增强,得到的纤维直径分布均匀^[18,19],纤维之间的交织更加紧密,纤维膜形态更加规整均匀,从而增强了纤维的力学强度,设定电压为 20 kV 可获得力学性能优良的纤维材料.

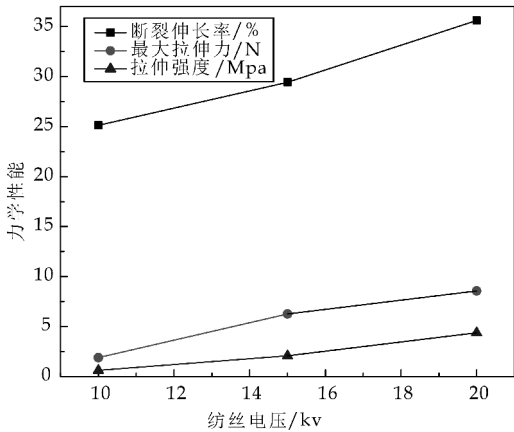


图 6 复合纤维膜力学性能与纺丝电压的关系图

图 7 是不同 PAA/PLA 比例的复合纤维膜力学性能测试结果,控制电压为 20 kV,接收距离为 10 cm,以复合纺丝溶液浓度为 8%, $m(\text{PLA})/m$

(PAA)分别为 5 : 1、4 : 1、3 : 1 的溶液制备了纤维膜,测试其力学性能. 由图 7 可知,随着 PAA 含量的增加,复合纤维膜材料的断裂伸长率明显减小,拉伸强度和最大拉伸力出现了增大的趋势,当 PAA 加入量增加至共混物的 20 %时,断裂伸长率为 28. 45 %,最大拉伸力和拉伸强度分别为 5. 27 N 和 2. 09 MPa. Qazi T H 等^[20]制备了 PANI-PGS 复合材料,研究 PANI-PGS 复合材料性能时,测得材料的拉伸强度、断裂伸长率分别是 0. 32 MPa、44. 8 %左右,将这种材料应用于心脏组织工程中显示出良好的支撑力. 本实验制备的 PLA/PAA 混纺纤维膜的断裂伸长率、最大拉伸力、拉伸强度分别为 30 %、6. 2 N、2. 0 MPa 左右,该材料可用于细胞支架、组织代用品、人造血管和医用敷料等方面.

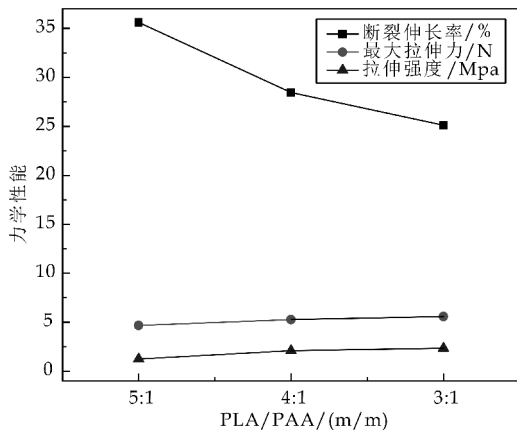


图 7 PLA/PAA 比例与纤维膜力学性能关系图

在上述过程中筛选出的最优工艺参数,即溶液质量百分浓度为 8 %,电压为 20 kV,接收距离为 10 cm 的条件下,制备 PLA 纤维膜并测试力学性能. 将相同条件下制备的两种纤维膜力学性能对比,如图 8 所示. 相比同等条件下制备的 PLA 纤维膜,复合纤维膜的最大拉伸力随 PAA 含量的增加出现增大的趋势,从 3. 74 N 增大到 5. 57 N,拉伸强度略有增大,从 1. 25 MPa 增大到 2. 51 MPa,断裂伸长率有所减小,但均保持在 25 %以上,出现这种情况可能是因为 PAA 属于半结晶性聚合物,当加入 PAA 时,PLA 与 PAA 分子之间作用力以及分子在电场中的配向作用混合体系中分子链的规整性增大而提高了结晶性,使材料的密度增大,抗张能力增强,抗冲击性下降,具体表现为复合纤维膜断裂,伸长率下降,最大拉伸力和拉伸强度增大.

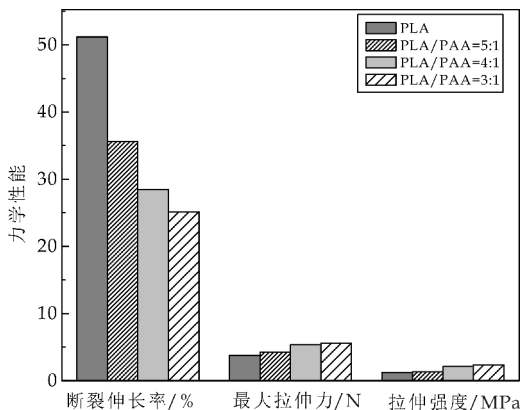


图 8 PLA/PAA 纤维膜与 PLA 纤维膜力学性能对比图

3 结论

在 PLA 中加入 PAA 复合改性后进行静电纺丝,最终得到含有聚丙烯酸树脂的聚乳酸复合纤维膜,XRD 和 DSC 测试结果表明,PAA 的加入使材料的结晶性和热性能发生改变,其结晶温度降低,结晶性增加,证明其对 PLA 起到了一定程度的改性修饰作用. 对膜材料进行力学性能测试,结果发现,当电场电压为 20 kV,接收距离为 10 cm,溶液质量百分浓度为 8 %时,材料的力学性能较好. PAA 的加入虽然会降低 PLA 材料的断裂伸长率,但可以提高最大拉伸力和拉伸强度,改善膜材料的抗张强度.

参考文献

- [1] 蒋 峰,崔海波. 聚乳酸在医疗器械领域的应用研究[J]. 产业与科技论坛,2016,15(21):60-62.
- [2] 高伟娜,赵雄燕,孙占英,等. 聚乳酸复合材料的研究进展[J]. 塑料,2014,43(5):39-41.
- [3] 王肖娜,徐 阳,尧谷军,等. 聚乳酸的熔体静电纺丝过程及工艺[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(8):141-145.
- [4] 陈思原,孔梅梅,王淑芳,等. 静电纺丝新技术及其在生物医药领域的应用[J]. 中国生物医学工程学报,2011,30(1):120-129.
- [5] 高 阳,曹文强,刘雨晴,等. CS/PA66 复合纳米纤维的静电纺丝制备与药物缓释性研究[J]. 化工新型材料,2017,45(1):118-120.
- [6] Xu J, Zhang J, Gao W, et al. Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning[J]. Materials Letters,2009,63(8): 658-660.
- [7] 沈一丁,吕 鑫,费贵强,等. 丙烯酸酯/有机硅接枝改性水性环氧树脂的合成研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(6):81-86.

- [8] 兰小蓉,刘小亭,华 笋,等. PAA 对 PLA 流变性能和热性能的影响[J]. 高分子学报,2013(7):922-927.
- [9] 顾晓华,周士静,宋 雪,等. PBC/PLA 复合材料及其静电纺丝膜的制备与表征[J]. 塑料工业,2016,44(10):91-95.
- [10] Casasola R, Thomas N L, Trybala A, et al. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter[J]. Polymer, 2014,55(18):4 728-4 737.
- [11] Toncheva A, Mincheva R, Kancheva M, et al. Antibacterial PLA/PEG electrospun fibers: Comparative study between grafting and blending PEG[J]. European Polymer Journal,2015,75: 223-233.
- [12] 王海花,徐文会,郭丽媛,等. PVA 纤维改性聚丙烯酸酯亲水涂层的制备及性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(5):76-81.
- [13] 张丽斯. 丝素蛋白/聚乳酸复合组织工程纤维支架制备及性能研究[D]. 长春:吉林大学,2012.
- [14] 刘俊渤,李林建,唐珊珊,等. 静电纺丝制备肉桂醛/聚乳酸复合纳米纤维膜及其性能[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(3):173-178.
- [15] 刘国相,宦思琪,韩广萍,等. 静电纺丝法制备 PLA/CNCs 纳米复合薄膜及其性能研究[J]. 功能材料,2016,47(11):151-155.
- [16] Sophie Barrau, Philippe Demont, Emile Perez, et al. Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites[J]. Macromolecules,2011,36(26):9 678-9 680.
- [17] 周 明,费燕娜,杨瑞华,等. PAN/CA 复合纳米纤维膜的制备及性能表征[J]. 化工新型材料,2011,39(3):76-78.
- [18] Li Y, Lim C T, Kotaki M. Study on structural and mechanical properties of porous PLA nanofibers electrospun by channel-based electrospinning system[J]. Polymer, 2015,56:572-580.
- [19] Mascia L, Su R, Clarke J, et al. Fibres from blends of epoxidized natural rubber and polylactic acid by the electrospinning process: Compatibilization and surface texture[J]. European Polymer Journal,2017,87:241-254.
- [20] Qazi T H, Rai R, Dippold D, et al. Development and characterization of novel electrically conductive PANI-PGS composites for cardiac tissue engineering applications[J]. Acta Biomaterialia,2014,10(6):2 434-2 445.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 49 页)

- [8] Zhang T, Lei W, Liu P, et al. Insights into the structure-photoreactivity relationships in well-defined perovskite ferroelectric KNbO_3 nanowires[J]. Chemical Science, 2015,6(7):4 118-4 123.
- [9] He H, Yin J, Li Y, et al. Size controllable synthesis of single-crystal ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheet dominated with $\{0\ 0\ 1\}$ facets toward enhanced visible-light-driven photocatalytic activities[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2014,156-157:35-43.
- [10] Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chemical Reviews, 2010,110(11):6 503-6 570.
- [11] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. Nature Materials,2011,10(12):911-921.
- [12] Smith W, Mao S, Lu G, et al. The effect of Ag nanoparticle loading on the photocatalytic activity of TiO_2 nanorod arrays[J]. Chemical Physics Letters, 2010,485(1-3): 171-175.
- [13] Sung Suh H M, Choi J R, Hah H J, et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under visible and UV light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2004,163(1-2):37-44.
- [14] Liu J, Sun Y, Li Z. Ag loaded flower-like BaTiO_3 nanotube arrays: Fabrication and enhanced photocatalytic property[J]. CrystEngComm,2012,14(4):1 473-1 478.
- [15] Wang P, Huang B, Dai Y, et al. Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, PCCP, 2012,28(14):9 813-9 825.
- [16] Liu S X, Qu Z P, Han X W, et al. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide[J]. Catalysis Today,2004,93-95:877-884.
- [17] Meng F, Sun Z. A mechanism for enhanced hydrophilicity of silver nanoparticles modified TiO_2 thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science,2009,255(13-14):6 715-6 720.
- [18] Šojić D V, Anderluh V B, Orčić D Z, et al. Photodegradation of clopyralid in TiO_2 suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,168(1):94-101.
- [19] Du W, Xu Y, Wang Y. Photoinduced degradation of orange II on different Iron (hydr)oxides in aqueous suspension: Rate enhancement on addition of hydrogen peroxide, silver nitrate, and sodium fluoride[J]. Langmuir, 2008,24(1):175-181.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0056-06

四棱台状 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 制备及发光性能研究

史永胜¹, 董 晨¹, 刘 波²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:分别采用水解法、水解+煅烧法及水解+水热法合成了 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 并采用拉曼光谱分析仪、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和荧光光谱仪(PL), 对所得样品的结构、形貌和发光性能进行表征。对比可知, 水解+水热法合成的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度最佳。进一步研究了水热温度对所得荧光粉形貌及发光性能的影响。结果表明, 随温度升高, 样品颗粒形貌由不规则片状逐渐转变为四棱台状。160 °C 水热处理所得荧光粉的发光强度最佳, 最强发射峰位于 616 nm 处, 色坐标位于(0.622 5, 0.376 9), 与标准红光点(0.67, 0.33)最为接近, 是一种有潜力的白光 LED 用红色荧光粉。

关键词:水热法; 四棱台状; $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$; 红色荧光粉

中图分类号:TQ133.3

文献标志码:A

Study on preparation and luminescent properties of square pyramid-like $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ phosphor

SHI Yong-sheng¹, DONG Chen¹, LIU Bo²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ phosphor was synthesized by hydrolysis, hydrolysis&calcination and hydrolysis&hydrothermal method, respectively. The structure, morphology and luminescence properties of the samples were characterized by Raman spectrometer, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and fluorescence spectrometer (PL), respectively. By comparison, hydrolysis&hydrothermal method is optimum for luminescence of $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ phosphor. Thus, the effects of temperature on morphology and luminescence properties have been further investigated. The results showed that with the increasing of temperature, the irregular flakes gradually transformed into square pyramid. The luminescence intensity is the strongest when the temperature is up to 160 °C, and the main peak is located at 616 nm. In addition, the color coordinate is located at (0.622 5, 0.376 9) close to the standard red light point (0.67, 0.33), which is a potential red phos-

* 收稿日期:2017-07-18

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY173)

作者简介:史永胜(1964—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:光电材料与器件

phor for white LED.

Key words: hydrothermal method; square pyramid-like $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$; red phosphor

0 引言

稀土发光材料以其优异的发光性能在光学系统、高分辨率显示仪和生物分析仪等诸多领域被广泛的重视,并有着广阔的应用前景^[1]. 发光材料的基质选择主要集中于硅酸盐、钒酸盐、硼酸盐及一些卤氧化物、氧硫化物等体系^[2]. 其中,以卤氧化物作为基质的荧光粉由于其极低的声子能量和较高的化学稳定性而吸引了广泛的关注^[3]. 尤其是 BiOCl , BiOCl 作为一种宽禁带半导体,其独特的壳层结构和原子间特有的键合方式提供了一种能够被稀土离子替代的有利环境,并且其固有的内部电场有利于促进光生电子-空穴对的分离和电荷转移,而电子-空穴对的分离又促使电荷从基质转移至发光中心的可能性大幅度增加,进而发光效率会得到提升,因此 BiOCl 是光致发光的一种有效基质^[4-6]. 在所有稀土离子中,三价 Eu^{3+} 掺杂 BiOCl 基质荧光粉表现出良好的红光特征发射,这得益于它有效的近紫外宽带激发能力,可作为一种有潜力的白光 LED 用红色荧光粉^[7].

目前,合成荧光粉的常用方法主要包括高温固相法、溶胶-凝胶法、低温燃烧合成法和熔盐法等. 传统的制备方法有很多缺点,比如合成周期长、设备要求高、技术难度大、成本高及安全性差等^[8-10]. 与其他方法相比,水热法具有实验装置简单,易于操作,粒度可控,合成周期短,制备的粉体结晶性能好、缺陷少、粒径均匀且分散性良好等特点^[11].

本文中,首先分别采用水解法、水解+煅烧法以及水解+水热法成功合成了 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,通过对比发现水解后进一步水热处理所得样品发光性能最佳,因此重点研究了在不同水热温度下, $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱和荧光特性,并通过物相测定、荧光测试等手段探究了所得样品形貌随水热温度的变化以及水热温度对发光性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂及样品制备

(1)实验试剂: Bi_2O_3 , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司; Eu_2O_3 , 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司; HCl , 分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯,天津市天力化学试剂有限公司.

(2)样品制备:称取 1.789 3 g Bi_2O_3 和 0.041 8 g Eu_2O_3 , 将二者混合溶于 100 mL 1.5 M 的稀 HCl 中,搅拌至其完全溶解,此时溶液澄清,然后向溶液中逐滴加入一定浓度的氨水,产生白色沉淀,持续滴加直至白色沉淀不再产生为止. 搅拌 30 min 后用去离子水反复清洗,再将所得样品置于烘箱中以 60 °C 烘干 3 h,即可得到前驱物. 再将前驱物转移至带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,用 HCl 调节 $\text{pH}=6$, 水热釜的填充度不超过 60%, 在不同温度(120 °C、140 °C、160 °C、180 °C)下分别处理 10 h. 最后冷却至室温,用去离子水洗涤 3 次后置于 80 °C 烘箱中干燥 2 h, 研磨得到粉末状产物 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$.

1.2 表征及性能测试

(1)采用美国必达泰克公司的 BWS435-532SY 型拉曼光谱仪对 BiOCl 材料进行拉曼分析,分辨率为 3 cm^{-1} , 波长 532 nm.

(2)采用日本理学公司 D/max-2200pc 型 X 射线粉末衍射仪,测试荧光粉的结构,入射光为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=1.540 6 \text{ nm})$, 工作管压 40 kV, 扫描范围 $15^\circ \sim 70^\circ$, 扫描步长 0.02° , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$.

(3)采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),观察样品的形貌和尺寸,加速电压为 1 kV,二次电子图像的分辨率为 2 nm.

(4)采用日立 F-4600 型荧光分光光度计测量固体荧光粉的激发光谱和发射光谱. 所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 水解法制备 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 前驱物的 Raman 光谱分析

图 1 为水解法制备 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 前驱物的 Raman 光谱. BiOCl 属于四方晶系,结构为 PbFCl 型,空间群是 P4/nmm , 每个晶胞含有两个分子单元, A_{1g} 、 B_{1g} 、 E_g 为拉曼光谱的活性参数. 拉曼光谱的化学式可以表示为式(1):

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 3E_g + 2E_u \quad (1)$$

式(1)中: g 为拉曼活性参数; u 为红外活性参

数^[12].

从图 1 可以看出,BiOCl 晶体的拉曼光谱包含三个主峰,均处于较低的波数范围内,分别对应 148 cm^{-1} 、 200 cm^{-1} 、 395 cm^{-1} . 众所周知,拉曼光谱中对称振动的拉曼光谱要强于非对称振动,因此, 148 cm^{-1} 处出现的峰为 Bi—Cl 键的内部伸缩振动模式 A_{1g} 所致,也可能属于 Bi—Cl 键的外部伸缩振动模式 E_g , 200 cm^{-1} 处出现的峰为 Bi—Cl 键的内部伸缩振动模式 E_g 所致. 398 cm^{-1} 处出现的峰比较弱,属于 BiOCl 晶体中 O 原子的 E_g 和 B_{1g} 伸缩振动所致,表明 BiOCl 具有低的声子能量^[13]. BiOCl 晶体的低声子能量有助于减少稀土的多声子无辐射弛豫几率,能有效提高稀土的发光效率,是一种理想的稀土发光材料基质.

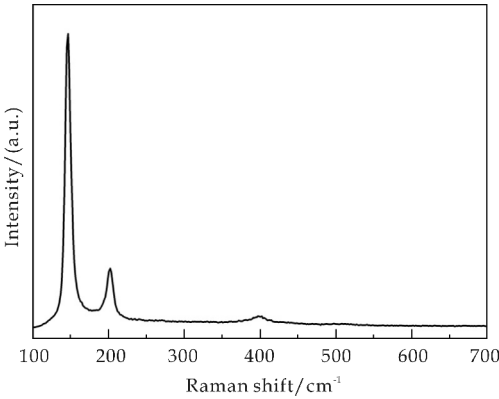


图 1 水解法制备 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 前驱物的 Raman 光谱

2.2 不同制备条件下的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 物相分析

图 2 为不同制备条件下所得样品的 X 射线衍射谱. 分别为水解+水热法、水解+煅烧法以及水解法. 从图 2 可以明显看出,在不同反应条件下所得到 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 样品的主要衍射峰已经形成,其峰值角度与标准卡 JCPDS NO. 06-0249 完全吻合,且没有多余杂质特征峰,这表明所得产物物相纯度皆比较高. 水解法制备得到的产物衍射峰强度关系与标准卡基本一致,而水解+水热法和水解+煅烧法所得样品在 2θ 位置为 32.496° 处的衍射峰强度明显高于其他衍射峰,这可能与所得四方相晶体中晶面生长取向有关.

2.3 不同制备条件下的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 发光性能分析

图 3 为不同制备条件下的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 粉体发射光谱图,激发波长 $\lambda_{ex}=395\text{ nm}$. 从图 3 可以看出,发射峰位于 $550\sim750\text{ nm}$ 范围内,五个主要峰位于 580 nm 、 595 nm 、 616 nm 、 655 nm 和 702

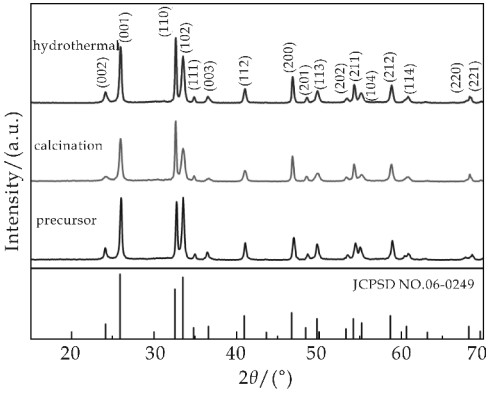


图 2 不同制备条件下的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 粉体 XRD 衍射谱

nm 附近,分别对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2,3,4$) 跃迁,其中 616 nm 附近的发射峰最强,对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 跃迁^[14]. 从图 3 还可以明显看出,通过水解+水热法制备所得样品发光最强,水解法次之,水解+煅烧法制得样品发光强度最弱. 因此,主要研究水解+水热法制备 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉的形貌及光学性能在不同水热温度时的变化.

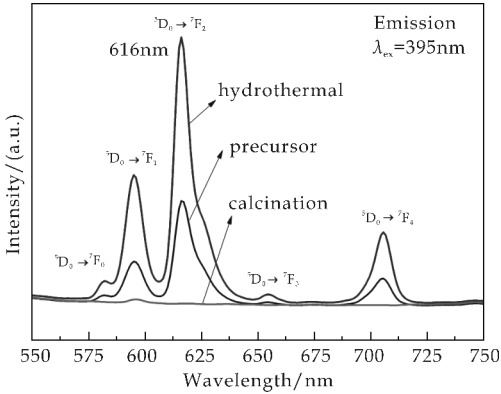


图 3 不同制备条件下的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 的 LaPO₄ : Eu³⁺ 粉体发射光谱

2.4 不同水热温度下的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 物相分析

图 4 为不同水热温度条件下合成的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉的 XRD 图谱. 从图 4 可以看出,所有样品的各个衍射峰与 PDF 标准卡片(JCPDS NO. 06-0249)均吻合,表明所制备的样品结构为纯度较高的四方晶相. 从标准卡衍射峰强度来看,(101)晶面的峰强最强,(102)晶面的峰次之,(110)晶面对应的峰强度紧随其后. 从图 4 中可以看出,仅采用水解法制得的前驱物,其三强峰的强度关系与 JCPDS 06-0249 相对比较吻合. 而经过不同水热温度处理后的样品,其三强峰的强度的相对关系明显与 JCPDS 06-0249 有所差异,且均表现出,(102)

晶面的峰强最强,(101)晶面次之,(110)晶面相对最弱.并且,当水热温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,制备的样品的衍射图样与 JCPDS 06-0249 峰强相对关系的偏离最大.以上实验结果表明,水热处理的温度对晶体结构有影响,可能是由于晶体沿(102)晶面择优取向生长;且当 $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品的择优取向最为显著.

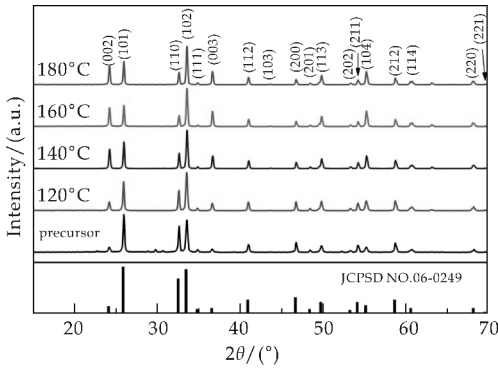
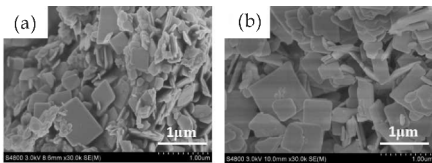


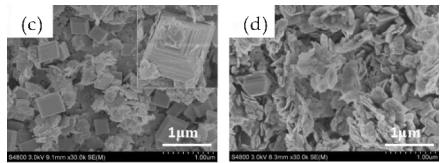
图 4 不同水热温度下的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ XRD 衍射图谱

2.5 不同水热温度下的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 形貌分析

图 5 为不同水热温度下合成 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉扫描电镜(SEM)图.图 5(a)、(b)、(c)、(d)分别是水热温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的形貌图,图 5(c)为水热 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的宏观形貌,其右上角插图显示为单独颗粒的微观形貌.可以看出随着水热温度的升高,形貌在不断发生变化.当水热温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品颗粒大多为不规则片状,随着温度升高至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不规则片状已逐渐转变为规则的四方片状颗粒,且颗粒分散也较之前均匀.当温度升高至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,四方片状颗粒逐渐开始由大到小堆叠起来形成四棱台状颗粒,如图 5(c)右上角插图所示,这是晶粒间为降低其表面能而形成的一种自组装行为^[15].但是,当温度继续升高至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,样品颗粒间开始形成明显团聚,均匀性也明显降低,这是由于随着温度升高,水热釜内压力增大,颗粒间相互运动加剧,因此产生团聚以降低表面能.由此可见,水热温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品颗粒形貌最为理想.



(a)水热温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)水热温度 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c)水热温度 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d)水热温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 5 不同水热温度下的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ SEM 图

2.6 不同水热温度下的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 发光性能分析

图 6 是以 $\lambda_{\text{ex}}=395\text{ nm}$ 作为激发波长,经不同水热温度处理后得到的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱.从图 6 可以看出,所有样品的发射峰位于 $550\sim 750\text{ nm}$ 的波长范围内,五个主要峰位于 580 nm 、 595 nm 、 616 nm 、 655 nm 和 702 nm 附近,分别对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) 的跃迁^[16].由图 6 还可以看出,电偶极跃迁 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ (616 nm) 明显高于磁偶极跃迁 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ (595 nm),表明 BiOCl 基质中 Eu^{3+} 离子主要处在非对称中心的格位.在图示波长范围内, Eu^{3+} 离子发射峰的位置和形状均没有发生很明显的变化,而发光强度却存在一定的差异.可以观察到在水热温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的样品与水解所得前驱物发光强度相近;当水热温度逐渐升高时,发光强度也随之增加,直到水热温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发光强度达到峰值.随着温度继续上升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,发射峰强度反而有了一定程度的减小.

众所周知,发射光谱强度与晶体颗粒形貌和尺寸有着密不可分的关系,即当荧光粉颗粒形貌尺寸适中,激发光谱能恰好穿透至荧光粉中心时,激发光可被充分利用,激发效率随之提高;如果荧光粉颗粒尺寸过大,激发光无法有效激发颗粒中心激活剂离子,稀土离子则不能被充分激发;若荧光粉颗粒尺寸过小,出现表面效应,样品的比表面积迅速升高,表面原子增多使表面原子配位呈现不饱和状态,出现大量的悬空键和空位等缺陷,使发光淬灭中心增多,则会降低发光强度^[17,18].当温度升高到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,荧光粉的形貌呈现大量团聚,颗粒尺寸过大,激发光无法有效激发颗粒中心激活剂离子,稀土离子不能被充分激发,进而导致发射光谱强度降低.

图 7 为不同水热温度制备的 $\text{BiOCl} : 0.03\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉色坐标图.由图 7 可知,荧光粉的发光的色坐标主要集中在红光区域.随着水热温度的升高,样品的色坐标距离标准红光点越近.当水热温

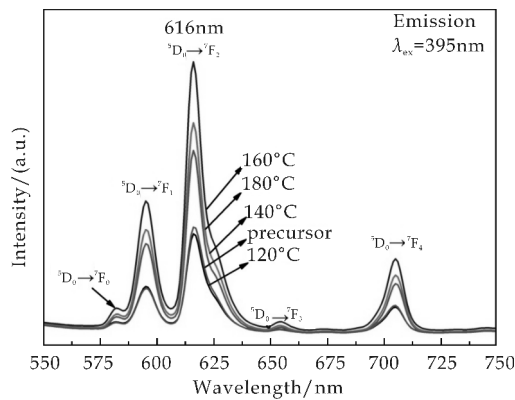


图 6 不同水热温度下 BiOCl : 0.03Eu³⁺ XRD 的发射光谱

度达到 160 ℃时,色坐标距离标准红光点最近. 温度继续上升到 180 ℃时,样品的色坐标距离标准红光点有所远离. 结果表明,水热温度为 160 ℃时的色度坐标 (0.622 5,0.376 9)更接近标准红色的色度坐标(0.67,0.33),其相应的色温值可根据色坐标由式(2)计算得到^[19,20]:

$$CCT = -437n^3 + 360ln^2 + 686ln + 5\,514.31$$
 (2)

式(2)中:CCT 为色温(K);n 的值为 $n = (x - x_e)/(y - y_e)$; (x,y)表示荧光粉的色坐标;(x_e,y_e) = (0.332 0,0.185 8).

对应的色纯度可由式(3)计算得到:

$$Color\ purity = \sqrt{\frac{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}}$$
 (3)

式(3)中:Color purity 为色纯度;(x,y)为荧光粉的色坐标;(x_i,y_i)为标准白光的 CIE 色坐标,取(0.33,0.33);(x_d,y_d)为荧光粉发射光谱主波长对应的色坐标^[21,22].

计算结果如表 1 所示.

表 1 不同水热温度下荧光粉的 CIE 坐标、色温及色纯度

Point	CIE(x,y)	CCT/K	Color purity/%
120 ℃	(0.602 8,0.396 7)	1 712	78.4
140 ℃	(0.606 4,0.393 1)	1 772	79.1
160 ℃	(0.622 5,0.376 9)	1 870	82.7
180 ℃	(0.621 1,0.378 7)	1 828	82.4

图 8 为水热温度为 160 ℃,pH=6,保温时间 10 h 后所得 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉对应于 Eu³⁺ 的⁵D₀ 能级的寿命衰减曲线,其激发和发射波长分别为 395 nm 和 616 nm. 从图 8 可以看出,所有的衰减曲线可以用简单的指数函数进行拟合,其关系式如式(4)所示:

$$y = A_1 * \exp(-x/t_1)$$
 (4)

式(4)中:x 为任意时间;y 为任意时刻的荧光

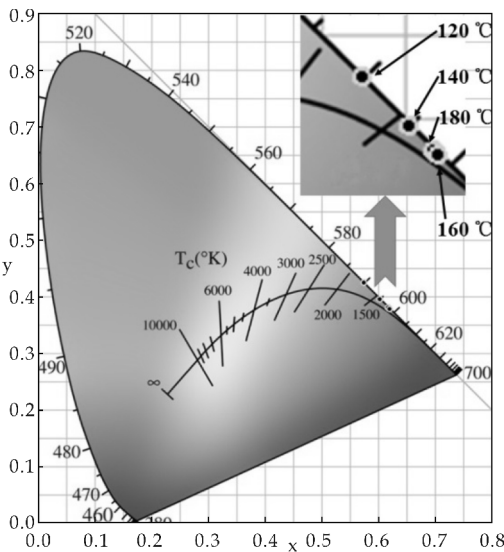


图 7 不同水热温度制备的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉的色坐标

强度;A₁ 表示 x 为 0 时的荧光强度;t₁ 为样品的荧光寿命^[23]. 显然地,实验测得的 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉的寿命约为 1.46 ms.

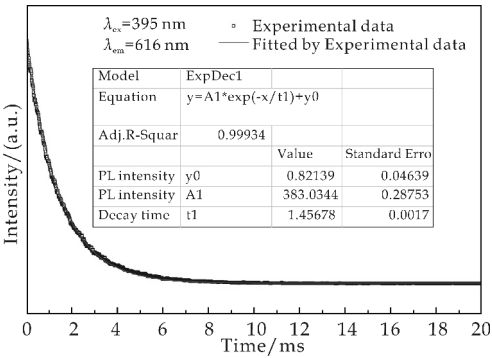


图 8 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉的衰减曲线

3 结论

(1)分别采用水解法、水解+煅烧法及水解+水热法合成了 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 荧光粉并进行比较. 结果表明,水解后进一步水热处理所得荧光粉的发光强度最佳.

(2)采用水解法制得前驱物,并经不同温度(120 ℃、140 ℃、160 ℃、180 ℃)水热处理得到 BiOCl : 0.03Eu³⁺ 红色荧光粉. 通过扫描电镜分析可知,随着温度的升高,样品颗粒形貌先由不规则片状转变为规则的四方片状;进一步升高温度至 160 ℃,四方片状颗粒逐渐由大到小堆叠形成四棱台状颗粒;当温度超过 180 ℃时,产物颗粒出现严重的团聚现象.

(3)BiOCl : 0.03Eu³⁺ 红色荧光粉在波长为

395 nm 的近紫外光激发下,最强发射峰位于 616 nm 处,属于 Eu³⁺ 离子的⁵D₀→⁷F₂ 电偶极跃迁,表现出强烈的红光发射. 160 °C 水热处理所得样品的发光强度最佳,色坐标位于(0.622 5,0.376 9),与标准红光点(0.67,0.33)最为接近,色温为 1 870 K,色纯度达 82.7%.

参考文献

- [1] 谢国亚,张友. 稀土发光材料的发光机理及其应用[J]. 压电与声光,2012,34(1):110-117.
- [2] 郑伟,涂大海,刘永升,等. 稀土无机发光材料:电子结构、光学性能和生物应用[J]. 中国科学:化学,2014,44(2):168-179.
- [3] 邝庆亮,李永进,邱建备,等. 近紫外激发 BiOCl : Dy³⁺ 白光 LED 荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(4):889-893.
- [4] Zong-Yan Zhao, Wen-Wu Dai. Structural, electronic, and optical properties of Eu-doped BiOX (X=F, Cl, Br, I): A DFT + U study [J]. Inorg. Chem, 2014, 53: 13 001-13 011.
- [5] Rohit Saraf, Shivakumara, Sukanti Behera, et al. Photoluminescence, photocatalysis and Judd-Ofelt analysis of Eu³⁺-activated layered BiOCl phosphors [J]. RSC Advances, 2015, (5): 4 109-4 120.
- [6] C Shivakumara, Rohit Saraf, Pramod Halappa. White luminescence in Dy³⁺ doped BiOCl phosphors and their judd ofelt analysis [J]. Dyes and Pigments, 2016, 126: 154-164.
- [7] 李永进,黄杨彬,刘群. 近紫外激发具有颜色可调的 Er³⁺/Eu³⁺ 共掺 BiOCl 荧光粉 [J]. 物理学报, 2015, 64(17):177 803.
- [8] 杨宇明. 稀土掺杂纳米发光材料的制备及发光性能的研究 [D]. 长春:吉林大学,2009.
- [9] J Jiang, K Zhao. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134 (10): 4 473-4 476.
- [10] X. C. Du, W. W. Zhao, Y. W. Liu, et al. The preparation of BiOCl microspheres and its photocatalytic performance [J]. Advanced Materials Research, 2013, 487: 841-844.
- [11] S. X. Zhou, Y. Ke, J. M. Li, et al. The first mesostructured bismuth oxychloride synthesized under hydrothermal condition [J]. Materials Letters, 2003, 57(13): 2 053-2 055.
- [12] K. Zhang, J. Liang, S. Wang, et al. BiOCl sub-microcrystals induced by citric acid and their high photocatalytic activities [J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12 (2): 793-803.
- [13] Y. Tian, C. F. Guo, Y. J. Guo, et al. BiOCl nanowire with hierarchical structure and its Raman features [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(6): 1 949-1 954.
- [14] H. Deng, J. W. Wang, Q. Peng, et al. Controlled hydrothermal synthesis of bismuth Oxyhalide nanobelts and nanotubes [J]. Chemistry-A European Journal, 2005, 11 (22): 6 519-6 524.
- [15] S. Peng. Controlled synthesis of BiOCl hierarchical self-assemblies with highly efficient photocatalytic properties [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2013, 8: 58-68.
- [16] S. Cao, C. Guo, Y. Lv, et al. A novel BiOCl film with flowerlike hierarchical structures and its optical properties [J]. Nanotechnology, 2009, 20(27): 275 702.
- [17] H. J. Zhang, L. Liu, Z. Zhou. First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs) [J]. RSC Advances, 2012, 2: 9 224-9 229.
- [18] J. Xiong, G. Cheng, G. Li, et al. Well-crystallized square-like 2D BiOCl nanoplates: Mannitol-assisted hydrothermal synthesis and improved visible-light-driven photocatalytic performance [J]. RSC Advances, 2011, 1: 1 542-1 553.
- [19] S. Som, P. Mitra, V. Kurmar, et al. The energy transfer phenomena and colour tunability in Y₂O₃ : Eu³⁺ / Dy³⁺ micro-fibers for white emission in solid state lighting applications [J]. Dalton Transactions, 2014, 43: 9 860-9 871.
- [20] Peng Du, Jae Su Yu. Energy transfer mechanism and color controllable luminescence in Dy³⁺ / Eu³⁺-codoped Na-La(MoO₄)₂ phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 468-473.
- [21] Jun Zhou, Zhiguo Xia. Luminescence properties and energy transfer studies of a color tunable BaY₂Si₃O₁₀ : Tm³⁺, Dy³⁺ phosphor [J]. Optical Materials, 2016, 53: 116-122.
- [22] Bing Han, Pengju Li, Jie Zhang, et al. High color purity orange-emitting KBaBP₂O₈ : Eu³⁺ phosphor: Synthesis, characterization and photoluminescence properties [J]. Journal of Luminescence, 2014, 155: 15-20.
- [23] Zhou Yuting, Song Zhiguo, Li Yongjin, et al. Red long lasting phosphorescence of Eu³⁺ doped BiOCl semiconducting polycrystals [J]. Journal of Rare Earth, 2016, 34 (12): 1 188-1 192.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0062-04

Zn 掺杂 SnS₂/SnO₂ 复合材料的 制备及其光催化性能

殷立雄, 房佳萌, 柴思敏, 李慧敏, 白艺洋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以五水合氯化锡(SnCl₄·5H₂O)和九水合硫化钠(Na₂S·9H₂O)为原料,葡萄糖酸锌(Zn(C₆H₁₁O₇)₂)为添加剂,采用一步微波水热法制备 Zn 掺杂 SnS₂/SnO₂ 复合相纳米颗粒.采用 XRD、TEM、光电流性能测试、拉曼强度对比等测试手段对所合成的不同 Zn 掺杂量的材料结构和形貌以及性能进行表征,并以染料甲基橙(MO)为目标降解物,研究了所制备的光催化剂在紫外光下降解有机污染物的性能.结果表明,Zn 掺杂之后复合材料的颗粒尺寸明显减小. Zn : Sn=1 : 17 掺杂材料的拉曼光谱吸收峰的位置变化不大,较为稳定,并且该材料表面的载流子移动速率最稳定. 光催化降解甲基橙结果表明:Zn 掺杂量为 1 : 17 时样品在 20 min 之内,紫外光降解甲基橙效率可高达 98%,表现出良好的光催化性能.

关键词:掺杂; 光催化; SnS₂/SnO₂; 电子-空穴分离; 颗粒尺寸

中图分类号:TB334 **文献标志码:**A

Photocatalytic property of Zn-doped SnS₂/SnO₂ nanoparticles prepared by a simple one-step microwave hydrothermal method

YIN Li-xiong, FANG Jia-meng, CHAI Si-min, LI Hui-min, BAI Yi-yang

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

Abstract: Zn-doped SnS₂/SnO₂ nanoparticles were prepared by a simple one-step microwave hydrothermal method at a little Zn doping amounts, using SnCl₄·5H₂O and Na₂S·9H₂O as raw materials and Zn(C₆H₁₁O₇)₂ as the additive agent. Structural, morphological of different doping amounts samples were characterized by using X-ray, electron microscopy (TEM), Photocurrent responses, Roman spectra. The result confirms that the phase of SnS₂ and SnO₂ are successfully combined, and the size of the samples was decreased after dopped, obviously. The 1 : 17 sample possesses higher efficiency of charge separation and transfer. The range of variation Roman spectra is low when the molar ratio (Zn : Sn) reached to 1 : 17. Furthermore, the photocatalytic properties of the nanocomposites were tested for the degradation of methyl orange (MO) in water under ultraviolet light, greater than 98% photodegradation of MO was achieved within 20 min with the composites prepared while the molar ratio (Zn : Sn) reached to 1 : 17, which displayed remarkably promoted photocatalytic activities. The Zn doping amounts to composite nanoparticles was considered to play an significant role in attai-

ning the high photocatalytic performances.

Key words: doped; photocatalytic; SnS₂/SnO₂; electron-hole separation; particle size

0 引言

在工业和经济日益发达的今天,能源短缺、环境污染等问题变得刻不容缓.特别是高分子量、材料来源广泛、色度高的有机污染物对地表土壤和地下水资源的威胁日益严重.通常人们用物理沉降法、化学降解法、光催化降解法等处理环境污染的问题.为避免物理、化学降解所带来的二次污染、成本高等问题,光催化降解有机污染物的方法得到了广泛应用.光催化技术巧妙地将丰富的太阳能资源转化为化学能,从而实现降解有机污染物的目标.

近年来,由于半导体拥有独特的能带结构,基于半导体的光催化技术迅速发展,为光催化反应的发生提供了重要的条件^[1].常见的半导体光催化剂有:二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)、硫化钨(WS₂)、二硫化锡(SnS₂)等等,Minjuan Cao 等^[2]研究了一步法制备花状氧化锌纳米结构的光催化性能.Yongchuan Wu 等^[3]研究了水热法制备硫化钨(WS₂)纳米棒的制备及光催化性能的研究.

相对于一般的氧化物,稳定的硫化锡是由 S-Sn-S 层组成的 CdI₂-type(碘化镉型)型层状结构,每两个 S-Sn-S 层之间是通过范德瓦尔斯力进行堆积的^[4],在六方密堆积单胞中,锡原子位于两个分别由硫原子形成的六边形密堆积夹层中,从而形成三明治夹心结(X-Y-X,Y=Sn,X=S)^[5].

作为一种层状半导体材料,SnS₂ 为 n 型半导体,室温下 SnS₂ 的带隙值为 2.0~2.5 eV^[5],因而在光催化降解染料方面收到了广泛关注,但是由于存在光生电子-空穴对易复合的问题,影响了 SnS₂ 光催化性能的提升^[6].为此,科研工作者进行了大量的研究工作.Zhang 等^[7]利用原位氧化法在水热的条件下制备了 SnS₂/SnO₂ 纳米复合材料,极大地提升了其在可见光下对 MO 的降解能力.另一方面,由于二氧化锡(SnO₂)光反应活性较高、被激发能力大、无毒性、低成本、分布广,所以被认为是和 SnS₂ 同样重要的多功能材料.

目前,关于复合光催化材料的研究已经成为研究热点.很多催化材料的复合纳米结构也被证实是具有优良光催化性能的材料^[8].Bowen Zhang 等^[9]制备的 SnO₂-ZnO 复传感器具有高敏感性和稳定性的特点.Xinyu Zhang 等^[10]也报道了对污染物具有强降解能力的 SnO₂@MoS₂ 纳米复合物.由于 Zn²⁺ 的离子半径(0.073 nm)与 Sn⁴⁺ 的离子半径(0.071 nm)接近,因此 Zn²⁺ 很容易替换 Sn⁴⁺ 而进入 SnO₂ 的晶格^[11].除此之外,Zn²⁺ 的掺杂可以导

致半导体内部更多氧空位的形成.Zn 掺杂半导体被期望展现出卓越的导电性能和优异的光催化活性.

但目前关于 Zn 掺杂 SnS₂/SnO₂ 的研究还很少报道.因此,本实验采用微波水热法^[12]一步快速合成了 Zn 掺杂 SnS₂/SnO₂ 复合相纳米颗粒,并在紫外光下以甲基橙染料为目标降解物对产物的光催化活性进行评估.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验中采用的原材料有:五水合氯化锡(分析纯)、九水合硫化钠(分析纯)、葡萄糖酸锌(分析纯).

1.2 表征测试

采用日本 Rigaku 公司生产 X 射线衍射仪(D/max2200PC 型 X-Ray Diffractometer)对样品的晶相组成和物相定性测定.采用透射电子显微镜 TEM(Tecnai G2 f20)观察样品的微观形貌.采用北京中教金源科技有限公司生产的氙灯光源(CEL-HXF300)对样品进行照射,并测试其光电流.采用美国 THEM 公司的激光显微拉曼成像光谱仪对样品的拉曼光谱进行分析.

1.3 光催化测试

以所制备的产物为催化剂(浓度为 1 g/L),10 mg/L 的甲基橙溶液作为目标降解物,在紫外光照射下于光催化反应仪中进行光催化降解反应.在进行光反应之前先将装有催化剂和有机染料的石英比色管置于超声波清洗器中进行约 5 min 的超声分散和 30 min 的磁力搅拌暗反应,使催化剂达到吸附平衡后开启汞灯进行光催化降解反应.每隔 5 min 取一次样,并对其进行离心,对上清液采用 UV-2600/2600A 型紫外-可见光谱仪进行吸光度测定,不同时刻染料的催化降解效率可由以下公式进行计算,

$$\text{Degradation efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中:C_t 和 C₀ 分别代表不同时刻染料的浓度和染料的初始浓度.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

图 1 展示了不同 Zn 掺杂量的复合相与未掺

杂的 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 复合相的 XRD 图谱. 图谱中所有衍射峰都与 JCPDS(23-0677)、(41-1445)标准卡片的峰位置相对应, 并且没有其他杂峰出现, 证明所合成的样品中含有 SnS_2 和 SnO_2 两相. 相较于未掺杂相, Zn 掺杂相的峰强略微变宽, 峰强变弱, 说明所合成的样品尺寸变小, 有利于改善光催化性能. 从图 2 可以看出, 在 2θ 大约为 28° 时, 掺杂比为 $1:17$ 的衍射峰角度略微发生左移. 根据德拜谢乐公式:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \tag{2}$$

式(2)中: K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89 ; D 为晶粒尺寸 nm ; β 为积分半高宽度; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长.

不难发现, 随着衍射角减小, 晶粒尺寸会随之变大, 说明掺杂比为 $1:17$ 时 Zn^{4+} 成功进入 SnS_2 晶格, 并扩大了其晶格间距. 而图谱中却未出现 Zn 的衍射峰, 可能是由于 Zn 含量太少、结晶性较弱, 或者被分散在 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 复合相中.

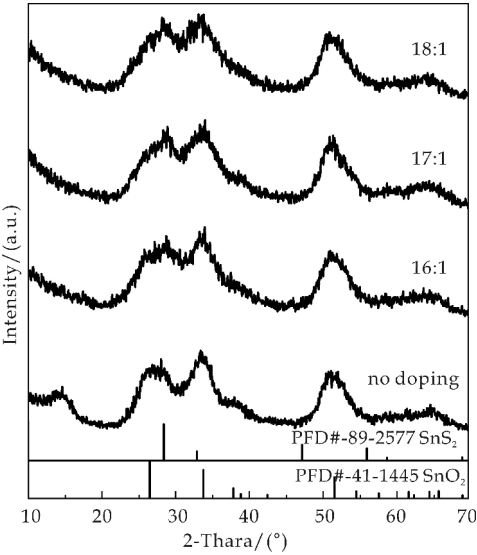


图 1 Zn 掺杂 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 与未掺杂 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 的 XRD 图

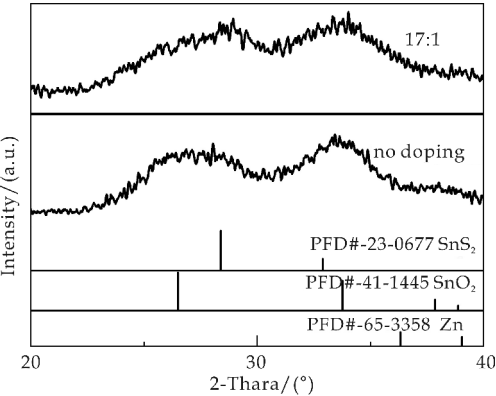
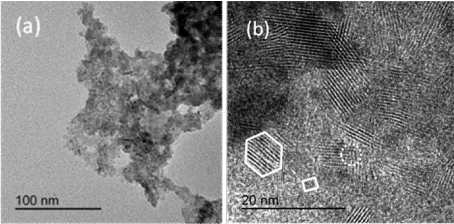


图 2 小范围坐标区域 Zn 掺杂 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 与未掺杂 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 的 XRD 图

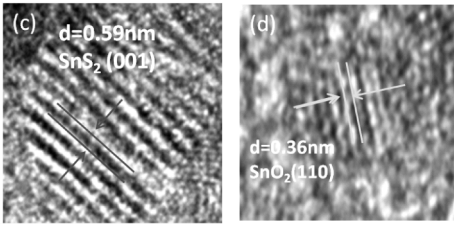
2.2 透射电子显微镜(TEM)

图 3(a)为 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 复合相的 TEM 图, 可明显地看出 SnS_2 与 SnO_2 颗粒分布均匀. 图 3(b)为两相复合相的 HRTEM 图, 图 3(c)和图 3(d)分别是图 3(b)中的六边形区域和矩形区域. 图 3(c)中晶格条纹为 0.59 nm , 刚好与六边形 SnS_2 的 (001) 晶面间距相吻合. 图 3(d)中晶格条纹为 0.36 nm , 与四边形 SnO_2 的 (110) 晶面间距一致^[13]. 图 3(b)中的圆形区域为 SnS_2 的 (001) 晶面与 SnO_2 的 (110) 晶面重叠的部分, 说明 SnS_2 相与 SnO_2 相成功地结合, 可提高 SnS_2 相的稳定性, 并在此处形成了异质结, 那么在该界面部分, 电子的转移速率将被提高, 有利于改善样品的光催化性能. 图 3(e)为 Zn 掺杂比为 $1:17$ 时的复合相 TEM 图片, 图中标示的晶格条纹为 2.3 nm , 恰好和 Zn 的 (110) 晶面间距一致, 表明 Zn 成功地掺杂在两相晶格中^[14].

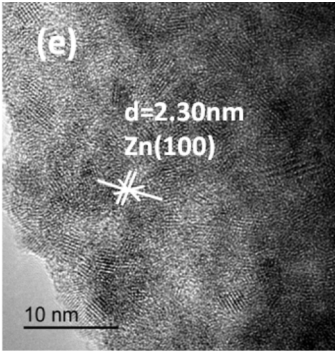
在图 3(e)中可观察到, 掺杂之后的样品颗粒尺寸明显减小, 这就有利于提高其比较面积^[15], 从而增多活性吸附位点, 为吸附更多的有机污染物提供了可能.



(a) $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 复合相 (b) 高倍 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 复合相



(c) (b)图中六边形区域放大图 (d) (b)图中矩形区域放大图



(e) Zn 掺杂 $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ 复合相

图 3 不同样品的 TEM 图

2.3 光催化性能测试

本文通过在紫外光作用下,MO 的降解效率来表征不同 Zn 掺杂量 SnS₂/SnO₂ 与未掺杂的 SnS₂/SnO₂ 的光催化效率.图 4 为光催化过程中,在不同的光催化剂的作用下,MO 的浓度随着时间的变化曲线.可以看出,紫外光照射下,未添加光催化剂的 MO 的降解效率几乎为零.未掺杂相表现出微弱的光催化性能,在紫外光照射 20 min 后,MO 的降解效率仅为 20%左右.值得注意的是,Zn 掺杂之后的样品光催化效率得到了极大的提升,可见光照射 20 min 之后,掺杂比为 1 : 17 的样品其光催化效率高达 98%.说明适量 Zn 掺杂样品之后,使原材料的颗粒尺寸减小,扩大了其比表面积,增加了更多的活性吸附位点,提高了光催化性能.也可能是 Zn 掺杂样品之后,促进了电子和空穴的分离效率,从而提高了光催化性能^[16].

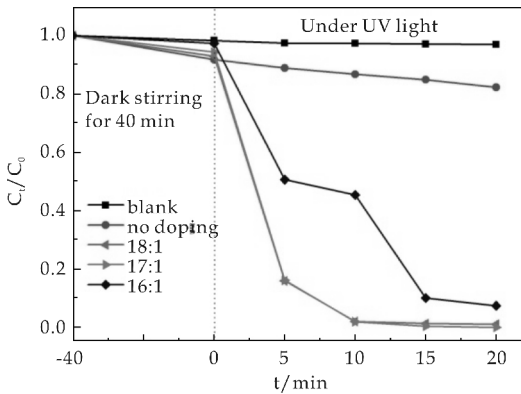


图 4 反应时间对不同样品光催化性能影响

2.4 光电流性能对比

图 5 为不同 Zn 掺杂比 SnS₂/SnO₂ 复合材料的光电流性能对比图.从图 5 可以看出当 Zn : Sn 为 1 : 17 时,光电流最稳定,性能最好.说明当 Zn 掺杂比为 1 : 17 时,材料表面的载流子移动效率较高,可见适量的 Zn 掺杂可有效地分离材料表面的电子-空穴对,从而提升其光催化性能^[17].

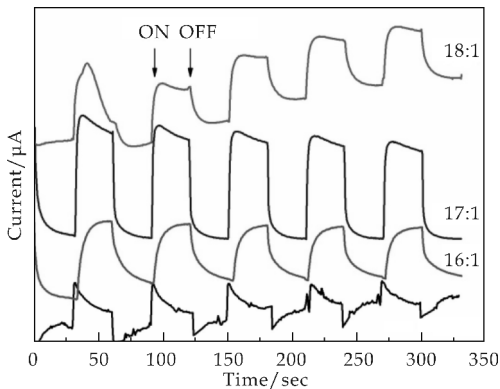


图 5 不同掺杂比样品光电流性能对比图

2.5 拉曼强度对比

图 6 为掺杂配比为 1 : 17 时的样品与未掺杂相拉曼强度对比图.由图 6 可以看出,在一定范围内,掺杂材料的拉曼光谱吸收峰的位置变化不大,较为稳定.说明 Zn 的掺杂未对原材料吸收峰的位置产生影响^[18].

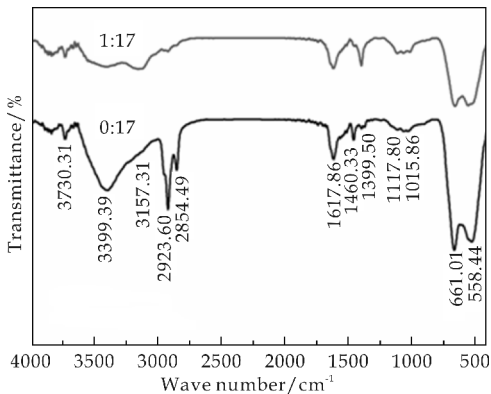


图 6 Zn : Sn 为 1 : 17 与 0 : 17 的拉曼强度对比图

3 结论

本文采用微波水热法一步制备了 Zn 掺 SnS₂/SnO₂ 复合材料.利用 XRD、TEM、光电流性能测试、拉曼强度测试对不同掺杂比的样品进行表征,采用甲基橙为目标降解物,考察不同样品的光催化性能.结果表明 Zn 原子成功地进入 SnS₂/SnO₂ 的晶格中,分布均匀,并且当 Zn : Sn 为 1 : 17 时,样品颗粒尺寸明显减小,该比例下 Zn 的掺杂未对原材料吸收峰的位置产生影响,材料表面的电荷移动速率最稳定.在紫外光照射 20 min 后,降解效率高达 98%,光催化性能显著增强.Zn 的掺杂对改善复合材料的光催化性能有着重要的意义.

参考文献

[1] Yong Chao Huang, Haibo Li, Wenjie Fan, et al. Defect engineering of bismuth oxyiodide by IO₃-doping for increasing charge transport in photocatalysis[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8: 27 859-27 867.
[2] Minjuan Cao, Fen Wang, Jianfeng Zhu, et al. Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties[J]. Materials Letters, 2017, 192: 1-4.
[3] Yongchuan Wu, Zhongmin Liu, Jitao Chen, et al. Hydrothermal fabrication of hyacinth flower-like WS₂ nanorods and their photocatalytic properties[J]. Materials Letters, 2017, 189: 282-285.
[4] 陈恒康. 二硫化锡二维材料的制备与表征及电学性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0066-06

碳纤维表面局部熔覆 Al 涂层的 制备及其氧化工艺研究

杨建军, 赵雪妮*, 王旭东, 张 靖, 王婉英,
张 黎, 何富珍, 杨 柯, 刘军鹏
(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用局部熔覆法复合水/化学氧化法对碳纤维(CF)表面 Al 涂层的制备及氧化工艺进行了研究,并采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线能谱仪(EDS)和 X-射线衍射仪(XRD)等对 CF 表面涂层的微观形貌和物相组成进行了表征.研究表明:采用局部熔覆法可以制备得到 Al 涂层,当拉丝速度为 10 mm/s 时涂层表面形貌优良,能够实现对基体 CF 的完全包覆;当熔覆次数由 1 次增加至 3 次时获得的涂层致密均匀,厚度由 0.8 μm 增加至 3.1 μm ;研究还发现采用水氧化法可以实现 Al 涂层向 Al_2O_3 的转变,而采用化学氧化法时,CF 表面的 Al 涂层存在大量溶解的现象.

关键词:碳纤维; Al 涂层; 局部熔覆; 氧化工艺

中图分类号:TB333 **文献标志码:**A

Study on the partial cladding process and oxidation properties of Al coating on the surface of carbon fiber

YANG Jian-jun, ZHAO Xue-ni*, WANG Xu-dong, ZHANG Jing,
WANG Wan-ying, ZHANG Li, HE Fu-zhen, YANG ke, LIU Jun-peng

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

Abstract: In this experiment, the preparation and oxidation process of Al coating on carbon fiber (CF) surface were studied by the method of partial cladding combined water/chemical oxidation method. The microstructure and phase composition of CF surface coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the Al coating can be prepared by partial cladding. When the control drawing speed is 10 mm/s, the surface morphology of the coating is good, and the coating of the matrix CF can be completely coated. When the clad-

* 收稿日期:2017-07-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51072107); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1349); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201208); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-09); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(025)

作者简介:杨建军(1993—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:生物复合材料

通讯作者:赵雪妮(1974—),女,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:生物复合材料,86720973@qq.com

ding times increased from 1 time to 3 times, the coating was compact and uniform, and the thickness increased from $0.8\text{ }\mu\text{m}$ to $3.1\text{ }\mu\text{m}$. It is also found that the Al coating can be transformed into Al_2O_3 by water oxidation method, but the Al coating on the surface of CF has a large number of dissolution phenomena by chemical oxidation method.

Key words: carbon fiber; Al coating; partial cladding; oxidation process

0 引言

碳纤维(CF)作为一种低密度、高强度、高模量比的纤维材料,具有良好的耐磨性、耐热性、尺寸稳定性和耐酸碱性能,已成为一种极具发展潜力的增强材料^[1-4]. 其复合材料被广泛地应用于航空航天、机械工程以及生物医用等领域. 但是,在利用 CF 增强陶瓷基复合材料时由于其在高温有氧条件下易发生氧化,从而造成自身力学性能降低,对基体的强韧作用减弱,难以达到预期效果^[4,5]. 因此,为避免 CF 的氧化损伤,在其表面制备具有抗氧化性能的保护涂层是一种行之有效的方法.

氧化铝(Al_2O_3)因为具有良好的高温抗氧化性能,已经被广泛用作各类材料表面的抗氧化保护层^[6]. 目前, Al_2O_3 涂层可直接制备或通过 Al 涂层氧化转化获得. 直接制备 Al_2O_3 涂层的方法主要有化学气相沉积^[7]、等离子体喷涂^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、物理气相沉积^[10]等. 化学气相沉积、等离子体喷涂因高温制备可能使 CF 氧化损伤且设备昂贵,成本较高. 对于溶胶-凝胶法,有相关研究认为高温、长时间的溶胶热处理同样会使基体 CF 发生损伤,而且在基体和涂层界面处易形成大量的 Al_4C_3 脆性相,严重影响基体材料的性能^[11,12]. 氧化转化法作为一种通过在 CF 表面预先制备 Al 涂层,进而将其氧化成 Al_2O_3 涂层的方法,能够在相对低温的条件获得性能优异的 Al_2O_3 涂层,有效减轻 CF 力学性能损伤.

目前,针对 CF 表面金属涂层的制备,电镀、化学镀法由于设备简单且制备温度相对较低,已经被广泛应用^[13-15]. 但是由于采用电镀及化学镀制备涂层时,对被镀涂层金属活泼性有严格的要求,特别是在 CF 表面制备金属 Al 涂层时,电镀及化学镀法存在以下问题:(1)制备 Al 涂层时需要将基体较长时间浸渍于熔盐中,对 CF 力学性能损伤较大;(2)Al 涂层的厚度及均匀性难以有效控制. 因此,需要进一步探索、开发一种形貌、成分可控且对基体 CF 损伤较小的 Al 涂层制备方法. 水/化学氧化是常用的 Al 涂层氧化方法,氧化温度较低,获得的 Al_2O_3 结构可控,是本实验中将 CF 表面 Al 涂层转化为 Al_2O_3 涂层的理想方法.

本文通过局部熔覆结合低温氧化法在 CF 表面制备 Al_2O_3 涂层,通过研究熔覆次数、拉丝速度等工艺参数,实现 CF 表面 Al 液的快速涂覆、连续浸渍,得到了结合性良好、厚度均匀的 Al 涂层. 最后,探索研究低温氧化法对 CF 表面 Al 涂层的氧化转变工艺,以期解决 CF 增强复合材料在高温烧结过程中 CF 出现的氧化损伤问题. 为实现 CF 表面 Al_2O_3 涂层的制备提供一种新的思路.

1 实验部分

1.1 局部熔覆法 CF 表面 Al 涂层的制备

实验采用日本泰纳克斯有限公司(Toho Tenax Co., Ltd.)生产的 CF(直径为 $7\sim 9\text{ }\mu\text{m}$)作为基材;选用 1060 型商业纯铝板(纯度 $\geq 99.6\%$)为涂层原料,厚度为 3.0 mm . 实验首先对 CF 进行清洗除胶处理,在 KQ-100DE 型数控超声波清洗器中将一定质量的 CF 在室温下用蒸馏水、无水乙醇、丙酮和蒸馏水依次超声清洗. 每次清洗过程中超声频率设置 60.0 kHz 、功率设置 80.0 W ,超声清洗时间均为 30.0 min ,待清洗完成后将 CF 置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,之后将 CF 分成单束(CF 根数 10 左右)及单根后备用;然后,将经过表面砂纸打磨处理的 Al 板剪裁尺寸为 $15\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,置于自制装置中加热至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,控制升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 20 min ;待保温结束后取出盛有熔融 Al 液的装置,将单束(单根)CF 按照一定的拉丝速度($10\sim 20\text{ mm/s}$)通过熔融 Al 液,使 CF 表面均匀地包覆 Al 涂层,并在室温下冷却获得一次熔覆的 Al 涂层 CF(Al-CF);重复上述步骤,调整熔覆次数得到三次熔覆的 Al-CF.

1.2 低温氧化处理制备得到 Al_2O_3 -CF

实验中采用水氧化和化学氧化两种方法对 CF 表面 Al 涂层进行氧化处理. 水氧化法过程中首先将制备得到的 Al-CF 等质量分成 3 份后分别置于 200 mL 去离子水溶液中进行氧化处理. 溶液由水浴箱加热保温,温度设定 $100\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$,氧化处理时间分别为 1 h 、 2 h 、 4 h . 待处理完成,取出 Al-CF 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 60 min 后称重并记录质量变化情况. 而化学氧化法过程与水氧化法类似,同样将制备得到

的 Al-CF 等质量分成 3 份后分别置于 200 mL 的 $80 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 混合碱溶液(Na_2CO_3 50.0 g/L、 Na_2CrO_4 15.0 g/L、 NaOH 5.0 g/L)中,调整处理时间分别为 5 min、8 min、10 min. 处理结束后取出 Al-CF 置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 60 min 后称重并记录质量变化情况.

2 结果与讨论

2.1 熔覆工艺对 Al 涂层形貌的影响

通过控制局部熔覆过程中纤维根数可以实现单束或单根 CF 表面 Al 涂层的制备. 实验首先对单束 CF 表面熔覆 Al 涂层进行了制备,单束 CF (10-12 根)表面 Al 涂层的 SEM 图如图 1 所示. 由图 1 可以看出,涂层完全包覆在 CF 表面,厚度均匀、形貌优良. 这表明采用局部熔覆法可以实现 CF 表面 Al 涂层的制备. 同时,作者基于该实验认为通过有效控制实验中的熔覆次数、拉丝速度等参数能够得到单丝 CF 表面不同厚度及形貌的 Al 涂层. 下面将针对不同工艺条件下 Al 涂层的厚度及形貌进行研究.

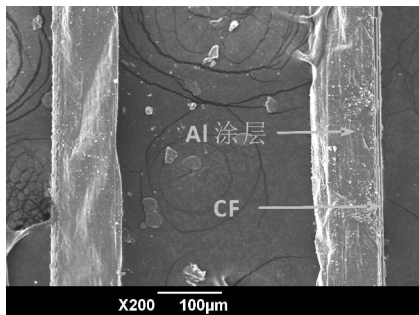


图 1 单束状 CF 表面熔覆 Al 涂层 SEM 图

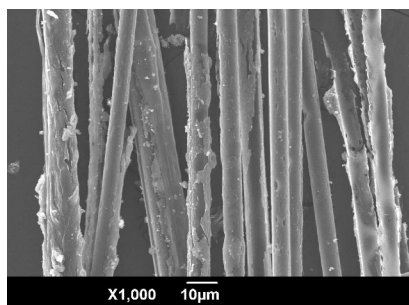
2.1.1 拉丝速度

拉丝速度对涂层形貌有较大影响,当熔覆次数一定,拉丝速度不同时涂层形貌存在较大差异. 实验中通过改变拉丝速度得到单根 CF 表面不同形貌 Al 涂层的 SEM 图如图 2 所示.

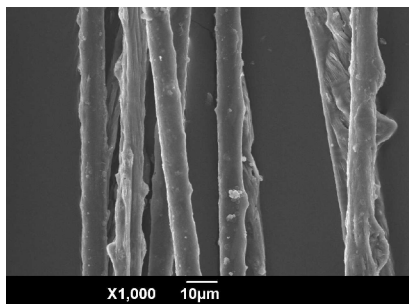
由图 2(a)可知,当拉丝速度为 20 mm/s 时,涂层表面形貌松散,不能实现对 CF 的完全包覆. 这主要是因为较大的拉丝速度下,Al 溶液和 CF 的接触时间相对较短,且由于表面张力大及润湿性差使得涂层不能均匀包覆在 CF 表面.

观察图 2(b)发现,当拉丝速度为 10 mm/s 时,Al 涂层均匀性良好且完全包覆在 CF 表面,这可能是由于当拉丝速度降低时 CF 和 Al 的接触时间增加,在 CF 表面形成了较薄的 Al_4C_3 反应层,实现了 CF 和 Al 的反应润湿^[16],大大地提高了 Al 涂层与 CF 的结合强度,改善了涂层的均匀性. 由此可以得到结论:10 mm/s 的拉丝速度对于 CF 表

面 Al 涂层的涂覆效果更好,更有利于 Al 涂层和 CF 的结合.



(a) 拉丝速度 20 mm/s



(b) 拉丝速度 10 mm/s

图 2 不同拉丝速度单根 CF 表面 Al 涂层 SEM 图

2.1.2 熔覆次数

CF 表面涂层的厚度主要由熔覆次数决定,在保证拉丝速度一定时,当熔覆次数增加时相应的涂层厚度也会增加. 不同熔覆次数下 Al 涂层的 SEM 图如图 3 所示.

由图 3(a)、(b)可知,不同的熔覆次数下,涂层厚度不同. 其中,在熔覆 1 次时涂层较薄厚度约为 $0.8\text{ }\mu\text{m}$,涂层表面形貌较好;图 3(c)、(d)表明熔覆次数为 3 次时 Al 涂层厚度明显增加,由 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 增加至 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右,但涂层表面形貌并无明显变化. 由此可知通过改变熔覆次数可以在 CF 表面制备得到不同厚度的 Al 涂层,在保证拉丝速度一定时,涂层厚度随着熔覆次数的增加而增加.

本实验为 CF 表面可控厚度 Al 涂层的制备提供了新的工艺. 而对于具体 Al 涂层厚度即熔覆次数的确定,可以通过以下两个方面来实现:

(1)当 CF 添加到其他金属基、陶瓷基复合材料中时,根据具体的制备温度、时间等工艺条件,确保 CF 表面 Al 涂层氧化形成 Al_2O_3 涂层后具有优良抗氧化性能的前提下,尽量减少涂层厚度及熔覆次数.

(2)由于 CF 本身直径较小($7\sim 9\text{ }\mu\text{m}$),而表面涂层厚度对其性能又有直接影响,所以涂层厚度应根据 CF 的尺度控制在其直径的 1.5 倍(即 $10.5\sim 13.5\text{ }\mu\text{m}$)以内,保证涂层和纤维比例平衡.

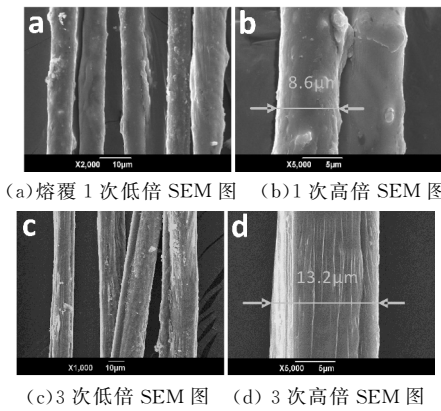


图 3 不同熔覆次数单根 CF 表面 Al 涂层 SEM 图

2.2 涂层成分分析

图 4 为控制拉丝速度 10 mm/s 熔覆一次时得到的涂层 XRD 图. 由 XRD 图谱可以看出, 在 2θ 为 38.7° 、 45.0° 、 65.4° 、 78.5° 都出现明显的衍射峰, 与 Al 的特征衍射峰相吻合; 在 2θ 为 21.6° 时出现宽的 C 的衍射峰. 这些强烈的特征衍射峰表明在 CF 表面已成功的熔覆制备了 Al 涂层, 且涂层纯度较高无其他杂质.

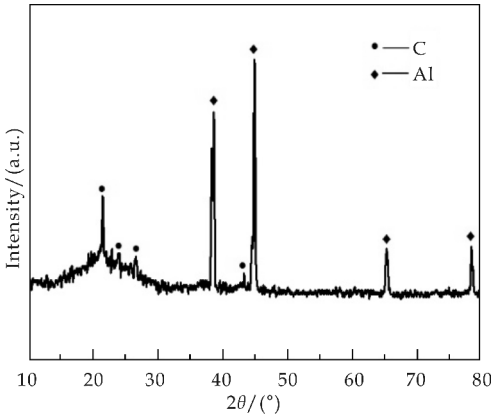
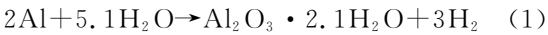


图 4 单根 CF 表面一次熔覆涂层 XRD 图

2.3 CF 表面 Al 涂层的氧化分析

利用局部熔覆法在 CF 表面制备 Al 涂层以后, 本文采用化学氧化法和水氧化法对 CF 表面 Al 涂层进行了氧化转化处理. 图 5 为在不同的氧化处理条件下得到的 CF 表面涂层微观形貌图.

由图 5(a)可以看出, 经过水氧化处理 2 h 后涂层形貌发生改变, 表面颗粒增大、粗糙度增加. 这也和文献[17]报道相符, 分析原因, 这主要是由于 Al 在沸水中会发生下列反应:



生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ 为不稳定的非晶态结构, 且呈多孔型, 由此造成涂层形貌发生改变.

图 5(b)所示为经过化学氧化处理 8 min 得到的涂层的 SEM 图. 观察发现, 化学氧化处理后 CF

表面涂层明显变薄, 部分已经完全消失, 结合化学氧化机理推测这可能是由于 CF 表面涂层在化学溶液中氧化膜的溶解速率大于生成速率而造成涂层变薄甚至溶解消失.

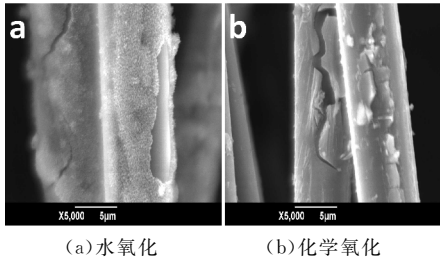


图 5 不同氧化条件下 CF 表面涂层的 SEM 图

图 6 为不同的氧化处理条件下 CF 表面涂层的 EDS 图. 由图 6(a)分析可知, 水氧化处理后涂层中存在 C、Al、O 三种元素, 其中 C 元素来自基体 CF, Al 和 O 元素来自涂层. 这表明经过水氧化 2 h 处理后, 涂层成分部分或完全转变为 Al_2O_3 , 结合文献报道[17], 氧化转化形成的物质具体可能为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$. 对图 6(b)中涂层的 EDS 结果进行分析, 发现出现的 C 峰较强, Al 峰较弱, 这表明 CF 表面涂层发生了变化, 并且结合图 5(b)中涂层形貌的变化, 可以证实 CF 表面的 Al 涂层发生了溶解, 没有达到预期目标.

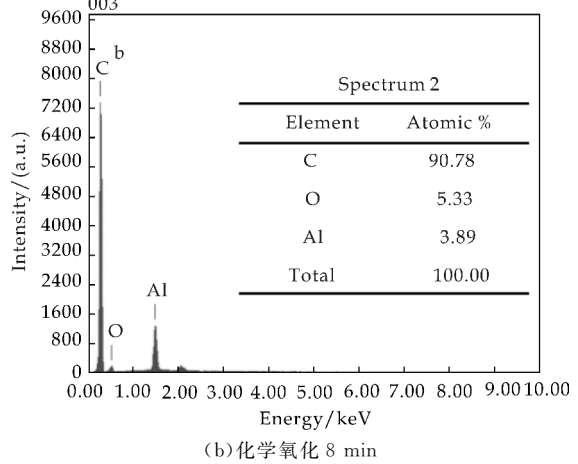
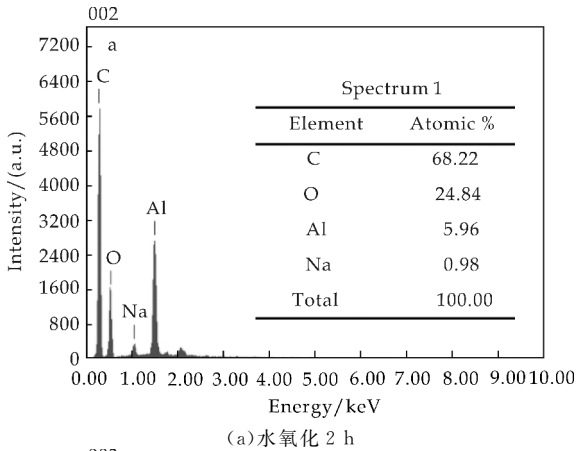


图 6 不同氧化条件下 CF 表面涂层的 EDS 图

图 7 所示为经过水氧化处理 2 h 后涂层 CF 的 X 射线光电子能谱(XPS)图谱. 由图谱可以看出, 涂层 XPS 谱中 O1s 的峰位所对应的结合能值为 530.1 eV, 而 Al2p 的峰位所对应的结合能值为 73.1 eV, 这与 XPS 手册中 Al_2O_3 的 O1s 及 Al2p 的结合能值相近, 符合 Al_2O_3 的状态. 同时, 结合课题组前期对无涂层 CF 的 XPS 图谱分析, 发现无涂层 CF 的 XPS 图谱中, 仅有 C 峰和 O 峰, C1s 峰较强而 O1s 峰较弱且其 C/O 峰值比小于 1^[18]. 但对比本次经过水氧化 2 h 处理后涂层 CF 的谱图, 发现其中出现了 Al2s、Al2p 峰, 同时谱图中 O 的峰强也发生了很大的变化, 氧化后 O1s 的峰显著增强, C/O 峰值比要远大于 1. 表明经过水氧化处理 2 h 后 CF 表面涂层 O 含量明显增加, 综合上述分析并结合图 6(a)可以推断, Al 涂层氧化形成了 Al_2O_3 .

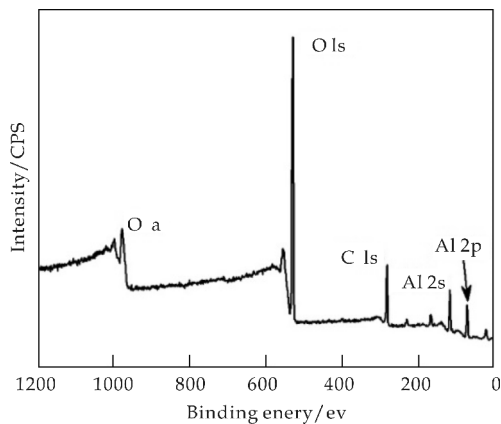


图 7 水氧化 2 h 后 CF 表面涂层的 XPS 谱图

图 8 为采用水氧化法和化学氧化法在不同的氧化条件下涂层 CF 的质量变化图. 对比不同的氧化方法, 发现利用化学氧化法制备 Al_2O_3 涂层时 CF 质量损失明显, 在不同氧化时间下化学氧化后涂层 CF 质量下降至原来的 60% 左右. 由此可知化学氧化作用使 CF 表面的 Al 层发生了改变. 这是由于 CF 表面 Al 在碱性环境中涂层开始转变时其溶解速率大于生成速率, 由此造成 CF 表面薄涂层还没有达到溶解和生成的平衡点就已经完全发生溶解, 使得涂层 CF 质量损失严重, 这与图 5(b) SEM 结果一致; 而不同氧化时间下水氧化得到的涂层 CF 质量增重 10% 左右, 这是由于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ 的生成而造成涂层质量增大; 同时, 对比水氧化 1 h、2 h、4 h 的柱状图, 可知随着氧化时间的延长, 涂层 CF 在水氧化条件下的质量变化差异较小, 这主要是由于随着水处理时间的延长, Al 涂层表面的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ 氧化膜厚度逐渐增大, 从而减缓 Al 和水的接触面积, 阻止了进一步

的反应, 使得反应速度变慢甚至停止.

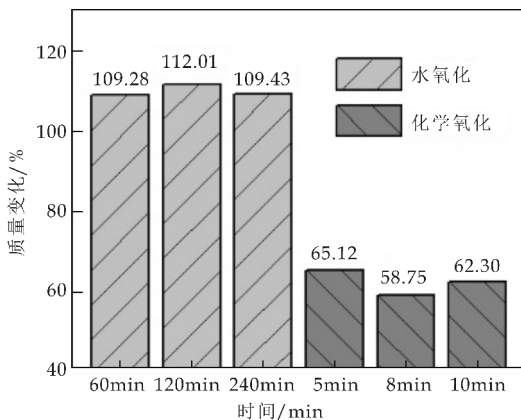


图 8 涂层 CF 质量变化图

3 结论

通过对 CF 表面局部熔覆 Al 涂层的工艺及氧化性能研究, 可得到如下结论:

(1) 采用局部熔覆法可以制备得到 Al 涂层, 并当拉丝速度为 10 mm/s 时, 涂层表面质量较好, 能够实现对基体 CF 的完全包覆.

(2) 熔覆次数对涂层的形貌及均匀性影响较小, 但对涂层厚度影响较大. 当熔覆次数由 1 次增加至 3 次时, 涂层厚度由 0.8 μm 增加至 3.1 μm 左右.

(3) 采用水氧化法可以实现 CF 表面 Al 涂层向 Al_2O_3 涂层的转变, 而采用化学氧化法处理时, Al 涂层存在溶解现象.

参考文献

- [1] 王 静, 李慕勤, 温广武. 短碳纤维增强羟基磷灰石生物材料的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(A03): 86-89.
- [2] Rajzer I, Menaszek E, Bacakova L, et al. In vitro and in vivo studies on biocompatibility of carbon fibres[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010, 21(9): 2 611-2 622.
- [3] Paiva M C, Bernardo C A, Nardin M. Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres[J]. Carbon, 2000, 38(9): 1 323-1 337.
- [4] 王新广, 牛宗伟, 谷万里. 短切碳纤维/羟基磷灰石生物复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 105-110.
- [5] S. Dorozhkin. Bioceramics of calcium orthophosphates[J]. Biomaterials, 2010, 31(7): 1 465-1485.
- [6] Jingjing Wang, Wensong Lin, Xuezheng Yan, et al. Preparation and microstructure of Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 coating on three-dimensional braided carbon fiber by sol-gel technology[J]. Materials and Design, 2016, 89: 928-932.
- [7] M. Fallqvist, M. Olsson, S. Ruppi. Abrasive wear of tex-

- ture-controlled CVD α - Al_2O_3 , coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 837-843.
- [8] 冯拉俊, 曹凯博, 雷阿利. 等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的工艺研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(6): 45-48.
- [9] Fu Q, Cao C B, Zhu H S. Preparation of alumina films from a new sol-gel route[J]. Thin Solid Films, 1999, 348(1-2): 99-102.
- [10] Andersson J M, Wallin E, Helmersson U, et al. Phase control of Al_2O_3 , thin films grown at low temperatures [J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1-2): 57-59.
- [11] A. Fan, L. Meng, L. Huang. Improvement in the oxidation resistance of tungsten by sol-gel derived Al_2O_3 coating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012 (S1): 303-305.
- [12] Y. Tang, Y. Deng, K. Zhang, et al. Improvement of interface between Al and short carbon fibers by α - Al_2O_3 coatings deposited by sol-gel technology [J]. Ceramics International, 2008, 34(7): 1 787-1 790.
- [13] 刘双进, 崔春翔, 戚玉敏, 等. 碳纤维表面电镀铜工艺的研究[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(6): 840-842.
- [14] 杜金红, 苏革. 气相生长纳米碳纤维表面化学镀[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 49-53.
- [15] Zhu J, Zhang B, Mei B, et al. Copper plating on the carbon fiber surface [J]. Rare Metals Letters, 2007, 114(43): 18 396-18 400.
- [16] 刘钧. Cf/Al-Si 复合材料界面反应与润湿性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [17] Underhill P R, Rider A N. Hydrated oxide film growth on aluminium alloys immersed in warm water [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2-3): 199-207.
- [18] Wang X, Zhao X, Wang W, et al. Controllable preparation of a nano-hydroxyapatite coating on carbon fibers by electrochemical deposition and chemical treatment [J]. Materials Science & Engineering C, 2016, 63: 96-105.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 65 页)

- [5] 李孟怡. 二硫化锡及其与石墨烯复合材料的可控制备和光催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [6] Chao J F, Xie Z, Duan X B, et al. Visible light driven photocatalytic and photoelectrochemical properties of porous Sn Sx architecture [J]. Cryst. Eng. Comm., 2012, 14: 3 163-3 168.
- [7] Yong Cai Zhang, Zhen Ni Du, Kun Wei Li, et al. High-performance visible-light-driven $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposite photocatalyst prepared via in situ hydrothermal oxidation of SnS_2 nanoparticles [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3: 1 528-1 537.
- [8] 曹磊, 范新会, 于灵敏, 等. Zn 掺杂对 SnO_2 纳米线的气敏性能的影响[J]. 西安工业大学学报, 2011, 31(3): 262-266.
- [9] Bowen Zhang, Wuyou Fu. Actinomorphic ZnO/SnO_2 core-shell nanorods: Two-step synthesis and enhanced ethanol sensing properties [J]. Materials Letters, 2015, 160: 227-230.
- [10] Xinyu Zhang, Yawei Yang, Shuijiang Ding, et al. Construction of high-quality $\text{SnO}_2 @ \text{MoS}_2$ nanohybrids for promising photoelectrocatalytic applications [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56: 3 386-3 393.
- [11] Tiekun Jia, Waimin Wang, Fei Long, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Zn-doped SnO_2 hierarchical architectures assembled by nanocones [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(21): 9 071-9 077.
- [12] Juncai Jia, Jimmy C Yu, Yi Xiang J, et al. Magnetic nanochains of FeNi_3 prepared by a template-free microwave-hydrothermal method [J]. Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(9): 2 579-2 584.
- [13] Lixiong Yin, Simin Chai, Jianzhong Ma, et al. Effects of binders on electrochemical properties of the SnS_2 nanostructured anode of the lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 828-834.
- [14] 樊国栋, 张国贤, 冯昕钰. SiO_2 负载 Ag-TiO_2 光降解催化剂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(6): 64-70.
- [15] Rongfeng Tang, Huaifeng Su, Yuanwei Sun, et al. Enhanced photocatalytic performance in $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{SnS}$ heterostructures: Facile synthesis, influencing factors and mechanism of the photocatalytic process [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 466: 388-399.
- [16] 刘丁菡, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 不同碳源复合钨酸铋光催化剂的制备与性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(6): 57-60.
- [17] Fangzhen Qiu, Wenjun Li, Fangzhi Wang, et al. In-situ synthesis of novel Z-scheme $\text{SnS}_2/\text{BiOBr}$ photocatalysts with superior photocatalytic efficiency under visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 493: 1-9.
- [18] 张欣琳. 石墨烯纳米带/纳米二氧化锡和二氧化钛复合物的制备及其储锂性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0072-05

TPU 防腐可剥离膜的制备与性能研究

张 敏^{1,2}, 张 璐², 王 蕾², 李艺晨²

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

摘 要:为保护金属原材料器件等在运输、储存过程中不被腐蚀,又便于在其使用时可及时剥离,制备了以热塑性聚氨酯(TPU)为成膜物质,硅酸聚合粉(KD)为缓蚀剂共混的 TPU/KD 防腐可剥离保护膜.采用¹H-NMR 和 FT-IR 对自主合成的 TPU 结构进行了表征,研究了 KD 含量对 TPU/KD 膜的力学性能和可剥离性能的影响,并且进行了质量分数为 3.5% NaCl 溶液浸泡和电化学测试,探讨了不同 KD 含量的 TPU/KD 膜的防腐性能.研究表明:随 KD 含量增加,TPU/KD 膜的拉伸强度和断裂伸长率有所下降,180 °剥离强度逐渐增大;当 KD 含量为 5%时,TPU/KD 膜的腐蚀电位较大,腐蚀电流密度最小,并且其在 3.5 wt% NaCl 浸泡 30 天中,膜表面少锈斑、少起泡现象,耐腐蚀性能最佳;TG 结果表明, KD 的加入使 TPU 的耐热性能有所提高.

关键词:热塑性聚氨酯; 硅酸聚合粉; 可剥离膜; 防腐性
中图分类号:TQ630.4⁺3 **文献标志码:**A

Study on the preparation and properties of TPU strippable film

ZHANG Min^{1,2}, ZHANG Lu², WANG Lei², LI Yi-chen²

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

Abstract:In order to protect the metal material devices from corrosion during transportation and storage and to peel film easily when metal devices are used,TPU/KD anticorrosive strip-pable film is prepared by thermoplastic polyurethane (TPU) as the membrane material and the polymeric silicate powder(KD) as a corrosion inhibitor. The structure of thermoplastic polyurethane (TPU) is characterized by ¹H-NMR and FT-IR. The effects of KD content on the mechanical properties and strippable properties of TPU/KD film are investigated. The corrosion resistance of TPU/KD films with different KD content in 3.5 wt% NaCl solution is analyzed. The results show that,tensile strength and elongation at break of TPU/KD films decrease and 180 ° peel strength increase with the increase of KD content; when the content of KD is 5%,the corrosion potential of TPU/KD film is high and corrosion current density is the smallest,and its resistance to 3.5wt%NaCl corrosion performance is best; TG analysis results show that the addition of KD can improve the heat resistance of TPU.

Key words:thermoplastic polyurethane; polymeric silicate powder; strippable films; anticor-rosion

* 收稿日期:2017-08-11
基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20126125110001); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2015JM2069); 咸阳市科学技术研究计划项目(2016K02-19)
作者简介:张 敏(1958—),女,甘肃兰州人,教授,博士生导师,研究方向:可生物降解高分子材料的合成和降解机理

0 引言

防腐可剥离保护膜主要用于保护金属原材料以及需要进一步加工的金属半成品、器件等,使之在运输和贮存过程中不被损伤,并能起到防腐作用^[1-3]. 其涂膜除了具有普通涂膜一般特性以及防腐性能外,还特别要求其具有一定的弹性与强度,并对其保护基面有合适的附着力及良好的可剥离性,以便于在使用金属材料和器件时候可以及时剥离保护膜^[4-6].

目前,热塑性聚氨酯(TPU)由于其优异的耐磨损性、耐腐蚀性,良好的柔韧性、附着力、软硬段的可调控性等被用作防腐涂料已非常广泛,但 TPU 用于防腐可剥离膜的研究还鲜有报道^[7-9]. TPU 的线型结构决定了其既可以溶解于溶剂中,又可以加热塑化的性质,对于加工生产有很大的可调节性. 而且,由于 TPU 在使用后可以回收再利用,既节约资源又保护环境,是防腐可剥离膜可用的理想基材^[10-13].

为了提高 TPU 防腐蚀效果,在 TPU 膜基材中添加环保型缓蚀剂-硅酸聚合粉(KD),并研究了 KD 添加量对 TPU/KD 膜防腐性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料:聚四氢呋喃醚二醇 1000(PTMG-1000),AR,日本三菱株式会社;4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO),AR,天津科密欧化学试剂有限公司;硅酸聚合粉(KD),重庆久通技术有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、氯化钠(NaCl),AR,天津天力化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),VECTOR-22,德国 Bruker 公司;核磁共振分析仪(¹H-NMR),ADVANCE III 400 MHz,德国 Bruker 公司;万能试验机,XWWW-20,承德市金建检测仪器有限公司;冲片机,XJY-I,承德市金建检测仪器有限公司;电化学工作站,Par STAT MC,美国普林斯顿仪器公司;热重分析仪,TGA Q500,美国 TA 仪器公司.

1.2 TPU 的合成与结构表征

采用熔融缩聚法合成 TPU^[14],其中异氰酸酯指数 $r\{n(\text{NCO}):n(\text{OH})=n(\text{MDI}):[n(\text{PTMG1000})+n(\text{BDO})]\}=1.05$. TPU 的合成路

线如图 1 所示.

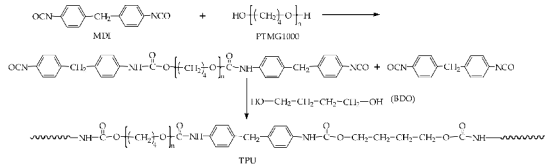


图 1 TPU 的合成路线

采用¹H-NMR 对 TPU 的结构进行表征,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代二甲基亚砷(氘代 DMSO)为溶剂;采用涂膜法对 TPU 的结构进行 FT-IR 表征.扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹.

1.3 TPU/KD 防腐可剥离膜的制备与性能测试

称取一定量的 TPU 加入三口烧瓶中,加入 DMF 在 80 ℃加热搅拌下使其完全溶解,再加入不同比例 KD,加热搅拌 2 h,真空脱泡,倒入聚四氟乙烯模具中,放入烘箱 80 ℃干燥得到不同 KD 含量 TPU/KD 膜.

取若干长×宽×厚为 5 cm×2 cm×0.1 cm 的碳钢试样,清洗干净后干燥.将所制备的防腐混合溶液涂覆于碳钢试样表面,并放入 80 ℃烘箱中干燥,得到 TPU/KD 膜涂覆的碳钢试样.

采用万能试验机,依照 GB/T 1949-2006 对 TPU/KD 膜材料进行力学性能测试;TPU/KD 膜的 180 °剥离强度按照国标 GB/T 2790-1995 方法涂覆在碳钢试样上进行测试;参照国标 GB/T 9274-88 测定 TPU/KD 膜的耐 3.5 wt% NaCl 溶液浸泡性能.在试样 30 天浸泡期间观察并记录涂膜是否有起泡、开裂、起皱、脱落、生锈等现象.

电化学测试的腐蚀介质为 3.5 wt% NaCl 溶液.电解池用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,TPU/KD 碳钢试样为工作电极.极化曲线(Tafel 曲线),测试范围-1 000~200 mV,扫描速率 5 mV/s.电化学阻抗测试频率范围 10⁻⁵~10⁻² Hz,扰动信号幅值为 10 mV.

采用 TGA 分析 TPU/KD 膜的热性能,N₂ 气氛,升温速率为 10 ℃/min.

2 结果与讨论

2.1 TPU 的结构表征

(1) ¹H-NMR 结构表征

图 2 为 TPU 的¹H-NMR 图.由图 2 可以看出,化学位移在 4.1 左右处和 1.5 左右的共振信号分别对应于 TPU 分子链中 BDO 段的 a 和 b 位亚甲基上 H 的信号峰;化学位移在 3.5 左右处的共振信号对应于 PTMG1000 分子链段中 d 位亚甲基

上信号峰;化学位移在 7.0 左右处的共振信号对应于氨基甲酸酯键(—O—(C=O)—NH—)中 e 位 —NH— 上 H 的信号峰;化学位移在 7.3 左右处的共振信号为 MDI 段苯环上的 g 和 h 位 H 的信号峰;化学位移在 3.8 左右处的共振信号对应于 MDI 段中 f 位亚甲基上的 H 的信号峰. $^1\text{H-NMR}$ 证明所得 TPU 为目标产物.

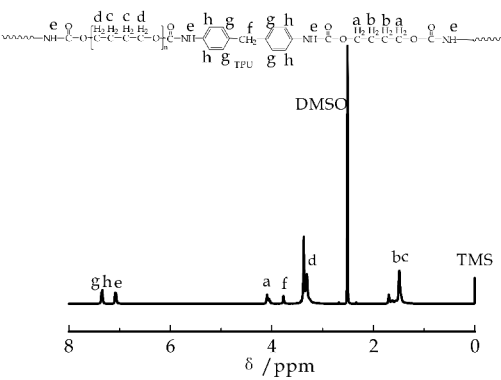


图 2 TPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

(2)FT-IR 结构表征

图 3 为 TPU 的红外光谱图.从图 3 可以看出, $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 —O—(C=O)—NH— 中 —NH— 的振动吸收峰, $2\,928\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,859\text{ cm}^{-1}$ 处为 TPU 分子链中 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的振动吸收峰, $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 处为 —O—(C=O)—NH— 中 —C=O— 的振动吸收峰, $1\,103\text{ cm}^{-1}$ 处为 TPU 分子链中 —C—O—C— 的吸收峰, $1\,530\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,411\text{ cm}^{-1}$ 、以及 820 cm^{-1} 处为苯环的吸收峰.并且在 $2\,000\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 之间没有 —NCO— 的特征吸收峰,表明合成的 TPU 中无异氰酸酯残留.

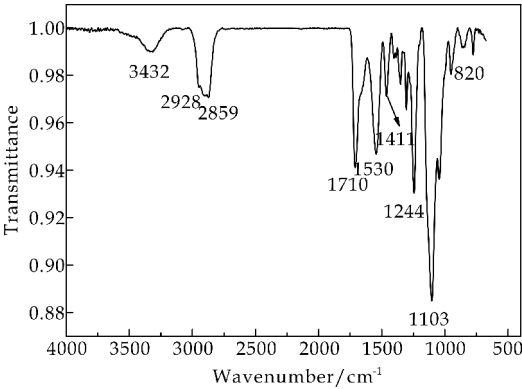


图 3 TPU 的 FT-IR 图谱

2.2 PTU/KD 防腐可剥离膜的力学性能

表 1 是 KD 含量分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的 TPU/KD 膜的拉伸强度和断裂伸长率.从表 1 数据可知,添加 KD 后 TPU/KD 膜的拉伸强

度和断裂伸长率都明显下降,且随着 KD 含量的增加 TPU/KD 膜的拉伸强度呈先明显下降后缓慢下降,添加 KD 的 TPU/KD 膜的拉伸强度在 $8\sim 6\text{ MPa}$ 之间,断裂伸长率在 $450\%\sim 368\%$ 之间.由于 KD 是无机硅酸聚合粉,KD 含量增加影响了不同扩链剂 TPU 分子间相互作用,阻碍了其聚集成膜.TPU/KD 膜的拉伸性能和柔韧性主要由成膜基体 TPU 决定,TPU 成膜受到影响,其分子链间相互作用有缺陷,影响了 TPU/KD 膜的强度和柔韧性.

表 1 TPU/KD 膜的力学性能

样品	KD 含量/%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
TPU/KD0	0	16.70	579.52
TPU/KD1	1	8.09	450.60
TPU/KD3	3	7.11	417.71
TPU/KD5	5	6.42	401.23
TPU/KD7	7	6.69	368.71

2.3 TPU/KD 防腐可剥离膜 180° 剥离强度

图 4 是 KD 含量分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的 TPU/KD 膜的 180° 剥离强度曲线.由图 4 可知,KD 的加入,能够明显提高 TPU 的附着力,使 TPU/KD 膜的 180° 剥离强度增大.随着 KD 含量的增加,TPU/KD 膜的平均 180° 剥离强度呈增加趋势,膜的剥离难度也逐渐增大.当 KD 含量为 7% 时,TPU/KD 膜剥离已经很困难.当 KD 含量为 5% 时,防腐可剥离膜的平均 180° 剥离强度为 0.421 kN/m ,附着力适中,剥离难度不大.

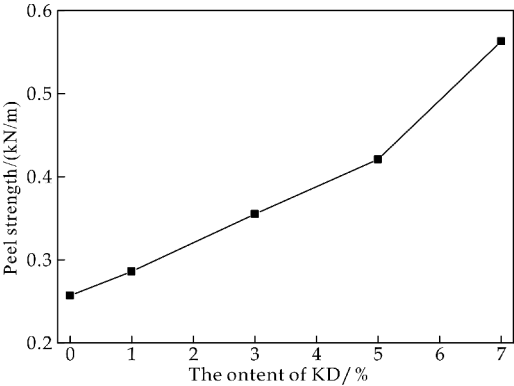
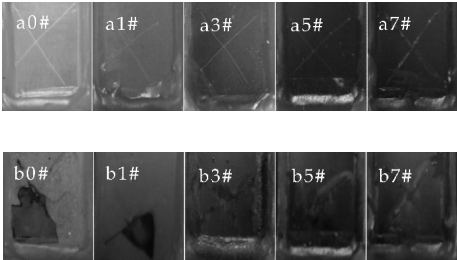


图 4 不同 KD 含量 TPU/KD 膜 180° 剥离强度

2.4 TPU/KD 防腐可剥离膜耐盐水性能

耐盐水浸泡是工业上常用的一种操作简便、易于实现的防腐蚀检测方法.图 5 是 KD 含量分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的 TPU/KD 膜在 3.5wt% NaCl 溶液浸泡 30 天前后对照图.从图 5 可以看出,未添加 KD 的 TPU 防腐可剥离膜的耐盐水性

能很差,经过 30 天盐水浸泡后试样出现严重腐蚀.通过比较相同时间内 TPU/KD 膜划痕的宽度及起泡程度可以判断出,随着 KD 含量的增加,TPU/KD 膜的耐腐蚀性能逐渐增加,当 KD 含量为 7%时,TPU/KD 膜划痕处只有轻微鼓泡和泛白,未出现锈斑,防腐性能较好.



0#:0%KD; 1#:1%KD; 3#:3%KD; 5#:5%KD; 7#:7%KD;a:浸泡前;b:浸泡 30 天后

图 5 不同 KD 含量 TPU/KD 膜的耐 3.5% 盐水 30 天前后照片

2.5 TPU/KD 防腐可剥离膜防腐性能

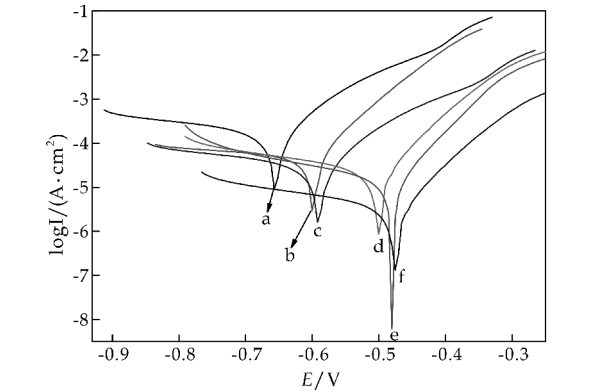
2.5.1 极化曲线

极化曲线又称 Tafel 曲线,是电流或电流密度与电位关系的曲线.涂层的腐蚀电位(E_{corr})表征涂层的热力学状态,一般而言涂层的 E_{corr} 越高,涂层的耐腐蚀性能越好.涂层的腐蚀电流(i_{corr})表征的是涂层的动力学状态, i_{corr} 数值大小反映了腐蚀速率的快慢.一般而言涂层的 i_{corr} 越小,腐蚀的速率越慢,涂层的耐腐蚀性能越好.根据试样的 E_{corr} 和自腐蚀电流密度以及 i_{corr} ,来判断涂层对金属的防护效果.

图 6 是碳钢试样以及 KD 含量分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的 TPU/KD 膜在 3.5 wt% NaCl 溶液中的极化曲线.表 2 列出了根据极化曲线得到的 E_{corr} 和 i_{corr} .由图 6 可知,随 KD 含量增加,TPU/KD 膜的 E_{corr} 逐渐增大,腐蚀电流密度逐渐减小,腐蚀速率减小,说明 KD 的加入明显提高了 TPU/KD 膜的耐腐蚀性能.其中,KD 含量为 5%时,TPU/KD 膜的 E_{corr} 较大,腐蚀电流密度最小,耐腐蚀能力最佳.

表 2 TPU/KD 膜的 E_{corr} 和 i_{corr}

样品	KD 含量/%	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}$
碳钢试样	—	-640.23	10.472 5
TPU/KD0	0	-601.25	2.818 4
TPU/KD1	1	-592.37	1.548 8
TPU/KD3	3	-500.26	0.812 8
TPU/KD5	5	-481.51	0.006 0
TPU/KD7	7	-474.43	0.117 5



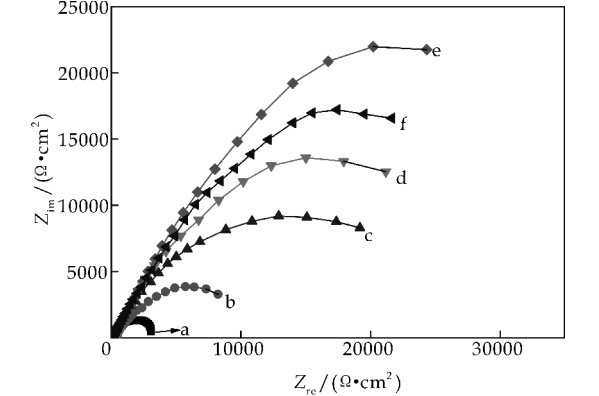
a:碳钢试样; b: TPU/KD0; c: TPU/KD1; d: TPU/KD3; e: TPU/KD5; f:TPU/KD7

图 6 TPU/KD 膜极化曲线

2.5.2 阻抗图谱

交流阻抗法是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法,是电化学测试技术中一类十分重要的方法,是研究电极过程动力学和表面现象的重要手段.其中 Nyquist 曲线圆弧半径大小及阻抗值可以表征涂层的耐腐蚀性能,圆弧半径越大,其耐腐蚀性能越好.

图 7 是碳钢试样以及 KD 含量分别为 0%、1%、3%、5%、7% 的 TPU/KD 膜在 3.5 wt% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱(Nyquist 曲线).由图 7 可知,随 KD 含量增加,Nyquist 图中圆弧半径及 TPU/KD 膜阻的抗值增加,其抗腐蚀能力提高.当 KD 含量为 5%时,TPU/KD 膜的圆弧半径最大,其耐腐蚀性能最佳.电化学测试结果与 TPU/KD 膜耐盐水实验结果相一致.



a:碳钢试样; b: TPU/KD0; c: TPU/KD1; d: TPU/KD3; e: TPU/KD5; f:TPU/KD7

图 7 TPU/KD 膜阻抗图谱

2.6 TPU/KD 防腐可剥离膜的热性能

图 8 为 TPU(a) 和 5% KD 含量 TPU/KD (TPU/KD5)膜(b)的 TG 与 DTG 曲线,表 3 为 TPU 和 TPU/KD5 在失重 5%、10%和最快分解时对应的温度.从图 8 可以看出,TPU 和 TPU/

KD5 在 200 ℃ 以下有较好的热稳定性,其热分解主要分为两个不同的阶段进行,300 ℃~400 ℃ 主要为 TPU 硬段的热分解,400 ℃~450 ℃ 主要为 TPU 软段的热分解. KD 的加入提高了防腐可剥离膜的耐热性能,由于 KD 属于无机硅酸聚合粉,其热分解温度较高,并且 KD 促进了 TPU 的相分离.

由表 3 可得,TPU 和 TPU/KD5 的初始分解温度 $T_{d-5\%}$ 分别为 300 ℃,304 ℃, T_{d-max} 分别为 406 ℃ 和 413 ℃,表现出良好的热稳定性. 从表 3 热分解数据可得,KD 加入提高了 TPU 的耐热性能,由于 KD 促进了 TPU 的软硬段相分离,并在其分子链中起到交联填充作用^[15].

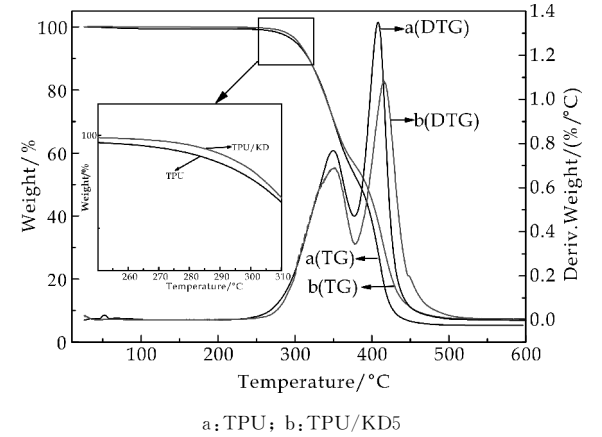


图 8 TPU/KD 膜热性能

表 3 TPU/KD 膜的热分解温度

样品	$T_{d-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d-10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d-max}/^{\circ}\text{C}$
TPU	300.08	316.22	406.54
TPU/KD5	304.52	318.35	413.53

3 结论

以硅酸聚合粉(KD)为缓蚀剂,制备了 TPU/KD 防腐可剥离膜. KD 的添加,使 TPU/KD 膜的力学性能有所下降,但剥离难度增加;当 KD 含量为 5%时,TPU/KD 膜的腐蚀电位较大,腐蚀电流密度最小,并且在 3.5 wt% NaCl 浸泡中表现出最好的耐腐蚀性能; KD 的添加促进了 TPU 的软硬段相分离,并在其分子链中起到交联填充作用,提高了 TPU 的耐热性能.

参考文献

[1] 钟燕妮,薛超霞,程江,等. 环保型水性可剥离防护涂料

的研制[J]. 电镀与涂饰,2013,32(12):59-63.

[2] Ron J. The lowdown on peelable coatings specs and usage [J]. Metal Finishing,2004,102(12):45-46.

[3] Jakubowski M J, Beltis K J, Drennan P M, et al. Forensic collection of trace chemicals from diverse surfaces with strippable coatings [J]. Analyst, 2013, 138 (21): 6 398-6 403.

[4] Brophy J J. Method of spraying a temporary protective coating [J]. European Journal of Immunology, 2008, 38 (9):2 534-2 547.

[5] Kohli R. Chapter5-strippable coatings for removal of surface contaminants,developments in surface contamination cleaning[M]. Elsevier Inc,2010,177-179.

[6] Beltis K J, Drennan P M, Jakubowski M J, et al. Strippable coatings for forensic collection of trace chemicals from surfaces [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84 (24): 10 509-10 856.

[7] Hossieny N, Shaayegan V, Ameli A, et al. Characterization of hard-segment crystalline phase of thermoplastic polyurethane in the presence of butane and glycerol monostearate and its impact on mechanical property and microcellular morphology [J]. Polymer, 2017, 112:208-218.

[8] Yildirim E, Yurtsever M, Wilkes G L, et al. Effect of inter-segmental interactions on the morphology of segmented polyurethanes with mixed soft segments: A coarse-grained simulation study [J]. Polymer, 2016, 90:204-214.

[9] Liu H Y, Zhang S. Preparation and research of water-based strippable coating [J]. New Chemical Materials, 2011,39(9):138-139.

[10] 陈淑海,高振胜,张宁,等. 无增塑剂型软质热塑性聚氨酯性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2016,14(1): 80-82.

[11] Taheri N, Sayyahi S. Effect of clay loading on the structural and mechanical properties of organoclay/HDI based thermoplastic polyurethane nano-composites [J]. e-Polymers, 2015, 16(1): 65-73.

[12] Maafi E M, Lan T, Malek F. Synthesis and characterization of new polyurethanes: influence of monomer composition [J]. Polymer Bulletin, 2011, 66(3): 391-406.

[13] Gupta Y N, Abbas S M, Sharma R B, et al. Crystallization kinetics of polyurethane nanocomposites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119 (2): 1 393-1 405.

[14] 路润峰,张敏,张姣,等. TPU 对 PBS/滑石粉复合材料的增韧改性 [J]. 塑料, 2016, 45(3): 21-24.

[15] 张宝峰,张敏,葛正浩,等. 热塑性聚氨酯弹性体的不同分子结构对热性能的影响 [J]. 材料导报, 2012, 26(19): 277-280.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0077-06

硅氧烷功能单体对聚羧酸 减水剂抗泥性能的影响

张光华¹, 危 静¹, 崔鸿跃²

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 山西省运城市泓翔建材有限公司, 山西 运城 044000)

摘 要:以丙烯酸(AA)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、异丁烯聚氧乙烯醚(HPEG)为单体,以过氧化氢(H_2O_2)/抗坏血酸(Vc)为氧化还原引发体系,巯基乙酸为链转移剂,采用水溶液自由基共聚法合成了一种含硅氧烷的聚羧酸减水剂.采用红外光谱、核磁共振氢谱、凝胶渗透色谱(GPC)对减水剂进行结构表征,通过水泥净浆流动度测定其减水性能,采用 X-射线衍射(XRD)和透射电镜测定蒙脱土吸附减水剂后的层间距,采用总有机碳(TOC)分析仪测定减水剂分别在水泥和蒙脱土上的吸附量,探究硅氧烷功能单体对聚羧酸减水剂抗泥性能的影响.结果显示:当减水剂折固掺量为 0.2%,蒙脱土掺量为 2%时,水泥水化 1 h 时的净浆流动度为 185 mm.分别用纯水和减水剂处理过的蒙脱土的层间距都在 1.35 nm 左右,层间距没有发生变化,说明蒙脱土与减水剂仅发生表面吸附.含硅氧烷的聚羧酸减水剂在水泥上的吸附量大于普通的聚羧酸减水剂,硅氧烷减弱了聚羧酸减水剂在蒙脱土上的吸附.

关键词:聚羧酸减水剂;硅氧烷;蒙脱土;分散性能;吸附
中图分类号:TU528.042 **文献标志码:**A

The effect of siloxane functional monomer on anti-clay properties of polycarboxylate superplasticizer

ZHANG Guang-hua¹, WEI Jing¹, CUI Hong-yue²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanxi Province Yuncheng Hongxiang Building Materials Co., Ltd., Yuncheng 044000, China)

Abstract: Polycarboxylate superplasticizer modified with siloxane group was synthesized by using free radical copolymerization method and using acrylic acid(AA), isobutylene polyoxyethylene ether (HPEG) and methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH570) as monomers, hydrogen peroxide (H_2O_2) and ascorbic acid (Vc) as initiators, and thioglycolic acid as the chain transfer agent. The copolymer was characterized by FTIR, 1H NMR and GPC. In order to investigate the effect of siloxane functional monomer on anti-clay properties of superplasticizer, the water reduction performance of the superplasticizer was investigated by fluidity tests. The interlayer spacing of montmorillonite modified with superplasticizer was measured by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Adsorption of water reducing agents on cement and montmorillonite were measured by Total Organic Carbon

* 收稿日期:2017-10-12
基金项目:国家自然科学基金项目(21176148)
作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:功能高分子材料

(TOC) analyzer. The results show that the fluidity of cement paste can exceed 185 mm after 1 h, when the dosage of superplasticizer is 0.20% of cement mass and the content of montmorillonite increased to 2% by weight of cement. The interlayer spacing of montmorillonite treated with water and superplasticizer were about 1.35 nm, and the layer spacing has not changed, indicating that there is only surface adsorption between montmorillonite and superplasticizer. The adsorption amount of the polycarboxylate superplasticizer containing siloxane on the cement is larger than that of the ordinary polycarboxylate superplasticizer, and the siloxane weakens the adsorption of the polycarboxylate superplasticizer on montmorillonite.

Key words: polycarboxylate superplasticizer; siloxane; montmorillonite; dispersing performance; adsorption

0 引言

聚羧酸减水剂具有减水率高、分子结构可调、绿色环保等优点,成为混凝土中重要的外加剂^[1].但是聚羧酸减水剂对砂石中的黏土十分敏感,这主要是由于黏土强烈吸附减水剂和水泥浆体中的自由水,大大降低了减水剂的分散性能.研究发现黏土中的蒙脱土相比高岭土、伊利土对减水剂的负面影响最大.大部分学者都主要研究了蒙脱土对聚羧酸减水剂的作用机理^[2-8],而对于减弱蒙脱土对减水剂的影响的研究较少.目前有研究者采用聚羧酸减水剂与聚乙二醇复配,但这存在着添加顺序和水泥的相容性问题^[9];有研究者合成小分子抗泥剂与聚羧酸减水剂复配,但存在蒙脱土对抗泥剂与减水剂的竞争吸附问题^[10];有研究者在减水剂分子结构中引入环糊精,但合成路线较长,成本较高^[11].有研究报道,在减水剂分子结构中引入硅氧烷,能提高减水剂在水泥表面的吸附能力,进而提高水泥浆体的流动性^[12,13].因此,本文引入 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)功能单体合成含硅氧烷的聚羧酸减水剂,通过水泥净浆流动度和吸附量等测试,研究含硅氧烷的聚羧酸减水剂的抗蒙脱土能力.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

异丁烯聚氧乙烯醚(HPEG2400),工业级,吉林众鑫化工集团有限公司;丙烯酸(AA)、抗坏血酸、过氧化氢(30%)、巯基乙酸,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570),江苏晨光偶联剂有限公司;蒸馏水;普通的聚羧酸减水剂(PCE),自制,固含量约40%;膨润土,白色粉体;冀东P·O42.5水泥.

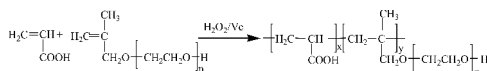
1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国

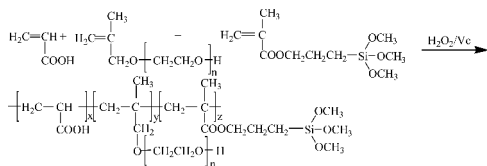
Bruker 公司); ADVANCE III 400MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); E2695 Waters 凝胶色谱仪 GPC(Waters 公司); D/max2200PC X 光衍射仪; FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜(美国 FEI); 总有机碳(Vario TOC)测定仪(德国 Elementar 公司).

1.2 合成方法

含硅氧烷的聚羧酸减水剂 PCS 的合成方法如下:在装有搅拌器,温度计,恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,加入一定量的去离子水和 HPEG2400,待温度升至 45℃ 时加入链转移剂巯基乙酸,5 min 后分别滴加抗坏血酸水溶液和双氧水溶液,待引发剂滴加 10 min 后,开始滴加丙烯酸、KH570 的混合水溶液,单体和引发剂分别控制在 2.5 h 和 3 h 左右滴完.滴加完后恒温反应 2 h,冷却到室温,得到固含量约 40% 的浅黄色粘稠液体.普通的聚羧酸减水剂 PCE 的制备方法参考 PCS 的制备方法.两种减水剂分子的合成路线如图 1 所示.



(a) 普通的聚羧酸减水剂 PCE



(b) 含硅氧烷的聚羧酸减水剂 PCS

图 1 减水剂分子的合成路线

1.3 合成减水剂的结构表征

将合成的两种减水剂分别置于截留孔径为 8 000~14 000 的透析袋里透析 3 天,并通过真空冷冻干燥,将干燥后的聚合物样品用 KBr 压片,采用红外光谱仪测定样品在 400~4 000 cm^{-1} 的吸收波长.采用核磁共振波谱仪,以重水(D_2O)为溶剂,测定聚合物的核磁共振氢谱.

聚合物的相对分子质量及分布采用凝胶色谱

仪测定,以质量浓度为 0.1% NaNO₃ 水溶液为流动相,在温度为 35 ℃,流速为 1.0 mL/min,进样量为 20 μL 的条件下测试,以聚苯乙烯作为标准物质,做出相对分子质量的基线。

1.4 性能测试

1.4.1 水泥净浆流动度测试

按照 GBT8077-2012 混凝土外加剂匀质性试验方法,采用冀东 P·O42.5 水泥测定其净浆流动度,水灰比为 W/C=0.29,分别测定水化时间分别为 5 min、30 min、60 min、90 min 和 120 min 的水泥净浆在玻璃板上 30 s 时的流动度。

1.4.2 蒙脱土层间距测试

分别将纯水及减水剂溶液处理后的蒙脱土过滤掉液体烘干,研磨后过 200 目筛得到处理后的蒙脱土样品。采用 XRD 测定处理后的蒙脱土的层间距。测试条件:Cu 靶 Kα 线,石墨单色器,管压为 40 kV,管电流为 20 mA,扫描范围 2°~10°。

通过超声将处理后的蒙脱土样品分散在无水乙醇中,滴在铜网上进行 TEM 测试。通过 TEM 测定处理过的蒙脱土的层间距。

1.4.2 TEM 测试

分别将纯水及减水剂溶液处理后的蒙脱土过滤掉液体烘干,研磨后过 200 目筛,通过超声将样品分散在无水乙醇中,滴在铜网上进行 TEM 测试。通过 TEM 测定处理过的蒙脱土的层间距。

1.4.3 吸附量测试

采用总有机碳(TOC)测定仪测定质量浓度分别为 1 000 mg/L、2 000 mg/L、4 000 mg/L、6 000 mg/L、8 000 mg/L 的聚羧酸减水剂样品的 TOC 值,测定结果如图 2 所示,回归方程如表 1 所示。

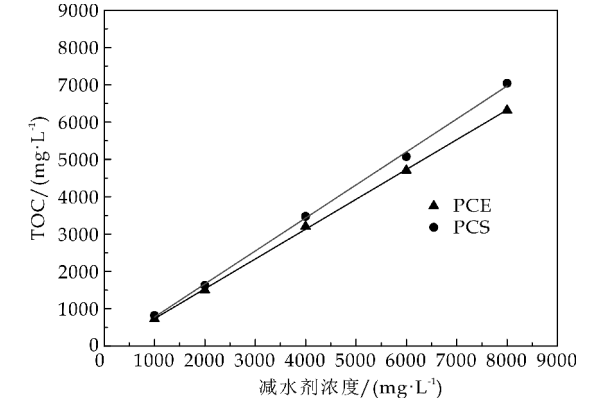


图 2 减水剂浓度的标准曲线

表 1 减水剂的浓度与碳含量的线性回归		
减水剂	减水剂浓度(C)与碳含量(TOC)的线性回归方程	R ²
PCE	TOC=0.802 9C-7.192 4	0.988 7
PCS	TOC=0.867 3C-6.062 0	0.991 0

称取 5 g 水泥或者蒙脱土加入到 50 mL 的不

同质量浓度的减水剂溶液中,封闭后置于 25 ℃ 的水浴恒温振荡器振荡 1 h,并静置 15 min,取上层悬浊液用高速离心机分离,收集上层清液并稀释至总有机碳分析仪的测量范围,采用总有机碳(TOC)测定仪测定上层清液中聚羧酸减水剂中的有机碳的质量浓度,根据表 1 减水剂浓度与有机碳含量的回归方程计算出上清液中聚羧酸减水剂的质量浓度。通过公式(1)计算水泥或蒙脱土颗粒对减水剂的吸附量 Q_{ad}(mg/g)。

$$Q_{ad} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

(1)

式(1)中:C₀ 为吸附前样品溶液的初始质量浓度,mg/L;C_t 为吸附平衡后样品溶液的质量浓度,mg/L;V 为溶液总体积,mL;m 为水泥或蒙脱土的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 减水剂的结构表征

图 3 为大单体 HPEG 和聚合物 PCS 的红外光谱图。由图 3 HPEG 的红外谱图可知,3 483 cm⁻¹ 为 HPEG 末端羟基的伸缩振动峰,1 651 cm⁻¹ 为 HPEG 双键碳的伸缩振动峰,1 468 cm⁻¹ 为 HPEG 上亚甲基的变形振动和甲基的反对称变形振动,1 354 cm⁻¹ 为甲基的对称变形振动。由图 3 PCS 的红外谱图可知,1 650 cm⁻¹ 左右的吸收峰消失,说明所有单体基本参与聚合反应。2 880 cm⁻¹ 处为亚甲基 C-H 的伸缩振动峰,1 720 cm⁻¹ 处为硅氧烷的酯基上 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 570 cm⁻¹ 和 1 466 cm⁻¹ 处分别为羧 C=O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,1 101 cm⁻¹ 为聚合物侧链重复单元 C-O-C 的伸缩振动吸收峰,951 cm⁻¹ 为 -CH₂CH₂O- 亚甲基的摇摆振动,841 cm⁻¹ 为 -CH₂CH₂O- 的变形振动吸收峰^[14,15]。

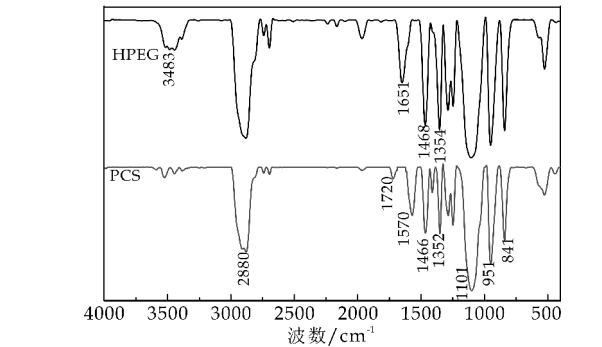


图 3 HPEG 和 PCS 的红外光谱图

图 4 为大单体 HPEG 和聚合物 PCS 的核磁共振氢谱图。由图 4 可知,化学位移 δ=5.24 ppm

处为 HPEG 上不饱和碳上氢的化学位移,减水剂 PCS 在化学位移 $\delta=5\sim6$ ppm 处的 H 质子信号消失,表明所有单体基本参与了聚合反应. $\delta=0.705$ ppm 处为 PCS 中与主链碳相邻的 $-\text{CH}_3$ 上的 H 的化学位移, $\delta=1.401$ ppm 处为 PCS 主链上亚甲基上 H 的化学位移, $\delta=2.067$ ppm 处为主链上次甲基上 H 的化学位移, $\delta=2.549$ ppm 处为聚氧乙烯醚侧链上与主链碳相邻的亚甲基氢的化学位移, $\delta=3.547$ ppm 处为聚氧乙烯醚 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 重复单元亚甲基氢的化学位移.

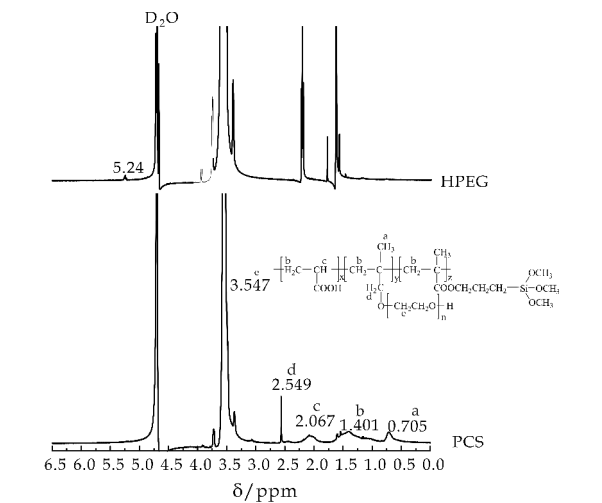


图 4 HPEG 和 PCS 的核磁共振氢谱图

表 2 为普通的聚羧酸减水剂 PCE 及含硅氧烷的聚羧酸减水剂 PCS 的相对分子量及分布参数. 由表 2 可知, PCE 的数均分子量 M_n 为 18 993, 多分散系数 PDI 为 1.783 7; PCS 的数均分子量 M_n 为 14 584, 多分散系数 PDI 为 1.995 3. 相比于减水剂 PCE, 减水剂 PCS 的数均分子量减小, 分子质量分布变宽, 这可能是因为反应体系引入双键活性介于异丁烯聚氧乙烯醚和丙烯酸硅氧烷功能单体, 减少了丙烯酸的自聚, 从而使得减水剂 PCS 的数均分子量小于减水剂 PCE 的数均分子量.

表 2 减水剂的分子量及分布参数

样品	固含量/%	M_w	M_n	PDI
PCE	40.92	33 877	18 993	1.783 7
PCS	40.90	29 099	14 584	1.995 3

2.2 水泥净浆流动度测试

按照测试条件, 将普通的聚羧酸减水剂 PCE 和含硅氧烷的聚羧酸减水剂 PCS 分别折固加入水泥浆料中, 测定水泥的净浆流动度, 结果如表 3 所示. 由表 3 可知, 减水剂掺量为 0.20% 时, 用减水剂 PCE 分散的水泥的初始流动度可达到 290 mm, 2 h 的流动度为 275 mm. 用减水剂 PCS 分散的水

泥的初始流动度为 300 mm, 2 h 流动度仍保持在 290 mm, PCS 对水泥净浆的分散性和保持性较 PCE 有一定的提高. 其原因为: 分子结构中引入的硅氧烷基团在水泥碱性条件下缓慢水解成硅醇结构, 与水泥 C_3S 表面的水化层以共价键结合, 加强了聚合物在水泥表面的吸附作用, 从而提高减水剂对水泥的分散能力; 而减水剂 PCE 仅通过 $-\text{COO}^-$ 与水泥 C_3S 表面的正电荷以静电作用结合, 作用力较弱, 且随时间的延长容易脱附, 故含硅氧烷的聚羧酸减水剂的分散性和保持性较普通的聚羧酸减水剂好^[12,13].

表 3 减水剂的分散性能测试

样品	减水剂掺量 /%	减水率/%	水泥净浆流动度/mm		
			初始	1 h	2 h
PCE	0.20	31.07	290	280	275
PCS	0.20	31.56	300	290	290

图 5 是考察蒙脱土掺量(内掺法)对水泥净浆流动度的影响, 其中测定值为水泥水化 1 h 的流动度. 从图 5 可知, 当蒙脱土掺量为 2% 时, 采用减水剂 PCS 分散的水泥(水化 1 h)的净浆流动度仅为 60 mm. 对于减水剂 PCE 而言, 掺 2% 蒙脱土的水泥净浆流动度比未掺蒙脱土的水泥净浆流动度损失了 78.57%; 对于减水剂 PCS, 掺 2% 蒙脱土的水泥净浆流动度比未掺蒙脱土的水泥净浆流动度仅损失 36.21%. 这说明分子结构中引入硅氧烷, 能使掺有蒙脱土的水泥净浆流动度损失率减小, 说明硅氧烷结构对蒙脱土有一定的抵抗能力.

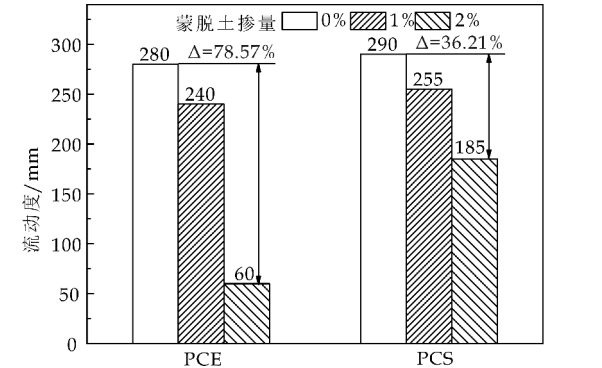


图 5 蒙脱土掺量对水泥净浆流动度的影响

2.3 XRD 层间距

图 6 是分别用纯水和两种减水剂溶液处理过的蒙脱土的小角度 XRD 图. 由图 6 可以看出, 与水作用后蒙脱土的 001 晶面衍射峰 2θ 为 6.52° , 根

据 Bragg 方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$, 测得层间距为 1.35 nm. 分别用减水剂 PCE 和减水剂 PCS 处理过的蒙脱土的层间距变化不大, 分别为 1.33 nm 和 1.37 nm, 表明减水剂侧链没有插进蒙脱土层间.

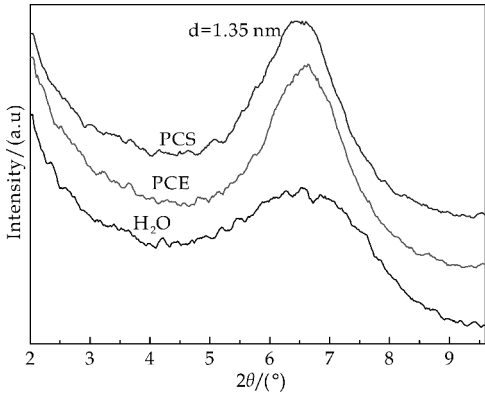


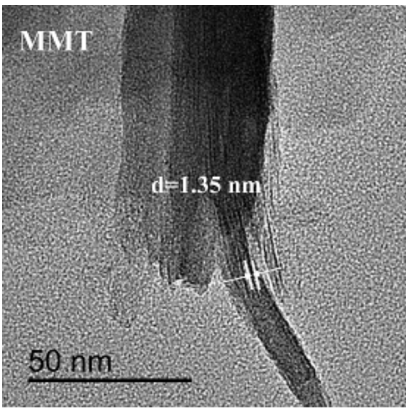
图 6 水和减水剂处理蒙脱土的 XRD 图

2.4 TEM 分析测试

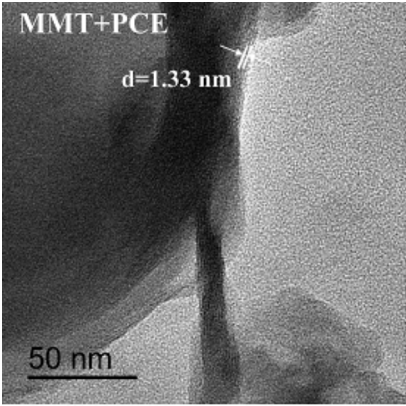
图 7 为纯水和两种减水剂溶液处理过的蒙脱土的 TEM 图. 从图 7 的 TEM 图像中分析可知, 与用纯水处理蒙脱土的层间距相比, 分别用普通的聚羧酸减水剂 PCE 和含硅氧烷的聚羧酸减水剂 PCS 处理蒙脱土的层间距均变化不大. 表明两种减水剂侧链没有插进蒙脱土层间, 说明减水剂与蒙脱土仅发生表面吸附作用, 没有发生插层吸附. 这和 XRD 分析的结果一致. 这似乎和大多数文献报道的聚羧酸减水剂与蒙脱土的插层吸附结果不同^[2,16], 这一方面可能是因为减水剂掺量较低时, 减水剂分子与蒙脱土间相互作用以分子的短侧链的 COO^- 与蒙脱土表面的 Ca^{2+} 发生的静电吸引为主导作用, 而分子的聚氧乙烯醚长侧链与蒙脱土层间的插层吸附作用较弱^[2]; 另一方面可能是因为减水剂分子的聚氧乙烯醚长侧链相互缠绕, 由于空间位阻较大而没有插进蒙脱土层间, 因此两种减水剂处理过的蒙脱土层间距都没有变化.

2.5 减水剂在水泥和蒙脱土上的吸附量

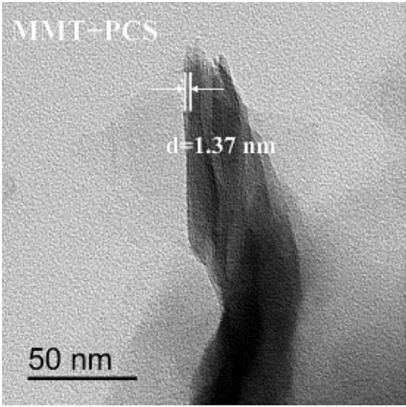
不同浓度的 PCE 与 PCS 分别在水泥或蒙脱土上的吸附量如图 8 和图 9 所示. 由图 8 和图 9 可知, 当减水剂浓度较小时, 增加减水剂掺量, 两种减水剂在水泥上的吸附量都逐渐增大; 继续增大掺量, 吸附速率逐渐减小, 吸附量变化趋于平稳. 这主要因为减水剂浓度较小时, 粉体颗粒表面吸附的分子较少, 其剩余的可吸附的活性位点较多, 吸附速率较大; 减水剂浓度较大时, 粉体颗粒表面吸附了一些减水剂分子后, 其可吸附的活性位点减少, 吸



(a) 纯水处理蒙脱土的 TEM 图



(b) PCE 处理蒙脱土的 TEM 图



(c) PCS 处理蒙脱土的 TEM 图

图 7 水和减水剂处理蒙脱土的 TEM 图

附速率减小, 吸附量达到饱和. 从图 8~9 还可以看出, 随着减水剂浓度的增加, 减水剂 PCS 在水泥上的饱和吸附量大于减水剂 PCE, 其在蒙脱土上的饱和吸附量略小于 PCE.

由图 8 和图 9 的曲线可以看出, 两种减水剂在水泥或者蒙脱土表面的吸附行为基本符合 Langmuir 单分子层等温吸附模型. 根据 Langmuir 等温吸附方程, 对 $1/\Gamma$ 与 $1/C$ 进行线性拟合, 如图 10 和图 11 所示. 其中聚羧酸减水剂的 Langmuir 吸附等温方程如式(2)所示.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C} \tag{2}$$

式(2)中: Γ_{∞} 为饱和吸附量,mg/g; Γ 为平衡吸附量,mg/g; C 为平衡浓度,g/L; K 为 Langmuir 吸附常数,L/g.

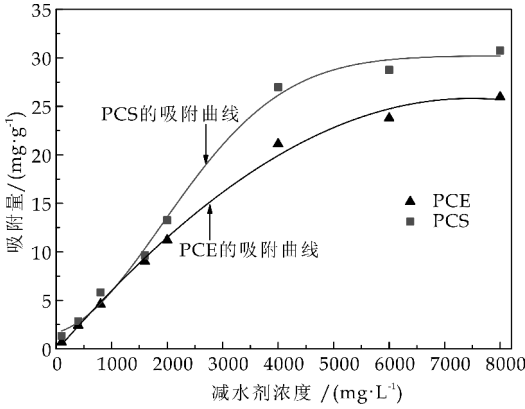


图 8 不同浓度的减水剂在水泥上的吸附量

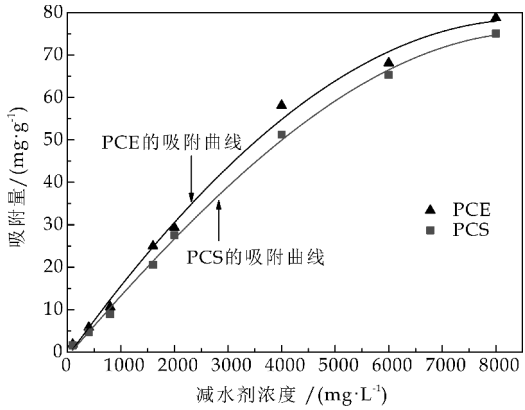


图 9 不同浓度的减水剂在蒙脱土上的吸附量

从图 10 和图 11 可以看出,水泥或蒙脱土对聚羧酸减水剂的实测吸附值 $1/\Gamma$ 与 $1/C$ 呈线性关系,根据线性回归线,由直线截距可以计算出饱和吸附量 Γ_{∞} ,用此法求出的两种聚羧酸减水剂在水泥或蒙脱土表面的饱和吸附量如表 4 所示.

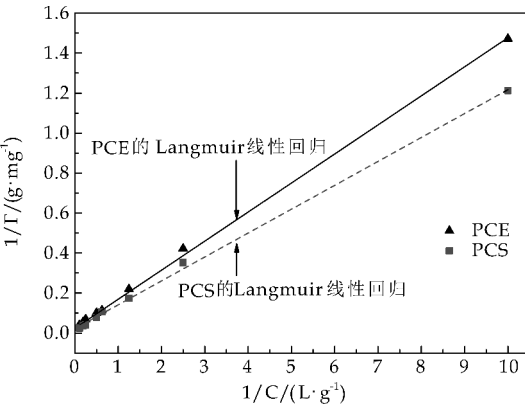


图 10 减水剂在水泥上的 Langmuir 线性回归线

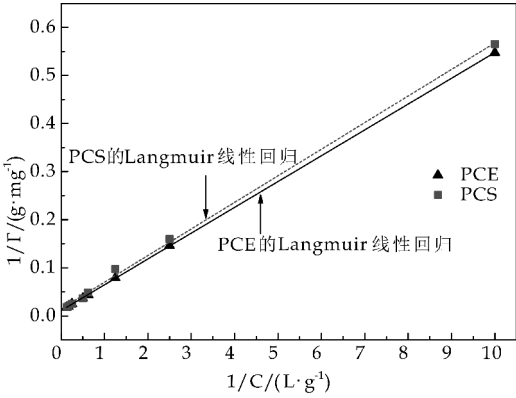


图 11 减水剂在蒙脱土上的 Langmuir 线性回归线

表 4 聚羧酸减水剂 Langmuir 线性回归方程及特征参数

原料	减水剂	Langmuir 线性方程	Γ_{∞}	K	R^2
			$/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	
水泥	PCE	$y=0.145\ 4x+0.023\ 4$	42.808	0.161	0.992
	PCS	$y=0.119\ 6x+0.021\ 5$	46.577	0.179	0.983
蒙脱土	PCE	$y=0.053\ 7x+0.010\ 9$	91.743	0.203	0.978
	PCS	$y=0.055\ 3x+0.011\ 8$	84.746	0.213	0.984

由表 4 可知,两种减水剂在水泥上的饱和吸附量分别为 42.808 mg/g 和 46.577 mg/g,其在蒙脱土上的饱和吸附量分别为 91.743 mg/g 和 84.746 mg/g.普通的聚羧酸减水剂在蒙脱土上的饱和吸附量是其在水泥上的饱和吸附量的 2.14 倍,含硅氧烷的聚羧酸减水剂在蒙脱土上的饱和吸附量是其在水泥上的饱和吸附量的 1.82 倍.这主要是因为普通的聚羧酸减水剂仅通过 COO^- 与水泥 C_3S 表面的 Ca^{2+} 发生静电作用,而含硅氧烷的聚羧酸减水剂不仅可以通过 COO^- 与水泥表面正电荷发生静电作用,同时硅氧烷在水泥碱性条件下水解成硅醇与水泥表面硅羟基以化学键偶联,因此含硅氧烷的聚羧酸减水剂在水泥上的吸附量大于普通的聚羧酸减水剂.蒙脱土体系显中性,不能使硅氧烷有效水解成硅醇结构,使得硅氧烷与蒙脱土间偶联较少^[17],同时在减水剂分子结构中引入硅氧烷,使得分子侧链空间位阻增大,影响分子侧链的 COO^- 与蒙脱土表面 Ca^{2+} 的结合,因此含硅氧烷的聚羧酸减水剂在蒙脱土上的吸附量小于普通的聚羧酸减水剂.

3 结论

(1)掺 2% 蒙脱土与未掺蒙脱土相比,掺普通的聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度损失率为 78.57%,掺入含硅氧烷的聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度损失率仅为 36.21%.

(下转第 87 页)



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0083-05

石墨负极锂离子电池中两种导电剂的研究

沈一丁, 王 娜, 杨晓武, 杨 蕊, 李晓叶, 刘 超

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

摘 要:采用研磨法,按质量比(人造石墨:导电剂:粘结剂=8:1:1)分别制备了导电剂为炭黑类 SP 和石墨类 KS-6 两种电池,同时按质量比(纯人造石墨或两种导电剂:粘结剂=9:1)分别制备了纯人造石墨、纯导电剂 SP 及纯 KS-6 三种电池.分别通过电子扫描显微镜(SEM)、蓝电测试系统及电化学工作站对以上五种电池的电极形貌、电池的比容量、循环稳定性及电化学阻抗进行了表征.研究发现,炭黑类导电剂 SP 在维持石墨电极导电性、电池循环稳定性及降低电池电阻上性能优于石墨类导电剂 KS-6.以炭黑类导电剂 SP 组装的电池具有 358.1 mAh/g 的首次放电比容量和 75.59% 的首次库仑效率,150 次循环后,可逆比容量保持在 416.5 mAh/g.

关键词:导电剂 SP; 导电剂 KS-6; 人造石墨; 锂离子电池

中图分类号:TM911

文献标志码:A

Study on two kinds of conductive agent in graphite anode lithium ion battery

SHEN Yi-ding, WANG Na, YANG Xiao-wu, YANG Rui, LI Xiao-ye, LIU Chao

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

Abstract:By the method of grinding, according to the mass ratio (artificial graphite : conductive agent : binder = 8 : 1 : 1) were prepared by the conductive agent is carbon black SP and graphite KS-6 two kinds of batteries. At the same time, according to the mass ratio (pure artificial graphite or two kinds of conductive agent : binder = 9 : 1) were prepared by the pure artificial graphite, pure conductive agent SP and pure KS-6 three kinds of batteries. The electrode morphology, specific capacity, cycle stability and electrochemical impedance of the five kinds of batteries were characterized by electron scanning microscope (SEM), blue light test system and electrochemical workstation respectively. It is found that the carbon black conductive agent SP is superior to graphite conductive agent in maintaining the conductivity of the electrode, the cycle stability of the battery and reducing the resistance of the battery KS-6. The battery assembled with carbon black conductive agent SP has the first discharge specific capacity of 358.1 mAh/g and the first coulombic efficiency of 75.59 %, the reversible specific capacity still maintains at 416.5 mAh/g after 150 cycles.

Key words:conductive agent SP; conductive agent KS-6; artificial graphite ; lithium ion batteries

* 收稿日期:2017-08-10

基金项目:国家自然科学基金项目(5160030644); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-15)

作者简介:沈一丁(1957—),男,甘肃酒泉人,教授,博士生导师,研究方向:精细高分子助剂及高分子表面活性剂

0 引言

锂离子电池具有能量密度大、循环寿命长、工作电压高、无记忆效应、自放电小、工作温度范围宽等优点^[1]. 在移动通讯、计算机、电动汽车、航空航天、生物医学工程等各个领域得到了广泛的应用. 其中,商品化的石墨负极材料具有成本低,制作工艺简单等特点,而且目前其它具有竞争优势的实用化负极材料还没出现,因此石墨类负极材料的应用还会持续相当长的时间.

针对石墨可逆放电容量小(理论值 372 mAh/g)、多次循环性能差、不能与 PC 溶剂相溶等不足,人们设想对其进行适当的处理以使其电化学性能得以改善. 如表面包覆、化学改性等^[2]. 这些方法虽然可以提高石墨负极锂离子电池比容量值,但工艺复杂,且其本身理论比容量较低,实用上还有待继续研究. 本文则着眼于通过对负极材料另外起着重要作用的导电剂的研究来改善石墨负极锂离子电池电化学性能.

导电剂是为了保证电极具有良好的充放电性能. 锂离子电池的负极常采用石墨类材料,这些材料本身具有较好的导电性,原则上不必要加入导电剂改善导电性,但是对于动力型锂离子电池,加入少许导电剂可以改善负极活性材料间的接触电阻,使电极各个部位的导电性一致,从而大电流充放电时,电池的性能得到更好的发挥^[3].

锂离子电池中导电剂分为两大类,即导电炭黑类和石墨类. 常用的炭黑导电剂有乙炔黑、Super P、碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNTs)等. 炭黑具有更大的比表面积,所以有利于电解质的吸附而提高离子电导率外,另外炭一次颗粒团聚形成支链结构或簇,能够与活性材料形成链式导电结构,有助于提高材料的电子导电率^[4]. 石墨类导电剂(KS、SO)有 KS-6、KS-15、SFG-6、SFG-15 等. 石墨导电剂具有更好的可压缩性,可提高电池的体积能量密度和改善极片的工艺特性^[5]. 另外导电剂含量适当能获得较高的放电比容量和较好的循环性能,含量太低则电子导电通道少,不利于大电流充放电,太高则降低了活性物质的相对含量,使电池容量降低^[6]. 为了充分利用活性物质,降低电极的内阻,这些导电剂在电极中的重量百分含量通常达到 3% 甚至 10%^[3,7,8].

Liu 等^[9]分别采用碳纳米管(CNT)和炭黑作为导电剂,研究了对 LiFePO_4 /石墨电池的影响; Li 等^[10]研究多层碳纳米管(MWCNTs)和乙炔黑

作为导电剂对电池性能的影响;王国平等^[11,12]分别采用乙炔黑、碳纤维和碳纳米管这三种碳材料作导电剂,研究对 LiCoO_2 电化学性能的影响. 本文以人造石墨为负极材料直接从两类导电剂中分别单独选取了炭黑类导电剂 Super P 和石墨类导电剂 KS-6,添加量为 10%,进行了实验比较,得出了电化学性能良好的石墨负极锂离子电池.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1)主要试剂:人造石墨(AG),AR,广东深圳科晶有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),AR,广东深圳科晶有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),阿法埃莎(中国)化学有限公司;导电剂(SuperP),广东深圳科晶有限公司;导电石墨(KS-6),广东深圳科晶有限公司;Celgard 隔膜(Celgard 2400),美国 Celgard 公司;电解液(1 mol/L LiPF_6 /EC : DEC : EMC=1 : 1 : 1,体积比),广东深圳科晶有限公司;电池壳(CR2032),广东深圳科晶有限公司.

(2)主要仪器:S-4800 型场发射扫描电镜,日本日立公司;Land 自动充放电仪,武汉市蓝电电子股份有限公司;Solartron 1287 型电化学工作站,天津兰力科化学电子技术有限公司.

1.2 电池制备

分别将人造石墨、Super P、KS-6 与预先溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按 9:1 的质量比混合,同样分别将人造石墨与 Super P(SP)、人造石墨与 KS-6 与粘结剂 PVDF 按质量比 8 : 1 : 1 的质量比混合. 分别依次记为 AG-91、SP-91、KS-91、AGP-811 和 AGK-811. 经玛瑙研钵研磨混料至均匀粘稠的浆料后,涂布在 9 μm 厚铜箔上,100 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘干,制得电极片. 在充满 Ar 气,氧含量和水分含量低于 1.0×10^{-6} 的手套箱中装配电池. 以金属锂为对电极和参比电极,Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜、电解液为 1 mol/L LiPF_6 /EC+DEC+DMC(体积比 1 : 1 : 1),研究两种不同导电剂对人造石墨负极锂离子电池的电化学性能影响.

1.3 测试与表征

用日立 S-4800 型电子扫描显微镜(SEM)对电池的负极材料的形貌进行表征;用武汉蓝电电子有限公司的 Land 自动充放电仪进行电池充放电性能测试,充放电电流密度为 100 mA/g,循环次数为 60 次,电压范围为 0.05~2.00 V;用 Solartron

1287 型电化学工作站分析电化学交流阻抗,测试频率范围 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,电压扫描范围为 $0 \sim 1.5$ V,扫描速度为 0.01 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 电极材料的形貌表征

极片 AG-91、SP-91、KS-91、AGP-811 和 AGK-811 的 SEM 图如图 1 所示.由图 1 可见,人造石墨(AG)、导电剂(SP)和导电剂(KS-6)均具有导电性;其中炭黑类导电剂 SP 颗粒小,约 40 nm,球状,比表面积大,与片状的人造石墨(AG)复合,分散性好,有利于降低 SP 的团聚效应^[13];石墨类导电剂 KS-6 颗粒大,约 $5 \mu\text{m}$,不规整片状,与片状的人造石墨(AG)复合分散均匀性降低.

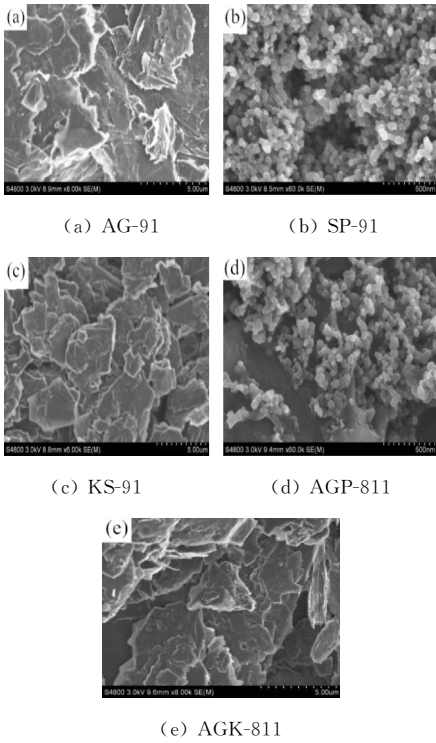


图 1 五种不同成分极片材料的 SEM 图

2.2 电极材料的循环性能研究

图 2 和图 3 分别为单纯材料和复合材料的循环寿命曲线.表 1 列出了不同负极材料的电池前 60 圈循环性能参数.

由表 1 和图 2 可以观察到,人造石墨(AG)、导电炭黑(SP)和导电石墨(KS-6)均具有储锂功能,AG-91、SP-91、KS-91 的首次嵌锂比容量分别为 318.0 mAh/g、 257.4 mAh/g、 327.6 mAh/g,首次库仑效率分别为 85.49% 、 47.60% 、 75.51% .其中导电炭黑(SP)虽然循环稳定性较好,但充放电比容量较低,60 圈内维持在 250 mAh/g 左右.

由表 1 和图 3 可以观察到,AGK-811 首次充放电比容量,库伦效率及 60 次的充放电比容量和库伦效率不亚于 AGP-811,但其循环稳定性较 AGP-811 差.而这有可能在快速充放电情况下,使用石墨类导电剂 KS-6 使电极产生了极化,使活性物质利用率降低^[3].掺入导电剂的电池放电比容量及循环稳定性比单独人造石墨做电池更优越,这与导电剂的种类及形状有关,片状的人造石墨与纳米级球状的导电炭黑(SP)有更好的接触,分散性好,电化学性能较好.

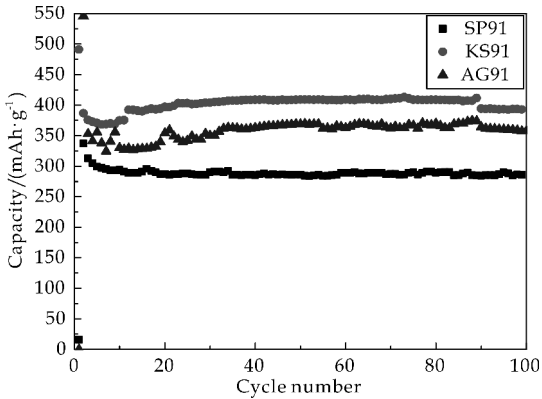


图 2 单纯材料的循环寿命曲线

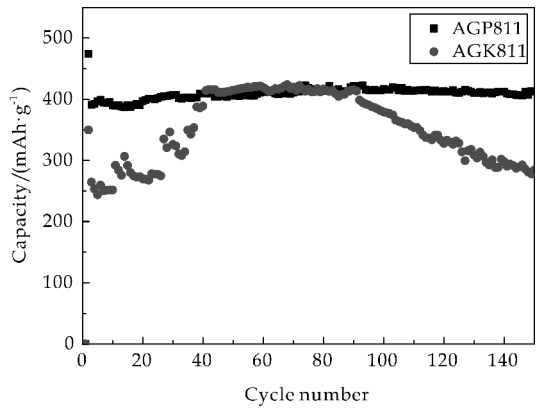


图 3 复合材料的循环寿命曲线

表 1 不同负极材料电池循环性能比较

电极材料	首次充放电 /(mAh/g)	首次库 伦效率 /%	60 次充 放电 /(mAh/g)	60 次库伦 效率 /%
GA91	371.9/318.0	85.49	300.8/299.4	99.56
SP91	540.8/257.4	47.60	256.1/254.4	99.33
KS-91	433.9/327.6	75.51	385.6/385.9	100.1
AGP-811	473.7/358.1	75.59	411.2/408.9	99.44
AGK-811	484.6/410.7	84.75	423.1/421.6	99.64

2.3 电极材料的阻抗性能研究

将 AG-91、SP-91、KS-91、AGP-811 和 AGK-811 材料电极片装成电池静置 12 h 后,其交流阻抗结果如图 4 和图 5 所示.在锂离子电池炭负极的 Nyquist 谱图中,包括两个半圆和一条与实轴成

45°的斜线。一般认为高频区半圆表示材料电极的本征电子电阻和接触电阻以及金属锂对电极的表面钝化膜电阻,中频区半圆对应于电荷传递反应电阻的大小,低频区的斜线对应于锂离子在炭材料颗粒中有限传递的 Warburg 阻抗^[14-17]。

由图 4 可知,炭黑导电剂(SP)相比于人造石墨和石墨导电剂(KS-6)具有更好导电能力,这是因为炭黑导电剂(SP)具有更大的比表面积,有利于电解质的吸附而提高离子电导率^[4,18]。由图 4 和图 5 可知,人造石墨单独做电池材料电阻比较大,加入导电炭黑(SP)后电阻明显下降了,这与人造石墨能与球状 SP 更紧密地接触,有效降低电阻值有关。可见选择合适的导电剂有利于增加活性物质之间的接触,降低接触内阻从而减小电池内阻,提高电池的电化学性能。

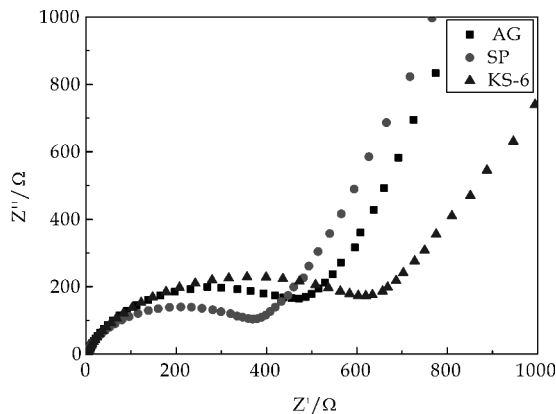


图 4 单线材料的交流阻抗图谱

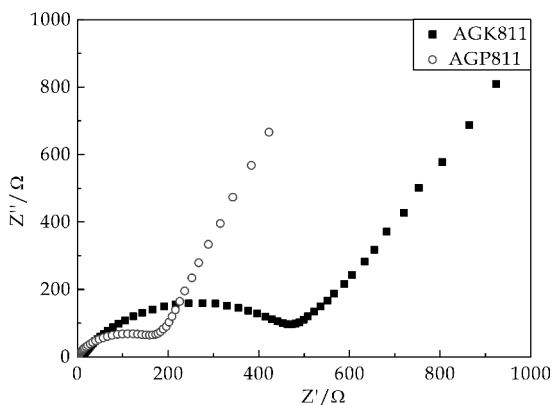


图 5 复合材料的交流阻抗图谱

3 结论

通过比较单独使用人造石墨、人造石墨与导电炭黑(SP),以及人造石墨与导电石墨(KS-6)等制成的极片形貌及电池的电化学性能可知,人造石墨与导电炭黑(SP)能更好地接触,对应的电化学性能更稳定。

实验得到了具有 358.1 mAh/g 首次放电比容量和 75.59% 首次库仑效率的复合电极材料,经 150 次循环后,比容量仍保持 416.5 mAh/g。导电炭黑(SP)具有球形的小尺寸结构,有利于分散,能与人造石墨更好地接触,显示出了更好的电化学性能。

虽然炭黑导电剂在商品锂离子电池中已经得到了广泛使用,但性能仍有提高的空间,在导电剂方面的应用有待进一步研究。

参考文献

- [1] 卢星河,郑丽娟,崔旭轩. 动力型锂离子电池的研究进展[J]. 化工新型材料,2010,55(3):41-43.
- [2] 时志强,樊丽萍,王成扬. 商业化的锂离子电池石墨负极材料的研究进展[C]// 炭-石墨材料学术会论文集. 北京:中国电工技术学会,2006:3-6.
- [3] 郑丽娟,卢星河. 动力型锂离子电池导电剂的研究及展望[J]. 现代化工. 2009,29(9):88-91.
- [4] Kuroda S, Tobori N, Sakuraba M, et al. Charge-discharge properties of a cathode prepared with ketjen black as the electro-conductive additive in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2003,119-121(6):924-928.
- [5] Wang C W, Yi Y B, Sastry A M, et al. Particle compression and conductivity in Li-ion anodes with graphite additives[J]. Journal of the Electrochemical Society,2003,6(9):489-498.
- [6] 王力臻,王红芳,谷书华. 导电剂对锂离子电池正极性能的影响[J]. 电池工业,2005,10(5):262-264.
- [7] 姚耀春,戴永年,任海伦,等. 锂离子电池中正极添加剂配比的优化研究[J]. 材料导报,2004,18(2):89-91.
- [8] Liu Z, Lee J Y, Lindner H J. Effects of conducting carbon on the electrochemical performance of LiCoO₂, and LiMn₂O₄, cathodes[J]. Journal of Power Sources,2001,97-98(3):361-365.
- [9] Liu Y, Li X, Guo H, et al. Effect of carbon nanotube on the electrochemical performance of C-LiFePO₄/graphite battery[J]. Journal of Power Sources,2008,184(2):522-526.
- [10] Li X, Kang F, Bai X, et al. A novel network composite cathode of LiFePO₄/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications,2007,9(4):663-666.
- [11] 王国平,张庆堂,瞿美臻,等. 纳米级碳导电剂的种类对 LiCoO₂ 电化学性能的影响[J]. 应用化学,2006,23(12):1385-1390.
- [12] 王国平,周固民,瞿美臻,等. 碳纳米管用作锂离子二次电池正极导电剂[C]//中国纳米技术应用研讨会. 北京:中国颗粒学会,2004:302-304.
- [13] Ahn Soonho, Kim Youngduk, Kim Kyung Joon, et al. Development of high capacity, high rate lithium ion batteries utilizing metal fiber conductive additives[J].

Journal of Power Sourc,1999,(81-82):896-907.

[14] Song J Y, Lee H H, Wang Y Y, et al. Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources ,2002,111(2):255-267.

[15] Zhang Y, Zhang X G, Zhang H L, et al. Composites and electrode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries. Electrochim Acta,2006,51(23):4 994-5 000.

[16] Yang W B, Wun J, Wei M, et al. Preparation and characterization of silicon nanowire arrays for solar cell[J]. Materials Science Forum,2010,663-665(1):840-843.

[17] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries; advantages and limitations[J]. Electrochimica Acta,2003,48(11):1 579-1 587.

[18] 闻 雷,宋仁升,石 颖,等.碳材料在锂离子电池中的应用及前景[J].科学通报,2013,58(31):3 157-3 171.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 82 页)

(2)与纯水处理蒙脱土的层间距相比,两种减水剂处理蒙脱土的层间距基本没有变化,表明两种减水剂的侧链都没有插进蒙脱土层间.低掺量的减水剂与蒙脱土间的相互作用以表面吸附为主.

(3)相比于普通的聚羧酸减水剂,含硅氧烷的聚羧酸减水剂在水泥表面的饱和吸附量增加,而在蒙脱土表面的吸附量降低,硅氧烷结构对减水剂的抗泥性能有一定的提高.

参考文献

[1] 王子明.聚羧酸系高性能减水剂:制备·性能与应用[M].北京:中国建筑工业出版社,2009.

[2] Ng S, Plank J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement & Concrete Research, 2012, 42(6):847-854.

[3] 王 林,王栋民,包文忠.粘土对聚羧酸减水剂性能的影响及机理研究[J].武汉理工大学学报,2013,35(8):6-9.

[4] 徐 鹏,宋仁义,王传彬,等.蒙脱石与聚羧酸系减水剂吸附行为的研究[J].稀有金属材料与工程,2013,42(1):770-772.

[5] 王子明,吴 昊,徐 莹,等.黏土对聚羧酸减水剂应用性能的抑制机理[J].建筑材料学报,2014,17(2):234-238.

[6] 霍彬彬,叶冉冉,王启宝,等.粘土与聚羧酸减水剂作用机理的研究[J].商品混凝土,2015(12):42-48.

[7] 谭洪波,顾本庆,马保国,等.聚氧乙烯醚对水泥-蒙脱石浆体流动性的影响机理[J].武汉理工大学学报,2016,38(2):7-10.

[8] Ait-Akbour R, Boustingorry P, Leroux F, et al. Adsorption of polycarboxylate poly(ethylene glycol)(PCP) esters on montmorillonite(Mmt): Effect of exchangeable cations (Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+}) and PCP molecular structure[J]. J. Colloid Interface Sci. 2015, 437:227-234. .

[9] 王林龙.抑制粘土对聚羧酸减水剂负效应的添加剂及其作用机理[D].重庆:重庆大学,2015.

[10] 王方刚,郭 飞,陆加越,等.低品质砂对聚羧酸减水剂性能影响及改善措施研究[J].混凝土与水泥制品,2016(1):18-22.

[11] Haijun Xu, Shenmei Sun, Jiangxiong Wei, et al. β -Cyclodextrin as pendant groups of a polycarboxylate superplasticizer for enhancing clay tolerance[J]. Ind. Eng. Chem. Res. ,2015,54(37):9 081-9 088.

[12] 孔祥明,刘 辉,蒋凌飞,等.含硅烷官能团聚羧酸减水剂对水泥浆体流动性和力学性能的影响[J].硅酸盐学报,2014,42(5):635-641.

[13] Fan W, Stoffelbach F, Rieger J, et al. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. Cem. Concr. Res. ,2012, 42(1):166-172.

[14] 赵 莉,任殿福,田卫星,等. ATRP 法合成梳形结构的 HPEG/PMA 和 HPEG/PAA[J].吉林大学学报(理学版),2014,52(5):1 091-1 094.

[15] 方晨炜.环氧丙烷嵌段改性聚醚大单体合成聚羧酸减水剂及其性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2014.

[16] 谭洪波,李 信,马保国,等.蒙脱石与聚羧酸减水剂的插层反应机理[J].武汉理工大学学报,2015,37(11):26-31.

[17] 薛茹君,吴玉程.硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝[J].应用化学,2007,24(11):1 236-1 239.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0088-07

环保含锆盐羧酸/磺酸盐型聚氨酯胶黏剂的制备及性能

王海花, 郭倩, 费贵强, 牛玉坤

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

摘要:以二羟甲基丁酸(DMBA)为羧酸盐型扩链剂,3-氯-2-羟基-丙磺酸钠(CHPS)、1,4-二羟基丁烷-2-磺酸钠(DDBS)为磺酸盐型扩链剂,碳酸锆铵为交联改性剂,合成了两种不同的含锆盐羧酸/磺酸盐型聚氨酯(WPU)胶黏剂.系统研究了不同比例的扩链剂对 WPU 乳液和胶膜性能的影响,结果表明:与 DMBA/CHPS 相比,DMBA/DDBS 具有更优异的性能,且当质量比为 9 : 1 时性能较佳.与纯 DMBA 型 WPU 相比,DMBA/DDBS 型 WPU 胶膜的吸水率从 6.58% 上升为 10.17%,热分解温度从 268.67 ℃ 上升到 303.02 ℃,拉伸强度从 18.88 MPa 提高到 23.2 MPa,断裂伸长率从 337.28% 提高到 403.12%.

关键词:磺酸盐/羧酸盐;水性聚氨酯;胶黏剂;锆盐

中图分类号:TQ630.4 **文献标志码:**A

Preparation and properties of environmental carboxylate/sulfonate polyurethane adhesive containing zirconium salt

WANG Hai-hua, GUO Qian, FEI Gui-qiang, NIU Yu-kun

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

Abstract:Two categories of carboxylate/sulfonate polyurethane (WPU) adhesives containing zirconium salt were synthesized by using 2,2-dimethylolbutanoic acid (DMBA) as a carboxylate chain extender and 3-chloro-2-hydroxy-propanesulfonate(CHPS)、1,4-dihydroxybutane-2-sulfonate (DDBS) as sulfonate chain extenders,zirconium carbonate as a crosslinking agent. Effects of different ratios of carboxylate and sulfonate chain extenders on the properties of WPU emulsions and the corresponding films were investigated. The results indicated that WPU prepared with DMBA/DDBS of 9 : 1 weight ratio was endowed with better performance in comparison with WPU prepared with DMBA/CHPS. Compared with WPU prepared with pure DMBA,the water absorption of WPU prepared with DMBA/DDBS increased from 6.58% to 10.17%,thermal decomposition temperature increased from 268.67 ℃ to 303.02 ℃,tensile stress increased from 18.88 MPa to 23.2 MPa,and tensile strain increased from 337.28% to 403.12%.

Key words:carboxylate/sulfonate; waterborne polyurethane; adhesive; zirconium salts

* 收稿日期:2017-08-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21505089,21544011);陕西省科技厅科技计划项目(2015KJXX-35);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)

作者简介:王海花(1982—),女,江苏泰州人,教授,博士生导师,研究方向:水基功能高分子材料的合成、表征及性能

0 引言

聚氨酯(PU)是一类具有优异的耐磨性、耐溶剂性、高强度、高弹性的合成高分子材料,它以弹性体、胶黏剂、泡沫塑料、涂料等形式,在许多领域已获得了广泛的应用^[1].胶黏剂是当今时代快速发展和提高人们生活质量必不可少的重要合成材料之一,而PU类胶黏剂因具有粘接强度高、柔韧性佳、耐冲击性强,耐磨性能、屈挠性能和耐温性能优异的特点,在现代经济、现代国防中发挥着不可忽视的作用^[2-5].

水性聚氨酯(WPU)胶黏剂是指PU分子结构中含有亲水性基团且可分散于水中的PU胶黏剂^[6,7],其以水为分散介质,摒弃了传统的完全以有机溶剂为主的聚氨酯胶黏剂,具有安全、环保、使用方便,生产过程成本低、高产出、低能耗、污染小的特点,使其成为胶黏剂行业未来发展的重点^[8,9].WPU制备过程中,亲水基团的引入是合成的关键,阴离子型亲水基团是最常用的引入亲水基团的方法,主要有磺酸盐型与羧酸盐型两类^[10,11].磺酸盐型WPU与羧酸盐相比,磺酸盐型WPU由于自身含有磺酸这种强极性的亲水性基团,较容易制得高固含的WPU乳液^[12],并且磺酸基团属于强离子性基团,它会使聚氨酯分子间的库仑力和氢键作用力增强,从而可以降低软、硬段间的相分离程度^[13].此外,由于磺酸盐型WPU在制备过程中不需要进行中和反应,并且无挥发性胺的刺激性气味,粘接材质时具有更高的初粘强度和终剥离强度等优点,而被广泛研究^[14-16].

虽然磺酸盐型WPU具有上述众多优点,但是由于磺酸盐中含有强亲水性基团 SO_3^{2-} ,单独制备的磺酸盐型WPU的耐水性较差.羧酸盐型WPU中和羧基成盐,由于羧酸属于弱酸,所以羧酸盐型WPU具有较好的耐水性,但引入羧基制备的WPU乳液黏度大,固含量不易提高^[17].本文在PU分子链段上同时引入羧基和磺酸基,可实现两种亲水基团的优势互补,从而制得高固含量、粘接强度大、耐水性能优良的WPU乳液.

本文以二羟甲基丁酸(2,2-dimethylolbutanoic acid; DMBA)为羧酸盐型扩链剂,3-氯-2-羟基-丙磺酸钠(3-chloro-2-hydroxy-propanesulfonate; CHPS),1,4-二羟基丁烷-2-磺酸钠(1,4-dihydroxybutane-2-sulfonate; DDBS)为磺酸盐型扩链剂,合成了两种不同的羧酸盐/磺酸盐复合型含铅盐WPU胶黏剂.通过红外光谱分析了WPU乳

液的结构特征,探讨并对比了两种磺酸盐与羧酸盐型扩链剂的不同比例对WPU聚合物的固含量、粒径、粘度,胶膜的吸水率、耐热性能、力学性能的影响,最终确定了各系列中羧酸与磺酸盐型扩链剂的最优配比.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)主要试剂:聚己内酯二元醇(PCL-1000),工业级,孝感市易生新材料有限公司;异氰酸酯二异氰酸酯(IPDI),工业级,德国拜耳公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析级,天津市福晨化学试剂厂;二羟甲基丁酸(DMBA),工业级,山东新悦达化工有限公司;1,4-二羟基丁烷-2-磺酸钠(DDBS),自制;3-氯-2-羟基-丙磺酸钠(CHPS),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO)、乙二胺(EDA),AR,天津市福晨化学试剂厂;三羟甲基丙烷(TMP),AR,天津市化学试剂研究所;硅烷偶联剂(KH550),工业级,广州市中杰化工科技有限公司;碳酸铅铵,工业级,济南万多鑫化工有限公司;丙酮,AR,天津市北方天医化学试剂厂;三乙胺(TEA),AR,天津市天力化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:DZKW-D-2 恒温水浴锅、DZ-ZBCCII 真空干燥箱,上海科恒实业发展有限公司;JJ-1 精密增力电动搅拌器,江苏省金坛市新航仪器厂;DSX 恒速数显控制器,杭州仪表电机有限公司;RE-52AA 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;SHZ-DII 循环水式多用真空泵,郑州科丰仪器设备有限公司.

1.2 含铅盐羧酸/磺酸盐型聚氨酯乳液的制备方法

本实验制备过程中固定体系的R值(异氰酸酯指数, $n(-\text{NCO}):n(-\text{OH})$)为1.15、交联剂TMP的含量为1.99%(质量分数,以乳液的总质量为基准,下同)、偶联剂KH-550的含量为0.74%、碳酸铅铵的含量为体系中羧基含量的0.06倍、中和度为100%、亲水性扩链剂的含量为6.02%.

将一定量TEA、DMBA加入500 mL烧瓶中进行中和反应30 min(或在反应后中和反应30 min);称取一定量预先脱水处理过的PCL-1000及IPDI于上述烧瓶中,加入2~3滴DBTDL催化剂,在有冷凝及温度计的条件下,80℃反应2 h,期间根据体系的粘度加入适量的丙酮降粘;反应完成后加入一定量的BDO,80℃下反应1 h,期间加入

的 C—H 伸缩振动吸收峰,2 250~2 280 cm^{-1} 处为 —NCO 的特征吸收峰,1 728 cm^{-1} 处归属酯基和酰胺基中 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 532 cm^{-1} 处为 N—H 弯曲振动吸收峰,1 234 cm^{-1} 处为 CH_2 —Si 中 C—H 弯曲振动吸收峰,1 170 cm^{-1} 处为 S(=O)₂ 不对称伸缩振动吸收峰,1 050 cm^{-1} 处为 S(=O)₂ 对称伸缩振动吸收峰,说明磺酸基团已成功接入聚氨酯主链中;812 cm^{-1} 处为 CH_2 —Si 中 C—H 伸缩振动吸收峰;618 cm^{-1} 和 543 cm^{-1} 处的双肩峰为 Zr—O—Zr 键的特征峰,表明 Zr 成功接入 WPU 分子中。

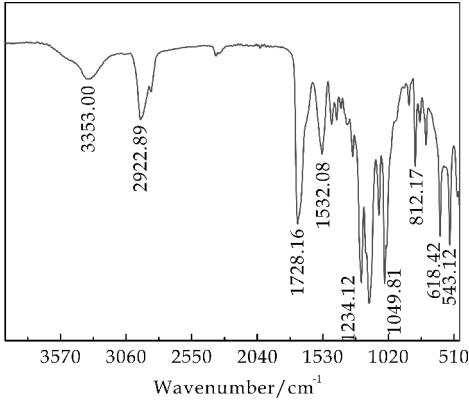


图 2 羧酸/磺酸盐 WPU 聚合物的红外谱图

2.2 不同羧酸/磺酸盐 WPU 聚合物的固含及吸水率分析

DMBA、DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 类 WPU 聚合物的固含及吸水率如表 1、表 2 所示。由表 1、表 2 可以看出,三类 WPU 乳液的固含量变化较小,而胶膜的吸水率随着两种磺酸盐的加入均有所提高。羧酸盐型 WPU 胶膜的吸水率为 6.58%,当磺酸盐加入量为羧酸盐加入量的 10%(质量比为 9 : 1,下同)时,DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 型 WPU 胶膜的吸水率分别上升至 10.17%、9.87%;进一步增加磺酸盐的含量,两种 WPU 胶膜的吸水率分别增加到 20.39%、23.58%,胶膜的耐水性明显下降,这是因为磺酸基极性比较强,其亲水性比羧酸盐型亲水扩链剂强,更容易吸收水分发生电离,从而增大了胶膜的吸水率,降低了胶膜耐水性。

表 1 DMBA/CHPS 的比例对 WPU 聚合物固含及吸水率的影响

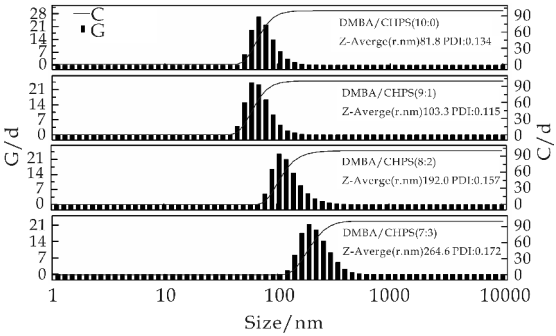
DMBA/CHPS 比	固含/%	吸水率/%
10 : 0	50.8	6.58
9 : 1	51.1	10.17
8 : 2	50.7	15.56
7 : 3	50.4	20.39

表 2 DMBA/DDBS 的比例对 WPU 聚合物固含及吸水率的影响

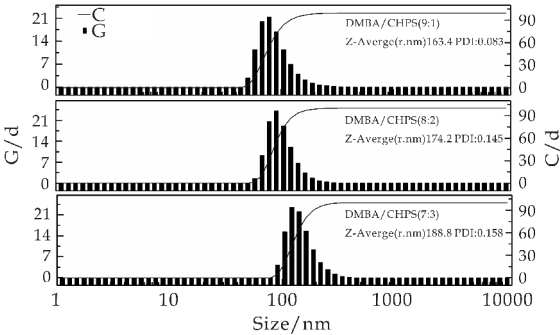
DMBA/DDBS 比	固含/%	吸水率/%
9 : 1	51.3	9.87
8 : 2	51.5	16.72
7 : 3	50.9	23.58

2.3 不同羧酸/磺酸盐 WPU 乳液粒径分析

DMBA、DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 类 WPU 乳液的粒径如图 3 所示。由图 3 可知,DMBA 型 WPU 乳液的平均粒子半径为 81.8 nm,分散指数 PDI 为 0.128。随着磺酸盐的加入,两种 WPU 乳液的粒径均增加、PDI 值均先减小后增加,且磺酸盐含量越大乳液粒径越大, PDI 值减小是因为磺酸基为强极性基团,与水的亲和力强,使得乳液在水中分散的更加均匀,但随着磺酸盐的进一步增加,所合成的聚氨酯体系的酸值就会相应的增大,最终导致反应程度降低,体系中残留的 —NCO 较多,加水乳化分散时与水反应生成的脲键增多,致使乳胶粒子的粒径和 PDI 值变大^[18]。从图中还可以看出:当 DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 比为 9 : 1 时,CHPS 型 WPU 乳液粒径相对于 DBDS 小,但进一步增加两种磺酸盐的量,CHPS 型乳液的粒径增大,当 DMBA/CHPS 比为 7 : 3 时,CHPS 型 WPU 乳液粒径远大于 DBDS 型 WPU 乳液。



(a)不同 DMBA/CHPS 比例



(b)不同 DMBA/DDBS 比例

图 3 不同比例 WPU 乳液的粒径图

2.4 不同羧酸/磺酸盐 WPU 胶膜热稳定性分析

DMBA、DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 类 WPU 胶膜的 TG、DTG 曲线分别如图 4、图 5 所示,质量损失 10%时各样品对应的热分解温度列于表 3。从表 3 可以看出,与 DMBA 相比,磺酸盐的加入可以提高 WPU 胶膜的热稳定性,这主要是因为磺酸基团的引入使得聚氨分子链极性增加,聚氨酯间形成较强的键合作用,导致 WPU 聚合物的机械强度增大,胶膜的热稳定性能增加。对比两种经磺酸改性的 WPU 胶膜热分解温度可以发现,两者的热稳定性相差不大。由图中 DTG 曲线可以看出,各类 WPU 胶膜只有 1 个热分解峰,说明所制备的体系比较均一。

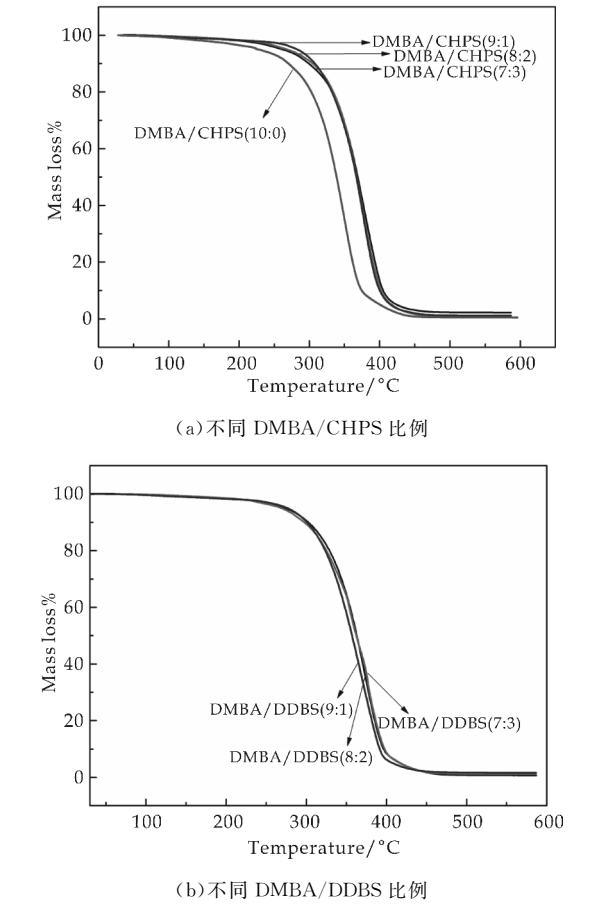


图 4 DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 类 WPU 胶膜的 TG 曲线

表 3 质量损失 10%时各样品对应的热分解温度		
样品	比例	质量损失 10%时对应的热分解温度/℃
DMBA/CHPS	10 : 0	268.67
	9 : 1	307.40
	8 : 2	303.60
	7 : 3	297.89
DMBA/DDBS	9 : 1	300.76
	8 : 2	303.02
	7 : 3	297.06

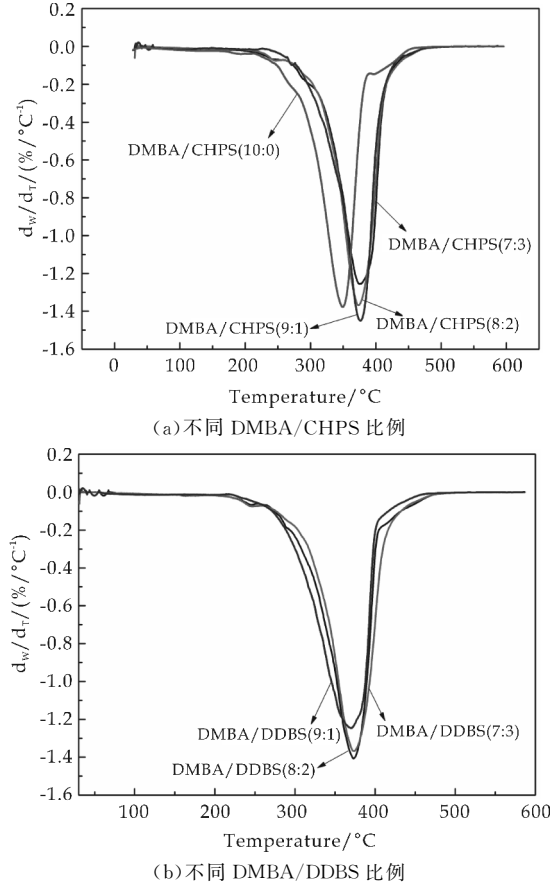
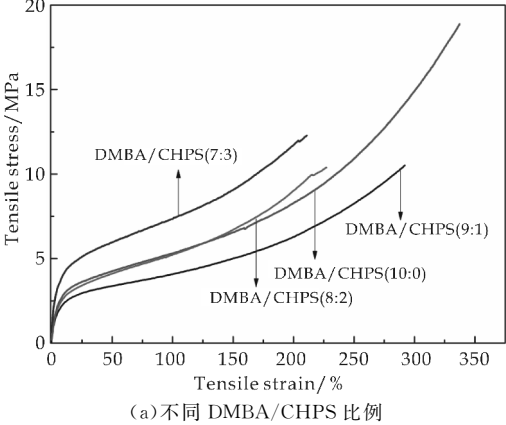
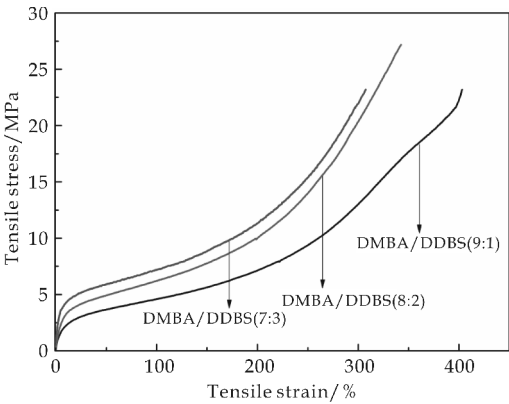


图 5 DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 类 WPU 胶膜的 DTG 曲线

2.5 不同羧酸/磺酸盐 WPU 胶膜力学性能分析

DMBA、DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 类 WPU 胶膜的应力-应变曲线图如图 6 所示。从图 6 可以看出,DMBA 型 WPU 胶膜的拉伸强度为 18.88 MPa,断裂伸长率为 337.28%。CHPS 类磺酸盐的加入使胶膜的力学性能变差,且 CHPS 的含量越高胶膜的断裂伸长率越低,当 DMBA/CHPS 比为 7 : 3 时,CHPS 类 WPU 胶膜的断裂伸长率仅为 210.96%;DDBS 类磺酸盐的加入有利于提高 WPU 胶膜的力学性能,当 DMBA/DDBS 比为 9 : 1 时,DDBS 类 WPU 胶膜的断裂伸长率可达 403.12%,拉伸强度可达 23.2 MPa。





(b)不同 DMBA/DDBS 比例

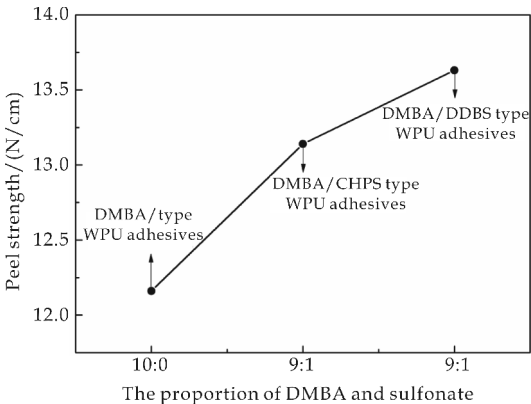
图 6 不同比例 WPU 胶膜的
应力-应变曲线图

2.6 羧酸盐与磺酸盐最佳配比分析

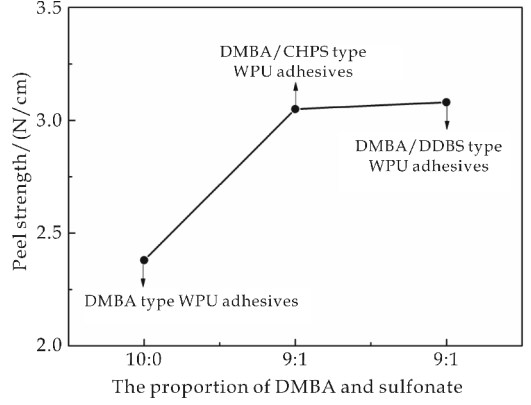
由上述分析结果可得:在 DMBA/CHPS 系列中,当 DMBA/CHPS 比例为 9 : 1 时,胶膜的耐水性最好、乳液的粒径最小,热稳定性最高,因此本研究最终确定 DMBA/CHPS 的最优比例为 9 : 1;在 DMBA/DDBS 系列中,当 DMBA/DDBS 的比例为 9 : 1 时,所合成的 WPU 聚合物各项性能最佳.因此,本研究最终确定 DMBA/CHPS 的最优比例为 9 : 1.

2.7 不同羧酸/磺酸盐 WPU 胶黏剂的剥离强度分析

选取上述最佳比例下制备的 WPU 胶黏剂对橡胶-皮革及皮革-皮革进行施胶粘接并进行剥离强度测试,结果如图 7、8 所示.从图 7(a)可以看出,DMBA 型 WPU 胶黏剂的橡胶-皮革剥离强度为 12.16 N/cm、DMBA/CHPS 型 WPU 胶黏剂的剥离强度为 13.14 N/cm、DMBA/DDBS 型 WPU 胶黏剂的剥离强度为 13.63 N/cm.从图 7(b)可以看出,DMBA 型 WPU 胶黏剂的皮革-皮革剥离强度为 2.38 N/cm、DMBA/CHPS 型 WPU 胶黏剂的剥离强度为 3.05 N/cm、DMBA/DDBS 型 WPU 胶黏剂的剥离强度为 3.08 N/cm.对比发现,羧酸/磺酸盐型 WPU 胶黏剂的剥离强度较羧酸盐型 WPU 胶黏剂有所增加,这主要是因为磺酸基团的极性较羧酸基团强,最终表现为 WPU 分子链段中软硬段间的相互作用力增强,聚氨酯分子的内聚能随之增加,所以羧酸/磺酸盐型的胶黏剂剥离强度值较大;此外,在这个过程当中由于强极性基团磺酸基向被粘接基材表面靠近,在粘接界面上存在的双电层结构的吸附作用力也会增强,从而产生较大的粘附力,最终表现为剥离强度的增强.进一步比较两种磺酸盐型 WPU 胶黏剂,从图 7(a)、(b)可以看出,DMBA/DDBS 型 WPU 胶黏剂具有更高的剥离强度.

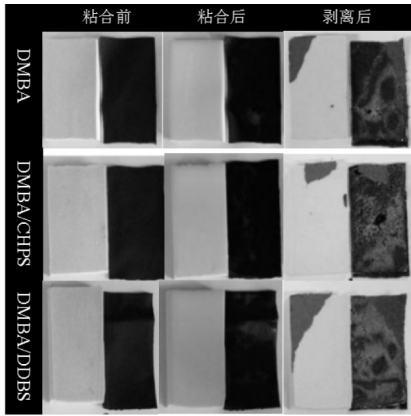


(a) 橡胶-皮革

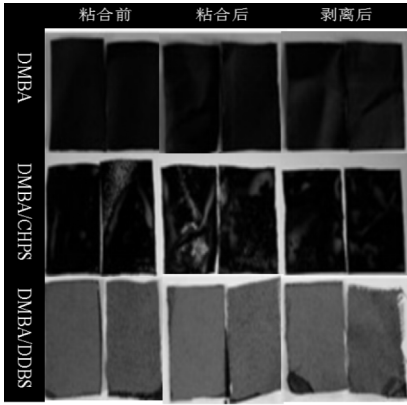


(b) 皮革-皮革

图 7 不同 WPU 胶黏剂的剥离强度曲线图



(a) 橡胶-皮革



(b) 皮革-皮革

图 8 不同 WPU 胶黏剂剥离前后对比图

3 结论

以 DMBA 为羧酸型扩链剂,CHPS、DDBS 为磺酸型扩链剂,合成了两种不同的羧酸/磺酸型含铅盐 WPU 乳液.红外光谱分析证明磺酸基团成功键入 WPU 分子链中.在 DMBA/CHPS 系列中,DMBA/CHPS 的最佳配比为 9 : 1;在 DMBA/DDBS 系列中,DMBA/DDBS 的最佳配比也为 9 : 1.分析比较了 DMBA、DMBA/CHPS、DMBA/DDBS 型 WPU 聚合物各项性能.

结果表明,磺酸盐的加入有利于提高 WPU 胶膜的热稳定性和 WPU 胶黏剂的剥离强度,具体表现为:两种磺酸盐的加入使 WPU 胶膜在质量损失为 10% 时的热分解温度从 268.67 °C 分别增加到 307.40 °C 和 303.02 °C,很大程度的提高了 WPU 胶膜的热稳定性.除此之外,磺酸盐的加入使 WPU 胶膜对橡胶-皮革剥离强度从 12.16 N/cm 分别增加到 13.14 N/cm 和 13.63 N/cm,对皮革-皮革的剥离强度 2.38 N/cm 分别增加到 3.05 N/cm 和 3.08 N/cm.进一步比较发现 DMBA/DDBS 型 WPU 乳液具有更小的粒径,其胶膜的耐水性、热稳定性、力学性能及剥离强度更佳.

参考文献

- [1] 杨林. 聚氨酯/环氧树脂/丙烯酸酯 IPN 型胶黏剂的制备及性能表征[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- [2] Karl Ludwig Noble. Waterborne polyurethanes[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(3): 131-136.
- [3] Takahashi, Toshisada, Hayashi, et al. Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers[J]. Journal of Applied Polymerscience, 1996, 60(7): 1 061-1 069.
- [4] Dieterich D, Rieck J N. Aqueous polyurethane systems and their possible uses[J]. Adhesives Age, 1979, 21(2): 24-29.
- [5] 陈建福, 李 晓, 张卫英, 等. 水性聚氨酯的合成与改性研究[J]. 化工科技, 2009, 17(1): 56-59.

- [6] Urska Sebenik, Matjaz Krajnc. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(3): 527-535.
- [7] Hourston D J, Williams G D, Satguru R, et al. The influence of the degree of neutralization, the ionic moiety and the counterion on water-dispersible polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(5): 556-566.
- [8] 奉定勇. 水性聚氨酯胶黏剂的研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(1): 9-12.
- [9] 张军科. 水性聚氨酯研究进展[J]. 化学与黏合, 2010, 32(5): 58-62.
- [10] 何飞强, 傅和青, 周 威. 环氧大豆油和硅氧烷改性水性聚氨酯胶黏剂[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4 599-4 606.
- [11] Suzana M, Cakić, Ivan S, et al. Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: Influence of mixed soft segment block[J]. Materials Chemistry & Physics, 2014, 144(1-2): 31-40.
- [12] 张秀娥, 王平华, 刘春华, 等. 新型磺酸盐水性聚氨酯乳液的合成及其性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(2): 12-15.
- [13] 杨文龙, 杨建军, 吴庆云, 等. 磺酸型水性聚氨酯的合成及改性研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(5): 1-4.
- [14] 张发兴, 卫晓利, 肖忠良. 用磺酸型低聚酯二元醇亲水扩链剂制备水性聚氨酯[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(11): 23-26.
- [15] 钟 凯, 刘若望, 翟兰兰, 等. 羧酸/磺酸盐型水性聚氨酯的性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2012, 22(5): 46-49.
- [16] Visser S A, Cooper S L. Comparison of the physical properties of carboxylated and sulfonated model polyurethane ionomers[J]. Macromolecules, 1991, 24(9): 2 576-2 583.
- [17] Thomas Rogaume, Lucas Bustamante Valencia, Eric Guillaume, et al. Development of the thermal decomposition mechanism of polyether polyurethane foam using both condensed and gas-phase release data[J]. Combustion Science and Technology, 2010, 183(7): 627-644.
- [18] 黄中元, 孙东成. 基于磺酸盐的水性聚氨酯研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(10): 50-54.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0095-04

纳米氧化铜催化 2-芳基取代酞嗪酮 的合成反应研究

张 金¹, 马宇强¹, 马养民^{1, 2}, 杨秀芳^{1, 2}, 罗力文¹, 史天彩¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘 要:酞嗪酮类化合物是一类具有良好药理活性的含氮杂环化合物. 以邻甲酰基苯甲酸、苯肼为原料, 以乙醇作为溶剂, 在纳米 CuO 的催化下回流 8 h, 以较高的收率合成了 2-芳基取代酞嗪酮类化合物 10 个, 并通过¹H-NMR、¹³C-NMR、MS、熔点等手段对产物进行了表征. 结果表明, 该合成酞嗪酮类化合物的方法具有操作简便、收率较高、溶剂与催化剂廉价易得等优点, 且催化剂可重复使用.

关键词:酞嗪酮; 纳米氧化铜; 可回收

中图分类号:O626

文献标志码:A

CuO nanoparticles-catalyzed synthesis of 2-Aryl substituted phthalazinones

ZHANG Jin¹, MA Yu-qiang¹, MA Yang-min^{1, 2}, YANG Xiu-fang^{1, 2},
LUO Li-wen¹, SHI Tian-cai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Phthalazinones is one of the nitrogen control heterocycle compounds and proved to have extensive pharmacological activities. Ten of substituted phthalazine-1(2H)-ones were prepared in good yields with 2-carboxybenzaldehyde and aromatic hydrazines as the substrate, alcohol as the solvent and nano CuO as the catalyst. All of the products were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS and melting points test. This method has many advantages, such as simple experimental procedures, environmentally friendly solvent, inexpensive and recyclable catalyst.

Key words: phthalazinones; nano CuO; recyclable

* 收稿日期:2017-07-10

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTTSNY03-04); 陕西省科技厅重大科技创新计划项目(2013ZKC(二)07-03); 陕西省教育厅 2017 年专项科学研究计划(17JK0107); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-26)

作者简介:张 金(1985—), 男, 黑龙江北安人, 讲师, 博士, 研究方向:反应方法学

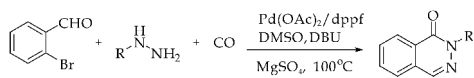
0 引言

杂环化学是有机化学的一个重要分支,含氮杂环化合物则在所有杂环化合物当中属于应用最广泛,种类最多的一类杂环化合物,多数含氮杂环化合物具有较好的生物活性、药理活性. 酞嗪酮类化合物是一类六元含氮杂环化合物,据报导其治疗糖尿病^[1]、高血压^[2]、乙型肝炎^[3]、哮喘^[4]、惊厥^[5]、心血管疾病^[6]等疾病都有良好的效果,如目前市场上一种成熟的药物-盐酸氮卓斯汀就属于酞嗪酮类化合物,可作为一种效果非常好的抗组胺剂来治疗过敏性鼻炎,并且在一些抑制剂如磷酸二酯酶抑制剂、聚腺苷二磷酸-核糖聚合酶抑制剂^[7-9]中也可以发现酞嗪酮结构. 基于酞嗪酮类化合物具有良好的生物活性、药理活性,该类化合物的合成受到广大有机合成工作者的关注.

国内外合成酞嗪酮的方法主要分为两类. 一类是[3+2+1]环缩合反应,其特点为底物中有一个羰基,再通过 CO 羰基化反应与芳香肼反应缩合成环. 这一类反应多以邻溴苯甲醛与苯肼^[10]经过钯催化羰基化反应来完成,如图 1(a)所示;随后也有很多科研工作者通过使用不同的 CO 替代品如八羰基二钴^[11]、六羰基钼^[12]等来完成这个反应,如图 1(b)所示;2014 年湘潭大学邓国军教授课题组报导了一种使用邻溴苯甲酸甲酯与苯肼反应,钯催化剂催化多聚甲醛作为 CO 替代物来合成 2-芳基取代酞嗪酮的方法^[13],如图 1(c)所示.

另一类是[4+2]环缩合方法,主要是指使用邻甲酰基苯甲酸或邻苯二羰基化合物与苯肼来反应,如图 2 所示. 本文所探究的反应亦属于这一类反应,如图 3 所示,这一类反应因不需要额外的羰基源故反应相对容易完成^[14-19]. 然而目前已有的这些方法都或多或少的存在一定的局限性与不足,如使用贵金属 Pd 催化剂增加了反应成本;使用有毒的 CO 气体参与反应;使用毒性较大的溶剂等. 因此,寻找一种高效、低廉的反应体系来合成酞嗪酮及其衍生物显得尤为重要.

本文发展了以纳米氧化铜为催化剂,乙醇为溶剂,邻甲酰基苯甲酸与苯肼为底物的一锅法合成 2-芳基取代酞嗪酮的方法,该方法溶剂绿色无毒,催化剂高效低廉且可重复使用,实验操作也相对简单.



(a) CO 为羰基化试剂

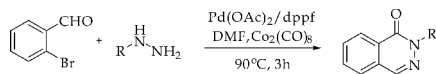
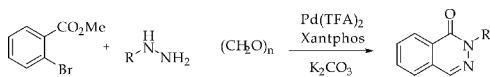
(b) Co₂(CO)₈ 为羰基化试剂(c) (CH₂O)_n 为羰基化试剂

图 1 [3+2+1]环缩合制备酞嗪酮

邻二羰基化合物与苯肼反应

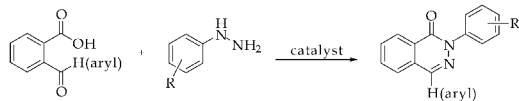


图 2 [4+2]环缩合制备酞嗪酮

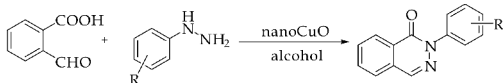


图 3 本文所用方法

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:纳米 CuO (直径 40 nm),阿拉丁试剂有限公司;邻甲酰基苯甲酸,阿拉丁试剂有限公司;所用的芳香肼,上海迈瑞尔化学技术有限公司.

(2)主要仪器:XT5 型显微熔点仪,北京市科仪电光仪器厂;AVANCE III 400MHz 核磁共振仪(TMS 内标)和 Impact HDQ-TOF 高分辨质谱,德国 Bruker 公司;旋转蒸发仪,上海亚荣科技有限公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司.

1.2 实验过程

2-芳基取代酞嗪酮的合成路线如图 4 所示.

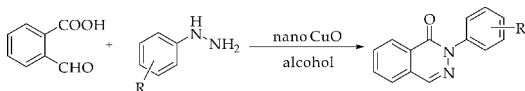


图 4 2-芳基-酞嗪酮的合成路线

在反应瓶中依次加入 1.0 mmol 邻甲酰基苯甲酸、1.0 mmol 芳香肼、0.05 mmol 纳米 CuO、5 mL 无水乙醇,在回流的温度下搅拌反应,反应过程中使用 TLC 监测反应进程,反应结束后收集反应液倒入 0.7 g 硅胶(200~300 目)中进行拌样,浓缩溶剂待干燥后研为粉末,使用硅胶装柱,用石油醚:乙酸乙酯=10:1 混合溶剂为淋洗液,分离得

到产物后通过重结晶纯化产物,并通过 NMR、MS 以及熔点测定对产物结构进行表征。

目标化合物表征数据如下:

2-苯基-1-(2H)-酞嗪酮(3a):棕褐色晶体,熔点: 103 °C ~ 105 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.88-7.80 (m, 2H), 7.77-7.75 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 2H), 7.52-7.49 (m, 2H), 7.41-7.38 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 159.2, 142.0, 138.4, 133.4, 131.9, 129.6, 128.7, 128.7, 127.7, 127.3, 126.1, 125.7; MS (EI) m/z (%) 221 (100), 193, 165, 89, 77. HRMS calcd. for: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 223.0871$, found = 223.0873.

2-(4-甲基苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3b):棕褐色油状物, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ 8.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.87-7.79 (m, 2H), 7.76-7.74 (m, 1H), 7.54-7.52 (m, 2H), 7.31-7.29 (m, 2H), 2.41 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 159.2, 139.4, 138.3, 137.7, 133.4, 131.7, 129.5, 129.4, 128.6, 127.2, 126.1, 125.5, 21.2; HRMS calcd. for: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 237.1028$, found = 237.1027.

2-(3-甲基苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3c):棕褐色油状物, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.87-7.79 (m, 2H), 7.76-7.74 (m, 1H), 7.46-7.36 (m, 3H), 7.21-7.20 (s, 1H), 2.43 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 159.1, 141.7, 138.7, 138.3, 133.4, 131.9, 129.4, 128.5, 128.5, 128.5, 127.1, 126.3, 126.0, 122.8, 21.3; HRMS calcd. for: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 237.1028$, found = 237.1031.

2-(4-乙基苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3d):棕褐色固体,熔点 104 °C ~ 106 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ 8.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.87-7.79 (m, 2H), 7.75 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.33-7.31 (m, 2H), 2.74-2.69 (q, J = 6.7 Hz, 2H), 1.28 (t, J = 8.0 Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 159.1, 143.8, 139.6, 138.2, 133.3, 131.8, 129.5, 128.6, 128.1, 127.2, 126.0, 125.5, 28.5, 15.4; HRMS calcd. for: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 251.1184$, found = 251.1181.

2-(4-甲氧基苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3e):淡黄色固体,熔点 105 °C ~ 107 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ 8.53 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.30

(s, 1H), 7.95-7.74 (m, 3H), 7.68-7.51 (m, 2H), 7.10-6.98 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 159.2, 158.9, 138.2, 135.0, 133.3, 131.8, 129.5, 128.5, 127.2, 126.9, 126.0, 114.0, 55.5; HRMS calcd. for: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 253.0977$, found = 253.0976.

2-(4-叔丁基苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3f):黄色固体,熔点 85 °C ~ 87 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.87-7.79 (m, 2H), 7.75 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.59-7.57 (m, 2H), 7.52-7.50 (m, 2H), 1.36 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 159.2, 150.7, 139.4, 138.2, 133.3, 131.8, 129.5, 128.6, 127.3, 126.0, 125.7, 125.2, 34.6, 33.3; HRMS calcd. for: $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 279.1497$, found = 279.1499.

2-(3-氟苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3g):白色固体,熔点 103 °C ~ 105 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.49 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.93-7.76 (m, 2H), 7.74 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.53-7.41 (m, 3H), 7.08 (td, J = 8.3, 2.4 Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 162.4 (d, J_{CF} = 244 Hz), 159.0, 143.0 (d, J_{CF} = 9.9 Hz), 138.7, 133.6, 132.1, 129.7 (d, J_{CF} = 8.8 Hz), 129.3, 128.3, 127.2, 126.2, 121.1 (d, J_{CF} = 2.9 Hz), 114.5 (d, J_{CF} = 20.0 Hz), 113.2 (d, J_{CF} = 24.7 Hz). HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FN}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 241.0777$; Found: 241.0775.

2-(4-氟苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3h):棕褐色固体,熔点 157 °C ~ 159 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.88-7.74 (m, 3H), 7.67-7.62 (m, 2H), 7.20-7.14 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 161.6 (d, J_{CF} = 246 Hz), 159.1, 138.6, 137.8, 133.6, 132.1, 129.4, 128.4, 127.5 (d, J_{CF} = 8.5 Hz), 127.2, 126.2, 115.5 (d, J_{CF} = 22.8 Hz). MS (EI) m/z (%) 240 (100), 211, 184, 109, 95; HRMS calcd. for: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{FN}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+ = 241.0772$, found = 241.0771.

2-(4-氯苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3i):棕褐色固体,熔点 168 °C ~ 170 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ 8.53 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 7.92-7.82 (m, 2H), 7.81-7.76 (m, 1H), 7.71-7.65 (m, 2H), 7.51-7.45 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 158.6, 139.9, 138.2,

133.2,132.8,131.6,129.0,128.3,127.9,126.8,126.4,125.7. HRMS calcd. for: $C_{14}H_9ClN_2O$ $[M+H]^+=257.047\ 62$,found=257.047\ 60.

2-(3-氯苯基)-1-(2H)-酞嗪酮(3j):亮黄色固体,熔点 133 ℃ ~ 135 ℃,¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz,ppm):δ 8.47 (d,*J* = 7.7 Hz,1H),8.26(s,1H),7.85-7.77(m,2H),7.73-7.70(m,2H),7.61 (d,*J*=8.0 Hz,1H),7.39(t,*J*=8.0 Hz,1H),7.33 (d,*J*=8.3 Hz,1H).¹³C-NMR (100 MHz,CDCl₃, ppm):δ 158.9,142.7,138.7,134.1,133.6,132.1,129.5,129.2,128.2,127.6,127.1,126.2,125.8,123.7. HRMS calcd. for: $C_{14}H_9ClN_2O$ $[M+H]^+=257.047\ 62$,found=257.047\ 61.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

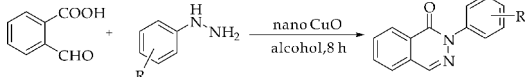
以邻甲酰基苯甲酸、苯肼为反应底物,考察不同的溶剂、催化剂对反应产率的影响,结果如表 1 所示.当不加催化剂时以乙醇为溶剂,回流温度下反应 6 h,此条件下酞嗪酮的产率只有 30%(序号 1);相同条件下加入 5 mol% nano CuO 作为催化剂时发现产率提升近一倍,表明纳米氧化铜的作用很大(序号 2);当反应时间提升为 8 h 时产率达到了 80%(序号 3),然而进一步提升反应时间到 10 h 时,酞嗪酮的产率并没有很明显的提升(序号 4),所以确定最佳反应时间为 8 h;当使用纳米氧化锌替代纳米氧化铜作为催化剂时,相同的反应条件下只得到了 40%产率的酞嗪酮,纳米四氧化三铁也被用于催化这个反应,但是并没有得到很高的产率(序号 5-6),因此确定纳米氧化铜为最佳的催化剂;后面同样考察了不同的溶剂对于反应的影响,甲醇、乙腈、DMF 相对于乙醇来说都没有能使反应更好的进行(序号 7-9),经过以上的实验确定最佳反应条件为:使用纳米氧化铜作为催化剂,乙醇作为溶剂,在回流温度下搅拌反应 8 h.

表 1 反应条件的筛选				
序号	溶剂	催化剂	反应时间	产率
1	乙醇	—	6 h	30%
2	乙醇	nanoCuO	6 h	60%
3	乙醇	nanoCuO	8 h	80%
4	乙醇	nanoCuO	10 h	82%
5	乙醇	nanoZnO	8 h	40%
6	乙醇	nanoFe ₃ O ₄	8 h	45%
7	甲醇	nanoCuO	8 h	60%
8	乙腈	nanoCuO	8 h	30%
9	DMF	nanoCuO	8 h	26%

2.2 反应底物的拓展

在优化的反应条件下,考察该催化体系对目标产物的催化效果,结果如表 2 所示.从表 2 可以看出,相对来说,供电子取代基取代的苯肼得到的对应产物的产率较高,卤素取代的苯肼则反应活性较低;邻位间位取代基相对于对位取代基明显反应活性要有所降低,说明空间位阻效应对于这个反应有一定的影响.

表 2 不同取代基团对产率的影响

			
化合物	产率/%	化合物	产率/%
3a; R=H	80	3b; R=4-CH ₃	86
3c; R=3-CH ₃	82	3d; R=4-C ₂ H ₅	85
3e; R=4-OCH ₃	87	3f; R=4-t-Bu	82
3g; R=3-F	75	3h; R=4-F	79
3i; R=4-Cl	76	3j; R=3-Cl	72

2.3 催化剂的重复使用

将反应液过滤后回收得到的催化剂用乙醇洗涤、烘干,以邻甲酰基苯甲酸、苯肼为反应底物,探究使用不同次数后催化剂对于反应的催化效果,重复使用 3 次后发现 3a 的产率由 80%降为 73%,这说明催化剂的活性随着使用次数的增加并没有明显降低,如表 3 所示.

表 3 催化剂的重复利用

重复使用次数	1	2	3	4	5
分离产率/%	80	75	73	62	38

3 结论

以纳米氧化铜作为催化剂,乙醇作为溶剂在回流温度下搅拌反应 8 h 可以有效合成 2-芳基取代酞嗪酮,该方法具有实验操作简单,使用无毒的乙醇作为溶剂,价格低廉的纳米氧化铜作为催化剂,且催化剂具有可以回收重复使用,反应时间短、效率高等特点.

参考文献

[1] Madhavan G R,Chakrabarti R,Kumar S K B,et al. Novel phthalazinone and benzoxazinone containing thiazolidinediones as antidiabetic and hypolipidemic agents[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2001, 36 (7-8): 627-637.

[2] Demirayak S,Karaburun A C,Beis R,et al. Some pyrrole substituted aryl pyridazinone and phthalazinone derivatives and their antihypertensive activities [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2004, 39 (12): 1 089-1 095.



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0099-05

一种新型聚丙烯酰胺微球封堵剂的 制备及其性能研究

隋明炜¹, 赖小娟^{1,2}, 沈一丁^{1,2}, 王 磊^{1,2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)为共聚单体,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,过硫酸铵(APS)与亚硫酸氢钠(SHS)为复合引发剂,白油为连续相,以 Span80 作为乳化剂,以气相二氧化硅作为核,采用反相乳液聚合合法合成了具有超低界面张力的含有无机核的聚合物微球封堵剂,并对其膨胀性、界面张力、耐盐性、稳定性等性能进行了分析,结果表明,此封堵剂是一种以气相二氧化硅为核的新型聚合物微球,该微球可从初始粒径 423.7 nm 膨胀到 5 μm ,界面张力可达到 10^{-3} mN/m,耐矿化度可达到 60 000 mg/L,聚合物微球稳定性良好。

关键词:封堵剂;反相乳液聚合;界面张力;无机核

中图分类号:TE39;TE358.3

文献标志码:A

Preparation and performance of a novel polyacrylamide microspheres as plugging agent

SUI Ming-wei¹, LAI Xiao-juan^{1,2}, SHEN Yi-ding^{1,2}, WANG Lei^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Using acrylamide(AM) and acrylic acid(AA) as the comonomers, N,N'-methylene bis-acrylamide(MBA) as crosslinker, ammonium persulfate(APS) and sodium bisulfite(SHS) as composite initiator, white oil as continuous phase, Span80 as emulsifier and the fumed silica as core, a novel polyacrylamide microspheres containing inorganic core used for plugging agent was prepared by inverse emulsion polymerization. And the expansibility, interfacial tension, salt tolerance and stability were analyzed. The results showed that the plugging agent is a novel polyacrylamide microspheres with fumed silica inorganic core, its particle size can swell from 423.7 nm to 5 μm , its interfacial tension can reach 10^{-3} mN/m and its salts tolerancy is determined as high as 60 000 mg/L. The polyacrylamide microspheres has good stability.

Key words: plugging agent; inverse emulsion polymerization; interfacial tension; inorganic core

* 收稿日期:2017-07-25

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2016GY-193);陕西省科技厅协同创新计划项目(2015XT-58)

作者简介:隋明炜(1985—),男,山东威海人,在读博士研究生,研究方向:油田化学品的开发及应用

0 引言

油田开发进入高含水开采期,油层波及系数低,引起原油采收率太低以及后期油藏水淹等难题,因此油田开采需要先进的新型深部调剖堵水技术以提高采收率^[1-7]。聚丙烯酰胺微球是一类用途广泛的吸水性树脂,被应用于油田深部调剖堵水,主要针对非均质性强、高含水、大孔道发育的油田深部调剖,为改善水驱开发效果而开发的新技术^[8-13]。而目前常用的聚合物微球封堵剂存在以下问题:生产成本低、封堵过程存在凝胶影响、不容易分解、耐盐性不高及低界面张力等问题,直接影响封堵措施的实施效果和油田的开发效果^[14,15]。

本研究以丙烯酰胺和丙烯酸为共聚单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵(APS)与亚硫酸氢钠(SHS)为复合引发剂,白油为连续相,以 Span80 作为乳化剂,以气相二氧化硅作为核,采用反相乳液聚合法合成了具有超低界面张力含有无机核的聚合物微球封堵剂,并对其膨胀性、界面张力、耐盐性及稳定性等性能进行了系统分析。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

(1)主要原料:丙烯酰胺(AM),工业级,江西昌九农科化工有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),过硫酸铵(APS),亚硫酸氢钠(SHS),均为化学纯,天津市化学试剂六厂;白油,工业级,广州穗欣化工有限公司;Span-80,分析纯,烟台双双化工有限公司;气相二氧化硅,工业级,广州亿峰化工科技有限公司;自来水。

(2)主要仪器:AR2000ex 动态流变仪(美国 TA 公司);动态激光光散射粒径分析仪(Brookhaven 公司,美国);TX500C 旋转滴超低界面张力仪(美国科诺公司);H-600 透射电子显微镜(日本,日立公司);TURBISCAN Lab 全能稳定性分析仪(法国 Formulaction 公司)。

1.2 微球的制备

(1)油相配制:将油相白油放入装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的 500 mL 三口烧瓶中,然后将气相二氧化硅和 Span-80 按照一定比例加入三口瓶中,常温开启搅拌装置 30 min。

(2)水相配制:用烧杯将单体 AM 加水溶解,然后加入 AA、交联剂 MBA,放在磁力搅拌器上搅

拌均匀,待完全溶解后加入 NaOH 中和,加入 SHS,将水相缓慢滴加到油相中,并乳化 30 min,升温至 40 °C 后缓慢加入 APS,反应 4~5 h,冷却出料即得到新型聚丙烯酰胺微球封堵剂。

1.3 性能测试

配制质量浓度为 0.5% 的聚丙烯酰胺微球溶液,在 60 °C 恒温溶胀,考察不同溶胀时间对微球溶胀性的影响。采用动态激光光散射粒径分析仪测试复合乳液的粒度分布曲线;采用 TX500C 旋转滴超低界面张力仪对其界面张力进行测定;采用透射电子显微镜对染色后的聚合物微球的粒子形貌进行观察;采用全能稳定性分析仪 TURBISCAN Lab 对聚合物微球的稳定性进行测试。采用美国 TA 公司的 AR2000ex 动态流变仪对微球溶液粘弹性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 聚合物微球的粘弹性

聚合物微球溶液的粘弹性与振荡频率的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出,在振荡频率范围内,聚合物微球乳液的弹性模量 G' 和粘性模量 G'' 随振荡频率的变化幅度较小,且 G' 明显大于 G'' ,说明聚合物微球体系结构稳定,没有发生破坏,并且其弹性大于黏性,是一种弹性球体。

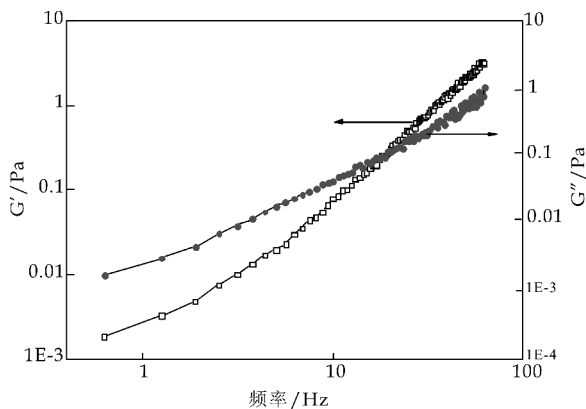
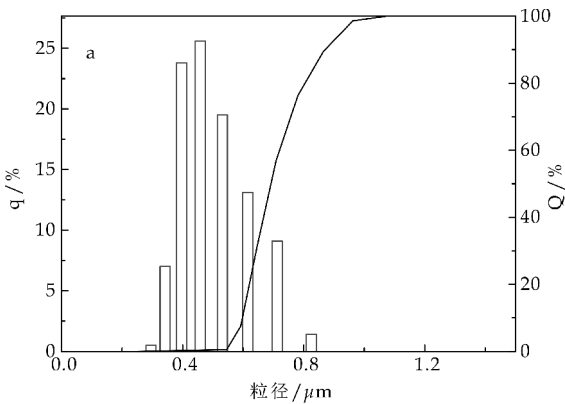


图 1 聚合物微球模量与振荡频率的关系

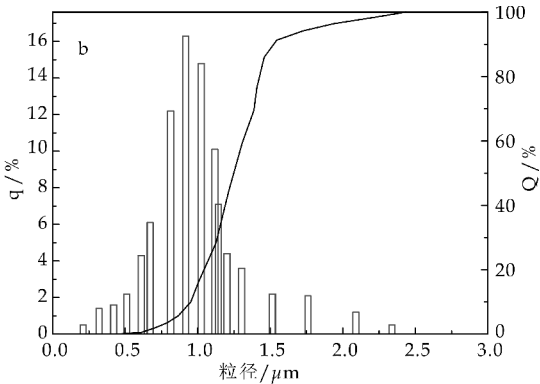
2.2 膨胀性分析

图 2 为不同溶胀时间的微球粒径分布图。纵坐标 q 为粒径区间分布,表示一系列粒径区间中颗粒的含量。纵坐标 Q 称为累计分布,表示小于某粒径颗粒的含量。由图 2 可以发现,未溶胀的聚合物微球其平均粒径约为 423.7 nm,由于其初始粒径小,其可以在地层孔中发生运移,对较小孔吼实施有效的封堵,在溶胀 1 d 后,微球粒径膨胀到 1 μm 左右,由于其为弹性球体,可以发生变形突破,向地层深处进一步运移进行封堵,在溶胀 5 d 后,其粒径膨胀到 5 μm 左右,有的甚至可以膨胀到 7 μm ,预

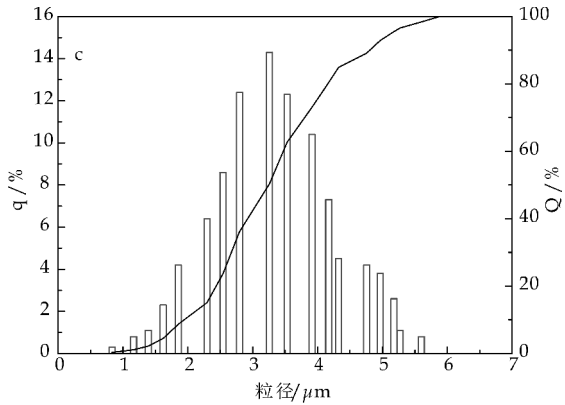
计已经可以对地层中一些天然裂缝及人工裂缝实施有效的封堵。



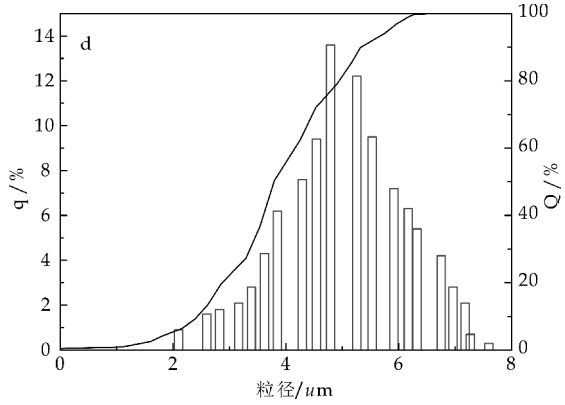
(a)溶胀时间为 0 d 后的微球粒径分布图



(b)溶胀时间为 1 d 后的微球粒径分布图



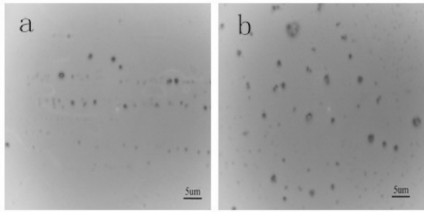
(c)溶胀时间为 3 d 后的微球粒径分布图



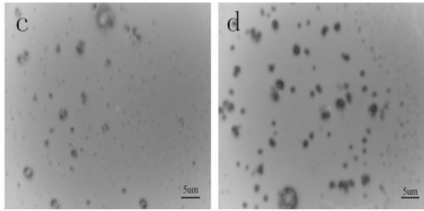
(d)溶胀时间为 5 d 后的微球粒径分布图

图 2 不同溶胀时间的粒径分布图

图 3 为不同溶胀时间的微球显微镜照片,图 4 为不同溶胀时间的微球水溶液溶胀图. 由图 3 和图 4 可以看出,随着溶胀时间的延长,微球逐渐变大,其水溶液膨胀明显,可见微球发生了明显的水化膨胀,这一结论也与微球粒径测试图一致.

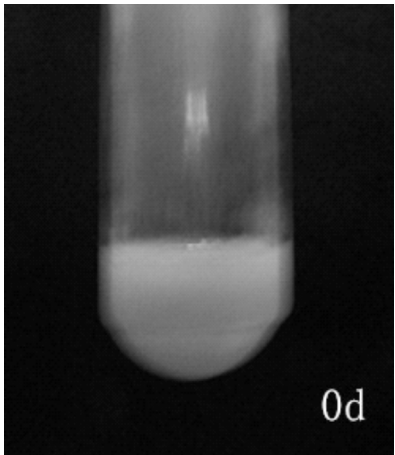


(a)未溶胀的微球照片 (b)溶胀 1 d 的微球照片

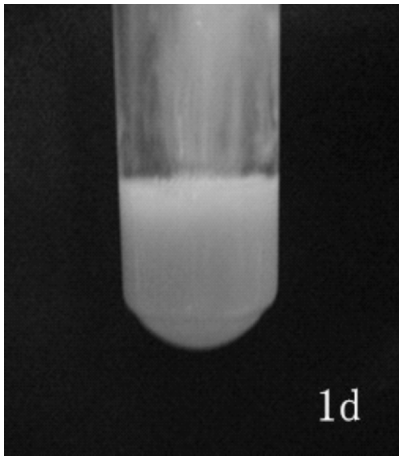


(c)溶胀 3 d 的微球照片 (d)溶胀 5 d 的微球照片

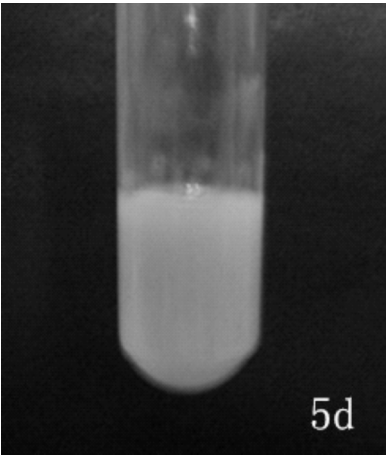
图 3 不同溶胀时间的微球显微镜照片



(a)未溶胀的微球水溶液图



(b)溶胀 1 d 的微球水溶液图

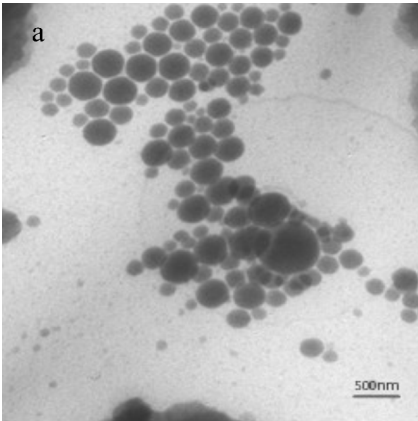


(c)溶胀 5 d 的微球水溶液图

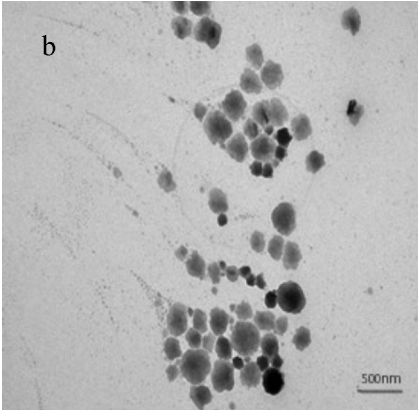
图 4 不同溶胀时间的水溶液溶胀图

2.3 聚合物微球形貌观察

加和不加二氧化硅作为无机核制备的聚合物微球的形貌如图 5 所示. 图 5(a)为未加入气相二氧化硅制备的聚合物微球封堵剂形貌图,其形状为球形,图 5(b)为加入气相二氧化硅制备的聚合物微球封堵剂形貌图,其形状为类球形,这是因为加入气相二氧化硅后,聚合物层包裹在无机颗粒表面,因此,形状为不规则球形.



(a)不加无机核制备的聚合物微球的形貌



(b)加无机核制备的聚合物微球的形貌

图 5 加和不加无机核制备的聚合物微球形貌对比图

2.4 封堵剂的界面张力

不同浓度聚合物微球的界面张力如图 6 所示. 由图 6 可以看出,随着聚合物微球浓度的增高,其界面张力逐渐降低,在浓度为 0.5% 时,聚合物微球在 12 min 后的界面张力已经可以达到 5.3×10^{-3} mN/m,说明聚合物微球具有超低的界面张力.

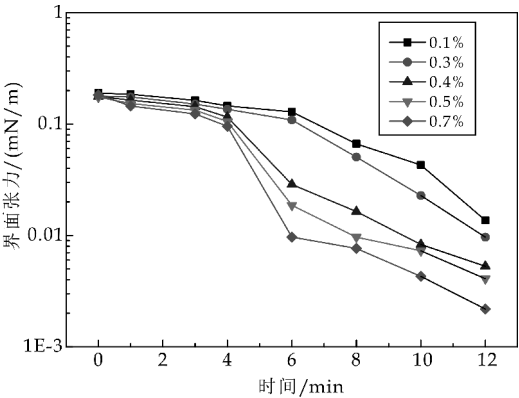


图 6 不同浓度聚合物微球的界面张力图

2.5 封堵剂的耐盐性分析

不同矿化度条件下封堵剂的界面张力变化如图 7 所示. 由图 7 可以看出,随着矿化度的不断增加,聚合物微球封堵剂的界面张力降为 10^{-3} mN/m 的时间变长,在矿化度为 10 000 mg/L 时,在 2 min 内其界面张力就可以达到超低值,当矿化度达到 60 000 mg/L 时,聚合物微球封堵剂的界面张力在 16 min 后才可以达到 10^{-3} mN/m 数量级,并且界面张力值较 10 000 mg/L、30 000 mg/L、50 000 mg/L 矿化度时的界面张力值大,在矿化度达到 70 000 mg/L 后,其界面张力就很难达到 10^{-3} mN/m 数量级了,即使这样,因为现有的聚合物微球产品不具备超低界面张力,所以本论文制备的聚合物微球封堵剂较现有的聚合物微球已经取得了进步,其耐盐性可达到 60 000 mg/L 矿化度,该聚

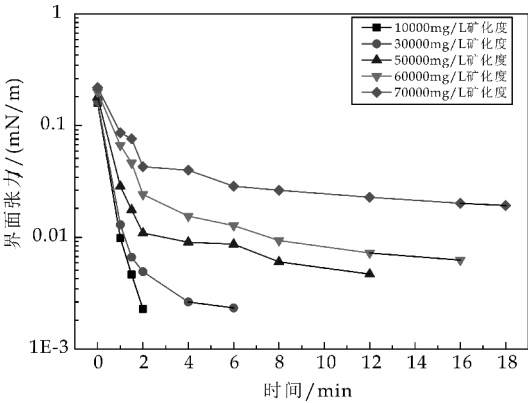


图 7 不同矿化度条件下封堵剂的界面张力变化图

合物微球封堵剂既具有封堵的性能,又同时具有超低界面张力和耐盐性。

2.6 稳定性分析

图8为放置15 d后该聚合物微球的稳定性测试图。图8中每条曲线表示以第一条曲线为基准,在特定时刻样品瓶中不同高度位置的散射率。通过观察其光散射率,可以看出,较第一条基线相比,从底部(1 mm)到上部(37 mm)的散射率几乎都是平行的,这表明乳液在贮存过程中相对稳定、均一,没有出现明显的分层,说明聚合物微球稳定性能良好。随着测试时间的延长,粒径大的微球逐渐下沉,在瓶子底部1 mm处光的散射率增大,整体稳定性很好。

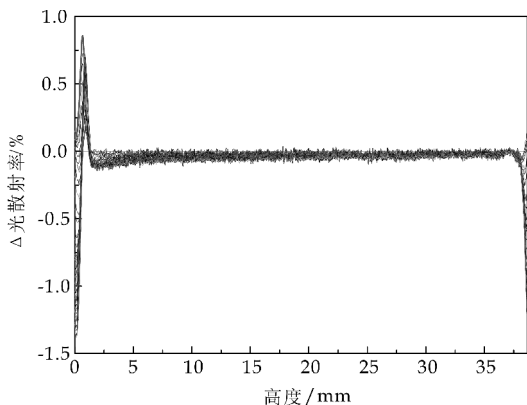


图8 放置15 d的聚合物微球稳定性分析图

3 结论

本文采用反相乳液聚合法成功合成了具有超低界面张力含无机核的聚合物微球,通过对聚合物微球封堵剂进行膨胀性及稳定性分析,可以看出其具有明显的水化膨胀性,稳定性较好,未出现明显的分层。其界面张力可以达到 10^{-3} mN/m,耐盐性可达到60 000 mg/L矿化度,可见该聚合物微球封堵剂既具有良好的封堵性能,又同时具有超低界面张力和耐盐性的优点。

参考文献

[1] Tang Mingguang, Zhang Guicai, Ge Jijiang, et al. Investigation into the mechanisms of heavy oil recovery by novel

alkaline flooding[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2013, 421(11): 91-100.

[2] 喻 琴, 蒋鑫浩. 聚丙烯酰胺微球在油田调剖堵水中的应用研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(7): 13-16.

[3] 杨茂洁, 李小瑞, 王小荣, 等. 蛭石/聚丙烯酰胺复合纳米微球的制备及其性能[J]. 油田化学, 2014, 31(4): 508-512.

[4] 赖小娟, 宫米娜, 马国艳, 等. 酚醛树脂交联聚丙烯酰胺弱凝胶的制备与性能评价[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(3): 75-78.

[5] Lin M, Zhao Q, Dang S, et al. Preparation and properties of terpolymeric microspheres for deep profile control in oilfields[J]. Material Research Innovations, 2016, 19(S5): 574-579.

[6] Wang Z, Zhao X, Bai Y, et al. Study of a double cross-linked HPAM gel for in-depth profile control[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2016, 37(7): 1 010-1 018.

[7] Yazhou Zhou, Daiyin Yin. Study and application of numerical simulation of deep profile control with weak gel[J]. International Journal of Control and Automation, 2013, 6(5): 297-314.

[8] 林梅钦, 郭金茹, 徐凤强, 等. 微米级交联聚丙烯酰胺微球分散体系的封堵特性[J]. 石油化工, 2014, 43(1): 91-96.

[9] 杨长春, 岳湘安, 周代余, 等. 耐温耐盐聚合物微球性能评价[J]. 油田化学, 2016, 33(2): 254-260.

[10] 陈 渊, 孙玉青, 温栋良, 等. 聚合物纳米微球调驱性能室内评价及现场试验[J]. 石油钻探技术, 2012, 40(4): 102-106.

[11] He J, Yue X, Sun Y, et al. Preparation of uniform poly(acrylamide-co-DVB) microspheres in a low toxicity solvent by dispersion polymerization[J]. Australian Journal of Chemistry, 2015, 68(8): 1 276-1 281.

[12] 刘 祥, 杜荣荣, 邓凯迪, 等. 交联聚丙烯酰胺纳米微球的制备及性能评价[J]. 2015, 32(11): 1 301-1 306.

[13] 夏燕敏, 宋晓芳, 于志省, 等. 聚丙烯酰胺微球的制备方法及其在油田调剖封堵中应用的研究进展[J]. 2014, 43(6): 729-734.

[14] Jingqi Ji, Chenlu Zeng, Yangchuan Ke, et al. Preparation of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/silica nanocomposite microspheres and their performance as a plugging material for deep profile control[J]. 2017, 134(46): 45 502-45 512.

[15] 吴 念, 高保娇, 徐 立, 等. 强阴离子型丙烯酸胺共聚物 P(AM-co-NaAMPS) 的结构与性能[J]. 高分子学报, 2004, 24(3): 355-360.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0104-05

存在部分连通断层的条带状油藏试井解释新模型

曾 杨^{1,2}, 康晓东^{1,2}, 谢晓庆^{1,2}, 石 爻^{1,2}, 张烈辉³

(1. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028; 2. 中海油研究总院, 北京 100028; 3. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘 要:条带状油藏是断块油田中最常见的构造形态之一,国内外学者对非封闭断层的研究大都集中于均质油藏和复合油藏. 因此,用现有的试井解释模型对具有存在非封闭断层的条带状油藏试井资料进行解释所得到的结果往往并不理想. 通过引入界面表皮的概念,将部分连通断层视为一个无限薄的表皮边界,建立了条带状油藏中存在部分连通断层的试井解释新模型,并利用 Fourier 指数变换和 Laplace 变换等方法进行求解,绘制了井底压力响应特征曲线. 分析表明:界面表皮越大,曲线上翘越多,当它足够大时,表现为封闭断层的特征;边界距离对典型曲线形态的影响显著;流度比、厚度比、导压系数比主要影响压力导数曲线上升和下降.

关键词:部分连通断层; 条带状油藏; 界面表皮; 试井模型; 典型曲线

中图分类号:TE353 **文献标志码:**A

Transient pressure behavior analysis in a banded reservoir with partially communicating faults

ZENG Yang^{1,2}, KANG Xiao-dong^{1,2}, XIE Xiao-qing^{1,2}, SHI Yao^{1,2}, ZHANG Lie-hui³

(1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China; 2. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China; 3. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract:Banded reservoir is one of the most common structures in fault block reservoir, most of the researches on non-closed faults are concentrated in homogeneous reservoirs and composite reservoirs. When we used the existing well testing interpretation models to interpret the actual banded reservoir well test data with partially communicating fault boundary, the obtained results are not always ideal. A well testing model for wells located near a partially communicating fault in a two-zone, banded reservoir was established by introduced the “boundary skin” concept, the solution was obtained with the Fourier and Laplace transformation. Type curves were plotted by the Stehfest numerical inversion method and this model was verified by the examples. The result showed that the bigger the boundary skin value, the more the curve upturned; the boundary distance has a significant effect on the typical curve shape; the mobility ratio, thickness ratio, pressure conductivity coefficient mainly affected the pressure derivative curve rise and fall.

Key words: partially communicating fault; banded reservoir; boundary skin; well testing

model; type curve

0 引言

国内外学者对封闭断层^[1-4]的研究较为系统和成熟. 一般的, 常用于判别封闭断层的方法就是 Horner 半对数曲线法^[5]. 1975 年, Prasad 和 Tiab 等^[6-8]将存在一条封闭断层边界的模型扩展到多条交叉或者平行的封闭断层模型. 然而, 目前对非封闭断层的研究大都集中于均质油藏和复合油藏. Bixel 等^[9]首次提出将断层视为非封闭边界, 但他所建立模型仅仅考虑岩石和流体性质在平面上发生突然变化的情形, Kuchuk 等^[10]后来对该模型的求解方法进行了完善. 1984 年, Stewart 和 Streltsova 等^[11,12]在 Bixel 研究的基础上通过数值模拟研究了部分连通断层对干扰试井的影响. Yaxely^[13]、李传亮^[14]推导了无限大均质油藏中含有部分连通断层模型的解析解. 在此基础上, Ambastha 和张望明等^[15,16]进一步研究了复合油藏中存在部分连通断层边界的井底压力响应特征.

上述对条带状油藏中存在非封闭断层的情况并没有研究, 而实际油藏由于沉积环境的影响, 区块油田中最常见的构造形态之一为条带状油藏, 它直接影响到后续压力波传播到断层边界的反应.

为此, 本文通过引入 Everdingeen^[17]和 Hurst^[18]提出的界面表皮的概念, 将部分连通断层视为一个无限薄的表皮边界, 建立了存在部分连通断层的条带状油藏试井解释新模型, 绘制了模型的井底压力响应特征曲线并对相关的影响因素进行了分析.

1 渗流物理模型

针对两条平行不渗透边界的条带状油藏中存在部分连通断层的情形, 如图 1 所示. 假设断层两侧的岩石特性、储层厚度及渗透率不同, 但同一区域内为均质油藏且各向同性. 激动井为定产量线源, 且流体为微可压缩等温渗流, 流动服从达西定律. 引入界面表皮的概念考虑两个储层区域之间断面的传导率, 忽略重力和毛管力的影响.

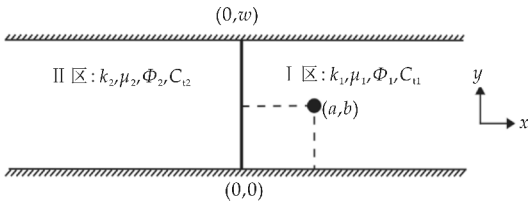


图 1 存在部分连通断层的条带状油藏示意图

2 数学模型的建立及求解

2.1 数学模型的建立

根据图 1 所建立的坐标系和上述假设条件, 以基本的渗流力学理论为依据, 根据前面的假设条件, 激动井为定产量线源, 且以产量 q 生产, 开井前地层各处压力相等, 均为 p_i , 根据点源函数理论, 可推导出条带状油藏中存在部分连通断层的无因次试井解释模型.

(1) 渗流微分方程

I 区, 对 $x_D > 0$:

$$\frac{\partial^2 p_{1D}}{\partial x_D^2} + \left(\frac{\pi}{w_D}\right)^2 \frac{\partial^2 p_{1D}}{\partial y_D^2} + \frac{2\pi^2}{w_D} \delta(x_D - a_D) \delta(y_D - b_D) = \frac{\partial p_{1D}}{\partial t_D} \tag{1}$$

II 区, 对 $x_D < 0$:

$$\frac{\partial^2 p_{2D}}{\partial x_D^2} + \left(\frac{\pi}{w_D}\right)^2 \frac{\partial^2 p_{2D}}{\partial y_D^2} = \frac{1}{\eta_D} \frac{\partial p_{2D}}{\partial t_D} \tag{2}$$

式(1)~(2)中, 无因次变量分别为:

$$\begin{aligned} p_{1D} &= \frac{2\pi k_1 h_1}{\mu_1 q} [p_i - p_1(x, y, t)], \\ p_{2D} &= \frac{2\pi k_1 h_1}{\mu_1 q} [p_i - p_2(x, y, t)], w_D = \frac{w}{r_w}, \\ x_D &= \frac{x}{r_w}, y_D = \frac{\pi}{w_D} \frac{y}{r_w}, a_D = \frac{a}{r_w}, \\ b_D &= \frac{\pi}{w_D} \frac{b}{r_w}, h_D = \frac{h_2}{h_1}, \\ t_D &= t_{D1} = \left(\frac{k}{\phi \mu C_t}\right)_1 \frac{t}{r_w^2}, M = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \\ \eta_D &= \frac{(k/\phi \mu C_t)_2}{(k/\phi \mu C_t)_1} \end{aligned}$$

其中: p_{1D} 、 p_{2D} —I 区、II 区的无因次压力; w_D 、 x_D 、 y_D 、 a_D 、 b_D —无因次距离; t_D —无因次时间; M —流度比; h_D —厚度比; η_D —导压系数比; p_1 、 p_2 —I 区、II 区压力; k_1 、 k_2 —I 区、II 区地层渗透率; h_1 、 h_2 —I 区、II 区地层厚度; μ_1 、 μ_2 —I 区、II 区流体粘度; ϕ_1 、 ϕ_2 —I 区、II 区孔隙度; C_{i1} 、 C_{i2} —I 区、II 区地层综合压缩系数; x 、 y —横、纵坐标; a 、 b —井点横、纵坐标; δ — δ 函数表示定产量线源井.

(2) 初始条件

$$p_{1D}(x_D, y_D, 0) = p_{2D}(x_D, y_D, 0) = 0 \tag{3}$$

(3) 边界条件

x 方向的边界条件:

$$p_{1D}(\infty_D, y_D, t_D) = p_{2D}(\infty_D, y_D, t_D) = 0 \tag{4}$$

y 方向的边界条件:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{1D}}{\partial y_D} \Big|_{y_D=\pi} &= \frac{\partial p_{1D}}{\partial y_D} \Big|_{y_D=0} = \frac{\partial p_{2D}}{\partial y_D} \Big|_{y_D=\pi} = \\ \frac{\partial p_{2D}}{\partial y_D} \Big|_{y_D=0} &= 0 \end{aligned} \tag{5}$$

(4)连接条件

$$\frac{\partial p_{1D}(0,y_D,t_D)}{\partial x_D} = Mh_D \frac{\partial p_{2D}(0,y_D,t_D)}{\partial x_D} \tag{6}$$

$$\frac{\partial p_{1D}(0,y_D,t_D)}{\partial x_D} = \frac{1}{S}[-p_{2D}(0,y_D,t_D) + p_{1D}(0,y_D,t_D)] \tag{7}$$

2.2 数学模型的求解

对上述无因次试井模型式(1)~(7)取基于 y_D 的 Fourier 指数变换和基于 t_D 的 Laplace 变换并化简,可得:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \hat{p}_{1D}}{\partial x_D^2} - \alpha_1 \hat{p}_{1D} = \alpha_3 \delta(x_D - a_D) & x_D > 0 \\ \frac{\partial^2 \hat{p}_{2D}}{\partial x_D^2} - \alpha_2 \hat{p}_{2D} = 0 & x_D < 0 \end{cases} \tag{8}$$

式(8)中:

$$\alpha_1 = \left[\left(\frac{m\pi}{w_D} \right)^2 + z \right]; \alpha_2 = \left[\left(\frac{m\pi}{w_D} \right)^2 + \frac{z}{\eta_D} \right];$$

$$\alpha_3 = \frac{2\pi^2}{zw_D} \cos(mb_D); m - \text{傅氏变量}; z - \text{拉氏变量}.$$

求解可得:

$$\hat{p}_{1D} = -\frac{\alpha_3 e^{-\sqrt{\alpha_1} |x_D - a_D|}}{2\sqrt{\alpha_1}} - \frac{\alpha_3 e^{-\sqrt{\alpha_1} |x_D + a_D|}}{2\sqrt{\alpha_1}} \frac{(\sqrt{\alpha_1} + Mh_D S \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} - Mh_D \sqrt{\alpha_2})}{(\sqrt{\alpha_1} + Mh_D S \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} + Mh_D \sqrt{\alpha_2})},$$

$$x_D > 0 \tag{9}$$

$$\hat{p}_{2D} = \frac{-\alpha_3 e^{\sqrt{\alpha_2} x_D - \sqrt{\alpha_1} a_D}}{\sqrt{\alpha_1} + Mh_D S \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} + Mh_D \sqrt{\alpha_2}},$$

$$x_D < 0 \tag{10}$$

要求生产井的井底压力,令 $x_D = a_D - 1, y_D = b_D$,得:

$$\hat{p}_{wD} = -\frac{\alpha_3 e^{-\sqrt{\alpha_1}}}{2\sqrt{\alpha_1}} - \frac{\alpha_3 e^{-\sqrt{\alpha_1} (2a_D - 1)}}{2\sqrt{\alpha_1}} \frac{\sqrt{\alpha_1} + Mh_D S \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} - Mh_D \sqrt{\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1} + Mh_D S \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} + Mh_D \sqrt{\alpha_2}},$$

$$x_D > 0 \tag{11}$$

3 典型曲线的绘制及特征分析

根据求得井底压力表达式,对 $\hat{p}_{wD}(x_D, m, z)$ 进行 Fourier、Laplace 逆变换,利用计算机编程技术,可以得到实空间内考虑井筒储集效应和表皮效应的井底压力的数值解,绘制条带状油藏中存在部分连通断层边界的井底压力响应特征曲线,下面对典型曲线特征及主要影响因素进行分析.

3.1 边界距离的影响

图 2 所示为井位于条带状地层中部($b_D/w_D =$

0.5), a_D, b_D 对典型曲线的影响.从图 2 可以看出,无论 a_D, b_D 取值如何,典型曲线早期都表现出井储阶段的特征,压力与压力导数曲线重合,二者均为斜率为 1 的直线.随着压力波的不断向外传播,当 t_D 较小时,压力波尚未传播到任何断层边界或界面,地层中表现出均质储层渗流特征,压力导数曲线表现为 0.5 水平线,该阶段持续时间的长短取决于 a_D 和 b_D 中的较小值.

当 $a_D/b_D < 1$ 时,如图 2 中的 $a_D/w_D = 0.05$ 情况,随着 t_D 不断增大,压力波首先传播到两区分界面处,由于此时考虑分界面的界面表皮 $S = 10^6$,这已接近于封闭断层,因此压力导数曲线上翘并出现第二个水平段,该水平段值趋于 1,反映出分界面处为封闭断层的特征,曲线上翘值的大小取决于界面表皮 S 值的大小, S 越大,上翘越多,并最终趋于封闭断层的特征.该水平段在压力波传播到平行断层边界时结束,其持续时间取决于井到平行断层边界的距离 b_D .由于井位于条带状地层中部($b_D/w_D = 0.5$),故压力波同时传到两平行断层边界处,之后地层中流动变为等效均质储层中的线性流,压力导数曲线表现为斜率为 1/2 的直线.

当 $a_D/b_D = 1$ 时,如图 2 中的 $a_D/w_D = 0.5$ 情况,经过早期井储流动和 I 区均质储层径向流阶段后,压力波同时传到两平行断层边界和区域交界面处.由于交界面处 $S = 10^6$,已接近与封闭断层,此时会出现一短暂的过渡阶段,过渡段结束后,地层中流动进入等效均质储层线性流阶段,压力导数曲线表现为斜率为 1/2 的直线.

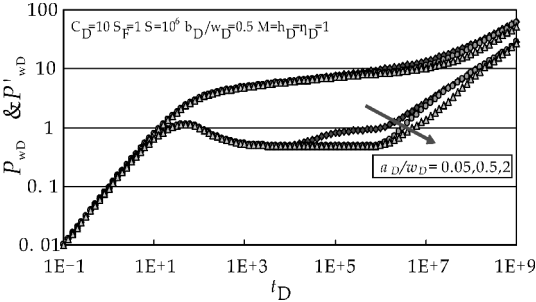


图 2 a_D 和 b_D 对典型曲线的影响(井位于条带状地层中部)

当 $a_D/b_D > 1$ 时,如图 2 中的 $a_D/w_D = 2$ 情况,经过早期井储流动和 I 区均质储层径向流阶段后,随着 t_D 不断增大,压力波首先传播到平行断层边界,地层中出现均质储层线性流,压力导数曲线表现为斜率 1/2 的直线,该阶段一直持续到压力波传播到区域界面 a_D 处为止.当压力波继续向外传播至两区界面时,由于界面处 $S = 10^6$,此时典型曲线上会出现短暂的过渡段,过渡段结束后,地层中流动进入等效均质储层线性流阶段,压力导数曲线又

出现斜率为 1/2 的直线. 需要注意的是, 第二次出现的 1/2 斜率直线段反映的是等效均质储层中的线性流, 故与之前出现的 1/2 斜率直线段并不重合, 两直线截距之差的大小与 S 值、流度比和导压系数比等相关.

3.2 界面表皮 S 的影响

图 3 显示了当井靠近条带状地层的一条断层边界时, 界面表皮 S 对井底压力动态曲线的影响. 由于 $a_D/b_D < 1$, 压力波首先传到两区分界面, 界面表皮 S 主要影响压力导数曲线上第二个水平段位置的高低, S 越大, 说明 I 区与 II 区的连通性越弱, 流体在地层中流动的压力损失就越大, 压力导数曲线由 0.5 水平线开始上翘, 随着 S 值的不断增大, 上翘越多. 当 $S = 10^6$ 时, 两区分界面趋于封闭断层, 压力导数曲线表现出值为 1 的水平线, 随后, 当压力波继续传到其中一条断层时, 此时形成角度为 90° 的夹角断层, 压力导数曲线表现出值为 2 的水平线, 最后出现的反映等效均质储层线性流的 1/2 斜率压力导数曲线. 当 $S = 10^3$ 时, 两区分界面部分连通, 当压力传播到此分界面, 由于界面表皮的存在, 流体流动的压力损失增大, 压力导数曲线逐渐从 0.5 水平线开始上翘, 随着 II 区流体开始流动压力有所下降, 随后, 当压力波继续传到其中一条断层时, 流动阻力再一次增加, 压力导数曲线出现上翘, 直到压力波传播到另外一条断层边界, 最后出现反映等效均质储层线性流的 1/2 斜率压力导数曲线.

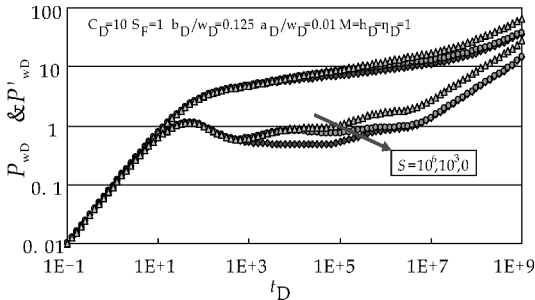


图 3 界面表皮对典型曲线的影响 ($a_D/b_D < 1$)

3.3 流度比、厚度比、导压系数比的影响

图 4 显示了流度比 M 对井底压力动态曲线的影响. 当 $a_D/b_D < 1$ 时, 流度比 M 主要影响压力导数曲线上第二个水平段位置的高低, M 越大, 说明 II 区物性越好, 流体在地层中流动的压力损失就越小, 压力导数曲线就下降越多, 最后出现的反映等效均质储层线性流的 1/2 斜率压力导数曲线位置也越靠下.

厚度比 h_D 与导压系数比 η_D 对井底压力动态

的影响与流度比 M 对井底压力动态的影响类似, 这里就不在一一赘述.

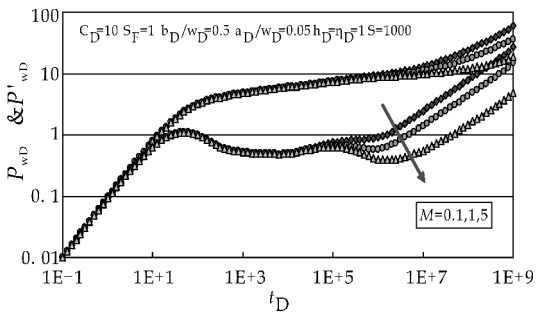


图 4 流度比对典型曲线的影响 ($a_D/b_D < 1$)

4 结论

(1) 条带状油藏边界直接影响到后续压力波传播到断层后的反应, 首次建立了条带状油藏中存在部分连通断层边界的试井解释新模型, 对具有类似边界条件的油藏研究和应用具有一定的借鉴意义.

(2) 边界距离对存在部分连通断层条带状油藏典型曲线形态的影响显著; 当界面表皮 S 值足够大时, 表现为封闭断层的特征; 流度比主要影响压力波传到 II 区之后的压力动态, 流度比越大, 压力及压力导数曲线的位置越靠下, 厚度比与导压系数比对井底压力动态的影响与流度比类似.

(3) 本文提出的断层模型可用于双重介质油藏、复合油藏等的试井解释及压力分布规律研究.

参考文献

[1] 王 奎, 杨 静, 侯光宗, 等. 断层封闭性研究现状及其发展趋势[J]. 断块油气田, 2008, 15(3): 43-45.
[2] 周 路, 王丽君, 罗晓容, 等. 断层连通概率计算及其应用[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2010, 32(3): 11-18.
[3] 叶双江, 姜汉桥, 孙传宗, 等. 断块油藏水平井产能研究及断层封堵影响分析[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2011, 33(5): 131-136.
[4] 张 旭, 刘启国, 张小龙, 等. 断层板状油藏斜井试井模型研究[J]. 天然气与石油, 2012, 30(5): 60-63.
[5] Horner D R. Pressure build-up in wells[C]//Presented at the 3rd World Petroleum Congress. Hague: SPE, 1951: 503-521.
[6] Prasad R K. Pressure transient analysis in the presence of two intersecting boundaries[J]. JPT, 1975, 27(1): 89-96.
[7] Tiab D, Kumar A. Detection and location of two parallel sealing faults around a well[J]. JPT, 1980, 32(10): 1 701-1 708.
[8] Earlougher R C. Pressure distributions in a rectangular reservoirs[J]. JPT, 1968, 20(2): 199-208.
[9] Bixel H C, Larkin B K, Van Poolen H K. Effect of linear discontinuity on pressure buildup and drawdown behavior

- [J]. JPT, 1963, 15(8): 885-895.
- [10] Kuchuk F J, Habashy T M. Pressure behavior of laterally composite reservoir[J]. SPEFE, 1997, 12(1): 47-56.
- [11] Stewart G, Gupta A, Westaway P. The interpretation of interference tests in a reservoir with a sealing and a partially communicating faults[C]//Presented at the 1984 European Petroleum Conference. London: SPE, 1984: 411-429.
- [12] Streltsova T D, McKinley R M. Effect of flow time duration on buildup pattern for reservoirs with heterogeneous properties[J]. SPEJ, 1984, 24(3): 294-306.
- [13] Yaxely L M. Effect of partially communicating fault on transient pressure behavior[J]. SPEFE, 1987, 2(4): 590-598.
- [14] 李传亮. 非封闭断层的试井解释方法[J]. 新疆石油地质, 1997, 18(4): 370-376.
- [15] Ambastha A K, McLeroy P G, Grader AS. Effect of a partially communicating fault in a composite reservoir on transient pressure testing[J]. SPEFE, 1989, 4(2): 210-218.
- [16] 张望明, 曾 萍. 存在局部连通断层的复合油藏不稳定试井分析及典型曲线拟合方法[J]. 石油勘探与开发, 1992, 19(2): 69-76.
- [17] Van Everdingen A F. The skin effect and its influence on the productivity capacity of a well[J]. JPT, 1953, 5(6): 171-176.
- [18] Hurst W. Establishment of the skin effect and its impediment to fluid flow in a wellbore[J]. Pet. Eng, 1953, 25(8): 6-16.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 98 页)

- [3] El Ashry E S, Abdel-Rahman A A, Rashed N, et al. Homocyclic analogues of unnatural bases and their activity against hepatitis B virus[J]. Pharmazie, 1999, 54(12): 893-897.
- [4] Ukita T, Sugahara M, Terakawa Y, et al. Novel, potent, and selective phosphodiesterase-4 inhibitors as antiasthmatic agents; Synthesis and biological activities of a series of 1-pyridynaphthalene derivatives[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1999, 42(6): 1 088-1 099.
- [5] Grasso S, Derro G, De Sarro A, et al. Synthesis and anticonvulsant activity of novel and potent 6, 7-methylenedioxyphthalazin-1 (2H)-ones [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2000, 43(15): 2 851-2 859.
- [6] Coelho A, Ravina E, Fraiz N, et al. Design, synthesis and structure-activity relationships of a novel series of 5-alkylidenepyridazin-3(2H)-ones with a non-cAMP-based antiplatelet activity [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2007, 50(26): 6 476-6 484.
- [7] Vander M, Bommele K M, Boss H, et al. Synthesis and structure-activity relationships of cis-tetrahydrophthalazinone/pyridazinone hybrids: A novel series of potent dual PDE₃/PDE₄ inhibitory agents [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2003, 46(10): 2 008-2 016.
- [8] Cockcroft X L, Dillon K J, Dixon L, et al. Phthalazinones 2: Optimisation and synthesis of novel potent inhibitors of poly (ADP-ribose) polymerase [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2006, 16(4): 1 040-1 044.
- [9] Prime M E, Courtney S M, Brookfield F A, et al. Phthalazinone pyrazoles as potent, selective, and orally bioavailable inhibitors of aurora-a kinase [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2011, 54(1): 312-319.
- [10] Wu X F, Neumann H, Neumann S, et al. Palladium catalyzed synthesis of phthalazinones; Efficient carbonylative coupling of 2-bromobenzaldehydes and hydrazines [J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(28): 8 596-8 599.
- [11] Suresh A S, Baburajan P, Ahmed M. Convenient method for the synthesis of phthalazinones via carbonylation of 2-bromobenzaldehyde using Co₂ (CO)₈ as a CO source [J]. Tetrahedron Letters, 2014, 55(24): 3 482-3 485.
- [12] Rao K P, Basak A K, Deb P K, et al. Microwave assisted palladium-catalyzed synthesis of phthalazinones and pyridopyridazinones [J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(28): 3 694-3 696.
- [13] Wang H M, Cai J H, Huang H W, et al. Palladium-catalyzed phthalazinone synthesis using paraformaldehyde as carbon source [J]. Organic Letters, 2014, 16(20): 5 324-5 327.
- [14] Shi L Y, Hu L, Wang J Q, et al. Highly efficient synthesis of n-substituted isoindolinones and phthalazinones using Pt nanowires as catalysts [J]. Organic Letters, 2012, 14(7): 1 876-1 879.
- [15] Heravi M M, Baghernejad B, Oskooie H A, et al. A novel method for the synthesis of 1(2H)-phthalazinone derivatives using heteropolyacids as heterogeneous and recyclable catalysts [J]. Organic Letters, 2008, 14(5): 375-384.
- [16] Hemdan M M, Taha S M, Gabr A M, et al. Hydrazine derivatives and o-benzoylbenzoic acid as a source of phthalazines with their antimicrobial activities [J]. Journal of Chemical Research, 2010, 34(2): 102-105.
- [17] Morgan D O, Ollis W D, Stanforth S P. Preparation and cycloaddition reactions of novel heterocyclic mesomeric betaines [J]. Tetrahedron, 2000, 56(30): 5 523-5 534.
- [18] Poli D, Catarzi D, Colotta V, et al. The identification of the 2-phenylphthalazin-1(2H)-one scaffold as a new decorable core skeleton for the design of potent and selective human A3 adenosine receptor antagonists [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2011, 54(7): 2 102-2 113.
- [19] Zare L, Mahmoodi N, Yahyazadeh A, et al. An efficient one-pot synthesis of pyridazinones and phthalazineones using HY-zeolite [J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2011, 48(4): 864-867.

【责任编辑: 陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0109-05

超声作用下脂肪酶催化菜籽油水解反应研究

刘 宁, 陈倩楠, 石青云, 陈雪峰, 李 骋, 李 超

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以菜籽油为原料,研究了不同反应器中脂肪酶 Lipozyme TL IM 催化油脂水解反应效果.结果表明,探头式超声波作用下,Lipozyme TL IM 催化菜籽油水解效果较好,其工艺条件为:温度 55 ℃、底物摩尔比(水/油)60 : 1、加酶量 0.9 % (w/w)、超声发生模式 50 %,经 20 min 反应时间,最终可得到水解液酸价为 82.74 mg KOH/g.若仅采用搅拌器方式,达到同等水解效果,需用时 300 min,可见超声波作用大大缩短了反应时间.利用 GC-MS 分析了样品的脂肪酸组成,发现菜籽油在水解后不饱和脂肪酸含量略有降低.

关键词:超声波; 菜籽油; 水解; 脂肪酶 Lipozyme TL IM; 脂肪酸组成

中图分类号:Q814.2

文献标志码:A

Study on ultrasonic assisted lipase-catalyzed hydrolysis of rapeseed oil

LIU Ning, CHEN Qian-nan, SHI Qing-yun, CHEN Xue-feng, LI Cheng, LI Chao

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

Abstract:In the present study, the lipase Lipozyme TL IM-catalyzed hydrolysis of rapeseed oil in different reactors was studied. The result showed under the action of probe-type ultrasonic, the hydrolysis conditions of rapeseed oil catalyzed by Lipozyme TL IM were as follows: reaction temperature of 55 ℃, the molar ratio of substrates (water/oil) of 60 : 1, enzyme load of 0.9 % (w/w), ultrasonic mode of 50 %, and reaction time of 20 min. The acid value of hydrolyzate was determined as 82.74 mg KOH/g. However, when a stirrer reactor was employed, it needed 300 min to obtain the same hydrolysis result. It was showed that the ultrasonic can reduce the reaction time to a large extent. GC-MS was employed to analyze the fatty acid compositions of rapeseed oil and its hydrolyzate. The result revealed that after hydrolysis, the content of unsaturated fatty acids decreased slightly.

Key words:ultrasonic; rapeseed oil; hydrolysis; lipase Lipozyme TL IM; fatty acid composition

* 收稿日期:2017-10-11

基金项目:国家自然科学基金项目(31501443); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2014JQ3111); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-02); 陕西省 2017 年大学生创新创业训练计划项目(201710708041)

作者简介:刘 宁(1984—),男,四川巴中人,讲师,博士,研究方向:粮油食品加工、食品乳状体系

0 引言

油菜是我国主要的油料作物之一,油菜籽的含油量为 37.5%~46.3%,菜籽油常作为普通食用油,目前其深加工开发利用程度较低.将植物油水解后,可得到脂肪酸等产品,作为进一步开发的基料,如制备单甘酯、甘油二酯、生物柴油等新产品^[1-3].近年来,利用脂肪酶对油脂进行水解的研究日益受到重视^[4,5].

随着多学科的相互交叉、渗透和声学技术的发展,研究者们发现超声波对多种反应体系具有广泛的适用性,其应用领域不断拓展^[6-10].利用超声辅助油脂水解,可有效提高水解反应速率和水解效果^[11].由于酶催化和超声技术都具有条件温和、副反应少、环境友好等特点,本文对超声作用下脂肪酶 Lipozyme TL IM 催化菜籽油水解反应的影响因素进行了研究,包括反应温度、底物摩尔比、加酶量、超声强度和反应时间等,并利用 GC-MS 对产品进行了分析,研究结果可为菜籽油的深度开发提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

菜籽油,益海嘉里(兴平)食品工业有限公司;脂肪酶 Lipozyme TL IM,脂肪酶 Lipozyme RI IM,磷脂酶 Lecitase Ultra,丹麦诺维信公司;三丁酰甘油酯,日本东京株式会社;氢氧化钾、乙醇等均为分析纯.

1.2 仪器与设备

探头式超声波发生器,苏州海纳科技有限公司;KQ-250DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;JBZ-14H 型磁力搅拌器,上海大浦仪器有限公司;HH-4 数显电子恒温水浴锅,江苏金坛宏华仪器厂;Trace Ultra 气相色谱-质谱联用仪,美国 Thermo Finnigan 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 脂肪酶活性的测定

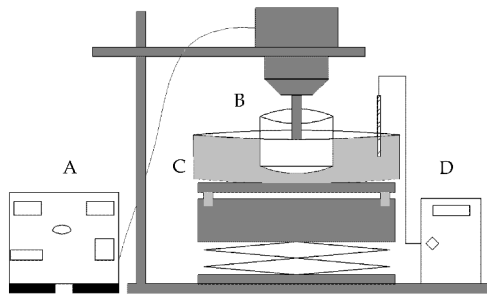
采用水解三丁酰甘油酯 pH-stat 法测定脂肪酶活力,参考 Mishra 等^[12]的方法.反应缓冲液为 0.005 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲液(pH7.5,含 0.025 mol/L CaCl_2),测定温度为 37℃.酶活定义为:在一定条件下,1 min 水解三丁酰甘油酯产生 1 μmol 丁酸所需的酶量,即为一个酶活力单位(U).

1.3.2 酸价测定

参考 GB5009.229-2016 食品中酸价的测定.

1.3.3 菜籽油水解反应

实验研究了三种不同脂肪酶对菜籽油的水解效果,包括游离磷脂酶 Lecitase Ultra、固定化脂肪酶 Lipozyme RI IM、固定化脂肪酶 Lipozyme TL IM.比较了四种不同处理方式对菜籽油水解效果的影响,包括磁力搅拌器、超声清洗器、超声发生器、超声发生与磁力搅拌器联用.超声清洗器的功率为 250 W,频率为 40 KHz.超声发生器功率为 200 W,频率为 20 KHz.其中,磁力搅拌与超声发生器联用装置示意图见图 1 所示.



A: 超声发生器 B: 超声波探头 C: 磁力搅拌器 D: 温控装置

图 1 超声作用下菜籽油水解反应示意图

实验过程中,将一定量菜籽油、水、脂肪酶加入到 50 mL 烧杯中,在水浴作用下,分别于四种不同反应器中进行反应.待反应结束后,将水解液在 10 000 r/min 转速下离心 10 min,测定上层油相的酸价.

1.3.4 脂肪酸组成分析

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析样品的脂肪酸组成,脂肪酸甲酯的制备参考汪勇^[13]的方法.GC 系统为 Trace Ultra GC(美国 ThermoFinnigan 公司),配备 Trisplus 自动进样器和四级杆 DSQ II 质谱分析仪(MS).气相色谱柱为 TR-5MS 毛细管柱(30 m×0.2 mm,0.25 μm ,美国 ThermoFinnigan 公司).样品的进样体积为 1.0 μL ,分流比 100:1.以氦气为载气,流速 1.0 mL/min.进样口温度 250℃,离子源温度 230℃.气相色谱程序升温条件为:初始炉温 40℃(保持 1 min),以 10℃/min 升温速率升至 150℃(保持 2 min),再以 10℃/min 升温速率升至 220℃,最后以 5℃/min 升温速率升至 280℃(保持 3 min).每次进样前,设备系统温度保持在 40℃.质谱扫描范围为 50~500 m/z.

2 结果与讨论

2.1 酶活测定

实验选用游离磷脂酶 Lecitase Ultra、固定化脂肪酶 Lipozyme RI IM 和固定化脂肪酶 Lipozyme TL IM 进行实验,首先测定了它们的活力,结果分别为 2 835 U/g、2 060 U/g 和 3 033 U/g,可见三种酶的活力均较好。

表 1 不同反应器中所得样品酸价(mg KOH/g)

脂肪酶	反应器一 (磁力搅拌器)	反应器二 (超声清洗器)	反应器三 (超声发生器)	反应器四 (超声发生+磁力搅拌器)
Lecitase Ultra	10.83±0.25 a	3.93±0.05 b	21.42±0.28 c	27.73±0.77 d
Lipozyme RI IM	6.34±0.09 a	3.74±0.11 b	11.03±0.26 a	15.33±0.32 c
Lipozyme TL IM	17.59±0.13 a	4.30±0.26 b	52.22±1.06 c	66.25±0.54 d

注:同一行的不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

由表 1 可知,在 4 种反应器中,不同脂肪酶对菜籽油水解反应均有一定的催化能力,其催化能力大小顺序为:Lipozyme TL IM>Lecitase Ultra>Lipozyme RI IM. 不同反应器的作用效果由强到弱依次为:反应器四>反应器三>反应器一>反应器二. 综合来看,在反应器四(超声发生+磁力搅拌器)中,Lipozyme TL IM 较其他两种酶所得产物酸价最高,水解最为彻底. 这可能是因为超声发生器具有较强的空化效应,能促使酶分子发挥其催化活力^[14]. 同时在搅拌作用下,酶在体系中的状态更为分散,因而该反应器中水解效果远优于其他样品. 故在后续实验中均采用这一方法。

2.3 脂肪酶水解菜籽油工艺条件研究

2.3.1 温度的影响

以菜籽油为底物,在加酶量 0.5%(w/w)、底物摩尔比(水/油)70:1、超声作用下(反应器四)反应 20 min,改变体系的温度,测定 45℃、50℃、55℃、60℃、65℃时水解液的酸价,研究温度对水解反应效果的影响. 实验结果见图 2 所示。

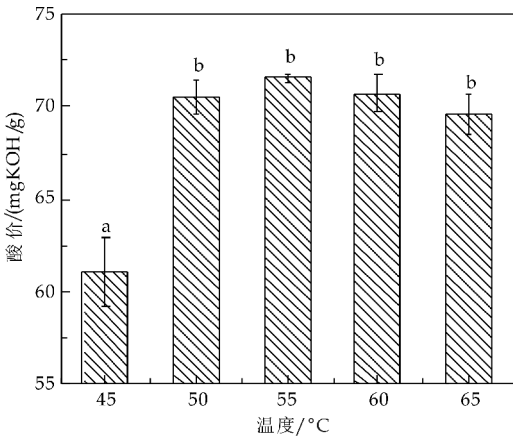


图 2 温度对水解效果的影响

由图 2 可知,当反应温度低于 55℃时,随着温度的升高,酸价增大. 温度为 55℃时,酸价最高,为

2.2 不同反应器对酶促水解效果的影响

以磷脂酶 Lecitase Ultra、脂肪酶 Lipozyme RI IM、脂肪酶 Lipozyme TL IM 分别在同等条件下,于 4 种不同反应器中进行菜籽油水解催化反应,反应 15 min 后,测定上层油相酸价,比较各反应效果,结果如表 1 所示。

71.55 mg KOH/g,这可能是由于该酶在此时处于最适酶活温度,催化效率最大. 当温度为 55℃~65℃时,则随着温度的升高,酸价降低,水解程度下降. 根据余旭亚等^[15]研究结果,温度对酶促作用的影响表现为:在低温范围内,随着温度的升高,反应体系分子活化能增加,分子碰撞几率增加,反应速率加快,表现为酶催化活力升高;由于大多数酶是蛋白质,当温度超过酶的最适温度时,酶蛋白就会逐渐产生变性作用而减弱甚至丧失催化活性,酶分子发生不可逆热变性而失活,引起催化反应速率下降,催化活力降低. 酶所表现的最适温度就是这两种影响的综合结果,此时酶的催化活力表现为最大. 因此,本实验最终选择菜籽油水解反应温度为 55℃。

2.3.2 底物摩尔比的影响

以菜籽油为底物,在加酶量 0.5%(w/w)、反应温度 55℃、超声作用(反应器四)下反应 20 min,改变体系的底物摩尔比(水/油),测定其 30:1、50:1、60:1、70:1、90:1 时水解液的酸价,研究底物摩尔比对水解反应效果的影响. 实验结果如图 3 所示。

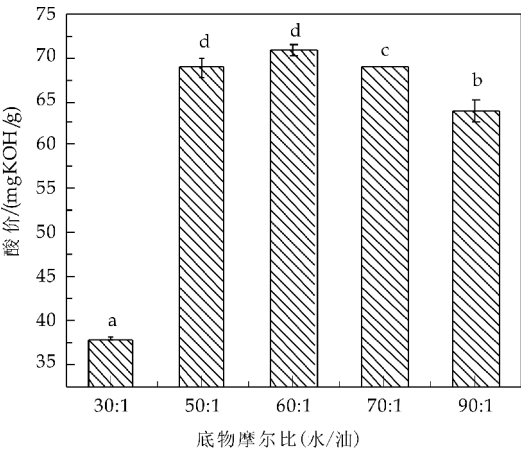


图 3 底物摩尔比对水解效果的影响

从图 3 可以发现,在水解过程中,当底物摩尔比(水/油)小于 60 : 1 时,随着摩尔比的增加,酸价不断增大;当底物摩尔比大于 60 : 1 时,酸价呈现递减的趋势.当摩尔比分别是 30 : 1、60 : 1、70 : 1 和 90 : 1 时,所得酸价值的差异较显著($p<0.05$).当底物摩尔比为 60 : 1 时,酸价最高,为 70.80 mg KOH/g.这与黄健花等^[16]的研究结果较为一致,在超声作用下加入少量的水即可达到较好的水解效果,可认为与超声波能够促进反应体系的乳化作用有关,可以形成更大的油/水界面,从而实现水的"充分利用";当加水量逐渐增加,使得酶的相对浓度减小,造成酸价减小.因此,本实验最终选择反应底物摩尔比(水/油)为 60 : 1.

2.3.3 加酶量的影响

以菜籽油为底物,在反应温度 55℃、底物摩尔比(水/油)60 : 1、超声作用(反应器四)下反应 20 min,改变体系的加酶量,测定其 0.1%、0.5%、0.9%、1.2%、2.0%、3.0%时水解液的酸价,研究加酶量对水解反应效果的影响.实验结果见图 4 所示.

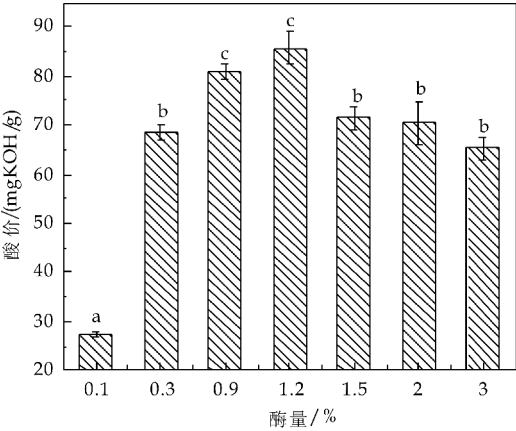


图 4 加酶量对水解效果的影响

在一定条件下,反应速度随着加酶量的增加而加快,当反应界面被酶所饱和时,反应速率达最大;继续增大加酶量,反应速率不再增加^[6].由图 4 可知,在超声作用下,当加酶量在 0.1%~0.9%时,反应效率随着加酶量的增大而提高,且呈现显著性差异($p<0.05$).加酶量为 1.2%时,其水解液酸价和加酶量 0.9%所得样品相比,无显著性差异性.当其超过 1.2%后,反应速率随着加酶量的增加反而有所降低.造成这种现象的原因可能是,过高的加酶量导致了酶分子聚结,不利于其有效分散,从而使反应效率降低^[17].另外,由于酶的价格相对较高,如酶的用量太高不利于工业化生产.因此,本实验最终选择菜籽油水解反应加酶量为 0.9%.

2.3.4 超声发生模式的影响

本实验所用探头式超声发生器有 20%、50%和连续式 3 种超声发生模式.前述实验均采用 50%发生模式.以菜籽油为底物,在加酶量 0.9% (w/w)、反应温度 55℃、底物摩尔比(水/油)60 : 1 条件下反应 20 min,研究不同超声发生模式对酶促反应影响,实验结果见表 2 所示.

表 2 超声发生模式对水解效果的影响

超声发生模式	水解后样品酸价/(mg KOH/g)
对照	18.52±0.11 a
20%	69.64±0.79 b
50%	82.74±3.38 c
连续	71.39±0.59 b

注:同一列的不同字母表示差异显著($p<0.05$).

由表 2 可知,超声发生模式对酶催化水解反应有较大影响.若不运用超声处理,仅使用磁力搅拌,对照样的酸价仅 18.52 mg KOH/g.当超声模式为 20%时,反应水解液酸价为 69.64 mg KOH/g;而连续的超声模式对酶的催化反应起到一定的抑制作用(其水解液酸价为 71.39 mg KOH/g),这可能是由于超声强度过大,其空化效应、机械效应等引起了酶分子一定程度的失活^[18].可以发现,50%的超声发生模式下 Lipozyme TL IM 催化能力最强,水解产物酸价最高,为 82.74 mg KOH/g,较其他模式呈显著性差异($p<0.05$).因此,本实验选择较适宜超声发生模式为 50%.

2.3.5 反应时间的影响

以菜籽油为底物,在加酶量 0.9% (w/w)、反应温度 55℃、底物摩尔比(水/油)60 : 1,超声发生模式 50%条件下进行反应,测定一定反应时间后水解液的酸价,研究反应时间的影响.同时与搅拌条件下(反应器一)的反应效果进行对比,实验结果见图 5 所示.

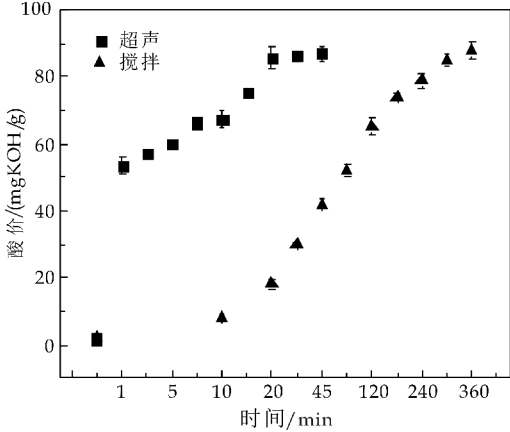


图 5 反应时间对水解效果的影响

由图 5 可以发现,两种反应器中水解液酸价随反应时间的延长而增加,但分别在 20 min 和 300 min 后逐渐趋于稳定.这可能是因为水解反应在此

时已接近平衡,即使延长反应时间,对反应效果没有明显的提高^[19]。超声作用(反应器四)时间为 20 min 时,酶催化作用达到最大,反应液酸价为 82.74 mg KOH/g,而搅拌模式(反应器一)达到相近的催化效果则需 300 min。因此,超声作用对水解反应的促进效果明显,可将反应时间从 300 min 缩短至 20 min,大大节省了反应时间,提高了反应效率。

2.4 脂肪酸组成分析

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定了水解前后菜籽油的脂肪酸组成,结果如表 3 所示。

表 3 菜籽油水解前后脂肪酸组成分析

脂肪酸	原油/%	水解后/%
棕榈酸	3.9±0.1	5.1±0.2
硬脂酸	1.7±0.0	3.5±0.1
油酸	58.4±0.3	56.8±0.4
亚油酸	19.8±0.3	18.6±0.3
亚麻酸	6.6±0.1	6.3±0.1
花生酸	1.1±0.0	1.9±0.0
花生烯酸	8.5±0.3	7.8±0.2
芥酸	0	0

由表 3 可以发现,菜籽油中所含脂肪酸包括棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生烯酸等,以不饱和脂肪酸为主。水解后,油相中饱和脂肪酸含量有所增加,而不饱和脂肪酸含量略有降低。这与汪勇研究大豆油水解反应的结果类似^[13]。由于本实验所用原料为低芥酸菜籽油,水解前后均无芥酸检出。

3 结论

采用探头式超声发生器与磁力搅拌联用,以脂肪酶 Lipozyme TI IM 催化菜籽油水解反应,表现出较好的催化反应效率。最终得到菜籽油水解的工艺条件为:温度 55℃、底物摩尔比(水/油)60:1、加酶量 0.9%(w/w)、超声发生模式 50%、水解时间 20 min,所得水解液油相的酸价为 82.74 mg KOH/g。若仅采用磁力搅拌,达同等反应效果需用时 300 min,可见超声作用大大提高了催化效率。本论文研究结论可为探头式超声装置在油脂催化中的应用提供一定的参考依据。

参考文献

[1] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[2] 何东平. 油脂精炼与加工工艺学[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2012.

[3] 刘 宁,李 超,陈雪峰,等. 脂肪酶 Palatase M. miehei 的固定化及催化菜籽油水解研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(4):131-135.
[4] Talukder MMR, Wu JC, Chua LPL. Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification[J]. Energy Fuels, 2010, 24(3): 2 016-2 019.
[5] 武林贺,白新鹏,吴 谦,等. 脂肪酶水解椰子油动力学研究[J]. 食品研究与开发,2016,37(16):65-69.
[6] Babicz I, Leite SGF, De Souza ROMA, et al. Lipase-catalyzed diacylglycerol production under sonochemical irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1):4-6.
[7] 李 奥,彭凯迪,冯 伟,等. 超声法制备婴儿配方营养油乳液工艺的优化[J]. 中国粮油学报,2017,32(3):110-117.
[8] Santos FFP, Malveira JQ, Cruz MGA, et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of oreochromis niloticus oil [J]. Fuel, 2010, 89(2):275-279.
[9] 刘树兴,石 凯. 超声辅助酶解谷朊粉制备 ACE 抑制肽工艺优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(6):110-114.
[10] 杨 辉,李朝阁. 八月瓜籽油的超声波提取及其理化性质[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(6):127-131.
[11] 刘亚轩. 超声作用下脂肪酶催化豆油水解反应的研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
[12] Mishra M K, Kumaraguru T, Sheelu G, et al. Lipase activity of lecithase ultra: Characterization and applications in enantioselective reactions[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2009, 20(24):2 854-2 560.
[13] 汪 勇. 磷脂酶 A1(Lecitase Ultra)催化水解植物油研究[D]. 广州:华南理工大学,2009.
[14] Lin G, Liu HC. Ultrasound-promoted lipase-catalyzed reactions[J]. Tetrahedron Letters, 1995, 36(34): 6 067-6 068.
[15] 余旭亚,黄遵锡,林 海. 生物酶法制备生物柴油的研究进展[J]. 中国油脂,2009,34(6):44-48.
[16] 黄健花,刘亚轩,金青哲,等. 超声波对无溶剂体系脂肪酶催化大豆油水解的影响[J]. 中国油脂,2009,34(6):44-48.
[17] Duan ZQ, Du W, Liu DH. Novozym 435-catalyzed 1,3-diacylglycerol preparation via esterification in t-butanol system[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(12):1 923-1 927.
[18] Yu D, Tian L, Wu H, et al. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by novozym 435[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(4):519-525.
[19] Liu Y, Jin Q, Shan L, et al. The effect of ultrasound on lipase-catalyzed hydrolysis of soy oil in solvent-free system [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(4):402-407.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-00114-06

陕西浓缩海红果汁中高渗酵母的分离鉴定

王虎玄, 刘 婷, 马 原, 蔺泽雪, 刘 宁, 杨 辉*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为研究引起海红果浓缩汁污染腐败的高渗酵母,采用 YPD 高糖培养基对陕西海红果加工厂的海红果浓缩汁中的高渗酵母进行分离纯化,并从耐糖、耐酸及产气性方面对分离菌株的污染能力进行了研究;对分离菌株菌落形态和细胞形态特征进行了描述,并以 26S rDNA 序列构建系统发育树,确定了分离菌的遗传学位置;进一步研究了分离株在海红果浓缩汁中的生长情况.共获得 4 株酵母菌,两株为酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*),两株为鲁氏接合酵母 (*Zygosaccharomyces rouxii*);鲁氏接合酵母 (*Z. rouxii*) 的耐糖性、耐酸性及产气性强于酿酒酵母 (*S. cerevisiae*),并且鲁氏接合酵母能够在海红果浓缩汁中生长.结果表明:鲁氏接合酵母具有较强的潜在污染能力,会对海红果浓缩汁质量造成威胁,需要加强控制.

关键词:浓缩海红果汁;高渗酵母;污染能力;分离鉴定;鲁氏接合酵母
中图分类号:S182 **文献标志码:**A

Characterization of osmotolerant yeast in malus micromalus makino juice concentrate from shaanxi province

WANG Hu-xuan, LIU Ting, MA Yuan, LIN Ze-xue, LIU Ning, YANG Hui*

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

Abstract:In order to identify osmotolerant yeasts which are capable of causing spoilage for malus micromalus makino juice concentrate, the yeasts in malus micromalus makino juice concentrate collected from malus micromalus makino juice processing plants in Shaanxi province were isolated and purified by using YPD media containing high sugar content. The sugar-tolerance, acid-tolerance, and gas-production capability of each yeast isolate were assayed to evaluate the contamination potential. The colony and cell morphology were characterized and the phylogenetic tree based on 26S rDNA sequence analysis was constructed to determine the genetic location of isolates. A total of 4 yeast stains were isolated from concentrated juice, two of which were identified as strain of *Saccharomyces cerevisiae*, and all the other isolates belonged to *Zygosaccharomyces rouxii*. All the isolated strains of *Z. rouxii* displayed better sugar-tolerance, acid-tolerance, and gas-production capability than those isolates of *S. cerevi-*

* 收稿日期:2017-09-04
基金项目:国家自然科学基金项目(31501443);陕西省大学生创新创业训练计划项目(1337);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-39)
作者简介:王虎玄(1986—),男,陕西韩城人,讲师,博士,研究方向:食品腐败微生物检测与控制
通讯作者:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料, yangh@sust.edu.cn

siae, and they were capable of growing in malus micromalus makino juice concentrate. The results suggested that strains of *Z. rouxii* might pose a threat to the quality of malus micromalus makino juice concentrate, and needed to be controlled in the production line.

Key words: malus micromalus makino juice concentrate; osmotolerant yeasts; contamination potential; isolation and identification; *Zygosaccharomyces rouxii*

0 引言

浓缩果汁由于具有高糖及高酸特性,因而表现出良好的微生物稳定性,已成为水果加工的重要途径。但一直以来有关高渗酵母污染浓缩果汁的事件时有发生,同时由于市售的果汁及饮料大多通过浓缩果汁稀释调配而来,因此其也存在着被高渗酵母污染的风险^[1-4]。高渗酵母至少能够在葡萄糖浓度为 50% (w/v) 环境下生长,污染果汁后可引起腐败变质,降低产品的质量,包括营养成分的破坏, pH 值、气味的改变等,直接影响到产品的销量^[5,6]。大多数酵母菌可代谢糖类物质产生 CO₂, 导致包装果汁胀包,甚至会引起爆炸,严重威胁消费者的身心健康,也给生产企业造成巨大的经济损失。近年来,海红果作为西北地区一种稀有的极具地方特色的水果,其营养价值和加工价值正逐步被人们所认知和了解^[7]。浓缩海红果汁因其高微生物稳定性的特性已逐渐成为海红果的主要加工途径,但因高渗酵母的污染导致产品的销售量下降。因此,对浓缩海红果汁中高渗酵母污染的研究刻不容缓,但目前国内外有关这方面的研究尚未见报道。

本文对来源于陕西省府谷县聚金邦农产品开发公司的浓缩海红果汁中高渗酵母进行分离纯化,对纯化后菌株进行耐糖、耐酸及产气性测定,进行菌落及细胞形态观察,并基于 26S rDNA 测序进行菌种鉴定,最后研究分离株在浓缩海红果汁中的生长情况,以证实分离株能够污染浓缩汁,为浓缩海红果汁加工中高渗酵母污染的控制提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 分离样品与培养基试剂

1.1.1 分离样品

海红果浓缩清汁, pH 值 3.4 ± 0.1 , 可溶性固形物含量为 $(68 \pm 1)^\circ\text{Bx}$, 从陕西省府谷县聚金邦农产品开发公司收集。

1.1.2 培养基及主要试剂

YPD 培养基: 葡萄糖 20 g, 蛋白胨 20 g, 酵母浸粉 10 g, 蒸馏水 1 000 mL。如需固体培养基, 加入琼脂粉 20 g。

30% YPD 培养基: 葡萄糖 300 g, 蛋白胨 20 g, 酵母浸粉 10 g, 少量蒸馏水溶解后补加蒸馏水至 1 000 mL。如需固体培养基, 加入琼脂粉 20 g。

30% 葡萄糖溶液: 葡萄糖 300 g, 少量蒸馏水溶解后补加蒸馏水至 1 000 mL。

酵母基因组提取试剂盒(北京天根), 26S-D1/D2 rDNA 扩增引物(北京华大), PCR 试剂(*Taq* DNA 聚合酶、dNTP、缓冲液、MgCl₂)(大连 Takara), Marker(大连 Takara), 琼脂糖(美国 Invitrogen)。

1.2 主要仪器与设备

UV-2550 型紫外可见分光光度计, 日本岛津公司; HC-3018R 型台式冷冻离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; CX31 型显微镜, 奥林巴斯公司; JA2003 型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司; PTC-200 型 PCR 仪, BIO-RAD 公司; DY-A 型电泳仪, 上海康达仪器厂; Gel Doc XR 型凝胶成像仪, BIO-RAD 公司。

1.3 高渗酵母的分离纯化

用移液枪吸取 10 mL 浓缩海红果汁加入到含有 90 mL 无菌 30% YPD 液体培养基的三角瓶后置于 28 °C, 120 r/min 摇床培养 48 h 进行菌体富集^[1]。然后采用无菌 30% 葡萄糖水对富集培养液进行连续梯度稀释, 选取合适梯度稀释液后各取 200 μL 于 30% YPD 固体培养基上进行涂布, 28 °C 培养 5~7 d。挑选具有典型酵母菌落特征的单菌落进一步反复划线纯化。纯化后的菌落在光学显微镜下进行形态观察和纯度检测, 确认无杂菌后转接到 YPD 斜面培养基上, 28 °C 培养 3 d 后置于 4 °C 冰箱保存备用。

1.4 耐糖性的测定

将 20 mL 无菌的葡萄糖浓度分别为 500 g/L、550 g/L、600 g/L、650 g/L、700 g/L、750 g/L、800 g/L、850 g/L 和 900 g/L 的 YPD 液体培养基置于三角瓶中, 取处于对数生长期的酵母种子液 200 μL 加入到上述培养液中, 28 °C, 120 r/min 摇床培养 48 h, 取样测定其在 600 nm 下的吸光度^[8]。每组样品重复测定 3 次, 使用 SPASS 软件对数据方

差分析处理。

1.5 耐酸性的测定

将 20 mL 无菌的 pH 分别为 1.5、2、2.5、3、4、5 和 6 的 YPD 液体培养基置于三角瓶中,取处于对数生长期的酵母种子液 200 μL 加入到上述培养液中,28 $^{\circ}\text{C}$,120 r/min 摇床培养 48 h,取样测定其在 600 nm 下的吸光度。每组样品重复测定 3 次,使用 SPASS 软件对数据方差分析处理。

1.6 产气性的测定

将 10 mL 无菌的葡萄糖浓度分别为 500 g/L 和 800 g/L 的 YPD 液体培养基置于试管中,取处于对数生长期的酵母种子液 100 μL 加入到上述培养液中,用杜氏小管观察代谢气体的生成量,28 $^{\circ}\text{C}$ 静置培养 7 天,每天观察杜氏管中的气体生成量。每组样品重复测定 3 次。

1.7 菌落及细胞形态观察

各分离株在 YPD 平板上涂布接种,28 $^{\circ}\text{C}$ 培养 5 d 后进行单菌落形态观察,并拍照。取处于对数生长期的菌液,在光学显微镜下观察菌株细胞形态。

1.8 分子鉴定

1.8.1 菌体总 DNA 提取

将菌株在 YPD 培养液中活化培养后,收集菌体。按照酵母基因组 DNA 提取试剂盒的说明书进行菌体总 DNA 提取。

1.8.2 26S rDNA PCR 扩增

采用通用引物 NL-1: 5'-GCATATCAATAAG-
CGGAGGAAAAG-3' 及 NL-4: 5'-GGTCCGTGTT-
TCAAGACGG-3' 进行 PCR 扩增,引物由北京六合华大基因有限公司合成^[9]。扩增体系:总体积 50 μL ,包括 10 μL 模板,1 μL 上游引物,1 μL 下游引物,0.2 μL Taq DNA 聚合酶,1 μL dNTP,1.8 μL MgCl_2 ,5 μL 10 \times PCR 缓冲液,2.5 μL DMSO,27.5 μL 灭菌蒸馏水^[10]。PCR 反应程序:94 $^{\circ}\text{C}$ / 3 min(预变性);94 $^{\circ}\text{C}$ / 1 min 变性,58 $^{\circ}\text{C}$ / 1 min 退火,72 $^{\circ}\text{C}$ / 2 min 延伸,36 个循环;72 $^{\circ}\text{C}$ / 5 min 延伸。通过 1.0% 琼脂糖凝胶电泳确认扩增的 DNA 片段,并将 PCR 扩增产物寄送至北京六合华大基因有限公司进行测序^[10]。获得的序列与 Gen-Bank 数据库中序列进行 Blast(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) 比对,用 CLUSTAL-X 软件进行序列比对,并用 MEGA 软件进行系统发育树构建^[6]。

1.9 分离菌株在浓缩海红果汁中生长能力的测定

准备 20 支试管,每只试管中加入 5 mL 浓缩海红果汁,100 $^{\circ}\text{C}$ 灭菌 20 min。取处于对数生长期的酵母种子液 200 μL 加入到无菌浓缩海红果汁中,28 $^{\circ}\text{C}$ 静置培养。每隔 48 h 取 1 支试管,用 30% 葡萄糖液进行连续梯度稀释,稀释液在 30% YPD 固体平板上进行涂布,28 $^{\circ}\text{C}$ 培养 5~7 d 后进行菌落计数。每组样品重复测定 3 次。

运用 DMFit 软件中的 Baranyi and Roberts 模型对菌落数(单位:lg CFU/mL)及培养时间(单位:d)进行拟合,根据拟合公式计算出各菌株生长曲线的潜在最大生长速率(μ_{\max} , lg CFU / (mL · d))及迟滞期(λ , d)^[11]。Baranyi and Roberts 模型的简化形式为:

$$N = N_0 \exp(-\lambda \mu_{\max}) [-1 + \exp(\lambda \mu_{\max}) + \exp(\mu_{\max} t)] \quad (1)$$

式(1)中: t —任意时刻,d; N — t 时刻的微生物数,CFU/mL; N_0 —初始时刻的微生物数,CFU/mL; μ_{\max} —潜在最大生长速率,lg CFU / (mL · d); λ —迟滞期,d。

2 结果与讨论

2.1 分离株耐糖性测定

从浓缩海红果汁中分离高渗酵母,经纯化得到 4 株菌。菌株 LT1 和 LT2 具有相似的耐糖性,在葡萄糖浓度为 500~650 g/L 培养基中的生长速率随着糖浓度的增加受到显著抑制($p < 0.05$)。葡萄糖浓度进一步提高至 700 g/L 及以上时,生长被完全抑制($p > 0.05$)。菌株 LT3 和 LT4 也表现出相似的耐糖性,在葡萄糖浓度为 500~700 g/L 培养基中的生长速率无显著差异($p > 0.05$)。随着葡萄糖浓度的进一步提高(750~900 g/L),由于高糖的胁迫作用,其生长速率逐渐减弱($p < 0.05$),表现出较强的耐糖性。由于 LT1 和 LT2、LT3 和 LT4 的耐糖性比较相似,图 1 中只列出 LT1 和 LT3 的耐糖曲线。

2.2 分离菌耐酸性测定

由于 LT1 和 LT2、LT3 和 LT4 的耐酸性比较相似,图 2 仅列出 LT1 和 LT3 的耐酸曲线。可以看出,4 株分离菌均可在 pH 为 3~6 的培养基中生长,且 pH 从 6 降到 3 对分离株的生长速率无显著影响($p > 0.05$)。进一步降低 pH 至 2.5,酸胁迫作用才体现出来,4 株分离菌的生长被逐渐抑制($p < 0.05$)。此时,LT3 的生长速率显著强于 LT1,表现出较强的耐酸性($p < 0.05$)。进一步降低 pH 至

2.0 及以下,4 株菌的生长均被完全抑制($p>0.05$).

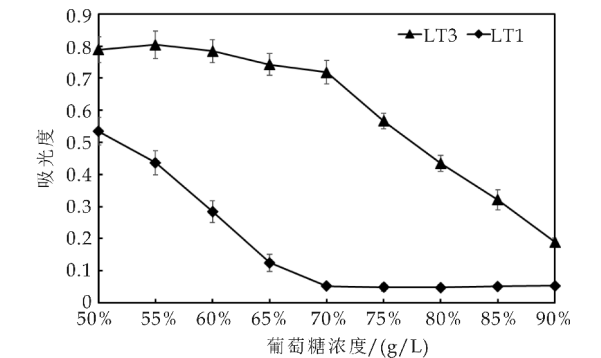


图 1 分离菌株在葡萄糖质量浓度为 500~900 g/L YPD 液体培养基中的生长状况

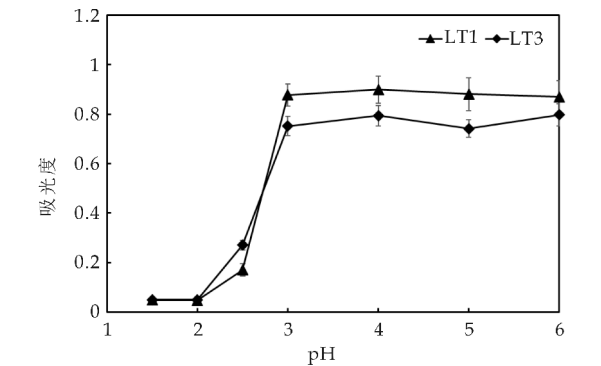


图 2 分离菌株在 pH 为 1.5~6.0 的 YPD 液体培养基中的生长状况

2.3 分离菌产气性测定

由表 1 可以看出,4 株分离菌都能够 24 h 内在 500 g/L 葡萄糖环境中代谢产气,表现出较快的糖代谢速率.菌株 LT3 和 LT4 是分离菌株中产气速度最快的酵母,24 h 内代谢生成超过杜氏管 2/3 总体积的气体量.当葡萄糖浓度进一步提高至 800 g/L 时,菌株 LT1 和 LT2 的糖代谢被完全抑制,培养时间内无气体生成;菌株 LT3 和 LT4 的代谢由于受到高糖胁迫,产气速率有所减缓,48 h 内代谢生成超过杜氏管 2/3 总体积的气体量,表现出较强的耐糖性(如表 2 所示).

可以看出,菌株 LT3 和 LT4 具有较强的耐糖、耐酸及产气性,潜在污染能力较强,危害较大.这两株菌后续经分子鉴定为鲁氏接合酵母(*Zygosaccharomyces rouxii*).前人研究结果表明:鲁氏接合酵母是一种重要的腐败酵母,具有耐酸、耐弱酸防腐剂、耐高浓度糖并能够适应高浓度糖、代谢己糖生成 CO₂ 的生理特性,是糖浆、蜂蜜及浓缩果汁等高糖食品及饮料的重要污染源^[12,13].笔者也曾在浓缩苹果汁(可溶性固形物含量 70 ° Brix;

pH 3.5)中分离出鲁氏接合酵母,并证实其能够在浓缩苹果汁中生长^[10].本文研究结果表明菌株 LT3 和 LT4 具有较强的耐糖、耐酸及产气性,与前人研究结果一致.

表 1 分离菌株在 50%(w/v)葡萄糖中产气结果

菌株	培养时间/h						
	24	48	72	96	120	144	168
LT1	+	++	++	+++	+++	+++	+++
LT2	+	++	++	+++	+++	+++	+++
LT3	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
LT4	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

注:“+”表示产气量不超过杜氏管总体积 1/3;“++”表示产气量介于杜氏管总体积 1/3~2/3 之间;“+++”表示产气量超过杜氏管总体积 2/3.

表 2 分离菌株在 80%(w/v)葡萄糖中产气结果

菌株	培养时间/h						
	24	48	72	96	120	144	168
LT1	—	—	—	—	—	—	—
LT2	—	—	—	—	—	—	—
LT3	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++
LT4	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++

注:“—”表示无气体生成;“+”表示产气量不超过杜氏管总体积 1/3;“++”表示产气量介于杜氏管总体积 1/3~2/3 之间;“+++”表示产气量超过杜氏管总体积 2/3.

2.4 菌落形态及细胞形态观察

4 株分离菌在 YPD 平板上培养 5 d 后其菌落形态均为白色或乳白色的圆形菌落.菌落表面光滑,湿润,边缘整齐,中心突起(如图 3 所示).显微镜下观察菌株细胞均为椭圆形,出芽生殖(如图 4 所示).

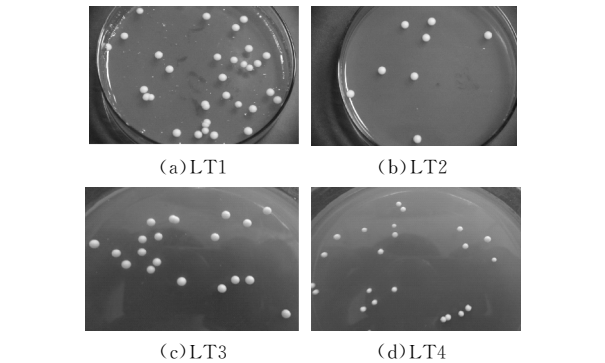


图 3 各分离菌株在 YPD 平板生长的菌落形态

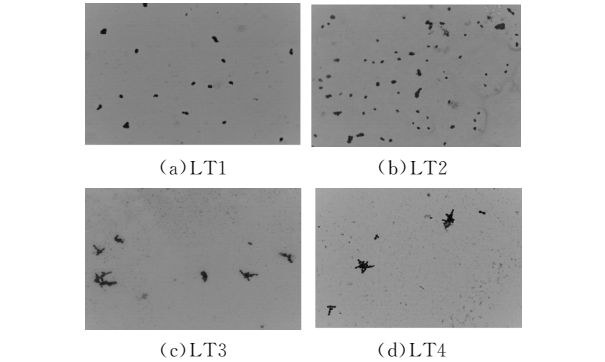


图 4 各分离菌株在 YPD 培养液中的细胞形态

2.5 分子鉴定及系统进化树分析

采用 BLAST 工具对分离株与 GenBank 数据库中菌株的 26S rDNA 序列进行比对,并通过 NJ (Neighbour-joining)法构建系统进化树,确定了分离菌株的系统发育地位. BLAST 结果表明:菌株 LT1、LT2 与酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)的亲缘关系最近,同源率分别为 99.56% 和 99.85%;菌株 LT3、LT4 与鲁氏接合酵母(*Z. rouxii*)的亲缘关系最近,同源率分别为 99.48% 和 99.82%(如表 3 所示). 系统发育树结果表明:菌株 LT1、LT2 与酿酒酵母(*S. cerevisiae*)聚成一类,表现出相同的系统发育地位;菌株 LT3、LT4 与鲁氏接合酵母(*Z. rouxii*)具有相同的系统发育地位(如图 5 所示). 结合序列比对和系统发育树分析结果,确定菌株 LT1 和 LT2 是酿酒酵母(*S. cerevisiae*),菌株 LT3 和 LT4 是鲁氏接合酵母(*Z. rouxii*).

分离得到的 2 株酿酒酵母(*S. cerevisiae*)与其余 2 株鲁氏接合酵母(*Z. rouxii*)相比不仅耐糖性较差,而且后续研究发现其无法在浓缩海红果汁中生长. 笔者也曾在浓缩苹果汁中分离出热带假丝酵母(*Candida tropicalis*)并发现其无法在浓缩苹果汁中生长^[10]. 推测酿酒酵母(*S. cerevisiae*)并不是浓缩海红果汁的固有污染微生物,而是一种偶然性污染微生物(分离操作环境中的酵母可能污染浓缩汁而被分离出来),其不能耐受浓缩汁的高渗胁迫,因而不会引起浓缩汁腐败变质.

表 3 分离菌株与 Genbank 参考菌株的比对结果

菌株	比对结果	同源率/%	参考菌株
LT1	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	99.56	HM101473.1
LT2	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	99.85	KX428522.1
LT3	<i>Zygosaccharomyces rouxii</i>	99.48	KY110285.1
LT4	<i>Zygosaccharomyces rouxii</i>	99.82	KY110280.1

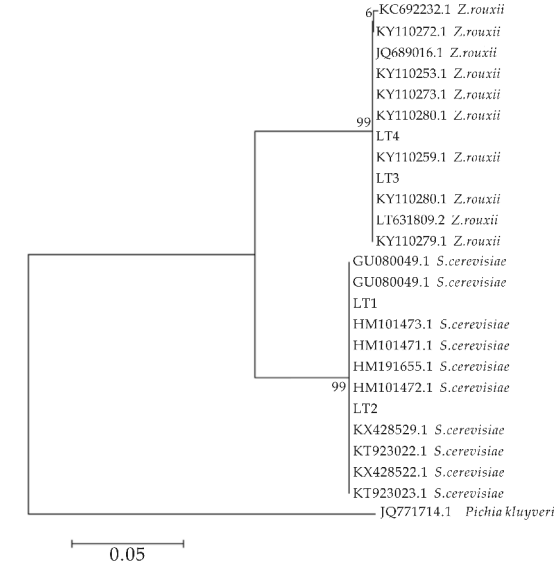


图 5 分离菌株 26S r DNA 序列系统发育树

2.6 分离株在浓缩海红果汁中生长情况

在 28 ℃ 条件下,菌株 LT1 和 LT2 不能在浓缩海红果汁中生长,而菌株 LT3 和 LT4 能够生长. 应用 DMfit 软件分别对菌株 LT3 和 LT4 在浓缩海红果汁中的生长曲线进行拟合,得到的生长曲线如图 6 所示. 可以看出,拟合曲线基本反映了微生物生长趋势,先是迟滞期,然后进入对数期(曲线斜率增大),而后进入稳定期(斜率平稳). DMfit 软件同时计算出了菌株 LT3 和 LT4 生长模型的几个参数:潜在最大生长速率(μ_m)、迟滞期(λ)、拟合曲线相关系数(R^2)和标准误(SE),如表 4 所示. 由表 4 可以看出,菌株 LT3 和 LT4 在浓缩海红果汁中的生长情况比较相似, μ_m 与 λ 值都比较接近. 其拟合曲线的 R^2 都在 0.99 以上,标准误在 0.14~0.16 之间,说明两株菌的实验值与模型预测值拟合较好.

表 4 28 ℃ 条件下分离菌株在浓缩海红果汁中的生长动力学参数及统计分析

菌株	种属	$\mu_m/(\lg CFU \cdot (mL \cdot d)^{-1})$		$\lambda(d)$		拟合度	
		实测值	预测值	实测值	预测值	R^2	SE
LT3	<i>Z. rouxii</i>	0.325	0.331	3.597	3.512	0.993	0.149
LT4	<i>Z. rouxii</i>	0.339	0.345	3.401	3.383	0.992	0.154

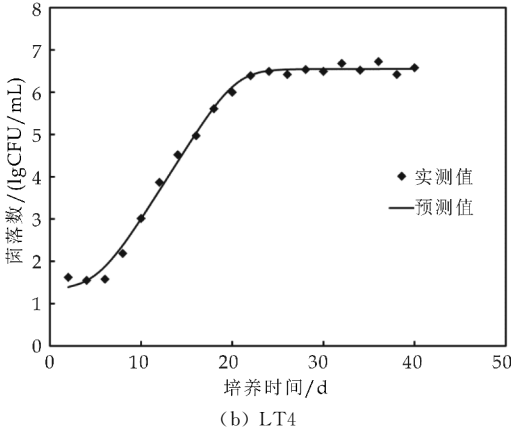
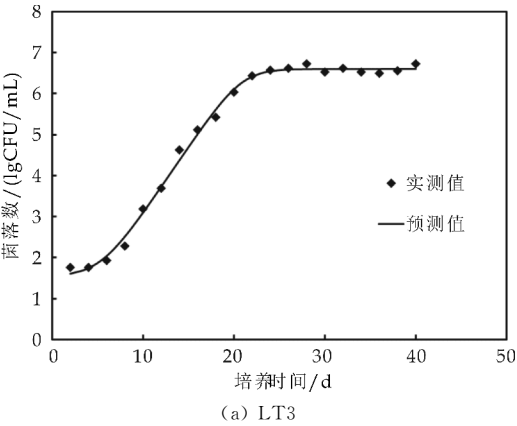


图 6 28 ℃ 条件下分离菌株在浓缩海红果汁中的生长曲线

目前国内外关于浓缩果汁中微生物污染的研究主要集中于嗜酸耐热菌(脂环酸芽孢杆菌),涉及高渗酵母的研究较少^[14,15]。一般来说,酵母对高温比较敏感,传统的巴氏杀菌技术很容易将其灭活,但浓缩果汁中高浓度糖类物质等成分能够显著增强酵母细胞的高温耐受性,对灭菌温度和时间提出较为苛刻的要求,考虑到浓缩汁工业化生产实际及杀菌成本经济性需要,生产企业很难满足上述要求,因而浓缩汁生产中高渗酵母的污染控制可能并不彻底^[5,16]。同时,由于生产设备的某些死角灭菌不彻底,浓缩汁灌装时与生产车间空气接触以及包装材料的卫生指标较差等因素也会导致高渗酵母污染浓缩汁。目前浓缩汁的终产品一般都采用无菌袋包装,包装袋内存在一定浓度的氧气,贮存和运输温度为常温,而常温及有氧条件都有利于高渗酵母的繁殖和生长,从而引起浓缩汁腐败变质。

3 结论

对陕西府谷县聚金邦农产品开发公司生产的浓缩海红果汁中高渗酵母进行了分离鉴定,得到 4 株高渗酵母,其中 2 株为酿酒酵母(*S. cerevisiae*), 2 株为鲁氏接合酵母(*Z. rouxii*)。鲁氏接合酵母具有较强耐糖、耐酸及产气性,能够对浓缩海红果汁质量造成威胁,需加强控制。

参考文献

[1] Combina M, Daguerre C, Massera A, et al. Yeast identification in grape juice concentrates from argentina[J]. Letters in Applied Microbiology, 2008, 46(2): 192-197.
[2] Rojo M, Arroyo López F, Lerena M, et al. Effects of pH and sugar concentration in *Zygosaccharomyces rouxii* growth and time for spoilage in concentrated grape juice at isothermal and non-isothermal conditions[J]. Food Microbiology, 2014, 38: 143-150.
[3] Wang H X, Hu Z Q, Long F Y, et al. Characterization of osmotolerant yeasts and yeast-like molds from apple orchards and apple juice processing plants in china and investigation of their spoilage potential[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(8): 1 850-1 860.

[4] Rojo M, Palazzolo C, Cuello R, et al. Incidence of osmophilic yeasts and *Zygosaccharomyces rouxii* during the production of concentrate grape juices[J]. Food Microbiology, 2017, 64: 7-14.
[5] Martorell P, Stratford M, Steels H, et al. Physiological characterization of spoilage strains of *Zygosaccharomyces bailii* and *Zygosaccharomyces rouxii* isolated from high sugar environments[J]. International Journal of Food Microbiology, 2007, 114(2): 234-242.
[6] 王虎玄. 浓缩苹果汁全产业链高渗酵母分离鉴定及电子鼻快速检测方法研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
[7] 陈梓齐. 海红果大枣复合果酒生产工艺研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
[8] 张淑娴. 基于酿酒酵母原始株与乙醇适应株间的差异分析乙醇耐受性机制[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
[9] Kurtzman C P, Robnett C J. Three new insect-associated species of the yeast genus *Candida*[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1998, 44(10): 965-973.
[10] 王虎玄, 岳田利, 胡仲秋, 等. 陕西浓缩苹果汁中高渗酵母的分离鉴定[J]. 农业机械学报, 2015, 46(4): 246-251.
[11] Baranyi J, Roberts T A. A dynamic approach to predicting bacterial growth in food[J]. International Journal of Food Microbiology, 1994, 23: 277-294.
[12] Mira N P, Teixeira M C. Microbial mechanisms of tolerance to weak acid stress[J]. Frontiers in Microbiology, 2013, 4: 416-423.
[13] Vermeulen A, Marvig C, Daelman J, et al. Strategies to increase the stability of intermediate moisture foods towards *Zygosaccharomyces rouxii*: the effect of temperature, ethanol, pH and water activity with or without the influence of organic acids[J]. Food Microbiology, 2015, 45: 119-125.
[14] Yang Y, Yang Q, Ma X, et al. A novel developed method based on single primer isothermal amplification for rapid detection of *Alicyclobacillus acidoterrestris* in apple juice[J]. Food Control, 2017, 75: 187-195.
[15] Tremarin A, Brandão T R S, Silva C L M. Inactivation kinetics of *Alicyclobacillus acidoterrestris* in apple juice submitted to ultraviolet radiation[J]. Food Control, 2017, 73: 18-23.
[16] 李国良. 浓缩苹果汁中耐高渗酵母的检测与控制技术[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0120-05

干燥方法对细菌纤维素复水性能的影响

罗仓学, 张苛薇, 丁 勇

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为探究干燥方法对细菌纤维素(*Bacterial cellulose*, 简称 BC)复水性能的影响,采用热风干燥、微波干燥、真空冷冻升华干燥和梯度升温冷冻干燥四种方法干燥 BC,比较不同干燥处理对 BC 的溶胀速率、复水率影响,并对 BC 微观结构、质构特性、结晶度等指标进行分析.结果表明:不同干燥过程会影响 BC 结构,引起结晶度改变,复水效果呈现较大差异.与未干燥的 BC 相比,梯度升温冷冻干燥的 BC 复水率达 54.96%,分别是真空干燥的 2.9 倍,是微波与热风干燥的 29 倍和 31 倍,其溶胀速率最高,复水效果较其它干燥方式好;真空冻干的 BC 复水较慢,复水率为 18.80%,复水效果次之;热风及微波干燥的 BC 复水最慢,复水率仅分别为 1.77%和 1.85%.环境扫描电镜与 X 衍射结果分析表明,梯度冻干的 BC 纤维丝排列疏松,较好地保持了 BC 的表面结构,结晶度较低,为 56.14%;真空冻干的 BC 纤维排列略紧密,结晶度为 60.56%;热风与微波干燥的 BC 纤维排列致密杂乱,且结晶度较高,分别为 63.12%和 72.64%.结晶度高导致复水性能较差,从复水特性来看,梯度升温冷冻干燥优于其它三种干燥方法.

关键词:细菌纤维素;热风干燥;微波干燥;真空冻干;梯度冻干;复水率

中图分类号:TS201.3

文献标志码:A

Influence of drying methods on rehydration quality of bacterial cellulose

LUO Cang-xue, ZHANG Ke-wei, DING Yong

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

Abstract: To investigate the influence of drying methods on the *Bacterial cellulose* (BC) rehydration performance, hot air, microwave, vacuum freeze and freeze drying by gradient heating were adopted to dry BC pellicles. The swelling rate and rehydration rate were compared. Furthermore, the microstructure, texture properties and crystallinity were analyzed. Finally, the results showed as follows: Different drying process could affected the BC structure, caused the change of crystallinity and the difference of rehydration performance. Compared with non-drying BC, the rehydration rate of BC employed freeze drying by gradient heating achieved 54.96%, which was 2.9 times than that of the vacuum freeze drying, 29 and 31 times

* 收稿日期:2017-09-10

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1089)

作者简介:罗仓学(1959—),男,陕西扶风人,教授,研究方向:食品加工及资源综合利用

than that of microwave and hot air drying, respectively. Its swelling ratio and rehydration capability were better than other drying methods. The next was vacuum freeze drying that rehydration rate was 18.80%. The water absorption rate of microwave and hot-air drying was the slowest. And its rehydration rate was only 1.77% and 1.85% respectively. The results of environment scanning electron microscope(ESEM) and X-ray diffraction indicated that the BC of freeze drying by gradient heating had looser fiber arrangement, so it maintained a well network structure, and the crystallinity could as low as 56.14%. The BC of vacuum freeze drying expressed a close fiber arrangement. And the crystallinity was 60.56%. The BC fiber arrangement used hot air and microwave drying was tight and clutter, and presented higher crystallinity which was 63.12% and 72.64% respectively. A higher crystallinity would probably lead to poor rehydration quality. The freeze drying by gradient heating was the best method of the four.

Key words: bacterial cellulose; hot-air drying; microwave drying; vacuum freeze drying; freeze drying by gradient heating; rehydration rate

0 引言

细菌纤维素(*Bacterial Cellulose*, 简称 BC)是由木醋杆菌(*Acetobacter xylinum*)等微生物发酵形成的纤维素类物质^[1]. 与植物纤维素相比, BC 具有纯度高、水容量高、抗拉强度高、生物相容性好等优点, 因此在生物医药、化妆品、纺织工业等许多领域普遍应用^[2]. BC 膜优异的吸水性和持水性是其在食品领域广泛应用的两个重要原因^[3]. 然而高含水量为其储存、运输和使用带来极大地不便, 经干燥后 BC 膜会变薄且坚硬致密, 不易被液体渗透, 吸水量相对较少, 难以恢复到最初的溶胀状态^[4], 吸水性和持水性大幅下降, 不利于 BC 在食品行业的推广应用.

目前, 研究者们一直在探索复水性能更好的干燥方式. 冯劲^[5]等采用 60 ℃烘箱干燥、-20 ℃冻结后冷冻干燥、液氮冻结结实后冷冻干燥三种不同的方法干燥 BC, 发现液氮冻结结实后冷冻干燥的 BC 吸水量最高. 任泽祺等^[6]发现冷冻干燥法制备的膜厚度值、吸水率和水蒸气透过率均显著高于直接干燥法、匀浆后干燥法. 当前关于 BC 复水特性的研究还不够全面、系统, 因此, 对 BC 复水特性进行系统、多角度的深入分析十分必要.

本研究运用热风、微波、真空冷冻升华干燥(简称真空冻干)以及梯度升温冷冻干燥(简称梯度冻干)四种方式干燥 BC, 通过环境扫描电镜、X-衍射仪表征不同干燥方式处理后 BC 膜的特性, 探究复水后的 BC 与未干燥的 BC 性质差异原因, 并采用 TPA(Texture Profile Analysis)技术, 对复水后的 BC 质构进行分析, 使其相关性质数量化, 为 BC 膜

的干燥制备及其在食品方面的应用提供技术支持与理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

菌种 *Acetobacter xylinus* DS398, 由陕西科技大学食品与生物工程学院发酵产品实训中心保藏; 硫酸镁、蔗糖、磷酸二氢钾、无水乙醇、乙酸、柠檬酸、氢氧化钠, 均为分析纯, 上述药品均购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 仪器与设备

Sartorius BSA323 电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; PHS-2C 酸度计, 上海雷磁仪器科技有限公司; 101A-2 型电热鼓风干燥箱, 上海市试验仪器总厂; FD-1A-50 真空冷冻干燥机, 上海比朗仪器制造有限公司; G70D20CN1P-D2(SO)微波炉, 广东格兰仕微波生活电器制造有限公司; 环境扫描电子显微镜(ES-EM), FEI Q45+EDAX Octane Prime, 美国 FEI 和 EDAX; X 光衍射仪 D/max2200PC, 日本理学科技有限公司; TAXT-Plus 物性分析仪, 英国 Stable Microsystems.

1.3 实验方法

1.3.1 BC 的制备与纯化

BC 膜由试验室以优化后玉米黄浆水培养基^[7]静置发酵而得. BC 的纯化处理: 取出发酵的 BC 膜用蒸馏水冲洗多次, 将表面杂质去除后, 再浸入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 煮沸 2 h 以除去残留的菌体和培养基, 直至膜呈乳白色半透明状. 后用浓度为 1% 醋酸和蒸馏水反复冲洗至中性, 浸入蒸

馏水中冷藏保存待用。

1.3.2 BC 的干燥试验

选取纯化的圆形 BC 膜(直径 $8\pm0.52\text{ cm}$, 厚度 $6\sim7\text{ cm}$), 平均裁剪成四等分(每份表面积约为 20.2 cm^2), 取四分之一扇形 BC 膜称量其湿重, 并分别进行以下干燥方式处理, 平行三组, 以未干燥的湿态 BC 膜为对照。

(1)热风干燥:将 BC 膜放在预热 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热恒温鼓风干燥箱内中干燥, 每隔 20 min 取出样品称重, 直至恒重。

(2)微波干燥:将 BC 膜置于微波炉中干燥, 功率 600 W , 每隔 2 min 取出称重, 直至样品恒重。

(3)真空冷冻升华干燥:先将 BC 膜置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冻结后取出放于真空冷冻干燥机中干燥, 温度 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 真空度 4 Pa , 干燥时间 24 h 。

(4)梯度升温冷冻干燥:将 BC 膜置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱预冻后置于真空冷冻干燥机中干燥, 采用梯度升温的方式干燥。干燥条件如表 1 所示。

表 1 梯度升温冷冻干燥的参数

冷阱温度/ $^{\circ}\text{C}$	真空度/ Pa	时间/ h
-45	8	2
-35	8	2
-25	8	4
-15	8	4
-5	8	6
5	8	4
15	8	3
25	8	1

1.3.3 BC 复水试验

将不同方法干燥的 BC 干膜分别置于 250 mL 的烧杯中, 加入 100 mL 蒸馏水使样品全部浸没其中, 于室温下复水, 每隔 2 h 取出用滤纸吸去表面水分并称重, 直至恒重。

1.3.4 指标测定

(1)溶胀速率与复水率的测定

①取出纯化处理后的 BC 膜, 用滤纸吸干表面水分, 直至无水滴落下, 称重 3 次, 取平均值即为湿重 $M_{\text{湿}}$ 。

②取出纯化处理后 BC 膜, 将膜放置在聚四氟乙烯托盘上, 经不同干燥方式干燥至恒重, 取出称重 3 次, 取平均值即为 BC 干重 $M_{\text{干}}$ 。

③室温下, 将 BC 干膜浸泡于蒸馏水中, 每隔一段时间取出, 用滤纸吸去表面残留水分, 称重 3 次, 取平均值即为复水过程重量 $M_{\text{复}1}$ 。直至质量不再增加, 称重 3 次, 取平均值即为复水重 $M_{\text{复}2}$ 。

根据称量数据, 计算公式如下^[8]:

$$\text{溶胀速率}/(\text{g/g})=\frac{M_{\text{复}1}-M_{\text{干}}}{M_{\text{干}}}\tag{1}$$

$$\text{复水率}/\%=\frac{M_{\text{复}2}-M_{\text{干}}}{M_{\text{湿}}-M_{\text{干}}}\tag{2}$$

(2)微观结构:将未干燥的 BC 和复水后的 BC 分别置于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度 50% 的冷台中预冷, 置于环境扫描电子显微镜下观察, 观察条件:加速电压: $200\text{ V}\sim30\text{ kV}$; 放大倍数: $6\text{ 倍}\sim100\text{ 万倍}$; 低真空模式下 $10\sim270\text{ Pa}$ 。

(3)结晶度:X 衍射测试条件:用铜镍发射靶, 波长 $\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$, 加速电场 36 kV , 电流 20 mA , 将干燥样品固定在旋转靶上, 扫描步长 0.01 ° , 扫描 $5\text{ }^{\circ}\sim60\text{ }^{\circ}$, 结晶度扫描速度 $0.075\text{ }^{\circ}/\text{s}$ 。结晶度计算公式如下:

$$CrI=\frac{I_{200}-I_{am}}{I_{200}}\tag{3}$$

式(3)中: CrI 为结晶度, I_{200} 是主结晶峰 200 的最大衍射强度, I_{am} 指无定型区对应峰的强度, 一般指 $2\theta=18\text{ }^{\circ}\sim20\text{ }^{\circ}$ 之间的最低衍射强度^[9]。

(4)质构

对未干燥的 BC 和复水后的 BC 进行质构测定, 选用 HDP/VB 探头测试 BC 膜的硬度、弹性、凝聚性、回复性及咀嚼性^[10]。TPA 模式测定参数: 预压速度为 1 mm/s , 下压速度为 2 mm/s , 返回速度为 1 mm/s , 触发力为 5 g , 下压深度为 10 mm , 停留时间 2 s 。每组试验做 3 次平行。

2 结果与讨论

2.1 干燥方式对 BC 溶胀速率的影响

溶胀速率是表征材料吸水溶胀性能的一个重要物理量, 通过比较溶胀速率可以直观地判断出材料吸水性能的好坏^[11]。将干燥后的 BC 膜浸入蒸馏水中复水, 其溶胀速率变化如图 1 所示。

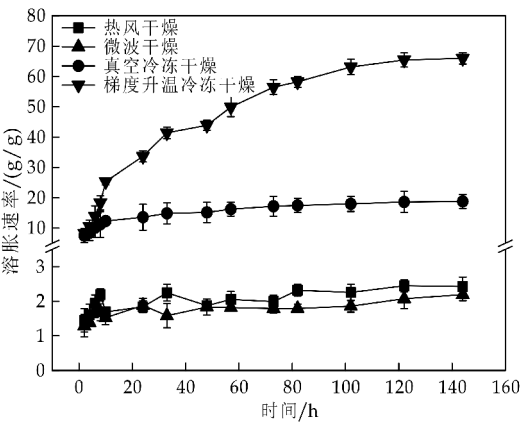


图 1 不同干燥方式对 BC 溶胀速率的影响
从图 1 可以看出, 梯度升温冻干的 BC 溶胀速

率最高且变化幅度较大,在前 60 h 复水过程中急剧增加,后趋于平缓;真空冻干的 BC 溶胀速率较低且在 20 h 后变平缓;热风与微波干燥的 BC 溶胀速率最低且二者差距不大,说明经过梯度冻干的 BC 吸水膨胀能力较强,复水较快;真空冻干的 BC 次之;热风与微波干燥后的 BC 吸水膨胀能力较弱,复水较慢。

2.2 干燥方式对 BC 复水率的影响

图 2 为不同干燥方式处理 BC 的复水率结果。BC 经不同干燥处理后,复水率差异明显。梯度冻干处理的 BC 复水率高达 54.96%,明显高于其他三种干燥方式,分别是真空冻干的 2.9 倍,微波与热风干燥的 29 倍和 31 倍,其中热风与微波干燥的 BC 复水率较低,均不到 2%。

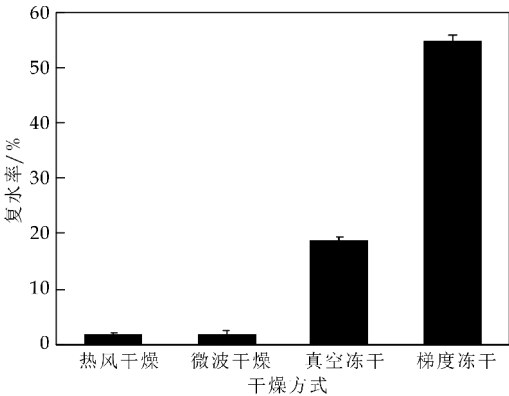


图 2 不同干燥方式对 BC 复水率的影响

复水后 BC 的外观如图 3 所示。与未干燥的 BC 相比,梯度冻干的 BC 基本恢复到未干燥前的状态,但表面不平整,呈现凹凸褶皱状;真空冷冻干燥处理的 BC 表现为边缘复水效果较中间部分好,且表面较平整;而热风干燥和微波干燥处理的 BC 复水后均呈现薄片状^[12]。复水率与表观图均表明梯度冻干的 BC 复水性能较好。

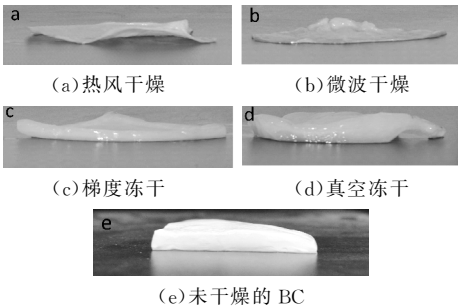


图 3 BC 复水后的表观图

2.3 复水 BC 的表面微观形态

将不同干燥方式处理的复水 BC 湿膜置于环境扫描电子显微镜下观察其表面结构,观察 BC 复水后表面微观结构的差异。如图 4 所示,与 BC 原

膜相比,梯度冻干处理的 BC 复水后表面不平整,有凸起部分,但纤维束排列疏松,排列方式变化较小;真空冻干处理的 BC 复水后纤维束排列略变紧密;热风干燥与微波干燥的 BC 复水后纤维束较多聚集在一起,纤维排列致密杂乱。

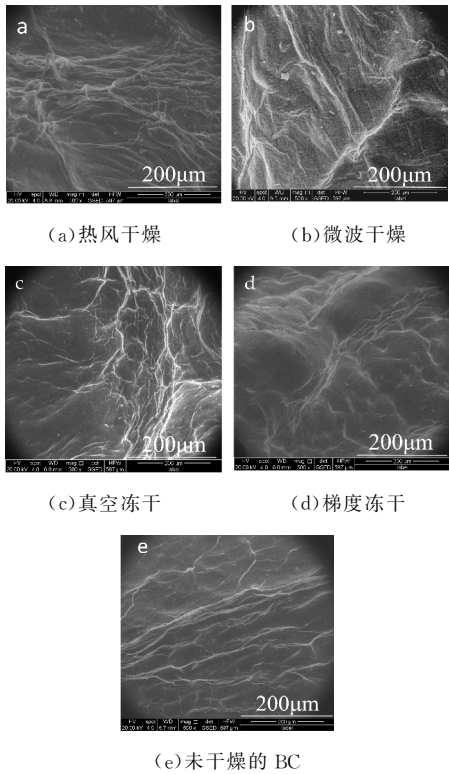


图 4 复水 BC 的表面结构

四种干燥方式的复水 BC 表面微观结构存在差异,原因可能是干燥过程不同造成,使得经过干燥后 BC 结构就发生较大改变,引起复水性能差异^[13]。真空冻干和梯度冻干是物料在冻结状态下干燥,水分直接通过升华去除,透过 BC 结构缝隙中逸出,使干燥后物料仍能保持原有结构。由于梯度冻干时温度逐步升高,温差加大会使冰固体升华速度加快,对内部纤维结构影响小,复水时水分子能够大量进入,因此梯度冻干的 BC 复水性较好,其复水后表面不平整可能是由于吸水不均匀导致^[14]。

热风干燥这种对流干燥方式会使热空气直接与膜接触,使 BC 膜内部与表面产生湿分差,从而使膜皱缩,纤维不断聚集,使原始水所占的空隙被堆积的纤维所占据,复水时水分子难以进入^[15];微波干燥是利用微波场使极性水分子产生热效应,水分子能够渗透到纤维素非晶区及晶区表面,造成纤维分子链间氢键的断裂,并与纤维素分子形成新的氢键,且微波可能会造成内部纤维素链的断裂^[16],使得 BC 纤维排列紧密且杂乱,复水时水分子难以

进入。

2.4 不同干态 BC 的 X 衍射结果

对干态 BC 进行 X 衍射分析以探究结晶度对复水性的影响,结果如图 5 所示.可知四种干态 BC 都在衍射峰 2θ (14 °、16 °和 22 °)附近对应于(101)、(101)和(002)三个晶面,这是纤维素 I 晶体的特征,表明干燥方式并未改变 BC 的纤维素结晶晶型,都为纤维素 I 型。

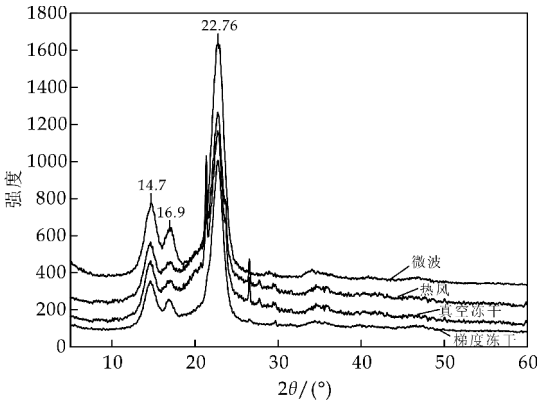


图 5 不同干燥处理后 BC 膜的 X 衍射图

结晶度可用来表示聚合物中结晶区域所占的比例,通过拟合分峰可计算出 BC 膜的结晶度^[17].如表 2 所示.四种干燥方式处理 BC 对应的结晶度由小到大依次为梯度冻干、真空冻干、热风干燥和微波干燥.梯度冻干处理的 BC 结晶度最小,其微纤维相互聚集程度较低,分子结构可能更疏松;微

波与热风干燥的 BC 结晶度较高,表明其纤维素分子间形成较多氢键,分子间距离较小,同时在高温环境中干燥,可能更有利于纤维的结晶^[18].结晶区越大,水分子越难进入,引起复水性能差异。

表 2 不同干燥方式处理 BC 的结晶度

干燥方式	结晶度/%
热风干燥	63.12
微波干燥	72.64
真空冷冻干燥	60.56
梯度冷冻干燥	56.14

2.5 不同方法干燥 BC 的质构结果

用质构仪测试复水后 BC 的硬度、弹性、凝聚性、咀嚼性、回复性等指标.其中硬度是评价 BC 膜质构特性的重要指标,其值越大代表 BC 膜的口感越好.弹性与回复性能够反映 BC 膜的坚实度、抗压能力和口腔对样品的触觉感受^[13].

测试结果如表 3 所示,与 BC 原膜相比,四种干燥方式的复水 BC 硬度均减小,弹性、凝聚性、回复性均增大.热风与微波干燥的复水 BC 各项指标改变显著,差异较大;真空与梯度冻干的复水 BC 硬度减小,凝聚性、回复性增大.二者相比,梯度冻干的复水 BC 各项指标与 BC 原膜的各项指标更接近、差异小,原因可能是不同干燥处理的 BC 复水时吸收的水分子量存在差异,复水效果不同.梯度冻干的 BC 复水时水分子较多进入纤维内部,能够保持 BC 较好的弹性、凝聚性等。

表 3 干燥方式对 BC 膜复水后物理性质的影响

干燥方式	热风干燥	微波干燥	真空冻干	梯度冻干	未干燥的 BC
硬度/g	18.00±7.29a	86.28±6.40b	112.52±10.64c	228.92±10.37d	245.19±12.94d
弹性	11.45±1.50a	0.98±0.10b	0.58±0.19b	0.52±0.03b	0.53±0.23b
凝聚性	1.06±0.24a	0.78±0.01b	0.43±0.02c	0.37±0.04c	0.28±0.09c
咀嚼性/g	1065.85±10.43a	61.52±7.37b	28.73±5.80c	20.23±4.02c	28.21±7.50c
回复性/g	0.36±0.08a	0.402±0.04a	0.082±0.01b	0.063±0.01b	0.053±0.01b

注:同一行同一指标不同小写字母表示 4 种干燥方法差异显著 ($P<0.05$),字母不同表示有显著性差异 ($P<0.05$).

3 结论

采用热风干燥、微波干燥、真空冻干与梯度冻干处理 BC,比较四种干燥方法对 BC 膜复水特性的影响,并通过环境扫描电镜、X 射线衍射、质构仪表征其结构与性质.结果表明梯度冻干的 BC 膜复水后纤维束排列疏松,结晶度较低,吸水膨胀较快,复水后基本能恢复到 BC 原膜状态,呈现较好的复水性能与质构特性;微波与热风干燥的 BC 复水后纤维排列紧密杂乱,结晶度较高,复水后呈现薄片状,复水特性较差,各项质构特性与原膜差异较大;真空冻干的 BC 膜复水后纤维排列略紧密,吸水后能恢复到一定状态,各项性能次于梯度冻干,但明

显优于热风与微波干燥。

参考文献

[1] 陈华美,刘四新,李从发. 热带作物学报[J],2016,37(8): 1 651-1 657.

[2] Barud H S,Barrios C,Regiani T,et al. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes [J]. Materials Science & Engineering C,2008,28(4):515-518.

[3] 贾士儒,欧炫宇,马 霞,等. 细菌纤维素结构与性质的初步研究[J]. 纤维素科学与技术,2002,10(3):25-30.

(下转第 139 页)

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0125-06

嗜水气单胞菌外膜蛋白原核表达 及其免疫保护性研究

刘 望, 杨佳杰, 杨 静, 薛 茜, 张 苗, 刘 欢*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:嗜水气单胞菌是我国水产养殖鱼类重要病原菌, 抗生素防治易产生耐药性等问题, 亟需开发新型防治手段. 外膜蛋白 OmpA 和 OmpTS 是嗜水气单胞菌主要的免疫原蛋白, 为了得到免疫效果更佳的亚单位疫苗, 利用大肠杆菌将 OmpA 和 OmpTS 进行融合表达, 并对表达产物进行纯化, 检测其对斑马鱼的免疫保护效果. 结果表明: 成功扩增获得大小分别为 1 032 bp 和 1 068 bp 的 OmpA 和 OmpTS 基因序列, 随后进行 Overlap PCR, 得到大小为 2 100 bp 的融合片段 OmpA-OmpTS. 成功构建重组表达质粒 pET28a-OmpA-OmpTS, 将其转入 BL21 (DE3), 重组蛋白的表达条件为: 菌体培养 2 h 后添加 IPTG 1 mM, 16 ℃ 下培养 16 h. 经纯化后得到重组蛋白 OmpA-OmpTS; 最后将 OmpA-OmpTS 蛋白与弗氏不完全佐剂(FIA) 混合免疫斑马鱼, 免疫保护率可达 82.1%, 表明该融合蛋白可作为候选亚单位疫苗进行进一步的开发.

关键词:嗜水气单胞菌; 外膜蛋白; 原核表达; 免疫保护性

中图分类号:S917.1 **文献标志码:**A

The prokaryotic expression and immunoprotection analysis of outer membrane proteins of *Aeromonas hydrophila*

LIU Wang, YANG Jia-jie, YANG Jing, XUE Qian, ZHANG Miao, LIU Huan*

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

Abstract: *Aeromonas hydrophila* is one of the important fish pathogen in China, and antibiotics treatment for this disease can cause the drug-resistance. Therefore, it's an urgent need for developing new prevention methods now. In order to obtain the subunit vaccine with better immunoprotective effect, the two outer membrane proteins, OmpA and OmpTS were fusion expressed in *Escherchia coli* and the products were purified and its protective efficiency on the zebra fish against *Aeromonas hydrophila* were tested. The results showed that the ompA

* 收稿日期:2017-08-10
基金项目:国家自然科学基金项目(31301059); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划面上项目(2017JM3010); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划青年项目(2013JQ3011); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1326); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-24)
作者简介:刘 望(1991—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:食源性病原微生物
通讯作者:刘 欢(1983—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:食源性病原微生物, liuhuan@sust.edu.cn

(1 032 bp) and ompTS (1 068 bp) genes were successfully cloned and the fusion fragment, OmpA-OmpTS (2 100 bp), was obtained by overlap PCR. Then the recombinant expression plasmid, pET28a-OmpA-OmpTS, was constructed and introduced into the host strain, *Escherichia coli* BL21 (DE3). The conditions for fusion protein expression were that with the addition of 1 mM IPTG after 2 h of the strain growth at 16 °C for 16 h. The recombinant protein, OmpA-OmpTS was purified and mixed with the adjuvant (FIA) to be injected to the zebra fish to test its protection effect against *Aeromonas hydrophila*. The immunoprotectivity reached 87.5%, indicating that this fusion protein can be a candidate vaccine for further development.

Key words: *Aeromonas hydrophila*; outer membrane protein; prokaryotic expression; immunoprotection

0 引言

嗜水气单胞菌(*Aeromonas hydrophila*)是一种条件致病菌,主要存在于海水、淡水、河流、湖泊等水环境以及污泥、土壤、人类粪便中,是我国水产养殖鱼类爆发性传染病的主要病原^[1],可以感染草鱼、鲤鱼、鲫鱼以及罗非鱼等多种水产养殖鱼类,此外,嗜水气单胞菌还可以感染人和动物等^[2],能引发人类的中耳炎、败血症及创伤面感染、腹膜炎以及急性肠胃炎等疾病^[3,4].

近年来,世界各地均陆续报道从食品、医疗用品以及急性胃肠炎患者粪便中检测出嗜水气单胞菌^[5,6],在国外,嗜水气单胞菌已经被列入食品卫生检验的对象和医院腹痛腹泻病原菌检测的一项内容.因此,嗜水气单胞菌相关疾病的爆发不仅给水产养殖业造成巨大损失,还直接对人类健康造成了威胁,受到水产、兽医学界的重视^[7].

目前,防治该病的主要方法仍是使用抗生素,但是随着抗生素的反复使用,细菌产生耐药性,抗菌治疗的效果不明显,导致患病鱼的平均死亡率达40%~50%,给水产养殖业造成了严重的经济损失.因此,寻找免疫保护性抗原是预防该病暴发的重要手段.

国内外学者已对嗜水气单胞菌进行了系统研究,发现嗜水气单胞菌可产生多种毒力因子,得到认可的毒力因子包括外毒素、胞外蛋白酶、脂多糖、外膜蛋白等.外膜蛋白(Outer membrane proteins, Omps)是存在于细菌外膜中所有蛋白的总称,在维持外膜结构、保证物质运输等方面有着重要作用^[8].同时,由于其位于细胞的最外面而在细菌适应环境变化及致病性过程中亦扮演着重要角色.当细菌进入一个新的环境时,其外膜蛋白的合成会跟着变化^[9].有许多研究结果表明,细菌的主

要外膜蛋白的免疫原性很强,是重要的保护性抗原,利用致病菌的 OMP 做免疫原还可使鱼产生对不同血清型菌株感染的交叉保护力^[10-12].

本研究选取嗜水气单胞菌外膜蛋白 ompA 基因和 ompTS 基因在大肠杆菌中进行融合共表达,分离和纯化,并与弗氏不完全佐剂(Freud's incomplete adjuvant, FIA)结合,考察其对斑马鱼的免疫保护效果,旨在为研制嗜水气单胞菌基因工程奠定基础.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌株与质粒

大肠杆菌 DH5 α 、BL21 (DE3)、嗜水气单胞菌 LS01、表达质粒 pET28a 均由本实验时保存. pMD19T 购自 TaKaRa 公司.

1.1.2 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:LB 培养基,购自上海生工生物工程有限公司;Taq DNA 聚合酶、Pfu 高保真聚合酶、蛋白质分子标准量 Marker、DNA 分子标准量 Marker、DNA 回收试剂盒及质粒抽提试剂盒,购自北京天根生化科技有限公司;T4DNA 连接酶及限制性内切酶,购自 TaKaRa 公司.

(2)主要仪器:恒温培养箱,LRH-250,上海一恒科学仪器有限公司;摇床,THZ-C-1,太仓市仪器设备厂;PCR 仪,MyCycler thermal cycler;核酸电泳仪,power PacTMHC,伯乐生命医学产品有限公司;凝胶成像系统,FR980,上海复日科技有限公司.

1.1.3 引物

表 1 为本研究中使用的引物,参照 GenBank 上公布的基因序列设计,由上海捷瑞生物工程有限

公司合成. 下划线为限制性内切酶识别位点.

表 1 实验中所使用的引物

引物名称	序列(5' -3')
AF	CC GTCGACATGAAAATGGCTCCTTCCCTG
AR	TCTTTTTCATTTACTTCTGAACCTCTTGTACG
TSF	TTCAGAAAGTAAATGAAAAAGACAATTCTGGC
TSR	GG CTCGAGTTAGAAGTTGTATTGCAGGGCAAC

1.2 方法

1.2.1 ompA 和 ompTS 基因的克隆及 ompA-ompTS 融合基因的构建

将-80℃保存的嗜水气单胞菌接种于 LB 液体培养基,30℃恒温培养 24 h,取 1 mL 培养菌液按照天根细菌 DNA 提取试剂盒提取基因组 DNA,以其为模板,分别利用引物对 AF/AR 和 TSF/TSR 进行基因扩增,分别克隆获得 ompA 和 ompTS 基因. PCR 反应体系为 50 μL: 2×Taq Master Mix 25 μL,DNA 模板 3 μL,上下游引物各 3 μL,补加 dd H₂O 至 50 μL. 反应条件:94℃预变性 4 min,94℃ 50 s,55℃ 30 s,72℃ 1 min,共 30 个循环,最后 72℃延伸 7 min. 反应产物以 1% 琼脂糖凝胶电泳,凝胶成像系统检测扩增结果. 随后以回收到的 ompA 和 ompTS 基因序列为模板,以引物对 AF/TSR 进行 Overlap PCR,反应条件除延伸时间增加至 2 min 钟外,其他条件同上. 产物检验后割胶回收并用试剂盒纯化,最后以物质的量之比 3 : 1(插入片段/载体)的比例克隆入 pMD19-T 载体,转化大肠杆菌 DH5α,在含氨苄青霉素(100 μg/mL)的 LB 平板上挑取含有重组质粒 pMD19T-ompA-ompTS 的阳性克隆,利用 T 载体通用引物 M13 进行菌落 PCR 鉴定后进行基因测序.

1.2.2 重组表达质粒 pET28a-ompA-ompTS 的构建

分别对重组质粒 pMD19T-ompA-ompTS 和表达质粒 pET28a 进行质粒提取,并根据引物中设计的酶切位点,分别利用 SalI 和 XhoI 对所抽提的质粒进行双酶切消化,琼脂糖凝胶电泳分析并将酶切后的融合基因 ompA-ompTS 与表达质粒 pET28a 进行连接,转化大肠杆菌 BL21(DE3),在含卡那霉素(100 μg/mL)的 LB 平板上挑取含有重组质粒 pET28a-ompA-ompTS 的阳性克隆,利用 pET 系列载体 T7 通用引物进行菌落 PCR 鉴定后进行基因测序.

1.2.3 重组表达载体 pET28a-ompA-ompTS 在大肠杆菌中的表达和纯化

将构建好的含有重组表达质粒 pET28a-om-

pA-ompTS 的大肠杆菌 BL21 置于添加卡那霉素的 LB 培养基中过夜活化培养. 次日按照体积比 1 : 100 加入到 1 mL 同样的培养液中,37℃振荡培养. 当菌种 OD₆₀₀ 达到 0.6~0.8 时,加入 IPTG,不同温度下进行诱导表达,随后收集菌体进行 SDS-PAGE 分析. 将诱导表达后以包涵体形式存在的融合蛋白进行超声破碎,沉淀用含 2 mol/L 尿素的包涵体洗涤液洗涤,洗涤后离心倒去上清,重复 3 次;再用含 6 mol/L 盐酸胍缓冲液溶解重组蛋白,将溶解后的溶液用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,过滤后的溶液经 Ni 柱亲和纯化,纯化的蛋白于 4℃进行梯度尿素复性透析至 PBS,复性产物经 SDS-PAGE 进行检测.

1.2.4 重组融合蛋白与弗氏不完全佐剂混合乳化

将纯化后的 OmpA-OmpTS 融合蛋白用 PBS 重悬,将其浓度调整至 2 mg/mL,然后与弗氏不完全佐剂 FIA 按照 1 : 1 的比例混合,在 10 mL 无菌注射器中进行乳化. 乳化时先用移液器乳化 5 min,然后用注射器反复推进,直至水相与油相完全融到一起,形成油包水的乳白色液滴. 取一滴滴入水中,如果液滴不扩散则说明乳化完全,若扩散则需继续乳化. 将乳化好的样品放 4℃冰箱保存备用.

1.2.5 免疫

将健康斑马鱼随机分成 4 组,其中 2 个组为免疫组(OmpA-OmpTS + FIA、OmpA-OmpTS),2 个组为对照组(FIA、PBS),每组 20 条,平行设置 3 组. 亚单位疫苗 OmpA-OmpTS 免疫剂量为 2 μg/g 鱼,与佐剂按照 1 : 1 进行混合,每尾鱼背部肌肉注射配比好的佐剂疫苗,对照组注射等量的 FIA 或 PBS. 2 周后免疫组用等量的亚单位疫苗加强免疫一次(不包含佐剂).

1.2.6 攻毒试验

将嗜水气单胞菌 LS01 菌株接种于新鲜培养基中,于 30℃过夜培养. 以 7.5×10⁷ CFU/mL 为攻毒浓度,每尾背部肌肉注射 0.2 mL,攻毒后连续观察 7 d,记录死亡情况. 以相对保护率表示免疫效果: 相对保护率(RPS) = [1-(免疫组死亡率/对照组死亡率)]×100% .

2 结果与讨论

2.1 ompA 和 ompTS 基因的克隆与鉴定

以嗜水气单胞菌 LS01 基因组 DNA 为模板,用设计的引物对 AF/AR 和 TSF/TSR 分别进行 PCR 扩增,通过凝胶电泳分析发现,成功获得大小

分别为 1 032 bp 和 1 068 bp 的 ompA 和 ompTS 基因片段(如图 1 所示). PCR 产物纯化后构建 T-A 克隆进行测序,在 NCBI 上进行序列比对分析,确定二者分别为嗜水气单胞菌 OmpA 和 OmpTS 蛋白编码基因的开放阅读框编码序列区,其编码的蛋白质分别包含 345 个和 356 个氨基酸残基.

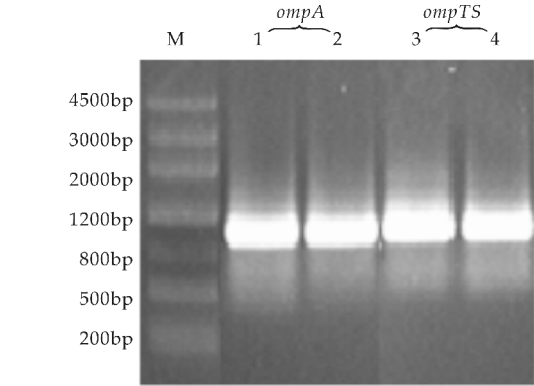


图 1 ompA 和 ompTS 基因克隆 PCR 电泳图

2.2 序列同源性分析

在对 OmpA 和 OmpTS 蛋白编码基因进行测序后,将两个基因编码的氨基酸序列分别与 NCBI 数据库中已登录的嗜水气单胞菌及其他气单胞菌属氨基酸序列进行比对分析;结果发现嗜水气单胞菌 LS01 的 OmpA 基因和 OmpTS 基因编码的蛋白与嗜水气单胞菌 ATCC7966 外膜蛋白 OmpA 和 OmpTS 的同源性为 99%,表明嗜水气单胞菌 OmpA 和 OmpTS 高度保守.同时,OmpTS 与其他气单胞菌属(温和气单胞菌,豚鼠气单胞菌)中的 OmpTS 亦具有较高的保守性,同源度均达到 82% 以上.而 OmpA 与其它气单胞菌属中的 OmpTS 氨基酸组成的同源性亦可达到 65% 以上(如图 2、图 3 所示).可见,OmpA 和 OmpTS 不止在嗜水气单胞菌中具有较高的保守性,且在气单胞菌属中亦具有较高的保守性,因此,以这两种蛋白构建的亚单位疫苗可能对多种气单胞菌属的病原菌实现多效价的免疫保护作用.

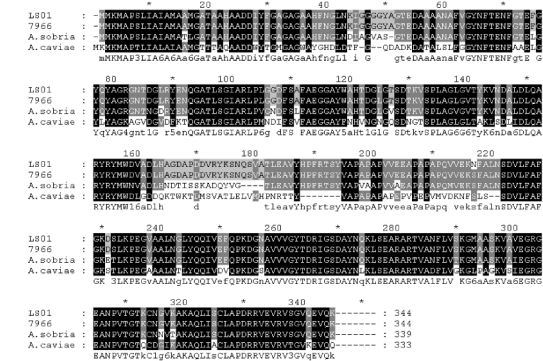


图 2 OmpA 氨基酸序列同源性比对分析

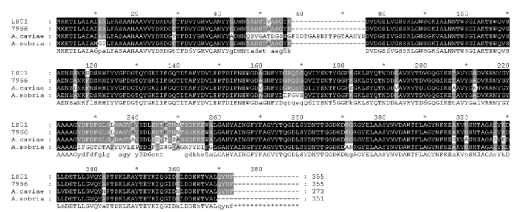


图 3 OmpTS 氨基酸序列同源性比对分析

2.3 融合基因 ompA-ompTS 的克隆

在成功克隆得到了嗜水气单胞菌 LS01 中外膜蛋白 OmpA 和 OmpTS 编码基因后,进一步地,通过 Overlap PCR 将 OmpA 和 OmpTS 编码基因进行融合连接.结果显示,以 OmpA 和 OmpTS 编码基因为模板,利用引物对 AF/TSR 成功扩增得到大小为 2 100 bp 的特异性 DNA 片段(如图 4 所示),对产物进行回收和测序后证实其为融合基因 ompA-ompTS.

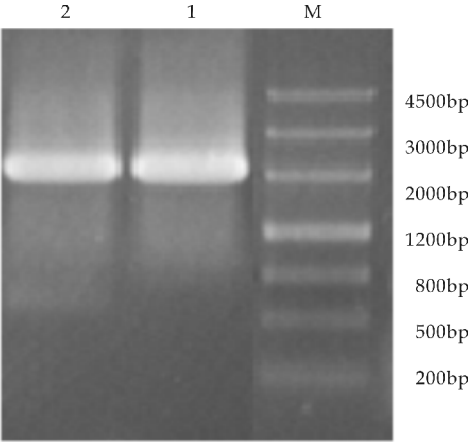


图 4 ompA-ompTS 融合基因
Overlap PCR 电泳图

2.4 重组表达质粒 pET28a-OmpA-OmpTS 的构建及鉴定

克隆得到融合基因 ompA-ompTS 后,通过限制性内切酶消化后与表达质粒 pET28a 进行重组连接,并转化至宿主大肠杆菌 BL21(DE3)中,于含有卡那霉素的抗性平板上培养,挑选克隆子,并利用 pET28a 表达载体通用引物进行菌落 PCR 验证,结果如图 5 所示.可以看到,挑选的 7 个克隆中有 6 个扩增得到大小为 2 300 bp 左右(即融合片段与通用引物在表达载体自身克隆片段之和)的特异性片段,即为阳性克隆,对其进行保种并进行测序分析,测序结果显示阳性克隆株中含有成功连接了融合片段 ompA-ompT 的重组表达质粒.

2.5 OmpA-OmpTS 融合蛋白诱导表达分析

将 pET28a-OmpA-OmpTS 质粒转化大肠杆菌 BL21 (DE3) 得到 BL21/pET28a-OmpA-

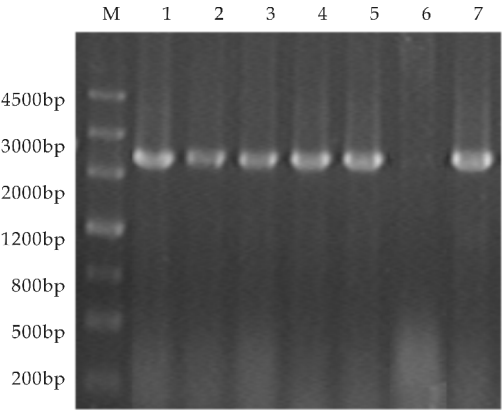
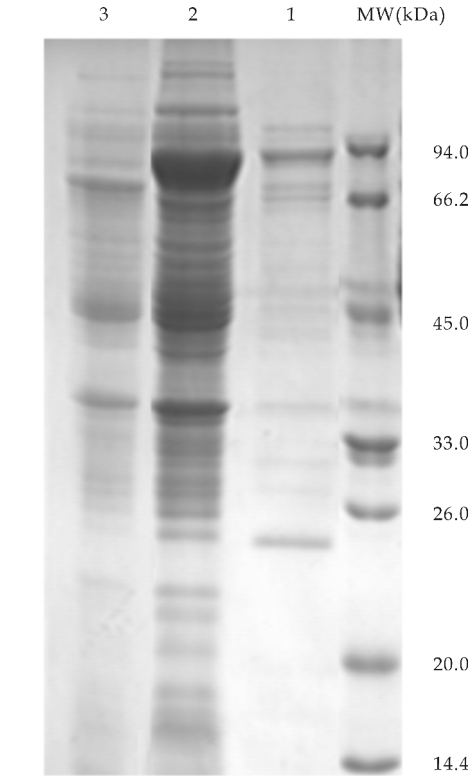


图 5 含重组表达质粒 pET28a-OmpA-OmpTS 阳性克隆菌株的 PCR 鉴定

OmpTS 重组菌,随后对其重组蛋白的表达条件进行了优化.结果发现重组表达菌株在培养 2 h 后添加 IPTG 1 mM,16 ℃下培养 16 h 经诱导后,与未经诱导重组菌全蛋白电泳条带相比,在相对分子量约 80 kDa 处有一条表达量较高的蛋白条带,大小与 OmpA-OmpTS 融合蛋白相符,说明 OmpA-OmpTS 融合蛋白成功表达(如图 6 所示).



MW:蛋白质分子量标准;1: IPTG 诱导后的 pET28a/BL21;2:诱导 16 h 后的 pET28a-ompA-ompTS/BL21;3:诱导前的 pET28a-ompA-ompTS/BL21 重组质粒

图 6 OmpA-OmpTS 融合蛋白重组表达 SDS-PAGE 电泳分析

2.6 OmpA-OmpTS 融合蛋白的纯化

为了进行后续的免疫保护效果的测定,首先需

要对重组表达蛋白进行分离纯化.将诱导表达后以包涵体形式存在的融合蛋白进行超声破碎,沉淀经洗涤后用盐酸胍缓冲液溶解重组蛋白,经 Ni 柱亲和纯化的蛋白进行梯度尿素复性,随后 SDS-PAGE 进行检测.结果显示,纯化后可获得大小约为 80 kDa 的目的蛋白(如图 7 所示).



图 7 OmpA-OmpTS 融合蛋白的纯化

2.7 融合蛋白 OmpA-OmpTS 免疫保护性分析

在利用纯化后的融合蛋白 OmpA-OmpTS、混合 FIA 佐剂的融合蛋白以及对照分别对斑马鱼进行免疫后,用嗜水气单胞菌 LS01 进行鱼体攻毒实验.试验鱼攻毒后第 1 天便出现死亡,第 2 天开始,FIA 和 PBS 对照组出现大量死亡的情况,而免疫组 OmpA-OmpTS 及 OmpA-OmpTS+FIA 组斑马鱼的死亡情况则明显减少(如图 8 所示).PBS、FIA、OmpA-OmpTS 和 OmpA-OmpTS+FIA 组连续观察 7 d 的累计死亡率分别为 100%、93.33%、31.7% 和 16.7%. OmpA-OmpTS 和 OmpA-OmpTS+FIA 组对于斑马鱼在抵抗嗜水气单胞菌攻毒时的相对保护率分别为 68.3% 和

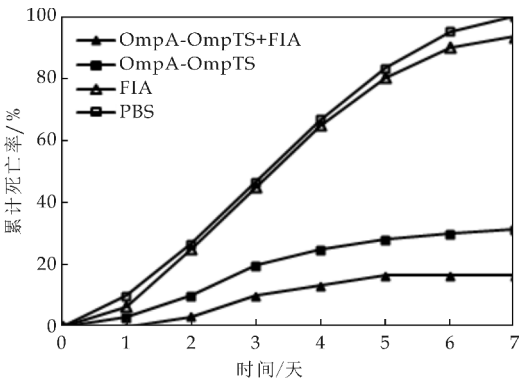


图 8 嗜水气单胞菌攻毒斑马鱼累计死亡率

82.1%。可见,经融合蛋白 OmpA-OmpTS 免疫后的斑马鱼可以较好地抵制嗜水气单胞菌的侵染,具有较好的免疫保护效果。

3 结论

嗜水气单胞菌是水产养殖,尤其是淡水鱼类一种重要的条件致病菌,每年因其感染所引起的病害给我国水产养殖业造成了巨大的经济损失。传统的抗生素防治手段因易造成耐药性和药物残留等问题已被国家禁止在水产养殖过程中使用。疫苗由于具有较好的免疫活性和环境友好等优点已成为目前病害防治领域研究的热点。很多研究表明,外膜蛋白具有良好的免疫原性,是研制基因工程疫苗的良好材料^[13-15]。

本研究选取 pET28a 作为表达载体,将通过 Overlap PCR 进行融合的两个外膜蛋白 OmpA 和 OmpTS 进行重组表达。成功获得可高效表达融合蛋白的重组表达质粒,通过对融合蛋白分离和纯化后获得融合蛋白 OmpA-OmpTS,并对其进行斑马鱼免疫保护性实验,结果发现该融合蛋白 OmpA-OmpTS 在不添加佐剂时对斑马鱼的免疫保护率达到 68.3%,与 FIA 佐剂混合后免疫保护率可达 82.1%,可较好地抵御嗜水气单胞菌病害的发生。

本研究为嗜水气单胞菌亚单位疫苗的设计与开发奠定了一定的理论基础。但鉴于嗜水气单胞菌不同分离菌株间的毒力和致病性差异较大,该融合蛋白对斑马鱼的免疫保护效果只进行了针对 LS01 菌株攻毒的检测,而对于其它嗜水气单胞菌菌株的保护效果则需进一步的实验分析。同时,本研究只进行了两个外膜蛋白的融合表达,后续可进一步地筛选嗜水气单胞菌其它具有较高免疫原性的蛋白进行亚单位疫苗的构建,以期得到免疫效果更佳优良的疫苗。

参考文献

[1] Vivas J, Carracedo B, Riano J, et al. Behavior of all Aero-

monas hydrophila aroA live vaccine in water microcosms [J]. Appl Environ Microbiol, 2004, 70: 2 702-2 708.

[2] 李文艳. 嗜水气单胞菌相关毒力基因的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2001, 39(9): 5 060-5 064.

[3] 江金伦. 一起由嗜水气单胞菌引起腹泻的调查[J]. 上海预防医学, 2010, 22(1): 31-32.

[4] 黄 艳, 韦小瑜, 吴成梅, 等. 一起嗜水气单胞菌引起的食物中毒调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(4): 391-393.

[5] 马群飞, 陈伟伟, 杨毓环. 瓶装天然矿泉水嗜水气单胞菌污染情况调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2002, 14(1): 43-44.

[6] 崔树玉, 温宪芹, 赵克义, 等. 医疗用品中检出致病性嗜水气单胞菌的研究报告[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(8): 923-924.

[7] Fang H M, Ge H, Sin Y M. Cloning characterization and expression of *Aeromonas hydrophila* major adhesion[J]. Fish Shellfish immun, 2004, 16: 645-655.

[8] Liu J, Huang S X, Zhang Q J. Outer membrane proteins: key players for bacterial adaptation in host niches [J]. Microb Infect, 2002, 4(3): 325-331.

[9] Provenzano D, Lauriano C M, Klose K E. Characterization of the role of the ToxR-modulated outer membrane porins OmpU and OmpT in *Vibrio cholerae* virulence[J]. J Bacteriol, 2001, 183(12): 3 652-3 662.

[10] 周 宇, 周秋白. 嗜水气单胞菌防控技术研究进展[J]. 生物灾害科学, 2012, 35(2): 126-133.

[11] 张 波, 曾令兵, 罗晓松, 等. 嗜水气单胞菌 3 种疫苗免疫的青鱼外周血免疫指标的变化[J]. 华中农业大学学报, 2012, 31(1): 100-105.

[12] Rahman M H, Kawai K. Outer membrane proteins of *Aeromonas hydrophila* induce protective immunity in goldfish [J]. Fish Shellfish Immunol, 2000, 10(4): 379-382.

[13] 郑宗林, 郑曙明, Delbert M G, 等. 嗜水气单胞菌外膜蛋白 ompA 基因的原核表达及免疫保护性研究[J]. 淡水渔业, 2015, 45(5): 3-10, 28.

[14] 赵金平, 段丽华, 郭松林. 鳗鲡病原菌外膜蛋白三联表达载体的构建、表达与表达产物的纯化[J]. 华中农业大学学报, 2015, 34(3): 104-110.

[15] 刘 玮, 倪 穗, 邱军强, 等. 嗜水气单胞菌 BY-KAH2008AC 株外膜蛋白和溶血素双基因的融合表达及免疫原性分析[J]. 生物学杂志, 2012, 29(4): 17-21.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0131-04

镉致糖尿病肾病小鼠不同组织 损伤及原花青素的保护作用

龚 频, 赵天雷, 翁竞玉, 皮思慧, 马力勇, 肖徐阳, 杨文娟

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了重金属镉导致糖尿病肾病小鼠脑及肺部的损伤作用及原花青素对镉致糖尿病肾病小鼠的保护作用. 采用高脂高糖饲养并佐以腹腔注射 1 mg/(kg · day)的 CdCl₂ 溶液诱导小鼠发生糖尿病肾病,通过检测各组小鼠脑及肺部中的谷胱甘肽(GSH)、丙二醛(MDA)及一氧化氮(NO)的含量变化,揭示 DN 小鼠不同组织中各类指标的变化规律. 结果显示, DN 组小鼠在镉的影响下,脑及肺部中的 GSH 明显下降($P<0.05$)、MDA 上升($P<0.05$)、NO 浓度下降($P<0.05$),说明 DN 小鼠组织中氧化应激水平升高并产生炎症反应;通过对比原花青素保护组与 DN 组小鼠体内以上化合物含量的差异,并结合原花青素相关的作用机制,说明原花青素对脑及肺部具有保护作用,可以降低组织中 MDA 的含量并缓解组织中 GSH 含量的下降趋势,有效降低 DN 小鼠脑及肺部的氧化应激水平. 研究了对 DN 小鼠脑及肺部的损伤变化,并且对原花青素的保护作用进行说明,为糖尿病肾病的临床诊断及相关药物的开发提供实验依据.

关键词:镉; 原花青素; 脑; 肺; 氧化损伤

中图分类号:R99 **文献标志码:**A

Different tissues damage of cadmium-induced diabetic nephropathy in mice and protection of procyanidins

GONG Pin, ZHAO Tian-lei, WENG Jing-yu, PI Si-hui,
MA Li-yong, XIAO Xu-yang, YANG Wen-juan

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

Abstract: To explore the damage of brain and lung in mice with cadmium induced diabetic nephropathy, and research the protective effect of procyanidin on mice with cadmium induced diabetic nephropathy. In current study, The mice were fed with high fat and high glucose diet and injected 1 mg / (kg · day) CdCl₂ solution to induce the occurrence of diabetic nephropathy. The changes of glutathione (GSH), malondialdehyde (MDA) and nitric oxide (NO) in the brain and lung of mice were detected. The changes of indexes in these tissues of DN mice were revealed. The results showed that the GSH content of brain and lungs decreased significantly ($P<0.05$), MDA content increased ($P<0.05$) and NO concentration decreased ($P<0.05$). Indicating that oxidative stress in DN mice increased and inflammatory response oc-

* 收稿日期:2017-08-06
基金项目:国家自然科学基金项目(21407104,81402815); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610708036)
作者简介:龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:药理生理

curred. The effects of procyanidins on the brain and lungs were revealed by comparing the procyanidins protecting group and the DN group mice. Procyanidins can protect the brain and lung, reducing the levels of GSH and MDA, it can reduce the oxidative stress of brain and lung of DN mice. In this study, the changes of brain and lung in diabetic nephropathy mice and the protective effect of procyanidins were described, and to provide experimental basis for the clinical diagnosis of diabetic nephropathy and the development of related drugs.

Key words: cadmium; procyanidins; brain; lung; oxidative damage

0 引言

糖尿病肾病(DN)属于糖尿病的微血管并发症,是糖尿病微血管并发症中最常见、最严重的一种.其病理表现主要为肾小球基底膜增厚和系膜基质增生,故又称糖尿病肾小球硬化症^[1].

重金属镉是一类广泛应用于工业生产中的人体非必需元素,易通过食物链在动物及人体内蓄积,具有生物半衰期长、代谢率低等特点,主要蓄积在肝脏及肾脏中,会损伤器官,造成机体功能的紊乱^[2-4].

原花青素是自然界中广泛存在的一类由儿茶素、表儿茶素或没食子酸聚合而成的多酚类黄酮化合物,是目前国际上公认的清除人体内自由基最有效的天然氧化剂^[5].原花青素具有保护心血管系统、清除自由基、抗氧化、抗突变、抗癌、抗辐射、促进细胞增殖等多种生物学作用^[6].图1为原花青素的结构式.

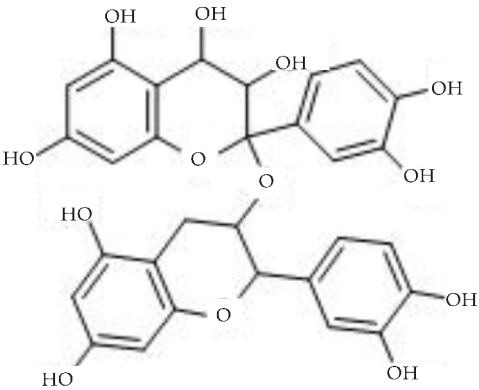


图1 原花青素结构式

本研究以镉致糖尿病肾病小鼠模型为研究对象,对小鼠脑部及肺部中的氧化指标、抗氧化指标、炎症因子的含量进行检测,发现糖尿病肾病小鼠不同组织中各类指标的变化规律,并通过原花青素的干预作用,研究药物保护对糖尿病肾病小鼠不同组织中各类指标的影响,为进一步阐明糖尿病肾病的作用机制及相关药物的开发提供支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料

SPF级雄性昆明小鼠购自西安交通大学实验动物中心;氯化镉(CdCl₂)、N-(1-萘基)-乙二胺购自天津市福晨化学试剂厂;30%过氧化氢购自天津市河东区红岩试剂厂;生理盐水购自西安京西双鹤药业有限公司;其他试剂均为分析纯.

1.2 实验动物与模型建立

雄性昆明小鼠32只,体重(20±2)g,实验前适应性饲养一周,自由取食饮水.随机将小鼠分为4组,每组8只.模型构建具体如表1所示.每日早晨定时给药1次,氯化镉的给药浓度为1 mg/(kg·day),胃饲原花青素10 mg/(kg·day).整个饲养过程中保持温度、光照、湿度等环境条件平行,每日供应饮食、饮水总量一致.连续饲养10周,末次处理前,禁食12 h,断颈处死,取血和新鲜脑及肺部组织,于-80℃冷冻保存,用于检测镉致糖尿病肾病小鼠不同组织的指标变化.

表1 构建镉损伤小鼠模型给药方式

组别	给药方式		
	腹腔注射	胃饲	饲料种类
空白组	0.9% NaCl	0.9% NaCl	普通饲料
镉损伤组	CdCl ₂	0.9% NaCl	高脂高糖饲料
原花青素保护组	CdCl ₂	原花青素	高脂高糖饲料
高脂高糖组	0.9% NaCl	0.9% NaCl	高脂高糖饲料

1.3 样品测定方法及指标

将脑及肺部组织制备成10%的组织匀浆.采用硫代巴比妥酸法检测脂质过氧化指标丙二醛(MDA)的活性;DTNB(5,5'-二硫代-双,2-硝基苯甲酸)法检测还原型谷胱甘肽(GSH)的活性;采用Griess试剂法测定组织中NO的浓度^[17].进而分析镉致糖尿病肾病小鼠与正常小鼠组织之间的差异.

1.4 统计学方法

所有的实验数据都表示为 mean±SE,平均值用单向方差分析法(one-way analysis of variance, ANOVA)和相应的t-检查(Student's t-test)进行统计学分析,统计学上P<0.05认为差异有统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 镉致糖尿病肾病对脑部的损伤及原花青素的保护作用

图 2 表示镉致 DN 小鼠脑部谷胱甘肽活性的对比.由图 2 可以看出,在建模 11 周后,损伤组脑部的 GSH 含量明显低于空白组($P<0.05$),而原花青素可以有效缓解 GSH 的下降趋势,保护效果明显.谷胱甘肽由谷氨酸、半胱氨酸及甘氨酸组成,存在于机体内的各个组织中.GSH 和超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)一起通过清除 $O_2^{\cdot-}$ 、 H_2O_2 ,防止 $\cdot OH$ 、 O_2 产生,以减轻和阻断脂质过氧化作用^[7],是机体抗氧化防御系统的重要组成部分.说明在脑部,原花青素可以很大程度减少 GSH 的损耗,起到保护作用.

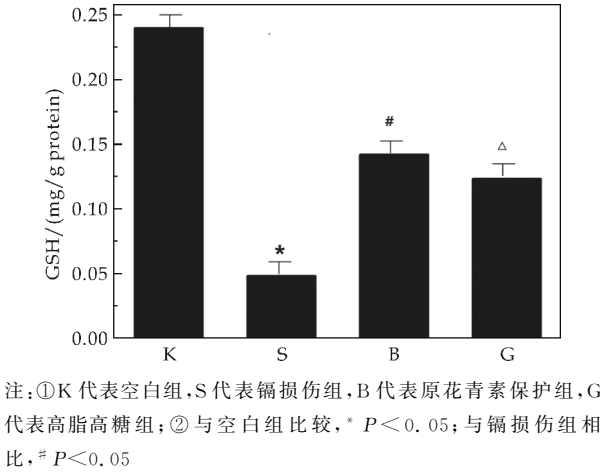


图 2 镉致 DN 小鼠脑部谷胱甘肽活性

图 3 表示镉致 DN 小鼠脑部丙二醛活性的对比.由图 3 可以看出,在建模 11 周后,损伤组脑部的丙二醛含量明显高于空白组($P<0.05$),而原花青素保护组小鼠脑内 MDA 活性降低.镉的毒性与细胞脂质过氧化密切相关^[8],MDA 的含量可以反映体内脂质过氧化损伤水平,这说明镉中毒诱发了脂质过氧化反应,而原花青素减轻了氧化应激水平,使 MDA 活性降低,证明其保护作用.

图 4 表示镉致 DN 小鼠脑部一氧化氮浓度的对比.由图 4 可以看出,在建模 11 周后,损伤组脑部的 NO 含量与空白组相比有所下降($P<0.05$).随着疾病的发展,尿蛋白的排泄逐渐增加,氧自由基增多,大量的生长因子生成,而山梨醇通路的活化等因素使 NO 合成、稳定性及活性降低^[9].原花青素可以有效缓解 NO 的下降趋势,这说明在脑部,原花青素可以保持 NO 活性,减少了 NO 的损耗,从而起到保护作用.

2.2 镉致糖尿病肾病对肺部的损伤及原花青素的保护作用

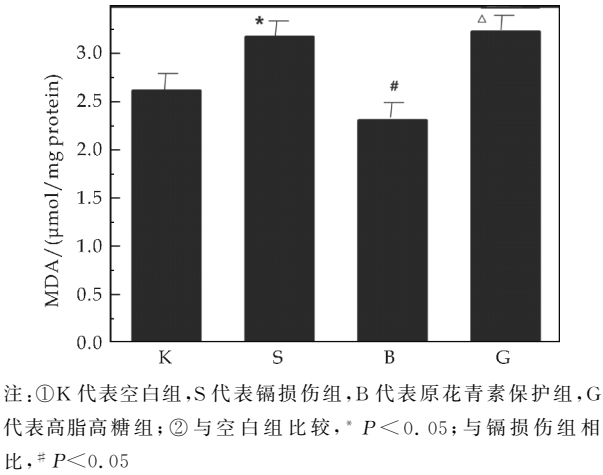


图 3 镉致 DN 小鼠脑部丙二醛的活性

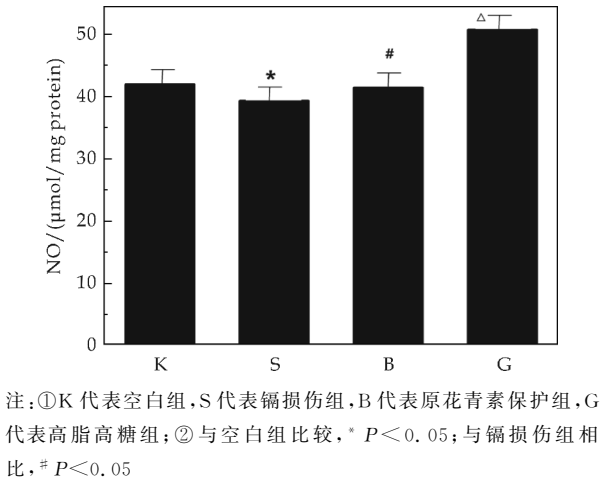


图 4 镉致 DN 小鼠脑部一氧化氮含量

图 5 表示镉致 DN 小鼠肺部谷胱甘肽活性的对比.由图 5 可以看出,在建模 11 周后,损伤组肺部的 GSH 含量明显低于空白组($P<0.05$),而原花青素可以有效缓解 GSH 的下降趋势,保护效果明显.这说明在肺部,原花青素可以有效的增强 GSH 活性,减少了 GSH 的损耗,从而起到保护作用.

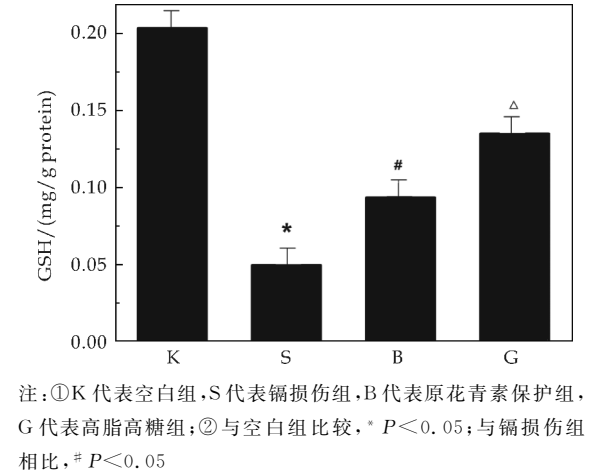
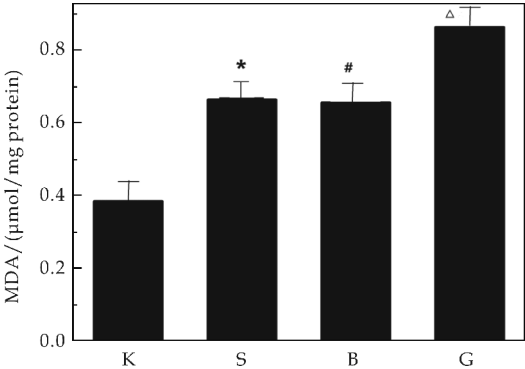


图 5 镉致 DN 小鼠肺部谷胱甘肽活性

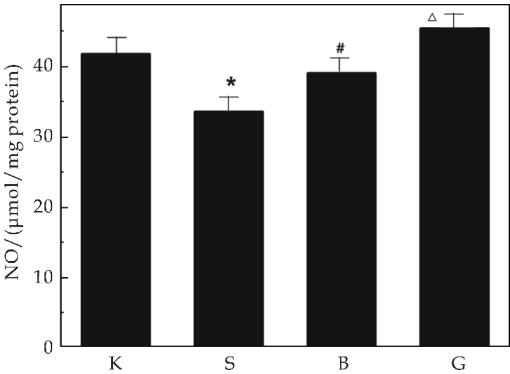
图 6 表示镉致 DN 小鼠肺部丙二醛的对比. 由图 6 可以看出, 损伤组肺部的 MDA 含量明显高于空白组($P<0.05$), 而原花青素可以一定程度上减少肺内 MDA 含量. 丙二醛是脂质氧化终产物, 会影响线粒体呼吸链复合物及关键酶的活性. 这说明在肺部, 镉的毒性可以诱发脂质过氧化反应, 原花青素可以稍降低肺组织氧化水平, 使 MDA 活性降低, 而起到一定的保护作用.



注:①K 代表空白组, S 代表镉损伤组, B 代表原花青素保护组, G 代表高脂高糖组;②与空白组比较, * $P<0.05$; 与镉损伤组相比, # $P<0.05$

图 6 镉致 DN 小鼠肺部丙二醛活性

图 7 表示镉致 DN 小鼠肺部一氧化氮含量的对比. 由图 7 可以看出, 损伤组脑部的 NO 含量与空白组相比有所下降($P<0.05$), 而原花青素可以有效缓解 NO 的下降趋势. 这说明在脑部, 原花青素可以保持 NO 活性, 减少了 NO 的损耗.



注:①K 代表空白组, S 代表镉损伤组, B 代表原花青素保护组, G 代表高脂高糖组;②与空白组比较, * $P<0.05$; 与镉损伤组相比, # $P<0.05$

图 7 镉致 DN 小鼠肺部一氧化氮含量

3 结论

金属镉通过进入机体后形成金属硫蛋白, 从而蓄积于各个器官, 产生较持久的毒性^[10]. 本实验通过镉致糖尿病肾病小鼠脑部及肺部的 GSH、MDA 及 NO 含量改变, 说明 DN 小鼠组织内氧化应激水平改变并发生炎症反应. 同时, 原花青素作为一种

高效的抗氧化剂, 可以降低 DN 小鼠不同组织的氧化水平, 改善镉损伤改变的抗氧化体系活性, 减轻组织内的氧化应激反应^[11].

实验结论证明镉所致的氧化损伤可能是糖尿病肾病的潜在发病机制之一^[12,13], 原花青素对自由基引发的氧化反应具有显著的改善作用^[14], 能有效对脑部及肺部的氧化损伤产生保护, 这可能与原花青素改变了部分体内抗氧化酶系统的氧化环境与抗氧化能力有关^[15-17].

参考文献

[1] 朱宜临, 钱秋海, 张新颖. 糖尿病肾病中西医结合研究进展[J]. 山东中医杂志, 2017, 36(1): 82-84, 88.

[2] 杜丽娜, 余若祯, 王海燕, 等. 重金属镉污染及其毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(2): 167-174.

[3] 谢黎虹, 许梓荣. 重金属镉对动物及人类的毒性研究进展[J]. 浙江农业学报, 2003, 15(6): 52-57.

[4] 顾俊莲, 王 波, 刘亚男, 等. 吸烟相关剂量镉对大鼠心肌的损伤作用及其分子机制[J]. 吉林大学学报(医学版), 2011, 37(4): 591-595, 562.

[5] 吴英俊, 梁忆非, 董嘉楠. 葡萄籽原花青素的研究进展[J]. 热带医学杂志, 2010, 10(8): 1 025-1 028.

[6] 步文磊, 王 茵. 原花青素的生物活性及作用机制研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2007, 34(5): 311-315.

[7] 周 玫, 陈 媛. 谷胱甘肽过氧酶——一种抗氧化酶[J]. 生理科学进展, 1984, 15(4): 348-351.

[8] Stohs S J, Bagchi D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions[J]. Free Radical Biology & Medicine, 1995, 18(2): 321-336.

[9] 吴丹荣, 张韬威. 一氧化氮、内皮素及其比值与糖尿病肾病的相关研究[J]. 中国糖尿病杂志, 2001, 9(6): 22-25.

[10] 杨建泉, 倪 慧, 王玲玲, 等. 镉损伤肝细胞体外模型的建立[J]. 现代农业科技, 2013(22): 241-243, 245.

[11] 刘国安, 冯筱璐, 牛 娟, 等. 原花青素抗氧化活性及对细胞氧化损伤的保护作用[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2011, 47(6): 58-62.

[12] 李光先, 余日安. 镉毒性作用干预方法及其机制研究进展[J]. 中国职业医学, 2014, 41(2): 222-226.

[13] 杨 望, 赵先英, 张定林, 等. 镉的毒性及损伤机制研究进展[J]. 职业与健康, 2013, 29(8): 1 001-1 003.

[14] 孙 芸, 徐宝才, 谷文英. 葡萄籽原花青素抗氧化作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(6): 129-134.

[15] 尹 进, 胡怡秀, 胡余明, 等. 葡萄籽原花青素提取物对小鼠 MDA、SOD 和 GSH-Px 的影响[J]. 中国热带医学, 2007, 7(8): 1 285-1 286.

[16] 王 颖, 张桂芳, 徐炳政, 等. 葡萄籽原花青素提取物对糖尿病小鼠血糖的影响[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(9): 1 191-1 195.

[17] 龚 频, 文 和, 王 兰, 等. 咖啡酸苯乙酯对糖尿病大鼠肾的保护作用[J]. 中国临床药理学杂志, 2016, 36(11): 1 021-1 023, 1 030.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0135-05

果蔬多孔介质干燥传热传质过程的孔道网络模拟及试验

徐英英¹, 刘 欣¹, 袁越锦¹, 王 栋¹, 袁月定²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 宜春学院 数学与计算机科学学院, 江西 宜春 336000)

摘 要:为研究果蔬多孔介质干燥的传热传质机理,确定其内部不同物理结构特性对干燥过程的影响,本文运用孔道网络理论和热质传递原理等知识,建立了果蔬多孔介质干燥传热传质的孔道网络模型,并进行了以苹果切片为典型代表的果蔬多孔介质热风干燥试验,模拟分析了苹果切片的含水率、温度场和湿分场等情况.结果表明:建立的模型能够较好地模拟果蔬多孔介质干燥过程;其温度场表现为四周区域温度高,中心区域温度低,而湿分场则相反,呈现出四周区域低,中心区域高的趋势;果蔬物理结构参数对干燥过程的影响显著,孔隙率越大,果蔬干燥所需时间越长;配位数越小,对应的干燥时间越短.研究结果为果蔬多孔介质干燥工艺及品质分析提供了理论基础.

关键词:果蔬多孔介质;干燥;孔道网络;数值模拟

中图分类号:TQ021.4 **文献标志码:**A

Pore network study of heat and mass transfer process for drying of fruit and vegetable porous media

XU Ying-ying¹, LIU Xin¹, YUAN Yue-jin¹, WANG Dong¹, YUAN Yue-ding²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mathematics and Computer Science, Yichun University, Yichun 336000, China)

Abstract:In order to study the mechanism of heat and mass transfer of fruit and vegetable porous media and to determine the influence of different physical structure on their drying process,the model of heat and mass transfer processes for drying of fruit and vegetable porous media was established by applying the knowledge of pore network and the principle of heat and mass transfer. An experimental study on drying of apple slice as the typical representative of the fruit and vegetable porous media was conducted in order to validate this model. The moisture content,temperature field and moisture field of apple slices were analyzed. The simulation and experimental results indicated that the established model can simulate the drying process of fruit and vegetable porous media. The physical structure parameters of fruits and vegetables have a significant effect on the drying process. The bigger the porosity

* 收稿日期:2017-07-30
基金项目:国家自然科学基金项目(51276105);陕西省科技厅自然科学基金项目(2016JM4012);陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(16JK1090)
作者简介:徐英英(1980—),女,河北保定人,讲师,研究方向:农业机械及农产品加工技术

is,the longer the time of fruit and vegetable drying is. The smaller the coordination number is,the shorter the corresponding drying time is. The results of this study provide a theoretical basis for the drying process and quality analysis of fruit and vegetable porous media.

Key words:fruit and vegetable porous media; drying; pore network model; simulation

0 引言

干燥所涉及的物料大多是多孔介质,它是自然界中最为普遍和常见的物料之一,如土壤、砂堆、陶瓷、矿物、保温材料,动物的脾、脏、肝、肾,植物的果实、根、茎、叶,及各种各样的农产品物料等都在多孔介质的范畴之内^[1]. 显然,果蔬就是多孔介质中的一大类. 对果蔬多孔介质干燥过程的模拟研究,一般多采用传统的连续介质模型研究方法,即把此种物料看作是连续的湿物料,没有空隙和固体骨架的区分,亦不对其内部的微观组织结构进行考虑,而直接采用传统的基于连续介质假设的热质传递理论来进行模拟求解^[2-4]. 然而实际上,果蔬多孔介质的内部结构非常复杂,在大多情况下更接近离散状态,湿分在其内部不可以在任意方向上进行迁移,孔隙应该是湿分传递的较佳通道. 传统的干燥理论不能解释干燥过程中出现的一些现象,如干/湿斑,也无法解释多孔介质微观结构特性对传质过程的影响^[5-7].

根据干燥时湿分在物料内部迁移的运动形式、相态和驱动力等因素,研究者陆续提出了各种理论来描述多孔介质干燥时湿分的传递过程^[8,9]. 孔道网络理论是由 Daian 和 Saliba 及 Nowicki 等人把渗流理论中常用的孔道网络方法应用到多孔介质干燥理论中,而后经过 Prat 和 Yortsos 等的完善后慢慢发展起来的^[10-13]. 该理论认为湿分是在孔隙中进行迁移的,采用孔和道来描述多孔介质的内部拓扑结构,在孔道级别上研究多孔介质的传热传质过程. 该理论是基于离散介质假设的方法,能够较好地解释干燥过程中出现的干湿斑等现象.

本文采用孔道网络理论的方法对果蔬多孔介质干燥过程进行分析,建立基于孔隙尺度的孔道网络模型,并以苹果切片作为果蔬多孔介质干燥的典型代表,对其进行热风干燥试验,模拟分析不同物理结构参数等因素对干燥过程的影响.

1 材料与方法

为了得到实际果蔬多孔介质干燥过程的干燥曲线、温度曲线等干燥特性数据,本文选择苹果切片为果蔬多孔介质的典型代表进行热风干燥试验.

将产地、品种相同的苹果清洗干净后,均匀切分为尺寸 40 mm×40 mm×10 mm 的片状,用滤纸将苹果切片表面的水分吸干,然后在两个正面(较大的表面)均匀的涂抹 502 胶水以达到绝湿的目的,从而确保苹果切片中的湿分在干燥过程中只进行二维传递. 待胶水干后检查苹果切片的表面以保证没有露点.

试验时,将制备好的苹果切片进行标号,按顺序放置在热风干燥箱中进行干燥试验. 干燥箱内热空气温度为 60 ℃,相对湿度为 12.1%,热空气流速为 0.82 m/s;苹果切片的初始温度为 20 ℃,初始含水率为 85.7%. 干燥过程中每隔一段时间从干燥箱中快速取出一片苹果片,用红外测温仪对准苹果片各个切分编号的测温点进行测量即可(如图 1 所示). 然后,置于干燥箱中继续进行干燥,再从干燥箱中取出编号最小的苹果片切分为 4×4=16 个小块,采用绝干法测量每个小块的水分含量,其余苹果切片继续干燥. 如此往复进行取样测量即可.

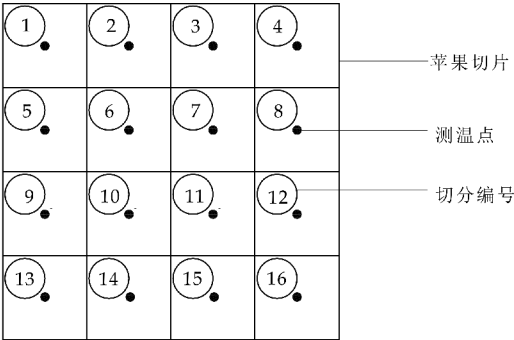


图 1 试验过程中苹果切片表面温度测量点

本文采用压汞法^[14,15]测量其苹果切片试样的物理结构参数,包括孔隙率、骨架密度、体积密度、孔径分布等,压汞仪采用的是美国 Micromeritics 公司的 AutoPore IV 9510 压汞仪;采用显微成像法^[16]测得苹果片的孔隙个数面密度及配位数,如表 1 所示.

表 1 苹果切片主要物理结构参数

孔隙率 ϵ /%	骨架密度 ρ_s /(g/mL)	体积密度 ρ_b /(g/mL)	孔隙个数面 密度 ξ /(μm^{-2})	配位数 c —
56.82	1.578 3	0.681 5	1.078 1	3.29

2 二维孔道网络干燥模型

2.1 物理模型

果蔬多孔介质干燥过程是热风在风压力的作用下经过物料并与其进行热质交换后离开物料的过程. 在该过程中孔隙是较佳的湿分传递通道, 故本文构建的孔道网络物理模型主要由“孔-喉-孔”网络和骨架两部分组成, 孔为球体, 喉为圆柱体, 如图 2 所示. 图 2(a)中黑色的部分为骨架, 白色的部分为空隙, 比较细长的白色空隙称作孔隙, 连接几个孔隙的空隙称作孔; 描绘出实际果蔬多孔介质中的孔与孔隙相连的状态, 便可得到其不规则网络, 即图 2(b)中的孔道网络; 实际多孔介质中的孔、孔隙在提取的网格中分别称作节点和喉道, 与某个节点连接的孔隙的个数称作此节点的配位数.

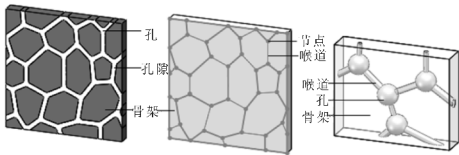


图 2 孔道网络物理模型的构建

2.2 数学模型

2.2.1 能量方程

干燥时的传热为相变传热, 相分布会影响温度的分布, 是一个非稳态过程. 在孔道网络物理模型中对任意的气液固三相区域, 运用能量守恒定律, 可推导获得如下方程表达式:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = S_H + \nabla(k^* \nabla T) \quad (1)$$

式(1)中: I 为区域的热焐, J ; k^* 为导热系数, $W/(m \cdot K)$; S_H 为内热源产生的热量, J/s ; T 为温度, $^{\circ}C$; t 是时间, 单位 s .

2.2.2 汽相传质方程

在孔道网络物理模型中, 对任意的汽相区域, 运用质量守恒定律, 可推导获得如下方程表达式:

$$\frac{\partial m_v}{\partial t} = \nabla(k_v \nabla p_v) + S_{mv} \quad (2)$$

式(2)中: k_v 为蒸气扩散有效系数, $m^3 \cdot s$; m_v 为区域中蒸气的质量, kg ; p_v 为蒸气压, Pa ; S_{mv} 为源项.

2.2.3 液相传质方程

在孔道网络物理模型中, 对任意的液相区域都有如下的质量守恒方程成立:

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} = -S_{ml} \quad (3)$$

式(3)中: m_l 为区域中的液相质量, kg ; S_{ml} 为源项, 即区域中的液相水蒸发的速率, kg/s ; 当(2)(3)两式运用于汽液介面区域时, 汽相因为蒸发而增多的质量恰好等于液相因蒸发而减少的质量, 即 $S_{mv} = S_{ml}$.

3 计算机模拟

基于上述二维孔道网络干燥模型, 本文采用工具软件 Matlab 和 Visual C++ 联合编程开发模拟程序; 运用有限差分法离散并求解方程组. 计算机模拟过程中, 苹果片的初始湿含量等初始条件及边界条件与实验部分的描述相同.

4 结果与讨论

4.1 干燥曲线

采用孔道网络模型和试验测得的苹果片干燥曲线如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 实验与模拟曲线的变化趋势接近, 在时间小于 600 min 时, 实验曲线的斜率小于模拟曲线, 说明该时间段实验曲线的干燥速率小于模拟曲线的, 600 min 之后则相反, 实验的干燥速率大于干燥模拟的.

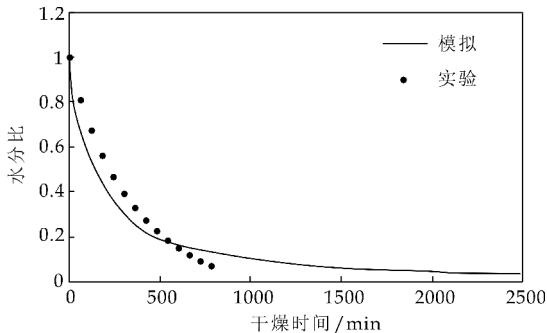


图 3 实验与模拟干燥曲线的对比

4.2 温度曲线

图 4 为苹果片干燥模拟的温度曲线和实验的温度曲线的对比图, 由图 4 可以看出模拟与实验曲线的变化趋势一致, 干燥开始阶段, 模拟曲线与实验曲线的温度上升速度都较快, 而模拟的平均温度上升的速度高于实验曲线, 其主要原因在于: 实验过程中所测量的温度为苹果片表面的温度(内部温度较难测量), 其内部与表面有一定的温差存在.

4.3 温度场与湿分场

图 5 为模拟所得的苹果片湿分场、蒸汽压力场和温度场. 由克劳修斯-克拉佩龙方程可知, 温度与蒸汽压力成正比关系, 区域的温度越高, 则该区域对应的蒸汽压力也就越高, 由图 5 可知在干燥开始

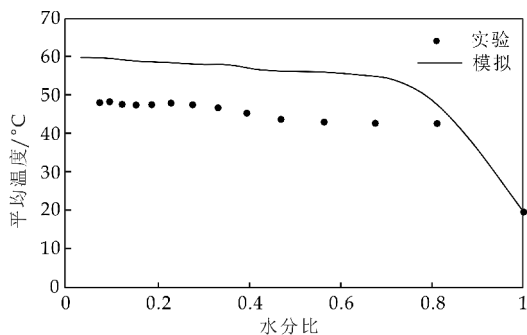
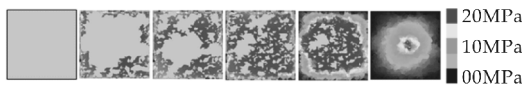


图 4 实验与模拟温度曲线的对比

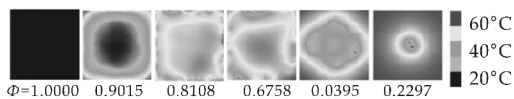
阶段,模型的四个角部区域的温度比较高,则与之对应的四个角部区域的蒸汽压力就越高,总体上其温度场表现为四周区域温度高,中心区域较低的趋势。



(a) 湿分场



(b) 蒸汽压力场



(c) 温度场

图 5 模拟得到的苹果片干燥场分布

此外,从图 5 中还可以看出,苹果片湿分场中气液两相交错分布,出现了明显可见的干斑和湿斑,干燥前沿也极不规则,这些现象在多孔介质干燥试验中经常出现。总体上湿分场呈现出四周区域湿含量低,中心区域较高的趋势。

4.4 孔隙率

以不同的孔隙率对果蔬多孔介质干燥过程进行孔道网络模拟,得到的干燥曲线如图 6 所示。从图 6 中可知,对于不同的孔隙率的模拟得到的干燥曲线变化趋势基本相同。孔隙率较大,干燥时间越长;孔隙率越小,干燥时间越短,其主要原因是,孔隙率越大表明物料初始湿含量越高,在其它参数条件一致的前提下,需干燥脱除的湿分越多,因而干燥时间越长。

4.5 配位数

以不同的配位数对果蔬多孔介质干燥过程进行孔道网络模拟,得到的干燥曲线如图 7 所示。从图 7 中可知,配位数对干燥时间的影响显著,配位数越大,干燥时间越长;配位数越小,则对应的干燥时间越短,其主要原因是:当模型的节点数和孔隙

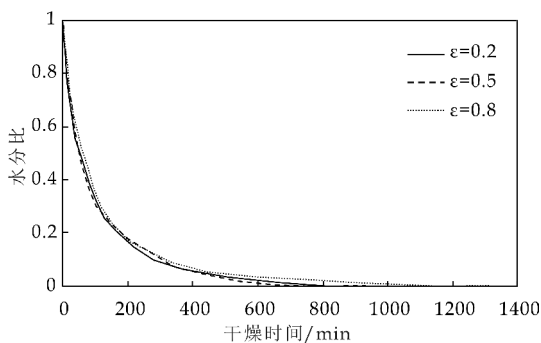


图 6 不同孔隙率干燥曲线

率相同时,由于配位数所起的作用是表明某孔相连通的喉道个数,故配位数越大,对应喉道数量就越多,则喉道直径越小。而喉径越小,湿分蒸发速率就越慢,故干燥时间越长。

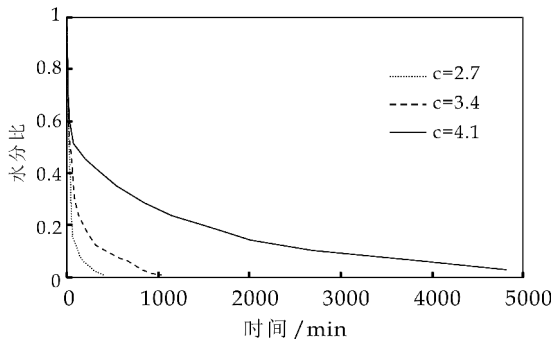


图 7 不同配位数干燥曲线

5 结论

本文建立的孔道网络传热传质模型可以较好地模拟果蔬多孔介质干燥过程。模拟所得的苹果切片干燥曲线与试验曲线较为一致;其湿分和温度场反映了果蔬多孔介质的干燥动力学特征。湿分场中明显可见干/湿斑和不规则干燥前沿等现象;温度场表现为四周区域温度高,中心区域低,而湿分场则相反,呈现出四周区域低,中心区域高的趋势。

果蔬多孔介质物理结构参数对干燥过程的影响显著,孔隙率越大,果蔬干燥所需时间越长;配位数越小,则对应的干燥时间越短。

参考文献

- [1] 刘相东,杨彬彬. 多孔介质干燥理论的回顾与展望[J]. 中国农业大学学报, 2005, 10(4): 81-92.
- [2] 袁越锦,谭礼斌,徐英英,等. 颗粒堆积多孔介质干燥多尺度多层结构传热传质模型及模拟[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(12): 2 726-2 729.
- [3] Naghavi Z, Moheb A, Ziaei-rad S. Numerical simulation of rough rice dring in a deep-bed dryer using nonequilibrium model[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51

(2):258-264.

[4] 袁越锦,刘 欣,徐英英,等. 苹果片真空干燥过程的热质传递模型及模拟[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015,33(2):143-147.

[5] Xiao Bo, Chang Jian, Huang Xiaoli, et al. A moisture transfer model for isothermal drying of plant cellular materials based on the pore network approach[J]. Drying Technology, 2014,32(9):1 071-1 081.

[6] Xiao Zhifeng, Yang Deyong, Yuan Yuejin, et al. Fractal pore network simulation on the drying of porous media [J]. Drying Technology, 2008,26(6):651-665.

[7] 袁越锦,赵 哲. 多孔介质干燥分区域模型的孔道网络理论分析[J]. 食品与机械, 2014,30(4):3-7.

[8] Datta A K. Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes[J]. Journal of Food Engineering, 2006,3:1-15.

[9] 宋明启,王志国,贾永英. 多孔介质热质传递国内研究综述[J]. 低温建筑技术, 2015(3):3-5.

[10] Yiotis A G, Tsimpanogiannis I N, Stubos A K, et al. Pore-network study of characteristic periods in the drying of porous media[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006,297(2):738-748.

[11] Prat M. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007,50(7-8):1 455-1 468.

[12] Vorhauer N, Tran Q T, Metzger T, et al. Experimental investigation of drying in a model porous medium: Influence of thermal gradients[J]. Drying Technology, 2013, 31(8):920-929.

[13] Yuejin Yuan, Libin Tan, Zhe Zhao, et al. Multiscale and multilayer structural modeling and simulation on drying of grain packing porous media[J]. Drying Technology, 2016,34(14):1 664-1 676.

[14] Jacob B. Dynamics of fluids in porous media[M]. New York: American elsevier publishing company, INC. 1972.

[15] Schrodinger A E. 多孔介质中的渗流物理[M]. 王鸿勋, 北京:石油工业出版社, 1982.

[16] Pauli G J, Scheying C, Mijgge A, et al. Determination of the pore widths of highly porous materials with NMR microscopy[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997,357:508-513.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 124 页)

[4] Yang Q, Qi H, Lue A, et al. Role of sodium zincate on cellulose dissolution in NaOH/urea aqueous solution at low temperature[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83 (3): 1 185-1 191.

[5] 冯 劲,施庆珊,冯 静,等. 不同干燥方式对细菌纤维素物理性能的影响[J]. 现代食品科技, 2013,29(9):2 225-2 229.

[6] 任泽祺,张东杰. 干燥方法对细菌纤维素膜特性及结构的影响[J]. 食品工业科技, 2017,38(3):91-96.

[7] 丁 勇,邵明亮,罗仓学,等. 利用玉米淀粉黄浆水发酵生产细菌纤维素的培养基优化[J]. 食品工业科技, 2016,37 (15):193-197.

[8] 欧竑宇,贾士儒,马 霞. 细菌纤维素发酵培养基的优化[J]. 食品与发酵工业, 2003,29(1):18-22.

[9] 谢小雷,李 侠,张春晖,等. 牛肉干中红外-热风组合干燥工艺中水分迁移规律[J]. 农业工程学报, 2014,30(14): 322-330.

[10] 张 丽. 微波对纤维素纤维结构与性能的影响及应用研究[D]. 上海:东华大学, 2008.

[11] 刘光鹏,王 娟,和法涛,等. 不同干燥方式对枸杞微粉品质的影响[J]. 河南农业科学, 2016,45(11):130-134.

[12] 李 朋,唐水佳,杨 光,等. 细菌纤维素复合材料的发酵制备研究[J]. 纤维素科学与技术, 2011,19(4):1-5.

[13] Czaja W, Krystynowicz A, Bielecki S, et al. Microbial cellulose-the natural power to heal wounds[J]. Biomaterials, 2006,27(2):145-151.

[14] 刘家祺. 细菌纤维素及其复合材料的制备与性能研究[D]. 天津:天津科技大学, 2010.

[15] Wan Z, Wang L, Yang X, et al. Enhanced water resistance properties of bacterial cellulose multilayer films by incorporating interlayers of electrospun zein fibers[J]. Food Hydrocolloids, 2016,61:269-276.

[16] 陈立飞,于 伟,谢华清,等. 石墨烯负载金属纳米粒子新功能材料的制备[J]. 上海第二工业大学学报, 2015,32 (3):185-189.

[17] 林 羨,徐玉娟,唐道邦,等. 3 种干燥方式对糖渍加应子品质的影响[J]. 食品科学, 2013,34(21):83-86.

[18] 杨 晨,崔秋艳,郑裕东,等. 纳米细菌纤维素的不同脱水过程对结构性能的影响及再吸水动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2013,29(10):50-54.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-00140-05

凸轮式环形分度装置的数字化设计与分析

葛正浩, 齐云云, 刘小琴

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以圆柱分度凸轮机构为核心部件,设计出了一种新型凸轮式环形分度装置.为了得到运动性能良好的圆柱分度凸轮机构,首先对圆柱分度凸轮机构的设计系统进行了完善,并用该系统软件结合 Creo 3.0 建立了凸轮式环形分度装置的数字化样机,进而得到系列化的凸轮式环形分度装置.该装置的设计采用分度凸轮与从动盘不在同一箱体中的方法,并采用轻型回转支撑轴承解决了设计过程中从动盘的支撑和密封的难题,使整个装置的结构更加简单化.最后基于 ADAMS 软件对简化的数字化样机进行运动学仿真,通过对其角位移、角速度、角加速度以及碰撞线和力矩曲线的分析验证了装置设计的合理性与正确性,对该装置的设计和工程应用具有一定的参考价值.

关键词:分度装置; 圆柱分度凸轮; 数字化设计; 动力学分析

中图分类号:TH122 **文献标志码:** A

Digital design and analysis of cam ring indexing device

GE Zheng-hao, QI Yun-yun, LIU Xiao-qin

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

Abstract:In this paper,a new cam ring indexing device is designed with the cylindrical indexing cam mechanism as the core part. In order to obtain a cylindrical indexing cam mechanism with good motion performance,the design system of the cylindrical indexing cam mechanism is improved,and the digital prototype of the cam ring indexing device is established by using the system software and Creo 3. 0. The design method of the device adopts indexing cam and the driven disc are not in the same cabinet,and the use of light rotary support bearings to solve the problems of the drive plate support and sealing in design process,so that the whole device structure is more simple. Finally,based on the ADAMS software,the kinematic simulation of the simplified virtual prototype is carried out. The rationality and correctness of the device design are verified by analyzing the angular displacement,angular velocity,angular acceleration and the collision line and torque curve. The design and engineering application of the device has a certain reference value.

Key words:indexing device; cylindrical indexing cam; digital design; dynamic simulation

* 收稿日期:2017-07-02

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(15JF010); 西安市科技局科技计划项目(CXY1431(3))

作者简介:葛正浩(1964—),男,上海人,教授,博士生导师,研究方向:机构学、复合材料、模具 CAD/CAE/CAM

0 引言

凸轮分度装置在包装机械、烟草机械、冲压机械等一些重要机械中占据着重要地位^[1]。随着现代生产力需求的不断提高,在圆柱凸轮分度装置、弧面凸轮分度装置和平行凸轮分度装置的基础上,一种新型分度装置-凸轮式环形分度装置逐渐发展起来。凸轮式环形分度装置由圆柱分度凸轮机构和环形从动盘构成,以环形从动盘作为工作台,具有分度范围大,分度数较多,结构简单,刚性好,成本低,承载能力大等诸多优点,被广泛应用在自动控制装置中,特别是在印刷机、旋转式自动装配机及大量工装站的装配系统等场合,凸轮式环形分度装置具有较大的使用价值和意义。

目前,国外对凸轮式环形分度装置的技术保密性做了很大控制,且国内关于该装置的研究很少,主要依赖于进口,价格昂贵,不利于大批量生产。凸轮式环形分度装置的核心是圆柱分度凸轮机构,国内对该机构的设计还基本停留在传统设计阶段,即选择机构运动规律、确定结构参数和运动参数、设计凸轮轮廓曲面、结构设计、动力学验算、优化、绘制零件图和装配图^[2-4]。此设计过程繁杂,工作量大,较易出错,研发周期长,而且研发结果单一,无法实现系列化,阻碍了产品的发展速度,不益于推广。

国外对圆柱分度凸轮机构的研究已经相当成熟,美国、英国、加拿大、日本等国家已有了标准的 CAD/CAM 系统软件系列库。国内对该机构系统的研究,以陕西科技大学最为突出,设计出各种圆柱分度凸轮机构 CAD/CAM 软件系统^[5-7],这些软件可实现的功能和侧重点不同,研究对象都比较单一,实体加工模拟结果较少,大多数软件只针对圆柱分度凸轮的 CAD/CAM 系统,没有将分度盘和机构的 CAD 系统融入到 CAD/CAM 系统中,而且普遍都是对圆柱滚子式机构的研究,对圆锥滚子圆柱分度凸轮的研究较少。

本文基于 VB6.0 软件,完善了圆柱分度凸轮机构 CAD/CAM 软件,开发了圆柱分度凸轮机构从动件滚子类型选择模块和压力角数据及曲线输出模块。用户可根据设计要求,实现凸轮轮廓数据及加工数据的自动输出,并随时查看机构的压力角曲线和运动特性。使整个软件更加合理,设计结果更加直观方便。同时在此基础上,完成了环形分度装置的数字化设计并进行了动力学分析,为其后续的设计与加工奠定了基础。

1 圆柱分度凸轮机构设计软件

迄今为止,对圆柱分度凸轮机构数字化设计方法主要有以下两种:

(1)借助 UG 或 Pro/E 等三维软件,通过将大量的参数和曲线方程输入到三维 CAD 软件中来得到圆柱分度凸轮的数字化建模,该方法设计过程繁琐,效率较低,不能达到大多数企业对高效率作业方式的要求;

(2)基于不同的编程语言研究圆柱分度凸轮机构 CAD/CAM 软件系统,通过该系统可快速得到圆柱分度凸轮机构数字化模型,大大提高了产品的设计质量,缩短产品的设计开发周期。

本文将采用模块化设计思想,应用 VB 编程语言,结合 Creo 三维软件,针对两种滚子类型的圆柱分度凸轮机构的数字化设计进行研究(如图 1 所示),不但能输出凸轮廓面坐标点,还能实现压力角数据及数据曲线、诱导法曲率数据的输出(如图 2 所示)以及两种加工数据的输出。

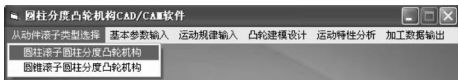


图 1 滚子类型选择

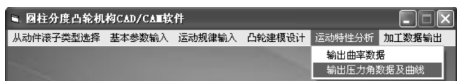


图 2 运动特性分析模块

该软件功能的实现,是对前人研究的圆柱分度凸轮机构设计系统进行了以下三个方面的补充与完善:(1)实现了圆锥滚子圆柱分度凸轮机构的设计与加工;(2)可自动输出压力角数据及曲线图,随时得知机构的设计情况,修正其不正确的地方;(3)可快速得到分度数最小为 4,最大为 60 的两种滚子类型的不同圆柱分度凸轮的三维实体模型,并自动输出两种 NC 加工数据,对圆柱分度凸轮机构的设计提供了极大的便捷作用,提高了其设计和加工效率,为环形分度装置的系列化设计提供了一定基础。

2 凸轮式环形分度装置数字化设计

2.1 装置的方案设计

常用的凸轮分度装置有圆柱凸轮分度装置、弧面凸轮分度装置和平行凸轮分度装置三大类^[8-11]。凸轮式环形分度装置是在圆柱凸轮分度装置的基础上发展起来的一种新型装置,是分度凸轮机构的一种新的应用形式^[12-16]。因国外对其设计的保密性

导法曲率是判别两啮合曲面有没有根切的重要指标,图 6 为此次设计中圆柱分度凸轮机构的诱导法曲率值的输出界面。



图 6 诱导法曲率数据输出

根据压力角数据和曲率数据可随时对机构进行修改完善,为得到正确的凸轮机构提供了便利。

(2) 装置的数字化样机

装置的润滑采用润滑油润滑,箱体底部设有放油孔,并放置油标来检测油面高度。机架起支撑作用,要求其具有良好的刚度,选用 45 钢作为机架材料。完成凸轮式环形分度装置的传动机构及其他辅助零件的设计后,按照装置的设计方案,在 Creo 3.0 中,对其零部件进行建模和装配,最终得到凸轮式环形分度装置数字化样机如图 7 所示。

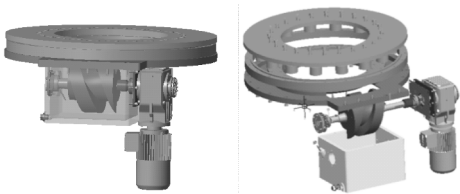


图 7 16 分度 750CRID 凸轮式环形分度装置

2.3 装置的系列化设计

本次设计的凸轮式环形分度装置有四个型号: 750CRID、1100CRID、1550CRID 和 2000CRID。型号前的数字代表工作台的直径,用户可以根据需求自行选择。每一种型号的凸轮式环形分度装置的传动机构有不同的分度数和凸轮的头数,750CRID 可以实现从 $I=4\sim36$ 的分度运动,1100CRID 型号的凸轮式环形分度装置可以实现 $I=6\sim48$ 的分度运动。对于每一型号的分度装置,当分度数改变时,需改变传动机构的结构形式,其他零部件装配关系不变,零件结构尺寸会相应调整。但当分度数较小时,一般不采用单头分度凸轮,因为对于同一型号的分度装置,从动盘的节圆半径保持不变,通过计算可知,分度数越小,凸轮结构尺寸越大,凸轮箱体及其他零部件尺寸根据装配尺寸会发生变化。故为

了满足该装置和其他装置的装配关系,当分度数较小时,通常将机构设计为多头圆柱分度凸轮机构。图 8 为 750CRID 型号的凸轮式环形分度装置数字化样机,其核心传动机构是选用修正正弦运动规律的双头 8 分度左旋凸脊型圆柱分度凸轮机构。

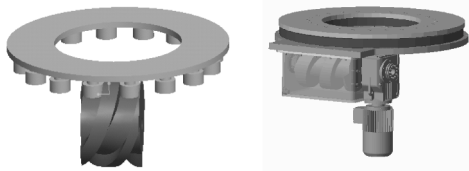


图 8 8 分度 750CRID 凸轮式环形分度装置

3 凸轮式环形分度装置动力学分析

3.1 建立动力学仿真模型

凸轮式环形分度装置是由核心部件圆柱分度凸轮机构和其他辅助部件组成,可以把该装置的运动仿真分析简化为传动机构的运动仿真分析。

以 750CRID 型号的凸轮式环形分度装置为例,将 Creo 3.0 中建立的装置传动机构三维模型另存为 ".x_t" 格式的文件,并导入 ADAMS 中进行运动仿真分析。整个机构需要添加的约束有:(1) 凸轮与大地之间的旋转副,(2) 从动盘与大地之间的旋转副。添加约束后的凸轮式环形分度装置的动力学仿真模型如图 9 所示。

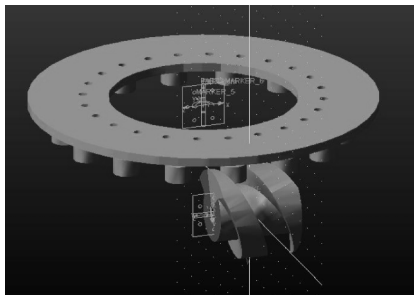


图 9 动力学仿真模型

3.2 确定接触载荷

为简化模型计算过程,通常在建模时把从动盘和滚子建为一体,将弧面凸轮与从动盘之间的接触等效为两个变曲率半径柱体的碰撞问题。由于凸轮与圆柱滚子是依靠一侧的接触来实现运动,因此,选用冲击函数法来计算凸轮与滚子的碰撞力,其计算公式如下式^[17,18]:

$$F = \begin{cases} 0 & q \geq q_0 \\ K(q_0 - q)^e - C \times (dq/dt) \times STEP(q, q_0 - d, 1, q_0, 0) & q < q_0 \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中:STEP 为阶跃函数; q_0 为两物体间

初始距离; q 为构件碰撞过程中的实际距离; $q_0 - q$ 即碰撞过程中的变形量。

两个曲率不同的圆柱体撞击时接触法向力 P 和变形 δ 之间关系为: $P = K\delta^{3/2}$ 。接触刚度计算公式为:

$$K = (4/3)R^{1/2} \cdot E^* \quad (2)$$

式(2)中: $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$, R_1 、 R_2 为凸轮和滚子接触点当量半径; $E^* = 1/[(1 - \mu_1^2)/E_1 + (1 - \mu_2^2)/E_2]$, μ_1 、 μ_2 为凸轮和滚子材料的泊松比; E_1 、 E_2 为凸轮和滚子材料的杨氏模量。

圆柱分度凸轮材料取 20 CrMnTi, 从动盘的材料取 20 Cr, 查阅手册可得到材料参数, 带入上述公式中可得: $K = 6.83 \times 10^5 \text{ N/mm}^2$ 。

3.3 仿真参数的设置

由于凸轮与从动盘滚子属于面与面的接触, 为了提高求解精度, 将 Geometry Library 项设置为 Parasolids 形式, 为了得到精确度较高的速度曲线、加速度曲线, 提高求解的稳定性, 选择 Wstiff 积分器和 SI2 积分形式, 在仿真步长很小的情况下能保证雅克比矩阵的稳定性。

3.4 仿真结果分析

在 ADAMS 中完成该圆柱分度凸轮机构动力学仿真模型各参数设定后, 进行动态仿真分析(电机转速为 $360^\circ/\text{s}$, 动程角为 300°), 通过后处理模块可以输出从动盘的角位移(THETA)、角速度(WZ)和角加速度(WDZ)三条曲线结果如图 10 所示, 碰撞力和碰撞力矩的曲线如图 11 所示。

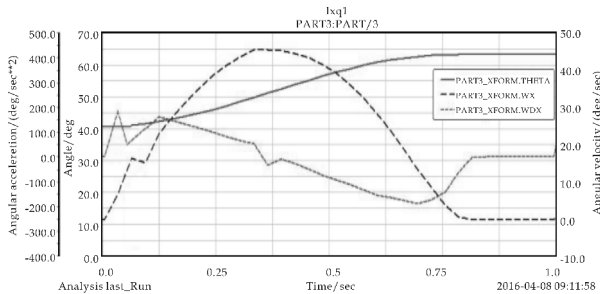


图 10 角位移、角速度和角加速度曲线

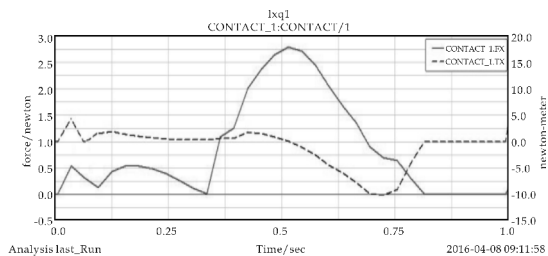


图 11 碰撞力和碰撞力矩曲线

根据从动盘的位移、角速度、角加速度、碰撞力

及力矩的仿真结果可知, 整个机构的运动周期为 1 s, 在分度阶段, 从动盘一个周期的转位角为 22.5° , 速度的最大值出现在分度段的中点, 且位移、速度和加速度曲线与修正正弦运动规律理论曲线相符; 在机构的停留阶段, 速度、加速度、碰撞力和碰撞力矩均为零。整体情况均在合理范围内, 凸轮式环形分度装置的参数设计满足要求。

4 结论

本文基于 VB 6.0 软件, 在圆柱分度凸轮机构 CAD/CAM 软件中, 完善了圆锥滚子圆柱分度凸轮机构的设计和圆柱分度凸轮机构压力角、曲率数据的输出。设计了凸轮式环形分度装置方案, 应用完善后的软件, 联合 Creo 3.0 软件, 建立了圆柱分度凸轮机构模型以及凸轮式环形分度装置数字化模型, 并对装置进行系列化设计, 实现了同一型号不同分度数的凸轮式环形分度装置数字化设计以及不同型号的凸轮式环形分度装置的数字化设计, 并已获批国家专利。最后利用 Adams 软件, 对该数字化模型进行动态仿真, 输出其角位移、角速度、角加速度、碰撞力及力矩曲线, 模拟装置的真实运动, 分析结果的合理性验证了装置设计的正确性。

参考文献

- [1] 刘昌祺, 牧野洋, 曹西京. 凸轮机构设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [2] 李建功, 王晓月. 基于 MATLAB 的圆锥滚子圆柱分度凸轮的设计[J]. 机械工程与自动化, 2015(4): 79-82.
- [3] 金作成, 陈龙宝. 圆柱分度凸轮机构的设计及凸轮的数控加工[J]. 机械传动, 2002, 26(4): 50-52, 65.
- [4] 韩玉娟. 圆柱分度凸轮的曲线设计与数控加工解析[J]. 现代制造技术与装备, 2009(4): 32-33.
- [5] 姜 博. 圆柱分度凸轮机构 CAD 系统的研究与开发[D]. 延吉: 延边大学, 2013.
- [6] 杨云辉. 圆柱分度凸轮机构 CAD 系统研究[J]. 现代制造技术与装备, 2009(3): 90-92.
- [7] 张佩勤, 谭 颖, 王连荣. 圆柱分度凸轮机构的计算机辅助设计[J]. 沈阳工业学院学报, 1997, 16(4): 8-12.
- [8] 唐成军. 凸轮分度装置的设计计算[J]. 新疆化工, 2002(3): 39-41.
- [9] 彭国勋. 凸轮分度装置在包装机中的应用(一)[J]. 包装与食品机械, 1996, 14(3): 25-31, 56.
- [10] 彭国勋. 凸轮分度装置在包装机中的应用(二)[J]. 包装与食品机械, 1996, 14(4): 20-28.
- [11] 彭国勋. 凸轮分度装置在包装机中的应用(三)[J]. 包装与食品机械, 1996, 14(5): 35-37.

(下转第 153 页)

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0145-04

基于遗传算法的 RV 减速器多目标优化

张景钰, 曹巨江

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对 RV 减速器的结构不够紧凑,传动效率低的问题,采用最优化理论与 MATLAB 遗传算法优化来解决。将体积与效率视作两个目标函数,多个目标应用加权法变成统一的一个目标函数,其次建立不同的约束条件,最后利用遗传算法进行优化计算得出优化解,达到优化设计参数合理,减速器体积小、材料节省、成本低,效率高等一系列优点。通过最终优化数据显示,此方案为 RV 减速器优化设计开创了一种新思路。

关键词:RV 减速器;遗传算法;优化设计

中图分类号:TH132.46 **文献标志码:**A

Multi-objective optimization design of the RV reducer

ZHANG Jing-yu, CAO Ju-jiang

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

Abstract: Aiming at the structure of RV reducer, the problem of low transmission efficiency is solved by optimizing the optimization theory and the optimization of MATLAB genetic algorithm. Consider volume and efficiency as two target functions, and the weighted method of multiple targets becomes a unified target function, and then different constraints are established. Finally calculated using genetic algorithm to optimize optimization solution, to optimize design parameters is reasonable, the gear reducer is small in size, material saving, low cost, high efficiency advantages. The optimization design of RV reducer was developed by the final optimization data.

Key words: RV reducer; genetic algorithm; optimization design

0 引言

RV 传动是近年来运用在工业机器人领域的新型二级传动机构,由针齿与针轮传动研发出来,占体积很小、总重量轻、精度非常高、转化效率高。RV 减速器已经是主流的工业机器人专用减速器。

在许多需要精密传动的地方, RV 减速器应用颇多。对于工业机器人显得尤为重要^[1]。RV 减速器在结构上分为两部分:渐开线齿轮传动机构和针齿针轮传动机构,如图 1 所示。工作时,驱动力由中心齿轮输送给 3 个行星齿轮,行星齿轮啮合的曲轴带动针轮与针齿相互配合做行星运动,而减速器的输

* 收稿日期:2017-07-16

基金项目:陕西省科技厅数控一代机械产品创新应用示范工程项目(2013BAF04B00)

作者简介:张景钰(1990—),男,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:RV 减速器理论及应用技术

出由摆线针轮的自转带动行星架输出. 机器人关节对于 RV 减速器有着特殊的要求, 尽量在狭小的空间放置 RV 减速器. 因为工业机器人内部空间有限, 而且对性能有一定的要求. 所以优化设计是必要的. RV 减速器的优化设计, 对工业机器人性能的改进有着重要的意义.

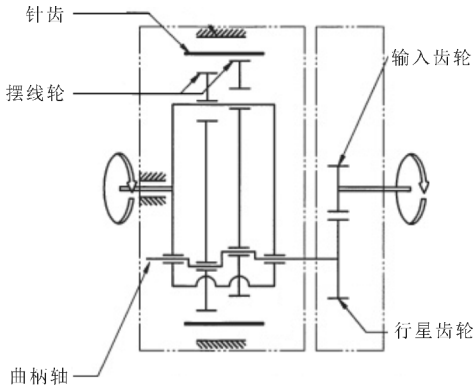


图 1 RV 减速器结构图

本文中以 RV250 为例^[2], 推导出 RV 减速器体积公式和传动效率的公式, 把体积和效率当作目标函数^[3], 通过 MATLAB 调用遗传算法进行多目标优化设计.

该减速器传动比 $i=101$, 行星齿轮模数 $m=2$ 、行星轮齿宽 $b=13\text{ mm}$ 、太阳轮齿数 $Z_{a1}=21$ 、针齿中心圆直径 $D_z=229\text{ mm}$ 、针齿销直径 $d'_z=10\text{ mm}$ 、摆线轮宽度 $B=22\text{ mm}$ 、针轮齿数 $Z_{b2}=40$ 、短幅系数 $K_1=0.7682$ 、许用接触应力 $[\sigma_j]=850\text{ MPa}$, 针齿许用弯曲应力 $[\sigma_{FP}]=150\text{ MPa}$.

1 RV 减速器优化设计数学模型

1.1 设计变量

研究 RV 减速器多目标优化问题, 取影响目标函数的独立参数: 行星齿轮模数 m 、行星轮齿宽 b 、太阳轮齿数 Z_{a1} 、针齿中心圆直径 D_z 、针齿销直径 d'_z 、摆线轮宽度 B 、针轮齿数 Z_{b2} 、短幅系数 K_1 作为设计变量. 即:

$$X = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8)^T = (D_z, K_1, m, b, d'_z, B, Z_{a1}, Z_{b2})^T \tag{1}$$

1.2 目标函数

$$\eta = \left[\frac{1 - (1 - i) \cdot \left[1 - 2.3 \times 0.035 \left(\frac{i - 1 + Z_{b2}}{Z_{a1}(i - 1)} \right) \right]^3}{i} \cdot \frac{Z_{b2} - 0.035(4.8K_1 - 9K_1 + 5.6)}{Z_{b2} + 0.035(Z_{b2} - 1)(4.8K_1 - 9K_1 + 5.6)} \right]^2 \times 0.99^2 \tag{9}$$

则效率最大的目标函数是:

(1) 在满足工业机器人所需的功率和传动比的条件, 把 RV 减速器的最小体积作为优化设计的目标函数, 使减速器结构紧凑, 降低成本.

那么可得 RV 减速器的体积大小为

$$V = \frac{\pi}{4} mb^2 (Z_{a1}^2 + 3Z_{g1}^2) + \frac{\pi}{4} (D_z + d'_z + 2\Delta_1)^2 (2B + \delta) \tag{2}$$

其中: Z_{g1} 为行星轮齿数.

$$Z_{g1} = \frac{Z_{a1}(i-1)}{Z_{b2}} \tag{3}$$

所以体积为:

$$\min f_1(x) = \frac{\pi}{4} mb^2 \left(Z_{a1}^2 + 3 \left(\frac{Z_{a1}(i-1)}{Z_{b2}} \right)^2 \right) + \frac{\pi}{4} (D_z + d'_z + 2\Delta_1)^2 (2B + \delta) \tag{4}$$

式(4)中: Δ_1 为针齿套壁厚, $\Delta_1=3\text{ mm}$; δ 为摆线轮之间的间隔, $\delta=b'-B$; b' 为曲轴轴承宽度; i 为 RV 减速器的传动比.

(2) 传动效率的大小是减速器工作能力高低的一个重要指标, 所以, 保证减速器高传动效率在设计中很有必要. 减速器效率为第二目标函数.

针轮固定轴输出时, RV 减速器的传动效率 η 近似用下式计算.

$$\eta = \eta_{AB}^E \times \eta_n \times \eta_M \tag{5}$$

式(5)中: η_{AB}^E 为 RV 型行星传动的啮合摩擦损失效率^[4]; η_M 为液力损失的效率^[5], 近似可取 $\eta_M=0.98\sim0.99$; η_n 为机构中各滚动轴承摩擦损失的效率, 一般可按下式估算 $\eta_n=0.99\sim0.98\eta_{AB}^E$; 而:

$$\eta_{AB}^E = \frac{1 - i_{Ad}^B i_{dE}^B (\eta_{Ad}^B \eta_{dE}^B)^x}{i_{AB}^E} \tag{6}$$

$$\eta_{Ad}^B = \left(1 - 2.3 f_z \left(\frac{1}{Z_{a1}} + \frac{1}{Z_{g1}} \right) \right)^{n_p} \tag{7}$$

$$\eta_{dE}^B = \frac{1 - \frac{K_z f_z}{Z_{b2}}}{1 + Z_{g2} \frac{K_z f_z}{Z_{b2}}} \tag{8}$$

式(6)~(8)中: η_{Ad}^B 为原始机构的传动效率; f_z 为轮齿啮合的摩擦系数, 一般 $f_z=0.035$; n_p 为行星轮 g_1 的数目; η_{dE}^B 为摆线针轮传动效率; 则 RV 减速器的传动效率为^[6]:

$$\min f_2(x) = 1 - \left[\frac{1 - (1 - i) \cdot \left[1 - 2.3 \times 0.035 \left(\frac{i - 1 + Z_{b2}}{Z_{a1}(i - 1)} \right) \right]^3 \cdot \frac{Z_{b2} - 0.035(4.8K_1 - 9K_1 + 5.6)}{Z_{b2} + 0.035(Z_{b2} - 1)(4.8K_1 - 9K_1 + 5.6)}}{i} \right]^2 \times 0.99^2 \quad (10)$$

1.3 约束条件

(1) 齿轮模数应大于零且限制模数大于 2 mm^[7], 得约束条件为:

$$g_1(X) = 2 - m \leqslant 0 \quad (11)$$

(2) 根据齿宽与模数之间的关系, 得约束条件为:

$$g_2(X) = b - 17m \leqslant 0 \quad (12)$$

$$g_3 = 5m - b \leqslant 0 \quad (13)$$

(3) 针齿分布的约束条件为:

$$g_4(X) = 1.25(d'_z + 2\Delta_1) - D_z \sin \frac{\pi}{Z_{b2}} \leqslant 0 \quad (14)$$

$$g_5(X) = D_z \sin \frac{\pi}{Z_{b2}} - 4(d'_z + 2\Delta_1) \leqslant 0 \quad (15)$$

(4) 摆线齿轮啮合齿面接触强度的约束条件为: 根据赫兹公式, 齿面接触应力为:

$$\sigma_H = 0.418 \cdot \sqrt{Y_{1\max} \frac{4 \times 9.064 \times 10^8 M_V}{BD_z^2}} \leqslant [\sigma_j] \quad (16)$$

式(16)中: M_V 为输出轴的阻力矩; $Y_{1\max}$ 为最大接触应力处的位置系数; $[\sigma_j]$ 为许用接触应力 (MPa). 故约束条件为:

$$g_6(X) = \frac{4 \times 9.064 \times 10^8 \times M_V}{D_z^2 B} Y_{1\max} \times (0.418)^2 - [\sigma_j]^2 \leqslant 0 \quad (17)$$

(5) 针齿的弯曲强度约束条件为:

当支撑宽度较小时, 针齿中心圆直径 $D_z < 390$ mm 时, 通常采用二支点针齿^[8]; 当 $D_z \geqslant 390$ mm 时, 采用三支点针齿. 对于二支点针齿来说, 针齿的弯曲应力为:

$$d'_z \geqslant \sqrt[3]{\frac{M_{W\max}}{0.1\sigma_{FP}}} \quad (18)$$

式(18)中: $[\sigma_{FP}]$ 为针齿许用弯曲应力; $M_{W\max}$ 为针齿上的最大弯矩. 又有:

$$M_{W\max} = \frac{L_1 L_2}{L} \cdot F_{\max} \quad (19)$$

$$L_1 = 0.5B + \delta' + 0.5\Delta \quad (20)$$

$$L_2 = 1.5B + \delta' + \delta + 0.5\Delta \quad (21)$$

$$L = 2B + \delta' + \delta + \Delta \quad (22)$$

$$F_{\max} = \frac{2.2T_V}{K_1 Z_{g2} D_z} \quad (23)$$

式(19)~(23)中: F_{\max} 为针齿摆线轮齿间的最

大作用力; Z_{g2} 为摆线轮齿数; δ' 为摆线轮与针齿壳侧面的间隙 (mm), 一般取 $\delta' = 4$ mm; Δ 为针齿壳侧面的壁厚 (mm), 一般为 $B \geqslant \Delta \geqslant d'_z$. 将式(19)~(23)带入式(18)得约束条件为:

$$g_7 = 4.316 \times 10^3 \cdot M_V \cdot (0.5B + \delta + 0.5\Delta) \cdot \frac{(1.5B + \delta' + \delta + 0.5\Delta)}{D_z d_z'^3 K_1 (Z_{b2} - 1)(2B + \delta' + 2\delta + \Delta)} - [\sigma_{FP}] \leqslant 0 \quad (24)$$

(6) 短幅系数 K_1 取值的约束条件为:

由短幅外摆线齿廓的形成可知, 当 $0 \leqslant K_1 \leqslant 1$ 时, 都可能形成短幅外摆线^[9], 即从理论上说, K_1 可在 0 到 1 的范围任选之. 但实践与分析表明: $K_1 = 0.5 \sim 0.8$ 为其最佳范围, 即:

$$g_8(X) = 0.5 - K_1 \leqslant 0 \quad (25)$$

$$g_9(X) = K_1 - 0.8 \leqslant 0 \quad (26)$$

(7) 摆线轮的厚度约束条件为:

摆线轮的厚度一般 $B = (0.05 \sim 0.1) D_z$, 即:

$$g_{10}(X) = 0.05 D_z - B \leqslant 0 \quad (27)$$

$$g_{11}(X) = B - 0.1 D_z \leqslant 0 \quad (28)$$

(8) 针齿中心圆直径的约束条件为:

针齿中心圆直径的范围如表 1 所示^[10]:

表 1 各个型号对应的针齿中心圆直径范围

机型	D_z
0	75~94
1	95~105
2	106~120
3	140~155
4	165~185
5	210~230
6	250~275
7	280~300

假设针齿中心圆直径的范围为 $[d_1, d_2]$, 因此, 可建立约束方程为:

$$g_{12} = D_z - d_1 \leqslant 0 \quad (29)$$

$$g_{13} = d_2 - D_z \leqslant 0 \quad (30)$$

(9) 齿轮不根切的约束条件为^[11]:

$$g_{14} = 17 - Z_{a1} \leqslant 0 \quad (31)$$

(10) 摆线轮齿廓不根切的约束条件为:

为了避免摆线轮齿廓发生尖角和根切^[12], 针齿套的半径 r_z 与针齿中心圆半径 D_z 的比值应当小于理论齿廓最小曲率半径系数 a_{\min} .

$$\frac{r_z}{\frac{D_z}{2}} < a_{\min} \tag{32}$$

$$a_{\min} = \frac{(1 + K_1)^2}{1 + K_1 + (Z_{b2} - 1)K_1} \leqslant 0 \tag{33}$$

由式(32)、(33)得:

$$g_{15} = 2(d'_z + 2\Delta_1) - \frac{D_z(1 + K_1)^2}{1 + K_1 + (Z_{b2} - 1)K_1} \leqslant 0 \tag{34}$$

综上所述,RV 减速器的多目标优化设计数学模型可表示为

$$\begin{aligned} X &= (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8)^T = \\ & (D_z, K_1, m, b, d'_z, B, Z_{a1}, Z_{b2})^T \\ \min F(X) &= [f_1(x), f_2(x)] \\ s. t. g_i(x) &\leqslant 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, 15) \end{aligned}$$

可以看到,建立的数学模型,是有约束非线性多目标问题. 目前,求解多目标优化问题主要有两类方法. 一是先求出目标解,再进行选择出需要的解;二是对多目标优化进行数学变换. 用单目标优化问题替代多目标优化问题^[13],使多个不同的目标构造综合统一的目标函数,然后用最优化中合适的算法对目标函数求解. 采用线性加权和法,目标函数表示为:

$$F(x) = \lambda_1 f_1(x) + \lambda_2 f_2(x)$$

寻找加权系数 λ_i 的合理值对于整个优化问题很关键. 因为能反映不同的单目标对于多目标的重要程度. 加权系数的选取需要根据具体情况具体分析. 体积优化与效率优化对于 RV 减速器来说一样重要,故权系数为各单目标最优化值的倒数,即:

$$\begin{aligned} \lambda_i &= \frac{1}{f'_i(x)} \\ f'_i(x) &= \min f_i(x) \end{aligned}$$

使用评价函数法不会因为单目标函数的函数值大小而受到影响,对于各单目标函数的值相对各自最优值偏离的大小也可以很好地反映出来. 但是对于有些评价指标的重要影响无法体现,容易使得评价结果失真.

2 基于遗传算法的 RV 减速器 Matlab 程序优化设计与结果

由于遗传优化并行性很好,能在解空间的多个区域同时搜索信息,大幅度减小算法陷入局部解的可能性. 所以采用 Matlab 遗传算法对 RV 减速器进行优化设计^[14].

编写以体积最小和效率最高为多目标函数的 M 文件,以及线性约束条件矩阵与非线性约束条件文件^[15]. 先分别求得各单目标函数下的最小值,将

其作为加权系数. 通过调用 Mtlab 遗传算法对目标函数进行优化,得到收敛结果. 最后得到的优化结果如表 2 所示.

表 2 RV 减速器优化结果

设计变量	原始数据	遗传优化	遗传优化圆整
D_z/mm	229	228.951 4	229
K_1	0.768 2	0.801 0	0.801 0
m	2	1.999 0	2
b/mm	13	9.994 0	10
d'_z/mm	10	8.370 7	8
B/mm	22	11.446 6	11
Z_{a1}	21	25.999 0	26
Z_{b2}	40	42.001 0	42
体积 V/mm^3	5 093 600	3 670 600	362 800
效率 η	0.856 7	0.889 2	0.888 6

从表 2 数据可以看出,优化后的体积明显降低,降低了 27.9%. 变小体积, RV 减速器的结构更紧凑更精巧,减少花费,节约了材料,提升了经济利润. 传动效率也提升了 3%,减速器的效率变得更高了. 图 2 所示为每一代适应度函数的最优值和平均值.

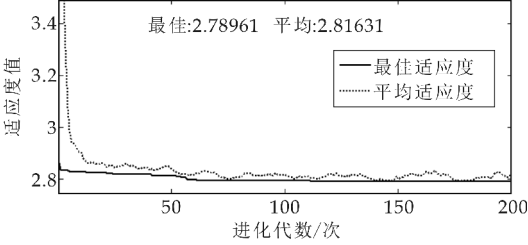


图 2 每一代适应度函数的最优值和平均值

因此,应用遗传算法对 RV 减速器优化^[16],达到了先前要求,取得了满意的优化解,在 RV 减速器生产实践中具有很大的借鉴意义,同时还可以提高经济效益.

3 结论

通过对 RV 减速器进行了分析,应用最优化理论,把减速器体积与效率作为目标函数,利用线性加权和法把多目标函数转化为单目标函数,把摆线轮齿廓不根切等作为约束条件,建立数学模型,利用 Matlab 的遗传算法,对目标函数 M 文件进行优化求解,最后得到满足要求的最优解. 通过计算,优化设计数据更理想,相对于比常规设计更好,满足工程设计要求,在实际应用中是可以运用此优化设计方案的. 体积得到了减小,效率得到了提高,最终优化使为以后 RV 减速器结构设计提供了参考依据,具有实际的工程意义.

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0149-05

西安地区太阳能电池板实际效能分析

李志健¹, 乔 森², 张 宏²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:就当前的能源形势,传统燃料煤、石油、天然气日益减少,太阳能作为清洁可再生能源成为研究热点和方向.而光伏电池板对太阳能的利用效率直接影响着整个光伏系统的效率.为此,本文主要以西安地区 4~5 月份小型太阳能系统的实际应用转化效率为研究对象,通过考察天气情况、辐照度、板温、安装角度、加镜等单因素对光伏系统效率的影响.得出天气晴朗,辐照度强(968 W/m²)的环境下,太阳能电池板的发电能力最高达到 16.9%,而且板温每升高 1℃,导致功率下降大约 0.31%,西安地区以 47.30 角度安装电池板比平放和垂直安装发电效率更高,并且在电池板周围加镜能明显增加辐照度,提高电池板的发电能力.

关键词:太阳能;光伏发电板;效率;影响因素

中图分类号:TK514 **文献标志码:**A

Actual efficiency analysis of solar panels in Xi'an area

LI Zhi-jian¹, QIAO Sen², ZHANG Hong²

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

Abstract: The current energy situation, traditional fuels, coal, oil and natural gas have been decreasing day by day, and solar energy has become the research hotspot and direction as a clean and renewable energy. The efficiency of solar panels directly affects the efficiency of the whole photovoltaic system, this article mainly researched on the application conversion efficiency of the small solar system in the Xi'an area from April to May more than 60 days, studied the single factors of the weather, temperature, irradiance, plate installation angle, with mirror single factor influence on photovoltaic system efficiency. Finally summarized that the weather is sunny, which have strong irradiance(968 W/m²), the generating capacity of solar panels is the highest about 16.9%. Moreover, the temperature drops by 1 degrees, resulting in the power decreases about 0.31%, in the Xi'an area, the battery board is installed at a 47.30, the power generation efficiency is higher than the flat and vertical installation, the addition of mirrors around the battery plate can significantly increase irradiance and improve the power generation capacity of the battery board.

Key words: solar energy; photovoltaic panels; efficiency; influencing factors

* 收稿日期:2017-09-08
作者简介:李志健(1964—),男,陕西蓝田人,教授,博士,研究方向:纸基材料、能源动力与环境工程

0 引言

随着世界经济技术的不断发展,人类对一次能源的依赖性逐渐加剧,同时工业现代化迅速发展对能源的要求日益严苛,使当今能源形势愈加严峻,因此新能源的开发是我们满足社会发展需求、应对传统能源结构局限性所必需采取的措施^[1]. 与化石能源煤、石油、天然气相比,太阳能具有清洁无污染的优势,并可通过对太阳能电池板进行灵活组合以满足不同的需求^[2]. 光伏电池板是光伏系统中最主要的设备之一,其工作效率直接影响着整个光伏系统的效率^[3],决定着光伏产业的经济性和发展进程,同时对能源结构的调整起到不可忽视的作用,但是随着光伏发电产业的快速发展,成本高、效率低等问题已经严重制约其进一步的发展和应用,因此,研究光伏系统如何高效运作有非常重要的意义. 太阳能电池板的工作效率受很多因素影响,比如温度、辐照量、负载、安装角度等等^[4]. 本文利用光伏发电实验箱,研究不同因素对光伏发电效率的影响,通过对实验数据进行分析,得出太阳能系统转化效率的主要影响因素,从而对小型光伏发电系统在西安地区的实际适用效果加以分析^[5].

1 实验部分

1.1 实验流程及方法

本实验时间跨度为 2017 年 4~5 月,地点在西安地区,研究重点从日型、光伏板的温度、辐照强度、光伏板安装角度、以及加镜反射等方面展开单因素实验. 主要通过太阳能光伏发电箱测出电流电压,通过太阳能辐照传感器测出辐照度,进而计算得出各环境因素对光伏系统效率的影响. 天气以本地天气预报为准. 实验装置流程如图 1 所示.

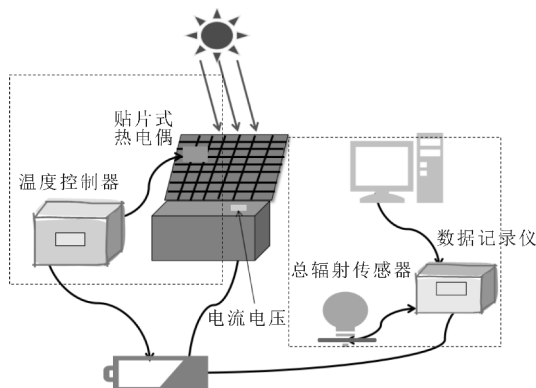


图 1 实验装置流程图

在实验过程中,测量的光伏电池阵列是由 6×6 块小的缺角矩形组件组成的,每块小组件的面积

都是 $6.5 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm}$,缺角部分为边长 1.5 cm 的等腰直角三角形,因此总的接收面积为:

$$S_{\text{总}} = (S_{\text{正}} - S_{\Delta}) \times 36 \quad (1)$$

式(1)中: $S_{\text{正}}$ 为正方形面积; S_{Δ} 为三角形面积.

太阳能系统的发电效率计算公式为^[6]:

$$\eta = \frac{P}{S \times \phi} \quad (2)$$

式(2)中: P 和 S 分别代表功率和太阳能电池板接收辐射的面积, ϕ 表示辐射量.

1.1.1 温度的测量

光伏板的温度用贴片式温度计测量,数字成像仪记录.

1.1.2 角度的测量

光伏板倾斜角度用普通量角器测量.

1.1.3 辐照度的测量

实验中的辐照度主要用 JTBQ-1 太阳辐射传感器,是一款测量接收地球平面上辐照强度的通用型辐射仪器. 主要用来测量波长范围为 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ 的太阳辐射,也可用来测量入射到斜面上的太阳辐射,感应面向下可测量反射辐射,加遮光环可测量散射辐射.

1.1.4 电流、电压的测量

TKFC01 光伏发电系统试验箱(具体参数见表 3 所示). 基本组成为光伏电池组件、控制器、蓄电池、逆变器.

1.2 实验设备简介

1.2.1 测温仪器

测温仪器使用的是上海宏剑自动化仪表有限公司的温度控制仪和 K 型贴片式 Pt100 热电偶. 测温控制仪型号是 XMT-101,量程范围为 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$,精确度为 $\pm 0.02 \sim \pm 0.03$,热电偶测量范围为 $-70 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.2.2 辐照强度用太阳辐射传感器 JTBQ-1

测辐射强度仪器使用的是武汉中科能慧科技发展有限公司的太阳辐射传感器 JTBQ-1 和数据记录仪. 太阳辐射传感器型号是 NHFS15BU,测量光谱范围是 $400 \sim 1100 \text{ nm}$,量程从 $0 \sim 2000 \text{ W/m}^2$,精确度为 $\pm 5\% \text{ rdg} + 10 \text{ dpts}$,灵敏度为 $1 \mu\text{V/W}$,数据记录仪型号是 NHJLY2801,象素为 128×64 .

1.2.3 太阳能电池板

实验使用的是尺寸($L \times W \times H$)为 $160 \text{ mm} \times 160 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ 的太阳能电池板,在大气质量 AM1.5、辐照度 1000 W/m^2 、太阳电池温度 25

$^{\circ}\text{C}^{[7]}$ 的条件下,光伏电池板的最佳工作电压是 17.2 V,最佳工作电流是 1.16 A,开路电压是 21.6 V,短路电流是 1.31 A.

2 结果与讨论

2.1 日型对光伏系统效率的影响

日型影响辐照强度、温度等,进而对光伏发电系统的效率会产生必要的影响^[8].通常,常见的日型可分为晴天、多云、阴天和雨天四种,根据实验数据,本文通过取晴天(4.17),阴天(4.29),多云(5.07)不同日型的三天分别绘制了相应的功率、辐照度、温度随时间的变化规律图,结果如图 2~4 所示.

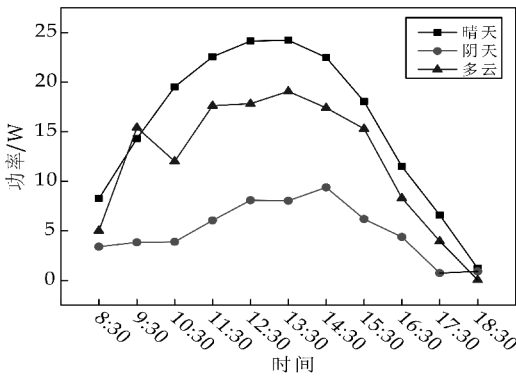


图 2 日型对发电功率的影响

由图 2 可知,日型对光伏发电系统效率影响较大,在一天中,每一种日型对发电功率的影响呈现出一定规律,早上和下午较低,中午最高,中午十二点多,晴较多云的功率高出 29%、较阴天高出 67%.当日型为晴天时,光照充足,光伏板实际发电能力最好.当日型为阴天时,在十点半时,功率曲线有个拐点,分析可能是云层加厚,光照突然减少导致的,其发电量也相对较小,经济效益最差,为三种日型下指标最低的状况.

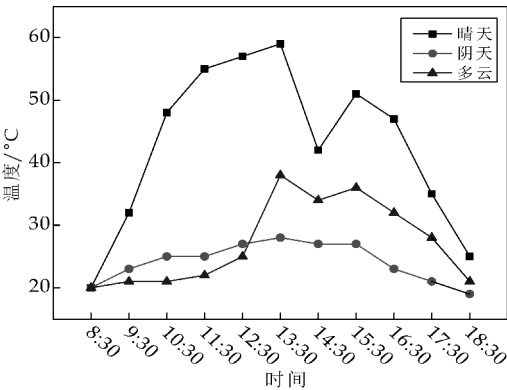


图 3 日型对板温的影响

由图 3 可以看出,来不同日型下,板温也呈现

出一定规律,早上和晚上板温相对较低,中午一点半左右,板温达到最高,其中晴较阴天高出 46 $^{\circ}\text{C}$,晴较多云高出 21 $^{\circ}\text{C}$.当日型为晴朗时,下午两点半,温度曲线出现明显的拐点,可能是正好这段时间有云遮住太阳,使板温下降,而在中午时,板温高达 60 $^{\circ}\text{C}$,查相关仪器使用说明书,此温度在安全操作温度范围内,确保仪器不会被损坏,当日型为阴天时,一天的板温变化不大.

由图 4 可知,日型对辐照度的影响呈现出一定规律,早上和晚上辐照度相对较小,中午辐照度达到最大.晴天和多云辐照度区别不大,相比较阴天辐照度明显降低了 50%,而在傍晚时阴天的辐照度却明显高于晴天和阴天,分析原因是阴天空气中水汽较多,对光进行多次反射,增加了辐照度^[9].

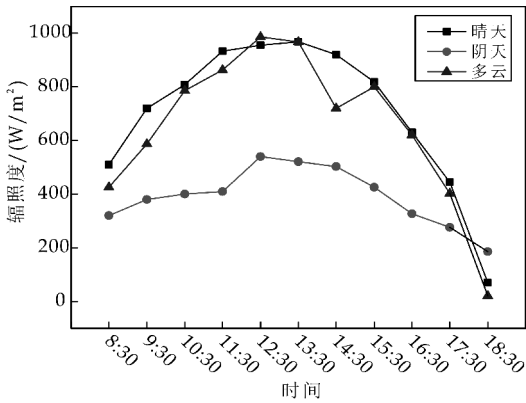


图 4 日型对辐照度的影响

2.2 发电量与板温的关系

在研究温度对电池板的影响时,为了消除辐照度的影响,本实验取 4~5 月中辐照度 800 W/m^2 而温度不同的七组数据,绘制出了不同板温下的功率图,结果如图 5 所示.

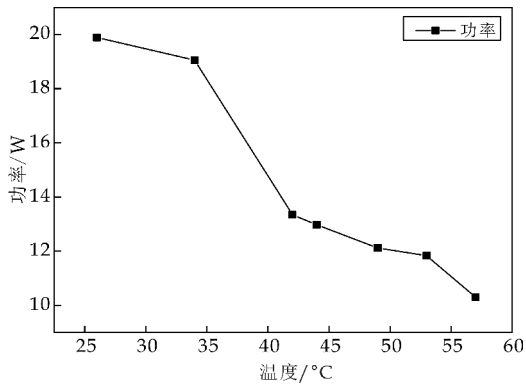


图 5 温度对发电功率的影响

由图 5 可知,太阳能电池板的功率随着板温的升高而下降.光伏电池的温度特性通常指光伏电池板自身和环境温度对光伏电池性能的影响^[10].通过分析发现电池的一些参数是温度的函数,其与温

度的关系可表示为^[11]：

$$n_i^2 = N_C N_V e^{\frac{-E_g}{kT}}$$

(3)

式(3)中： N_C, N_V 表示电池导带与价带有效能量密度， n_i 表示本征载流子浓度， E_g 表示带隙宽度，其与温度的关系可表示为：

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

(4)

式(4)中： α, β 是与材料有关的系数， $E_g(0)$ 是绝对零度的带隙，温度上升，带隙宽度减小，电池的光吸收范围增加导致短路电流的提高^[11]，同时载流子浓度迅速的增加导致开路电压明显下降，结果是光电转换效率大幅减少。因此在辐照强度不变的条件下，光伏电池的最大输出功率将随着温度的升高而减小。因此可以通过降低太阳能板的温度来提高发电效率。

2.3 电池板角度对光伏效率的影响

实验研究太阳能电池板倾角对光伏转化效率的影响。查相关资料给出西安地区最好安装角度为 47.30^[12]，本实验选取易于操作的三个角度，分别是水平、垂直以及一定的倾角下(47.30)进行对比研究，并比较不同倾角下的发电效率，最终得到以最佳的倾角安装太阳能电池板的效率明显高于其他角度的转换效率，具体实验示意图见图 6 所示，计算结果见表 1 所示。

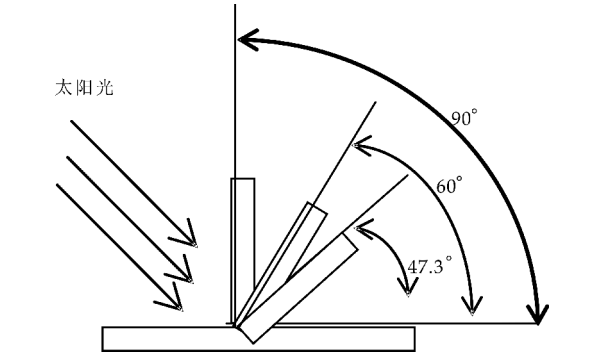


图 6 不同倾角示意图

表 1 平放与斜放太阳能电池板效率表

T	Φ /(W/m^2)	$\eta_{\text{斜}}$ /%	$\eta_{\text{平}}$ /%	$\eta_{\text{斜}}$ 47.3°/%
9:30	863	10.27	17.62	11.63
10:30	898	11.91	17.77	13.06
11:30	948	13.05	17.89	13.08
12:30	960	14.28	19.94	14.79
13:30	940	13.35	17.64	14.72
14:30	908	10.44	16.88	12.96
15:30	843	10.32	16.25	12.66
16:30	684	9.39	15.15	12.51
17:30	520	4.87	13.67	10.59

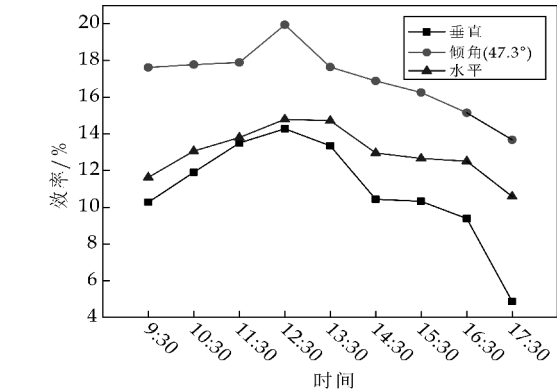


图 7 太阳能电池板不同放置情况的比较

由图 7 可以得出，太阳能电池板以 47.30 角度安装时发电效率明显高于垂直放置和水平放置的发电效率，在中午时候，以一定倾角放置发电效率高出垂直放置 6%，而垂直放置与水平放置区别不是很大。在晚上时，水平放置和以 47.30 倾角放置发电效率都出现稳定的下降，而垂直放置出现明显的下降，效率低值 4%，原因是太阳落下时候，垂直放置光伏电池板会使太阳光在板后的投影面积减小，发电转换效率也会急剧下降。所以在西安地区太阳能电池板安装方位是坐北朝南，并与地面呈 47.30 倾角更有利于太阳能电池板接受更多的太阳光，发电效率最高^[13]。

2.4 加镜面反射对光伏系统效率影响

实验通过在太阳能光伏板周围加设平放的五个小的平面反光镜，使太阳光能经过多次反射，以达到增加光源的目的，进一步提高光伏发电效率，其实验结果如图 8 所示。

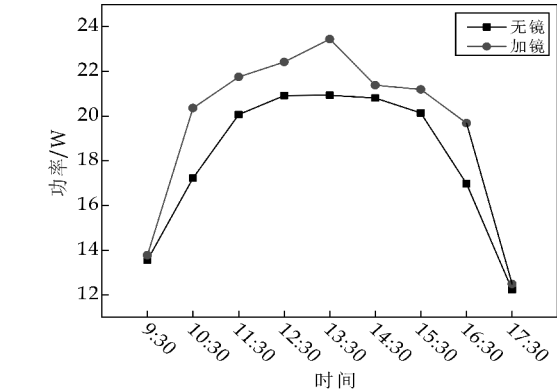


图 8 加镜面反射与无镜面反射对比

由图 8 可以看出，发电功率早上和晚上比较低，中午比较高。加了镜子以后正午时分，发电效率较无镜高出 3%，明显得出在太阳能电池板周围加设镜面进行反射，增加了辐射量，有效提高部分时段内的发电效率，是一个便捷的适合家庭使用的增加发电效率的小方法，为实际应用中提高光伏发电

利用效率提供了理论参考。

3 结论

本文研究了西安地区(4~5月)实际环境因素对光伏系统效率的影响,并从天气日型、光伏板温度、太阳能电池板安装角度、以及加镜面反射等几个方面分析,研究结论如下:

(1)日型对光伏系统效率影响较大,晴朗的天气更有利于光伏生产,而阴天、雨天不利于光伏生产。

(2)由实验数据分析得出光伏发电效率会随着温度的升高而稍有减小。可以通过降低太阳能板的温度来提高发电效率。

(3)西安地区以一定倾角(47.30°)安装太阳能电池板更有利于太阳能光伏板接受太阳能,并且转换为电能。

参考文献

[1] 杨天华,李延吉,刘 辉. 新能源概论[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
[2] 王海运. 世界能源格局的新变化及其对中国能源安全的影响[J]. 上海大学学报(社会科学版),2013,30(6):1-11.
[3] 史立山. 中国能源现状分析和可再生能源发展规划[J]. 可

再生能源,2004(5):1-4.
[4] 赵 军,秦 娜,段征强. 太阳电池及光伏热(PV/T)结构的实验研究[J]. 太阳能学报,2009,30(3):327-331.
[5] 高宏玲,赵 翼. 并网光伏发电系统设计中影响系统发电效率的因素分析[J]. 工业技术创新,2014,1(2):148-154.
[6] Fan John C C. Theoretical temperature dependence of solar cell parameters[J]. Solar Cells,1986,17(23):309-315.
[7] John A Duffie,John Wiley,William A Beckman. Solar engineering of thermal processes,2nd ed[J]. Journal of Solar Energy Engineerin,1994,116(1):67-68.
[8] Kyoungho Lee,Namchoon Baek. A modified efficiency equation of solar collectors[J]. Energy Procedia 2014,48:145-149.
[9] Lonso Garcíaa M C,Ruizb J M,Chenlo P. Experimental study of mismatch and shading effects in the I-V characteristic of a photovoltaic module[J]. Solar Energy Material & Solar Cells,2006,90(3):329-340.
[10] T Bergene,O M Lovvik. Model calculations on a flat plate solar heat collector with integrated solar cells[J]. Solar Energy,1995,55(6):453-462.
[11] 金井升,舒碧芬,沈 辉,等. 单晶硅太阳电池的温度和光强特性[J]. 材料研究与应用,2008,2(4):498-502.
[12] 陈 维,沈 辉. 光伏阵列倾角对性能影响实验研究[J]. 太阳能学报,2009,30(11):1 519-1 522.
[13] 常泽辉,田 瑞. 固定式太阳电池方阵最佳倾角的实验研究[J]. 电源技术,2007,31(4):312-314.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 144 页)

[12] 陶学恒,肖正扬. 新型包络蜗杆式分度凸轮机构装置的参数化 CAD 技术[J]. 组合机床与自动化加工技术,2001(6):27-29.
[13] 安德建奇集团,北京三阔科技有限公司,藏建军. 一种采用珠盘定位的分度装置[J]. 产品与技术,2010(4):97-101.
[14] 王 钧. 用于零件批量加工的卧轴式分度装置[J]. 机械工程师,2004(1):96-97.
[15] 王 涛,贺 炜,魏引焕. 凸轮分度装置分度精度、停留精度检测系统[J]. 现代机械,2005,29(3):4-6.

[16] 莫开旺. 回转分度装置[J]. 组合机床通讯,1997(5):92-94.
[17] 王晓辉,廉哲满. 基于 Pro/ E 和 ADAMS 的圆柱分度凸轮机构建模及仿真[J]. 机械传动,2012,36(8):77-80.
[18] Shunhong Lin,Xincai Zhu,Changjian Li,et al. Parametric modeling and simulation of the cylindrical indexing cam mechanism based on Pro/E and ADAMS[J]. Hydromechatronics Engineering,2015,12(43):110-115.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0154-05

串联动力蓄电池充放电均衡控制研究

孟彦京, 杨 凡, 吴 辉

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:动力蓄电池的实际使用寿命与理论循环寿命总是有很大的区别,为了延长动力蓄电池的使用寿命,针对现有均衡控制方案的不足,论文提出一种基于双向半桥 DC/DC 电路的蓄电池充放电均衡控制方案,该方案具有均衡速度快,效率高,可以有效的延长电池组的寿命等优点.在 MATLAB 软件上进行了仿真分析,结果证明该均衡控制方案达到了预期效果.

关键词:动力蓄电池;充放电控制;均衡控制

中图分类号:TM571.2 **文献标志码:**A

Research of series power storage battery charge and discharge equalization control

MENG Yan-jing, YANG Fan, WU Hui

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

Abstract: The actual life and theory circle life of power battery always has the very big difference. In order to prolong the service life of power storage battery, aiming at the deficiency of the existing equilibrium control scheme, the battery charging and discharging balance control scheme based on a two-way half bridge DC/DC circuit has been put forward in this paper. The great advantages of this equilibrium control scheme are balancing with fast speed, high efficiency and which can effectively prolong battery life. The scheme is simulated on the MATLAB software. The results show that the equilibrium control scheme achieves the desired effect.

Key words: power storage battery; charge and discharge control; equilibrium control

0 引言

同一规格、同一型号的电池单体串并联组成的电池组中,由于制造工艺的偏差,单体电池的容量、内阻、自放电效率等不可能完全一致^[1,2],因此单体之间的差异总是存在的.以容量为例,电池组中流过相同的电流,相对而言,容量小的单体可接受充放电电流小,容量大的可接受充放电电流大^[3,4],因此,容量大者总是处于小电流浅充浅放,容量衰减缓慢、寿命延长,而容量小者总是处于大

* 收稿日期:2017-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-30)

作者简介:孟彦京(1956—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:电力电子技术与电力传动

电流过充过放,容量衰减加快、寿命缩短,两者之间的性能参数差异越来越大,形成正反馈特性,小容量单体提前失效,组寿命缩短.因此电池组充放电过程中单体的动态均衡控制是非常重要的.

目前进行电池均衡的方法比较多,主要分为耗散型和转移型均衡控制^[5-10],其基本是以单体的电压为对象进行均衡控制的.耗散型^[5,6]是对电池组中具有较高电压的单体通过均衡电阻以热的形式消耗掉多余的能量,该方法简单易于实现,但是当组中单体数目较多时,产生的热不能及时散出,组温度上升,严重时甚至会危害到人身安全,且该方法会产生较大的能量损耗,电池能量利用率低,因此一般只应用于串联电池少,需求均衡功率较小的场合.转移型均衡控制^[7-9]则是利用电容、电感、变压器线圈等做为储能转移器件来实现能量均衡的.

双向无损动态均衡控制策略^[7,8]利用电感作为电能转移的中间环节,实现了组内单体电压的均衡控制,但是该方法仅限于在相邻的电池单体之间进行能量传递,当电池组中串联单体较多,组中电压比较高的单体与电压低的单体电气距离较远时,能量在传递过程中必然存在较大的损耗,并且需要较长的均衡时间.能量双向转移型均衡控制^[9,10]实现了不相邻单体电池之间的能量流动,但是其控制方案中用了较多的变压器,增加了其控制系统能量的成本和损耗.

针对以上均衡控制策略所存在的问题,本论文提出了一种新的针对串联动力蓄电池组中单体能量的均衡控制方案并进行了仿真研究.

1 动力蓄电池能量均衡控制方案

本设计所提出的均衡控制方案是利用双向半桥 DC/DC 变换器^[11]来实现 6 节串联单体在充放电过程中能量的转移,从而使个蓄电池组中各单体的电压基本一致.

1.1 串联蓄电池能量均衡功率控制电路

因超级电容具有循环寿命可达上百万次且能够快速充放电的特点^[12],所以本文选用超级电容作为能量转移的中介.双向半桥 DC/DC 电路的原理图如图 1 所示.

当 VT1 处于 PWM 控制状态,VT0 关断时,最高电压单体 B、开关管 VT1、二极管 VD0、储能电感 L 及超级电容 C 组成 Buck 电路;当 VT0 处

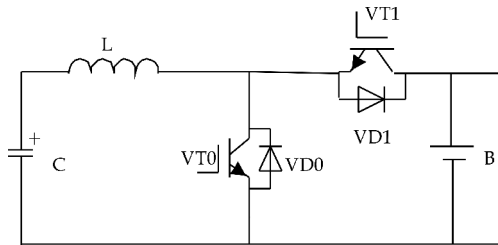


图 1 双向半桥 DC/DC 电路原理图

于 PWM 控制状态,VT1 截止时,C、L、VT0、VD1 及最低电压电池 B 组成 Boost 电路.

为了实现每个电池单体都能与超级电容实现能量转移且电路中不能出现短路情况,功率开关管采用桥式连接,电路图如图 2 所示.

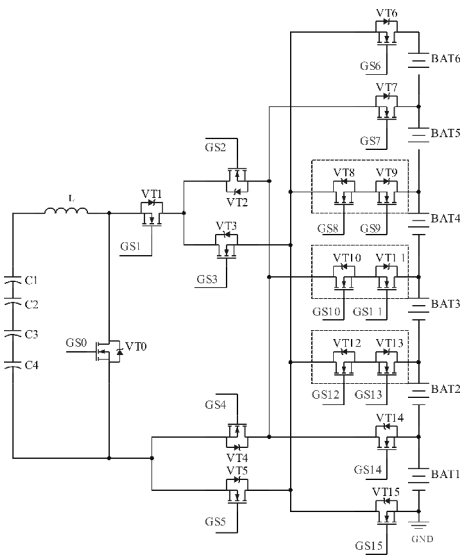


图 2 串联蓄电池能量均衡功率控制电路图

在蓄电池组充电或放电的过程中,检测到电池组中电压最高和最低的单体,利用控制驱动电路实现开关管的导通和关断,使最高电压单体给超级电容充电,当检测到超级电容的电压到达设定的最高阈值时,超级电容开始放电,把其能量传递给最低电压的单体,当超级电容电压到达设定的最低阈值时,再次由电池组中最高电压的电池单体给电容充电,这样就使得电池组中各单体的电压基本一致.

假设 BAT6 需要均衡时,开关管 VT3、VT4、VT6、VT7 闭合,VT2、VT5、VT8~15 断开;假设 BAT5 需要均衡时,开关管 VT2、VT5、VT7、VT8、VT9 闭合,VT3、VT4、VT6、VT10~15 断开;以此类推,假设 BAT4、BAT3、BAT2、BAT1 需要均衡时,开关管 VT2~VT15 的闭合与断开状态.

1.2 超级电容充放电电流控制电路

在串联蓄电池均衡过程中,超级电容作为能量转移的中间环节,把最高电压单体多余的电量经 DC/DC 电路传送给最低电压单体,此过程中,它总是处在充电或放电状态.采用电流闭环控制实现均衡过程中超级电容充电和放电电流的恒定,其控制电路如图 3 所示.

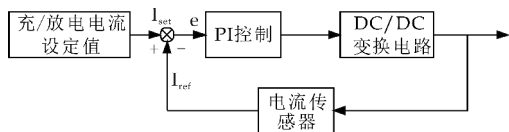


图 3 超级电容充放电电流控制电路图

给定的超级电流的充放电电流 I_{set} 与电流传感器检测到电流的实际值 I_{ref} 做差,把偏差值 e 送给比例积分电路进行调节,使偏差尽可能小,从而就使得超级电容充放电电流跟随给定电流值.所述超级电容的充放电电流也即图 1 中储能电感 L 上流过的电流.

在给电池组充电或汽车启动(电池组放电)时就开启能量均衡管理系统,对蓄电池组中各单体电压进行均衡控制,以使电池组在充放电末期,各单体电压能基本一致,延长蓄电池组的使用寿命.

1.3 蓄电池均衡电路参数计算

图 2 中的电池单体的额定电压设置为 12 V,容量为 105 Ah,记 Q_n ,电池组总电压为 72 V,因此选择耐压值为 100 V 的开关管.假设均衡电路中出现的严重不平衡现象是,某一电池与另外 5 节电池的容量偏差为 30%,这时该电池需要转移的容量为:

$$Q_1 = \frac{5}{6} \times 30\% \times Q_n = 26.25 \text{ Ah} \quad (1)$$

若需要系统在 4 小时内均衡完毕,则每小时需要均衡的容量为:

$$Q_2 = \frac{Q_1}{4} = 6.5625 \text{ Ah} \quad (2)$$

由于该均衡电路的工作模式中,只有 0.5 T(T 为超级电容充放电周期)的时间内最高电压的电池转移出能量,所以转移的电流为 $I_1 = 2 \times 6.5625 = 13.125 \text{ A}$.假定超级电容的充放电周期为 0.1 s,即 $T = 0.1 \text{ s}$,超级电容的电压变化量设定为 $\Delta V = 9.5 - 5.5 = 4 \text{ V}$,根据式(3):

$$I_1 = C \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3)$$

得超级电容的电容值为:

$$C = \frac{I_1 \times T}{2 \times \Delta V} = \frac{13.125 \times 0.1}{2 \times 4} = 0.164 \text{ F} \quad (4)$$

因此,选择超级电容的容值为 0.2 F,用 4 节容值为 0.8 F 超级电容串联得到.

按照升压电路计算储能电感^[13],输入电压为 5.5~9.5 V,输出假设为 12 V,负载平均电流为 6.5625 A,开关频率 10 kHz;对于升压电路需要以最小电压 V_{INmin} (5.5 V)来设计电感.

占空比如为:

$$D = \frac{V_o - V_{\text{in}}}{V_o} = \frac{12 - 5.5}{12} = 54.2\% \quad (5)$$

周期为:

$$T = \frac{1}{f} = \frac{1}{10000} = 100 \mu\text{s} \quad (6)$$

则导通时间为:

$$t_{\text{on}} = D \times T = 54.2 \mu\text{s} \quad (7)$$

伏秒积为:

$$V_{\text{INmin}} t_{\text{on}} = 5.5 \times 54.2 = 298.1 \mu\text{s} \quad (8)$$

取电流纹波率 $r = 0.1$,根据式(9):

$$L \times I_L = \frac{V_{\text{INmin}} \times t_{\text{on}}}{r} = 2981 \mu\text{H} \cdot \text{A} \quad (9)$$

而

$$I_L = \frac{I_o}{1 - D} = \frac{6.5625}{1 - 0.54} = 14.25 \text{ A} \quad (10)$$

则电感量为:

$$L = \frac{2981}{14.25} = 209 \mu\text{H} \quad (11)$$

取 $L = 220 \mu\text{H}$,且电感电流的额定值必须不小于式(12):

$$(1 + r/2) \times I_L \times 110\% = 16.5 \text{ A} \quad (12)$$

其中 10% 为设计余量.

2 串联蓄电池均衡控制仿真及结论

在 MATLAB 软件上对所提出的能量均衡控制方案进行仿真验证,仿真电路原理图如图 4 所示.

根据 1.3 节计算结果设定超级电容为 0.2 F,额定电压 10 V,设定最高电压阈值为 9.5 V,最低电压阈值为 5.5 V;储能电感为 220 μH .流过电感的电流为 14.25 A;开关频率为 $f_s = 10 \text{ kHz}$.设定串联电池组中各单体电池 BAT1~BAT6 的初始电压分别为 11 V、11.5 V、12 V、12 V、13.5 V、14 V.其控制电路图如图 5 所示.

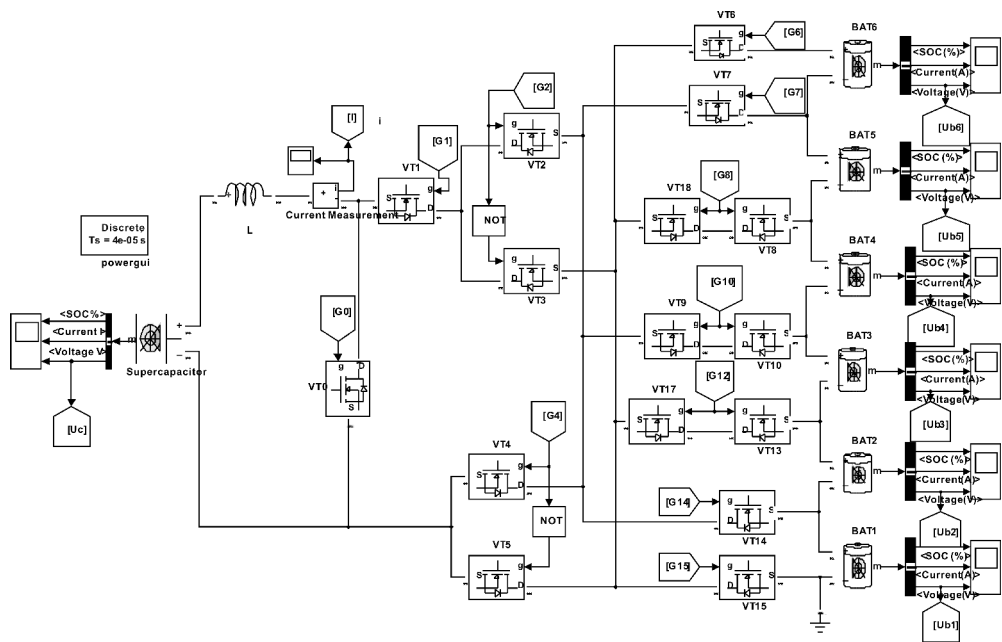


图 4 串联蓄电池能量均衡仿真电路原理图

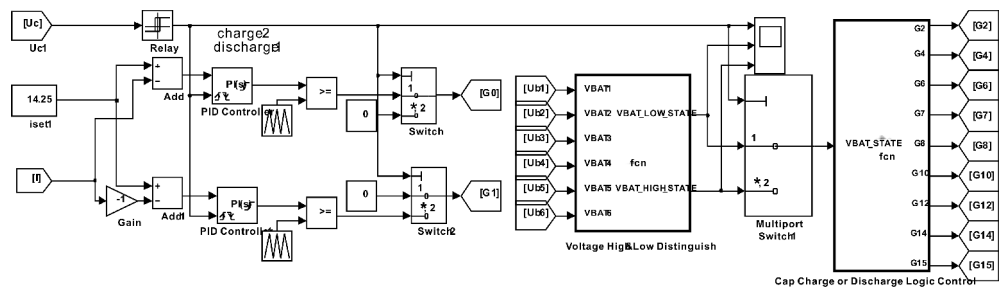


图 5 串联蓄电池能量均衡控制电路图

采用电流闭环控制策略实现超级电容的充放电电流恒定在 14.25 A;超级电容电压值经滞环比较器比较后输出 τ ,以 $\tau=2$ 和 $\tau=1$ 分别表示超级电容充电和放电的状态;由 Voltage High&Low Distinguish 函数判断出最高和最低电池单体,根据 Cap Charge or Discharge Control 函数判断出的需要均衡的单体并驱动相应功率开关管的导通和关断(在 1.1 节已给出).所设定的 BAT6 的电压最高和 BAT1 的电压最低,BAT6 的放电电流经主电路中 VT1、D0、L 形成的 Buck 电路给超级电容充电,当超级电容电压上升到 9.5 V 时,超级电容的放电电流经 L、VT0、D1 形成的 Boost 电路对 BAT1 放电,当超级电容电压下降到 5.5 V 时,再次判断出组中的最高和最低电压的电池单体,对超级电容进行充放电,实现最高电池单体能量流向最低电池单体,使得电池组中各单体电压基本一致. BAT6、超级电容和 BAT1 的仿真结果如图 6~8 所示.

仿真结果图 6~8 表明,BAT6 从 0 时刻开始

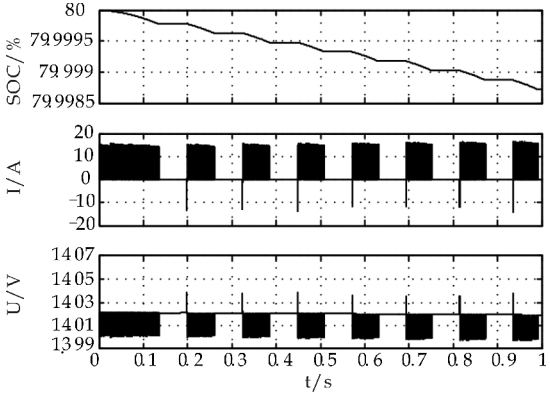


图 6 BAT6 的电量、电流、电压显示图

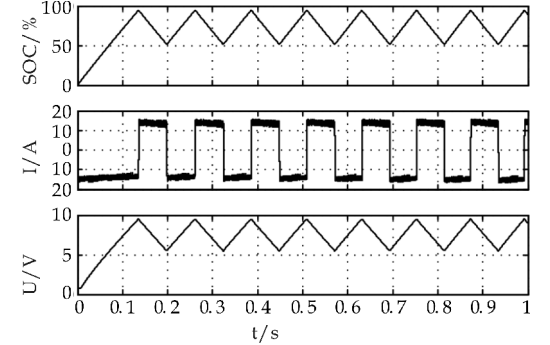


图 7 超级电容的电量、电流、电压显示图

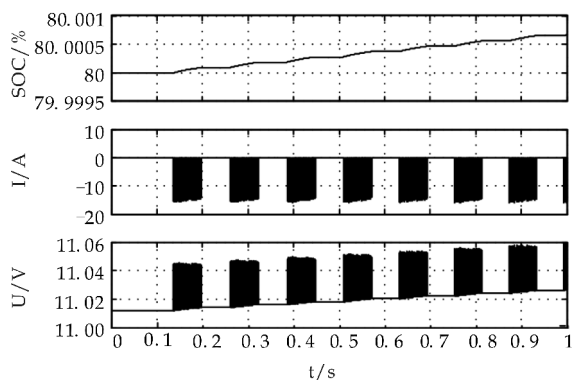


图 8 BAT1 的电量、电流、电压显示图

放电给超级电容,在 0.13 s,超级电容电压上升到 9.5 V,超级电容开始放电给 BAT1;在 0.2 s,超级电容放电电压下降至 5.5 V,由于此时 BAT6 的电压还是比其他电池电压高,所以 BAT6 继续给超级电容充电.电池组中电压最高的单体处在放电状态,电压最低的单体处在充电状态,而超级电容总是处在充放电状态;超级电容充放电电流在 13.5~15 A,误差不超过 0.1 A(纹波率),仿真结果表明该均衡控制方案是可行的.

3 结论

本论文针对现有均衡控制策略所存在的问题,提出了一种基于双向半桥 DC/DC 电路的蓄电池充放电均衡控制方案,该均衡方案有以下几个优点:第一,该方案不仅适合单体数目较少的电池组也适合串联单体数目较多电池组中,能使最高电压单体能量直接流向最低电压单体,均衡速度快,效率高;第二,该均衡控制方案可以用于铅酸蓄电池的均衡控制,也可以用于锂离子等电池的均衡控制;第三,该控制系统在蓄电池充和放电的过程中都可以接入,这样就使得电池组中的单体电压能够基本一致,电池组寿命得到延长.在 MATLAB 软

件上对均衡方案进行了仿真验证,结果证明了该均衡控制方案达到了预期的效果,可以延长动力电池组的循环寿命.

参考文献

- [1] 王震坡,孙逢春,林程.不一致性对动力电池组使用寿命影响的分析[J].北京理工大学学报,2006,26(7):577-580.
- [2] 裴莹,王友仁,刘泽元,等.电池组均衡技术研究现状[J].电子测量技术,2015,38(8):21-24.
- [3] 唐国鹏,赵光金,吴文龙.动力电池均衡控制技术研究进展[J].电源技术,2015,39(10):2 312-2 315.
- [4] 孙金磊,逯仁贵,魏国,等.串联电池组双向全桥 SOC 均衡控制系统设计[J].电机与控制学报,2015,19(3):76-81.
- [5] 邱斌斌,刘和平,杨金林,等.一种磷酸铁锂动力电池组主动均衡充电系统[J].电子电能新技术,2014,33(1):71-75.
- [6] 张金龙.动力电池组 SOC 估算及均衡控制方法研究[D].天津:天津大学,2011.
- [7] 徐顺刚,钟其水,朱仁江.动力电池均衡充电控制策略研究[J].电机与控制学报,2012,16(2):62-65.
- [8] 唐国鹏,赵光金,吴文龙.动力电池均衡控制技术研究进展[J].电源技术,2015,39(10):2 312-2 315.
- [9] 姚京,詹昌辉,韩廷,等.车载动力锂电池组主动均衡系统设计[J].电子技术应用,2015,41(1):129-131.
- [10] 吕航,刘承志.电动汽车磷酸铁锂电池组均衡电路设计[J].电源学报,2016,14(1):95-101.
- [11] 孟彦京,李肖南.复合能源双向 DC/DC 变换器的建模与控制策略研究[J].现代电子技术,2016,39(20):108-110.
- [12] 路丹花,周雪松,杜颖颖,等.超级电容寿命影响因素的实验研究[J].客车技术与研究,2016(1):51-53.
- [13] Sanjaya Maniktala,马尼克塔拉,王健强.精通开关电源设计[M].北京:人民邮电出版社,2015.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0159-05

基于光储直流微网逆变器的研究

陈景文, 张 蓉, 张 东, 周 鑫, 孟彦京

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:随着微电网的应用越来越广泛,其主体设备并网变流器的研究已成为核心关注点.针对微网的特点,本文设计了一种基于三点比较跟踪法和 SVPWM 技术的三相微网逆变器.分析了逆变器工作原理和结构,并就微网逆变器 MPPT 算法和 SVPWM 的实现进行详细设计.在此基础上,建立了基于 SVPWM 的微电网逆变器模型,仿真并搭建实验平台验证所采用的 MPPT 和 SVPWM 方法的有效性.仿真和实验结果表明,相比传统的逆变器控制方法,本文的方法能够更好地实现微网电能的传输效果.

关键词:微电网; MPPT; SVPWM; 逆变器

中图分类号:TM46 **文献标志码:** A

Research of optical storage DC micro-grid inverter

CHEN Jing-wen, ZHANG Rong, ZHANG Dong, ZHOU Xin, MENG Yan-jing

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

Abstract: With the application of micro grid is more and more widely, the inverter as the main equipment has become the core focus in the grid research. Aiming at the characteristics of the micro grid designs a three-phase inverter based on the three-point comparative tracking method and SVPWM technology. The paper analyzes the working principle and structure of the inverter and major designs micro-grid inverter MPPT algorithm and SVPWM. Based on above, paper builds micro-inverter model, and establishes simulation model and experimental platform to validate the effectiveness of the MPPT and SVPWM method. The results show that the control method can better achieve transmission effect of micro grid power.

Key words: micro grid; MPPT; SVPWM; inverter

0 引言

微电网是一种将分布式电源、负荷、储能装置、变流器以及监控保护装置有机整合在一起的小型发电系统^[1]. 在微电网的结构中,以光伏发电为分布式能源辅以储能的直流微电网以其受地域限制较小和结构简单的优势得到广泛的使用^[2,3]. 在微电网工作过程中,决定输出电能质量好坏的核心设备是逆变器^[4]. 并网逆变器作为微电网与电网之间的能量变换接口装置,系统的控制目标在微网侧实现光伏发电的最大功率点跟踪控制(MPPT),在并网侧使逆变器的输出电压、电流与电网的电压、

* 收稿日期:2017-08-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110); 陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY074); 西安市科技局科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD001))

作者简介:陈景文(1978—),男,内蒙古赤峰人,副教授,硕士生导师,研究方向:微电网技术及应用

电流达到幅值、相位、频率相同,实现可靠并网的控制目的。

由于其重要性,近年来众多科研机构和企业都对逆变器进行了研究,目前主流的控制方法以 SPWM 为主,系统能够满足工程一般要求,但电能转换效率和控制精度一般,基于此种情况,本文提出一种在三点比较跟踪法指导下基于 SVPWM 的三相微网并网逆变器的控制策略,将其应用于直流微网系统,通过 MPPT 算法控制逆变器跟踪微网中分布式能源的输出状态,利用升压斩波电路对直流电进行升压后再经过 SVPWM 方法控制逆变器并网输出,实现电能并网的目的。在此设计思路的基础上,搭建数学模型和实验平台,仿真并实验验证此方法的有效性。

1 微网系统结构

本文研究的光储直流微网结构如图 1 所示。其系统主要包含:电网、分布式电源(光伏+储能)、直流侧带有 DC-DC 升压电路的逆变器、滤波电路及控制器等。微网并网逆变系统的目的是将分布式能源所发的直流电转化为交流电的形式注入电网,达到的结果是实现单位功率因数向电网输送有功电能。

图 1 中光伏发电与储能对系统提供直流电;采用最大功率点跟踪以及 SVPWM 对逆变器进行控制,将所提供的直流电逆变为交流电,其中的 DC-DC 升压斩波(boost)电路实现输入直流电的升压变换可适应逆变器直流侧低电压输入的情况;经过 LC 滤波后进行并网或给负载供电。

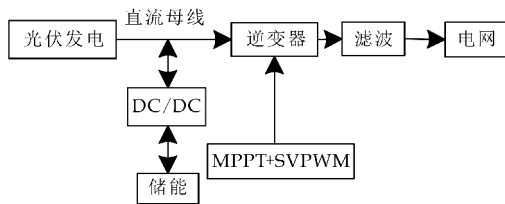


图 1 光储直流微网结构框图

2 逆变器系统结构和控制实现

直流微网并网逆变器结构图如图 2 所示。将实际系统中的光伏阵列转换的电能供给逆变电路,电路的具体工作过程:分布式能源发的直流电,通过稳压电容进行稳压后,将测量到的直流侧的电压(u)与电流(i)信号送给 MPPT 控制器,运算后驱动升压斩波电路(DC-DC)的 IGBT 管,进行升压变换,逆变侧根据检测到的电网电压、相位和幅值等

信号结合 SVPWM 控制算法生成逆变桥上 6 个 IGBT 管的驱动信号,驱动逆变桥进行 DC-AC 变化,经过滤波后,将同频同相的交流电进行并网。

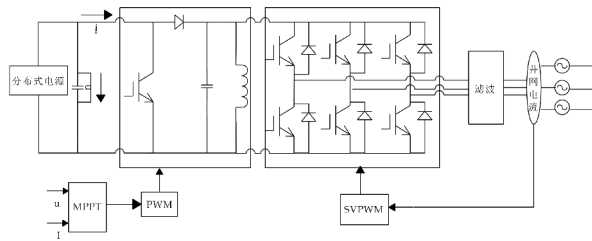


图 2 直流微网逆变器结构图

2.1 最大功率跟踪(MPPT)算法实现

MPPT 的目的是指导电力电子电路的工作状态使其达到最大可能利用分布式能源能量的目的,其主要应用于以光伏为主体的微网逆变器控制中。其实施核心是寻找合适的 MPPT 控制算法,能在快速变化的外界环境条件下有效地跟踪最大功率点,使逆变器时刻工作在最大功率点上。实现最大功率点跟踪有很多种方法^[5],结合经验和实际应用效果,本文提出的是基于扰动法下的三点比较跟踪法。

三点比较跟踪法是当日照强度快速变化时而不快速移动工作点,以减小扰动损失。任意取 a 、 b 、 c 三点,取当前工作点 a 为出发点,根据上一步判断给出的扰动方向扰动到 b 点,之后反方向两个扰动步长扰动至 c 点,分别测量这三点的功率,当 $P_a > P_c$ 及 $P_b \geq P_a$ 时,记为“+”,反之记为“-”。

三点之间功率的比较判断,有以下判断规则:

(1)如果两次扰动的功率比较结果均为“+”则电压值保持原方向扰动。

(2)如果两次扰动的功率比较结果均为“-”则电压值反方向扰动。

(3)如果两次扰动的功率比较结果有“+”有“-”,可能已经达到最大功率点或者外部辐射照度变化很快,则电压值保持不变。

图 3 为实现此方法的流程图。三点比较跟踪法是基于扰动观测法的基础上提出来的。当 $t=0$ 时检测 a 点的电压与电流;当 $t=t+1$ 时检测 b 点的电压与电流;当 $t=t-1$ 时检测 c 点的电压与电流;分别计算这三点的功率,并进行比较,找出最大功率点,从而利用输出最大功率点电压对开关管进行控制。

2.2 SVPWM 控制实现

目前 SVPWM(电压空间矢量脉宽调制)已经

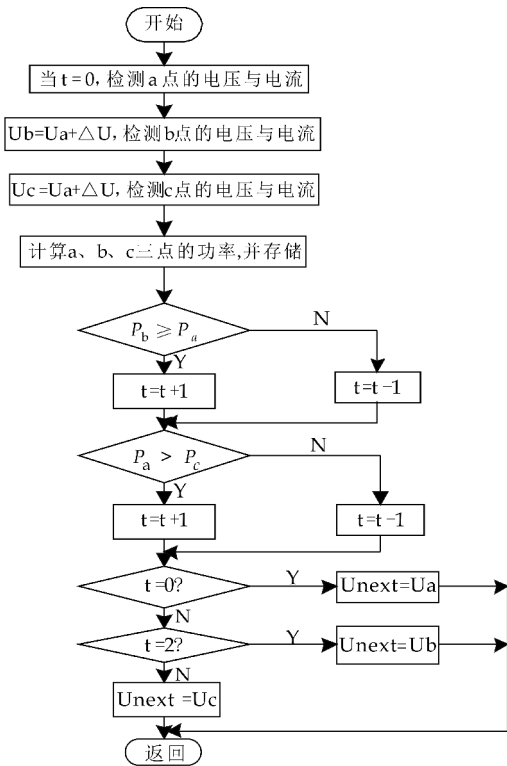


图 3 三点比较跟踪法实现流程图

成为了和 SPWM 并行的一种逆变器的调制技术。SVPWM 是一种基于空间旋转矢量的等效控制,思想是利用矢量空间中有限的静止矢量去合成和跟踪调制波的空间旋转矢量,使合成的空间矢量含有调制波的信息^[6]。与传统的 SPWM 相比,SVPWM 能够减少谐波,改善波形质量,提高直流电压利用率,减少开关次数,降低功率管功耗,易于数字化实现,更具有一致性和整体性,是一种优化的 PWM 技术^[7]。因此 SVPWM 技术不仅在电力电子逆变、整流变换以及交流传动领域有着广泛的应用,而且在电力系统功率因数的调节以及各种利用清洁能源发电的分布式系统中都有很好的应用前景^[8]。本文对逆变器采用 SVPWM 控制。

假设相电压为三相平衡正弦电压,如式(1)所示:

$$\begin{bmatrix} U_A \\ U_B \\ U_C \end{bmatrix} = U_m \begin{bmatrix} \cos\omega t \\ \cos(\omega t - 2\pi/3) \\ \cos(\omega t + 2\pi/3) \end{bmatrix} \quad (1)$$

电压空间矢量为式(2):

$$V = \sqrt{\frac{2}{3}} (U_A + U_B e^{-j\frac{2\pi}{3}} + U_C e^{j\frac{2\pi}{3}}) = U e^{j\omega t} = V_\alpha + jV_\beta \quad (2)$$

三相逆变桥结构如图 2 所示。其输出电压共有八个状态, S_A 、 S_B 、 S_C 分别表示 A、B、C 三相的开关状态,“1”表示上桥臂导通,“0”表示下桥臂导通。

当 A 相上桥臂导通,B、C 相下桥臂导通,此时工作状态记作(S_A , S_B , S_C)=(1, 0, 0),三相电压(U_A , U_B , U_C)=(U_d , 0, 0)。

由式(1)与式(2)可得此时电压空间矢量幅值 $U_s = 2/3U_d$,空间位置为 e^{j0} 。以此类推可得到其他空间矢量以及空间位置。其中 V_0 、 V_7 的电压为零,因此也被称为零矢量, $V_1 \sim V_6$ 为六个有效的工作矢量。逆变桥有八个基本的电压矢量,由于没有办法来形成连续的电压空间矢量,所以为了达到预期的效果,采用相邻的两个有效工作矢量来合成期望的输出矢量。

由基本电压合成矢量的方式有很多种,常用的是 7 段式,它是在开关周期的首尾取零矢量 V_0 以及中间取零矢量 V_7 ,将两个有效基本矢量 V_1 、 V_2 插在零矢量间。SVPWM 输出电压矢量 7 段式组合如表 1 所示。

表 1 SVPWM 输出电压矢量 7 段式组合

所在扇区	SVPWM 的 7 段式组合
I	V0V1V2V7V2V1V0
II	V0V3V2V7V2V3V0
III	V0V3V4V7V4V3V0
IV	V0V5V4V7V4V5V0
V	V0V5V6V7V6V5V0
VI	V0V1V6V7V6V1V0

本文采用软件编程得出空间矢量脉宽调制波。采用编程的方法具有方便简洁、快速实现等优点。建立的模型如图 4 所示,用来对矢量的合成以及扇区的选择。建立模型时首先要进行的解耦,之后经过程序进行矢量合成以及扇区选择,最后进行与三角波的比较,输出脉宽调制波形。

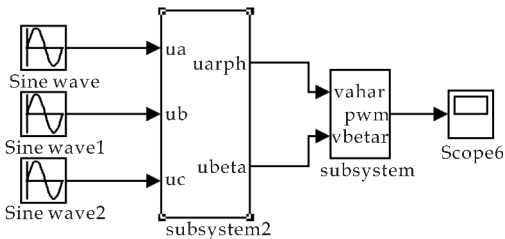


图 4 SVPWM 的模型

3 搭建模型及仿真

本次所仿真的微电网中分布式能源主要是光伏能源,辅助以储能,构成光储并网型微网系统。利用 Matlab/Simulink 搭建的模型。

3.1 直流微网系统的模型

图 5 是直流微网系统的模型。通过测量光储直流源的电流与电压反馈至 MPPT,达到跟踪的效果,MPPT 控制器发出指令驱动升压斩波电路中

的 IGBT, 达到升压的效果, 之后采集电网系统的电流, 反馈给 SVPWM 控制器, 运算后驱动逆变器

的 6 个 IGBT 管, 输出三相电通过滤波后并入电网.

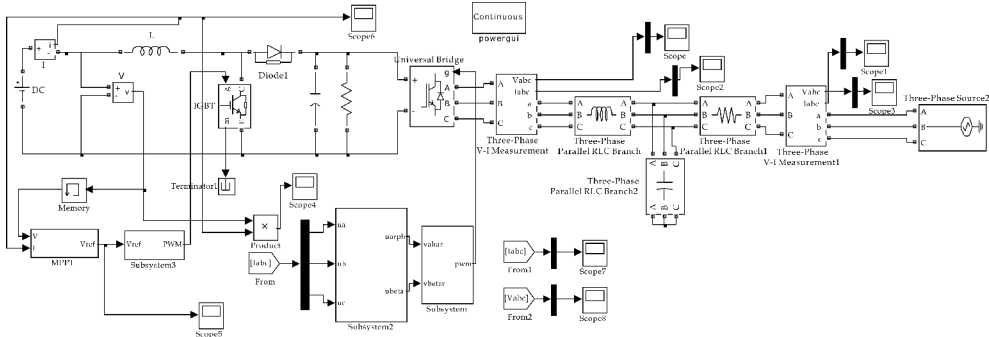


图 5 直流微网系统的模型

3.2 直流微网逆变器的仿真结果

直流微网结构的工作波形为: 图 6 所示 MPPT 跟踪波形图, 图 7 所示逆变电路输出电压, 图 8 所示并网电压与电流.

图 7 是经过 BOOST 电路升压后逆变器输出的电压波形, 可以看出, 输出的电压达到较理想的效果; 图 8 是经过滤波后并网的电网电压与逆变器输出电流的波形, 能够达到电压与电流同频同相, 可以实现并网.

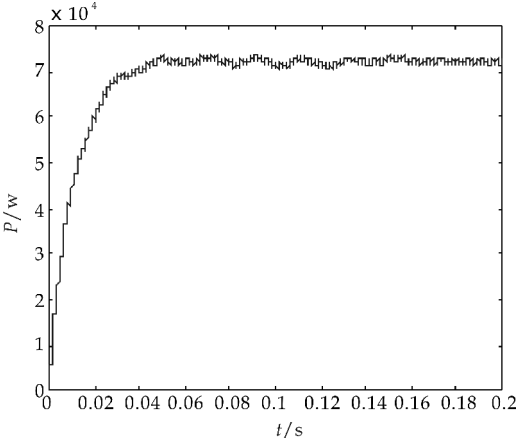


图 6 MPPT 跟踪波形图

图 6 为对 MPPT 的跟踪效果的仿真, 三点比较跟踪法通过双向扰动确认的方法来保证其可靠性, 具有双向滞环特性的双向扰动, 避免了误判的发生, 同时也能抑制最大功率附近的振荡. 由图 6 可以看出, 波动范围在 4.1% 左右, 说明采用三点比较跟踪法可以实现快速跟踪效果.

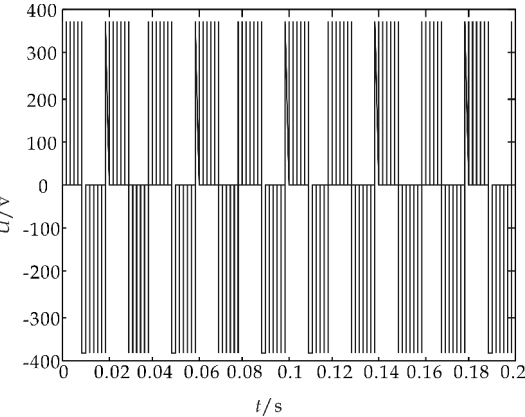


图 7 逆变电路输出电压

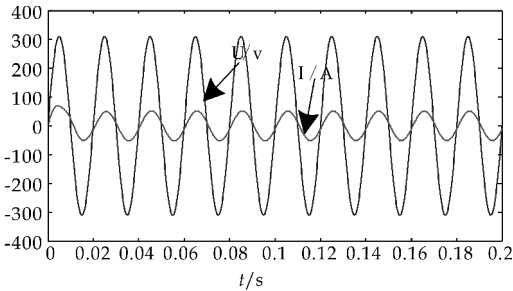


图 8 并网电压与电流

3.3 SPWM 控制与 SVPWM 控制比较

为证明本文 SVPWM 控制效果, 在相同的条件下对传统的 SPWM 控制进行仿真与上节 SVPWM 控制效果进行对比. 将图 5 仿真模型中逆变器的开关管给定脉冲方式变为 SPWM 方法, 即可得到图 9 所示的输出效果.

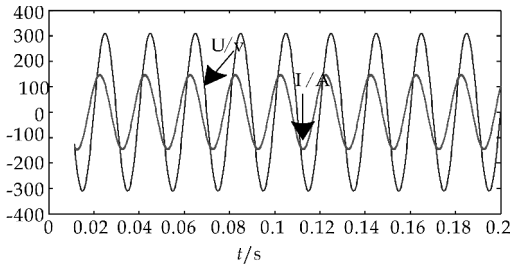


图 9 采用 SPWM 方法并网电压电流

由图 8 和 9 对比可以看出, 图 8 采用 SVPWM 方法并网后的电压与电流能够达到同频同相, 图 9 传统 SPWM 方法并网电流与电压有一定的相位差, 不能达到同频同相的效果, 说明本文 SVPWM 控制较传统 SPWM 控制在并网输出效果上有一定的优势.

3.4 实验验证

在仿真的基础上,依据仿真结果设计了三相微网逆变器测试平台,如图 10 所示.在此实验平台上,进行了相关性能的测试.图 11 是 SVPWM 的测试波形,可以实现输出脉宽对 IGBT 的控制;图 12 是逆变器输出的电压波形,测试的结果表明,采用本文的控制方法,逆变器能够输出理想的电压波形;图 13 是经过滤波后其中一相的正弦电压波形;图 14 是微电网并网的电压波形,输出结果显示,三相电压波形能够达到并网的效果.

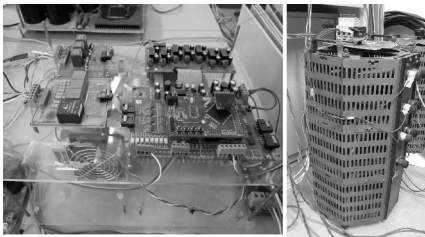


图 10 三相微网逆变器实物

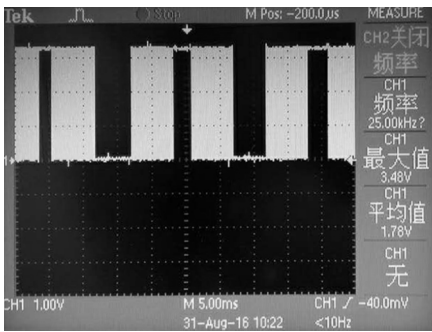


图 11 SVPWM 示波器波形

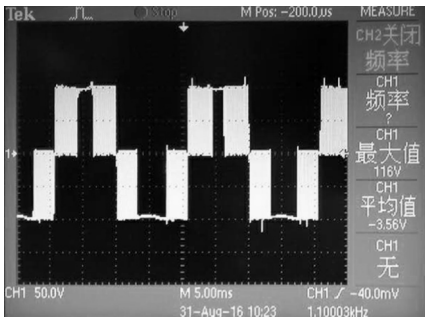


图 12 电压波形

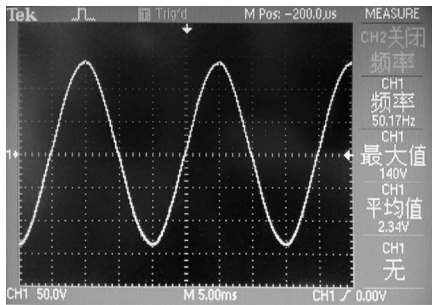


图 13 滤波后其中一相的正弦电压波形

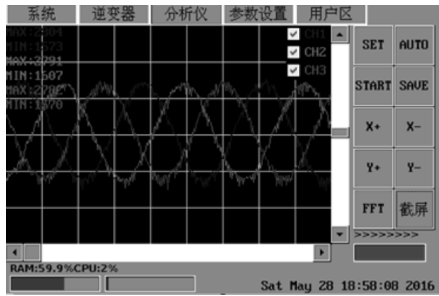


图 14 微电网并网电压波形

4 总结

本文结合微电网中分布式能源并网的要求,设计了基于三点比较跟踪法结合 SVPWM 技术实现的三相微网逆变器,并利用 MATLAB 建立了相关模型进行仿真并搭建实验平台来验证本文所提出控制方法.结果证明,上述方法可以实现微网并网逆变器输出的相电压为理想三电平阶梯波,经滤波后电压和电流均为规则正弦波,且能实现同频同相,较好地实现了光储结构的微电网并网功能.

参考文献

[1] 杨新法,苏 剑,吕志鹏,等.微电网技术综述[J].中国电机工程学报,2014,34(1):57-70.
[2] 张 敏,江 博,杨 磊,等.基于 SVPWM 的新型光伏并网逆变器的研究[J].电气技术,2010(9):36-39.
[3] 周 东,林 平,李玉玲,等.三相光伏并网电流型 PWM 逆变器的研究[J].电子技术应用,2010,36(5):80-83,86.
[4] 刘 建,冉纪泉.PWM 型光伏并网逆变器的双闭环控制系统设计及仿真研究[J].电气开关,2015,53(5):63-66,69.
[5] 吕勇军,鞠振河.太阳能应用检测与控制技术[M].北京:人民邮电出版社,2013.
[6] 张 兴.高等电力电子技术[M].北京:机械工业出版社,2011.
[7] JIA YingYing, WANG XuDong, Mao LiangLiang. Application and simulation of SVPWM in three phase inverter [C]//Proceedings of the 6th International Forum on Strategic Technology. Harbin: IEEE Strategic Technology, 2011:541-544.
[8] 袁登科,徐国卿,张舟云,等.一种新型空间电压矢量脉宽调制方法[J].同济大学学报(自然科学版),2008,36(12): 1 702-1 706.
[9] 张 雪,曹 勇,胡艳美,等.基于 SVPWM 的三相三电平光伏并网逆变器的研究[J].辽宁工业大学学报(自然科学版),2015,35(1):10-15.
[10] 曾允文.变频调速 SVPWM 技术的原理、算法与应用 [M].北京:机械工业出版社,2010.
[11] 岳 舟.基于双闭环控制的并网逆变器研究[J].电源技术,2013,37(10):1846-1848,1880.
[12] 汪江其,王群京,李国丽,等.基于 SPWM / SVPWM 调制策略的逆变器效率研究[J].电气传动,2013,43(1): 39-43.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0164-07

基于脑电信号的 WVD 的睡眠状态辨识

周 强¹, 李俊雨¹, 田杏芝¹, 王 莹²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:目前,大多数的人体睡眠状态辨识方法都是采用幅值域、频域或时-频域的线性分析方法,来处理脑电信号这一含有大量非线性成分的非平稳随机信号,因而其辨识效果的鲁棒性和稳定性无法保证.为此,本文提出了一种非线性的时-频辨识方法.该方法对脑电信号进行重排列 Wigner-Ville 分布的时-频分析,并利用 Wigner-Ville 分布边缘聚集特性在不同频段内提取特征量,最后通过支持向量机实现睡眠状态的精确辨识.实验表明,该方法辨识睡眠状态的准确率达到 91.6%,鲁棒性得到显著改善,为后续进行睡眠控制研究奠定了基础.

关键词:脑电信号;睡眠状态辨识;魏格纳-威利分布;支持向量机
中图分类号:TN911.7; R338.63 **文献标志码:**A

Sleep state identification based on WVD of EEG signal

ZHOU Qiang¹, LI Jun-yu¹, TIAN Xing-zhi¹, WANG Ying²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:At present,most human sleep state recognition method based on time-frequency domain amplitude domain,frequency domain and the linear analysis method,processing EEG signal that contains a lot of nonlinear components of non-stationary random signal,thus recognition effect of robustness and stability cannot be guaranteed. To this end,this paper proposes a nonlinear identification of time-frequency method,the method of brain electric signal rearrangement pseudo Wigner Ville distribution-time-frequency analysis,and use the Wigner Ville distribution-gathered edge features in different frequency bands to extract the characteristic,finally,support vector machine (SVM) to realize precise identification of sleep. The results showed that the method recognized the accuracy of 91.6% and improved robustness, and laid the foundation for follow-up sleep control study.

Key words:EEG; sleep stage identification; WVD; SVM

* 收稿日期:2017-07-03
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1105); 陕西省科技厅科技攻关计划项目(2016GY-005)
作者简介:周 强(1969—),男,重庆人,教授,博士,研究方向:非平稳随机信号分析、图像处理技术

0 引言

在人体的生命过程中,睡眠占据了三分之一的时间,充足的睡眠可以使大脑有效休息,消除疲劳,并增强机体免疫力^[1],并且,近来的研究中发现,睡眠可以对大脑白天所获取的信息进行加工和整理,提高睡眠者的工作能力^[2].

然而,随着现代社会节奏的加快,工作压力的增加,使得人们的睡眠质量面临严重的影响. 2015 年中美共建睡眠健康工程会议上刘燕辉博士表示:“我国目前有 30% 以上的人存在失眠症状,超过 3 亿人口有睡眠障碍,这已成为威胁人们健康的巨大隐患.”据专家估计,到 2020 年全球大约有 7 亿多失眠者. 因此,有效治疗失眠方法的研究迫在眉睫.

研究治疗失眠方法的前提是能够对人体睡眠状态进行精确的辨识,近些年,在睡眠检测辨识方面,诸多科学研究者都有一定的成果. 2007 年,李谷等^[3]在基于脑电信号 Hilbert-Huang 变换的睡眠分期研究中,通过对 560 个睡眠脑电信号辨识分期研究,最终辨识正确率达到 81.7%. 而在 2010 年,刘慧等^[4]在基于模糊熵的脑电睡眠分期特征提取与分类的研究中,利用 8 名受试者进行脑电检测,对数据进行模糊熵的分析,并且利用支持向量机(SVM)分类,达到的辨识正确率有 87.1%.

近年来,Diykh M 等^[5]在对睡眠的分期研究中,利用结构图相似和 K-means 的方法对提取的 EEG 信号的时-频统计特征量进行分析,虽然在睡眠阶段的辨识准确率达到 91.93%,但是这个方法因实时性差而实用价值不大. 近期,对于睡眠状态辨识的研究中,周强等^[6]应用短时功率谱估计的方法并且利用模糊融合技术,得到 88.89% 的睡眠状态辨识率. 然而,这些以线性幅值域频域或时-频域分析方法处理存在大量非线性和非平稳随机成分的脑电信号,其鲁棒性和稳定性都无法保证.

针对于以上问题,本文提出使用魏格纳-威尔(WVD)这种非线性的时-频分析方法处理脑电信号,以其时间和频率移不变性的二次型时-频分布来提取睡眠特征量,并利用其具有时间和频率边缘聚集性,即时间和频率的高精度分辨率^[7],准确辨识人体的睡眠状态,提高睡眠辨识方法的鲁棒性和稳定性.

1 人体睡眠机理

1.1 睡眠过程

人们普遍认为睡眠是“清醒+深睡”的一个简单循环的过程. 然而,诸多研究表明,人的睡眠是一个复杂的循环过程,其中包含了若干时期的循环交替. 研究者根据睡眠时眼球的活动将一个完整的睡眠周期划分为可以相互交替的快速眼动睡眠(Rapid Eye Movement, REM)时期和非快速眼动睡眠(Non-rapid Eye Movement, NREM)时期^[6].

其中,快速眼动睡眠在 1953 年由美国科学家阿瑟林斯基和克莱特曼发现,并且证明了其与做梦有关,在 1962 年法国科学家研究发现在此时期还伴随着肌肉紧张消失,因此 REM 又被称为异相睡眠^[8];同样,研究者根据睡眠期间 EEG 演变的特点,将 NREM 进行了划分,分为浅睡期和深睡期. 更深入的研究发现,REM 期的时间为 33.8 ± 7.79 (分钟),各睡眠期在一个小时内的潜移次数为: 6.08 ± 1.39 (次). 此研究表明人体的睡眠过程存在睡眠延迟和睡眠期的循环潜移^[9].

具体来说,健康人的睡眠过程主要是由“清醒—REM—浅睡—深度睡眠—REM”的睡眠“路径”来完成深度睡眠循环,并且在此循环的大部分时间都处于深度睡眠时期;然而,失眠患者则不能顺利的进入深度睡眠,睡眠大部分停留在“清醒—REM—浅睡—REM”的“路径”中进行浅度睡眠循环,各睡眠循环如图 1 所示. 其中,虚线表示浅度睡眠循环,实线表示深度睡眠循环.

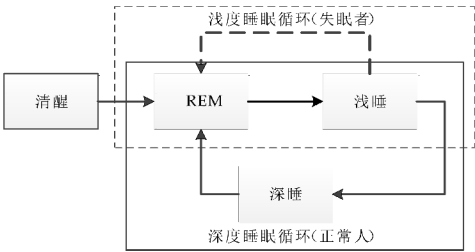



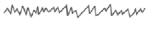


图 1 睡眠过程示意图

正确辨识人体睡眠状态,是准确把握睡眠进程,有效克服睡眠障碍的研究基础. 而睡眠状态辨识的核心是睡眠特征量的获取.

1.2 表征睡眠的特征量

研究表明脑电波是一种非平稳的随机信号,其数学模型具有显著的非线性和时变性. 作为一种隐含睡眠状态信息的物理量,其最主要的睡眠状态特征是频率特征. 表 1 给出了能够反映人体睡眠状态下的主要脑电波.

表 1 不同睡眠状态下的主要脑电波

波段名称	频率范围/Hz	幅值范围/ μ V	其他特征	波形示意图
δ 波	0.5~3	20~200	低频高幅慢波；正常成年人在极度疲劳或者睡眠状态下会出现。	
θ 波	4~7	100~150	低频高幅慢波；当人困倦状态时可能观察到。	
α 波	8~13	50~100	大脑皮层处于清醒安静状态时的主要波段	
β 波	14~30	5~20	高频低幅快波；当进行有意识的视觉作用或有目的的智力活动时，很快代替 α 波。	

由表 1 可知,当人体脑电能量处于高频部分时,人体处于清醒状态,而随着脑电能量分布向低频部分移动时,人体将慢慢由安静进入困倦,从而达到睡眠的状态.无疑,脑电信号中最重要的睡眠特征是频率特征.但是由于脑电波信号的非平稳性

和模型非线性,使得其频率特性(或频率结构)是随着时间发生变化的,且频率模型结构具有明显的非线性.

因此,采用频域分析方法(如功率谱估计)将脑电信号投影到频域空间而获得的能够反映睡眠状态的特征量,必然因其时变特性而缺少必要的稳定性;而采用线性时-频分析方法(如短时功率谱估计或小波变换),将脑电信号投影到线性时-频空间获得的睡眠状态特征量,可能出现不同特征量之间的耦合关系而破坏其分析的独立性.因此,只有采用魏格纳-威利分布这样的非线性时-频分析方法,将脑电信号放在时间-(非线性)频率-能量这样的三维空间内分析,才能获得稳定、独立并能够显著反映睡眠状态的睡眠特征量.

2 睡眠状态辨识的原理设计

一个完整的脑电波(EEG)信号辨识过程包括信号的预处理、睡眠特征量提取和睡眠状态辨识 3 个步骤,如图 2 所示,辨识出人体的 REM、浅睡、深睡等状态.

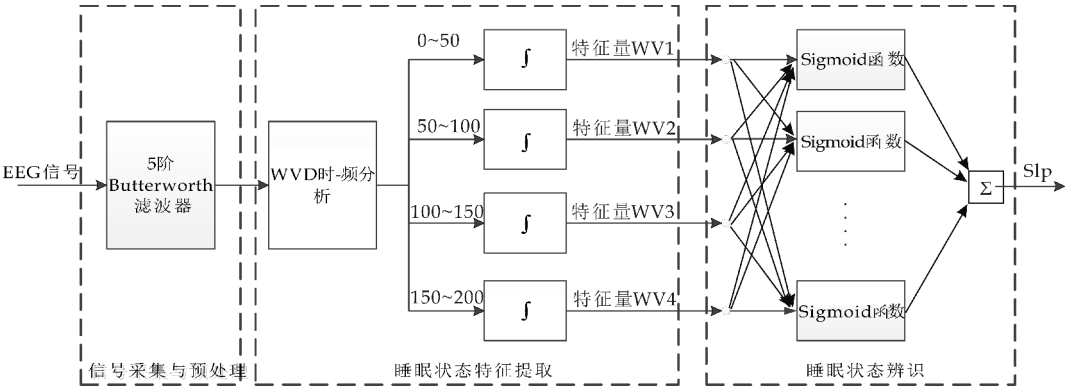


图 2 睡眠状态辨识方法示意图

2.1 EEG 信号预处理

EEG 是现阶段睡眠辨识研究的热点方法,本文在获取人体 EEG 信号时,使用的采集设备是美国加州旧金山的神经科技公司继英国埃塞克斯大学的科学家研发出附有电极的特殊帽子——Emotiv EPOC,如图 3 所示.

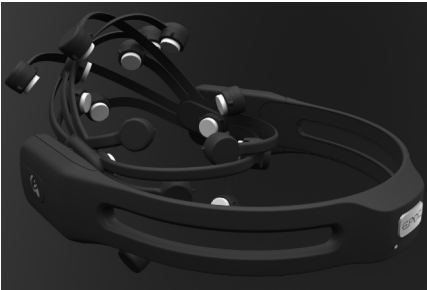


图 3 Emotiv EPOC

该装置由 14 个数据采集电极和两个参考电极组成,根据国际标准,有效的位置电极有:AF3、AF4、F3、F4、F7、F8、FC5、FC6、T7、T8、P7、P8、O1 以及 O2 电极,采样频率是 128Hz,其通过配套的 Testbench 检查实验者的佩戴是否正确,它的界面如图 4 所示.当 Contact Quality 界面框中所显示的 16 个通道指示点全部变为绿色时,则连接正常.最终采集到的信号通过无线传输送达计算机进行处理.

经过前期的比对实验,本文采用的是位于脑前部额头位置的 F3、F4 电极以及位于脑后枕部的 O1、O2 电极作为主要 EEG 采集通道信号进行采集,采集到的信号滤波后进行脑电睡眠数据的分析.

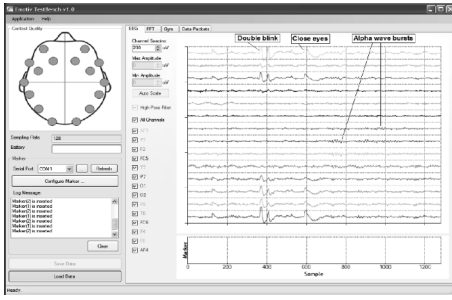


图 4 采集装置的显示界面

2.2 基于改进型 WVD 的睡眠特征量提取

本文睡眠特征量提取分为以下两步骤:

(1) EEG 信号的 Cohen 类 Wigner-Ville 分布的重排

魏格纳-威利是一个非线性时-频分析工具. 信号 $x(t)$ 的 Wigner-Ville 分布定义为

$$W_x(t, f) = \int_{-\infty}^{\infty} x\left(t + \frac{\tau}{2}\right) x^*\left(t - \frac{\tau}{2}\right) e^{-j2\pi f\tau} d\tau \quad (1)$$

其中,公式(1)会在原始频率 f_1, f_2 之间产生严重交叉项,因此,公式(1)难以直接使用^[10]. 改进的方法为 Cohen 类 Wigner-Ville 分布的重排算法. 作为一种双线性能量分布, Wigner-Ville 分布不可避免地面临相干项的衰减与信号项的时-频聚集性的折衷,将 WVD 谱图写成信号的 WVD 与平滑核函数 $\Pi_h(t-s, v-f)$ 的二维卷积形式,

$$C_x(t, v; \Pi) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W_x(s, f) \Pi_h(t-s, v-f) ds df \quad (2)$$

这里以降低时-频分辨率为代价,衰减信号 WVD 产生的相干项,由于(2)式中平滑核函数 $\Pi_h(t-s, v-f)$ 的几何中心 (t, v) 缺少理论依据,必须重排计算新的几何中心 (\hat{t}, \hat{v}) ,

$$\hat{t} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} s \Pi(t-s, v-f) W_x(s, f) ds df}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t-s, v-f) W_x(s, f) ds df} \quad (3)$$

$$\hat{v} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f \Pi(t-s, v-f) W_x(s, f) ds df}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t-s, v-f) W_x(s, f) ds df} \quad (4)$$

这样就得到了重排后的频谱

$$C_s(t', v'; \Pi) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C(t, v; \Pi) \delta(t' - \hat{t}) \delta(v' - \hat{v}) dt dv \quad (5)$$

如果选择合适的平滑核,重排后的分布能够将相干项的抑制与信号时-频聚集性的提高有效结合起来^[11].

因此,在本课题中,使用 WVD 对脑电信号进行分析,利用重排伪 Wigner-Ville 分布为所采集到

的信号进行实时分析,从而辨识出信号所处的睡眠时期,进行睡眠状态的辨识.

(2) 特征量提取

利用公式(5)中 WVD 分析结果,对 EEG 信号的 WVD 谱按频段进行边缘聚集的特征量统计,分别在 $(0, 50)$ 、 $(50, 100)$ 、 $(100, 150)$ 、 $(150, 200)$ 四个频率段内积分运算,

$$WV_1 = \int_0^{50} C_s(t', v'; \Pi) dv' = \int_0^{50} \int_{-\infty}^{\infty} C(t, v; \Pi) \delta(t' - \hat{t}) \delta(v' - \hat{v}) dt dv \quad (6)$$

$$WV_2 = \int_{50}^{100} C_s(t', v'; \Pi) dv' = \int_{50}^{100} \int_{-\infty}^{\infty} C(t, v; \Pi) \delta(t' - \hat{t}) \delta(v' - \hat{v}) dt dv \quad (7)$$

$$WV_3 = \int_{100}^{150} C_s(t', v'; \Pi) dv' = \int_{100}^{150} \int_{-\infty}^{\infty} C(t, v; \Pi) \delta(t' - \hat{t}) \delta(v' - \hat{v}) dt dv \quad (8)$$

$$WV_4 = \int_{150}^{200} C_s(t', v'; \Pi) dv' = \int_{150}^{200} \int_{-\infty}^{\infty} C(t, v; \Pi) \delta(t' - \hat{t}) \delta(v' - \hat{v}) dt dv \quad (9)$$

得到相应的特征量 WV_1, WV_2, WV_3 和 WV_4 等 4 个特征量.

2.3 基于 SVM 的睡眠状态辨识

支持向量机(support vector machines, SVM)是一种新型机器学习方法,其具有强大的分类能力、泛化能力、分类方式灵活以及对特征参数数量不敏感等特点,已被广泛应用于模式识别领域^[12]. 其基本思想是把输入空间的样本通过非线性变换映射到高维特征空间,然后在特征空间中求取把样本线性分开的最优分类面^[13].

基于 SVM 的以上优点,本文建立一个 3 层 SVM,以特征量 WV_1, WV_2, WV_3, WV_4 为输入量,睡眠状态辨识结果 SIp 为输出量(SIp 输出 0、1、2 分别代表 REM、浅睡和深睡三个睡眠状态,分别记为 Slp_1, Slp_2 和 Slp_3),以 Sigmoid 函数作为 SVM 隐层节点的核函数:

$$K(x \cdot x_i) \tanh(\gamma x^T x_i + r) \quad (10)$$

式(10)中: γ 是一个标量, r 为位移参数. 隐层节点的个数将根据睡眠辨识的复杂程度,通过训练过程而最终确定.

为了获得 SVM 的训练样本,采集 15~58 岁的 15 位实验者的 104 段脑电信号(每段 30 分钟),利用本文的预处理方法和公式(1)~(9)特征量提取方法获得 104 组特征量 $WV_1 \sim WV_4$;由脑电图

医师对 104 段脑电信号进行离线辨识,获得 104 个睡眠状态 Slp ,根据睡眠状态不同分布标记为 0、1 或 2. 对应的 $WV_1 \sim WV_4$ 和 Slp 就构成了 104 组样本. 利用其中 89 组样本对本文的 SVM 进行训练,确定隐层核函数个数和参数以及各层间连接权值,从而获得了具有根据睡眠 WVD 特征量进行睡眠辨识的 SVM,并以未使用过的 15 组样本验证了其泛化能力. 至此,经过训练的 SVM 可用于本文方法的最后一步工作,即睡眠状态的辨识.

3 辨识实验与分析

通过人体睡眠辨识实验验证本文方法.

3.1 实验条件和过程

(1)睡眠控制系统. 该系统包含 Emotiv EPOC 脑电检测装置、惠普 PC 机、基于 DSP 的声音生成器、EDIFIER R12U 多媒体有源音箱.

(2)实验对象. 8 男 7 女共 15 人,年龄范围扩大至 15~58 岁进行实验,以验证实验方法的鲁棒性,身体健康.

(3)实验过程. 在实验室内进行实验,分别营造安静与略有外界干扰的环境,实验的时间从晚上 21 点至 23 点(多实验点)进行,共持续 36 天.

(4)实验软件. 采用 OpenViBe 软件对 EEG 信号进行采集、实时预处理和保存,并借助 MATLAB 软件进行信号的离线分析处理.

3.2 实验结果

为了彻底验证使用 WVD 时-频分析方法对脑电信号分析,并通过 SVM 进行睡眠状态辨识的效果,课题组进行大量实验,即对不同个体在每一个睡眠时期进行实时脑电采集分析. 由于篇幅限制,本文只列出部分的实验.

3.2.1 REM 阶段

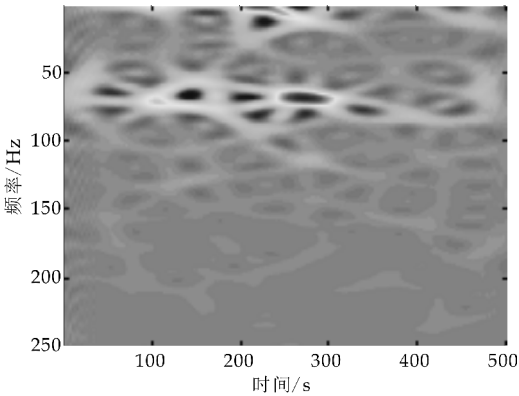
人体处于 REM 阶段时,实验采集脑电信号并利用重排伪 Wigner-Ville 分布进行分析,加入 SVM 中训练得到了大量分析结果,如图 5 所示.

3.2.2 浅睡阶段

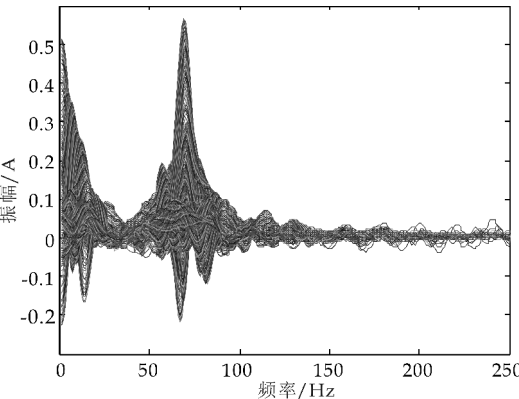
人体处于浅睡阶段时,实验采集脑电信号并利用重排伪 Wigner-Ville 分布进行分析,加入 SVM 中训练得到了大量分析结果,如图 6 所示.

3.2.3 深睡阶段

同样的,人体处于深睡阶段时,实验采集脑电信号并利用重排伪 Wigner-Ville 分布进行分析,加入 SVM 中训练得到了大量分析结果,如图 7 所示.

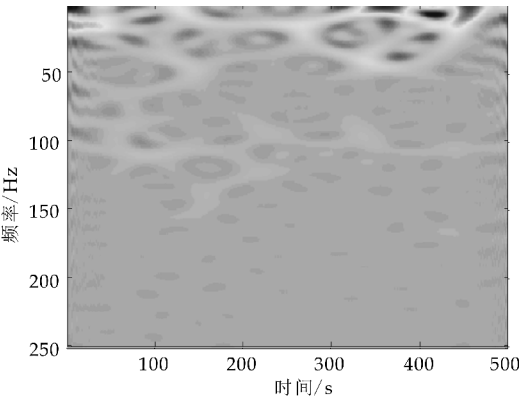


(a)某时段 EEG 信号的重排伪 WVD 谱

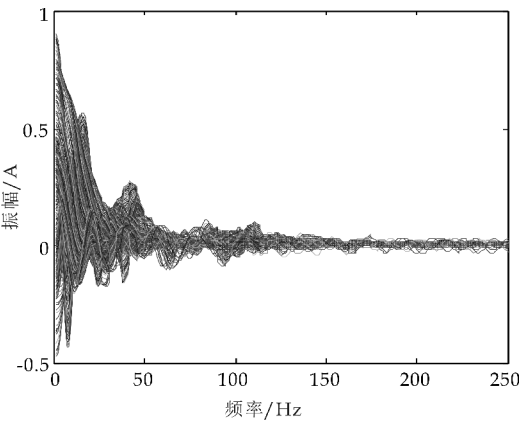


(b)WVD 谱的频率边缘能量聚集团

图 5 REM 时期 EEG 信号的 WVD 分析



(a)某时段 EEG 信号的重排伪 WVD 谱



(b)WVD 谱的频率边缘能量聚集团

图 6 浅睡时期 EEG 信号的 WVD 分析

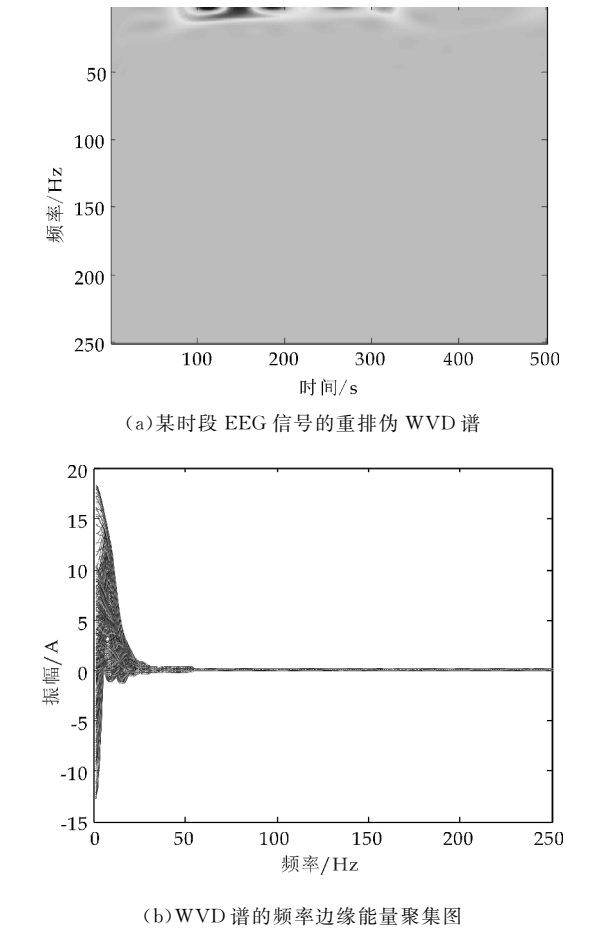


图 7 深睡时期 EEG 信号的 WVD 分析

3.3 实验分析

由以上的 WVD-SVM 分析 EEG 信号实验结果图可以看出,在睡眠过程中,其脑电特征量的能量分布不同,如图 5 所示. 在 REM 阶段,得出脑电特征量的能量在整个频率段内分布广泛,由本文前述的分类类别得到 SVM 输出为 0,由此可知此阶段属于 REM 期;在浅睡阶段中,如图 6 所示,500 个采样点中,脑电特征量的能量分布有向低频部分移动的现象,通过本文方法辨识出此阶段睡眠处于非快速眼动期的浅睡期;在深睡阶段,如图 7 所示,同样 500 个采样点中,可以观察到,脑电特征量的能量分布几乎全部集中在低频部分,通过本文方法辨识出,此时睡眠处于非快速眼动期的深睡期.

表 2 为通过本文方法所得到的实验结果统计. 由表 2 所述对 15 人的 36 天实验分析结论统计可看出,在 REM 时期高频部分能量与低频部分能量分布较为均匀;浅睡时期,低频部分的特征量能量有所增加;最后当人体进入深睡时,明显的低频特征量能量增加迅速. 此外,对不同年龄段的受试者进行分析,其结论亦相同.

表 2 实验结论统计一览表							
序号	睡眠阶段	WV ₁	WV ₂	WV ₃	WV ₄	Slp	辨识结果
1	REM	0.58	0.64	0.43	0.22	0	REM
	浅睡	1.16	0.38	0.09	0.05	1	浅睡
	深睡	15.19	0.39	0.06	0.02	2	深睡
2	REM	0.46	0.52	0.31	0.20	0	REM
	浅睡	1.49	0.57	0.24	0.07	1	浅睡
	深睡	14.12	0.94	0.18	0.05	2	深睡
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
1	REM	0.31	0.54	0.49	0.19	0	REM
	浅睡	1.58	0.84	0.35	0.09	1	浅睡
	深睡	10.57	1.21	0.21	0.08	2	深睡
2	REM	0.48	0.43	0.38	0.29	0	REM
	浅睡	1.39	0.46	0.12	0.07	1	浅睡
	深睡	10.87	0.89	0.16	0.04	2	深睡
3	REM	0.31	0.49	0.37	0.29	0	REM
	浅睡	1.64	0.57	0.39	0.11	1	浅睡
	深睡	8.16	1.13	0.28	0.06	2	深睡
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
辨识率						91.6%	

在表 2 中,第一部分两组为安静情况下得到的实验结论;后一部分三组为在略有外界干扰的情况下得到的实验结论. 可以明显看出,深睡时低频特征量 WV₁ 有所降低,但其分析实验结果均为深睡. 因此,实验具有较好的鲁棒性.

本文通过对不同个体的大量不同信号进行分析,得到了相同的实验结论,辨识的准确率始终保持在 91.6% 以上,反映出本文方法出色的辨识率.

4 结论

本文在对脑电信号采集滤波处理的基础上,对 EEG 信号进行重排伪 Wigner-Ville 分布的时-频分析和分频段的频率边缘聚集运算,得到了辨识人体睡眠的特征量,并通过 SVM 的大量实验样本训练,得到了准确率高的睡眠辨识效果. 并且,利用此方法解决了非线性随机成分的脑电信号分析的鲁棒性和稳定性无法保证的问题,为后期进行睡眠控制研究奠定了基础.

参考文献

[1] 金永寿. 健脑,更要合理用脑[J]. 家庭医药,2014(4):24.

[2] 周 宏,李玉斌. 睡眠对人生的重要作用[J]. 中国社区医师,2002,18(14):11.

[3] 李 谷,范影乐,李 轶,等. 基于脑电信号 Hilbert-Huang 变换的睡眠分期研究[J]. 航天医学与医学工程,2007,20(6):458-463.

[4] 刘 慧,谢洪波,和卫星,等. 基于模糊熵的脑电睡眠分期特征提取与分类[J]. 数据采集与处理,2010,25(4):484-489.

[5] Diych M, Li Y, Wen P. EEG sleep stages classification

based on time domain features and structural graph similarity[J]. IEEE Transactions on Neural Systems & Rehabilitation Engineering, 2016, 24(11): 1 159-1 168.

[6] 周 强,陈 颖,李俊雨,等. 基于 EEG 信号的 STPS 睡眠状态在线辨识[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(6): 164-170.

[7] 张贤达,保 铮. 非平稳信号分析与处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.

[8] 杨贵琳. 基于生物互感原理的粉红噪声睡眠仪的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.

[9] Kawada T, Suzuki S, Aoki S, et al. Effects of noise on sleep. Part 2. A case report of the effects of three levels of stationary sound on sleep parameters[J]. Nihon Eiseigaku Zasshi. Japanese Journal of Hygiene, 1989, 43(6): 1 102-1 108.

[10] 周 强. 基于噪声分析的造纸软测量理论方法研究和应用[D]. 西安: 西安交通大学, 2009.

[11] Wu X, Liu T. Spectral decomposition of seismic data with reassigned smoothed pseudo Wigner-Ville distribution [J]. Journal of Applied Geophysics, 2009, 68(3): 386-393.

[12] Liu Dehua, Qian Hui, Dai Guang, et al. An iterative SVM approach to feature selection and classification in high-dimensional datasets [J]. Pattern Recognition, 2013, 46(9): 2 531-2 537.

[13] 李 钢,王 蔚,张 胜. 支持向量机在脑电信号分类中的应用[J]. 计算机应用, 2006, 26(6): 1 431-1 433.

【责任编辑: 蒋亚儒】



(上接第 148 页)

参考文献

[1] 赵 铮. RV320 工业机器人减速器中摆线齿廓的修形[J]. 机电设备, 2014, 15(3): 32-35.

[2] 吴素珍,何卫东,陈 卓,等. RV 减速器虚拟样机仿真技术研究[J]. 机械传动, 2014, 38(9): 20-23.

[3] 易 军. 摆线针轮行星减速器多目标优化设计[J]. 机械, 1999, 26(1): 24-26.

[4] 张 淳,周令华. 控制式差动无级调速装置的传动特性[J]. 齿轮, 1990, 14(1): 46-51.

[5] Wei Dong He. Finite element modes analysis of involute planetary gear in RV reducer[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 44(2): 44-47.

[6] 何卫东,李力行. RV 传动的效率及其受力分析[J]. 大连铁道学院学报, 1992, 13(1): 73-81.

[7] 阮学云,谢加保,马科斌. 基于 MATLAB 齿轮泵的结构优化设计[J]. 煤矿机械, 2007, 38(12): 33-35.

[8] 孙英时,关天民,李宝良. 两齿差摆线针轮减速机针齿销弯曲强度和刚度的计算[J]. 机械设计, 2010, 27(4): 75-78.

[9] Y G Sun, J H Chen. Reliability prediction of RV reducer based on fault tree and monte carlo-simulation[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 274(2): 23-27.

[10] 苏德瑜. 基于遗传算法的摆线针轮减速器多目标优化设计[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.

[11] 陈宁新. 齿轮几何中的根切与极限法线点的几何特性研究[J]. 机械传动, 2015, 39(1): 1-7.

[12] Hong Hai Xu, Xue Ao Liu. Analysis for assembly dimension chain of RV reducer[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 635(3): 15-18.

[13] 李瑞敏,陆化普. 基于遗传算法的交通信号控制多目标优化[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2009, 29(3): 85-88.

[14] 祁若龙,周维佳,王铁军. 一种基于遗传算法的空间机械臂避障轨迹规划方法[J]. 机器人, 2014, 36(3): 263-270.

[15] 竺志超. 机构设计的遗传算法约束条件处理[J]. 浙江工程学院学报, 2002, 19(4): 39-42.

[16] 金 芬. 遗传算法在函数优化中的应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0171-08

纤锌矿结构 AlN、GaN 及 ZnO 自发极化的第一性原理研究

牛海波¹, 竹有章¹, 李冠强²

(1. 西安交通大学城市学院 物理教学部, 陕西 西安 710018; 2. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘要:根据现代极化理论,分别利用 Berry phase 方法和最大局域化 Wannier 函数方法系统计算了纤锌矿结构 AlN、GaN 及 ZnO 中的自发极化,并从电子项和离子项引起的极化变化具体分析了自发极化的起源.研究表明 AlN 自发极化中电子项的贡献占据主导地位,而 GaN 及 ZnO 自发极化中以离子项的贡献为主.研究发现其他文献计算自发极化时,由于计算模型和参考模型使用相同的体积,导致计算结果偏小.利用 Wannier 中心,从结构中最小重复单元的电偶极矩出发对原有计算公式进行了修正,使得自发极化的计算结果更趋合理.研究发现在特定建模条件下,可以不用计算参照模型中的极化,利用 Wannier 中心确定纤锌矿结构中正负电荷的重心,通过经典的静电学理论直接计算出自发极化,直观解释了自发极化的形成.

关键词:纤锌矿结构;自发极化;Wannier 中心;第一性原理

中图分类号:O469

文献标志码:A

First-principles study of spontaneous polarization of wurtzite AlN, GaN and ZnO

NIU Hai-bo¹, ZHU You-zhang¹, LI Guan-qiang²

(1. Department of Physics, Xi'an Jiaotong University City College, Xi'an 710018, China; 2. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:By using Berry phase and maximally localized Wannier functions methods based on the modern polarization theory, the spontaneous polarization of wurtzite AlN, GaN and ZnO are calculated respectively. The origin of spontaneous polarization is studied from the polarization variation of ionic and electronic part. It is found that the spontaneous polarization of AlN is primarily from the electronic part, while the spontaneous polarization of GaN and ZnO is mainly from the ionic part. Since the computational model and reference model have a same volume in the literature, it is found that the result is reduced compared with our result. On the basis of the discussion of local dipole, a correction formula is given to make the calculation more reasonable. Using the charge depth of the formula unit, we also proposed a new method to directly calculate the spontaneous polarization of wurtzite structure without the computation of reference structure. The production of the spontaneous polarization can be intuitively explanation in terms of this method.

* 收稿日期:2017-08-15

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK2099)

作者简介:牛海波(1981—),男,山西运城人,副教授,博士,研究方向:宽禁带半导体中的极化场性质

Key words: wurtzite structure; spontaneous polarization; Wannier center; first principles

0 引言

AlN、GaN 及 ZnO 作为典型的第三代半导体材料,具有直接带隙且带隙宽度大的显著优点^[1,2],因而呈现出优异的发光特性,在蓝光、深紫外发光器件及光电探测器件等领域具有重要的应用价值.如随着高质量 P 型 GaN(禁带宽度 3.4 eV)制造工艺的突破^[3],GaN 基蓝绿光发光二极管已经研制成功并商品化,占据了发光二极管市场的绝大多数份额.2006 年,Taniyasu 等^[4]成功制作出直接基于 AlN 的发射波长为 210 nm 的深紫外发光二极管,成为迄今为止在氮化物半导体领域获得的最短发射波长.通过将 AlN、GaN 及 InN 组成三元或四元合金,发光谱更是覆盖了从红外到紫外的整个区域^[5].这些优点使得 AlN、GaN 及 ZnO 成为目前最有发展前景的半导体发光材料,吸引了众多研究者的广泛关注,并得到迅猛发展.

Ⅲ族氮化物及 ZnO 等宽禁带半导体材料的突出特征是晶体结构中存在较大的自发极化.由于这些晶体自然状态下的稳定结构多为六方对称的纤锌矿结构,这种结构的特点是每一个原子与其最近的四个原子所成的化学键中,沿[0001]方向的键比其他三个稍长,使得原胞中正负电荷中心不重合,产生电偶极矩,形成了内建电场,即存在自发极化.极化效应对材料的光电性质存在重要影响.

近年来受到广泛关注的 AlGaIn/GaN 异质结材料,正是因为结构中内生的极化场,导致即使是在非故意掺杂情况下也存在超高密度的二维电子气(载流子浓度高达 $10^{13}/\text{cm}^2$)^[6,7],非常适合制作一些特殊性能的传感器件.另一方面,极化场对掺杂元素的浓度及掺杂位置也有较大的影响^[8,9],如在异质结中极化场使得氢元素向表面运动;强极化场还会造成能带弯曲^[10],阻碍电子和空穴对的复合,降低器件的发光效率^[11].在太阳能电池中,极化场降低了吸收层的总电场,减小了光生载流子的收集效果,从而降低了太阳能电池的性能^[12].极化场是研究宽禁带半导体性质时不可回避的本质问题,研究极化场性质,并对其加以调控,避短扬长,将加快宽禁带半导体的发展与应用.

本文根据现代极化理论,通过构建参照模型和计算模型,分别利用 Berry phase 及最大局域化 Wannier 函数(MLWF)方法^[13-15]对纤锌矿 AlN、GaN 及 ZnO 的自发极化进行了系统的计算,研究

了影响晶体自发极化大小的各种因素,同时对其他文献报道的结果进行了分析,指出文献中所用方法的不足并进行了公式修正,使得计算结果更加合理.此外根据计算得到的 Wannier 中心,从三种晶体结构的最小重复单元中电荷的重心分布出发,重新计算了三种结构的自发极化,对自发极化的形成给出了更直观的解释.

1 计算方法及模型

根据现代极化理论,为了计算纤锌矿结构中的自发极化值,首先需要建立一种正负电荷中心重合的对称结构作为初始结构(也称参照结构),这样才能保证参照结构中的自发极化为 0.纤锌矿结构与该参照结构的极化值之差才是纤锌矿结构中的自发极化.立方对称的闪锌矿结构满足上述建模要求,一般被用作参照模型.这种思想可以表述为,

$$\Delta P = P_w - P_z \quad (1)$$

式(1)中: ΔP 为纤锌矿结构中的自发极化, P_w 、 P_z 分别为纤锌矿和闪锌矿形式上的极化值,该值可用式(2)表示成离子项 P_{ion} 和电子项 P_e 之和,

$$P = P_{ion} + P_e \quad (2)$$

由于介质中的离子分布非常局域,因此离子项的贡献可以用经典的点电荷模型进行计算,即

$$P_{ion} = \frac{e}{V} \sum_i q_i r_i \quad (3)$$

对 P_e 的计算是现代极化理论的精华,Berry phase 方法给出的结果为^[15],

$$P_e = \frac{e}{(2\pi)^3} 3 \sum_n \int dk \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle \quad (4)$$

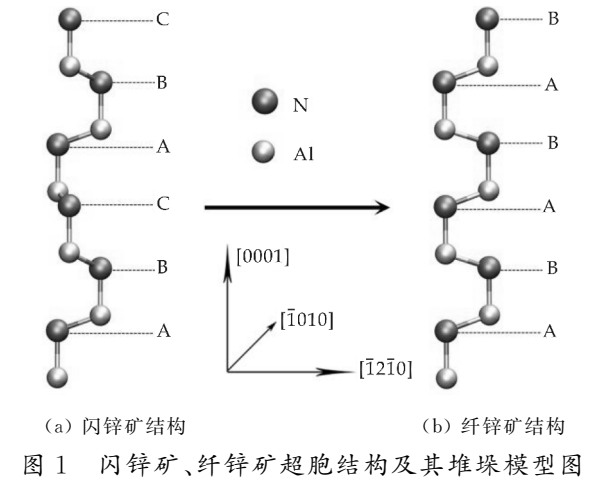
n 代表了电子占据的能带,利用最大局域化 Wannier 函数方法, P_e 可表示为^[13],

$$P_e = \frac{e}{V} \sum_j q_j \omega_j \quad (5)$$

式(5)中: ω_j 和 q_j 为第 j 个 Wannier 中心的位置和所带的电荷数, V 为晶胞体积.根据现代极化理论,在系统绝热缓慢地从初始状态到末了状态的演变过程中,由于每个状态的极化值在计算时量子几何相位(贝利相)是对 2π 取模计算出来的,导致会产生极化量子数 eR/V ^[15],其中 R 为晶格参数, V 为单胞体积.如果每个状态的极化量子数不同,将对极化值的改变量 ΔP 产生干扰.而在实际计算时如本文所研究的自发极化,由于 $|\Delta P| = |eR/V|$,即演变过程中每个状态具有相同的量子数,因

此 ΔP 可避开极化量子数的干扰,使得自发极化具有确定值.

由于纤锌矿结构沿 $[0001]$ 方向按照 ABAB 顺序堆垛而成,而闪锌矿结构沿 $[111]$ 方向按照 AB-CABC 顺序堆垛,因此为了不仅保证两种结构中原子数目一致,而且要求计算量最小,构建了 $1\times1\times3$ 的纤锌矿型晶胞及 $1\times1\times2$ 的闪锌矿型晶胞,每种模型共有 12 个原子.以 AlN 为例,分别包含了 6 个 N 原子及 6 个 Al 原子.建模时首先构建闪锌矿参照模型,然后按照 ABAB 的堆垛顺序将参照模型中的 N、Al 原子进行移动,初步构建成为纤锌矿模型.最后对闪锌矿和纤锌矿模型进行充分的结构优化(晶格参数、原子位置都允许变化).所建模型如图 1 所示.



与其他文献计算中所用到的大的超胞模型相比,本文所建模型原子数目少,因此计算量减小,此外本文对闪锌矿参照模型和纤锌矿模型都进行了完全的结构优化,使得两种模型各自呈现出典型的闪锌矿及纤锌矿结构特点,而不必保持相同的体积,这是提高计算合理性及准确性的重要保证.

采用第一性原理计算软件 Quantum-Espresso^[16]进行结构优化、静态自洽及非自洽计算,MLWF 由 Wannier90 软件包进行计算^[17,18].利用广义梯度近似(GGA)的 PBE 来处理电子之间的交换关联能,选择的赝势为 Vanderbilt 超软赝势.平面波截断能为 40 Ry,选取 Monkhorst-Park 特殊 K 点对全布里渊区求和. ZnO、GaN 自发极化计算中 Zn、Ga 的 3d 态电子也作为价电子,相应的利用 Wannier90 计算 MLWF 时也包含了 Zn、Ga 的 3d 能带.利用 Berry phase 方法计算 $[0001]$ 方向上的极化时,该方向上需要密集 K 点.由于过密的 K 点并不能带来更高的准确性,反而会使计算量大幅增加,本文采用 $9\times9\times7$ 对 K 点进行了加密,计算中

总能变化收敛的标准为 1.0×10^{-6} eV,原子间相互作用力的收敛标准为 0.05 eV/nm.

2 结果与讨论

极化性质对结构的晶格参数非常敏感,因此在计算自发极化前首先对 AlN、GaN、ZnO 的原胞进行了仔细的结构弛豫,然后再对以原胞为基础构建的闪锌矿及纤锌矿模型进行优化,得到的三种晶体原胞的晶格参数如表 1 所示.其中 c/a 为晶格参数 c 与垂直方向的晶格参数 a 的比值,参数 u 为纤锌矿结构中平行于 $[0001]$ 方向的键长与晶格参数 c 的比值,反映了 $[0001]$ 方向原子层的间距.三种原胞的晶格参数实验值由 X 射线衍射测量得到^[1,2],图 2 给出了优化后的 AlN 闪锌矿及纤锌矿结构的键角.

表 1 纤锌矿 AlN、GaN 及 ZnO 原胞晶格参数及两种结构键长

		$a/\text{\AA}$	c/a	u	键长/ \AA	
					纤锌矿	闪锌矿
AlN	计算值	3.113	1.603	0.381	1.903 8, 1.892 2	1.896 3, 1.896 3
	实验值 ^[1]	3.112	1.601	0.382	1.892 2, 1.892 3	1.896 3, 1.896 1
GaN	计算值	3.213	1.630	0.377	1.971 7, 1.963 9	1.967 9, 1.967 9
	实验值 ^[1]	3.189	1.626	0.376	1.963 9, 1.963 9	1.967 8, 1.967 9
ZnO	计算值	3.278	1.614	0.379	2.005 5, 1.998 0	1.998 7, 1.998 8
	实验值 ^[2]	3.250	1.603	0.382	1.998 1, 1.998 1	1.998 8, 1.998 8

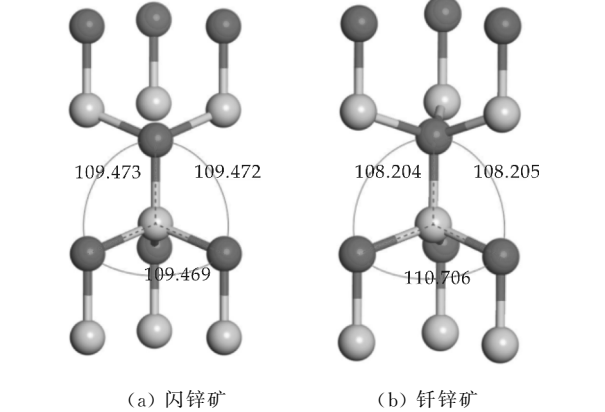


图 2 优化后的 AlN 闪锌矿及纤锌矿结构的键角

从表 1 可以看出,计算得到的纤锌矿结构原胞的晶格参数与实验值非常接近,即使在计算值与实验值相差最大的 ZnO 中,相对变化也只有 0.89%.三种晶体的晶格参数计算值普遍稍高于实验值,这与第一性原理计算中交换关联能使用 GGA 近似有关. GGA 近似比较适合电子密度非均匀的体系,一般情况下采用 GGA 近似计算得到的晶格参数均会轻微增加,这并不影响结构的对比分析.观察两种原胞中的键长,在纤锌矿结构中,垂直于 $[0001]$ 方向的三个键长相等,且均小于 $[0001]$ 方向上的键长,其键角为 108.20° 、 110.71° ,呈现出典

型的纤锌矿结构特点;在闪锌矿参照结构中,四个键长一致,键角(如图 2(a)所示)均为正四面体的标准键角 109.47°,符合闪锌矿的正四面体结构特征,说明了结构优化的合理性以及所建模型的准确,也保证了参照结构不存在自发极化。

2.1 利用 Berry phase 方法计算自发极化

首先分别对建立的闪锌矿参照结构和纤锌矿结构进行静态自洽计算,然后设置[0001]方向为极化方向进行非静态计算,可得到两种结构下的贝利相及极化值。需要注意的是,根据现代极化理论,晶体在某一状态时的极化值具有多值性,此时所求得的只是形式上的极化值,并不是该结构中的自发极化,它也没有确切的物理意义。只有纤锌矿结构与闪锌矿结构中形式上极化的差值才是纤锌矿结构的自发极化。表 2 中列出了 AlN、GaN 及 ZnO 闪锌矿及纤锌矿结构中的贝利相(离子项及电子项分别列出)、对应的形式上的极化值 P 及纤锌矿结构中的自发极化 ΔP ,并与其它文献进行了对比。三种晶体中自发极化均为负值,说明它们的极化方向与[0001]方向相反。表 2 中贝利相 φ 与极化值 P 之间的关系为,

$$P = \frac{qR}{V2\pi} \tag{6}$$

式(6)中: V 为超胞的体积, R 为超胞[0001]方向上的晶格矢量, q 为电荷电量。由表 2 可以发现,AlN、GaN 的自发极化计算值与其他文献的结果非常接近,Laehnemann 等^[21]利用实验测得纤锌矿 GaN 的自发极化为 $-0.022 \pm 0.007 \text{ C/m}^2$,也与本文的计算结果符合较好,说明了所用计算模型及 Berry phase 方法的正确性。ZnO 的计算值接近文献^[19]的报道而与文献^[20]差别较大,主要是因为计算中使用的交换关联能及晶格参数与文献中不同所导致。特别是参数 u 值不同,因为自发极化对 u 值更敏感。我们利用文献^[20]给出的 u 值代替表 1 中 ZnO 的 u 值重新进行了计算,最后得出 ZnO 的自发极化值为 -0.036 C/m^2 ,接近文献^[20]的结果。

表 2 AlN、GaN 及 ZnO 的贝利相及自发极化

	闪锌矿			纤锌矿			$\Delta P/(\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$	
	贝利相 (2 π rad)		$P/$	贝利相 (2 π rad)		$P/$	计算值	文献 [19,20]
	离子项	电子项	($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)	离子项	电子项	($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)		
AlN	0.265 7	-0.515 5	-0.481 6	0.278 8	-0.576 8	-0.568 3	-0.086	-0.081
GaN	-0.089 6	-0.160 3	-0.447 4	-0.103 2	-0.164 8	-0.480 0	-0.031	-0.029
ZnO	0.660 3	-0.160 3	0.867 6	0.636 0	-0.155 6	0.826 3	-0.040	-0.057 -0.022

注意到计算出来的 AlN、GaN 的自发极化值(取极化的绝对值)均稍大于文献^[19]报道的结果,我们认为这是由于文献^[19]中没有考虑到闪锌矿

参照结构及纤锌矿两种超胞具有不同的体积,而是统一使用了纤锌矿超胞的体积所导致的。具体来说,如图 1 所示,两种模型尽管原子数目保持一致,但是由于结构对称性的要求,他们不可能保持相同的晶格参数与体积。而极化强度是用单位体积中的偶极矩来表征的,如果直接用计算出的两种结构的极化强度做差来计算自发极化,就表示纤锌矿和闪锌矿模型具有相同的体积,这正是引起误差的原因。准确的做法是应该用两种结构中的偶极矩做差再除以对应的纤锌矿模型的体积,这是很多之前的报道中所忽略的。进一步分析表 3 列出的两种结构的超胞体积,可以看到两种超胞的体积相差很小,AlN 的相对体积变化在 0.28% 以内,但是这种微小的体积差异却是由超胞的晶格参数 c 变化较明显引起的,分析表 3 中给出的晶格参数的相对变化,AlN 达到了 1.3%,GaN 达到了 0.25%,这已经足以影响到最终的自发极化。而且可以看到正是因为 AlN 晶格参数的 c 相对变化明显大于 GaN,导致了本文所计算的 AlN 自发极化数据与文献报道结果差异更显著。

表 3 AlN、GaN 及 ZnO 闪锌矿与纤锌矿结构晶格参数、超胞体积的变化

	$V/(\text{\AA}^3)$		ΔV	$a/(\text{\AA})$		Δa	$c/(\text{\AA})$		Δc
	闪锌矿	纤锌矿		闪锌矿	纤锌矿		闪锌矿	纤锌矿	
AlN	125.981	125.685	0.236	3.096 6	3.113 4	-0.540	15.170 3	14.972 1	1.323
GaN	140.783	140.394	0.277	3.212 4	3.213 1	-0.022	15.742 6	15.702 8	0.253
ZnO	147.525	147.732	0.140	3.264 0	3.278 3	-0.436	15.989 9	15.872 6	0.73 9

对于上述计算得到的自发极化大于文献报道的情况,也可以通过压电极化进行定量的解释,当晶体受到外应力引起结构变形时,[0001]晶向上极化的变化为^[19],

$$\delta P = 2e_{31}\epsilon_1 + e_{33}\epsilon_3 \tag{7}$$

式(7)中: $\epsilon_1 = (a - a_0)/a_0$ 为晶体 a 轴受到的应力, $\epsilon_3 = (c - c_0)/c_0$ 为晶体 c 轴受到的应力, e_{31} , e_{33} 为压电系数。现在以 AlN 为例来进行说明,令闪锌矿结构参数使用两组数据,一组为其他文献直接使用的纤锌矿数据(记为状态 1),一组为本章所优化过的闪锌矿结构数据(记为状态 2),由表 3 可以看到,AlN 闪锌矿结构的晶格参数 a 小于纤锌矿的晶格参数 a_0 ,而参数 c 明显大于纤锌矿结构中的 c_0 参数,因此当闪锌矿结构从状态 1 变化到状态 2 时, $\epsilon_1 < 0, \epsilon_3 > 0$,而 $e_{33} > 0, e_{31} < 0$,因此 $\delta P = P_2 - P_1 > 0$,由于 P_1, P_2 均为负值,因此 $|P_2| < |P_1|$,再利用纤锌矿结构中的极化值与闪锌矿中的极化值做差求自发极化时,使用状态 1 的数据明显会使最后的自发极化值减小。

为了进一步分析自发极化的起源,计算了从闪锌矿结构变化到纤锌矿时离子项及电子项引起的极化变化,如表 4 所示.从 $\Delta \varphi$ 的离子项 $\Delta \varphi_{ion}$ 和电子项 $\Delta \varphi_e$ (绝对值)可以看出,AlN 的自发极化中电子项的贡献远大于离子项的贡献,说明从闪锌矿参照结构变化到纤锌矿结构时,电荷分布发生了较大的变化;而在 GaN 及 ZnO 中,离子项的贡献要大于电子项的贡献,这是由于 Ga、Zn 的 3d 态价电子局域在离子实附近,并不像最外层价电子具有大的非局域性,因此削弱了电子项的贡献.注意到三种晶体中离子项 $\Delta \varphi_{ion}$ 和电子项 $\Delta \varphi_e$ 的符号并不相同,表明从参照结构变化到纤锌矿时,离子和电子项引起的偶极矩的方向不相同,或者说离子密度和电子密度相对变化的方向不相同.闪锌矿结构中由于中心对称,正负电荷中心重合没有自发极化,此时可以认为结构中的偶极矩为零,当变化到纤锌矿结构时,正负电荷中心不再重合且二者变化趋势也不再相同,产生了不同的偶极矩.在 AlN 中,离子项的变化所导致的偶极矩 ΔP_{ion} 沿着 $[0001]$ 方向,与电子项产生的偶极矩 ΔP_e 方向相反,由于 ΔP_e 更大,因而总的偶极矩逆着 $[0001]$ 方向.在 GaN 中,离子项和电子项变化导致的偶极矩方向相同且都沿着 $[000\bar{1}]$ 方向,而在 ZnO 中,二者方向相反,离子项导致的偶极矩大于电子项,且沿着 $[000\bar{1}]$ 方向.

表 4 结构从闪锌矿变化到纤锌矿时贝利相的变化

离子项 / (2 π rad)		$\Delta \varphi_{ion}$ / (2 π rad)		电子项 / (2 π rad)		$\Delta \varphi_e$ / (2 π rad)		$\Delta \varphi$ / (2 π rad)	
闪锌矿	纤锌矿	闪锌矿	纤锌矿	闪锌矿	纤锌矿	闪锌矿	纤锌矿	闪锌矿	纤锌矿
AlN	0.265 7 0.278 8	0.013 1	-0.515 5 -0.576 8	-0.061 3	-0.048 2				
GaN	-0.089 6 -0.103 2	-0.013 6	-0.160 3 -0.164 8	-0.004 5	-0.018 1				
ZnO	0.660 3 0.636 0	-0.024 3	-0.160 3 -0.155 6	0.004 7	-0.019 6				

2.2 利用 MLWF 方法分析自发极化

上节利用 Berry phase 方法计算了晶体的自发极化,Vanderbilt 等也提出了最大局域化 Wannier 函数方法来计算极化,通过引进局域标准求得最局域的 Wannier 函数,解决了 Wannier 函数长期以来存在不唯一性的缺点,使得 MLWF 方法在诸多方面得到了迅速运用.在 MLWF 方法中,电荷可以形象地认为局域在 Wannier 函数空间分布的几何中心上,该几何中心即为 Wannier 中心,如此一来,可将 Wannier 中心看做点电荷,从而整个晶体就可以分为带正电的离子和带负电的 Wannier 中心,晶体自发极化可用下式来计算.

$$\Delta P = \Delta P_e + \Delta P_{ion} = \frac{e}{V} \sum_j q_j \Delta \omega_j + \frac{e}{v} \sum_i q_i \Delta r_i \tag{8}$$

式(8)中: ω_j 和 q_j 为第 j 个 Wannier 中心的位置和所带的电荷数; r_i 和 q_i 分别为第 i 个离子的位

置与电荷量, V 为晶胞体积.对于 AlN 晶体,可以认为是由 +3 价的 Al 离子、+5 价的 N 离子以及 -2 价的 Wannier 中心组成.在计算纤锌矿 GaN、ZnO 中的自发极化时,由于将 Ga、Zn 原子的 3d 态电子也作为价电子,因此最后计算时需要将 GaN 晶体分为 +13 价的 Ga 离子、+5 价的 N 离子及 -2 价的 Wannier 中心,ZnO 晶体则分成 +12 价的 Zn 离子、+6 价的 O 离子及 -2 价的 Wannier 中心.在构造 Wannier 函数时,初始空间分布选择 sp3 杂化轨道与 d 轨道,Wannier 初始中心则选择 N、O 位置及 Ga、Zn 位置.图 3 给出了计算得到的 AlN 及 ZnO 的 Wannier 中心分布,可以看到 ZnO 中一部分 Wannier 中心几乎与 Zn 原子位置重合,这是从 3d 态能带得到的 Wannier 中心,反映了 3d 态电子的强局域性,其空间延展函数值也只有 0.26 \AA^2 .事实上在计算中我们发现,由于 d 电子局域在 Ga、Zn 原子位置,导致它对 GaN、ZnO 的自发极化贡献很弱,在 GaN 中,d 电子对自发极化的贡献仅占 1%,在 ZnO 中,d 电子对自发极化的贡献也仅有 0.81%,因此主要的贡献来自于最外层的价电子.

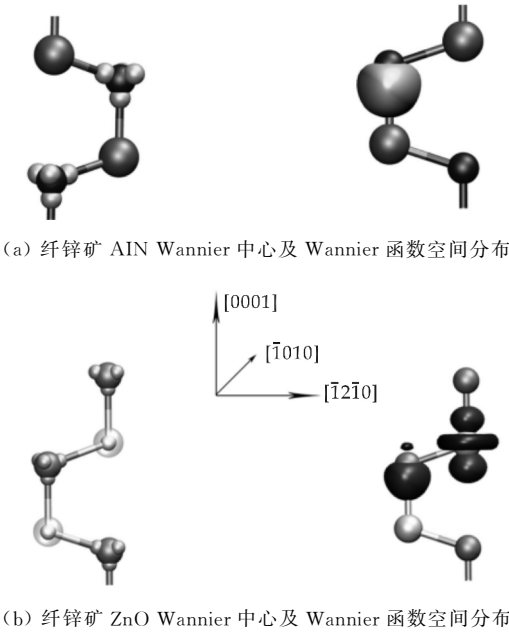


图 3 纤锌矿 AlN 及 ZnO 中 Wannier 中心、Wannier 函数的分布

根据 Wannier 中心位置计算出闪锌矿及纤锌矿结构中的形式上的极化值,二者之差即为纤锌矿 AlN 的自发极化.为了进行比较,分别计算了纤锌矿结构 AlN $[0001]$ 晶向,以及它与它垂直的两个晶向上的自发极化以及离子部分 ΔP_{ion} 和电子部分 ΔP_e 对极化的贡献,结果如表 5 所示.同时也将 Berry phase 方法计算得到的三种晶体的自发极化也列于表中进行对比.

由于三种晶体在 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}010]$ 方向上结构中心对称,正负电荷中心重合,应该不存在自发极化.从上表的计算结果可以看出,这两个晶向上电子项和离子项互相抵消使得自发极化为零,反映了这一特点.在晶体外延生长的 $[0001]$ 方向上,计算所得的自发极化值与文献报道非常接近且稍大于文献中的结果,这一结论与利用 Berry phase 方法得到的完全一致.仔细分析离子部分的贡献 ΔP_{ion} 和电子部分的贡献 ΔP_e ,可以发现这两部分所占比例不仅与利用 Berry phase 方法中得到的相同,而且完全可以通过将 $\Delta \varphi_{ion}$ 、 $\Delta \varphi_e$ 代入式(6)进而得到 ΔP_{ion} 、 ΔP_e ,显示了两种方法的一致性.但是由于 MLWF 方法中 Wannier 中心的直观性,更能给出清晰的物理图景,因此 MLWF 在计算极化时更加便利.

式(8)是诸多文献中所使用的,在分析晶体保持体积不变时的极化性质时,它是完全成立的,但是我们发现在计算诸如本文所涉及的自发极化时,直接利用该式会使计算结果明显偏离公认值,如在 AlN 自发极化计算中,直接使用式(8),最后的结果为 -0.033 C/m^2 ,远小于利用 Berry phase 方法得到的结果 -0.086 C/m^2 ,造成这一差异的原因在于闪锌矿参照结构与纤锌矿结构超胞的体积并不一致,晶格常数如 c 参数也不相同,这种不一致使得直接利用式(8)会带来明显的差异.在其他文献中,计算自发极化时由于闪锌矿与纤锌矿超胞都采用同一个体积,因此不存在这个情况或者说忽略了,但是两种超胞采用同一个体积计算自发极化是不合适的,因为如此构建的闪锌矿超胞并不是完全的正面体结构,导致参照结构自发极化不为零.那么为什么晶格参数不一致会导致这样大的差异,我们认为具体还在于对利用 MLWF 计算电偶极矩的内涵没有理解透彻,事实上,计算闪锌矿及纤锌矿超胞中的电偶极矩应该从结构中的最小重复单元如 N—Al 对中的偶极矩入手进行分析.图 4 以纤锌矿 AlN 为例给出了晶体中最小重复单元中的偶极矩示意图.

表 5 AlN、GaN 及 ZnO 三个晶向上的自发极化

	晶向	$\Delta P_{ion}/(\text{C}/\text{m}^2)$	$\Delta P_e/(\text{C}/\text{m}^2)$	$\Delta P/(\text{C}/\text{m}^2)$	Berry phase
AlN	$[0001]$	0.025	-0.115	-0.090	-0.086
	$[\bar{1}010]$	3.17	-3.17	0.00	
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	0.00	0.00	0.00	
GaN	$[0001]$	-0.024 4	-0.008	-0.032	-0.031
	$[\bar{1}010]$	3.30	-3.30	0.00	
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	5.71	-5.71	0.00	
ZnO	$[0001]$	-0.042	0.008 5	-0.034	-0.040
	$[\bar{1}010]$	0.00	0.00	0.00	
	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	6.39	-6.39	0.00	

现在以图 4 方框所示的最小重复单元即 N—Al 对的偶极矩为例进行分析,WF 表示 Wannier 中心. MLWF 方法将 AlN 晶体看作由 -2 价的

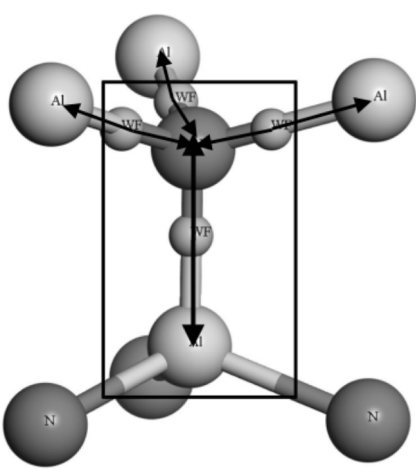


图 4 纤锌矿 AlN 结构最小重复单元中的偶极矩(黑色箭头)示意图

Wannier 中心、 $+5$ 价的 N 离子以及 $+3$ 价的 Al 离子组成的点电荷集合.为了计算电偶极矩,可以进一步将 N、Al 离子各分成带电量相同的四等份,即将 $+5$ 价的 N 离子看作由 4 个带电量分别为 $+1.25$ 的离子组成,将 $+3$ 价的 Al 离子看作由 4 个带电量分别为 $+0.75$ 的离子组成,而每个 Wannier 中心则相应看作由带电量为 -1.25 及 -0.75 的两个离子组成,这样就可以将 N—Al 对中的偶极矩表示为图 4 所示的偶极矩(由箭头表示)的合成.以上述分析为基础,AlN 超胞中总的电偶极矩即为结构中所有 N—Al 对中的偶极矩之和.值得注意的是,在超胞中,处理最上方或者最下方的 N—Al 的偶极矩时,根据所建超胞的实际情况需要增加或者减少一个晶格常数项,而该项在两种超胞体积不同的情形下非常重要,在其他文献中闪锌矿与纤锌矿采用同一体积,会使得这一项两两相减而正好消掉,因此被式(8)所忽视,我们用图 5 来说明.

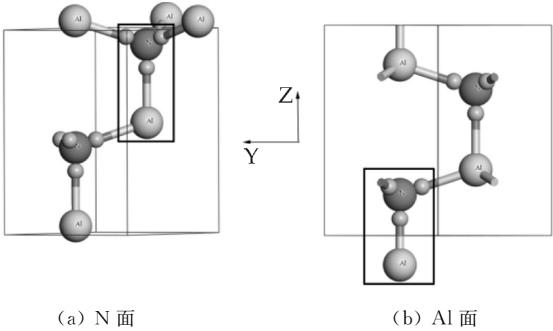


图 5 N 面及 Al 面情况下 N—Al 对偶极矩的计算

在计算图 5(a)所示的黑色方框中 N—Al 对的偶极矩时,由于 N 原子已经位于晶胞的最上方,因

此计算偶极矩时所需的三个 Al 原子就必然位于晶胞之外,根据对称性,超胞外 Al 原子的 Z 坐标就需要由晶胞中最下方的 Al 原子的 Z 坐标加上晶格常数 c 得来,而且由于需要三个晶胞外的 Al 原子来计算偶极矩,因此相比直接利用式(8)计算,黑框中的 N—Al 对的偶极矩就增加了 ΔP_{dipol} ,可写为,

$$\Delta P_{dipol} = 3 \times \frac{3}{4} \times (Z_{Al} + c_{WZ}) \tag{9}$$

式(9)中: Z_{Al} 为最下方的 Al 原子的 Z 坐标,为纤锌矿超胞[0001]方向的晶格参数,对于整个纤锌矿超胞中的偶极矩,则表示为,

$$P_{dipol}^{WZ} = e \sum_j q_j \omega_j + e \sum_i q_i r_i + 3 \times \frac{3}{4} \times c_{WZ} \tag{10}$$

因此最终纤锌矿结构中的自发极化计算修正为,

$$\Delta P = \frac{1}{V_{WZ}} (P_{dipol}^{WZ} - P_{dipol}^{ZB}) = \frac{e}{V_{WZ}} \left[\sum_j q_j \Delta \omega_j + \sum_i q_i \Delta r_i + 3 \times \frac{3}{4} \times (c_{WZ} - c_{ZB}) \right] \tag{11}$$

c_{ZB} 为闪锌矿超胞[0001]方向的晶格参数, GaN、ZnO 的自发极化计算的修正与上述情况相似,只不过在 ZnO 中由于 O 为 +6 价,此时需要把式(11)中的 $3/4$ 更换为 $2/4$,本文计算中所建闪锌矿及纤锌矿超胞模型均为图 5(a)的情形,即 N、O 原子位于最上方,因此根据修正后的式(11),计算得到的结果如表 5 所示,实现了与 Berry phase 方法得到的结果一致,对于图 5(b)中所示的 Al 面结构,其修正与 N 面相似,不再赘述。

2.3 利用电荷重心自发极化

前面利用 Berry phase 及 MLWF 方法计算自发极化时,都需要计算闪锌矿参照结构中的极化值,然后纤锌矿与闪锌矿形式上的极化值之差为自发极化,这样计算起来稍显复杂,分析自发极化的形成也不直观. MLWF 方法可形象地将整个晶体分为局域的带正电的离子与带负电的 Wannier 中心,我们发现在当前建模条件下,利用纤锌矿结构的对称性及 Wannier 中心也是几乎对称分布的特点,可以方便地确定正负离子的重心,然后将其看成是经典静电学中的正负中心点电荷,带电量分别为 $+8e$ 、 $-8e$,然后根据

$$P = \frac{q \Delta r}{V} \tag{12}$$

可以直接得到纤锌矿结构中的自发极化,而不用再计算闪锌矿参照结构中的极化,式(12)中 $q = -8e$,为负中心点电荷带电量. 这样更能直观地解释

自发极化的形成. 下面以 AlN 结构中一个重复单元为例进行说明. 图 6 给出了 AlN 闪锌矿及纤锌矿结构中的键长及 Wannier 中心与 N 原子之间的距离. 在 AlN 结构中, N 原子轨道 sp^3 杂化,与周围四个 Al 原子成键,根据 MLWF 的特点,可以认为图 6 中每个 Al 带电量为 0.75. 在闪锌矿结构中,由于四个 N—Al 键的键长都相同, N 原子位于正四面体的中心位置,因此正电荷的重心位于 N 原子上;而四个 Wannier 中心也是对称的分布在 N 原子周围,其电荷重心也位于 N 原子上,因此整体上正负电荷重心重合,不存在电偶极矩,也就没有自发极化. 在纤锌矿结构中,沿[0001]方向的键长大于其余三个键长,因此四个 Al 原子的正电荷重心偏向 N 原子上方,导致最后总的正电荷重心处在 N 原子上方;此外四个 Wannier 中心的电荷重心位置也偏离了 N 原子,这是由于[0001]方向上 Wannier 中心比其余三个 Wannier 中心更靠近 N 原子,使得整个负电荷重心处于 N 原子的下方. 因此结构中整体上正负电荷重心明显分离,产生了电偶极矩,方向竖直向上,与[0001]方向相反,这与表 4 得到的分析结果完全一致.

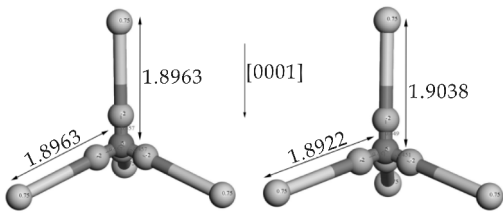


图 6 AlN 两种结构中键长及 Wannier 中心

为了分析因正负电荷中心分离产生的偶极矩大小,根据结构的对称性计算了图 6(b)所示纤锌矿结构的正负电荷的重心位置(仅考虑 Z 坐标),以及据此计算得来的自发极化,如表 6 所示,由于 Ga、Zn 原子的 d 电子局域在 Ga、Zn 原子的位置,对极化的贡献很小,因此计算时不考虑 d 电子.

表 6 纤锌矿结构正负电荷重心位置、自发极化

	正电荷重心 $r_{ion}/\text{\AA}$	负电荷重心 $r_{el}/\text{\AA}$	$\Delta r/\text{\AA}$	$V/(\text{\AA}^3)$	$\Delta P/(C/m^2)$	MLWF
AlN	9.523 0	9.537 3	0.014 3	21.00	-0.087	-0.090
GaN	7.367 1	7.372 6	0.005 5	23.40	-0.030	-0.032
ZnO	7.451 2	7.457 3	0.006 1	24.62	-0.032	-0.034

首先从自发极化的计算结果可以看到与利用 MLWF 方法的结果几乎一致,说明了分析正负电荷重心过程的合理性,也说明利用这种通过正负电荷重心计算自发极化的方法可以不用再构建闪锌矿参照结构,符合人们传统直观的认识. 从正负电荷重心之间的间距 Δr 可以看出, AlN 在三种晶体中正负电荷重心间距最大,达到 GaN 的 2.6 倍,表

明了 AlN 较强的极性。

3 结论

根据现代极化理论,通过构建闪锌矿参照模型及纤锌矿计算模型,利用 Berry phase 方法及 ML-WF 方法系统地计算了纤锌矿结构的 AlN、GaN 及 ZnO 三种晶体的自发极化,与其它报道进行了比较。从电子部分及离子部分的贡献分析了自发极化的形成,发现在 AlN 中电子部分的贡献占主导地位,而 GaN 及 ZnO 中则已离子部分的贡献为主。同时发现其他文献报道中所用计算方法的不足,会导致计算结果偏小,指出这是由于将闪锌矿及纤锌矿超胞采用同一体积所导致的,从电偶极矩的角度出发分析了原因,并给出了修正公式。

参考文献

[1] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN and InN: A review[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1992, 10(4): 1 237-1 266.

[2] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 1-103.

[3] Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, et al. Hole compensation mechanism of p-type GaN films[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, 31(5A): 1 258-1 266.

[4] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres [J]. Nature, 2006, 441(7091): 325-328.

[5] Nakamura S. The roles of structural imperfections in In-GaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes[J]. Science, 1998, 281(5379): 956-961.

[6] 孔月婵, 郑有焯. III族氮化物异质结构二维电子气研究进展[J]. 物理学进展, 2006, 26(2): 127-145.

[7] 薛丽君, 刘 明, 王 燕, 等. AlGaIn/GaN 异质结极化行为与二维电子气[J]. 半导体技术, 2004, 29(7): 63-65.

[8] 申 晔, 邢怀中, 俞建国, 等. 极化诱导的内建电场对 Mnδ 掺杂的 GaN/AlGaIn 量子阱居里温度的调制[J]. 物理学报, 2007, 56(6): 3 453-3 457.

[9] Kozodoy P, Smorchkova Y P, Hansen M, et al. Polarization-enhanced Mg doping of AlGaIn/GaN superlattices

[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(16): 2 444-2 446.

[10] Allen M W, Miller P, Reeves R J, et al. Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(6): 301-373.

[11] 马继昭. 极化效应对紫外发光二极管光电特性影响的研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.

[12] 董可秀. III族氮化物的极化效应及其在光电子器件中的应用[D]. 南京: 南京大学, 2013.

[13] Marzari N, Vanderbilt D. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands[J]. Physical Review B, 1997, 56(20): 12 847-12 865.

[14] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands[J]. Physical Review B, 2002, 65(3): 321-325.

[15] Vanderbilt D, King-smith R D. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1993, 48(7): 4 442-4 455.

[16] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. Journal of Physics Condensed Matter An Institute of Physics Journal, 2009, 21(39): 1-19.

[17] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, et al. wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions[J]. Computer Physics Communications, 2008, 178(9): 685-699.

[18] Mostofi A A, Yates J R, Pizzi G, et al. An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions[J]. Computer Physics Communications, 2014, 185(8): 2 309-2 310.

[19] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides [J]. 1997, 56(16): 10 024-10 027.

[20] Gopal P, Spaldin N A. Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(4): 538-542.

[21] Laehnemann J, Brandt O, Jahn U, et al. Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN[J]. Physical Review B, 2012, 86(8): 1-5.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)06-0179-04

微分求积方法解时间分数阶扩散方程

曹 焕, 张学莹*, 刘 荟

(河海大学 理学院, 江苏 南京 211100)

摘 要:微分求积(DQ)法是一种基于径向基函数(RBFs)插值的无网格方法. 本文选 MultiQ-uadratics(MQ)函数作为径向基函数, 并采用微分求积方法解决时间分数阶扩散方程. 在离散过程中, 采用有限差分法离散时间项, 采用微分求积方法离散空间项. 最后, 结合数值求解的结果做出相应的误差分析.

关键词:径向基函数; MQ 函数; 微分求积法; 时间分数阶扩散方程

中图分类号:O241.82 **文献标志码:**A

The differential quadrature method solutions for the time-fractional diffusion equation

CAO Huan, ZHANG Xue-ying*, LIU Hui

(School of Science, Hohai University, Nanjing 211100, China)

Abstract:The differential quadrature method is an alternative radial basis functions (RBFs) meshless method. This article selects MQ function as the radial basis function, and applies the differential quadrature method to solve the time fractional diffusion equation. In the discretization formulation, a finite difference scheme and the DQ are used respectively to discretize time fractional derivative and spatial derivative terms. Finally we make the error analysis with the results of the numerical investigation example.

Key words:RBFs; MQ function; DQ method; time fractional diffusion function

0 引言

近年来,反常扩散现象在物理学和工程学等领域得到了广泛的关注^[1,2],比如:污染物的运输、渗透、损耗以及磁等离子体等问题. 与正常的扩散现象相比,反常扩散现象具有较强的远程相互作用与历史依赖性等特点,而标准的整数阶偏微分方程已经无法准确的描述这类反常扩散行为^[3]. 随后,分

数阶导数被陆续的证实是一种可以准确的描述这类反常扩散现象的数学模型^[4]. 所以,为了解决这些问题,引入了分数阶扩散方程.

由于分数阶偏微分方程中含有分数阶的导数,不容易求解分数阶偏微分方程的解析解,因此很多人研究其数值解法. 目前,有限差分方法^[5]已被证实为对分数阶扩散方程进行时间和空间上离散的一种有效方法. 对于分数阶扩散方程的数值解法,

* 收稿日期:2017-08-27
基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金项目(20145003412); 江苏省自然科学基金项目(BK20160853)
作者简介:曹 焕(1992—),女,山东菏泽人,在读硕士研究生,研究方向:计算数学
通讯作者:张学莹(1973—),男,山东郯城人,副教授,硕士生导师,研究方向:计算数学, zhangxy@hhu.edu.cn

也可以选择其他合适的方法对其空间上的离散,例如:边界元法^[6],有限元法^[7,8],傅里叶法^[9],无网格径向基函数法^[10-13]等.与传统的有限差分方法对空间的离散相比较,对于处理一些大规模问题,这些方法在一定程度上减少了计算量,同时又提高了计算效率.2003 年,Shu C 提出 DQ 法解整数阶的偏微分方程,且取得较理想的结果.本文将这一方法运用到解分数阶偏微分方程中,并给出误差结果分析.

1 基本理论

1.1 时间分数阶扩散方程

$$\frac{\partial^\alpha u(X,t)}{\partial t^\alpha} = \Delta u(X,t) + Q(X,t) \tag{1}$$

$$0 < \alpha < 1, X \in \Omega, t \in (0, T)$$

边界条件:

$$u(X,t) = g(X,t), X \in \partial\Omega, t \in (0, T) \tag{2}$$

初始条件:

$$u(X,0) = u_0(X), X \in \Omega \tag{3}$$

式(1)~(3)中: $Q(X,t), g(X,t), u_0(x)$ 是给定的函数, T 是总时间, $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$ 是关于时间 t 的分数阶导.

本文采用 Caputo 时间分数阶导数的定义,定义如下:

$$\frac{\partial^\alpha u(X,t)}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^t \frac{\partial u(X,\eta)}{\partial \eta} \frac{d\eta}{(1-\eta)^\alpha}, \tag{4}$$

这里 $0 < \alpha < 1$.

1.2 FDM 方法对时间的离散

首先把区间 $[0, T]$ 分割成 K 个小区间,定义 $t_k = k\tau, k=0,1,\dots,K$, 这里 $\tau=T/K$ 为时间步长.用 $u(X,t_k)$ 表示函数 $u(X,t)$ 在 t_k 处的精确解.本文利用有限差分方法在 $t=t_{k+1}$ 处对时间分数阶导数进行离散,有

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^a(X,t_{k+1})}{\partial t^a} &= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^{t_{k+1}} \frac{\partial u(X,\eta)}{\partial \eta} \frac{d\eta}{(t_{k+1}-\eta)^a} \approx \\ &= \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \sum_{j=0}^k \int_{j\tau}^{(j+1)\tau} \frac{\partial u(X,\xi)}{\partial \xi} \frac{d\xi}{(t_{k+1}-\xi)^a} = \\ &\begin{cases} a_0(u^{k+1}-u^k) + a_0 \sum_{j=1}^k b_j(u^{k-j+1}-u^{k-j}), & k \geq 1 \\ a_0(u^1-u^0) & , k=0 \end{cases} \end{aligned} \tag{5}$$

式(5)中:

$$a_0 = \frac{\tau^{-a}}{\Gamma(2-\alpha)}, b_j = [(j+1)^{1-a} - j^{1-a}], j=0,1,\dots, k, u^{k+1} \text{ 和 } u^k \text{ 分别表示第 } k+1 \text{ 和第 } k \text{ 时间层上 } u(X, t) \text{ 的函数值.}$$

根据式(5),对方程式(1)进行时间离散,得到 $\Delta u^{k+1} + Q^{k+1} =$

$$\begin{cases} a_0(u^{k+1}-u^k) + a_0 \sum_{j=1}^k b_j(u^{k-j+1}-u^{k-j}), & k \geq 1 \\ a_0(u^1-u^0) & , k=0 \end{cases} \tag{6}$$

1.3 微分求积方法对空间的离散

设 $f(x)$ 是光滑函数,其中 $x=(x_1,x_2,\dots,x_n)^T$.已知它在节点 x_i 及其支撑域内各支撑点 $x_j, j=1,2,\dots,n$ 上的函数值,则 $f(x)$ 关于 x_k 的 m 阶导数可以表示为

$$\frac{\partial^m f(x_i)}{\partial x_k^m} = \sum_{j=1}^n \omega_{ij}^{(m)} f(x_j) \tag{7}$$

式(7)中: $f(x_j)$ 表示所有点的函数值, $\omega_{ij}^{(m)}$ 表示线性组合系数, x_k 表示第 k 个坐标方向.将 MQ-RBFs 函数 $\phi_l(x) = \phi(\|x-x_l\|)$ 代入式(7),得到

$$\frac{\partial^m \phi_l(x_i)}{\partial x_k^m} = \sum_{j=1}^n \omega_{ij}^{(m)} \phi_l(x_j), k=1,2 \tag{8}$$

可将其写成矩阵形式是

$$\begin{pmatrix} \phi(\|x_1-x_1\|) & \phi(\|x_2-x_1\|) & \cdots & \phi(\|x_n-x_1\|) \\ \phi(\|x_1-x_2\|) & \phi(\|x_2-x_2\|) & \cdots & \phi(\|x_n-x_2\|) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi(\|x_1-x_n\|) & \phi(\|x_2-x_n\|) & \cdots & \phi(\|x_n-x_n\|) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_{i1}^{(m)} \\ \omega_{i2}^{(m)} \\ \vdots \\ \omega_{in}^{(m)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^m \phi_1(x_i)}{\partial x_k^m} \\ \frac{\partial^m \phi_2(x_i)}{\partial x_k^m} \\ \vdots \\ \frac{\partial^m \phi_n(x_i)}{\partial x_k^m} \end{pmatrix} \tag{9}$$

由文献[14]可知式(9)中的矩阵是条件正定的,故系数矩阵是可逆的,从而可求得系数.再将其代入式(7),就可以求出函数 $f(x)$ 关于 x_k 的 m 阶导数的近似值.

由上述过程,本文采用 DQ 方法对方程式(6)进行空间离散,可知

$$\frac{\partial^2 u(X_i)}{\partial x_k^2} = \sum_{j=1}^n \omega_{ij}^{(2x_k)} u(X_j), k=1,2 \tag{10}$$

再将式(10)代入式(6)得到对空间的离散,并对其整理可得

$$\sum_{j=1}^n (\omega_{ij}^{(2x_1)} + \omega_{ij}^{(2x_2)}) u^{k+1} - a_0 u^{k+1} = \begin{cases} -Q^{k+1} - a_0 u^k + a_0 \sum_{j=1}^k b_j (u^{k-j+1} - u^{k-j}), & k \geq 1 \\ -Q^1 - a_0 u^0, & k = 0 \end{cases} \quad (11)$$

2 数值算例

本文考虑在规则区域 $\Omega = [0, 0.5] \times [0, 0.5]$ 内, 检验时间分数阶扩散方程的有效性和准确性. 数值的准确性由均方根误差 (RMSE), 最大绝对误差 (MAE) 和最大相对误差 (RAE) 计算. 其误差定义如下:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (u(X_j, t^k) - \hat{u}(X_j, t^k))^2}$$
$$MAE = \max_{1 \leq j \leq N} |u(X_j, t^k) - \hat{u}(X_j, t^k)|$$
$$MRE = \max_{1 \leq j \leq N} \frac{|u(X_j, t^k) - \hat{u}(X_j, t^k)|}{|u(X_j, t^k)|}$$

这里, N 表示总节点的数, $X_j = (x_j, y_j)$, $u(X_j, t^k)$ 和 $\hat{u}(X_j, t^k)$ 分别表示第 k 时间层上 X_j 点处给定偏微分方程的解析解和数值解.

算例

$$\frac{\partial^\alpha u(X, t)}{\partial t^\alpha} = \Delta u(X, t) + Q(X, t)$$
$$0 < \alpha < 1, X \in \Omega, t \in T$$

边界条件:

$$u(X, t) = t^2 e^{x+y},$$
$$X \in \partial\Omega, t \in (0, T)$$

初始条件:

$$u(X, 0) = 0, X \in \Omega.$$
$$\alpha = 0.9, \Omega = [0, 0.5]^2,$$

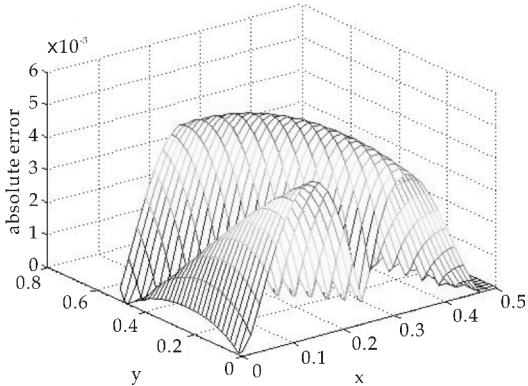
$$Q(X, t) = (2t^{2-\alpha} / \Gamma(3-\alpha) - 2t^2) e^{x+y}.$$

该方程的精确解为

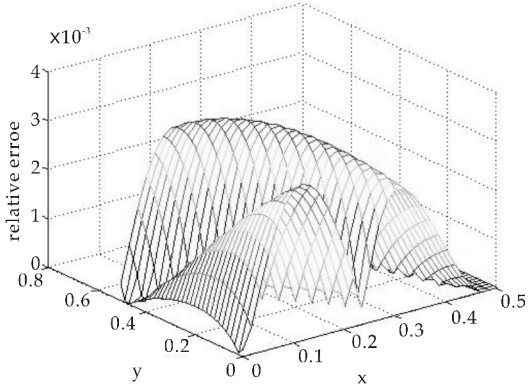
$$u(X, t) = t^2 e^{x+y}, x \in \Omega, t \in (0, T).$$

图 1 为选取网格点 $N = 961$, 分数阶导数 $\alpha = 0.9$, 时间步长 $dt = 0.1$, 参数 $c = 0.05$ 时的绝对误差和相对误差图.

图 2 为选取分数阶导数 $\alpha = 0.9$, 参数 $c = 0.02$ 时, 随着插值点个数增加, 不同时间步长下的均方差对比图; 图 3 为选取分数阶导数 $\alpha = 0.9$, 时间步长 $t = 0.1$ 时, 随着插值点个数增加, 不同参数下的均方差对比图.



(a) $N=961, \alpha=0.9, dt=0.1, c=0.5$ 时绝对误差图



(b) $N=961, \alpha=0.9, dt=0.1, c=0.5$ 时相对误差分布图

图 1 绝对误差和相对误差图

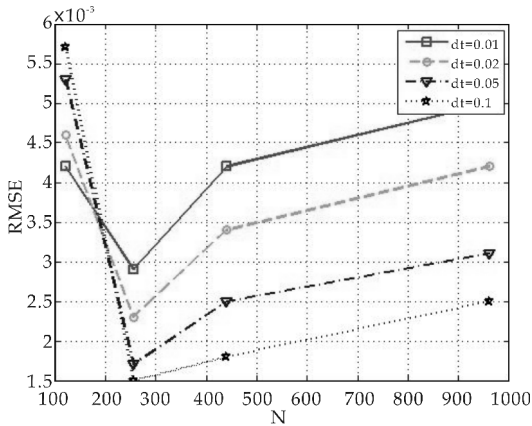


图 2 不同时间步长下的均方根误差比较

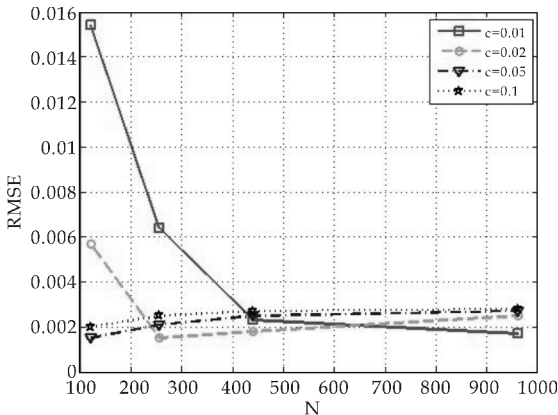


图 3 不同参数 c 下的均方根误差比较

从图 2 和图 3 可以看出,参数 c 和时间步长的选取对数值结果有较大的影响,当选取较大的时间步长时,精度有明显的提高,当插值点个数为 256 时,精度达到最高,当插值点个数的增加,精度变化幅度逐渐减小,最终趋于稳定,但如果点再继续增加,就可能会出现病态;当选取较小的参数 c 时,随着插值点个数的增加,精度开始有明显的提高,但

当插值点个数再增加时,精度变化幅度逐渐减小,最终趋于稳定.因此,选取适当的时间步长和参数 c 是提高数值结果精度的有效方法.

表 1 为选取时间步长 $t=0.1$,参数 $c=0.02$ 时,不同分数阶导数下的绝对误差和相对误差的结果比较.

表 1 $t=0.1, c=0.02$ 时不同 α 下的绝对误差和相对误差比较

α	N=121		N=256		N=441		N=961	
	MAE	MRE	MAE	MRE	MAE	MRE	MAE	MRE
0.4	1.60E-02	1.45E-02	9.7E-03	6.1E-03	1.22E-02	7.1E-03	1.34E-02	8.7E-03
0.6	1.62E-02	1.46E-02	8.5E-03	6.2E-03	1.09E-02	6.9E-03	1.21E-02	7.8E-03
0.7	1.64E-02	1.48E-02	7.1E-03	6.4E-03	9.4E-03	5.9E-03	1.05E-02	6.8E-03
0.9	1.72E-02	1.56E-03	7.3E-03	6.8E-03	4.2E-03	3.6E-03	5.20E-03	3.3E-03

从表 1 可以看出,当取时间步长 $t=0.1$,参数 $c=0.02$,分数阶的导数越接近 1 时,随着插值点个数的增加,误差越来越精确.

3 结论

本文在结合有限差分方法的基础上,应用微分求积方法对规则区域上的时间分数阶扩散方程进行数值求解.根据 Caputo 分数阶导数的积分定义,利用有限差分方法对时间导数进行离散,利用微分求积方法对空间导数进行离散,并通过数值算例得出数值结果.

数值结果表明,微分求积方法是解决时间分数阶扩散方程比较可行的方法.在解决问题的过程中,选取了 MQ 函数作为径向基函数,从图 3 可以看出参数 c 的选择对数值结果具有很大的影响,当选取适当参数 c 时,数值结果的精度更高.同时,还可得出时间步长和插值点个数也对其具有一定影响.

后续,还可进一步讨论在不规则区域上此方法的可行性以及怎样选取参数 c 可使数值结果达到更好的精度.

参考文献

[1] R Gorenflo, F Mainardi, D Noretta, et al. Discrete random walk models for space time fractional diffusion[J]. Chemical Physics, 2007, 284(1-2): 521-541.

[2] L Baowen, W Jiao. Anomalous heat conduction and anomalous diffusion in onedimensional systems[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(4): 318-322.

[3] Zhang X Y, Zhu H Q, Kuo L H. A comparison study of the LMAPS method and the LDQ method for time-dependent problems[J]. Engineering Analysis with Boundary Elements, 2013, 37: 1 408-1 415.

[4] F Liu, V Anh, I Turner, et al. Time fractional advection dispersion equation[J]. Journal of Applied Mathematics and Computing, 2003, 13: 233-245.

[5] H Wang, K Wang, T Sircar. A direct $O(N\log_2N)$ finite difference method for fractional diffusion equations[J]. Journal of Computational Physics, 2010, 229(299): 8 095-8 104.

[6] Katsikadelis J T. The BEM for numerical solution of partial fractional differential equations [J]. Computers & Mathematics with Applications, 2011, 62(3): 891-901.

[7] Li C, Zhao Z, Chen Y. Numerical approximation of non-linear fractional differential equations with subdiffusion and superdiffusion[J]. Computers & Mathematics with Applications, 2011, 62(3): 855-875.

[8] Jiang Y, Ma J. High-order finite element methods for time-fractional partial differential equations[J]. Journal of Computational & Applied Mathematics, 2011, 235(11): 3 285-3 290.

[9] Chen C M, Liu F, Turner I, et al. A Fourier method for the fractional diffusion equation describing sub-diffusion[J]. Journal of Computational Physics, 2007, 227(2): 886-897.

[10] Chen W, Ye L, Sun H. Fractional diffusion equations by the Kansa method[J]. Computers & Mathematics with Applications, 2010, 59(5): 1 614-1 620.

[11] Liu Q, Gu Y, Zhang P, et al. An implicit RBF meshless approach for time fractional diffusion equations[J]. Computational Mechanics, 2011, 48(1): 1-12.

[12] Fu Z J, Wen Chen, Leevan Ling, et al. Method of approximate particular solutions for constant and variable-order fractional diffusion modes[J]. Engineering Analysis with Boundary Elements, 2015, 57: 37-46.

[13] Chen W, Fu Z J. Recent advances on radial basis function collocation methods[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

[14] Micchelli C A. Interpolation of scattered data: Distance matrices and conditionally positive definite functions[J]. Constr Approx, 1986(2): 11-22.



* 文章编号:2096-398X(2017)06-0183-04

高校辅导员服务职能实现路径研究

王薇薇, 姚书志

(陕西科技大学 马克思主义学院, 陕西 西安 710021)

摘要:高等教育内外部环境的急剧变化迫切要求高等教育主管部门和高校自身重新审视辅导员的服务职能,对服务职能的细化以及其实现路径的研究具有较强的现实意义和实践价值.本文以辅导员职能的历史发展进程为主线,通过对高等教育发展规律的逻辑推演和文献梳理,科学划分了高校辅导员服务职能的历史发展阶段,明确提出了辅导员服务职能发展新阶段的特点,构建了思想政治教育引领服务平台、学业辅导服务平台、日常事务服务平台、心理健康与发展服务平台、职业规划与就业指导服务平台等“五位一体”的辅导员服务职能实现路径.该成果为高校辅导员队伍建设、学生思想政治教育工作的开展提供了理论支持和现实依据.

关键词:高校辅导员; 服务职能; 实现路径

中图分类号:G641

文献标志码:A

The research on realization path of college counselors' service function

WANG Wei-wei, YAO Shu-zhi

(College of Marxism, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The great internal and external changes of higher education urges higher education institutions and universities to re-examine the service role of counselors. It is significant to detail the role of counselors and how to realize it. Based on the history development of counselors' function, the features of the service role of counselors in the new period is put forward, according to the logic on the law of higher education development. The "Five in One" realization path of counselors' service function is constructed by political counseling service platform, learning counseling service platform, daily life service platform, mental health service platform, vocational planning and employment guidance service platform. The results of this paper provides theoretical support and actual basis for the construction of counselors and the political education of students.

Key words: college counselors; service function; realization path

0 引言

伴随着社会进步、经济快速发展和高等教育的深化改革,高校后勤服务社会化、校院两级管理模式、学生主体意识不断增强等逐渐被教育界、理论

界和社会大众所接受.在此背景下,传统大学生思想政治教育的方式方法受到了极大挑战,以显性思想政治教育和刚性管理为主的辅导员教育、管理职能显然已经很难满足现实需要.如今,“以学生为主体,服务学生成长成才”的人本理念正逐渐成为大

* 收稿日期:2017-11-07

作者简介:王薇薇(1992—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:高等教育管理、思想政治教育

学生思想政治教育的主流方向,而高校辅导员服务职能实现路径探索亦逐渐成为大学生思想政治教育的热点和难点问题。

1 高校辅导员服务职能的历史演进

以高等教育的国家属性、社会主义性质、社会功能、利益相关者等为分析维度,参照国内众多学者研究成果,通过对高等教育发展规律的逻辑推演和文献梳理,可以把辅导员的服务职能划分为这样一个逻辑演进过程:“教育职能阶段——教育、管理职能阶段——教育、管理、服务职能阶段——职能细化与实施阶段”^[1-3]。

以 1952 年国家颁布的《关于在高等学校有重点地试行政治工作制度的指示》为标志,确立了教育职能阶段(20 世纪 50 年代至 70 年代末)。50 年代初,国家提出在高校设立政治辅导员,并明确其职能为“学生政治学习、思想改造工作”^[4];随后又进一步表述为“学生的政治理论学习和社会活动”。在这个阶段,辅导员的主要工作体现为用马克思列宁主义基本观点、毛泽东思想对学生思想、世界观等进行改造,确保党对高校在政治上的绝对占领^[5]。具体手段体现为政治挂帅、思想领导、行为教育。这一阶段服务职能被淡化。

以 1987 年颁布的《中共中央关于改进和加强高等学校思想政治工作的决定》为标志,确立了教育、管理职能阶段(80 年代至 90 年代末)。80 年代初,国家提出辅导员是高校教师队伍的一部分,是从事学生思想政治教育工作的专职人员,担负着全面培养学生的重要任务。这个观念的确立,意味着高校辅导员在具有教育职能的同时,也被赋予了管理的职能,辅导员思政教师身份由此确立^[6]。在这个阶段,辅导员主要工作表现为在对学生进行思想政治教育的同时,还要对学生的学业进步、生活习惯养成、社会行为规范进行管理。具体手段体现为思想教育、生活规范、行为管控^[7]。这一阶段服务职能出现萌芽,隐含于教育管理职能之中。

以 2006 年教育部颁布的《普通高等学校辅导员队伍建设规定》为标志,确立了教育、管理、服务职能阶段(2000 年至 2014 年)。伴随着高校实行并轨招生、学生自主择业、高校扩招等新形势,国家提出高校辅导员开展工作要在坚持与党中央保持一致的政治立场和政治方向基础上,成为大学生健康成长的指导者和引路人。这是辅导员服务职能理念出现的萌芽。随后这一职能被细化为辅导员要为学生提供专业服务、帮助学生解决具体问题,并把这

些问题具体化为帮困、心理、就业、职业生涯规划、人际关系等工作内容^[8,9]。在这个阶段,辅导员主要工作表现为在对学生进行思想教育、学业引导、生活规范的同时,还应当对学生开展心理辅导、就业教育、助学扶贫、职业规划等工作。从目前众多高校的实践来看,对于上述工作,辅导员基本是从管理的视角进行了“表面化”的工作,服务的广度、深度都停留在思想层面,而在实际工作上则表现为“大而化”,很少予以体现。简而言之,此阶段提出了辅导员服务职能思想,且各高校在具体实施路径上也都进行了有效探索,但整体而言,服务职能仍停留在“有想法,有行动,不具体,不深入”层面。

以 2014 年教育部颁布的《高等学校辅导员职业能力标准(暂行)》为标志,确立了职能细化与实施阶段(2014 年至今)。在这个阶段,辅导员专业化、职业化建设经过多年探索后,由国家层面在总结成功经验基础上,对辅导员工作提出了具体标准、可量化工作要求和分层等级划分。这个阶段区别于前三个阶段的地方在于“职能的细化和工作实施的标准”。具体表现为:一是,对辅导员队伍建设中的准入、考核、培养、发展、退出等进行了规范;二是,将辅导员的教育、管理、服务职能从辅导员等级划分、具体工作范畴、应具有的工作素养、应具备的工作能力等方面予以详细描述,从而将辅导员的工作职能体现到具体的工作上面,具有较强的可实施性。由此,辅导员服务职能不再停留在思想层面,而是转化为日常工作中的具体行为^[10]。同时,这一阶段对辅导员教育、管理、服务职能的内部逻辑关系有了更清晰地描述,可归结为“教育管理内化于服务,服务外化于教育管理”。这一阶段服务职能被进一步细化并有了具体的实施路径。

2 “五位一体”高校辅导员服务职能实现路径的构建

面对剧变的高校生存环境,为增强学生思想政治教育实效,需对辅导员服务职能的实现路径进行分析。应以服务学生成长成才为中心,以优化校园软硬件环境、提升教育教学质量为抓手,努力打造思想政治教育引领服务平台、学业辅导服务平台、日常事务服务平台、心理健康与发展服务平台、职业规划与就业指导服务平台,从而构建“五位一体”的辅导员服务职能实现路径。

在这过程中,把大学生思想政治工作的教育、管理融入服务当中,使之变为更深层次的服务,在服务之中体现教育、管理的职能,在教育、管理过程中增强服务实效,实现“教育管理内化于服务,服务

外化于教育管理”^[11]。

2.1 思想政治教育引领服务平台

辅导员利用“两微一端”,采用学生容易接受的语言表达形式,积极传播党章党规党史、习近平总书记系列重要讲话精神、十九大精神等内容,为学生特别是思想追求进步、政治热情高的学生学习马克思主义中国化最新理论提供资源服务,正确引领学生树立社会主义核心价值观。辅导员提供学习资源的能力达到让学生“举手可得、抬眼可见”的水平,使学生能够随时随地学习党的理论。

辅导员认真开展主题班会,班会内容主要涉及学生关心的社会热点问题。这要求辅导员应具有良好的理论水平,能熟练应用马克思主义的观点、方法,采用学生喜闻乐见、容易接受、不逆反的方式,来分析社会热点问题,为学生树立科学的价值观、人生观提供引领服务,帮助学生深刻认同社会主义核心价值观,牢固树立共产主义理想^[12]。

辅导员以社会主义核心价值观为主线,认真备课,制作主题鲜明、内容充实、版式精美的课件,以党课、团课为有效载体,在课堂授课过程中为学生提供引人共鸣、内心接受的教学服务,充分发挥教学在思想政治教育工作中的潜移默化引领功能。

2.2 学业辅导服务平台

辅导员以学生所在年级、学业学习情况为变量,划分层次,有针对性地对不同年级、不同学习情况学生提供学业辅导服务^[13]。

对大一的学生,针对其对专业不甚了解、自我认知模糊的特点,提供学业生涯规划服务,帮助其规划好四年学习生活;对大二的学生,针对学生即将开始英语等级考试、专业基础课开课等特点,为学生提供等级考试技巧培训服务、专业认知讲解服务,帮助学生顺利通过等级考试,并对本专业的专业课学习有宏观认识;对大三的学生,针对学生对专业了解不深、学习松懈等问题,形成“辅导员+专业教师”辅导团队,组织校内优质资源,邀请专业教师为学生提供专业前沿知识讲解和核心知识辅导,帮助学生深入学习专业课,建立系统的专业知识体系,使学生对专业产生浓厚兴趣;对大四的学生,针对选择继续深造的学生,帮助学生综合评估自身优势和劣势,在考研复习计划、报考院校选择、报考专业选择、出国深造等方面提供咨询服务,帮助学生安心复习、根据自身情况作出合理选择,助其考研或出国成功。

2.3 日常事务服务平台

辅导员没有能力也不可能为全体学生提供全

面的日常事务服务,所以辅导员必须发挥人力资源优势,着力培养一支精干高效、有服务意识的学生干部队伍,形成一个“显性学生干部+隐形辅导员”的服务体系,不断提高学生干部队伍在辅导员带领下服务学生的能力和水平,以点带面,不断提高辅导员有效服务的辐射面。

辅导员应根据学生工作业务模块,设立学生业务助理负责专项业务工作。由经过系统培训的学生业务助理解决日常中学生遇到的求学、就业、心理健康、生活等诸多困难,增强学生自我服务能力。例如奖助贷学生业务助理,具体协助辅导员开展学生奖学金评选发放、助学金认定审核发放、生源地贷款申请审批等工作。

学校在学生生活区建立“一站式”学生事务大厅,按照学生工作的不同模块分配到不同窗口,由辅导员轮流值班,面对面地为学生提供各项日常事务办理服务、咨询服务。

辅导员以谈心谈话、主题班会、案例分析等形式,灵活地将稳定安全、维稳反恐的现状、危害、案例告知学生,不断提高学生辨别是非、识别危险的能力,为提高学生安全意识、丰富安全常识提供服务^[14]。

2.4 心理健康与发展服务平台

组织辅导员考取相关心理咨询师资质^[15]。学校承担相关考试培训费用,实现辅导员心理咨询工作专业化,具有心理咨询师资质的辅导员不少于辅导员总数的三分之二。为更好适应大学生群体发展和个性发展的需要,辅导员应根据心理服务的目标、群体规模、效果等不同而提供不同种类的服务,并对参与咨询的学生建立档案库,及时跟踪,定期回访。

设立心理咨询工作室。由具有心理咨询师资质的辅导员轮流坐班,为有心理障碍、焦虑、感情危机、学业危机等问题的学生提供针对性服务,在服务过程中辅导员务必要注意对学生隐私和自尊心的保护。以心理咨询工作室为依托,辅导员定期开展全校学生心理健康摸底调查,为学校开展团体心理辅导提供数据支持、调查依据。在心理咨询工作室指导下成立学生心理咨询协会,提高心理咨询辐射面。

团体心理辅导服务:一是,根据阶段性出现的集体心理问题进行集中辅导,这些问题主要包括发展焦虑(如就业和考研压力)、社会适应性(实习生与毕业生心理问题干预)等;二是,依据大学生从入

校至毕业的心理变化特点来进行集体心理辅导。

在新生入学时开展入学适应性指导,旨在帮助学生顺利过渡,尽快适应大学生活;随着学生在校时间增长,心理辅导的重点应放在为解决日常生活矛盾的服务,例如失恋、宿舍人际关系不和谐等大部分学生都难以避免的问题,提前教授学生社会心理学相关知识、人际交往技巧,以帮助学生树立正确的人际交往观念,正确处理矛盾,构建和谐人际关系;对临近毕业的学生提供发展性心理辅导服务和社会适应性服务,帮助学生树立正确的择业观,完成从“大学生”到“社会人”的身份转变。

一对一心理辅导服务:这类服务的对象主要集中在两类问题。一类是重大事件、应激事件,如父母离异、家庭重要成员去世、因意外丧失经济来源等造成的心理健康问题;另一类是对潜在发生的个性案件的舆情监控,如在网络平台发表过激言论、同学之间矛盾重生、学生个体性情大变等心理健康问题。这两类情况都需要给予重点关注,进行一对一系统的提前干预性指导^[16]。

2.5 职业规划与就业指导服务平台

学校划拨专门经费,组织辅导员参加职业指导师培训,鼓励辅导员考取相关资质,具有职业指导师资质的辅导员不少于辅导员总数的三分之二。无任何学生工作职业资质的辅导员不得参加职称评审、岗位晋级。学院设置专职就业辅导员。

选聘具有职业指导师资质的辅导员,开设职业生、就业指导公开课。在授课过程中,应秉持“因人而异”的服务理念,依据霍兰德职业兴趣测试结果,在保护学生个性与天赋基础上,为学生提供职业生涯规划、撰写简历等指导服务。

辅导员带队参加职业生涯规划大赛、创业大赛等,指导学生身临其境地设计职业生涯规划、模拟企业运营,为提高学生的自我能力认知、职业发展认知、就业创业能力提供专业服务。

学校设立“就业指导工作室”。一是,让具有职业指导师资质的辅导员讲授求职技巧、宣传就业政策,强化学生职业匹配度;二是,让辅导员整合自身社会资源,搭建就业信息平台,积极邀请企业来校招聘,为大学生就业提供就业信息服务;三是,学校对职业生涯规划 and 就业指导教学进行集中管理,不断提高教育教学实效^[17]。

学校设立职业生涯规划协会、就业指导协会等学生组织。由经验丰富的辅导员担任负责人,以学生组织为抓手,发挥学生组织自我服务的功能,鼓励学生多元化就业、自主创业;由辅导员担任校友

会联络员,充分整合校友资源,邀请校友来校分享就业、创业故事或回校招聘。

3 结论

本文以辅导员职能的历史发展进程为主线,通过对高等教育发展规律的逻辑推演和文献梳理,将高校辅导员职能划分为:教育职能阶段——教育、管理职能阶段——教育、管理、服务职能阶段——职能细化与实施阶段。思想政治教育引领服务平台、学业辅导服务平台、日常事务服务平台、心理健康与发展服务平台、职业规划与就业指导服务平台等的“五位一体”是高校辅导员服务职能的实现路径。

参考文献

- [1] 白净. 高校辅导员角色冲突及定位研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2012.
- [2] 林杨. 新时期高校辅导员的角色定位与职能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
- [3] 张小刚. 甘肃省高校辅导员管理机制创新研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2013.
- [4] 杨铁军. 我国高校辅导员队伍建设和职能定位演变过程回顾及启示[J]. 黑龙江教育(高教研究与评估), 2007(11): 19-21.
- [5] 林泰. 大学德育新探——社会主义市场经济与高校思政工作研究[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997.
- [6] 陈翠荣, 储祖旺, 胡成玉. 我国高校辅导员制度的变迁与展望[J]. 学校党建与思想教育, 2014(4): 83-86.
- [7] 佟自光. 高校辅导员职能的历史变迁及困境分析[J]. 赤峰学院学报(汉文哲学社会科学版), 2012, 33(11): 228-230.
- [8] 明晓晖. 新形势下高职院校辅导员职能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2007.
- [9] 陈旭, 彭庆红. 高校辅导员队伍的职能论析[J]. 思想教育研究, 2009(12): 37-40.
- [10] 李永山. 论高校辅导员学业指导能力标准的完善[J]. 思想教育研究, 2016(10): 104-107.
- [11] 邹永厚. 高校辅导员职能的历史变迁[J]. 高校辅导员学刊, 2011, 3(2): 1-4.
- [12] 高鹏. 服务型思想政治教育辅导员角色定位与职能研究[J]. 教育教学论坛, 2015(26): 13-14.
- [13] 任新红, 夏夏. 从角色定位看我国高校辅导员职业化发展——与美国高校对比[J]. 西南交通大学学报(社会科学版), 2009, 10(4): 88-92.
- [14] 白净. 新时期高校辅导员的角色定位[J]. 辽宁医学院学报(社会科学版), 2012, 10(1): 107-109.
- [15] 杨耀稳. 论高校辅导员的基本职能[J]. 教育与职业, 2009(6): 59-61.
- [16] 王珊, 李国辉. 新时期高校辅导员工作职能定位的思考[J]. 思想政治教育研究, 2012, 28(1): 130-132.
- [17] 孙素芳. 高校辅导员职业指导职能及其培养模式研究[J]. 山东省青年管理干部学院学报, 2010(4): 68-70.

【责任编辑: 晏如松】