

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0001-06

# 复合纤维素酶水解对漂白马尾松纤维形态和结构的影响

李新平<sup>1</sup>, 王 转<sup>1</sup>, 杜 敏<sup>1</sup>, 王志杰<sup>1</sup>, 陈立红<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**研究了复合纤维素酶对漂白马尾松纤维表面形貌、形态参数和结构的影响. 实验结果表明,在一定范围内,增加反应时间和酶用量都可以增强酶水解的反应程度. 酶优先作用于纤维表面和样品中本身存在的细小纤维. 随着酶用量的增加,纤维逐渐发生起皮、剥皮、断裂等现象,细小纤维含量逐渐增加,纤维的平均长度先略微增加后逐渐降低,其平均聚合度和反应效率在逐渐下降. 当酶用量为  $20\text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$  时,纤维的平均长度下降 70%,细小纤维含量由 16.8% 增加至 72.4%,聚合度下降 53%. 结晶度分析表明,复合纤维素酶首先主要作用于纤维素的无定形区,随着酶用量的增加,酶同时水解结晶区和无定形区,结晶度呈现先增大后减小的周期性变化,但仍保持典型的纤维素 I 的结构.

**关键词:**复合纤维素酶; 酶水解; 纤维形态; 结晶度; 聚合度

**中图分类号:**TQ353      **文献标志码:** A

## Influence of complex cellulase hydrolysis on fiber morphology and structure of bleached masson pine

LI Xin-ping<sup>1</sup>, WANG Zhuan<sup>1</sup>, DU Min<sup>1</sup>, WANG Zhi-jie<sup>1</sup>, CHEN Li-hong<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The effect of complex cellulase on the bleaching masson pine fiber surface, morphology parameter and structure was investigated. The results showed that increasing the time and dosage can enhance the degree of hydrolysis reaction within a certain range. The cellulase preferentially acted on fines existed in the sample and on the surface of the fiber. With the increasing of dosage, peeling and breaking occurred, fines content increased, the average length increased at first and then gradually reduced. The degree of polymerization of the cellulase and reaction efficiency was gradually decreased. When the dosage was  $20\text{ U}\cdot\text{g}^{-1}$ , the average length decreased by 70%, fines content increased from 16.8% to 72.4%, the degree

\* 收稿日期:2014-12-13  
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础研究计划项目(2014JZ013); 陕西省科技厅重点实验室科研计划项目(2011HBSZS014); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-21)  
作者简介:李新平(1965-),男,新疆库尔勒人,教授,博士生导师,研究方向:纤维素功能性材料

of polymerization decreased by 53%. The crystallinity had a periodical change which increased first and then decreased. Within a certain time, the crystallinity showed that cellulase hydrolysed the amorphous at first, then cellulase acted on the amorphous and crystallization zone at the same time, but the crystal structure remained the typical cellulose I.

**Key words:** complex cellulase; enzymatic hydrolysis; fiber morphology; crystallinity; degree of polymerization

## 0 引言

纤维素微纤丝 (Cellulose Microfibril, 简称 CMF), 作为一种新型的纳米纤维素产品, 其性能优异, 可应用于食品、化妆品、医药、包装、建材、造纸、涂料和复合材料等领域, 市场前景极为广阔<sup>[1-9]</sup>. 目前, 制备 CMF 的方法主要有两种: 一种是机械法, 其面临的一个最大问题是高能耗; 另一种是预处理结合机械法, 有酸、碱、氧化剂和生物酶预处理等.

酸、碱处理耗用大量的化学药品, 而且分离提取会产生大量废水; 氧化剂处理则存在纤维素过度降解和降解不均匀等缺陷<sup>[8]</sup>; 纤维素酶处理是一个相对温和的过程, 酶水解能润胀纤维原料, 使之在水中具有较好的流动性, 可缓解后续机械处理中的堵塞故障, 还能加速细胞壁的解离, 减少机械处理次数, 从而降低能耗<sup>[10-12]</sup>. 已有研究发现, 纤维素酶能够促进纤维的细纤维化, 增强纤维间的结合力, 同时能降低打浆和精磨时间, 有助于纤维的改性<sup>[3,4]</sup>. 因此, 采用纤维素酶预处理纤维, 是制备 CMF 的一个重要环节, 掌握其酶水解机理对成功制备 CMF 及降低机械解离能耗可谓至关重要.

马尾松广泛分布在我国南部, 生长迅速, 其木材纤维细长、柔软, 是造纸和人造纤维板的重要原材料之一. 本文采用复合纤维素酶对漂白马尾松纤维进行了处理, 对制备 CMF 的一个特定环节, 即酶预处理进行了研究, 重点探讨了复合纤维素酶对纤维长度、宽度、表面形态及聚集态结构的影响, 从而为酶预处理机理及酶预处理制备 CMF 的实际应用提供了一定的理论基础.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

浆料: 漂白马尾松纤维 (未干燥过的浆), 取自国内某造纸企业; 纤维素酶: 商品名称为 Celluclast 1.5L, 滤纸酶活  $81 \text{ U} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 是一种复合纤维素酶, 含有内切纤维素酶 (EG)、外切纤维素酶 (CBH) 和纤维二糖酶 (BG), 购自 Sigma 公司; 柠檬酸缓冲

液和 3,5-二硝基水杨酸 (DNS 试剂): 其配置参照文献[13]进行; 铜乙二胺溶液: 购自中国制浆造纸研究院.

### 1.2 酶水解

(1) 当酶水解时间不变时, 将称好的浆料置于锥形瓶中, 加入一定量经稀释的酶液和  $\text{pH}=4.8$  的柠檬酸缓冲液, 调节浆浓为 3%, 然后置于恒温水浴振荡器中, 设定温度为  $50^\circ\text{C}$ , 反应 2 h. 反应结束后, 立即用沸水浴灭活 10 min, 用布氏漏斗抽滤, 蒸馏水反复洗涤, 收集滤液及纤维, 纤维撕碎后置于聚乙烯自封袋中平衡水分备用.

(2) 当酶用量不变时, 其实验方法和实验条件同上, 保持酶用量为  $5.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$ , 改变酶水解时间.

### 1.3 分析检测

#### 1.3.1 纤维得率分析

在碱性条件下, DNS 与还原糖发生氧化还原反应, 产物在煮沸条件下显棕红色, 且在一定浓度范围内, 其颜色深浅与还原糖含量成比例关系, 因此, 可用比色法来测定还原糖含量.

取酶水解滤液 1.0 mL 于 25 mL 的具塞试管中, 加入 3.0 mL 的 DNS 溶液, 混合均匀后在沸水浴中反应 5 min 使其显色, 快速冷却后用蒸馏水稀释至 25 mL, 用分光光度计在 540 nm 处测其吸光度, 以蒸馏水代替滤液作为空白样较零. 然后, 对照葡萄糖标准曲线计算出还原糖的含量.

通过测量反应前后纤维的质量变化, 即称重法, 来计算纤维得率.

#### 1.3.2 表面形貌分析

纤维经赫氏试剂染色后, 在多媒体光学显微镜下进行观察和拍照; 另取少量风干的纤维样品, 经表面喷金后, 用日立 S4800 型扫描电镜观察, 加速电压为 5 kV.

#### 1.3.3 纤维形态分析

取一定量纤维, 用纯净水稀释至 1 000 mL, 在标准浆料疏解器中解离, 用 MorFi Compact 纤维形态分析仪测定其平均长度、宽度、卷曲率, 以及细小纤维含量等参数.

1.3.4 纤维筛分分析

取相当于 10 g 绝干量的纤维,用保尔筛分仪筛分,观察不同筛网上纤维含量的变化.

1.3.5 X-射线衍射分析

采用中兴 FZ102 型植物试样粉碎机,将风干的样品粉碎,筛取 100 目的纤维组分,用真空干燥箱(60 ℃,−760 mmHg)干燥 4 h.称取 0.2 g 干燥后的样品,在红外压片机上制成片,用片剂在 D/max2200PC 型 X-射线衍射仪上做结晶衍射图.实验条件为:Cu 靶 Ka 射线,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度 4 °/min.

高度法计算纤维素的结晶度,是根据 Segal 等<sup>[14]</sup>提出的方法进行.用结晶指数  $CrI$  表示纤维素的结晶程度.结晶度的计算公式为:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $I_{002}$ 为结晶区的衍射强度; $I_{am}$ 为  $2\theta=18^\circ$  时非结晶背景衍射的散射强度.

1.3.6 纤维素聚合度测定

采用有关纸浆黏度的国家标准方法,用铜乙二胺溶液将纤维溶解成纤维素溶液,通过测纤维素溶液的黏度来计算纤维素的聚合度( $\overline{DP}$ ):

$$\overline{DP}^{0.905} = 0.75[\eta] \quad (2)$$

式(2)中: $[\eta]$ 为纤维素-铜乙二胺溶液的特性黏度, $\overline{DP}$ 为纤维素的平均聚合度.

用单位酶用量下平均聚合度的下降值来表示反应效率.

2 结果与讨论

2.1 酶水解对纤维得率的影响

图 1 为水解时间 2 h,不同酶用量下水解液中还原糖含量和纤维得率的变化情况.由图 1 可以看出,随着酶用量的增加,水解产生的还原糖含量不断增加,而纤维得率则不断下降,水解速率也在减缓.当水解时间为 2 h、酶用量为  $30.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,纤维得率仅为 60% 左右.

图 2 为保持酶用量  $5.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  不变,改变反应时间时,其还原糖含量和纤维得率的变化情况,浆浓均为 3%,pH 为 4.8.由图 2 可知,当保持酶用量为  $5.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,随着反应时间的增加,水解液中还原糖含量不断增加,而纤维得率不断降低,当水解时间达 25 h 时,纤维得率在 60% 左右,与图 1 水解时间 2 h、酶用量为  $30.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时的纤维得率相近.

当水解时间达 50 h 时,纤维得率只有 50% 左

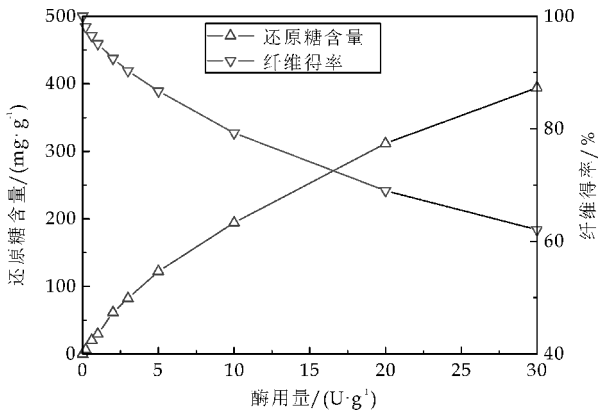


图 1 酶用量对水解液中还原糖含量和纤维得率的影响

右.这可以说明,在一定范围内,增加酶用量和延长反应时间,都可以增强纤维的水解程度.酶水解产物的堆积,尤其是还原糖的产生,会对反应有一定的抑制作用;另一方面,水解时间过长会在一定程度上降低酶活力,从而导致反应速率逐渐降低.管斌和鲁杰的研究均认为水解时间延长,酶失活程度相对增加,水解产物会对酶产生反馈抑制作用,从而使得还原糖产生的速率下降<sup>[15,16]</sup>.

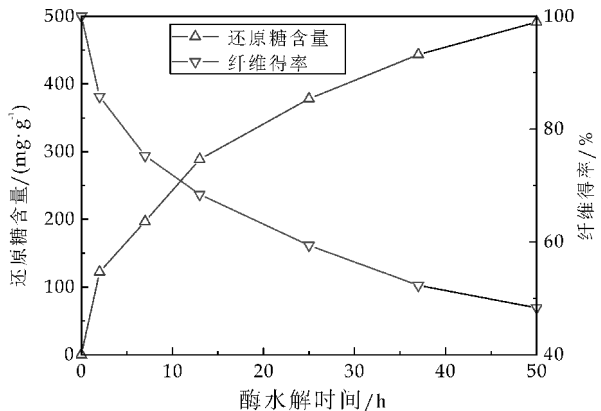


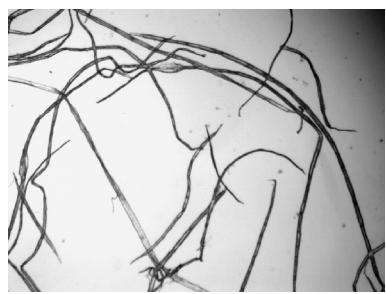
图 2 酶水解时间对水解液中还原糖含量和纤维得率的影响

2.2 酶水解对纤维表面形态的影响

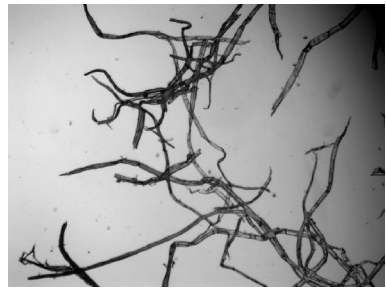
图 3 为经纤维素酶处理 2 h 后纤维的光学显微镜照片,放大倍数为 40 倍.由图 3 可以观察到,酶处理前,漂白马尾松纤维细长、柔软、细小纤维含量少.当酶用量为  $10.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,纤维长度明显减小;当酶用量继续增大到  $20.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,大量纤维被切断,只有少量的长纤维存在.

图 4 为纤维的扫描电镜图,放大倍数为 2 000 倍.由图 4 可以观察到,酶水解前,纤维表面没有裂口,但有细小纤维存在,其表面并不光滑;当酶用量较低,为  $0.2 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,纤维表面几乎观察不到细小纤维,表面变得较为光滑,纤维整体保持完整;当





(a) 对照样



(b)  $10.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$



(c)  $20.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$

图 3 经不同酶用量处理后纤维的光学显微镜图片( $\times 40$ )

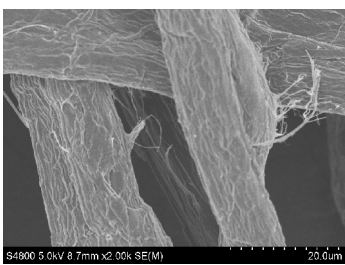
酶用量为  $2.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,纤维起皮现象明显,表面不再光滑;当酶用量为  $5.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,起皮现象加剧,部分纤维表面被剥落;当酶用量为  $10.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $20.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,纤维表面剥皮现象严重,且裂口明显增加,纤维主体发生严重断裂。

结合光学显微镜图片可以看出,在反应初期,酶优先与比表面积较大的细小纤维反应,随着酶用量的增大,纤维素酶逐渐向内部渗透,进攻纤维主体,使纤维素大分子链发生断裂,纤维细胞壁中微细组织之间的粘结减弱,逐渐发生起皮、剥皮、断裂等现象。因此,当酶用量很大时,大量纤维被切断。

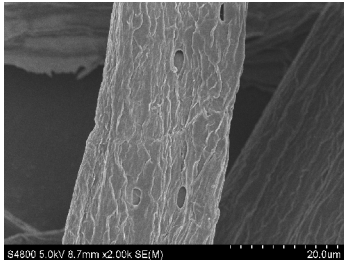
2.3 酶水解对纤维形态参数的影响

MorFi Compact 纤维形态分析仪设定测量的纤维数为 5 000 根,浓度为  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由光学显微镜和扫描电镜图片可以观察出酶水解对纤维表面产生了一定的影响。表 1 为漂白马尾松纤维经纤维素酶处理后的形态参数。

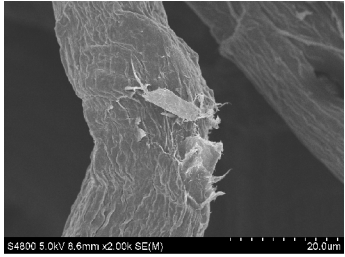
由表 1 可知,随着酶用量增加,细小纤维(长度



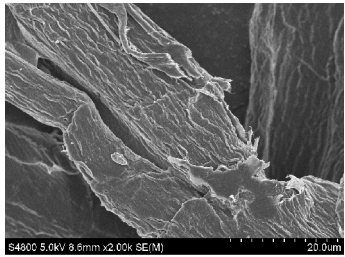
(a) 对照样



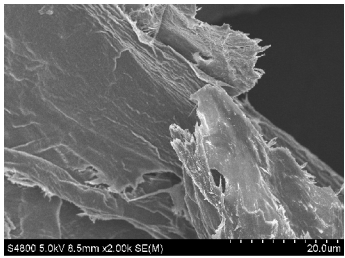
(b)  $0.2 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$



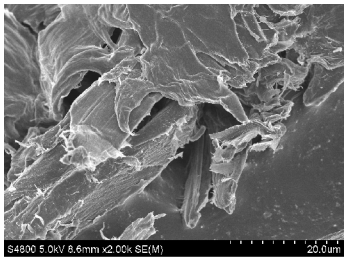
(c)  $2.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$



(d)  $5.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$



(e)  $10.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$



(f)  $20.0 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$

图 4 经不同酶用量处理后纤维的扫描电镜图片( $\times 2\,000$ )



<200  $\mu\text{m}$ )含量不断增加,纤维的平均长度先增加后减小,这是因为酶用量较低时(<0.6  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ ),纤维表面和样品中本身存在的细小纤维优先反应、溶解,使得平均长度暂时增加.但随着反应的进行,细胞壁外层逐渐被剥落,纤维会被切断,导致平均长度下降.当酶用量为 20.0  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,纤维的数均长度由 1 396  $\mu\text{m}$  下降到 424  $\mu\text{m}$ ,重均长度由 2 250  $\mu\text{m}$  下降到 686  $\mu\text{m}$ ,均下降约 70%,细小纤维含量则由 16.8%增加至 72.4%.

纤维宽度则先减小后增大,这说明酶水解是从表面开始进行的.在酶的作用下,纤维外层发生溶解或者剥落,导致宽度减小.随着反应的进行,纤维素分子链不断地被切断,酶逐渐向内渗透,纤维水化润胀程度增加,内部结构变得疏松,使宽度又呈增加的趋势.但当细小纤维含量较多时,会影响纤维平均宽度的测定,必然使宽度的测量误差加大.因此,当酶用量为 20.0  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,所测纤维宽度为 33.6  $\mu\text{m}$ ,其结果可能偏大.

表 1 酶水解对纤维形态参数的影响

酶用量 /( $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ )	数均长度 / $\mu\text{m}$	重均长度 / $\mu\text{m}$	纤维宽度 / $\mu\text{m}$	细小纤维 含量/%
0	1 396	2 250	30.1	16.8
0.2	1 454	2 269	30.0	17.8
0.6	1 400	2 267	29.8	22.0
1.0	1 280	2 103	30.1	22.1
2.0	1 219	2 032	30.3	22.7
3.0	1 200	2 028	31.2	23.9
5.0	933	1 662	31.8	24.5
10.0	800	1 521	31.9	33.0
20.0	424	686	33.6	72.4

2.4 酶水解对纤维筛分各组分的影响

通过保尔筛分仪筛分,可以测定在 16 目、30 目、50 目、100 目、200 目等筛板上纤维的含量,从而了解纤维的长度变化.表 2 为不同酶用量下各纤维组分的含量变化.由表 2 可以看出,未经酶处理的纤维较长,R16 的组分最多,占 69.20%,细小纤维(P200 目)仅占 4.35%.当酶用量为 20.0  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,R16 的纤维只有 0.35%,而 P200 的细小纤维高达 70.20%,此时,纤维已发生严重断裂.R16 的纤维组分逐渐减少,说明酶水解使纤维不断地被切断.

P16/R30、P30/R50、P50/R100 的纤维组分则先增加后减少,这说明长纤维先被切断成较短的纤维,导致 P16/R30、P30/R50、P50/R100 的纤维组分暂时增大,随着酶用量的增加,细胞壁的剥落和纤维断裂程度都增加,纤维最终被切断为细小纤维,故 P16/R30、P30/R50、P50/R100 的纤维组分最后呈减小的趋势.酶优先与纤维表面和样品中本

身存在的细小纤维反应,导致 P100/R200 的纤维先减小.P200 的组分逐渐增加,这是因为纤维细胞壁逐渐发生剥落、纤维被切断,使得细小纤维的含量不断增加,这与 MorFi Compact 纤维形态分析仪的分析结果保持一致.

表 2 酶水解对纤维筛分不同组分的影响

酶用量 /( $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ )	筛分比例/%					
	R16	P16/ R30	P30/ R50	P50/ R100	P100/ R200	P200
0	69.20	15.75	5.90	2.72	2.08	4.35
0.2	68.83	15.99	6.01	2.74	1.74	4.69
0.6	68.53	16.05	6.33	2.84	1.52	4.73
1.0	66.46	16.23	6.53	3.46	2.22	5.10
2.0	61.10	17.57	7.41	3.92	2.94	7.07
3.0	48.48	20.85	9.82	6.01	3.34	11.49
5.0	21.06	23.59	14.51	12.63	8.10	20.11
10.0	7.02	18.34	13.82	15.39	14.34	31.09
20.0	0.35	1.29	3.27	7.80	17.09	70.20

2.5 酶水解对纤维素结晶度的影响

图 5 为酶水解前后纤维素的 X-射线衍射图.由图 5 可知,水解前后,纤维素的特征吸收峰均在 16.0°和 22.5°附近,属于纤维素 I 的晶态结构,晶型并未发生改变.

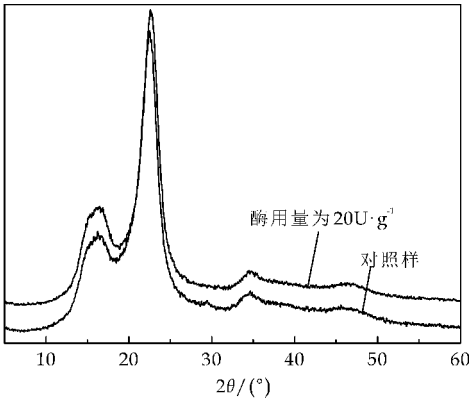


图 5 酶水解前后纤维素的 X-射线衍射图

随着酶用量的增加,纤维素的结晶度呈先增大后减小的周期性变化,结果如表 3 所示.当酶用量由 0 增加到 2.0  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,纤维素的结晶度不断增加.这是由于纤维素无定形区分子链取向较差,而结晶区结构致密,所以,酶对于无定形区的可及度较高,无定形区的反应程度相对于结晶区要激烈,主要表现为无定形区发生水解,纤维素结晶度逐渐增大.

当酶用量由 2.0  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 3.0  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,纤维素结晶度略有下降.因为有更多的纤维素酶吸附于结晶区,复合纤维素酶的协同作用使结晶区也发生水解,结构变得疏松,使一部分结晶区被水解为无定形区,从而纤维素的结晶度降低.此时,无定

形区在水解的同时获得了一定程度地增加,故继续增加酶用量时,结晶度又会呈现先增大后减小的变化.但在此时,大部分无定形区均已发生水解,结晶区的水解相对较难,纤维素结晶度整体有所提高.

由此说明,在一定时间内,复合纤维素酶首先主要作用于纤维素的无定形区,使纤维素结晶度增大.当无定形区发生一定程度地降解后,随着酶用量的增加,酶同时水解结晶区和无定形区,结晶区的水解使得无定形区域暂时增加,结晶度就会呈现出周期性的变化.

表 3 酶用量对纤维素结晶度的影响

酶用量/(U·g <sup>-1</sup> )	结晶度/%
0	70.33
0.2	74.44
0.6	75.01
1.0	76.12
2.0	76.66
3.0	75.71
5.0	78.17
10.0	77.02
20.0	76.92

2.6 酶水解对纤维素聚合度的影响

表 4 是用不同酶用量的纤维素酶处理后漂白马尾松纤维的平均聚合度和分子质量的变化情况.用单位酶用量下平均聚合度较对照样的下降值来表示反应效率,单位为(U·g<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>.

由表 4 可见,随着酶用量的增加,纤维素的平均聚合度和反应效率均逐渐降低.未经酶水解时,纤维素平均聚合度为 734;当酶用量为 0.2 U·g<sup>-1</sup>时,平均聚合度为 638,较对照样下降 13%,此时反应效率为 480;当酶用量为 5.0 U·g<sup>-1</sup>时,纤维素平均聚合度为 410,反应效率为 65;当酶用量继续增大至 20.0 U·g<sup>-1</sup>时,纤维素平均聚合度下降至 343,较对照样下降 53%,反应效率只有 20.

根据纤维素降解的协同作用,内切纤维素酶可以随机地切断纤维素分子链,为外切纤维素酶提供分子链末端,外切纤维素酶以纤维二糖为单位从纤维素分子链末端进行切割,最后由纤维二糖酶将它们水解为葡萄糖.因此,随着酶用量的增加,必然会导致纤维素大分子链逐渐断裂,纤维素平均聚合度从而下降.而平均聚合度的大小可以反映出纤维素分子质量的大小,故其纤维素的分子质量也逐渐减小.

由于纤维素的聚集态结构是由结晶区和无定形区组成,在酶用量较小时,纤维素酶主要作用于结构疏松的无定形区,反应相对容易,单位酶用量

对应的平均聚合度的下降值较大,故反应效率高;当酶用量增大时,纤维素结晶区所占比例增加,虽然单位体积内攻击纤维素的酶量增加,但结晶区结构致密,酶较难渗透,反应相对困难,从而单位酶用量下平均聚合度的下降值减小,其反应效率降低.

表 4 酶水解对纤维素聚合度及分子量的影响

酶用量/(U·g <sup>-1</sup> )	特性黏度 [η]/(mL/g)	$\overline{DP}$	反应效率/(U·g <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	分子量
0	523	734	—	118 908
0.2	460	638	480	103 356
0.6	406	555	298	89 910
1.0	371	502	232	81 324
2.0	351	472	131	76 464
3.0	334	447	96	72 414
5.0	309	410	65	66 420
10.0	280	368	37	59 616
20.0	263	343	20	55 566

3 结论

(1)在一定范围内,延长反应时间和增加酶用量均可以增强酶水解的反应程度.

(2)酶优先与纤维表面和浆料中本身存在的细小纤维反应,使其表面变得较为光滑.纤维素酶能使纤维表面发生起皮、剥皮和断裂等现象,促进纤维的切断和细小纤维的产生.当酶用量为 20 U·g<sup>-1</sup>时,纤维的平均长度下降 70%,细小纤维含量由 16.8%增加至 72.4%.

(3)酶水解后,漂白马尾松纤维仍然保持纤维素 I 的晶型结构.当酶用量由 0 增加至 2.0 U·g<sup>-1</sup>时,复合纤维素酶主要作用于纤维素的无定形区,结晶度由 70.33%增加至 76.66%.当继续增加酶用量时,纤维素酶同时作用于结晶区和无定形区,结晶度呈周期性变化.因此,当酶用量增加时,结晶度整体呈现先增大后减小的周期性变化.

(4)酶用量的增加,能减小纤维素的聚合度和反应效率.当酶用量为 20 U·g<sup>-1</sup>时,纤维素的聚合度较对照样下降 53%,分子量由 118 908 下降至 55 566.

参考文献

[1] Turbak A, Snyder F W, Sandberg K R. Microfibrillated cellulose new cellulose product: properties, uses, and commercial potential[J]. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, 37(2): 815-827.

[2] Henriksson M, Berglund L A, Isaksson P, et al. Cellulose nanopaper structures of high toughness[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(6): 1 597-1 585.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0007-06

漆酶水解对制浆造纸中段废水污泥亲油性的影响

韩 卿<sup>1,2</sup>, 钱威威<sup>1,2</sup>, 刘 睿<sup>1,2</sup>, 李 斯<sup>1</sup>, 彭新文<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641)

**摘 要:**对制浆造纸中段废水污泥的基础组分进行了分析. 结果表明,该污泥含水率为 78.11%,pH 为 5.43,有机物含量为 46.74%,其中木质素含量为 6.75%,粗纤维含量为 27.34%. 采用漆酶水解污泥后,其质量基本不变,而亲油性则得以明显提高. 通过正交试验和单因素实验法探讨了漆酶预水解处理污泥的工艺条件,得出了适宜的反应时间、反应温度、酶用量和污泥浓度分别为 4 h、55 ℃、30 U·g<sup>-1</sup>和 130 g·L<sup>-1</sup>,此时沉降时间为 180 min. 对水解后污泥产物的红外光谱分析表明,在漆酶水解过程中,酶促反应使其大分子结构上的亲水基团,如酚羟基峰消失,从而提高了污泥的亲油特性.

**关键词:**造纸污泥; 漆酶; 亲油性; 水解处理  
**中图分类号:**TS79;X793      **文献标志码:** A

Influence of hydrolysis by laccase on pulp papermaking wastewater sludge and its lipophilicity

HAN Qin<sup>1,2</sup>, QIAN Wei-wei<sup>1,2</sup>, LIU Rui<sup>1,2</sup>, LI Si<sup>1</sup>, PENG Xin-wen<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** The base components of pulp and papermaking wastewater sludge were analyzed and listed as the water content was 78.11%, lignin content was 6.75%, crude fiber content was 27.34%, organic matter content was 46.74% and pH was 5.43. After enzymatic hydrolysis by laccase, the quality of sludge remains essentially unchanged, while the lipophilic performance can be significantly improved. The orthogonal and single factor experiments explored the pre-treatment conditions of laccase hydrolysis sludge process, the results showed that the suitable reaction time was 4 h, reaction temperature was 55 ℃, the amount of enzyme was 30 U·g<sup>-1</sup> and the substrate concentrations was 130 g·L<sup>-1</sup>. Under these conditions, the settling time was 180 min. The hydrolysate of sludge was analyzed by FTIR. The FTIR spectrum was indicated that the reason why the lipophilic performance of sludge was improved was that the enzymatic reaction led to the hydrophilic groups such as phenolic

\* 收稿日期:2014-11-30  
基金项目: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(201314)  
作者简介:韩 卿(1965-),男,青海西宁人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维高值化及固体废物资源化利用



hydroxyl group disappear during laccase hydrolysis process.

**Key words:** paper sludge; laccase; lipophilic; hydrolysis treatment

## 0 引言

造纸污泥是制浆造纸过程中产生的终端固体废弃物,每生产 1 t 纸,就会产生含水率 65% 的污泥约 700 kg<sup>[1]</sup>. 中段水处理工程产生的污泥量是同等规模市政污水处理厂的 5~10 倍,且成分复杂,含水量高,处理难度大,处置费用约占造纸废水处理费用的 50% 以上. 污泥中含有一定量的细小纤维、矿物填料等. 目前,对造纸污泥的处理处置利用方法主要有海洋投弃、土地填埋、堆肥、焚烧等. 这些方法在经济性和技术性方面均存在着一定的问题,故对造纸污泥进行经济有效地技术开发,一直是学术界所关注的热点研究课题之一.

由于污泥中含有大量的有机纤维和无机矿物填料,故将造纸污泥作为热塑性复合材料的一种填料使用,可在一定程度上提高热塑性材料的机械性能(如造纸污泥中含有的纤维可以提高塑料的机械强度;所含的少量  $\text{CaCO}_3$  可以提高塑料的韧性等),这在一方面可以解决造纸污泥的处置问题,在另一方面又可以充分利用造纸污泥中的有效组分来加工制备高附加值的复合材料,从而为企业带来一定的经济效益<sup>[2-4]</sup>.

然而,造纸污泥中含有大量的亲水基团使其具有亲水疏油性,与热塑性树脂的界面相容性较差,从而导致复合材料的某些机械性能下降以及材料的应用性能较差,故限制了该技术的发展. 若通过对造纸污泥进行预水解处理,可以提高其表面的疏水亲油性,从而达到改善造纸污泥与树脂材料相容性的目的<sup>[4]</sup>.

对造纸污泥而言,传统的化学预处理方法是将改性试剂(如硬脂酸钠)加入污泥中,在高温、高压等条件下进行反应来提高其亲油性<sup>[5]</sup>. 生物酶处理造纸污泥是近年来发展的一种新型技术手段,具有投入量少、效率高、反应条件温和等优点. Maryam Edalatmanesh 等<sup>[6]</sup>采用漆酶和脂肪酶单独对造纸污泥预处理,并与尼龙共混后,成功地制备出了性能良好的尼龙/污泥复合材料.

漆酶是一种多铜氧化还原酶,可以催化各种芳香族化合物的氧化反应. 它催化不同类型底物氧化反应的机理,主要表现在底物自由基的生成和四个铜离子的协同作用. 催化酚或芳胺类底物时,首先是底物向漆酶转移一个电子,生成自由基中间体,

之后是一系列不平衡的非酶反应,如自由基氧化成醌,发生键的断裂和形成,漆酶获得四个电子之后成为还原态,在  $\text{O}_2$  存在的条件下,还原态漆酶被氧化, $\text{O}_2$  还原成  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>. 漆酶对底物氧化还原的机理如图 1 所示.

同时,污泥能催化酚氧基聚合. 在水解污泥过程中,主要作用于污泥中的木质素. 木质素分子结构上的大量亲水基团(如羟基等),导致污泥表现为亲水疏油性. 对污泥用漆酶水解处理后,有望在一定程度上减少污泥中的亲水基团,从而赋予其一定的亲油特性,为改善其在相关热塑性复合材料中的界面相容性创造了条件.

本文在对造纸污泥的基础特性进行了分析的基础上,采用漆酶对造纸污泥进行水解处理,研究了漆酶水解造纸污泥的最佳工艺参数,对水解后污泥大分子化学结构进行了分析表征,并对漆酶处理造纸污泥提高其表面疏水亲油性的机理进行了初步地探讨.

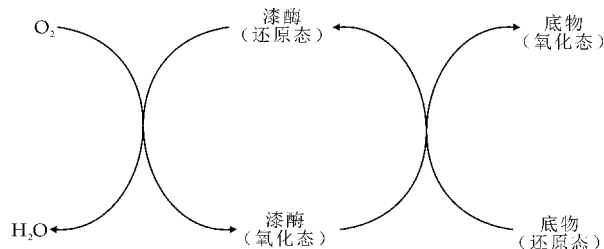


图 1 漆酶氧化还原循环示意图

## 1 试验部分

### 1.1 原料

制浆造纸工厂中段废水的生化污泥,取自于国内某制浆造纸综合企业;漆酶由某酶制剂公司提供;无水乙酸钠、冰醋酸、 $\text{NaOH}$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和液体石蜡,均为分析纯.

### 1.2 仪器

马弗炉, TG-328A 型;傅里叶红外光谱仪, VECTOR-22 型; pH 计, PB-10 型;离心机, LD4-2A 型;扫描电子显微镜, S4800 型;EDS 能谱仪, KYKY1000B 型.

### 1.3 试验方法

(1)污泥的含水率、pH 值、有机物含量、灰分含量的测定,均参照国家城镇建设行业标准 CJ/T

221-2005《城市污水处理厂污泥检测方法》中的规定进行检测。

(2)污泥的元素分析:选用 EDS 电子能谱对污泥的元素进行分析。

(3)木质素含量的测定:称取 20.00 g 的污泥于烧杯中,加入 50 mL 的 80 ℃ 热水,再加入 100 mL 的 10% 的 NaOH 溶液使污泥中的木质素溶解;上述溶解体系经抽滤所得滤液分别用适量的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 10% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 pH 值在 3.0~4.0 之间,使污泥中所含的木质素沉淀完全;将上述沉淀体系于 80 ℃~90 ℃ 下保温 50 min,使上层清液变为黄褐色,经抽滤后将沉淀物用水洗涤至中性,经烘干、称重,得粗木质素<sup>[8]</sup>。

(4)粗纤维的测定:粗纤维含量参照国家标准 GB/T 6434-94《饲料中粗纤维测定方法》进行测定。

(5)漆酶酶活的测定:室温下取等体积的酶液和 0.15 mmol·L<sup>-1</sup> 的 2,2-连氮-二(3-乙基并噻-6-磺酸)(ABTS)在 pH=4.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中反应,测定反应体系溶液在 5 min 内 420 nm 处吸光度的变化,定义每分钟使 1 μmol 的 ABTS 氧化所需要的酶量为一个酶活单位<sup>[9]</sup>。通过上述方法测得本文所述漆酶的酶活为 1 989 U·g<sup>-1</sup>。

(6)漆酶水解造纸污泥:称取一定量的造纸污泥于烧杯中,加入 pH=5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液后,再加入适量的漆酶溶液,并在通入空气的条件下反应一段时间。

(7)沉降时间的测定:选用液体石蜡为分散剂。称取 0.3 g 造纸污泥于 10 mL 的具塞试管中,加入 10 mL 液体石蜡,摇匀后观察达到完全沉降状态时所需要的时间。

2 结果与讨论

2.1 污泥的组成与性质分析

污泥组成与性质见表 1 和表 2 所示。

表 1 污泥的组成

有机物 /%	灰分 /%	粗纤维 /%	木质素 /%	含水率 /%	pH
46.74	53.26	27.34	6.75	78.11	5.43

注:有机物含量、灰分含量、粗纤维含量和木质素含量相对绝干污泥计算。

由表 1 可知,污泥中含有大量的水分,显弱酸性;其中的有机物主要是粗纤维(包含纤维素和少量半纤维素),还含有一定量的木质素。这些有机物的存在为酶预水解处理造纸污泥提供了良好的物质基础。

图 2 为污泥组分在光学显微镜下的形态图。从图 2 可以发现,污泥中含有少量的纤维,污泥颗粒絮聚成团,这可能是因为废水处理时加入的絮凝剂使污泥粒子絮聚成团所致,也可能是污泥的离子粒径小,表面自由能大所致。

表 2 造纸污泥的元素组成及含量

元素	含量/%
C	17.26
O	19.73
Al	0.54
Si	3.02
S	2.07
Cl	1.47
Ca	1.10
Ti	1.47
Fe	53.34

由表 2 可知,污泥中含有大量的 C 元素、O 元素和 Fe 元素。污泥中的 Fe 元素主要是以 Fe<sup>3+</sup> 的形式存在,使污泥表现为红棕色,它可以作为普通聚氨酯泡沫塑料的填料<sup>[10]</sup>;C 元素和 O 元素主要来源于污泥中所含的有机物和 CaCO<sub>3</sub>。CaCO<sub>3</sub> 可以作为塑料(如 PVC、PP 等)的填料,能增强复合材料的韧性;污泥中的 Si 元素主要是以 SiO<sub>2</sub> 的形式存在,它可以作为 PET 的填料,能增强其双向拉伸强度<sup>[11]</sup>。这些物质为污泥作为填料提供了基础。



图 2 污泥显微镜形态图(×100)

2.2 漆酶水解处理对造纸污泥质量和亲油性的影响

以反应时间(A)、反应温度(B)、酶用量(C)和污泥浓度(D)等为影响因素,考察以上因素对污泥质量和亲油性的影响。采用四因素五水平正交试验设计,如表 3 所示。其试验结果及其分析见表 4 和表 5 所示。

表 3 漆酶预水解处理污泥正交试验表

因素	水平				
	1	2	3	4	5
A 反应时间/h	1	2	3	4	5
B 反应温度/℃	35	40	45	50	55
C 酶用量/(U·g <sup>-1</sup> )	25	30	35	40	45
D 污泥浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	10	40	70	100	130

由表 4 可知,经漆酶水解后,污泥的剩余率变

化不大. 这可能是因为在水解过程中, 漆酶主要与木质素发生反应, 而污泥中木质素含量较小所致; 也可能是因为漆酶属于一种氧化还原酶, 可应用于催化氧化还原反应和高分子合成领域<sup>[12-14]</sup>, 以催化木质素结构中的酚羟基生成苯氧自由基, 而苯氧自由基之间可发生共价连接, 从而使得木质素水解产物之间发生共聚, 导致反应后污泥的质量变化很小<sup>[8]</sup>.

表 4 漆酶预水解处理污泥的结果						
序号	A	B	C	D	污泥剩余率/%	沉降时间/min
1	1	1	1	1	96.00	130
2	1	2	2	2	99.00	120
3	1	3	3	3	99.71	20
4	1	4	4	4	98.80	50
5	1	5	5	5	99.54	160
6	2	1	2	3	99.00	70
7	2	2	3	4	99.20	120
8	2	3	4	5	99.77	60
9	2	4	5	1	98.00	30
10	2	5	1	2	99.25	120
11	3	1	3	5	98.92	60
12	3	2	4	1	99.00	120
13	3	3	5	2	99.25	60
14	3	4	1	3	98.29	30
15	3	5	2	4	98.70	120
16	4	1	4	2	96.75	120
17	4	2	5	3	98.14	20
18	4	3	1	4	98.20	90
19	4	4	2	5	99.15	180
20	4	5	3	1	94.00	100
21	5	1	5	4	98.2	140
22	5	2	1	5	99.00	120
23	5	3	2	1	97.00	80
24	5	4	3	2	98.50	70
25	5	5	4	3	98.86	60

注: 污泥剩余率是处理后污泥的质量与起始质量的比值.

表 5 漆酶预水解处理造纸污泥 试验结果极差分析				
项目	沉降时间/min			
	A	B	C	D
均值 1	96.00	104.00	98.00	92.00
均值 2	80.00	100.00	114.00	98.00
均值 3	78.00	62.00	74.00	40.00
均值 4	102.00	72.00	82.00	104.00
均值 5	94.00	112.00	82.00	116.00
极差	24.00	50.00	40.00	76.00
因素主次	D>B>C>A			
优化方法	A <sub>4</sub> B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> D <sub>5</sub>			

本试验采用液体石蜡作为污泥的分散体系, 考察了污泥在液体石蜡中静置的沉降时间. 沉降时间越长, 表明亲油性越好. 由表 5 可知, 对污泥亲油性

而言, 各影响因素对漆酶预水解处理后污泥沉降时间的影响次序为:  $D>B>C>A$ . 即污泥浓度影响最为显著, 其次是反应温度和酶用量, 最后是反应时间. 由此可以得出, 漆酶预水解污泥的最佳工艺参数为  $A_4B_5C_2D_5$ , 即反应时间、反应温度、酶用量和污泥浓度分别为 4 h、55 ℃、30 U·g<sup>-1</sup> 和 130 g·L<sup>-1</sup>, 此时水解后污泥表面的亲油性最强.

在正交试验的基础上, 对影响漆酶预水解处理造纸污泥的主要工艺参数进行单因素实验研究, 以进一步了解相关因素对水解后污泥沉降时间的影响, 其结果如图 3~6 所示.

图 3 表示漆酶水解污泥过程中反应时间与沉降时间的关系. 由图 3 可看出, 随着反应时间的增加, 污泥的沉降时间延长, 当反应时间为 4 h 时, 沉降时间可达到最大值 180 min. 这可能是因为随着水解反应时间的延长, 木质素的水解产物量增加; 同时, 水解产生的木质素小分子由于漆酶的催化聚合作用而共聚生成具有疏水亲油性的木质素大分子, 以致使污泥的沉降时间延长<sup>[13]</sup>.

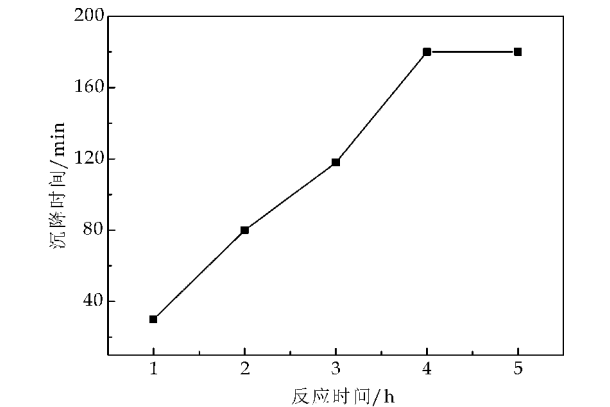


图 4 表示漆酶水解污泥过程中反应温度与污泥沉降时间的关系. 由图 4 可知, 随着反应温度的升高, 沉降时间呈现出先增大后减小的趋势. 当温度为 55 ℃ 时, 沉降时间达到最大值 180 min; 当温度超过 55 ℃ 时, 漆酶开始失活, 漆酶活力下降, 致使作用效果恶化.

图 5 表示漆酶水解污泥过程中酶用量与污泥沉降时间的关系. 由图 5 可看出, 随着酶用量的增加, 污泥的沉降时间延长, 当酶用量为 30 U·g<sup>-1</sup> 时, 沉降时间可达到最大值 170 min. 这可能是因为污泥与漆酶反应首先需要漆酶吸附在污泥的表面. 随着酶用量的增加, 漆酶不断地吸附在污泥表面, 参与反应, 使其沉降时间不增加; 然而, 污泥的表面能与漆酶发生吸附作用的吸附点有限, 当酶用



量达到  $30\text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,污泥表面已没有供漆酶吸附的吸附点,故当酶用量为  $30\text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  时,沉降时间达到最长.需要说明的是,漆酶水解造纸污泥的机理还有待于在今后的研究工作中加以验证.

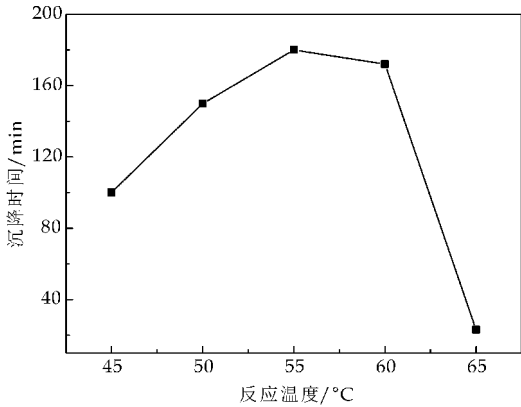


图 4 反应温度与沉降时间的关系

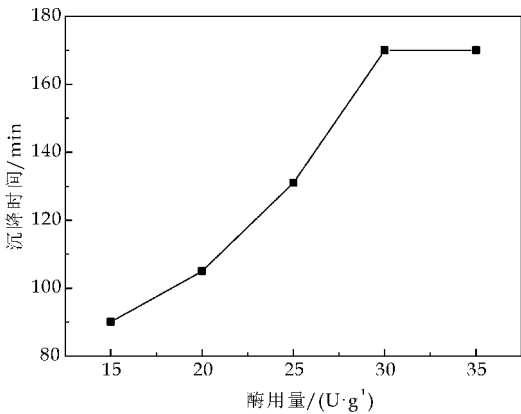


图 5 酶用量与沉降时间的关系

图 6 表示漆酶水解污泥过程中污泥浓度与污泥沉降时间的关系.由图 6 可知,随着污泥浓度的增加,污泥的沉降时间延长,但浓度过大会影响反应过程中通气的均匀性,阻碍空气与污泥接触,从而导致了沉降时间的降低.故选择污泥浓度的最佳工艺参数为  $130\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

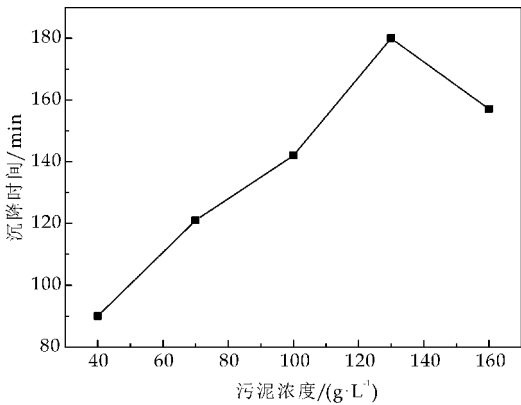
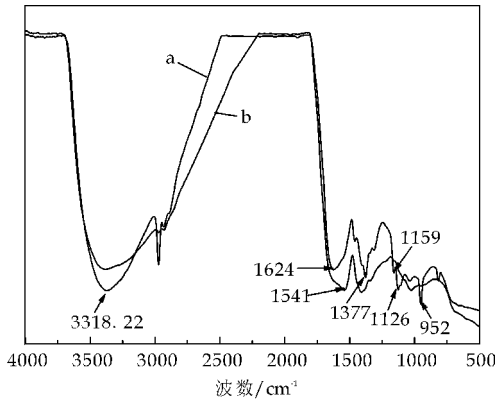


图 6 底物浓度与沉降时间的关系

2.3 漆酶水解处理对污泥中有机物结构的影响

污泥通过漆酶处理前后其有机物结构的变化如图 7 中红外光谱图所示.其中,漆酶预水解条件采用上述研究过程中得出的最佳工艺参数进行.

由图 7 可见,  $3\,318\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰说明污泥中含有丰富的  $\text{-OH}$  键,这是污泥表现为亲水性的一个方面.经漆酶处理后,污泥中有机物结构发生了较为明显地改变.其中,  $2\,971\text{ cm}^{-1}$  处所代表的甲基中的  $\text{C-H}$  吸收峰的强度减弱;共轭羰基峰由  $1\,624\text{ cm}^{-1}$  移动到了  $1\,541\text{ cm}^{-1}$  处,且其强度增强,可以推测木质素结构中非共轭羰基转化成了共轭羰基;而  $1\,377\text{ cm}^{-1}$  处所代表的非醚化酚羟基峰消失,  $1\,159\text{ cm}^{-1}$  处醚键的  $\text{C-O-C}$  伸展振动吸收峰和  $1\,126\text{ cm}^{-1}$  处芳香环的  $\text{C-H}$  面内变形振动峰消失,以及  $952\text{ cm}^{-1}$  吸收峰消失,表明芳香环上的取代基发生了改变,可以推测出污泥大分子发生了水解反应,且反应的主要位点在酚羟基和苯环侧链取代基上.木质素发生漆酶水解反应的结果是,使其分子结构中的酚羟基含量减少和苯环侧链取代基发生改变,最终导致污泥中所含亲水性基团减少和污泥亲油性增强.



a: 为未处理的污泥;b: 为处理后的污泥

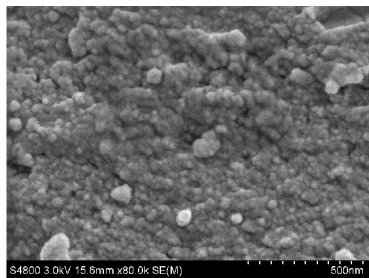
图 7 未用漆酶处理的污泥和漆酶处理后的污泥的红外光谱图

2.4 漆酶水解处理对污泥微观形貌的影响

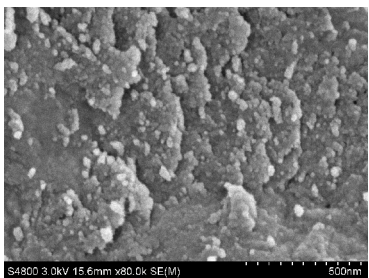
如图 8 所示,在放大  $80\,000$  倍的情况下进行观察,可以发现经漆酶处理后污泥颗粒明显减小,这使污泥颗粒的比表面积增大,从而有利于提高污泥颗粒的表面自由能.

在漆酶处理过程中,污泥中含有的一些胶体物质,如有机絮凝剂,也可能得以水解破坏.例如,非醚化的酚羟基之间可以形成氢键,形成大分子的框架结构,一些无机小分子填充在其中,从而形成

较大的颗粒,经漆酶处理后,非醚化的酚羟基消失,致使污泥的颗粒变小;胶体物质一般可以作为小分子之间的“桥梁”,将小分子连接成比较大的颗粒,漆酶处理后破坏了这种“桥梁”,从而为污泥颗粒变小创造了条件.



(a)水解前的污泥



(b)水解后的污泥

图 8 漆酶水解前后污泥的形貌

### 3 结论

(1) 漆酶水解制浆造纸中段废水污泥的适宜工艺条件为:反应时间为 4 h、反应温度为 55 ℃、酶用量和污泥浓度分别为  $30 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $130 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时污泥的沉降时间为 180 min. 经漆酶处理后,污泥的质量与酶解前相比基本保持不变,但其表面疏水亲油性明显提高.

(2) 漆酶水解造纸污泥的红外光谱表明,在漆酶水解过程中,酶促反应使其大分子结构上的亲水基团(如非醚化的酚羟基)消失,因而污泥表面的亲油性得以提高.

### 参考文献

- [1] 焦国栋. 造纸污泥处理技术及其应用[J]. 河南科技, 2010 (6 上):73-74.
- [2] Salmah, Hanafi Ismail, Azhar Abu Bakar. A comparative study on the effects of paper sludge and kaolin on properties of polypropylene /ethylene propylene diene terpolymer composites [J]. Iranian Polymer Journal, 2005, 14 (8):705-711.
- [3] Sumin Kim, Hyun Joong Kim, Jin Chul Park. Application of recycled paper sludge and biomass materials in manufacture of green composite pallet[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2009, 53(12):674-679.
- [4] Jungil Son, Han Seung Yang, Hyun Joong Kim. Physico-mechanical properties of paper sludge-thermoplastic polymer composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2004, 17(1):509-513.
- [5] 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.
- [6] Maryam Edalatmanesh, Mohini Sain. Enzymatic modification of secondary sludge by lipase and laccase to improve the nylon/sludge composite properties[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(3):179-188.
- [7] 万云洋, 杜子民. 漆酶结构与催化机理[J]. 化学通报, 2007 (9):662-669.
- [8] 李淑勉, 蒋 玲, 李占才, 等. 造纸污泥中木质素的提取及其改性研究[J]. 环境工程, 2006, 24(2):62-67.
- [9] 周攀登, 付时雨. 漆酶催化对苯基苯酚的聚合[J]. 高分子学报, 2004(4):614-616.
- [10] 杜振峰, 王 芬, 成国栋, 等. 化学氧化铁离子覆盖改性聚氨酯泡沫塑料填料的特性[J]. 化工进展, 2012, 31(7):1 575-1 580.
- [11] 陈乐怡. PET 薄膜的发展概况[J]. 聚酯工业, 1990(2):35-42, 51.
- [12] 夏海渊, 袁洪友, 王贵金, 等. 脱墨污泥热解气化特性研究[J]. 造纸科学与技术, 2012, 31(3):88-92.
- [13] 张安龙, 潘美玲. 造纸污泥的基础性质及资源化利用[J]. 纸和造纸, 2011, 30(11):50-54.
- [14] 王晓龙, 王志杰. 造纸污泥与皮革废弃物混合抄造瓦楞原纸的研究[J]. 中国造纸, 2011, 30(11):22-26.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0013-06

# 纤维形态对 PBS/CTMP 纤维复合材料制备与性能的影响

岳小鹏<sup>1</sup>, 徐永建<sup>1</sup>, 蒙 玲<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国轻工集团 上海海诚化工技术有限公司, 上海 200032)

**摘 要:**以云杉化学热磨机械浆(CTMP)纤维及杨木 CTMP 纤维分别代表不同纤维形态的增强纤维(长纤维及短纤维),通过熔融加工与聚丁二酸丁二醇酯(PBS)制备了复合材料.对复合材料的力学性能、流变性能、动态力学性能及形貌学特征等进行了研究,并与以木粉为增强纤维的复合材料进行了对比.结果表明,CTMP 纤维的纤维形态对复合材料的力学性能及流变性能均有显著影响.长纤维易产生纤维间相互纠缠的现象,导致其在基体中分布不匀,取向较为杂乱,故以其制备的复合材料的力学性能较差.与以木粉制备的复合材料相比,以短纤维制备的复合材料的力学性能更好,在相同的添加量下,其拉伸强度、冲击强度下降的幅度最小,弯曲强度提高的幅度最大;与木粉相比,CTMP 纤维对复合材料体系的流变性影响更大,长纤维更易与基体分子链形成分子链相互纠缠的结构,导致了熔体剪切粘度的大幅提高.而短纤维对复合材料流变性能的影响相对较小.

**关键词:**聚丁二酸丁二醇酯; CTMP 纤维; 复合材料; 力学性能; 流变性能

**中图分类号:**TQ327.8      **文献标志码:**A

## Influence of fiber morphology characteristics on the preparation and properties of PBS/CTMP fiber composites

YUE Xiao-peng<sup>1</sup>, XU Yong-jian<sup>1</sup>, MENG Ling<sup>2</sup>

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanghai Haisum Chemical Technology Co., Ltd., Sinolight Corporation, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** Spruce chemithermomechanical pulp (CTMP) fiber and aspen CTMP fiber were used as reinforced fiber to prepare PBS/CTMP fiber composites. The mechanical performance, rheological properties, dynamic mechanical properties and morphology characteristics of composites were investigated. Furthermore, the composites prepare with wood flour was used as control specimens to compare the difference in properties of composites. The results showed that the mechanical properties and rheological properties of composites were influenced by the fiber morphology. The fiber morphology characteristics resulted in the reunion

\* 收稿日期:2014-11-16  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1102); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-23)  
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



and uneven distribution phenomenon of long fiber in matrix. Thus, the composites prepared from long fiber exhibit poor mechanical performance. The composites prepared by short fiber exhibit better mechanical performance in comparison with that of wood flour. Under the same fiber loading, the composites prepared by short fiber show the lowest decrease in tensile strength and impact strength, and the highest increase in bending strength in comparison with pure PBS. Compare to wood flour, the influence of CTMP fibers on the rheological properties of composite system are more significant. The addition of long fiber results in the large increase in the melt shear viscosity of composite system. On the contrary, the influences of short fiber on rheological properties of composite system are relatively low.

**Key words:** PBS; CTMP fiber; composite; mechanical performance; rheological property

## 0 引言

天然纤维/聚合物复合材料(FPC)综合了天然纤维和热塑性塑料的优良性能及成本优势,成为了新兴材料的代表之一<sup>[1]</sup>.与木材相比,其具有使用寿命更长、吸水性更低、尺寸稳定性更好和生物侵蚀性较小的优点.近年来,由于生物降解性能方面的要求,以脂肪族聚酯,如聚丁二酸丁二醇酯(PBS)<sup>[2,3]</sup>、聚乳酸(PLA)<sup>[4,5]</sup>和聚己内酯(PCL)<sup>[6]</sup>等作为基体树脂来制备复合材料已成为研究的热点.与由通用树脂制备的复合材料相比,脂肪族聚酯基复合材料表现出了优越的环保性能.

化学热磨机械浆(CTMP)纤维是将纤维原料化学预处理后,经过机械作用分离得到的纤维浆料,具有得率高,污染小的优点.与化学浆纤维不同,CTMP纤维表面性质更为疏水,从而降低了其在基体中的团聚作用,故在聚合物基复合材料的制备方面表现出了一定的潜力.

目前,以CTMP纤维与聚合物基体制备复合材料的研究已有部分相关报道. Ren等<sup>[7]</sup>分别以TMP纤维和化学浆纤维与聚丙烯(PP)共混制备了复合材料.发现在用量为60%时,以TMP纤维制备的复合材料的弹性模量明显上升,而以化学浆纤维制备的复合材料则表现出一定程度的下降.

陈礼辉等<sup>[8]</sup>以马尾松TMP纤维和聚丙烯(PP)等为原料,制备了复合材料,并就原料的配比进行了研究.

Migneault等<sup>[9]</sup>以三种不同长径比的CTMP纤维与高密度聚乙烯(HDPE)挤出共混,结果证明,以长径比更高的CTMP纤维制备的复合材料,其拉伸强度和弹性模量更高.

Hedenberc等<sup>[10]</sup>以马来酸酐接枝的苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物(MAH-SEBS)为增容剂,将CTMP纤维与聚苯乙烯与低密度聚乙烯(70:30)

制备了复合材料.在CTMP纤维用量为30%时,其复合材料的拉伸强度提高了77.5%,而冲击强度仅略有下降.

Cai等<sup>[11]</sup>以表面接枝聚苯乙烯的CTMP纤维与聚苯乙烯(PS)制备了复合材料.结果表明,CTMP纤维在PS基体中明显起到了增强作用,且以经接枝经处理后的CTMP纤维制备所得复合材料的力学性能,均较未处理前有了较大地提升.

本研究选用云杉CTMP纤维和杨木CTMP纤维为增强纤维,分别代表材种不同的木纤维(长纤维和短纤维),通过熔融加工制备了PBS/CTMP纤维复合材料.对复合材料的力学性能、流变性能及形貌学特征等进行了研究,并与以木粉为增强纤维的复合材料做了对比.其目的在于比较纤维形态对复合材料使用及加工性能的影响,从而为CTMP纤维这一来源广泛、价格便宜的纤维原料,在复合材料领域的应用提供一定的理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

(1)材料:PBS,商品号ECONORM1201,购于山东淄博汇盈新材料公司;木纤维,杨木粉,过标准筛80~100目,由河北金叶木纤维厂提供;云杉CTMP纤维(长纤)、杨木CTMP纤维(短纤),由广东冠豪高新技术有限公司提供(采用KajaaniFS-300型纤维质量分析仪,分析其纤维形态特性参数:长纤,重均纤维长度1.87 mm,长径比59;短纤,重均纤维长度0.86 mm,长径比66).

(2)仪器:ZQS4型纤维解离器,陕西科技大学造纸机械厂;ZQJ1-B-II型纸样抄取器,陕西科技大学造纸机械厂;Instron 5565型万能实验机,美国Instron公司;INSTRON POE 2000型冲击试验机,美国Instron公司;Brabender扭矩流变仪,德国Brabender公司;QBL-350平板硫化机,无锡

市第一橡塑机械设备厂;RHEOLOGIC5000 型高压毛细管流变仪,意大利 Ceast 公司;Q800 型动态力学分析仪,美国 Ta 公司;JSM-6390 型扫描电镜,日本 Jeol 公司.

1.2 纤维处理及复合材料的制备

在实验室抄片器上将 CTMP 纤维制备成定量约为 600 g/m<sup>2</sup> 的浆板,干燥后在实验室料理机上打散成蓬松状的纤维,120 ℃ 下预干燥 6 h 后备用.木粉直接在 120 ℃ 下预干燥 6 h 备用.

按比例称取木粉或 CTMP 纤维及 PBS,将物料于 130 ℃ 的密炼机上密炼 10 min 出片,以 15 MPa 的压力在 150 ℃ 的平板硫化机上热压 5 min.冷压至室温出模,得到厚度约 2 mm 和 4 mm 的片材,切割成拉伸样条和冲击样条.

1.3 复合材料性能表征

复合材料的拉伸强度依据 GB/T1040-2006《塑料拉伸性能的测定》测定;复合材料的冲击强度依据 GB/T1043-2008《塑料简支梁冲击性能的测定》测定;复合材料的弯曲强度依据 GB/T 9341-2008《塑料弯曲性能的测定》测定.

复合材料的流变性能在意大利 Ceast 公司生产的 RHEOLOGIC5000 型高压毛细管流变仪上进行测试,其口模长径比为 30:1.

PBS 及复合材料的动态力学分析(DMA)在美国 Ta 公司 Q800 型动态力学分析仪上进行.采用单悬臂模式,温度-70 ℃~50 ℃,频率 1 Hz,升温速率为 3 ℃/min.

将裁取的样品窄条在液氮中冷冻约 10 min 后淬断,喷金后,在日本 Jeol 公司生产的 JSM-6390 型扫描电镜上进行形貌学观察,加速电压为 15.0 kV.

2 结果与讨论

2.1 力学性能

本研究的目的在于研究纤维特性对复合材料性能的影响.因此,在制备复合材料时没有加入偶联剂.实验首先研究了增强纤维的用量对复合材料力学性能的影响.图 1~3 分别为增强纤维用量对复合材料拉伸强度、冲击强度和弯曲强度等的影响.

由图 1~3 可见,无论是哪种木纤维的加入,都使得复合材料的拉伸强度、冲击强度下降,而弯曲强度增大.且当增强纤维为 CTMP 短纤时,复合材料的拉伸强度、冲击强度下降幅度最小,弯曲强度

提升幅度最大;以 CTMP 长纤制备的复合材料,拉伸强度、冲击强度的下降幅度最大,弯曲强度提升幅度最小;而以木粉制备的复合材料,各项力学性能介于两者之间.

这可能是由于 CTMP 长纤维长度较长,在制备过程中容易出现缠结现象,且加工过程中纤维在基体中的取向较难控制,不易分散均匀,因此力学性能较低.而 CTMP 短纤的纤维长度较小,纤维间不易产生缠结,在基体中取向较易控制,也能均匀分散.下文中各种纤维的 SEM 图也能说明这一点.该拉伸强度的研究结果与 Migneault 等<sup>[9]</sup>的研究不一致,这可能是由于挤出成型的加工方式有利于纤维在基体中的一致取向.

以 CTMP 长纤制备的复合材料,与以木粉制备的材料相比,当增强纤维含量较低时(≤15%),以 CTMP 长纤制备的复合材料弯曲强度较高;当增强纤维含量较高时(≥15%),以木粉制备的复合材料弯曲强度较高.这可能是当 CTMP 长纤含量在复合材料中比例较高时,纤维更易发生纠缠的原因所致.

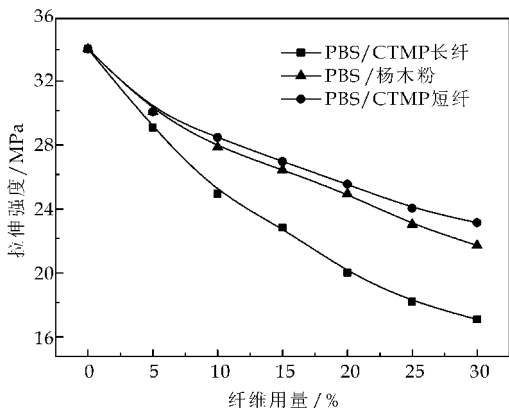


图 1 木纤维用量对复合材料拉伸强度的影响

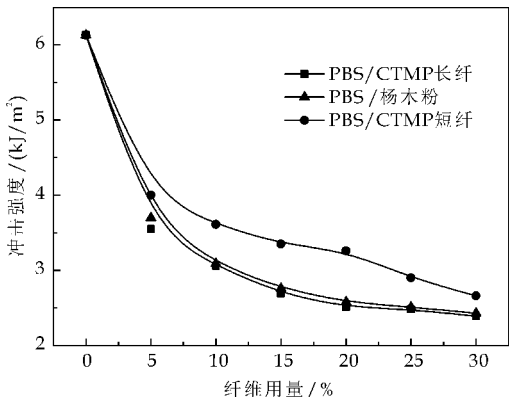


图 2 木纤维用量对复合材料冲击强度的影响

2.2 流变性能

复合材料的流变性能对其实际加工性能有着

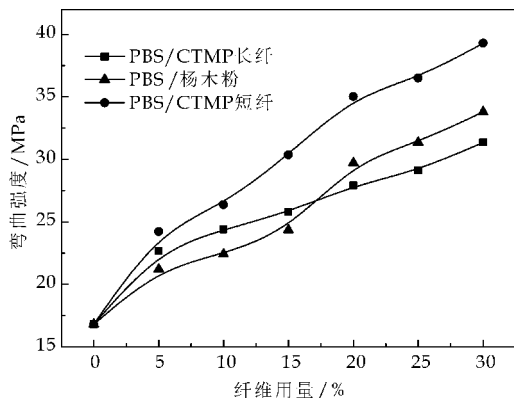


图 3 木纤维用量对复合材料弯曲强度的影响

重要影响。毛细管流变仪的简单剪切流场可以模拟出真实的挤出加工过程。为了对几种不同增强纤维的加工适性进行比较,本文采用高压毛细管流变仪,对几种不同增强纤维制备的复合材料进行了流变性能表征。

图 4 为纯 PBS 及复合材料的高压毛细管流变曲线。其中,复合材料体系中木纤维的添加量均为 30 wt%。由图 4 可知, PBS 及 PBS/木纤维复合材料属于非牛顿流体。在相同温度下,其剪切粘度随剪切速率的提高呈下降趋势,表现出剪切变稀的假塑性流变特征。当剪切速率较低时,剪切粘度对剪切速率的依赖性很高;当剪切速率  $> 500 \text{ s}^{-1}$  时,其剪切粘度随剪切速率增加变化不明显,体系表现为类牛顿流体行为。

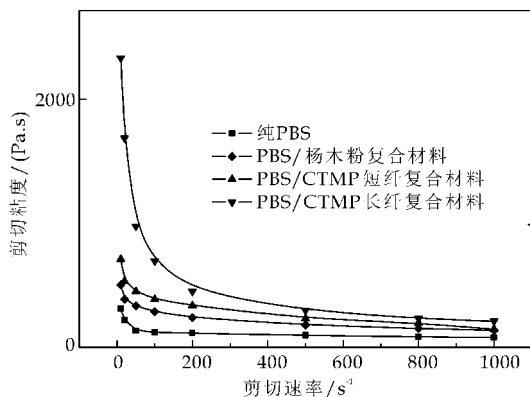


图 4 PBS 及复合材料的高压毛细管流变曲线

几种木纤维在复合材料体系中的加入,都增大了材料的流动阻力,导致体系的熔体粘度上升,这是因为无论是 CTMP 纤维还是木粉,均为刚性的增强纤维,从而增大了体系的刚性。同时,由图 4 可知,添加不同类型的木纤维,对复合材料流变特性的影响明显不同。其中,添加杨木粉对复合材料体系的流变特性影响最小;CTMP 短纤维亦使复合材料体系的粘度升高,但仅略高于添加木粉的体系;而 CTMP 长纤维的添加对体系流变特性的影

响最大,大幅提高了复合材料体系的粘度。

这可能是由于在高温下,聚合物熔体分子链间主要以几何缠结形式存在,使聚合物熔体分子链间具有可变的类网状结构<sup>[12]</sup>。而云杉 CTMP 纤维长度较大,加工时在基体中不易分散均匀,更易与基体分子链形成分子链相互纠缠的结构,从而导致了熔体剪切粘度的大幅提高。因此,结合力学性能和加工性能的研究结果,以 CTMP 短纤维制备复合材料更为有利。

### 2.3 动态力学分析

图 5 为 PBS 及复合材料的 DMA 曲线。由图 5 可知,在添加木纤维之后,复合材料的储能模量较纯 PBS 均有所增加,这说明木纤维在 PBS 基体中起到了增强作用,提高了复合材料的刚性。其中,短纤维对复合材料储能模量提升的贡献最大,这与力学性能的研究结果一致。

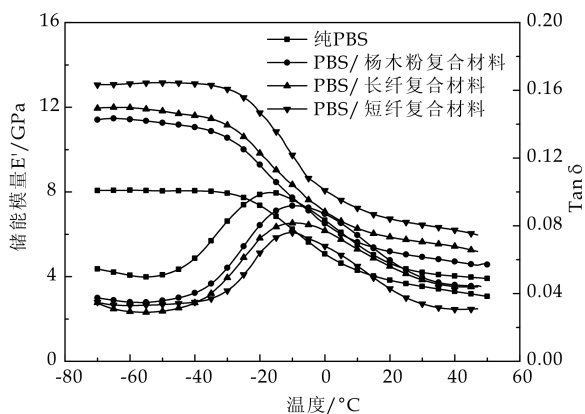


图 5 PBS 及复合材料的 DMA 曲线

损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 反映了材料分子链段运动的强度,通常将  $\tan\delta$  峰值对应的温度定义为玻璃转化温度 ( $T_g$ )。由图 5 可见,当木纤维被加入到复合材料中后,复合材料的  $T_g$  均出现一定程度地上升,添加了木粉、短纤维及长纤维的复合材料的  $T_g$ ,由  $-17.1 \text{ }^\circ\text{C}$  分别增长到  $-10.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-11.7 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $-11.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这说明木纤维的添加,对 PBS 分子链段在玻璃转化区域的运动起到了一定的禁锢作用。

Saini 等<sup>[13]</sup>和 Rimdusit 等<sup>[14]</sup>在研究中都发现了这种现象。他们认为木纤维与基体树脂间的偶极相互作用力导致了  $T_g$  的升高。从  $T_g$  升高的幅度来看,木粉对基体树脂的禁锢作用最强,但以其制备的复合材料的力学性能却不如短纤维,这应该归因于两者纤维形态的不同。

### 2.4 形貌学分析

图 6 为不同木纤维及其制备的复合材料的



SEM 照片. 其中,图 6(a)、图 6(b)、图 6(c)分别为云杉 CTMP 纤维、杨木 CTMP 纤维和木粉等的 SEM 照片. 从纤维形态的角度来看,两种 CTMP 纤维都呈现出较大的长径比,同时云杉 CTMP 纤维的长度及宽度都明显高于杨木 CTMP 纤维,也正是由于具有较长的纤维长度,云杉 CTMP 纤维也表现出了明显的纤维间的相互纠缠及取向不均现象;木粉的形态与 CTMP 纤维明显不同,由大小不等的碎片状和束状颗粒组成,尤其是颗粒较大的束状结构,其内部纤维之间较弱的相互作用导致了其本身的强度较低,这可能对以其制备的复合材料的性能带来了一定程度的制约.

图 6(d)、图 6(e)、图 6(f)分别为以云杉 CTMP 纤维、杨木 CTMP 纤维和木粉制备的复合材料等的 SEM 照片,增强纤维的用量均为 30%. 由图 6(d)~(e)可见,云杉 CTMP 纤维在基体树脂中的

取向较为杂乱,纵横向分布不一,且基体中有部分因纤维纠缠而脱出的凹洞;杨木 CTMP 纤维在 PBS 基体中的取向较云杉 CTMP 纤维均一,且从界面上来看,在基体树脂中包埋较好,表现出一定程度的界面粘合力;以木粉制备的复合材料的断面中,没有纤维状的木纤维存在,断面上有尺寸不一的木粉从基体中脱离留下的痕迹,部分区域有较大孔洞的存在,这可能是由于尺寸较大的木粉纤维束在材料淬断时被脱拔出 PBS 基体所致.

由 SEM 照片结合力学性能分析的结果进行分析,PBS/CTMP 长纤复合材料的力学性能较弱,主要原因可能是因为纤维长度较大导致的纤维间相互纠缠,及其在基体中取向不均;而 PBS/CTMP 短纤复合材料具有较优的力学性能,应该是源于其在基体中较规整的纤维取向.

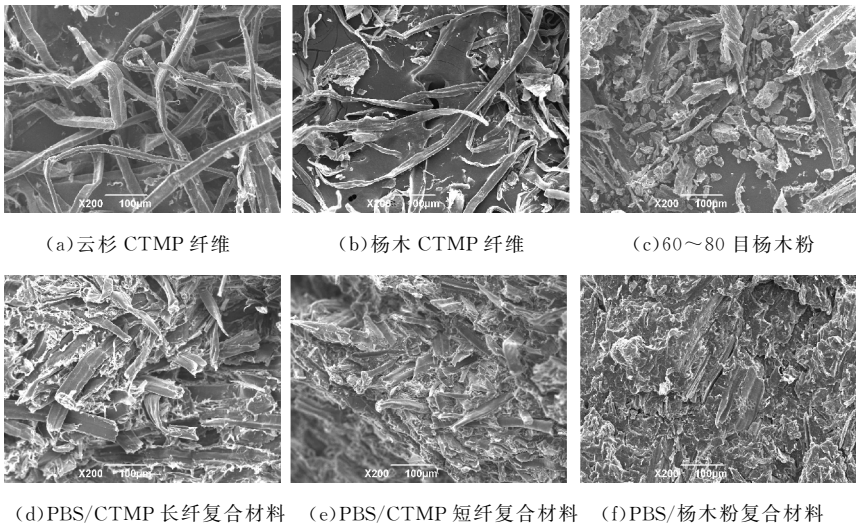


图 6 木纤维及复合材料的 SEM 照片

3 结论

(1)增强纤维的纤维形态对复合材料的性能具有显著影响. CTMP 长纤维易产生纤维间相互纠缠的现象,导致其在基体中分布不匀,取向较为杂乱,故以其制备的复合材料,力学性能较差;而以短纤维制备的复合材料,力学性能最优.

与以木粉制备的复合材料相比,以短纤维制备的复合材料力学性能更好,在基体中明显起到了增强作用,在相同的添加量下,其拉伸强度、冲击强度下降的幅度最小,弯曲强度提高的幅度最大.

(2)增强纤维的纤维形态对复合材料的加工流变性能亦有显著影响. 与木粉相比,CTMP 纤维对复合材料体系的流变性能影响更大,长纤维更易与

基体分子链形成分子链相互纠缠的结构,导致了熔体剪切粘度的大幅提高. 而短纤维对复合材料流变性能的影响相对较小.

参考文献

[1] Jiang H H, Kamdem D P. Development of poly (vinyl chloride)/wood composites-A literature Review[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology,2004,10(2):59-69.

[2] Liu L, Yu J, Cheng L, et al. Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposite reinforced with surface modified jute fibre[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(5): 669-674.

[3] 张 敏,丁芳芳,李成涛. 不同处理方法及改性剂对秸秆纤维/PBS 复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28 (1): 56-59.

- [4] Cheng S, Lau K T, Liu T, et al. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites [J]. *Composites Part B-Engineering*, 2009, 40: 650-654.
- [5] Faludi G, Dora G, Renner K. Biocomposite from polylactic acid and lignocellulosic fibers: Structure-property correlations [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92 (2): 1 767-1 775.
- [6] Kim K J, White J L. Effects of regenerated cellulose and natural fiber on interfacial adhesion, rheology and crystallization property in epsilon-polycaprolactone compounds [J]. *Composite Interface*, 2009, 16(7-9): 619-637.
- [7] Ren S, Hon Dns. Newspaper fiber-reinforced polypropylene composite [J]. *Journal of Reinforced Plastics Composite*, 1993, 12: 1 311-1 319.
- [8] 陈礼辉, 黄祖泰, 詹怀宇, 等. 马尾松热磨机械浆增强聚丙烯复合材料优化设计 [J]. *中国造纸*, 2003, 22(7): 20-23.
- [9] Migneault S, Koubaa A, Erchiqui F. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110: 1 085-1 092.
- [10] Hedenberg P, Gatenholm P. Conversion of plastic/cellulose waste into composites. 1. model of the Interphase [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56: 641-651.
- [11] Cai X L, Riedl B, Bouaziz M. Lignocellulosic composites with grafted polystyrene interfaces [J]. *Composite Interfaces*, 2005, 12(1-2): 25-39.
- [12] Nair K M, Kumar R P, Thomas S. Rheological behavior of short sisal fibre-reinforced polystyrene composites [J]. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2000, 31: 1 231-1 240.
- [13] Saini G, Bhardwaj R, Choudhary V, et al. Poly (vinyl chloride)-acacia bark flour composite; Effect of particle size and filler content on mechanical, thermal, and morphological characteristics [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117: 1 309-1 318.
- [14] Rimdusit S, Tanthapanchakon W, Jubsilp C. High performance wood composites from highly filled polybenzoxazine [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(3): 1 240-1 253.

(上接第 6 页)

- [3] Johnson R K, Zink Sharp A, Renneckar S H, et al. A new biobased nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized cellulose in hydroxypropylcellulose matrix [J]. *Cellulose*, 2009, 16(2): 227-238.
- [4] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (24): 5 438-5 466.
- [5] Syverud K, Stenius p. Strength and barrier properties of NFC Films [J]. *Cellulose*, 2009, 16(1): 75-85.
- [6] 张俊华. 微纤化纤维素的制备及其对纸张增强效果的应用研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2008: 15-16.
- [7] 杨焕磊, 李 群. 阳离子型微纤化纤维素的制备及其纸张增强应用 [J]. *纸和造纸*, 2013, 32(12): 25-29.
- [8] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8 (6): 1 934-1 941.
- [9] Henriksson M, Henriksson G, Berglund L A, et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (CMF) nanofibers [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3 434-3 441.
- [10] Siddiqui N, Mills R H, Gardner D J, et al. Production and characterization of cellulose nanofibers from wood pulp [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2011, 25(6-7): 709-721.
- [11] Lecourt M, Meyer V, Sigoillot J C, et al. Energy reduction of refining by cellulases [J]. *Holzforschung*, 2010, 64 (4): 441-446.
- [12] Torres C E, Negro C, Fuente E, et al. Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 96(2): 327-344.
- [13] Ghose T K. Measurement of cellulase activities [J]. *Pure & Application. Chemistry*, 1987, 59(2): 257-268.
- [14] Segal L, Creely L, Martin A. E. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer [J]. *Textiles Research Journal*, 1959, 29(10): 786-794.
- [15] 管 斌, 隆言泉, 谢来苏, 等. 复合纤维素酶对杨木 SGW 浆的游离度和纤维比表面积的影响 [J]. *中国造纸学报*, 2000, 15(1): 1-6.
- [16] 鲁 杰, 石淑兰, 杨汝男, 等. 纤维素酶酶解苇浆纤维微观结构和结晶结构的变化 [J]. *中国造纸学报*, 2005, 20(2): 85-90.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0019-04

# 中空 $\text{SiO}_2$ 微球及聚丙烯酸酯/中空 $\text{SiO}_2$ 复合乳液的研究

鲍 艳, 岳海鹏, 时春华, 杨永强

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用乳液聚合法合成聚苯乙烯微球,将其作为模板,以正硅酸乙酯和乙烯基三乙氧基硅烷为硅源,制备中空  $\text{SiO}_2$  微球.采用透射电子显微镜对中空  $\text{SiO}_2$  微球的形貌进行表征,并对中空  $\text{SiO}_2$  微球的制备工艺进行优化.然后,采用原位乳液聚合法制备了聚丙烯酸酯/中空  $\text{SiO}_2$  复合乳液.对加入中空  $\text{SiO}_2$  微球前后乳液涂膜各项性能进行了测试,结果表明,中空  $\text{SiO}_2$  微球可以显著提高聚丙烯酸酯乳液涂膜的透水汽性、耐水性和抗张强度,但断裂伸长率有所降低.

**关键词:**聚丙烯酸酯; 中空二氧化硅; 透水汽性

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

## Research on hollow silica spheres and polyacrylate/hollow silica composite emulsion

BAO Yan, YUE Hai-peng, SHI Chun-hua, YANG Yong-qiang

(College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Polystyrene (PS) spheres were first synthesized by emulsion polymerization, and hollow silica spheres were prepared using PS spheres as templates, ethyl orthosilicate and vinyl triethoxysilane as the silicon sources. The morphology of hollow silica spheres were characterized by transmission electron microscopy, and the preparation process of them were optimized. Then polyacrylate/hollow silica composite emulsion was synthesized by in-situ emulsion polymerization. Performance testing for polyacrylate film and polyacrylate/hollow silica composite film were carried out, and the results showed that the hollow  $\text{SiO}_2$  spheres can significantly improve the water vapor permeability, water resistance and tensile strength of polyacrylate film, but decrease its elongation at break.

**Key words:** polyacrylate; hollow silica spheres; water vapor permeability

\* 收稿日期: 2014-12-15

**基金项目:** 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-13-0885); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS016); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201310708015); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-03)

**作者简介:** 鲍 艳(1981-), 女, 陕西西安人, 教授, 博士, 研究方向: 有机-无机杂化纳米材料的合成及应用

## 0 引言

皮革涂饰可以改善成革的外观,提高革制品的质量和档次,增加其商业价值,因此在制革生产中起着“画龙点睛”的作用。聚丙烯酸酯乳液是目前皮革涂饰中使用最广泛的一类成膜材料。但其乳液成膜较为致密,严重影响了革制品的透气、透湿等卫生性能,限制了其在一些特殊领域的应用。因此,开发一种具有良好卫生性能的聚丙烯酸酯皮革涂饰材料迫在眉睫。

近年来,随着纳米技术的不断发展,聚合物基纳米复合材料已成为研究的热点之一。经纳米材料改性的丙烯酸树脂不但保持了有机相的优异性能,而且具有纳米材料的优异性能<sup>[1]</sup>,呈现出自清洁、抗静电、抗菌杀菌和吸波隐身等特殊性能<sup>[2]</sup>。将纳米 SiO<sub>2</sub> 应用于皮革涂饰剂,用以提升革制品力学性能和卫生性能的研究也已有报道<sup>[3-5]</sup>。然而纳米 SiO<sub>2</sub> 结构致密,虽然可以显著提高聚丙烯酸酯涂膜的力学性能,但对其透水汽性能提升幅度不大。

相比较,中空 SiO<sub>2</sub> 具有中空、密度小、比表面积大、渗透性好等特点<sup>[6-9]</sup>,而且不易坍塌<sup>[10]</sup>。其特殊的中空结构有利于水汽、气体等小分子通过 SiO<sub>2</sub> 内部的空心结构而排放到外界,可大大提升材料内部的自由体积数目和体积,从而改善材料的透水汽、透气等性能。

本课题组前期采用聚苯乙烯微球为模板成功制备出中空纳米 SiO<sub>2</sub> 微球<sup>[11]</sup>,但是制备周期较长。因此,本文旨在优化中空纳米 SiO<sub>2</sub> 的制备工艺,缩短其制备时间,同时研究其对聚丙烯酸酯乳液涂膜透水汽性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

#### 1.1.1 实验材料

苯乙烯(St,分析纯),甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯),丙烯酸丁酯(BA,分析纯),天津市福晨化学试剂厂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯),偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA,分析纯),正硅酸乙酯(TEOS,分析纯),乙烯基三乙氧基硅烷(VTES,分析纯),甲基丙烯酸(MAA,分析纯),山梨糖醇单月桂酸酯(Span-20,化学纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF,分析纯),过硫酸铵(APS,分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯),天津市天力化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 实验仪器

透射电镜(TEM,JEM-100CXII),日本电子株式会社;纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS,Nano-

ZS),英国马尔文公司;旋转蒸发仪(R206)上海申生科技有限公司;低速离心机(LD25-2A)北京医用离心机厂;超声波细胞粉碎机(JY98-3D)宁波新芝生物科技股份有限公司。

### 1.2 中空 SiO<sub>2</sub> 微球的制备

#### 1.2.1 PS 微球的制备

取适量 PVP、AIBA 和去离子水加入烧杯中,磁力搅拌约 10 min 至 PVP、AIBA 完全溶解,将溶液转入三口烧瓶中,以 250 r/min 的速率进行搅拌。然后将 St 单体加入三口烧瓶,通氩气(Ar)除氧,在 75 °C 恒温水浴下反应一定时间,冷却至室温,得到聚苯乙烯(PS)乳液。用旋转蒸发仪对 PS 乳液减压蒸馏,取适量无水乙醇对 PS 微球浓缩液稀释、洗涤,制得 PS 微球/乙醇分散液。

#### 1.2.2 PS/SiO<sub>2</sub> 核壳微球的制备

取少量 PS 微球/乙醇分散液于烧杯中,加入 PVP,磁力搅拌 10 min,待 PVP 完全溶解后,将混合液转入三口烧瓶中,恒温水浴缓慢加热至 50 °C。在 300 r/min 的搅拌速率下,加入氨水和硅源(TEOS 和 VTES),在 50 °C 恒温水浴中反应一定时间,将反应产物离心、洗涤,得到 PS/SiO<sub>2</sub> 核壳结构复合微球。

#### 1.2.3 PS 核的溶解

将 PS/SiO<sub>2</sub> 核壳复合微球转入圆底烧瓶,在 300 r/min 搅拌速率下加入 THF,进行去核处理。将去核样品离心、洗涤,随后进行干燥处理,得到中空 SiO<sub>2</sub> 微球。

### 1.3 聚丙烯酸酯/中空 SiO<sub>2</sub> 复合乳液的制备

取表面活性剂 SDS 和 Span-20 于烧杯中,加入去离子水,搅拌至表面活性剂完全溶解后加入中空 SiO<sub>2</sub> 微球,超声处理 10 min。将超声后的中空 SiO<sub>2</sub> 微球分散液与部分单体(MMA、BA 和功能单体)共混,乳化处理 5 min 后超声处理 10 min。转移所得乳液至 250 mL 三口烧瓶中,恒温水浴加热至 75 °C,以 300 r/min 的速率进行搅拌,并且缓慢滴加引发剂 APS 和剩余单体。待单体和引发剂滴加结束后,在 75 °C 下保温 2 h,继续搅拌冷却到常温,得到聚丙烯酸酯/中空 SiO<sub>2</sub> 复合乳液。

### 1.4 测试表征

#### 1.4.1 St 单体转化率及 PS 微球粒径的测试

##### (1) St 单体转化率的测试

称取 15~20 g 乳液( $m_1$ )至已恒重的称量瓶( $m_0$ )中,精确至 0.001 g,加入 3 滴质量分数为 2% 的对苯二酚水溶液,摇匀,然后置于 105 °C 的烘箱中烘干至恒质量( $m_2$ )。单体转化率(%)按下式计算:

$$\text{转化率}(\%) = \left[ \frac{m_3 \times (m_2 - m_0)}{m_1} - m_4 \right] / m_5 \times 100$$



式中: $m_3$ —聚合过程中的总投料质量,g; $m_4$ —总投料中不挥发物质量,g; $m_5$ —聚合过程单体的总投料质量,g.

(2)PS 微球的粒径测试

将乳液稀释至浓度约为 0.5%,采用英国 MALVERN 公司 Nano-ZS 动态光散射粒度仪测试 PS 微球的粒径大小及粒径分布指数(PDI).

1.4.2 中空 SiO<sub>2</sub> 的形貌表征

取少量中空 SiO<sub>2</sub> 样品的乙醇分散液,滴在铜网上,待乙醇完全挥发后,在透射电子显微镜(SEM)下观察样品形貌.

1.4.3 聚丙烯酸酯/中空 SiO<sub>2</sub> 复合薄膜性能的测试

(1)透水汽性能测试

量取 30 mL 蒸馏水至有效面积为 10 cm<sup>2</sup> 的透湿杯内,依次放置橡胶皮垫圈、复合薄膜试样,然后将铝制螺旋盖上紧密封,称其总质量  $m_1$ . 然后将透湿杯放入盛有相对密度为 1.84 的浓硫酸的干燥器中,再将干燥器置于 37 ℃ 的恒温恒湿箱中,静置 24 h 后称量其质量  $m_2$ . 复合薄膜的透水汽性(mg/10 cm<sup>2</sup> · 24 h)按下式计算:

$$\text{薄膜的透水汽性}(\text{mg}/10\text{ cm}^2 \cdot 24\text{ h}) = m_1 - m_2$$

式中: $m_1$ —透湿杯未放入干燥器前的质量,mg; $m_2$ —透湿杯放入干燥器静置 24 h 后的质量,mg.

(2)吸水率测试

剪取面积为 15 mm×15 mm 的正方形复合薄膜试样,称其质量  $m_3$ ,将其浸没于盛满蒸馏水的表面皿中,24 h 后取出试样,用滤纸轻轻吸干试样表面水珠,并再次称重  $m_4$ . 复合薄膜的吸水率(A)按下式计算:

$$A(\%) = \frac{m_4 - m_3}{m_3} \times 100$$

式中:A—吸水率,%; $m_4$ —试样吸水后的质量,g; $m_3$ —试样质量,g.

注:每组试样不少于 3 个,计算结果不少于 2 个.

(3)力学性能测试

采用高铁 AI-3000 单柱式电脑系统拉力试验机测定复合薄膜的抗张强度和断裂伸长率.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 St 单体转化率及 PS 微球粒径的影响

现阶段,国内外对 PS 微球合成的研究有很多报道,但是合成时间均较长<sup>[12]</sup>,在课题组的前期工作中,PS 微球的合成时间甚至长达 24 h<sup>[11]</sup>. 为了简化中空 SiO<sub>2</sub> 微球的制备工艺,首先对 PS 微球

的合成时间进行了优化.

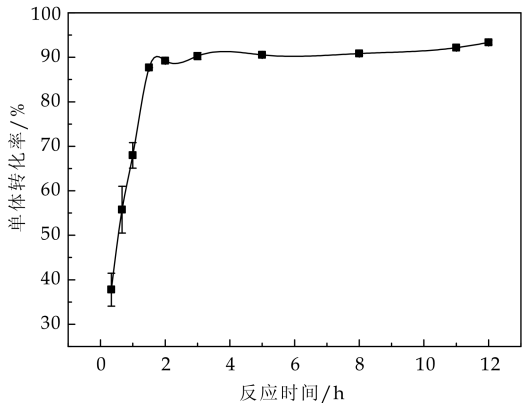


图 1 不同反应时间下 St 的单体转化率

图 1 是 St 单体在不同反应时间下的转化率. 由图可以看出,St 单体的转化率在反应的前 2 h 急剧上升,随着反应的进行,单体转化率保持平稳,不再继续上升. 这一结果表明 St 单体在 2 h 内就基本完全转化为 PS 微球. 原因是在聚合初期,引发剂发生分解产生大量自由基,自由基引发单体聚合,St 单体的转化率随时间的增加而快速增加. 而在 2 h 后,由于 St 单体几乎完全参与自由基反应,继续延长反应时间,单体转化率基本不再变化. 为了制备形貌、尺寸复合要求的 PS 微球模板,采用 DLS 对合成的 PS 微球的粒径进行了表征. 图 2 是不同反应时间下所合成的 PS 微球的粒径大小和粒径分布指数(PDI). 由图可以看出,PS 微球的粒径约为 130 nm,粒径分布较窄,而且随着反应时间的增加,PS 微球的粒径和粒径分布均变化不大. 说明在反应时间为 2 h 时,PS 微球的合成反应已经基本结束,这与 St 单体的单体转化率测试结果是一致的.

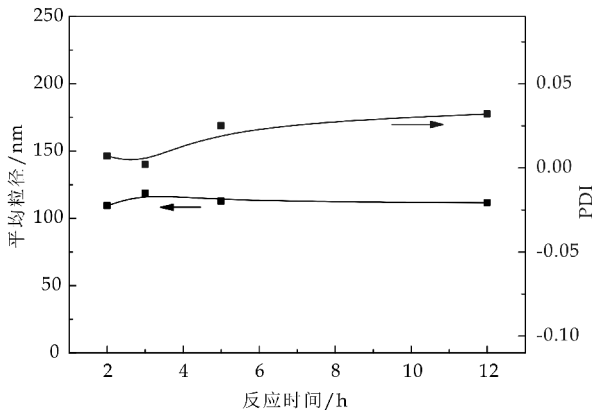


图 2 不同反应时间下 PS 微球的粒径大小和 PDI

2.2 包覆时间对中空 SiO<sub>2</sub> 微球形貌的影响

在课题组的前期工艺中,SiO<sub>2</sub> 包覆时间为 6 h. 为了缩短包覆时间,考察了不同 SiO<sub>2</sub> 包覆时间对中空 SiO<sub>2</sub> 形貌的影响.

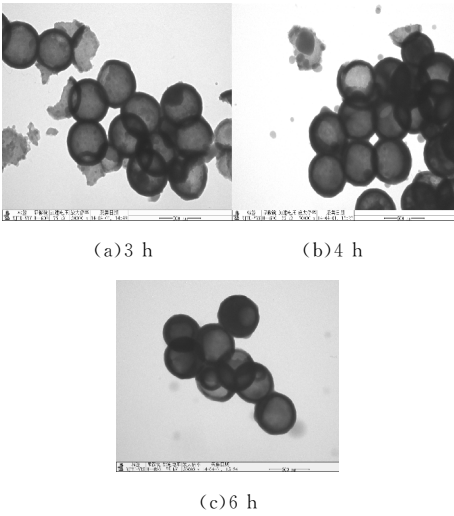


图 3 不同包覆时间的中空 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片

图 3(a)、(b)和(c)分别是 SiO<sub>2</sub> 包覆时间为 3 h、4 h 和 6 h 时制备的中空 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片. 由图 3(a)可以看出,当 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆时间为 3 h 时,即可获得结构规整的中空 SiO<sub>2</sub> 微球(浅色部分为空心区域,深色部分为包覆的 SiO<sub>2</sub> 壳层). 该中空 SiO<sub>2</sub> 微球中空结构明显, SiO<sub>2</sub> 壳层完整,其壳层厚度与包覆时间为 4 h 和 6 h 时制备的中空 SiO<sub>2</sub> 微球(图 3(b)和(c)所示)的壳层厚度基本一致. 结果表明当 SiO<sub>2</sub> 的包覆时间为 3 h 时,硅源已经基本完全水解,形成中空 SiO<sub>2</sub> 微球,延长包覆时间,中空 SiO<sub>2</sub> 微球的壳层厚度不会增加.

2.3 核溶解时间对中空 SiO<sub>2</sub> 微球形貌的影响

图 4(a)、(b)、(c)和(d)分别是核溶解时间为 3 h、4 h、5 h 和 10 h 时制备的中空 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片.

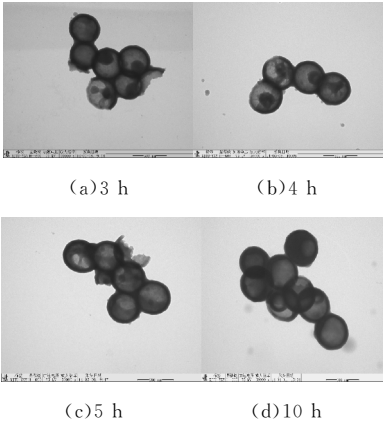


图 4 不同核溶解时间的中空 SiO<sub>2</sub> 的 TEM 照片

由图 4(a)、(b)可以看出,当 PS 微球的溶解时间为 3 h 或 4 h 时,所获得的大部分中空 SiO<sub>2</sub> 微球的空腔内部都包含有部分未被溶解的 PS 微球. 而图 4(c)中,核溶解时间为 5 h 时 SiO<sub>2</sub> 微球具有明显的中空结构,呈现出明显的包覆层并且整体呈

现半透明状,与图 4(d)中溶解时间为 10 h 的中空 SiO<sub>2</sub> 微球的形貌基本一致. 这说明 PS 微球核已完全被 THF 溶解. 即在该制备工艺中,THF 溶解去除 PS 微球模板所需的最少时间为 5 h.

2.4 中空 SiO<sub>2</sub> 微球对聚丙烯酸酯乳液涂膜性能的影响

表 1 是加入中空 SiO<sub>2</sub> 微球前后聚丙烯酸酯乳液涂膜的各项性能. 从表 1 中可以看出,加入中空 SiO<sub>2</sub> 微球后涂膜的透水汽性能提升了近 30%,吸水率下降了 35%.

透水汽性能提升是因为中空 SiO<sub>2</sub> 微球具有较大的比表面积和介孔中空的特殊结构,其中空部分可以容纳大量的水汽分子,而且加入聚丙烯酸酯乳液中可以与聚合物之间产生界面空隙,增加复合涂膜的孔隙数和孔道数,有利于水汽分子的通过. 吸水率下降是因为中空 SiO<sub>2</sub> 微球表面的羟基可以与聚丙烯酸酯上的酯基产生氢键结合,减少复合涂膜内亲水性基团的数目,从而降低涂膜的亲水性,即涂膜的耐水性提高.

此外,加入中空 SiO<sub>2</sub> 微球之后,聚丙烯酸酯乳液涂膜的抗张强度大大增加,但断裂伸长率有所下降. 一方面中空 SiO<sub>2</sub> 微球是一种刚性纳米材料,可以对聚丙烯酸酯起到增强增韧的效果;另一方面,中空 SiO<sub>2</sub> 微球表面的羟基与羟基之间以及羟基与聚丙烯酸酯之间可以产生作用,形成网状结构,进一步提升乳液涂膜的强度. 但是中空 SiO<sub>2</sub> 微球表面羟基与聚丙烯酸酯之间的作用会降低聚合物链之间的滑移性,导致乳液涂膜的断裂伸长率下降.

表 1 中空 SiO<sub>2</sub> 微球对聚丙烯酸酯乳液涂膜性能的影响

薄膜类型	A /[mg/(10 cm <sup>2</sup> · 24 h)]	B /%	C /MPa	D /%
1	49.393	33.41	0.175	556.08
2	64	21.603	4.190	227.528
提升率/%	29.6	-35.3	2 294.3	-59.1

注:1-聚丙烯酸酯乳液涂膜,2-聚丙烯酸酯/中空 SiO<sub>2</sub> 复合乳液涂膜;A-透水汽性能,B-吸水率,C-抗张强度,D-断裂伸长率.

3 结论

(1)成功合成了 PS 微球,其合成时间由 24 h 缩短至 2 h.

(2)成功制备了中空 SiO<sub>2</sub> 微球,其制备过程中 SiO<sub>2</sub> 的包覆时间由 6 h 缩短至 3 h,核溶解时间由 10 h 缩短至 5 h.

(3)采用原位乳液聚合法制备了聚丙烯酸酯/中空 SiO<sub>2</sub> 复合乳液,与纯的聚丙烯酸酯乳液相比,

(下转第 26 页)

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0023-04

# 醛类鞣剂复鞣蓝湿革后成革 游离甲醛含量的变化行为

强西怀<sup>1</sup>, 陈 渭<sup>1</sup>, 孙 哲<sup>2</sup>, 许 伟<sup>1</sup>, 马浩峰<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 江阴市九牛科技有限公司, 江苏 无锡 214422)

**摘 要:**研究了醛类鞣剂复鞣黄牛皮蓝湿革后成革游离甲醛含量的变化行为,探讨了贮存时间、温度、湿度等对革中甲醛含量变化的影响. 研究发现,温度和湿度对成革中游离甲醛含量具有一定影响,随着存放温度的升高和湿度的增加,革中醛类鞣剂的分解作用加剧,其内游离甲醛含量增大,且随着存放时间的增加,其内游离甲醛的含量呈现先增大后减小的趋势.

**关键词:**醛鞣剂; 甲醛含量; 复鞣; 蓝湿革  
**中图分类号:**TS513 **文献标志码:**A

## Formaldehyde contents research of wet blue leather retanned by aldehyde tannages

QIANG Xi-huai<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>, SUN Zhe<sup>2</sup>, XU Wei<sup>1</sup>, MA Hao-feng<sup>3</sup>

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Jiangyin City Nine Cattles Technology Co., Ltd., Wuxi 214422, China)

**Abstract:** This paper researched the change behavior of formaldehyde of wet blue leather retanned by aldehyde tannages and investigated the effect of formaldehyde contents in finished leathers along with the change of storage time, temperature and humidity. The results indicated that temperature and humidity have an influence on the content of formaldehyde in finished leather, and the decomposition of aldehyde tannages intensifies with the increase of storage temperature and humidity, causing the increase of free formaldehyde content. And formaldehyde content showed a decreasing trend after the first increases with the change of storage time.

**Key words:** aldehyde tannage; formaldehyde content; retan; wet blue leather

0 引言

在皮革生产加工过程中,复鞣是最重要的工序之一,具有“点金术”之美称<sup>[1]</sup>,能赋予皮革不同的观感品质和特性.例如,改善成革的柔软度、粒面平滑性、细致性、耐磨性、成型性、丰满度等,而且还可以通过复鞣来控制成革的风格<sup>[2-4]</sup>.

皮革复鞣所需的鞣剂大体上可分为无机盐和有机物等两大类.其中,有机物鞣剂在近年来的开发和利用非常广泛,品种已经越来越多,醛类鞣剂

\* 收稿日期:2014-12-20  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM6013)  
作者简介:强西怀(1963-),男,陕西眉县人,教授,研究方向:轻纺助剂开发

便是其中一种。在众多鞣剂中,醛类鞣剂有其独特的优点。如醛类鞣剂与皮胶原形成共价键后能表现出优异的耐水洗、耐汗、耐溶剂、耐碱及抗氧化等化学稳定性<sup>[5-7]</sup>。但是,醛类鞣剂本身含有甲醛或在一定条件下会分解出甲醛,而甲醛则会对人体健康产生危害<sup>[8-10]</sup>。因此,国际癌症研究所已将甲醛列为致癌物。世界各国的法规和标准都对产品中游离甲醛含量做出严格规定<sup>[11,12]</sup>,我国亦对革制品中的游离甲醛含量制订了相应标准<sup>[13,14]</sup>。因此,醛类鞣剂在皮革中的应用受到了一定限制。

杜晓声等<sup>[15]</sup>对 THPC、THPS、噁唑烷 A、噁唑烷 E 及成品革的甲醛含量进行了测定,考察了这几种无铬鞣剂的使用条件;徐祥进等<sup>[7]</sup>用亚硫酸氢钠和葡萄糖对戊二醛 AA、THPC、THPS 和噁唑烷 E 鞣剂进行了改性,考察了改性前后产品及成革中游离甲醛含量的变化,但目前关于游离甲醛在皮革存放过程中的变化趋势,尚未有公开报道。

本文对醛类鞣剂复鞣黄牛皮蓝湿革后成革中的游离甲醛含量变化进行了研究,探讨了贮存时间、温度、湿度等对成革中甲醛含量变化的影响,这为后续实际生产和理论研究提供了一定参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)试剂:T60、T80 鞣剂(工业级,江苏九牛科技有限公司);乙酸铵、乙酰丙酮、甲醛、冰乙酸、十二烷基硫酸钠(分析纯,阿拉丁试剂);黄牛皮蓝湿革(海宁瑞星皮革有限公司)。

(2)仪器:GSD-35 型泵热循环不锈钢对比实验转鼓(无锡市新达轻工机械有限公司);WFZ-UZ 型紫外分光光度计(尤尼科(上海)仪器有限公司);电子天平(常熟市天量仪器有限责任公司);恒温振荡仪(北京市中兴伟业仪器有限公司);常规玻璃仪器等。

1.2 复鞣工艺

黄牛皮鞋面革复鞣工艺见表 1 所示。

表 1 复鞣工艺

工序	试剂	用量*	时间 /min	温度 /℃	pH	备注
称重						
水洗	水	250%	30			排液
中和	水	200%		30		
	小苏打	0.5%				
	甲酸钠	2.0%	90		4.8~5.0	排液
水洗	水	250%	10			排液
复鞣	水	150%		40		
	复鞣剂	15%	60			
加脂	加脂剂	10%	60	50		
	甲酸	0.5%	20			
	甲酸	0.5%	30			
水洗	水	250%	10×2			排液

注:试剂用量按皮重的百分数计算

1.3 革中游离甲醛的测定方法<sup>[16]</sup>

按照 GB/T 19941-2005 试验方法进行:将革样品剪碎,称取 10 g,放入 250 mL 的锥形瓶中,加入 200 mL 已预热到 40 ℃的十二烷基硫酸钠溶液(0.1%),盖紧塞子,在 40 ℃的水浴中恒温振荡锥形瓶 60 min,过滤,滤液待测。

分别吸取 5 mL 试样液和 5 mL 0.2% 乙酰丙酮溶液于试管中,充分摇匀,在 40 ℃的水浴中显色 30 min,取出,常温下闭光放置 30 min,于分光光度计上最大波长为 412 nm 处测定其吸光度。

1.4 甲醛含量的计算

公式  $C_p = \frac{(E_p - E_e) \times V_o \times V_f}{F \times W \times V_a}$

其中: $C_p$ —样品中的甲醛含量,mg/kg; $E_p$ —萃取液与乙酰丙酮反应后的吸光度; $E_e$ —萃取液自身的吸光度; $V_o$ —萃取液的体积,mL(标准条件 50 mL); $V_a$ —从萃取液中移出的体积,mL(标准条件 5 mL); $V_f$ —显色反应的溶液体积,mL(标准条件 10 mL); $F$ —标准曲线斜率(Y/X),mL/ $\mu$ g; $W$ —试样的质量,g。另外, $(E_p - E_e)/F = C$ ,其中  $C$ —萃取液中甲醛的浓度。

1.5 蓝湿革样品的处理

将六块 A4 纸大小的蓝湿革皮样分别用 T60 或 T80 复鞣,之后在不同的条件下处理。具体处理条件和皮样复鞣所用鞣剂见表 2 所示。

表 2 皮样处理

样品序号	鞣剂名称	处理条件
A1	T60	温度为 30 ℃、湿度为 0
B1	T80	温度为 30 ℃、湿度为 0
A2	T60	温度为 50 ℃、湿度为 0
B2	T80	温度为 50 ℃、湿度为 0
A3	T60	温度为 50 ℃、湿度为 80%
B3	T80	温度为 50 ℃、湿度为 80%

2 结果与讨论

2.1 时间对游离甲醛含量的影响

通过对 A1、A2、A3、B1、B2 和 B3 等中游离甲醛含量定时的测定,其最终结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,不同鞣剂不同条件处理后的革,其内游离甲醛含量都经历了一个先增大后减小的过程。甲醛含量的增加,是由于革中部分醛类鞣剂发生了分解作用并释放出了甲醛<sup>[7]</sup>,使得革中游离甲醛含量升高;但经过一段时间后,醛类鞣剂分解作用减缓甚至不再分解,而甲醛在空气中的挥发作用最终使革中游离甲醛含量减少。



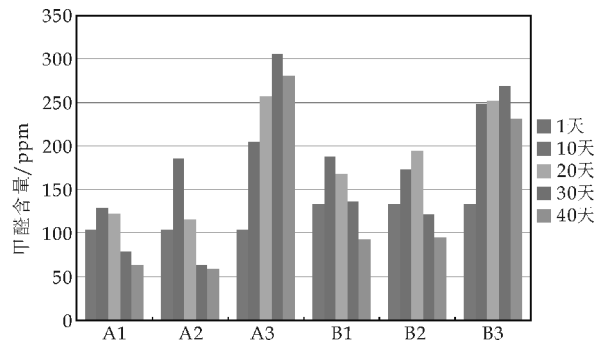


图 1 时间对革中甲醛含量变化的影响

2.2 温度对游离甲醛含量的影响

通过对 A1、A2 和 B1、B2 的研究,探讨了温度对革中甲醛含量的影响,其结果如图 2 所示,可发现温度对革中甲醛含量具有一定影响。

T60 复鞣后的革在 30 ℃ 和 50 ℃ 的条件下处理,由图 2(a)可以看出,不同温度下处理 10 天以后,A2 中的甲醛含量明显要高于 A1;经过 20 天以后,A2 中的甲醛含量要低于 A1。

T80 复鞣后的革在 30 ℃ 和 50 ℃ 的条件下处理,由图 2(b)可以看出,不同温度下处理 20 天以后,B2 中的甲醛含量明显要高于 B1;经过 30 天以后,B2 中的甲醛含量要低于 B1。

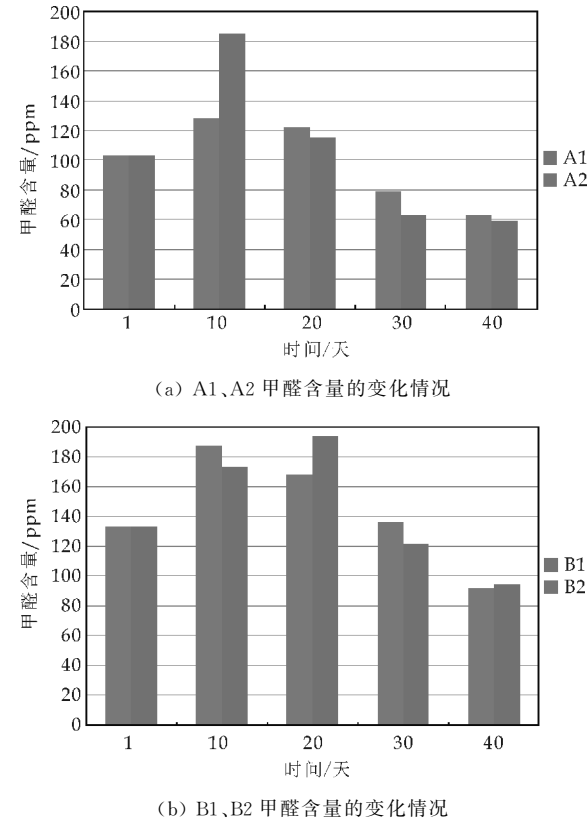


图 2 温度对革中甲醛含量变化的影响

由此推断,在复鞣以后刚开始的阶段内,处理温度为 50 ℃ 时,革中醛鞣剂的分解作用要比 30 ℃

时较为强烈,则说明高温促进醛类鞣剂的分解;且经过一段时间后,50 ℃ 处理的革中游离甲醛含量较低,则说明高温有利于游离甲醛从革中挥发,从而使革中甲醛含量减少。

因此,温度较高时,在复鞣后刚开始的阶段内高温促进醛类鞣剂在革中的分解,从而释放出游离甲醛,但在经过一段时间的存放后,高温又有利于革中游离甲醛的挥发。

2.3 湿度对游离甲醛含量的影响

通过对 A2、A3 和 B2、B3 的研究,探讨了湿度对革中游离甲醛含量的影响,其结果如图 3 所示,可发现湿度对革中甲醛含量具有明显影响。由图 3 (c)、(d)可以得出,在测试的整个阶段,A3、B3 中游离甲醛含量要明显高于 A2、B2。由此可以说明,水分的存在对革中醛类鞣剂的分解具有显著的促进作用,湿度越大,分解促进作用越明显。

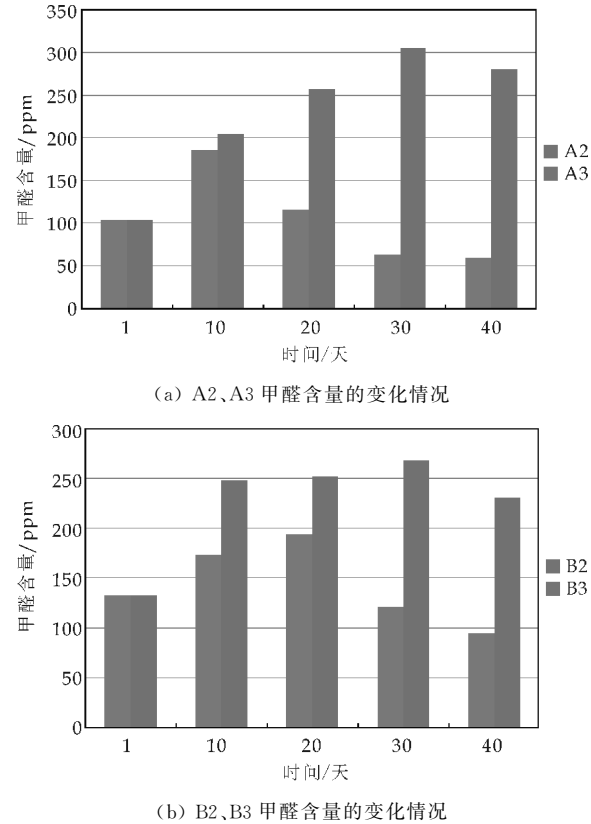


图 3 湿度对革中甲醛含量变化的影响

3 结论

本文研究了醛类鞣剂复鞣黄牛皮蓝湿革后,成革在存放的过程中其内游离甲醛含量的变化状况。通过改变温度、湿度等,探讨了成革中游离甲醛含量与温度和湿度之间的关系。

研究结果表明:

(1)复鞣以后的革在存放过程中,其内的游离

甲醛含量会经历一个先增大后减小的过程。

(2)当湿度相同、温度不同时,在存放开始的一定时间内,温度较高时会促进醛类鞣剂在革中的分解作用,从而释放出更多的游离甲醛,而当经过一段时间后,温度较高时又会促进革中游离甲醛的挥发,致使革中甲醛含量降低。

(3)当温度相同、湿度不同时,在存放的整个过程中,高湿度条件下的成革其内游离甲醛含量明显要高于零湿度条件下革中的甲醛含量。水分的存在会对醛类鞣剂在革中的分解有促进作用,因此,湿度越大,分解促进作用越明显。

基于以上研究,在革制品贸易出口过程中,为了更顺利地实现出口交易,应注意以下 3 点:

(1)宜将成品革存放一定时间后再做加工、贸易等。

(2)应尽量将革制品存放在温度较高且干燥的环境中。

(3)出口贸易的季节应尽量选为降雨量相对较少、空气湿度相对较低的月份。

## 参考文献

[1] 魏世林.制革工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2001.  
[2] 王少强,邱化玉.丙烯酸树脂复鞣剂的应用现状及其前景

[J].皮革化工,2007,24(1):19-23.  
[3] 张 彪,金 勇,曹志峰.丙烯酸树脂复鞣剂的复鞣机理及改性研究进展[J].西部皮革,2010,32(11):32-37.  
[4] Prentiss W C, Ward G J. Thechar-acterization of acrylic syntans for retaning chrome leather[J]. Jalca,1987, 82: 96-98.  
[5] 桑 军,郑超斌,强西怀,等.醛及其衍生物鞣剂研究进展[J].皮革与化工,2009,26(3):19-23.  
[6] 付丽红.毛皮鞣剂[J].皮革化工,1998,15(4):14-17.  
[7] 徐祥进,袁鸿昌,陈 慧.几种醛鞣剂的改性及其甲醛含量控制[J].皮革科学与工程,2013,23(2):38-41,47.  
[8] 程凤侠,周永香,朱前鹏.解决产品中游离甲醛含量超标问题的方法及研究进展[J].中国皮革,2006,35(23):33-38.  
[9] 沈宜铭,周永芳.皮革中甲醛含量测量不确定度评估[J].光谱实验室,2006,23(6):1 254-1 258.  
[10] 刘奎奎,韦 娜.皮革中甲醛含量测定问题综述[J].中国皮革,2004,33(1):39-41.  
[11] 刘浪浪,刘 伦,郝建明,等.皮革用甲醛捕捉剂[J].西部皮革,2009,31(11):13-15.  
[12] 李 芳,王全杰.皮革中甲醛的产生和控制[J].皮革与化工,2011,28(3):30-33.  
[13] Samuele Giovando, 陈代君.鞣制材料及成品革中甲醛的研究[J].中国皮革,2007,36(1):50-52,59.  
[14] GB/T 19941-2005,皮革毛皮化学试验甲醛含量的测定[S].  
[15] 杜晓声,周兴建,陈 慧.几种醛类鞣剂及其成品革中甲醛含量探析[J].皮革科学与工程,2010,20(4):44-47.  
[16] 吴樊花,张宗才.兔皮产品中游离甲醛的产生与控制[J].中国养兔,2013(9):22-24.

(上接第 22 页)

复合乳液涂膜的透水汽性、耐水性和抗张强度均大大提高,断裂伸长率有所降低。

## 参考文献

[1] 贾修伟.纳米阻燃材料[M].北京:化学工业出版社,2005.  
[2] 郑新建,马建中,胡 静.纳米材料改性丙烯酸树脂的研究进展[J].皮革与化工,2008,25(1):56-58.  
[3] 胡 静,马建中,刘凌云,等.丙烯酸树脂/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合涂饰剂的合成与应用研究[J].中国皮革,2005,13(1):99-101.  
[4] 张志杰,马建中,胡 静,等.原位生成纳米 SiO<sub>2</sub>/丙烯酸树脂皮革涂饰剂的研究[J].精细化工,2006,23(11):1 112-1 117.  
[5] 马建中,刘凌云,张志杰.纳米二氧化硅改性丙烯酸树脂的研究[J].中国皮革,2004,33(9):31-35.  
[6] Chen J F, Ding H M, Wang J X, et al. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application[J]. Biomaterials, 2004, 25(4): 723-727.

[7] Marinakos S M, Anderson M F, Ryan J A, et al. Encapsulation, permeability, and cellular up take characteristics of hollow nanometer sized conductive polymer capsules[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105: 8 872-8 876.  
[8] Chen J F, Wang J X, Liu R J, et al. Synthesis of porous silica structures with hollow interiors by templating nano sized calcium carbonate[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004(7): 447-449.  
[9] 冯雪凤,金卫根,杨 焯.介孔中空二氧化硅微球制备及吸附缓释性能研究[J].无机盐工业,2009,41(9):18-20.  
[10] 冯雪凤,金卫根,刘 芬,等.介孔中空二氧化硅及硅基微球制备研究进展[J].无机盐工业,2008,40(12):12-14.  
[11] Bao Y, Yang Y Q, Ma J Z. Fabrication of monodisperse hollow silica spheres and effect on water vapor permeability of polyacrylate membrane[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 407: 155-163.  
[12] Leng W G, Chen M, Zhou S X, et al. Capillary force induced formation of monodisperse polystyrene/silica organic-inorganic hybrid hollow spheres[J]. Langmuir, 2010, 26(17): 14 271-14 275.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0027-07

# 双酚 A 在不同碳材料上的吸附 热力学与动力学研究

王家宏, 尹小龙

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以碳纳米管(MWCNT)、活性炭(AC)和石墨(G)为吸附剂,研究了其对水中双酚 A (BPA)的吸附性能,探讨了三种吸附剂对水中 BPA 的吸附热力学和动力学规律,分析其吸附机理.结果表明:AC 对 BPA 的吸附效果最好,理论最大吸附量可达 553.18 mg/g,G 对 BPA 的吸附量最低,理论最大吸附量为 17.80 mg/g.此外,随着温度的升高,BPA 在三种吸附剂上的吸附量都逐渐降低,吸附行为为放热过程;三种吸附剂对 BPA 的吸附等温线均可用 Langmuir 等温线方程拟合,吸附过程为有利吸附.BPA 在 MWCNT 和 AC 上的吸附动力学可用拟二级动力学方程更好的拟合,G 对 BPA 的吸附更符合拟一级动力学方程,且在其吸附过程中都会受到边界层扩散的影响.当  $\text{pH}<8$  时,三种吸附剂对 BPA 的吸附均随  $\text{pH}$  的变化不大,但当  $\text{pH}>8$  时,随着溶液  $\text{pH}$  的增大,BPA 在三种吸附剂上的吸附量明显降低.

**关键词:**双酚 A; 碳材料; 吸附; 热力学; 动力学

**中图分类号:**X523      **文献标志码:**A

## Study on adsorption thermodynamics and kinetic of bisphenol A on different carbon materials

WANG Jia-hong, YIN Xiao-long

(College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**In the study,the bisphenol A (BPA) adsorption behavior onto multi-walled carbon nanotubes (MWCNT),activated carbon (AC) and graphite (G) was conducted. The thermodynamics and dynamics for BPA adsorption onto adsorbent were also studied, and adsorption mechanism was discussed. Adsorption experiments results showed that the adsorption capacity of BPA onto AC was highest 527.03 mg/g,and the amount of BPA adsorption onto G was only 14.32 mg/g. The adsorption amount of BPA was reduced with an increase of temperature, indicating of an exothermic reaction. Adsorption isotherm of BPA onto adsorbent could be well fitted by langmuir model,and BPA adsorption was an advantageous adsorption. The pseudo-second-order kinetics could fit BPA adsorption onto MWCNT and AC very well,

\* 收稿日期:2014-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(21107065); 陕西省科技厅自然科学基金青年项目(2012JQ2003); 陕西省科技厅社会发展科技攻关项目(2013K13-01-07)

作者简介:王家宏(1979-),男,河南信阳人,副教授,博士,研究方向:环境功能材料

while BPA adsorption onto G could be described with pseudo-first-order kinetic model and the adsorption process was affected by boundary diffusion. No obvious change of BPA adsorption onto adsorbent was observed at pH below 8, while BPA adsorption onto adsorbent was decreased with the increased pH at pH above 8.

**Key words:** bisphenol A; carbon materials; adsorption; thermodynamics; kinetics

## 0 引言

随着工业化进程的加快,一类能够进入人体内部,并具有类似雌性激素作用,危害人体正常激素分泌的污染物引起了人们的广泛关注.它能与人体中相应的激素受体结合,导致人体自然分泌的激素无法被激素受体接受,使得人体激素过剩,干扰了血液中激素的正常水平,从而对人体的生殖、发育等产生一系列的影响<sup>[1-4]</sup>.人们将这类物质称作为内分泌干扰物(EDCs),从废水中去除内分泌干扰物是环境保护领域关注的焦点之一.双酚 A(BPA)是内分泌干扰物中的一种,是重要的有机化工原料,作为制造聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂的中间体,被广泛应用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂和热稳定剂等产品<sup>[5]</sup>.但是,BPA 在水中很难被生物降解,且其对普通的化学氧化具有一定的抵抗作用,普遍存在于水体中,进入人体后与雌激素受体具有一定亲和力,诱导乳腺癌、前列腺癌等症状的发生,威胁人类健康<sup>[6]</sup>.因此,研究去除水中的 BPA 具有很大的实际意义,也成为当前研究的热点.

目前,废水中的 BPA 的处理方法主要有吸附法<sup>[7]</sup>、光催化氧化法<sup>[8]</sup>、电化学法<sup>[9]</sup>和生物法<sup>[10]</sup>等,与其他方法相比,吸附法作为一种操作简单,去除率高、污染小且吸附剂可再生等优点,广泛用于含 BPA 废水的处理.碳材料由于具有较大的比表面积、丰富的微孔结构、简单易得等特点常被用作吸附剂去除水中的有机物和重金属.本实验选用 MWCNT、AC 和 G 三种碳材料作为吸附剂,吸附去除模拟废水中的 BPA,比较三种吸附剂对 BPA 的吸附去除效果,考察温度、时间、pH 等对其吸附效果的影响,研究三种吸附剂对 BPA 的吸附热力学和吸附动力学规律,探索其吸附机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

药品及试剂:双酚 A 购自国药集团化学有限公司;石墨粉为光谱纯,购自国药集团化学有限公

司;多壁碳纳米管购自中国科学院成都有机化学有限公司;活性炭购自太原新华化工厂;其余药品均为分析纯,购自国药集团化学有限公司.

实验仪器:TE124S 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司)、磁力搅拌器(IKA 公司)、振荡培养箱(常州国华电器有限公司)、PHS-3C pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、UV-2600AH 紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司)、磁力搅拌器(IKA 公司).

### 1.2 吸附实验

#### 1.2.1 吸附等温线

BPA 储备液的配制:称取 0.1 g BPA 溶于适量的甲醇中,再转移到 500 mL 的容量瓶中定容,得到 200 mg/L 的 BPA 溶液,密封避光保存,备用. BPA 浓度的测定采用紫外分光光度法,通过对其波长的扫描发现 BPA 的最大吸收波长为 276 nm<sup>[11]</sup>.

取适量不同初始浓度的 BPA 溶液 40 mL,加入 20 mg 左右的 MWCNT、AC、G 吸附剂,调节初始 pH 为 5.0 左右,分别在 15 °C、25 °C、35 °C 恒温条件下振荡反应 24 h. 吸附平衡后,用 0.45 μm 的滤膜过滤,取滤液测其吸光度. 根据公式(1)计算 BPA 的平衡吸附量.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, $q_e$  为吸附剂对 BPA 的平衡吸附量(mg/g), $C_o$  为 BPA 的初始浓度(mg/L), $C_e$  为溶液中 BPA 的平衡浓度(mg/L), $V$  为溶液的体积(mL), $m$  为吸附剂的质量(mg).

#### 1.2.2 吸附动力学

称取约 200 mg 的吸附剂加入到适当初始浓度的 BPA 溶液中,调节 pH 为 5.0 左右,25 °C 条件下磁力搅拌,于不同时间间隔计时取样,过滤测其 BPA 的浓度,并根据公式(1)计算该时刻吸附剂对 BPA 的吸附量.

#### 1.2.3 溶液 pH 对吸附效果的影响

分别称取约 20 mg 的 MWCNT、AC、G 加入到 40 mL 浓度分别为 40、300、40 mg/L 的 BPA

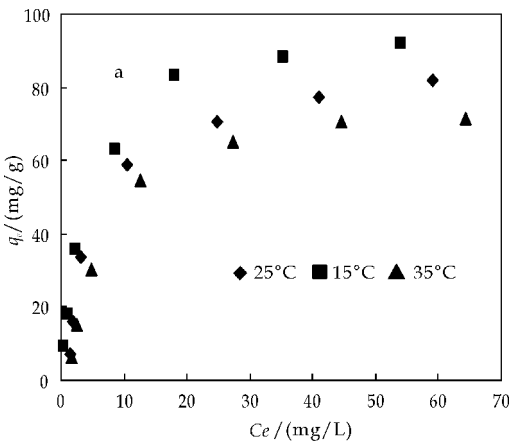


溶液中,调节 pH 在 2~11 的范围内,在 25 ℃ 条件下恒温振荡反应 24 h,吸附平衡后过滤分离,测上清液的吸光度,计算 BPA 的平衡吸附量。

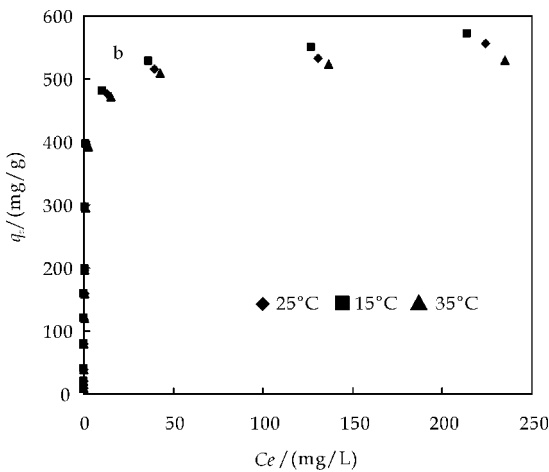
2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

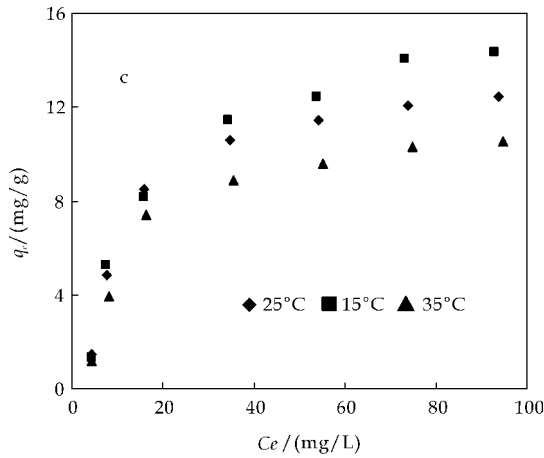
吸附等温线是能够说明吸附剂与吸附质之间吸附机制的一个重要因素。图 1 显示了不同温度 (15 ℃、25 ℃、35 ℃) 下 MWCNT(a)、AC(b)、G(c) 三种碳材料吸附剂对 BPA 的吸附效果。由图可知,AC 对 BPA 的吸附效果明显高于 MWCNT 和 G,BPA 在 G 上的吸附量最低,MWCNT 对 BPA 的吸附量也相对较好。另外,三种材料对 BPA 的吸附量都随着 BPA 平衡浓度的升高而不断增大。随着吸附温度的升高,BPA 在吸附剂上的吸附量都逐渐降低,这可能是由于 BPA 在水中的溶解度随着温度的升高而增加,当温度增大时,更多的 BPA 溶解到水中,从而使吸附量有所下降<sup>[12]</sup>,同时也表明 BPA 在三种碳材料吸附剂上的吸附为放热过程,降低温度有利于吸附剂对 BPA 的吸附。



(a) 不同温度下 MWCNT 对 BPA 的吸附等温线



(b) 不同温度下 AC 对 BPA 的吸附等温线



(c) 不同温度下 G 对 BPA 的吸附等温线

图 1 不同温度下 MWCNT、AC、G 对 BPA 的吸附等温线

为了更加深入的探究 BPA 在三种材料上的吸附机制,采用 Langmuir 和 Freundlich 方程分析实验结果,分别通过 origin 进行等温吸附方程非线性拟合,拟合参数如表 1 所示。Langmuir 和 Freundlich 方程表述如下:

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{2}$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{3}$$

式中: $q_e$  为饱和时吸附剂对 BPA 的最大吸附量 (mg/g),  $q_m$  为理论最大平衡吸附量 (mg/g),  $C_e$  为溶液的平衡浓度 (mg/L),  $b$  为亲和系数 (L/mg),  $K_f$  为 Freundlich 吸附常数 (L/mg),  $n$  为与温度相关的特征常数。

由表 1 可以看出,Langmuir 方程拟合相关系数 ( $R^2$ ) 都明显高于 Freundlich 方程拟合相关系数,且 Langmuir 方程的理论最大吸附量接近实验结果,这说明 Langmuir 方程能更好的拟合 MWCNT、AC、G 对 BPA 的吸附等温线。另外,从表中还可以看出,AC 对 BPA 的理论最大吸附量可达 553.18 mg/g,明显高于 MWCNT 的 99.39 mg/g 和 G 的 17.80 mg/g,说明 AC 对 BPA 的吸附效果最好,MWCNT 次之,G 对 BPA 的吸附量最低。Langmuir 方程主要是用来描述化学吸附过程的,适用于单层吸附过程,因此 BPA 在三种碳材料上的吸附为单层吸附。

表 1 不同温度下 MWCNT、AC、G 对 BPA 的吸附等温线拟合参数

吸附剂	温度/℃	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
		$q/(mg/g)$	$b/(L/mg)$	$R^2$	$K_f/(mg/g)$	$n/(L/mg)$	$R^2$
MWCNT	15	99.39	0.23	0.996	26.65	4.93	0.919
	25	91.78	0.14	0.971	18.70	2.61	0.879
	35	85.38	0.11	0.971	15.30	2.51	0.860
AC	15	553.18	1.41	0.952	219.99	4.97	0.760
	25	539.87	1.29	0.948	212.24	4.96	0.755
	35	515.02	1.31	0.981	282.12	7.54	0.829
G	15	17.80	0.05	0.967	2.10	2.27	0.901
	25	14.83	0.06	0.950	2.33	2.58	0.845
	35	12.72	0.06	0.944	1.88	2.51	0.842

对于 Langmuir 模型而言,分离因子  $R_L$  可以用来判断吸附剂与吸附质间的亲和作用力.当  $R_L > 1$  时,吸附为不利吸附;当  $R_L = 1$  时为线性吸附,当  $R_L < 1$  时为有利吸附<sup>[13]</sup>.分离因子的计算如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \tag{4}$$

式中  $R_L$  为分离因子,  $C_0$  为溶液的初始浓度 (mg/L),  $b$  为 Langmuir 方程的常数.

经过计算可知,在不同温度下,不同的 BPA 初始浓度时,三种材料吸附 BPA 的分离因子  $R_L$  在 0.002~0.80 之间,说明 BPA 在三种吸附剂上的吸附均为有利吸附.

为进一步探索温度对吸附平衡的影响,应用吉布斯方程分析吸附材料对 BPA 吸附的热力学行为<sup>[14]</sup>.吉布斯方程如下:

$$DG^0 = -RT \ln K_c \tag{5}$$

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \tag{6}$$

$$\ln K_c = -\frac{DH^0}{RT} + \frac{DS^0}{R} \tag{7}$$

式中  $DG^0$  是吸附的标准自由能改变量 (J/mol),  $DH^0$  是标准吸附热 (J/mol),  $DS^0$  吸附的标准熵变值 (J/mol),  $C_{Ae}$  吸附平衡时被吸附的溶液浓度 (mg/L),  $C_e$  平衡时溶液浓度 (mg/L),  $T$  绝对温度 (K),  $R$  气体摩尔常数 (8.314 KJ · g<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>),  $K_c$  平衡吸附常数.

基于三种材料对 BPA 的吸附,分别取不同温度下,适当初始浓度的 BPA 溶液,根据吉布斯方程,将  $\ln K_c$  与  $1/T$  作图,根据斜率及截距计算相应浓度的热力学参数.具体参数如表 2 所示.

由表 2 可以看出,三种材料对 BPA 的等温吸附焓变  $DH^0$  均为负值,表明吸附过程是一个放热的过程; $DH^0$  的大小还反映了吸附质与吸附剂之间的作用力性质,B Von Oepen 等<sup>[15]</sup>认为作用力的类型可以由  $DH^0$  来判断,如表 3 所示,本实验中吸附剂对 BPA 的吸附热为 4~35 KJ/mol,均小于 60 KJ/mol,故推断其主要吸附机理为范德华力、疏水作用、偶极键力及氢键力的作用,为物理吸附

过程.MWCNT 和 AC 表面含有较多的  $\pi$  电子,能够与 BPA 苯环上的  $\pi$  电子之间产生  $\pi$ - $\pi$  共轭效应和  $\pi$ - $\pi$  色散作用<sup>[16,17]</sup>.吸附自由能变  $DG^0$  是驱动力的体现,MWCNT 和 AC 吸附 BPA 的都是负值,表明其吸附可自发进行,而 G 吸附 BPA 的  $DG^0$  是正值,表明 G 对 BPA 的吸附能力较弱;此外,随着温度的升高, $DG^0$  的值逐渐增大,这说明随着温度的升高,吸附反应越不易进行.三种材料对 BPA 的吸附熵变  $DS^0$  均小于零,表明吸附过程为熵减少的过程,在固液吸附体系中,溶质分子吸附与溶质分子的脱附是同时进行的,溶质吸附在吸附剂上,是一个熵减少的过程,而溶剂分子的脱附是一个熵增加的过程,吸附过程的熵变是二者的总和,表中的熵变  $DS^0$  均为负值,表明吸附的溶质分子的熵减少大于脱附的溶剂分子的熵增加,这主要是因为 BPA 被吸附到碳材料上之后使其活动受限,活性降低,BPA 分子的排列比在溶剂中有序,混乱度减小、自由度下降,从而使其吸附过程是一个熵减过程,同时吸附熵变也与吸附剂的孔径大小和分布有关<sup>[18]</sup>.

表 2 MWCNT、AC、G 吸附 BPA 的热力学参数

吸附剂	$C_0$ /(mg/L)	$DH^0$ /(KJ/mol)	$DS^0$ /(J/mol · K)	$DG^0$ (T=298 K) /(KJ/mol)
MWCNT	20	-34.58	-102.53	-4.19
	40	-18.79	-54.58	-2.55
	60	-24.09	-77.12	-0.87
AC	100	-15.31	-3.44	-14.65
	200	-31.06	-64.63	-12.37
	300	-7.38	-9.10	-4.67
G	20	-4.71	-27.27	3.24
	40	-10.65	-51.74	4.67
	60	-10.28	-53.50	5.57

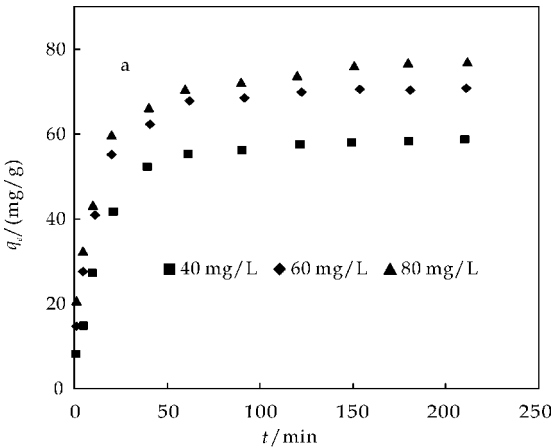
表 3 各种作用力引起的吸附热/(KJ/mol)

范德华力	疏水作用	氢键力	配位基交换	偶极间力	化学键
4~10	5	2~40	约 40	2~29	>60

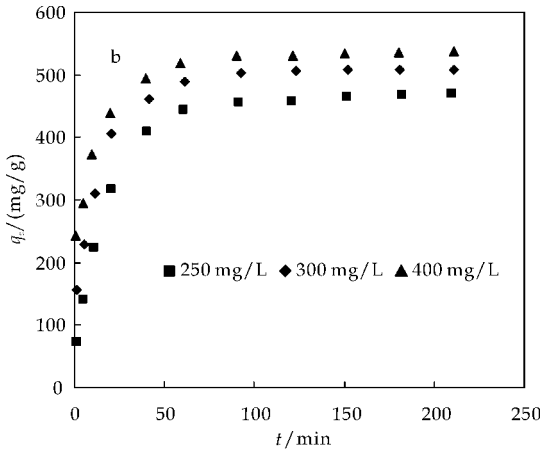
2.2 吸附动力学

图 2 为 MWCNT(a)、AC(b)、G(c)三种碳材料吸附剂对不同初始浓度 BPA 的吸附动力学.由图可知,在刚开始的吸附过程中,三种材料对 BPA

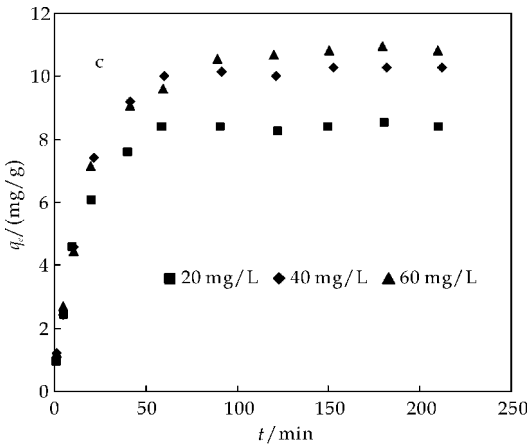
的吸附都比较快,随着吸附的进行,吸附速率逐渐下降并趋于平衡,在 60 min 左右基本达到吸附平衡.这是因为随着吸附的进行,吸附剂上的活性位点逐渐减少,从而导致吸附速率下降直至平衡.



(a)不同初始浓度下 BPA 在 MWCNT 上的吸附动力学



(b)不同初始浓度下 BPA 在 AC 上的吸附动力学



(c)不同初始浓度下 BPA 在 G 上的吸附动力学

图 2 不同初始浓度下 BPA 在 MWCNT、AC、G 上的吸附动力学

为进一步探究吸附剂对 BPA 的吸附机理和控速过程,对吸附过程分别利用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对实验结果进行非线性拟合.拟合参数如表 4 所示.

拟一级动力学方程:

$$\lg(q_e-q_t)=\lg q_e-\frac{k_1}{2.303}t \tag{8}$$

拟二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2q_e^2}+\frac{1}{q_e}t \tag{9}$$

式中  $q_e$  为平衡吸附量 (mg/g); $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量 (mg/g); $t$  为吸附时间 (min); $k_1$  为拟一级动力学系数 (1/min); $k_2$  拟二级动力学[g/(mg·min)].

表 4 WMCNT、AC、G 吸附 BPA 的拟一级、二级动力学方程参数

吸附剂	$C_0$ /(mg/L)	$q_{\text{exp}}$ /(mg/g)	拟一级动力学			拟二级动力学		
			$K_1$ /(1/min)	$q_e$ /(mg/g)	$R^2$	$K_2$ /[g/(mg·min)]	$q_e$ /(mg/g)	$R^2$
MWCNT	40	58.51	$3.8\times10^{-3}$	57.44	0.991	$1.9\times10^{-3}$	63.54	0.982
	60	70.81	$8.7\times10^{-2}$	68.81	0.958	$1.8\times10^{-3}$	73.95	0.982
	80	77.03	$9.9\times10^{-2}$	73.15	0.908	$1.3\times10^{-3}$	78.29	0.957
AC	250	469.60	$6.2\times10^{-2}$	460.71	0.986	$3.94\times10^{-4}$	477.04	0.988
	300	508.11	$1.6\times10^{-2}$	496.43	0.903	$3.13\times10^{-4}$	527.26	0.950
	400	537.03	$1.3\times10^{-1}$	521.73	0.915	$1.68\times10^{-4}$	551.47	0.997
G	40	8.38	$7.1\times10^{-2}$	8.35	0.992	$1.1\times10^{-2}$	9.14	0.983
	60	10.27	$6.0\times10^{-2}$	10.20	0.996	$7.0\times10^{-3}$	11.30	0.981
	80	10.81	$5.4\times10^{-2}$	10.61	0.988	$5.8\times10^{-3}$	11.88	0.992

由表 4 可知,拟一级动力学和拟二级动力学都能较好的拟合吸附剂对 BPA 的吸附,但对于 MWCNT 和 AC 吸附 BPA 而言,拟二级动力学方程拟合得到的相关系数( $R^2$ )较高于拟一级动力学方程拟合得到的相关系数,而且,拟二级动力学方程拟合计算的理论最大值比拟一级动力学方程的计算值更接近于实验实测值,说明拟二级动力学方

程可以更好的拟合 MWCNT 和 AC 对 BPA 的吸附动力学.对于 G 吸附 BPA,拟一级动力学方程拟合得到的相关系数( $R^2$ )较高于拟二级动力学方程拟合得到的相关系数,而且,拟一级动力学方程拟合计算的理论最大值比拟二级动力学方程的计算值更接近于实验实测值,说明拟一级动力学方程可以更好的拟合 BPA 在 G 上的吸附动力学.另外,

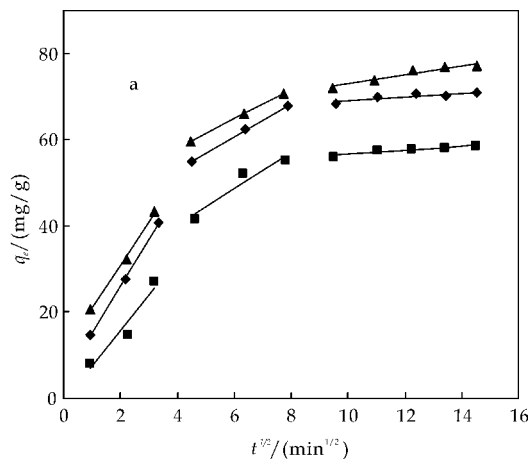
随着吸附质 BPA 浓度的增加, MWCNT 和 AC 对 BPA 吸附的拟二级动力学常数  $K_2$  和 G 吸附 BPA 拟一级动力学常数  $K_1$  都逐渐降低, 说明随着初始浓度的升高, 吸附剂对 BPA 的吸附速率逐渐降低. 这可能是因为, 在低浓度溶液中, 吸附剂表面的活性位点比较多, BPA 更容易找到吸附位点而被吸附, 当浓度增大时, 吸附剂表面的吸附位点相对较少, 溶液中剩余的 BPA 分子若要被吸附, 需要寻找新的活性位点, 克服 BPA 分子间的斥力, 从而导致吸附速率降低.

为进一步探究三种吸附剂对 BPA 的扩散机制, 利用颗粒内扩散方程对吸附动力学进行拟合. 内扩散方程如下:

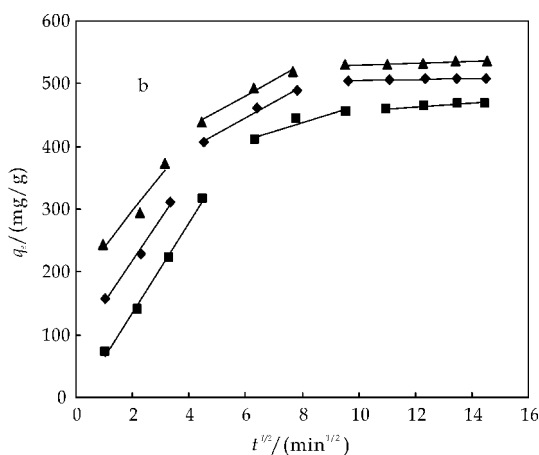
$$q_t = Kt^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量 (mg/g);  $K$  为内扩散的速率常数.

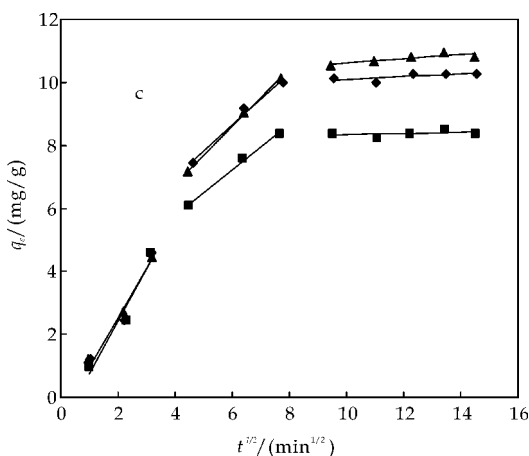
图 3 为不同初始浓度下, MWCNT (a)、AC (b)、G (c) 吸附 BPA 的颗粒内扩散方程拟合结果. 由图可知, 经过内扩散拟合后都分别出现了 3 条不同斜率的直线, 说明在吸附剂吸附 BPA 的过程中, 经历了大概 3 个不同的步骤, 表明 BPA 在碳材料上的吸附影响因素不止一个. 在吸附过程刚开始的时候, 内扩散拟合的直线斜率比较大, 表明在吸附初期, BPA 向吸附剂表面扩散的速度比较快, 从而被吸附在吸附剂表面; 随着扩散的继续进行, 吸附剂上的活性位点不断的被已吸附的 BPA 占据, 使得吸附剂上有效的活性位点逐渐减少, 从而使吸附速率减小, 这时吸附剂对 BPA 的吸附也从受扩散控制变为受接触吸附的控制. 此外, 内扩散拟合的直线没有通过原点, 说明 BPA 在吸附剂上的吸附在一定程度上受到边界层扩散的影响.



(a) 不同初始浓度下 MWCNT 吸附 BPA 颗粒的内扩散模拟



(b) 不同初始浓度下 AC 吸附 BPA 颗粒的内扩散模拟



(c) 不同初始浓度下 G 吸附 BPA 颗粒的内扩散模拟

图 3 不同初始浓度下 MWCNT、AC、G 吸附 BPA 颗粒的内扩散模拟

### 2.3 溶液 pH 对吸附效果的影响

溶液的 pH 值是影响吸附的重要因素之一, 因为它可以改变吸附剂和吸附质上的净电荷. 图 4 为 pH 对 BPA 在三种材料上的吸附的影响, 由图可知, 当 pH 小于 8 时, 三种吸附剂对 BPA 的吸附量基本保持不变, 但当 pH 大于 8 时, 吸附量逐渐下降; 从整体上来看, 酸性条件下吸附剂对 BPA 的吸附效果比碱性条件下的相对较好. 这是由 BPA 在水溶液中的离解平衡常数  $K_a$  决定的, 当  $pH > pK_a$  时, BPA 主要以离子态存在, BPA 的  $K_a$  为 9.59~11.30<sup>[19]</sup>. 通常情况下 BPA 在水溶液中存在两级电离, Bautista-Toledo 等<sup>[20]</sup> 研究发现, 在  $pH=8.0$  时, BPA 发生一级电离, 如式(11)所示, 当  $pH=9.0$  时, BPA 发生二级电离, 如式(12)所示, 所以当 pH 大于 8 时, 溶液中的 BPA 主要以离子态存在, 因此 BPA 在吸附剂上的吸附量就会明显降低. 同时, 吸附上的离子态的 BPA 会与溶液中的 HBPA



和  $\text{BPA}^{2-}$  产生静电斥力,也会降低吸附剂对 BPA 的整体吸附效果.

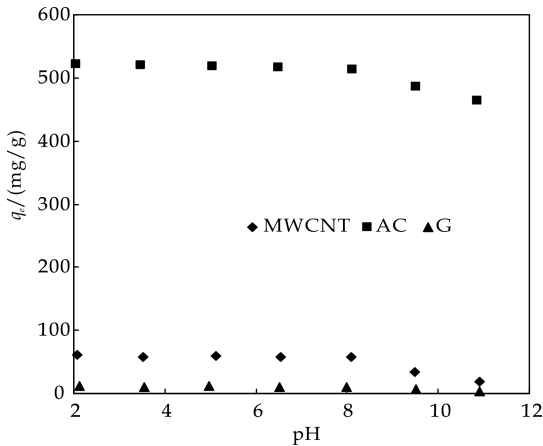


图 4 溶液 pH 对吸附剂吸附 BPA 的影响

### 3 结论

本实验选用三种碳材料(碳纳米管、活性炭、石墨)作为吸附剂,研究其去除水中的 BPA. 其中活性炭对 BPA 的吸附效果最好,最高吸附量可达 553.18 mg/g, MWCNT 次之,吸附量为 99.39 mg/g,石墨对 BPA 几乎没有吸附量,最大吸附量只有 17.80 mg/g.

随着温度的升高,吸附剂对 BPA 的吸附量都有所增加,吸附过程为吸热过程,以物理吸附为主;吸附剂对 BPA 的吸附等温线可以用 Langmuir 等温线方程拟合,吸附过程为有利吸附. 在不同的初始浓度下,拟二级动力学方程可以更好的拟合 BPA 在 MWCNT 和 AC 上的吸附动力学, G 对 BPA 的吸附更符合拟一级动力学方程; BPA 在吸附剂上的吸附大致有 3 个不同的步骤,边界层扩散会影响其吸附过程.

溶液 pH 值在小于 8 的范围内变化时,对吸附剂吸附 BPA 几乎没有影响,当 pH 大于 8 时, pH 的增大会使吸附剂对 BPA 的吸附量明显减小,这是 BPA 在碱性条件下会发生电离的结果.

### 参考文献

[1] Colborn T, Vom Saal F S, Soto A M. Developmental effects of endocrine-disrupting-chemicals in wildlife and humans [J]. *Environment Health Perspective*, 1993, 101(5): 378-384.  
[2] 李杰, 司纪亮. 环境内分泌干扰物质简介[J]. *环境与健康杂志*, 2002, 19(1): 83-84.  
[3] 杜克久, 徐晓白. 环境雌激素研究进展[J]. *科学通报*,

2000, 45(21): 2 241-2 251.  
[4] Kavlock R J, Daston G P, Rosa C D, et al. Research needs for risk assessment of health and environmental effects of endocrine disrupters: A report of the U. S. EPA-sponsored workshop[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1996, 104: 715-740.  
[5] 薛祖源. 双酚 A 生产工艺现状及展望[J]. *化工设计*, 2006, 16(2): 7-12.  
[6] 贾凌志, 李君文. 环境中双酚 A 的污染及降解去除的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2004, 21(2): 120-122.  
[7] Kitaoka M, Hayashi K. Adsorption of bisphenol A by cross linked  $\beta$ -cyclodextrin polymer[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2002, 44: 429-431.  
[8] Ohka Y, Ando I, Niwa C, et al. Degradation of bisphenol A in water by  $\text{TiO}_2$  photocatalyst[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(11): 2 365-2 368.  
[9] Tanaka S, Nakata Y, Kimura T, et al. Electro-chemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  anodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32: 197-201.  
[10] Spivack J, Leib T K, Lobos J H. Novel pathway for bacterial metabolism of bisphenol A, rearrangements and stilbene cleavage in bisphenol A metabolism[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1994, 269: 7 323-7 329.  
[11] 叶美军. 紫外分光光度法测定环氧树脂中的微量双酚 A [J]. *化学世界*, 1991, 32(12): 553-556.  
[12] 韩璐, 王浩然, 易小祺, 等. 粒状活性炭对水中双酚 A 吸附性能的研究[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2010, 28(4): 525-529.  
[13] Deng S, Bai R. Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1): 36-43.  
[14] Huang J, Liu Y, Wang X. Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 382-387.  
[15] Von Oepen B, Krdel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106[J]. *Chemosphere*, 1991, 22(3-4): 285-304.  
[16] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(9): 2 058-2 059.  
[17] Coughlin R W, Ezra F S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon [J]. *Environmental Science and Technology*, 1968, 2(4): 291-297.  
[18] 陈素清, 梁华定, 邱昀芳. 碳纳米管吸附水溶液中双酚 A 的热力学[J]. *应用化学*, 2009, 26(5): 571-575.  
[19] Charles A S, Philip B B, Gary M K, et al. A review of the environmental fate, effect, and exposures of bisphenol A [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10): 2 149-2 173.  
[20] Bautista Toledo I, Ferro Garcia M A, Rivera Utrilla J, et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. effects of carbon characteristics and solution chemistry [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(16): 6 246-6 250.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0034-06

# 硅铝固载 TiO<sub>2</sub> 介孔材料的水热合成及光催化性能研究

张超武, 缪金良, 刘昌涛, 宋大龙, 张利娜, 王 芬

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以硅酸钠、硫酸钛和硫酸铝为反应物,采用水热法合成产物前驱体,然后经过高温烧结,制得 SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> 摩尔比为 1:0.05~0.7 的系列硅铝胶固载 TiO<sub>2</sub> 介孔光催化材料 (TiO<sub>2</sub>/MSA),借助 XRD 小角度衍射、透射电子显微镜 TEM、红外光谱 FT-IR 等现代测试手段,对所得材料进行了微观结构表征和介孔结构观察,并研究了负载量、pH 值及烧结温度等条件对介孔结构状态和光催化性能的影响. 所得结果表明,在实验范围内 TiO<sub>2</sub>/MSA 材料具有良好的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶体结构,且随负载量的增加结晶程度增强;介孔结构和光催化性能则随着烧结温度的提高和负载量的增加呈现先增强后减弱的趋势;酸性条件有利于锐钛矿结晶结构的形成,强化了光催化性能.

**关键词:**硅铝固载 TiO<sub>2</sub>; 锐钛矿晶相; 介孔结构; 光催化性能

**中图分类号:**O643.3      **文献标志码:**A

## Study on hydrothermal preparation of TiO<sub>2</sub> mesoporous materials with silica-alumina carrier and their photocatalytic property

ZHANG Chao-wu, MIAO Jin-liang, LIU Chang-tao,  
SONG Da-long, ZHANG Li-na, WANG Fen

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

**Abstract:** With Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as starting reactants, a set of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> materials (TiO<sub>2</sub>/MSA) with SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mole ratio of 1:0.05~0.7 and with silica-alumina carrier were prepared through hydrothermal method prior to final calcining procedure in this paper. By means of small angle XRD, TEM and FT-IR measurements, the microstructure and the mesoporous configuration of the final products were examined and characterized. The effects of TiO<sub>2</sub> loading amount, pH value and sintering temperature on mesoporous configuration and photocatalytic performance were also investigated. The obtained results show that the final TiO<sub>2</sub>/MSA materials have well-crystalline anatase octohedrite structure which is promoted with the increase of the TiO<sub>2</sub> amount loaded. The mesoporous configuration and photocatalytic properties are firstly strengthened and then weak-

\* 收稿日期:2014-11-13  
基金项目:国家自然科学基金项目(51171096); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233)  
作者简介:张超武(1958—),男,陕西兴平人,教授,博士,研究方向:功能材料、环境材料

ened with the increase of sintering temperature and the amount of  $\text{TiO}_2$  loaded. It also shows that acidic conditions is suitable to the formation of anatase crystals and to the enhancement of photocatalytic properties.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  carried on silica-alumina; anatase; mesoporous configuration; photocatalytic property

## 0 引言

锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  由于性能卓越及在催化领域表现出众,已经成为一种非常重要的光催化材料<sup>[1]</sup>. 还因为其超强的亲水性,使  $\text{TiO}_2$  在废水处理、分解有机污染物、环境净化、分解水制氢以及制备具有自清洁功能和抗菌功能的陶瓷等方面起到了非常重要的作用.

然而, $\text{TiO}_2$  的光催化活性受很多因素制约. 例如,离子大小、体积及表面扰动、比表面积、晶体结构等<sup>[2,3]</sup>. 为了进一步拓展  $\text{TiO}_2$  的应用范围,很有必要制备出高比表面积的负载型  $\text{TiO}_2$  材料<sup>[4,5]</sup>. 介孔硅就是一种很好的负载材料,由于其具有较高的比表面积和统一可控的孔尺寸和孔结构,使  $\text{TiO}_2$  负载介孔材料展现出了独一无二的电性能、磁性能及光催化性能<sup>[6,7]</sup>.

介孔材料具有大量且尺寸均一的微孔(15~100 Å),是一种高效的吸附材料,在催化领域很受青睐. 国内外学者已对 M41S 系列的介孔分子筛进行了大量研究,其中以 MCM-41 研究最多<sup>[8]</sup>. 介孔材料在催化领域之所以非常受欢迎,主要是人们利用这种材料大的孔隙率,促使反应物和产物分子能够在孔体系中流动. 纯相的 MCM-41 分子筛在催化应用方面有限,所以很有必要将具有活性中心的金属或其氧化物材料合并到硅骨架当中,使用含钛的介孔分子筛,能够增大其选择氧化有机物的机会<sup>[9]</sup>.

由于  $\text{TiO}_2$  具有超强的光催化性能,将其负载到多孔硅氧材料中已经得到了广泛地研究. Ti 的氧化物在水热过程中可以通过浸渍、嫁接或者组合的方式分散于多孔硅的表面或骨架结构中<sup>[10]</sup>,通过这样制备出的材料已经被广泛应用于光催化降解难闻气体以及太阳能光电转换当中<sup>[11]</sup>. Zelen'k V 等<sup>[12]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了介孔硅改性  $\text{TiO}_2$  材料,并在 650 °C~1 000 °C 范围内研究了样品的热稳定性和  $\text{TiO}_2$  的晶相转变. 一些学者通过研究发现,相比于纯相  $\text{TiO}_2$  催化剂而言,锐钛矿相在较高温度下依然可以存在于  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  结构中<sup>[13]</sup>. 然而,锐钛矿相是一种亚稳态结构物相,在

500 °C 以上时有向金红石相转变的趋势<sup>[14]</sup>. 还有研究表明,钛硅纳米复合材料不仅在 900 °C 高温下依然可以保持锐钛矿相结构<sup>[15]</sup>,而且在煅烧温度升高时, $\text{TiO}_2$  颗粒内部缺陷也在减少<sup>[16]</sup>.

本文主要涉及硅铝胶固载  $\text{TiO}_2$  介孔分子筛( $\text{TiO}_2$ /MSA)的合成、微观结构表征以及光催化性能分析. 通过控制水热法的不同 pH 条件以及控制烧结温度等参数,制备了不同  $\text{TiO}_2$ :  $\text{SiO}_2$  摩尔比的样品;采用现代分析测试手段对样品进行了分析表征;通过模拟太阳光照射探讨样品的光催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{TiO}_2$ /MSA 介孔材料的制备

首先制备一组不同比例的硫酸钛和硫酸铝混合溶液,其中 Ti: Al 摩尔比分别为 1、2、6、10 和 14. 然后,将硅酸钠(0.142 1 g, 5 mmol)和 CTAB(0.0455 g, 1.25 mmol)加入到 15 mL 去离子水中,充分溶解后不断搅拌下加入硫酸钛和硫酸铝混合溶液,使 Si: Ti 保持不同的摩尔比浓度(摩尔比  $n(\text{Si}): n(\text{Ti})=1: 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ , 分别记作  $\text{TiO}_2$ /MSA-0.05、 $\text{TiO}_2$ /MSA-0.1、 $\text{TiO}_2$ /MSA-0.3、 $\text{TiO}_2$ /MSA-0.5 和  $\text{TiO}_2$ /MSA-0.7). 分别用稀硫酸调节 pH=2, 搅拌半个小时后将混合液转移到有聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压釜内(体积为 50 mL), 150 °C 水热处理 24 h 后得到  $\text{TiO}_2$ /MSA 前驱体,将前驱体抽滤、洗涤、干燥,研磨成粉后放入电热炉中进行烧结,最终制得  $\text{TiO}_2$ /MSA 介孔材料. 烧结制度为:先以 3 °C/min 的升温速率升温到 350 °C,保温 2 h,再升温到 650 °C 保温 16 h.

为考察 pH 条件的影响,选取摩尔比 Ti: Al = 10: 1 和 Si: Ti = 1: 0.3 的一组混合液. 制备时样品中加入尿素(0.06 g, 2 mmol),控制 pH 分别为 2、7 和 10(分别记作  $\text{TiO}_2$ /MSA-2、 $\text{TiO}_2$ /MSA-7 和  $\text{TiO}_2$ /MSA-10),然后在相同的条件下进行水热反应及后续煅烧处理工序.

为考察烧结温度的影响,选取摩尔比 Ti: Al = 10: 1 和 Si: Ti = 1: 0.3, 加入尿素(0.06 g, 2

mmol), pH = 2 的一组前躯体. 在烧结时先以 3 °C/min 的升温速率升温到 350 °C, 保温 2 h, 然后再分别升温到 450 °C、650 °C 和 850 °C 保温 16 h, 样品分别记作  $\text{TiO}_2/\text{MSA-450}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MSA-650}$  和  $\text{TiO}_2/\text{MSA-850}$ .

## 1.2 样品的表征

采用 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的组成及晶体结构进行分析; 采用 VERTE70 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对样品特征基团的振动峰进行测试, 波长范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ; 采用 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌和表面结构进行观察.

## 1.3 光催化降解实验

以罗丹明 B 在模拟太阳光下的降解效率来考察  $\text{TiO}_2/\text{MSA}$  介孔材料样品的光催化性能. 光催化降解实验在 150 mL 石英烧杯中进行, 光源为 300 W 氙灯, 反应器距光源 10 cm. 将 60 mL 的 20 mg/L 罗丹明 B 溶液和 0.015 g 的催化剂粉体加入到烧杯中, 暗室搅拌超声分散 30 min, 确保样品吸附完全. 取出 3 mL 溶液离心分离后测量罗丹明 B 的吸附率, 然后将溶液在光照下降解. 在后来的降解过程中, 每 30 min 取一次 3 mL 溶液, 离心分离后在 721 型分光光度计上测量剩余罗丹明 B 的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 负载量对样品结构与光催化性能的影响

图 1 是  $\text{TiO}_2$  不同负载量的  $\text{TiO}_2/\text{MSA}$  样品广角 XRD 测试结果. 由图 1 可以看出, 除了  $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.05}$  样品外, 所有样品均显示出单一的  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相 (标谱 JCPDS 21-1272).  $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.05}$  样品只是在 25 °左右展现出宽化的馒头峰, 说明该样品是无定形非晶状态. 原因是该样品中  $\text{TiO}_2$  的含量非常少, 难以形成晶簇, 只是均匀分布于高比表面积的无定形硅铝骨架结构中, 不能出现  $\text{TiO}_2$  衍射峰. 随着钛含量的增加, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  (101) 晶面衍射峰 ( $2\theta = 25.4^\circ$ ) 逐渐变窄并且强度增加, 说明锐钛矿相的结晶度逐渐增强. 通过谢乐公式, 并根据锐钛矿相 (101) 晶面衍射峰的半高宽值计算可知, 随着钛含量的增加,  $\text{TiO}_2$  晶粒尺寸在 20~30 nm 范围内先增加然后减小.

介孔结构可以通过小角度 XRD 衍射来观察.

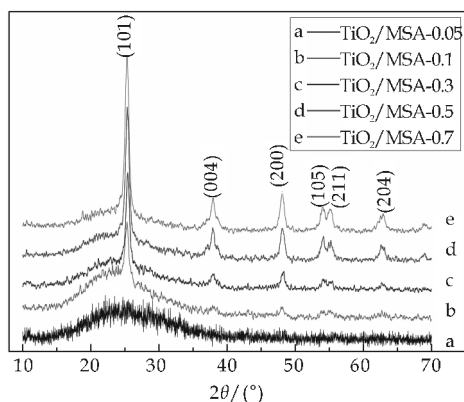


图 1 不同样品的广角 XRD 图

由图 2 可以看出, 所有样品在  $1.5^\circ \sim 3.5^\circ$  均有衍射峰, 说明高度有序的介孔位于蠕虫状或层状骨架当中<sup>[17]</sup>. 由图 2 还可以发现, 随着钛含量的增加, 小角度衍射峰的强度先增加后减小. 样品  $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.1}$  的小角度衍射峰强度最高, 大约是样品  $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.05}$  的两倍.

其原因是: 当负载量较少时, 随着钛含量增加, 孔结构表面能有所下降, 硅铝骨架的整体规整性逐渐提高. 在 Ti : Si 摩尔比大于 1 : 0.1 之后, 随着 Ti 含量的增加样品衍射峰逐渐降低, 表明孔壁及孔结构规整性下降. 这主要是由于  $\text{TiO}_2$  的结晶性能改善引起的. 当 Ti 含量大到一定程度时, 会出现较多的结晶性能良好的  $\text{TiO}_2$  颗粒, 同时以体积位阻的形式阻碍模板剂分子的自组装行为. Rui Peng 等<sup>[18]</sup>也发现过类似的小角度衍射峰逐渐降低的现象. 另外一个非常有趣的现象是, 随着钛含量增加, 衍射峰向低角度移动, 这是因为  $\text{TiO}_2$  结晶性增强所致. 晶体在孔道内长大, 破坏了介孔骨架结构, 同时使孔道与孔道之间的距离增加, 因此小角度衍射峰会出现向低角度移动的现象.

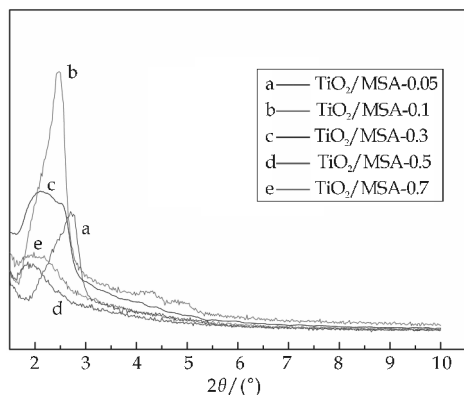
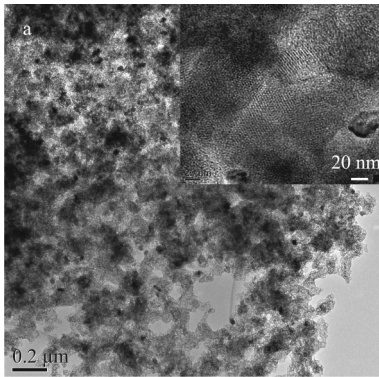


图 2 不同样品的小角度 XRD 衍射峰

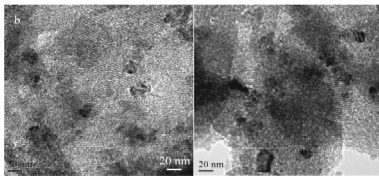
为了直观观察介孔结构, 对  $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.05}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.1}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.3}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.5}$  和  $\text{TiO}_2/\text{MSA-0.7}$  等五组样品进行了透射电子显



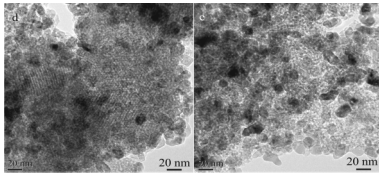
微(TEM)测试,其结果如图 3 所示.由图 3(a)可以看出,具有规律性的介孔结构聚集在一起形成了大孔骨架,介孔的尺寸大约为 3~6 nm,聚集而成的大孔大约为 100~200 nm. 另外还可以看出,随着 Ti : Si 比例的增加,介孔结构变得不规整起来,有点类似蠕虫孔洞状,同时 15~25 nm 左右的 TiO<sub>2</sub> 颗粒也逐渐出现;当 Ti : Si 比例增加到 0.7 : 1 时,样品中的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶粒很多并且分布比较稠密.大量 TiO<sub>2</sub> 晶粒的出现破坏了介孔结构的硅铝骨架,以至于图 3(e)中的介孔通道很难观察到.也正是因为这个原因,导致样品在钛含量过多时比表面积和小角度衍射峰急剧下降.



(a) TiO<sub>2</sub>/MSA-0.05



(b) TiO<sub>2</sub>/MSA-0.1 (c) TiO<sub>2</sub>/MSA-0.3

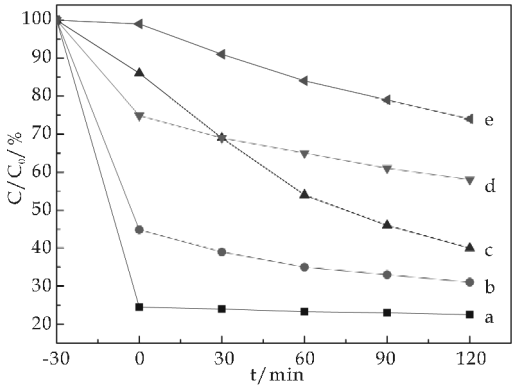


(d) TiO<sub>2</sub>/MSA-0.5 (e) TiO<sub>2</sub>/MSA-0.7

图 3 不同样品的 TEM 照片

为了考察样品 TiO<sub>2</sub>/MSA 的光催化性能,进行了样品的光催化降解罗丹明 B(RhB)实验,其结果如图 4 所示.在打开氙灯之前的暗室过程中(-30~0 min),罗丹明 B 的降解曲线有一段急速下降过程,主要是因为样品是比表面积很大的介孔材料,可将 RhB 较多地吸附到样品表面,使 RhB 浓度快速下降;在打开氙灯之后,样品 TiO<sub>2</sub>/MSA-0.5 对 RhB 的降解作用非常明显,而其它样品的降解作用则一般.这可以从样品的吸附性能和所负载的 TiO<sub>2</sub> 的催化降解作用的关系来解释.

TiO<sub>2</sub> 是宽禁带半导体,在可见光照射下不能激发,但 RhB 很容易被可见光激发,被激发后将电子注入 TiO<sub>2</sub> 的导带上,从而与 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的 O<sub>2</sub> 分子相互作用产生 O<sub>2</sub> · - 自由基负离子,再通过质子化作用产生 HO · [19],这样就可以在可见光照射下将 RhB 降解.在这种情况下,RhB 的降解主要取决于样品的比表面积、吸附性能和负载 TiO<sub>2</sub> 的浓度,而这些都与样品的孔隙结构有关.对于 TiO<sub>2</sub>/MSA-0.1 样品,较低的 Ti 含量导致只有很少的 TiO<sub>2</sub> 存在于骨架结构中,即使吸附性很强,光催化活性也不会很高.相反,如果 Ti 含量很高,如 TiO<sub>2</sub>/MSA-0.7 样品,在可见光下的催化活性也不会很高,这是因为骨架结构中大量 TiO<sub>2</sub> 晶粒的出现,破坏了样品的介孔结构,从而导致比表面积急剧下降,样品的吸附性能也大为降低.所以,正是由于吸附性能和硅铝骨架中 TiO<sub>2</sub> 的协同效应,导致样品 TiO<sub>2</sub>/MSA-0.5 在可见光下降解 RhB 展现出了很高的活性.



a: TiO<sub>2</sub>/MSA-0.1; b: TiO<sub>2</sub>/MSA-0.3; c: TiO<sub>2</sub>/MSA-0.5; d: TiO<sub>2</sub>/MSA-0.7; e: P25

图 4 光催化降解 RhB 图

### 2.2 烧结温度对样品微观结构的影响

TiO<sub>2</sub> 在烧结热处理过程中的物相转变可以通过 XRD 测试来表征.图 5 是在 pH=2,分别于 450 °C、650 °C 和 850 °C 时烧结样品的测试结果.由图 5 可以看出,所有的样品均表现出单一的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 相结构.随着煅烧温度的升高,锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 衍射峰 (2θ=25.4 °) 逐渐变窄变强,说明升高温度有利于锐钛矿相的结晶.另外,还可以看出,当煅烧温度达到 850 °C 时,依然没有金红石相出现.这明显证实,在 TiO<sub>2</sub>/MSA 材料中,硅铝骨架的存在能够抑制锐钛矿向金红石的转变.与纯相 TiO<sub>2</sub> 催化剂比较(从锐钛矿到金红石相转变温度很低),在硅铝骨架结构中锐钛矿相得以在较高温度下保持.

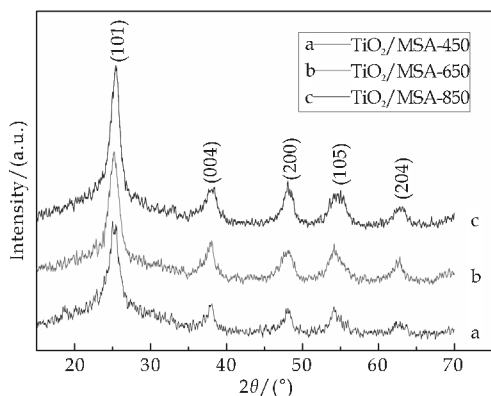


图 5 不同烧结温度下样品的广角 XRD 图

烧结温度对介孔结构的影响可以通过小角度 XRD 衍射峰来观察. 由图 6 可以看出, 所有样品在  $1.5^{\circ} \sim 5^{\circ}$  均有衍射峰, 表明高度有序的介孔位于蠕虫状或层状骨架中. 由图 5 还可以发现, 随着煅烧温度的提高, 小角度衍射峰的强度先增加后减小. 这一结果表明, 当温度较低时, 随着烧结温度的提高, 介孔骨架结构变得越来越有序; 但当超过一定温度  $650^{\circ}\text{C}$  时, 随着烧结温度的提高, 由于  $\text{TiO}_2$  的结晶程度增大, 导致介孔骨架结构收缩变弱, 甚至到一定温度, 如大于  $850^{\circ}\text{C}$  后, 介孔结构可能会逐渐消失.

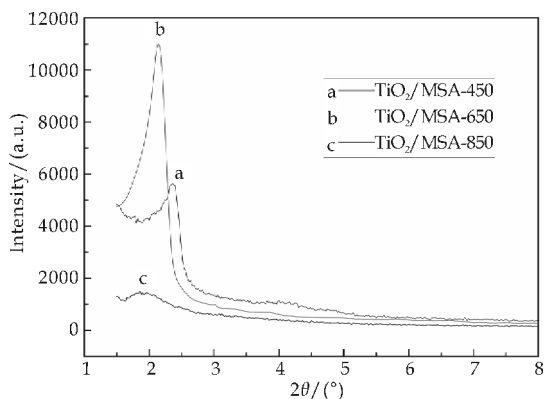
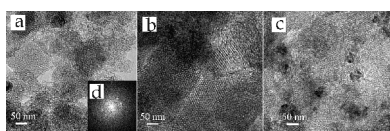


图 6 不同烧结温度下样品的小角度 XRD 衍射

为了进一步明确地观察样品的介孔结构, 分别对  $\text{TiO}_2/\text{MSA-450}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{MSA-650}$  和  $\text{TiO}_2/\text{MSA-850}$  等样品进行了透射电子显微 TEM 测试, 其结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 所有样品均表现出规则的介孔结构, 孔尺寸大约为  $5 \sim 15 \text{ nm}$ . 被选区域的电子衍射图(图 7 中的插图(d)所示)展示出了一个清晰的迪拜-谢乐圆环, 说明孔道是以高度有序的方式存在, 类似结晶性很好的晶体一样, 这与小角度 XRD 的结果一致. 还可以看出, 尺寸大约为  $30 \sim 60 \text{ nm}$  的  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒出现在孔壁的表面, 被硅铝骨架所包裹. 随着烧结温度的升高, 骨架收缩并且致密化,  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒结晶性

更好. 当温度升高到  $850^{\circ}\text{C}$  时, 虽然  $\text{TiO}_2$  晶相更明显, 但硅铝骨架所形成的介孔结构正在弱化.



(a)  $\text{TiO}_2/\text{MSA-450}$  (插图 d 为孔道的电子衍射图样) (b)  $\text{TiO}_2/\text{MSA-650}$  (c)  $\text{TiO}_2/\text{MSA-850}$

图 7 不同样品的 TEM 照片

### 2.3 pH 值对样品结构与光催化性能的影响

图 8 是 pH 值分别为 2、7 和 10, 在同一烧结条件下合成样品的 XRD 图. 由图 8 可见, 三组样品都含有锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 但是在碱性条件下, 样品  $\text{TiO}_2/\text{MSA-10}$  中出现了  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  和  $\text{SiO}_2$  的杂相衍射峰. 随着 pH 值的降低, 即酸性的增强(从 c 到 a), 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的所有衍射峰变窄变强, 这充分说明酸性环境能够促进锐钛矿的结晶, 并能抑制杂质相的产生.

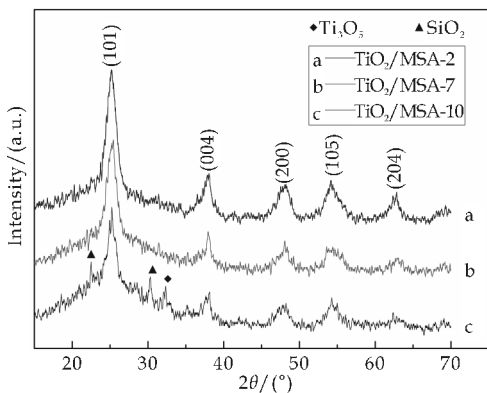


图 8 不同 pH 条件下所得样品  $650^{\circ}\text{C}$  烧结下的 XRD 图

图 9 是在不同 pH 值条件下合成并于  $650^{\circ}\text{C}$  烧结样品的 FT-IR 光谱. 图 9 中  $3431 \text{ cm}^{-1}$  和  $1631 \text{ cm}^{-1}$  的峰分别属于吸附水中  $\text{OH}^-$  的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰;  $1091 \text{ cm}^{-1}$  处的峰属于  $\text{Si-O-Si}$  伸缩振动吸收峰,  $457 \text{ cm}^{-1}$  处的峰则属于  $\text{Si-O-Si}$  弯曲振动吸收峰. 从图 9 清楚可见, 三条曲线在  $954 \text{ cm}^{-1}$  处都可以观察到一个明显的吸收峰, 这是  $\text{Ti-O-Si}$  键的特征峰, 这充分说明锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  在硅铝骨架中以  $\text{Ti-O-Si}$  的化学键结合, 负载很牢固.

以上三种样品的光催化活性也是通过降解罗丹明 B(RhB) 的水溶液来考察的. 为了对比, 选取 Degussa 公司生产的 P25(纯  $\text{TiO}_2$ ) 在相同条件下做降解实验, 所得结果见图 10 所示. 由图 10 可以看出, 在模拟太阳光照射下, 三种  $\text{TiO}_2/\text{MSA}$  样品

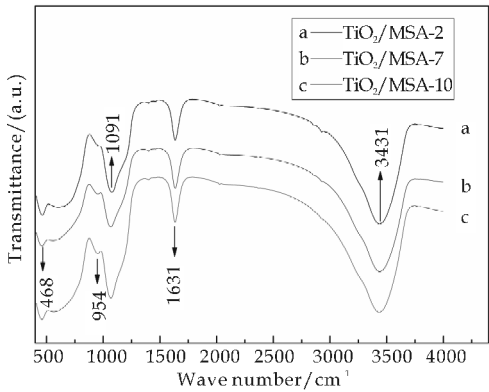


图 9 不同 pH 条件下所得样品 650 °C 烧结下的红外光谱图

的光催化活性都比 Degussa 公司的 P25 效果好,这可以从以下方面来解释。

首先,TiO<sub>2</sub> 是宽禁带半导体,不能在可见光照射下被激发,只有在负载介质的协同作用下才可能被间接激发;其次,TiO<sub>2</sub>/MSA 是一种硅铝负载 TiO<sub>2</sub> 的介孔材料,比表面积很大.由于硅铝胶极强的吸附性能,使大量 RhB 吸附在介孔表面,而 RhB 很容易被可见光激发,激发后的 RhB 将电子注入 TiO<sub>2</sub> 的导带上,从而与 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的 O<sub>2</sub> 分子相互作用产生 O<sub>2</sub> · - 自由基负离子,再通过质子化作用产生 HO · ,就可以在可见光照射下使 RhB 降解。

由图 10 还可以看出,随着 pH 值的减小,样品的光催化活性增强,进一步证明了酸性环境有利于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的生成。

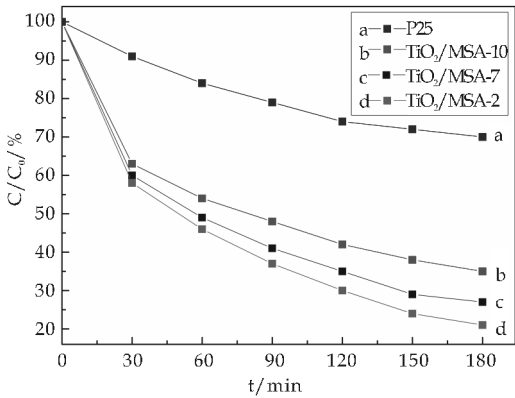


图 10 不同 pH 条件下合成样品的光催化降解 RhB 图

3 结论

综上所述,可得出如下结论:

(1)按照 Ti : Al 摩尔比为 1、2、6、10 和 14 的比例制取硫酸钛和硫酸铝混合溶液,再按照 Si : Ti 摩尔比  $n(\text{Si}) : n(\text{Ti}) = 1 : 0.5、0.1、0.3、0.5、$

0.7 的比例将硅酸钠溶液加入到硫酸钛和硫酸铝混合溶液中,在 pH 为 2~10 的条件下,150 °C 水热反应 24 h,最后经 450 °C ~ 850 °C 高温烧结,即可制得 TiO<sub>2</sub>/MSA 介孔材料. 所得材料具有细腻的介孔结构,比表面积大,吸附能力强,具有良好的光催化性能。

(2)TiO<sub>2</sub> 负载量对样品结构与光催化性能的影响结果表明,随着负载量的提高,锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 结晶相的含量增多;小角度 XRD 所显示的介孔结构呈现先增强后弱化的趋势;光催化降解 RhB 的效应也与介孔结构有关,呈现先增大后减弱的趋势。

(3)烧结温度对样品微观结构的影响结果表明,随着烧结温度的提高,锐钛矿相结晶程度不断增强,但没有金红石相出现;而介孔结构则是随着烧结温度的提高呈现先增强后弱化的趋势。

(4)pH 值对样品结构与光催化性能的影响结果表明,酸性条件有利于锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 结晶相的形成,从而增强了降解 RhB 的光催化效应。

参考文献

[1] Jing Shang, Ming Chai, Yongfa Zhu. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO<sub>2</sub> as photocatalyst[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 174 (1): 104-110.

[2] Haimin Zhang, Yun Wang, Porun Liu, et al. Anatase TiO<sub>2</sub> crystal facet growth: mechanistic role of hydrofluoric acid and photoelectrocatalytic activity[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3(7): 2 472-2 478.

[3] K Youl Jung, S J Bin Park. Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 127 (1-3): 117-121.

[4] Chengbao Liu, Zhigang Chen, Zhi Miao, et al. Properties and preparation of porous carbon material supported with modified TiO<sub>2</sub> [J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 557-563.

[5] L Ravichandran, K Selvam, M Swaminathan. Highly efficient activated carbon loaded TiO<sub>2</sub> for photo defluoridation of pentafluorobenzoic acid[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 317(1-2): 89-96.

[6] M V Phanikrishna Sharma, V Durga Kumari, M Subrahmanyam. Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO<sub>2</sub>/Al-MCM-41 composite systems using solar light[J]. Chemosphere, 2008, 72(4): 644-651.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0040-06

# 反应温度对微波水热法合成 BiPO<sub>4</sub> 粉体及光催化性能的影响

谈国强, 折辽娜, 黄 靖, 杨 薇, 赵程程

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 为原料,采用微波水热法合成了单斜相独居石/六方相混晶结构的 BiPO<sub>4</sub> 粉体.利用 XRD、SEM 等分析方法对 BiPO<sub>4</sub> 粉体进行了表征,并以罗丹明 B(RhB)溶液为目标降解物,对不同温度下合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化性能进行了研究.结果表明:在 160 ℃ 时,合成了大量无规则的颗粒状和六面体棱柱型粉体,其中六方相 BiPO<sub>4</sub> 的含量为 42.2%,单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 的含量为 57.8%;随着温度的升高,在 200 ℃ 时,形成了棒状纳米晶簇结构和少量无规则的纳米颗粒的粉体,其中六方相的含量为 4.1%,单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 的含量为 95.9%,粉体生长机理符合奥斯特瓦尔德熟化机制;200 ℃ 合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体在紫外光照射 30 min 后对 RhB 溶液的降解率可达 97% 以上,单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶体含量的增大有利于 BiPO<sub>4</sub> 粉体光催化活性的提高.

**关键词:**BiPO<sub>4</sub>; 微波水热法; 反应温度; 光催化性能

**中图分类号:**O643                      **文献标志码:** A

## Effect of reaction temperature on microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of BiPO<sub>4</sub> powders

TAN Guo-qiang, SHE Liao-na, HUANG Jing, YANG Wei, ZHAO Cheng-cheng

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

**Abstract:** The monoclinic monazite/hexagonal mixed crystal structure BiPO<sub>4</sub> powders were synthesized by a microwave-hydrothermal method, using Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O as the raw materials. The BiPO<sub>4</sub> powders were characterized by XRD and SEM. The photocatalytic activities of the samples prepared at different reaction temperatures were also evaluated using the photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) aqueous solution. The results indicated that a large number of irregular particles and prismatic hexadron powders were synthesized at 160 ℃, the content of hexagonal phase was 42.2% and the content of monoclinic monazite phase was 57.8%. As the temperature increased, the rod-like nanocrys-

\* 收稿日期:2014-10-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51172135); 陕西科技大学学术带头人计划项目(2013xXSD06); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-13); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:谈国强(1964—),男,上海人,教授,研究方向:光催化材料、多铁材料



talline cluster structure and a small amount of irregular nano-particles were formed at 200 °C. At the moment, the content of hexagonal phase  $\text{BiPO}_4$  was 4.1%, while the content of monoclinic monazite phase was 95.9%. The growth mechanism of powders conformed to the Ostwald ripening mechanism. The powder prepared at 200 °C possessed the highest photocatalytic activity, the degradation rate on Rhodamine B solution can reach more than 97% under the UV-light irradiation for 30 min. Furthermore, the increase of the content of monoclinic monazite phase was in favor of the improvement of the powder photocatalytic activity.

**Key words:**  $\text{BiPO}_4$ ; microwave-hydrothermal; reaction temperature; photocatalytic activity

## 0 引言

半导体光催化氧化技术作为一种高级氧化工艺,能有效降解环境污染中的毒害物质,而不产生二次污染,因此受到了研究者的极大重视。 $\text{TiO}_2$  光催化剂在紫外光照射下具有较高的光催化活性和化学稳定性,已成为目前应用最为广泛的光催化剂。但是, $\text{TiO}_2$  还存在着如光生电子-空穴复合率高、对可见光的利用率低以及合成条件困难等缺点。对  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行离子掺杂、表面复合、纳米尺寸调控<sup>[1]</sup>后,虽然对  $\text{TiO}_2$  的能量利用率与光催化活性有所改善,但同时也导致了其紫外光活性的降低。目前,寻求新型复合氧化物光催化剂成为了许多科研人员的研究热点。

$\text{BiPO}_4$  作为一种新型非金属含氧酸盐,共有六方相、单斜相独居石和单斜相三种晶相结构。Slater 等<sup>[2]</sup>认为  $\text{BiPO}_4$  不同晶相之间可以互相转化,六方相结构  $\text{BiPO}_4$  在 300 °C 以上可转化为独居石结构的  $\text{BiPO}_4$ ; 独居石结构的  $\text{BiPO}_4$  在 600 °C 以上可转化为单斜相的  $\text{BiPO}_4$ ; 单斜相的  $\text{BiPO}_4$  在常温下会缓慢转化为独居石结构的  $\text{BiPO}_4$ 。所以,最稳定的是独居石结构的  $\text{BiPO}_4$ , 且其光催化活性最好<sup>[3]</sup>。由于其具有酸根离子的结构稳定性好,容易结晶而不易产生氧空位缺陷等特性,经常被用做催化剂。 $\text{BiPO}_4$  在丁醇脱氢合成丁醛<sup>[4]</sup>、丙烯氨氧化生成丙烯腈<sup>[5]</sup>、丙烯氧化偶联生成苯<sup>[6]</sup>等反应中,均表现出了较好的催化性能。

目前, $\text{BiPO}_4$  的合成方法主要有固相反应法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8-10]</sup>、超声法<sup>[11]</sup>等。固相反应法需要高温条件,且合成的催化剂颗粒为微米级;水热法可以合成出三种晶相结构、颗粒度很小的纳米级结构,但需要高温高压条件,且制备周期较长,一般需 12~24 h;超声法虽具有合成时间短的优势,但以水为溶剂不能合成具有单斜相结构的  $\text{BiPO}_4$ 。

本工作采用微波水热法通过结构调控合成高

活性  $\text{BiPO}_4$  光催化剂,研究了  $\text{BiPO}_4$  光催化剂的结构和性能关系,为新型高效光催化体系的设计提供了理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{BiPO}_4$ 粉体合成

实验所用试剂均为分析纯。将 3 mmol 十二水磷酸钠及 3 mmol 五水硝酸铋溶于 50 mL 去离子水中,在室温下磁力搅拌 30 min 确保试剂均匀分散,得到反应前驱液,此时磷酸钠及硝酸铋的浓度均为  $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将前驱液移至容积为 100 mL 聚四氟乙烯,密封后放入 MDS-8 型多通量密闭微波化学工作站内,设定功率为 300 W,在不同的反应温度下反应 60 min,待反应温度降至室温后,将反应釜取出,分离出白色沉淀物,用水和无水乙醇将白色沉淀物洗涤至中性后,在 80 °C 下干燥 10 h,便制得粉体。

### 1.2 $\text{BiPO}_4$ 粉体表征

用 D/Max2550VB+/PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)对制备的粉体进行物相鉴定,  $2\theta$  的测量范围为  $15^\circ \sim 70^\circ$ ; 用 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)对粉体的表面形貌进行观察。

### 1.3 $\text{BiPO}_4$ 粉体的光催化性能

以罗丹明 B(RhB)溶液作为目标降解物,以 300 W 高压汞灯为光源,研究不同反应温度对微波水热法合成  $\text{BiPO}_4$  粉体在紫外光下的光催化活性。

称取 0.1 g 光催化剂加入到 50 mL 的 RhB 溶液(10 mg/L)中,放入光化学反应仪(XPA-7 型,南京胥江机电厂)暗室避光搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡,打开光源,隔一段时间取一次样,离心,取上清液,采用紫外-可见分光光度计(SP-756p 型,

上海光谱仪器有限公司)测定罗丹明 B 溶液的吸光度,计算降解率  $D(\%)$ 。

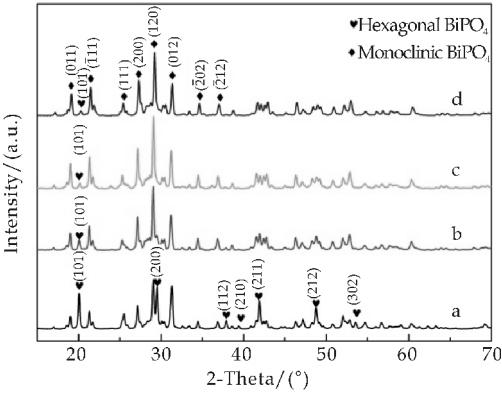
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同微波水热温度下合成  $\text{BiPO}_4$  粉体的 XRD 图。由图 1 可知,160  $^{\circ}\text{C}$  时合成的粉体  $2\theta$  为 19.0  $^{\circ}$ 、21.3  $^{\circ}$ 、25.3  $^{\circ}$ 、27.2  $^{\circ}$ 、29.1  $^{\circ}$ 、31.2  $^{\circ}$ 、34.5  $^{\circ}$  和 36.9  $^{\circ}$  的衍射峰,分别对应于单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  (空间群  $\text{P}2_1/\text{n}$ , JCPDS80-0209, 结构如图 2(a) 所示) 的 (011)、(−111)、(111)、(200)、(120)、(012)、(−202) 和 (−212) 晶面;  $2\theta$  为 20.1  $^{\circ}$ 、29.5  $^{\circ}$ 、37.9  $^{\circ}$ 、39.4  $^{\circ}$ 、41.9  $^{\circ}$ 、48.7  $^{\circ}$  和 53.5  $^{\circ}$  的衍射峰,分别对应于六方相  $\text{BiPO}_4$  (空间群  $\text{P}3_121$ , JCPDS15-0766, 结构如图 2(b) 所示) 的 (101)、(200)、(112)、(210)、(211)、(212) 和 (302) 晶面,为单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  和六方相  $\text{BiPO}_4$  的混晶结构。

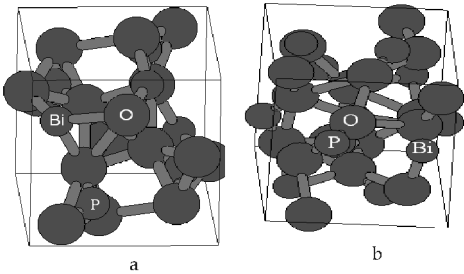
中六方相的含量为 15.1%,单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  含量为 84.9%;温度升高到 200  $^{\circ}\text{C}$  时,六方相  $\text{BiPO}_4$  的 (101) 晶面衍射峰强度进一步降低,粉体中六方相的含量为 4.1%,单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  含量为 95.9%;温度升高到 220  $^{\circ}\text{C}$  时,六方相  $\text{BiPO}_4$  的 (101) 晶面衍射峰强度继续降低,粉体中六方相的含量为 5.4%,单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  含量为 94.6%。

可以推测,低温有利于六方相  $\text{BiPO}_4$  形成,高温则有利于单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  的形成。随着温度的升高,六方  $\text{BiPO}_4$  逐渐转化为单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$ ,说明单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  较六方相  $\text{BiPO}_4$  稳定<sup>[2]</sup>。即  $\text{BiPO}_4$  在结晶过程中,不会直接生成最稳定的单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  晶型,而是先生成非稳态的六方相  $\text{BiPO}_4$  晶型,然后随着温度的继续升高,逐步由六方相  $\text{BiPO}_4$  向稳定的单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  晶型转变。所以,在晶体中会产生六方相  $\text{BiPO}_4$  和单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  共存的情况,这一现象符合奥斯特瓦尔德规则<sup>[12]</sup>。



a:160  $^{\circ}\text{C}$ ; b:180  $^{\circ}\text{C}$ ; c:200  $^{\circ}\text{C}$ ; d:220  $^{\circ}\text{C}$

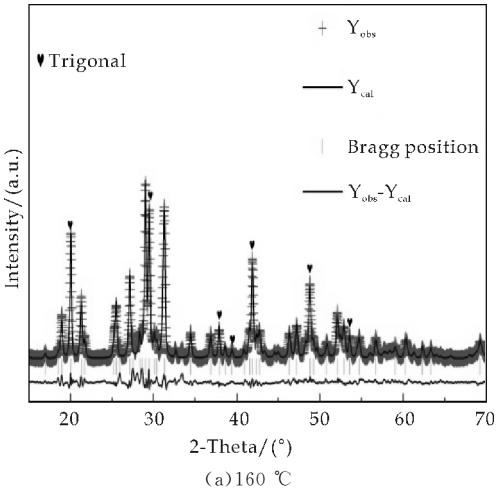
图 1 合成的  $\text{BiPO}_4$  粉体 XRD 图



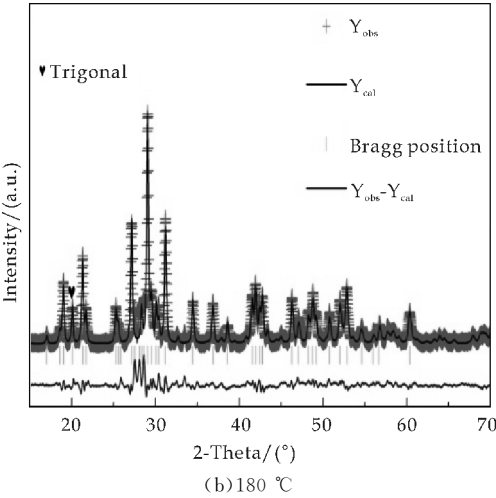
(a)单斜相 (b)六方相

图 2  $\text{BiPO}_4$  的晶体结构

$\text{BiPO}_4$  粉体的 XRD 进行 Rietveld 精修(如图 3 和表 1 所示)表明:160  $^{\circ}\text{C}$  时合成的粉体中,六方相的含量为 42.2%,单斜相独居石  $\text{BiPO}_4$  含量为 57.8%;温度升高到 180  $^{\circ}\text{C}$  时,合成的粉体中六方相  $\text{BiPO}_4$  (101) 晶面的衍射峰强度明显降低,粉体



(a)160  $^{\circ}\text{C}$



(b)180  $^{\circ}\text{C}$

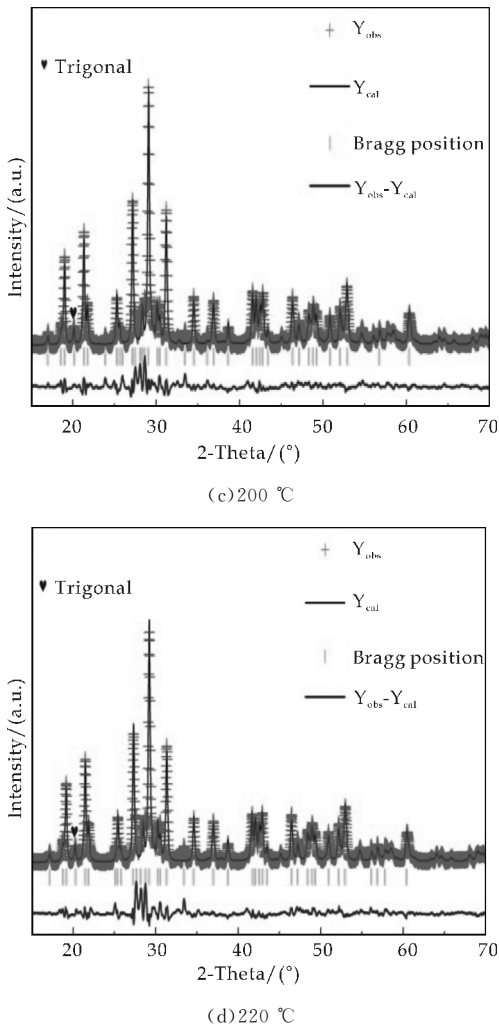


图 3 合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体结构精修图

2.2 FE-SEM 分析

图 4 为不同温度下合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体的 SEM 图。由图 4 可以看出,在 160 °C 时,形成了大量无规则的 150 nm 的颗粒状和 0.35 μm 的六面体棱柱型(如图 4(a)所示) BiPO<sub>4</sub> 粉体。这是因为 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 在水溶液中易发生水解生成可溶的 BiO-NO<sub>3</sub>,导致微波水热体系中 Bi<sup>3+</sup> 浓度降低,Bi<sup>3+</sup> 易与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 以较低速率形成六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶核,低浓度的六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶核快速溶解析晶形成单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶体,又由于体系中水的粘度降低,促使六方相 BiPO<sub>4</sub> 和独居石 BiPO<sub>4</sub> 单体分子运动,溶液中高的单体浓度使得晶核迅速长大成六面体棱柱型独居石 BiPO<sub>4</sub> 和六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶体。

六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶体不断溶解,导致晶体减小成颗粒形状,同时独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶体进一步长大,在 180 °C 时,形成了 0.7 μm 的六面体棱柱型、长 100~200 nm 且直径 40 nm 的少量短柱状和 100

nm 的无规则颗粒状粉体(如图 4(b)所示)。六面体棱柱型独居石 BiPO<sub>4</sub> 的尺寸有所增大,六方相 BiPO<sub>4</sub> 无规则的颗粒进一步减少,这是因为随着温度的升高,水的粘度进一步降低,根据奥斯特瓦尔德熟化机制<sup>[13]</sup>,六方相 BiPO<sub>4</sub> 小晶粒进一步溶解,在独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶粒表面析出,使六面体棱柱型独居石 BiPO<sub>4</sub> 不断长大,这与 XRD 图谱中六方相的含量明显减少相一致。

在 200 °C 时,六面体棱柱型粉体消失,形成了 170 nm 的棒状纳米晶簇结构和 60 nm 的少量无规则纳米颗粒(如图 4(c)所示)。随着温度的升高,Bi<sup>3+</sup> 与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 离子运动加强,六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶核成核速率加快,同时六方相 BiPO<sub>4</sub> 向单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶体相转变速率加快,有大量独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶核生成,晶体的生长方式大于聚集的速率,使独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶核以定向方式生长为棒状纳米晶,同时也有少量没有相变的六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶核生长为颗粒状晶体。

在 220 °C 时, BiPO<sub>4</sub> 晶体进一步长大为长 0.2~0.7 μm、直径 0.1~0.3 μm 的棒状晶体,而且 40 nm 的无规则颗粒明显增多且团聚严重(如图 4(d)所示),因温度的进一步升高,少量没有相变的六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶核生长速率大于相变速率,在没有相变为单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 晶体时,已生长为颗粒状的六方相 BiPO<sub>4</sub> 晶体,导致六方相 BiPO<sub>4</sub> 含量略有增长,这个变化规律与 XRD 的结果相一致。

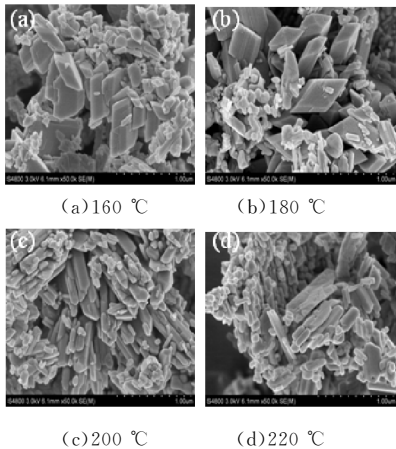


图 4 合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体 SEM 图

从以上分析可以看出,温度从 160 °C 上升到 180 °C 时,粉体的尺寸有所增大,随后随着温度的升高,BiPO<sub>4</sub> 粉体的尺寸逐渐减小,在 220 °C 时 BiPO<sub>4</sub> 粉体的尺寸最小。

BiPO<sub>4</sub> 晶体的生长机理如图 5 所示。

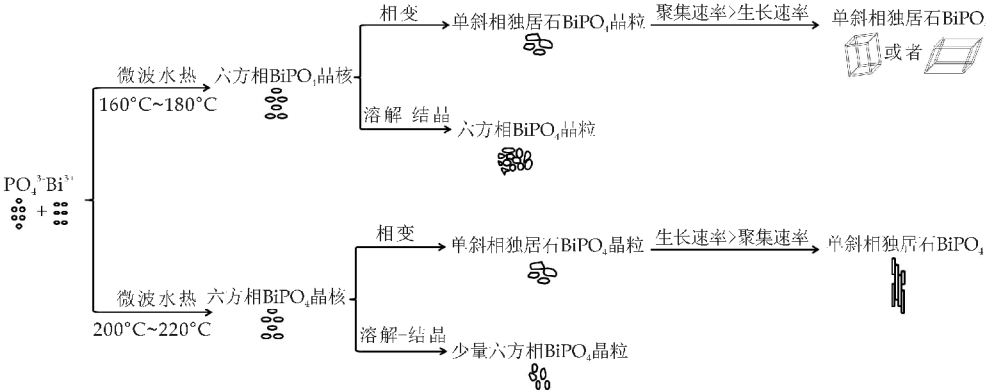


图 5 不同温度下的 BiPO<sub>4</sub> 粉体生长机理图

表 1 不同温度下合成 BiPO<sub>4</sub> 晶体 XRD 数据进行 Rietveld 精修的结果

温度/℃	160	180	200	220
误差/%	13.3	15.5	19.3	19.9
对称性	单斜相(57.8%) 六方相(42.2%)	单斜相(84.9%) 六方相(15.1%)	单斜相(95.9%) 六方相(4.1%)	单斜相(94.6%) 六方相(5.4%)
单斜相空间群	P21/n	P21/n	P21/n	P21/n
六方相空间群	P3121	P3121	P3121	P3121
(101)晶面间距	4.421	4.419	4.410	4.420
单斜相				
β/(°)	103.746	103.735	103.721	103.722
a/(Å)	6.760	6.759	6.752	6.761
b/(Å)	6.954	6.953	6.944	6.954
c/(Å)	6.482	6.483	6.479	6.487
六方相				
a/(Å)	6.985	6.980	6.958	6.955
c/(Å)	6.478	6.477	6.472	6.506

2.3 光催化性能研究

图 6 为 200 ℃下制备的 BiPO<sub>4</sub> 粉体作为催化剂时,RhB 溶液不同时间下的紫外-可见光吸收谱图.由图 6 可知,罗丹明 B 的最大吸收波长为 553 nm,随着光照时间的延长,RhB 溶液的吸光度逐渐降低,悬浮液颜色由粉红色变为无色,说明 RhB 溶液不断被降解,且随着光照时间的延长,RhB 的最大特征峰(λ=553 nm)几乎没有发生明显的蓝移,说明共轭分子的结构直接被破坏<sup>[14]</sup>.

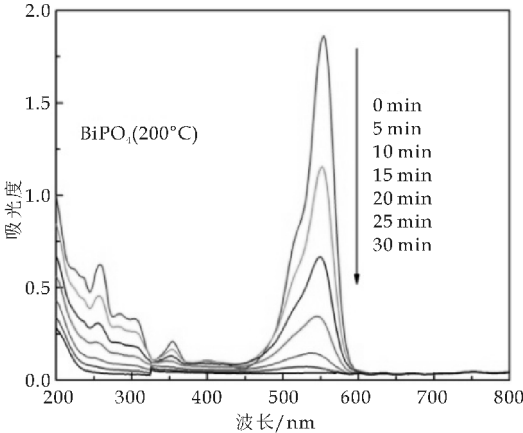


图 6 200 ℃微波水热合成 BiPO<sub>4</sub> 粉体作为催化剂时 RhB 溶液不同时间下的紫外-可见吸收谱图

图 7 为不同微波水热反应温度合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体紫外光下的降解曲线.由降解曲线可以看出,在对比实验中,即没有加光催化剂时,罗丹明 B 的降解很少,几乎可以忽略不计.随着微波反应温度的升高,BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化性能有先增大后减小的趋势,在 160 ℃时 BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化活性最差,在 180 ℃时 BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化活性有所增大,在 200 ℃时 BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化活性最好,紫外光照射 30min 后其对罗丹明 B 的降解率达到 97%以上.当温度进一步升高到 220 ℃时,BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化活性又有所下降,但其仍然比 160 ℃和 180 ℃时 BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化活性强.

图 8 为不同微波水热反应温度合成 BiPO<sub>4</sub> 粉体的紫外光下的拟合曲线.从图 8 可以看出,随着温度的升高,产物的反应表观速率常数先增大后减少,在 200 ℃时,粉体的反应速率常数最大.

结合 SEM 可知,160 ℃时,粉体的尺寸较小,180 ℃时,粉体的尺寸有所增大.但随着温度的继续升高,粉体的尺寸逐渐减小.220 ℃时合成的粉体的尺寸最小,而 200 ℃时制备的粉体的光催化活性最好.由此可知,粉体的尺寸不符合尺寸越小光催化活性越强的规律.因此,粉体的尺寸大小不是影响其光催化活性的主要因素.

结合 XRD 可知,160 ℃时合成的粉体中六方



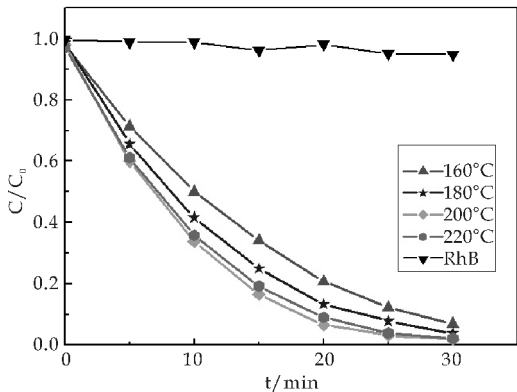


图 7 RhB 在不同微波温度下合成  
的 BiPO<sub>4</sub> 的降解曲线

相的含量最高,粉体的光催化活性最差.随着温度的升高,六方相的含量逐渐减小,200℃时六方相的含量最低,此时粉体的光催化活性最好,进一步随着温度的升高,220℃时体系中六方相的含量又有所增大,相应地粉体的光催化活性又略有减小,但仍然比 160℃和 180℃时制备粉体的光催化活性高.因此,可以认为,晶体结构是影响 BiPO<sub>4</sub> 粉体光催化活性的主要因素.单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 的光催化活性比六方相强,合成粉体中六方相 BiPO<sub>4</sub> 含量的增加会降低粉体的光催化活性,这与刘艳芳等<sup>[15]</sup>的研究结果一致.

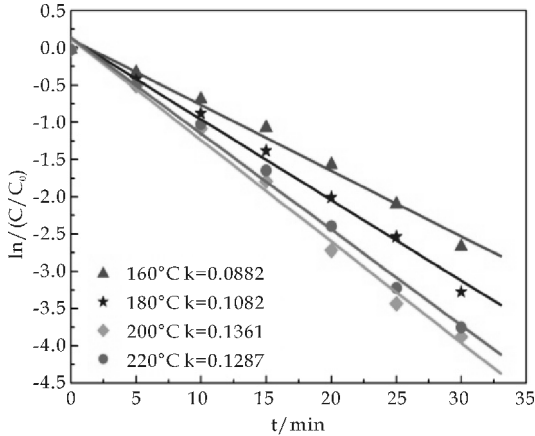


图 8 RhB 在不同微波温度下合成  
的 BiPO<sub>4</sub> 的拟合曲线

3 结论

用微波水热法制备出了单斜相独居石/六方相混晶结构的 BiPO<sub>4</sub> 粉体.160℃时,合成了大量无规则的颗粒状和六面体棱柱型粉体,六方相的含量为 42.2%,单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 的含量为 57.8%;200℃时,形成了棒状纳米晶簇结构和少量无规则的纳米颗粒的粉体,六方相的含量为 4.1%,单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 含量为 95.9%;220℃时,棒状晶体尺寸差别加大,无规则的颗粒明显增多且团聚严重,六方相的含量为 5.4%,单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 含量为 94.6%.低温有利于六方相 BiPO<sub>4</sub> 形

成,高温有利于单斜相独居石 BiPO<sub>4</sub> 的形成,粉体生长机理符合奥斯特瓦尔德熟化机制.

200℃时合成的 BiPO<sub>4</sub> 粉体的光催化活性最好,紫外光照射 30 min 后其对罗丹明 B 的降解率可达到 97%以上,晶体结构是影响 BiPO<sub>4</sub> 粉体光催化活性的主要因素.

参考文献

[1] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. Chem. Rev., 2007, 107(7): 2 891-2 959.

[2] Mooney Slater R C L. Polymorphic forms of bismuth phosphate[J]. Z. Kristallogr., 1962, 117(5-6): 371-385.

[3] Romero B, Bruque S, Aranda M A G, et al. Syntheses, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates[J]. Inorg. Chem., 1994, 33(9): 1 869-1 874.

[4] M. Ruwet, S. Ceckiewicz, B. Delmon. Pure and mo-doped BiPO<sub>4</sub>, promoted by O<sub>2</sub>, as a new catalyst for butyraldehyde production[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26(10): 1 981-1 983.

[5] Tae Sun Chang, Li Guijia, Chae Ho Shin, et al. Catalytic behavior of BiPO<sub>4</sub> in the multi- component bismuth phosphate system on the propylene ammoxidation[J]. Catalysis Letters, 2000, 68(3-4): 229-234.

[6] Moffat J. B. Phosphate as catalysts[J]. Catal. Rev. Sci. Eng., 1978, 18(2): 199-258.

[7] I. S. Cho, J. R. Kim, D. W. Kim. Phase transformation and microwave dielectric properties of BiPO<sub>4</sub> ceramics [J]. Electro. Ceram., 2006, 16(4): 379-383.

[8] C. S. Pan, Y. F. Zhu. Size-controlled synthesis of BiPO<sub>4</sub> nanocrystals for enhanced photo- catalytic performance [J]. Mater. Chem., 2011, 21: 4 235-4 241.

[9] C. S. Pan, Y. F. Zhu. New type of BiPO<sub>4</sub> oxy-acid salt photocatalyst with high photo- catalytic activity on degradation of dye[J]. Environ. Sci. Technol., 2010, 44(14): 5 570-5 574.

[10] M. Y. Guan, J. H. Sun, F. F. Tao, et al. A host crystal for the rare-earth ion dopants: Synthesis of pure and Ln-doped urchinlike BiPO<sub>4</sub> structure and its photoluminescence[J]. Cryst. Growth. Des., 2008, 8(8): 2 694-2 697.

[11] J. Geng, W. H. Hou, Y. N. Lv, et al. One-dimensional BiPO<sub>4</sub> nanorods and two-dimensional BiOCl lamellae: Fast low-temperature sonochemical synthesis, characterization, and growth mechanism[J]. Inorg. Chem., 2005, 44 (23): 8 503-8 509.

[12] Santen R A V. The Ostwald step rule[J]. Phys. Chem., 1984, 88(24): 5 768-5 769.

[13] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles[J]. Chem. Rev., 2004, 104(9): 3 893-3 946.

[14] 潘成思. 含氧酸盐新型光催化剂的可控合成及构效关系研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.

[15] 刘艳芳, 马新国, 易欣, 等. 磷酸铋纳米棒的可控合成及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 654-660.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0046-05

# 氧化钨薄膜材料的结构与电化学性能调控研究

黄剑锋, 程娅伊, 李嘉胤, 曹丽云, 卢 靖, 吴建鹏

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以钨粉和过氧化氢为主要原料,异丙醇为溶剂,采用一步溶剂热法对氧化钨水合物薄膜进行了形貌可控合成.利用 X-射线衍射仪、扫描电子显微镜和电化学工作站研究了不同模板剂对产物的物相、形貌及电化学性能的影响.结果表明:不同模板剂对氧化钨水合物薄膜的晶体生长过程有着显著影响,因而得到不同微观结构的产物.进一步分析不同结构薄膜的电化学性能,可以发现产物的晶体结构与结晶程度对锂离子在薄膜内部的嵌入迁出过程有着显著影响.其中,所得的立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  薄膜的着色、褪色响应与锂离子扩散能力均较好.

**关键词:**氧化钨水合物薄膜;模板剂;电化学性能;形貌控制

**中图分类号:**TB383      **文献标志码:**A

## Study on controllable synthesis of $\text{WO}_3$ films and their structure and electrochemical properties

HUANG Jian-feng, CHENG Ya-yi, LI Jia-yin, CAO Li-yun, LU Jing, WU Jian-peng

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

**Abstract:**  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  films were controllably synthesized using an one-step solvothermal method, with tungsten powder and hydrogen peroxide as the main raw materials. The phase, morphology and electro-chemical performances of the films were characterized by XRD (X-ray diffractometer), SEM (scanning electron microscope) and electrochemical workstation to study the effects of different templates on the phase, morphology and electrochemical performances of the films. Results showed that different templates had obviously affected the film growth process with differently obtained crystal structure and morphology. Further analyzing the electrochemical performance of the film with different structures found that its crystalline structure and the crystallinity played a significant role to affect the intercalation process of lithium ions. Furthermore, cubic  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  film was found to have fast discoloration response and high lithium ion diffusion rate during the electrochemical test.

**Key words:** tungsten oxide hydrates film; templates; electrochemical performances; morphology control

\* 收稿日期:2014-12-28

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02);陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-06);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-16);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:黄剑锋(1970—),男,重庆人,教授,博士生导师,研究方向:碳/碳复合材料抗氧化涂层、功能薄膜材料及纳米粉体

## 0 引言

氧化钨薄膜材料作为半导体氧化物材料,近年来由于其出色的电学、光学性质吸引了众多科研工作者的关注,特别是在敏感材料<sup>[1]</sup>、光催化材料<sup>[2]</sup>、变色材料<sup>[3]</sup>等领域.如应用于化学或机械传感器、选择性催化、环境和工业废气的监测,也可作为节能建筑的智能窗材料、汽车部件、平板显示器、光学存储和可擦写电子信息显示装置等.

目前,WO<sub>3</sub>水合物薄膜材料的制备方法主要有磁控溅射法<sup>[4]</sup>、激光脉冲沉积法<sup>[5]</sup>、阳极氧化法<sup>[6]</sup>等.但这些方法,大多设备昂贵,工艺复杂,耗费资源.还有常用的湿化学方法,如溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8-10]</sup>等,这些方法在制备氧化物水合物薄膜方面已取得了很大的成就,但仍存在不足.比如,这些方法均需要WO<sub>3</sub>颗粒堆积在基板表面形成种子层<sup>[10,11]</sup>,再经过高温处理<sup>[4,7,10,12]</sup>形成WO<sub>3</sub>薄膜,其制备过程复杂、能耗高.此外,氧化钨水合物存在多种晶体结构与微观结构,其物理化学性质也明显随结构变化<sup>[13]</sup>.因此,若能进一步简化氧化钨薄膜材料的制备工艺,并对其晶体结构与表面形貌进行调控,则可能对目前该材料的应用领域具有特殊的科学意义和应用价值.

针对上述内容,本实验创新性的利用溶剂热与水热体系中晶体生长过程的变化,采用一步合成法直接在ITO基体表面进行了氧化钨水合物薄膜材料的制备,通过不同模板剂对氧化钨水合物薄膜的晶体结构、形貌进行了调控,并研究了不同结构下所得薄膜材料的电化学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 氧化钨水合物薄膜材料的溶剂热合成

首先将4 g精细钨粉(<12 μm)缓慢加入盛有20 mL 30%的过氧化氢溶液的烧杯里,并将该烧杯置于10 ℃冷水浴中.待反应完毕滤掉未反应形成的沉淀,得到透明的无色溶液.该溶液即为本实验的前驱物溶液(过氧聚钨酸溶液).为考察不同模板剂条件下所得薄膜的变化,分别采用了草酸、EDTA、PEG-4000、硫酸钾以及油酸和正己醇作为模板剂.

将上述反应前驱液在异丙醇溶液中稀释至15 mL并加入聚四氟乙烯内衬的水热釜中,然后将清洗备用的ITO基片(依次放于丙酮、水和乙醇溶液

中超声清洗20 min以上后干燥备用)垂直放置水热釜中,保持前驱物浓度为0.021 76 M,反应温度为200 ℃,反应时间为4 h,水热釜填充比为60%.反应结束后,取出基片并清洗至其表面无粘附粉体为止.最后用吸耳球将薄膜表面吹干,即得到所制备氧化钨水合物材料的薄膜.

### 1.2 测试与表征

薄膜的晶体结构分析,均采用日本理学电企仪器有限公司(Rigaku)的D/MAX-2200PC型X射线衍射仪(XRD).其中,X射线源为Cu Kα射线(λ=0.154 06 nm,管压:40 kV,管流:40 mA),将扫描速度控制为:8°·min<sup>-1</sup>;扫描范围:10°~70°.薄膜表面微观结构通过日本日立公司的S-4800型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)进行观察,电子加速电压控制在3~5 kV.薄膜的电化学性能在CHI660e电化学工作站测试,采用1 M的高氯酸锂作为电解液,以铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,制备所得的薄膜为工作电极.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同模板剂条件下合成产物的XRD分析

图1为不同模板剂条件下制备薄膜材料的XRD图谱.由图1可知,当采用EDTA为溶剂热反应模板剂时,所得薄膜为正交相WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O水合物结构及少量的立方相WO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O结构.与标准卡片相比,该条件下不同晶面对应衍射峰强度较弱,峰形明显变宽且出现了明显的少数晶面优势生长现象.当采用正己醇作为模板剂时,所得薄膜晶体结构为纯相的立方相WO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O,并且该条件下对应衍射峰强度均较弱,出现了衍射峰宽化现象.采用PEG-4000作为模板剂时,所得薄膜为正交相WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O结构,其中14°与28°左右衍射峰分别对应(020)和(220)晶面,这两衍射峰强度与EDTA为模板剂时所得薄膜XRD图谱对应衍射峰有明显变化.采用油酸为模板剂时得到了立方相WO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O结构,其中22°与44°左右的衍射峰在油酸存在的反应条件下几乎消失.采用草酸时所得薄膜的结晶性最好,其XRD图谱明显为正交相WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O结构,衍射峰峰形尖锐且强度较高,但仍可发现该衍射图谱存在较明显的(020)和(220)晶面的取向生长现象.当反应体系中加入K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时,所得衍射峰对应一种K<sup>+</sup>掺杂的氧化钨水合物结构,为三斜相K<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>7.5</sub>结



构,而不同衍射峰相对强度则存在明显的晶面优势生长现象.

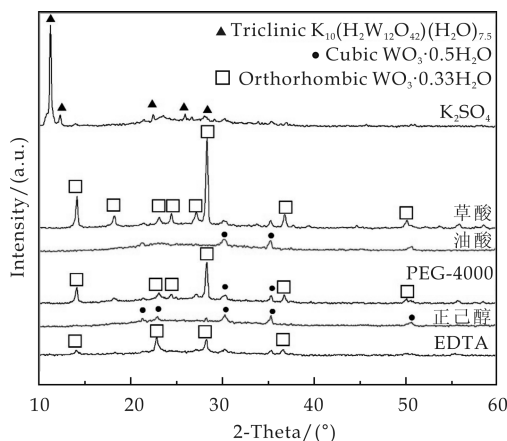


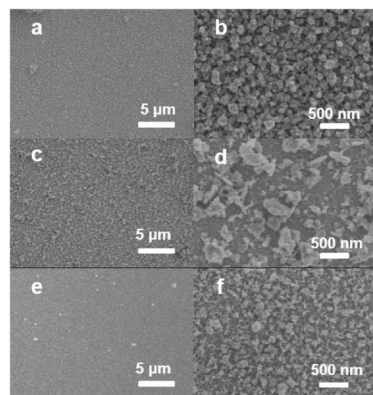
图 1 不同模板剂条件下制备薄膜 XRD 图谱

## 2.2 不同模板剂条件下合成产物的 SEM 分析

图 2 为分别以 EDTA、正己醇、聚乙二醇做模板剂的条件下制备薄膜的 SEM 图. 由图可知,不同模板剂所得薄膜表面微观结构随着物相和晶体结构的变化有着显著不同. 首先,采用 EDTA 作为模板剂(如图 2(a,b)所示)时,薄膜结构均匀致密,其表面微观结构为颗粒状. 高倍图(如图 2(b)所示)中观察可知这些颗粒呈无规则块状结构,大小在 100 nm 左右,这些块状结构之间互相分散无团聚现象. 采用正己醇作为反应模板剂(如图 2(c,d)所示)时,可得到立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  结构的薄膜,该薄膜表面在扫描电子显微镜下呈细小的颗粒状结构. 高倍图(如图 2(d)所示)中观察可见这些颗粒多为无规则团聚状,少数颗粒为棒状或片状结构. 当采用 PEG-4000 作为模板剂(如图 2(e,f)所示)时,可在图中观察到其薄膜表面结构细致均匀,而从高倍图(如图 2(f)所示)中观察可知,图中纳米丝状结构在下方生长,上方则为团聚状的颗粒结构和部分片状结构.

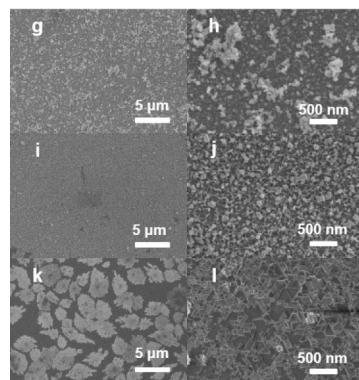
采用油酸作为溶剂热反应体系的模板剂(如图 3(g,h)所示)时得到了立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  结构的薄膜. 该条件下所得薄膜表面为粒状结构,这些粒状结构分布较为均匀,颗粒较小. 在高倍图中观察(如图 3(h)所示)可知这些颗粒大小在 100 nm 以下,部分颗粒呈现出团聚现象. 当采用草酸作为模板剂(如图 3(i,j)所示)时,所得薄膜表面结构与 PEG-4000 条件下所得薄膜结构类似. 但仔细观察可发现在该条件下所得部分颗粒边缘更规则,这与其 XRD 衍射峰强度较高的现象相一致. 采用  $\text{K}_2\text{SO}_4$  作为溶剂热反应模板剂(如图 3(k,l)所示)

时,所得薄膜与前述其他模板剂表面结构相比有明显变化,从图中可见该薄膜表面呈许多分散的大片状结构,这些片呈树叶状形貌. 进一步在高倍图中观察(如图 3(l)所示)可知这些树叶状结构是许多三角形片状结构多层重叠生长后形成,且这些三角形片状结构大小均一,边缘规整. 说明其结晶性良好,推测该树叶状结构可能为其中三角形片状结构经过定向自组装过程后形成的.



(a)EDTA (b)EDTA (c)正己醇 (d)正己醇  
(e)聚乙二醇 (f)聚乙二醇

图 2 不同模板剂条件下制备薄膜的 SEM 图



(g)油酸 (h)油酸 (i)草酸 (j)草酸 (k) $\text{K}_2\text{SO}_4$   
(l) $\text{K}_2\text{SO}_4$

图 3 不同模板剂条件下制备薄膜的 SEM 图

由不同模板剂条件下所得薄膜的 XRD 图与 SEM 图可知,在不同模板剂条件下得到了不同物相和微观结构的薄膜. 其中正己醇和油酸条件下所得立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  结构均呈现出易团聚的表面微观结构,说明该物相的晶体在模板剂存在条件下生长速率较慢,因而易因颗粒尺寸较小而形成团聚结构. 草酸、PEG-4000 和 EDTA 作用下易得到正交相  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  结构,且该结构的晶粒不同晶面的取向生长与这些模板剂有着较大关系,



其中配位能力较强的 EDTA 与钨离子易形成 1 : 1 配位,因而正交相  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  中的极性面 (100) 晶面的生长会受到抑制,从而促进了其他晶面 (001) 表面生长基元的吸附生长. 而采用草酸和 PEG-4000 作为模板剂时,因其与离子配位作用不强,所以对晶面的吸附作用选择性弱,因而对正交相  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  暴露更多的 (001) 晶面更容易被这些模板剂吸附,所以促进了其他晶面的优势生长. 对于  $\text{K}_2\text{SO}_4$  模板剂,由于氧化钨水合物材料晶体结构的特殊性, $\text{K}^+$  在溶剂热作用下会参与氧化钨水合物材料的结晶生长,因而得到了含钾的氧化钨水合物材料.

2.3 不同模板剂条件下合成的氧化钨水合物薄膜的变色性能研究

由于不同模板剂制备所得薄膜在溶液中附着 力较差,因而只对采用正己醇和 EDTA 作为模板剂条件下所得薄膜的伏安曲线进行测试,如图 4 所示. 由图可知,两模板剂所得薄膜的伏安曲线有较明显的区别,其中,以正己醇为模板剂所得薄膜的伏安曲线的阳极氧化峰非常明显,分别在扫描电压为零点和 2 V 左右,其对应最大峰值电流大小为 1.304 mA. 以 EDTA 作为模板剂所得薄膜的伏安曲线,其阳极氧化峰较弱,处在 -0.5 V 左右,对应氧化峰电流大小为 0.414 4 mA. 为观察两模板剂的变色可逆性能变化,对两模板剂所得薄膜的伏安曲线进行积分,可得到其对应离子注入/抽出电荷量的比值,如表 1 所示.

表 1 添加不同模板剂所得薄膜 电化学性能的变化

模板剂	氧化峰电流 /mA	褪色过程 扩散系数 $/(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	注入电荷 量/mC	抽出电荷 量/mC	比值 /%
正己醇	1.304	$5.7\text{E}^{-10}$	3.341 9	1.634 2	0.49
EDTA	0.414 4	$5.8\text{E}^{-11}$	1.527 7	0.686 1	0.45

由表 1 可知,采用正己醇作为模板剂时所得薄膜变色可逆性稍好于 EDTA 作为模板剂所得薄膜,但整体来看两模板剂的变色可逆性能均一般,注入电荷量均多于抽出电荷量. 结合氧化峰峰值电流大小,计算两模板剂所得薄膜的褪色扩散系数,结果如表 1 所示.

由结果可知,正己醇条件下所得薄膜的褪色扩散系数明显较高( $5.75\text{E}^{-10}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

图 5 为以正己醇和 EDTA 作为模板剂所得薄膜的响应时间特性曲线图. 以图中电流变化峰值的 90% 作为判断响应时间的标准,测试外加电压阶跃

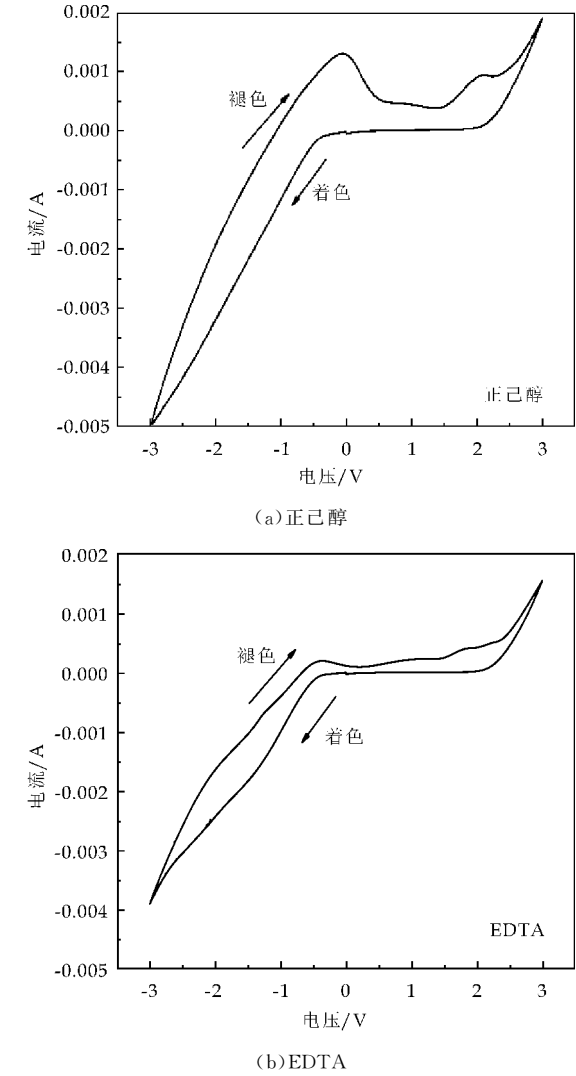
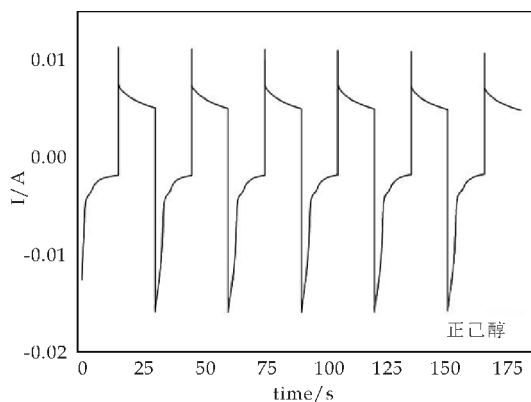


图 4 添加不同模板剂所得薄膜伏安曲线图

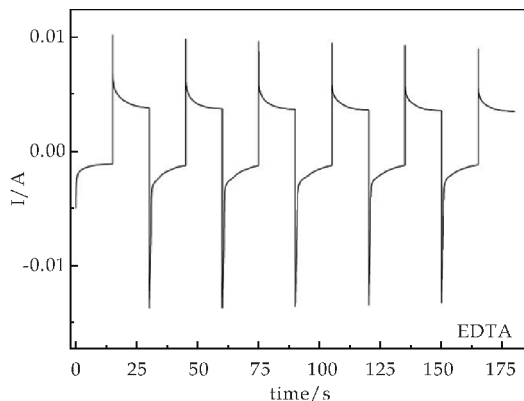
条件下薄膜的电流变化响应时间,并将结果列入表 2 中. 由表所示,以正己醇为模板剂时,所得薄膜的着色/褪色响应时间均很短( $<4\text{ s}$ ),而采用 EDTA 为模板剂时所得薄膜的响应时间则略长,大约在 8 s 左右. 对比两薄膜的晶体结构可发现,正己醇为模板剂时所得薄膜为立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  结构,薄膜表面晶体结晶性较差. 而 EDTA 作用下则得到了正交相  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  结构的薄膜,结晶性较强. 由测试所得薄膜伏安曲线图可知,正己醇为模板剂条件下所得薄膜的褪色扩散系数明显大于 EDTA 条件下所得薄膜系数. 这说明正己醇条件下所得立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  结构薄膜的变色响应特性与离子扩散性能均好于 EDTA 条件下所得的正交相  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  结构的薄膜.

表 2 不同模板剂条件下所得薄膜响应时间特性

模板剂	正己醇	EDTA
着色响应时间/s	3.6	8.2
褪色响应时间/s	3.1	6.5



(a) 正己醇



(b) EDTA

图 5 不同模板剂条件所得  
薄膜响应时间特性曲线

### 3 结论

以钨粉和过氧化氢为主要原料,异丙醇为溶剂,利用溶剂热体系中晶体生长过程的变化,采用一步合成法直接在 ITO 基体表面制备了氧化钨水合物薄膜材料,并在不同模板剂辅助条件下得到了不同物相和微观结构的薄膜。结合 XRD 和 SEM 结果分析,模板剂对薄膜表面晶体结构和微观结构的影响主要分为溶剂化作用,晶粒表面的吸附作用以及影响薄膜物相三个方面。进一步对正己醇和 EDTA 作为模板剂时薄膜电化学性能测试,发现立方相  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  结构薄膜的变色响应特性与离子扩散性能均好于正交相  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  结构的薄膜。进一步分析推测该现象主要由薄膜结晶性和微观结构影响,为后期薄膜的性能进一步优化提供了技术基础。

### 参考文献

[1] D'Arienzo M, Armelao L, Mari C M, et al. Macroporous  $\text{WO}_3$  thin films active in  $\text{NH}_3$  sensing: role of the hosted

Cr isolated centers and Pt nanoclusters[J]. J Am Chem Soc., 2011, 133(14): 5 296-5 304.

[2] Yang B, Barnes P R F, Zhang Y, et al. Tungsten trioxide films with controlled morphology and strong photocatalytic activity via a simple sol-gel route[J]. Catalysis Letters, 2007, 118(3-4): 280-284.

[3] Wang J, Khoo E, Lee P S, et al. Controlled synthesis of  $\text{WO}_3$  nanorods and their electrochromic properties in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(22): 9 655-9 658.

[4] Kalagi S S, Mali S S, Dalavi D S, et al. Transmission attenuation and chromic contrast characterization of R. F. sputtered  $\text{WO}_3$  thin films for electrochromic device applications[J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 501-508.

[5] Mingjun W, Guojia F, Longyan Y, et al. High optical switching speed and flexible electrochromic display based on  $\text{WO}_3$  nanoparticles with ZnO nanorod arrays' supported electrode[J]. Nanotechnology, 2009, 20(18): 185 304.

[6] Kalanur S S, Hwang Y J, Chae S Y, et al. Facile growth of aligned  $\text{WO}_3$  nanorods on FTO substrate for enhanced photoanodic water oxidation activity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 10(1): 3 479- 3 488.

[7] Balaji S, Djaoued Y, Albert A S, et al. Porous orthorhombic tungsten oxide thin films: synthesis, characterization, and application in electrochromic and photochromic devices[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3 940-3 948.

[8] Li W, Li J, Wang X, et al. Effect of citric acid on photoelectrochemical properties of tungsten trioxide films prepared by the polymeric precursor method[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 7 077-7 082.

[9] Wang J, Khoo E, Lee P S, et al. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline  $\text{WO}_3$  nanorods[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(37): 14 306-14 312.

[10] Zheng J Y, Song G, Kim C W, et al. Fabrication of (001)-oriented monoclinic  $\text{WO}_3$  films on FTO substrates[J]. Nanoscale, 2013, 12(5): 5 279-5 282.

[11] Zheng F, Lu H, Guo M, et al. Effect of substrate pretreatment on controllable synthesis of hexagonal  $\text{WO}_3$  nanorod arrays and their electrochromic properties[J]. Crystengcomm, 2013, 29(15): 5 828-5 837.

[12] Balaji S, Djaoued Y, Albert A S, et al. Construction and characterization of tunable meso-/macroporous tungsten oxide based transmissive electrochromic devices [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(24): 6 608-6 616.

[13] 尚福亮. 电致变色氧化钨薄膜的制备、结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0051-05

# Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺杂对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷介电弛豫性能的影响

蒲永平, 王亚茹, 郭一松, 郑晗煜, 靳 乾, 姚谋腾, 吴思辰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用固相法制备了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> (BT) 陶瓷. 通过介电温度特性、电滞回线测试手段研究了 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+*x* mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*x*=0.00, 0.25, 0.75, 1.00, 2.00, 3.00) 陶瓷的介电弛豫性能. 研究结果发现:随着 *x* 的增大, 陶瓷介电常数逐渐降低. 根据居里外斯定律得到 *T<sub>m</sub>*, *T<sub>relax</sub>* 和 *T<sub>dif</sub>* (1 kHz) 值, 证明了 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+*x* mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的弛豫行为. *T<sub>m</sub>*、*T<sub>c</sub>*、*T<sub>cw</sub>*、Δ*T<sub>m</sub>*、ε<sub>*m*</sub>、γ、Δ*T<sub>dif</sub>* 和 Δ*T<sub>relax</sub>* 值得到 *x*=3.00 陶瓷样品的弛豫现象最明显, 根据 Vogel-Fulcher 方程, BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷物理特征参数 *E<sub>a</sub>* 为 0.067 8 eV, *T<sub>f</sub>* 为 382.28 K, *f<sub>0</sub>* 为 1.76×10<sup>18</sup> Hz, 并且实验所得数据与 Vogel-Fulcher 拟合曲线相符, 陶瓷样品出现频率色散的过程符合玻璃态模型, 类似于自旋玻璃体弛豫行为.

**关键词:**介电性能; 相变扩散; 弛豫铁电体

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

## Effect of co-doping of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the dielectric relaxation properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics

PU Yong-ping, WANG Ya-ru, GUO Yi-song, ZHENG Han-yu, JIN Qian,  
YAO Mou-teng, WU Si-chen

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

**Abstract:** The co-doping of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into BaTiO<sub>3</sub> ceramics have been prepared through solid state reaction route. The dielectric relaxation properties of BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+*x* mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*x*=0.00, 0.25, 0.75, 1.00, 2.00, 3.00) ceramics have been researched by using the testing means of dielectric temperature characteristics and ferroelectric hysteresis loop. The results showed that the dielectric constant of ceramic decreases with the increasing value of *x*. The relaxation behavior of the ceramics can be proved by the values of *T<sub>m</sub>*, *T<sub>relax</sub>* and *T<sub>dif</sub>* according to the Curie Weiss law. The value of *T<sub>m</sub>*, *T<sub>c</sub>*, *T<sub>cw</sub>*, Δ*T<sub>m</sub>*, ε<sub>*m*</sub>, γ, Δ*T<sub>dif</sub>* and Δ*T<sub>relax</sub>* proved that relaxation behavior was the most obvious when *x*=3.00. The

\* 收稿日期:2015-01-15  
**基金项目:**国家自然科学基金项目(51372144); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-1042); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2014KCT-06); 陕西省科技厅国际合作计划项目(2012KW-06); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410708001)  
**作者简介:**蒲永平(1971—),男,山西新绛人,教授,博士生导师,研究方向:介电铁电材料

dielectric relaxation of  $\text{BT} + 0.5 \text{ mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  follows the Vogel-Fulcher relationship with  $E_a = 0.0678 \text{ eV}$ ,  $T_f = 382.28 \text{ K}$ , and  $f_0 = 1.76 \times 10^{18} \text{ Hz}$ , furthermore, the diffuse frequency transition of ceramic is in accordance with spin-glass-like characteristics, which proves the relaxation behavior of ceramic is similar to spin-glass.

**Key words:** dielectric properties; diffuse phase transition; relaxor ferroelectric

## 0 引言

自从 1954 年 Smolensky<sup>[1]</sup>首次发现弛豫铁电体,其优良的电容和制动特性就引起人们的广泛关注.大多数弛豫铁电体都属于复杂铅基钙钛矿氧化物,例如典型的弛豫铁电体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN)<sup>[2]</sup>,掀起了弛豫铁电体研究的新浪潮<sup>[3]</sup>.

首次发现的  $\text{BaTiO}_3$  基弛豫铁电体是  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaSnO}_3$  系统<sup>[4]</sup>.利用  $\text{BaTiO}_3$  的不等价取代和等价取代都可以获得弛豫铁电体.对于等价取代,主要通过 A-位或者 B-位以及 A-位和 B-位协同掺杂来实现弛豫行为.而不等价取代产生的弛豫现象主要通过 B-位取代实现,如  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaSnO}_3$  或  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$ <sup>[5,6]</sup>.以不同 A 位或 B 位以及 A 位和 B 位的复合能够得到许多复合钙钛矿结构固溶体和化合物,这类化合物自然成为许多学者竞相研究的对象<sup>[7]</sup>.

区别于单独的弛豫现象和铁电现象,独特的弛豫特性将传统意义认为两者互无联系的说法打破,将两者完美结合在一起被人们称为弛豫型铁电体.与普通铁电体相比,弛豫铁电体<sup>[8,9]</sup>介电性能方面最主要的两个特征为弥散相变和频率色散.

目前,已经有许多学者对  $\text{BaTiO}_3$  基无铅弛豫铁电陶瓷材料进行了广泛的研究.弛豫铁电体不仅具有较高的介电性能,相对较低的烧成温度,还具有由“弥散相变”引起的较低的容温变化率.因此不论是制备工艺方面还是成本低廉方面,都被认为是替代多层陶瓷电容器的不二之选.

Bahri 等<sup>[10]</sup>发现掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  取代  $\text{Ba}^{2+}$  能够增强弛豫行为,同样有人认为<sup>[11]</sup>,与 Ba 离子半径相差较大的 Bi 离子取代以及非等价的 Al 离子取代 Ti 位能够使得铁电体转变为弛豫铁电体. Lee et al<sup>[12]</sup>发现在 BT 的 B 位掺杂  $\text{Al}^{3+}$  可以减小  $T_m$ . 在 BT 的 A 位掺杂  $\text{Bi}^{3+}$  会造成离子半径的不匹配, B 位掺杂的  $\text{Al}^{3+}$  会造成价态涨落和局部异质性.为了在低温时得到弛豫行为,我们选择在 BT 的 A 位掺杂  $\text{Bi}^{3+}$ ,同时在 B 位掺杂  $\text{Al}^{3+}$ . 本文通过对  $\text{BT} + 0.5 \text{ mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + x \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷介电性能分析,数据证明其存在弛豫现象,在实际应用中可替

代无铅铁电体.

## 1 实验部分

本实验采用传统固相法,以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaCO}_3$  ( $\geq 99.9\%$ , AR) 为起始原料,先用  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  为原料按照一定的化学计量比称量,加入乙醇于尼龙球磨罐中球磨 6 h,出料后烘干,于  $1150^\circ\text{C}$  下预烧 2 h,得到 BT 粉体.按照  $\text{BT} + 0.5 \text{ mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + x \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.75, 1.00, 2.00, 3.00$ ) 组成,加入乙醇于尼龙球磨罐,在行星球磨机中球磨 6 h,烘干.将粉体加入质量分数 5 wt% PVA 过筛造粒,在 100 MPa 下压成  $\phi 13 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm}$  的圆片.将样品分别在  $1230^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C}$ 、 $1270^\circ\text{C}$ 、 $1290^\circ\text{C}$  烧结制得陶瓷试样.

用阿基米德原理测试样品密度,之后在样品表面涂覆银电极后进行介电性能测试,采用 LCR (Agilent E4980A) 测定介温特性,采用铁电分析仪 (TF Analyser 2000, aixACCT, Aachen, Germany) 对样品进行电滞回线测试.

## 2 结果与讨论

图 1 为不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂浓度陶瓷在  $1230^\circ\text{C} \sim 1290^\circ\text{C}$  烧结温度范围的密度.陶瓷样品在不同温度下进行烧结时,温度过高会导致陶瓷内部气孔较多,进而影响致密度<sup>[13]</sup>,烧结温度高时,  $\text{Bi}^{3+}$  会挥发,使样品密度降低,所有陶瓷样品在  $1270^\circ\text{C}$  烧结温度下致密度最大.

图 2 为  $\text{BT} + 0.5 \text{ mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + x \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的介电常数随温度变化曲线.陶瓷样品的介电常数随  $x$  的增大而减小,在共掺  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷中,  $\text{Bi}^{3+}$  作为施主取代  $\text{Ba}^{2+}$  位,同时  $\text{Al}^{3+}$  作为受主取代  $\text{Ti}^{4+}$  位,介电常数随温度变化曲线相变峰值降低,呈现出居里峰宽化现象,即相变扩散.表 1 列出了  $\text{BT} + 0.5 \text{ mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + x \text{ mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的  $\Delta T$ .可以看出,当  $0.00 < x < 1.00$  时  $\Delta T$  逐渐减小,当  $2.00 < x < 3.00$  时  $\Delta T$  逐渐增大,  $x = 3.00$  时  $\Delta T$  最大.对于介电损耗随温度变化曲线,在居里点时介电损耗逐渐降低.



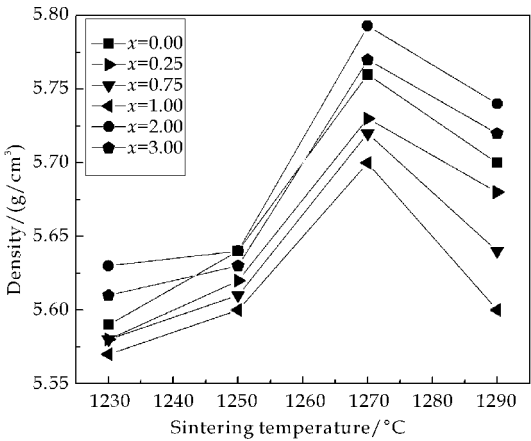


图 1 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷在不同烧结温度下的密度曲线

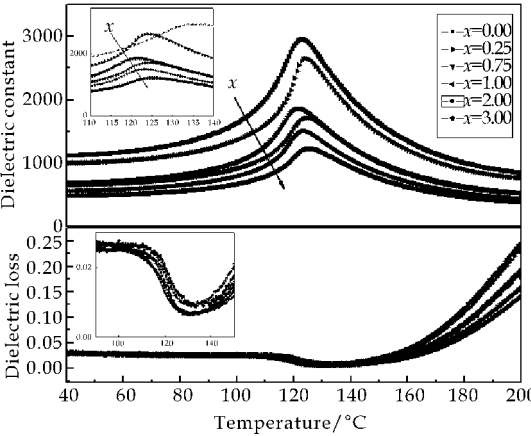


图 2 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度的变化曲线

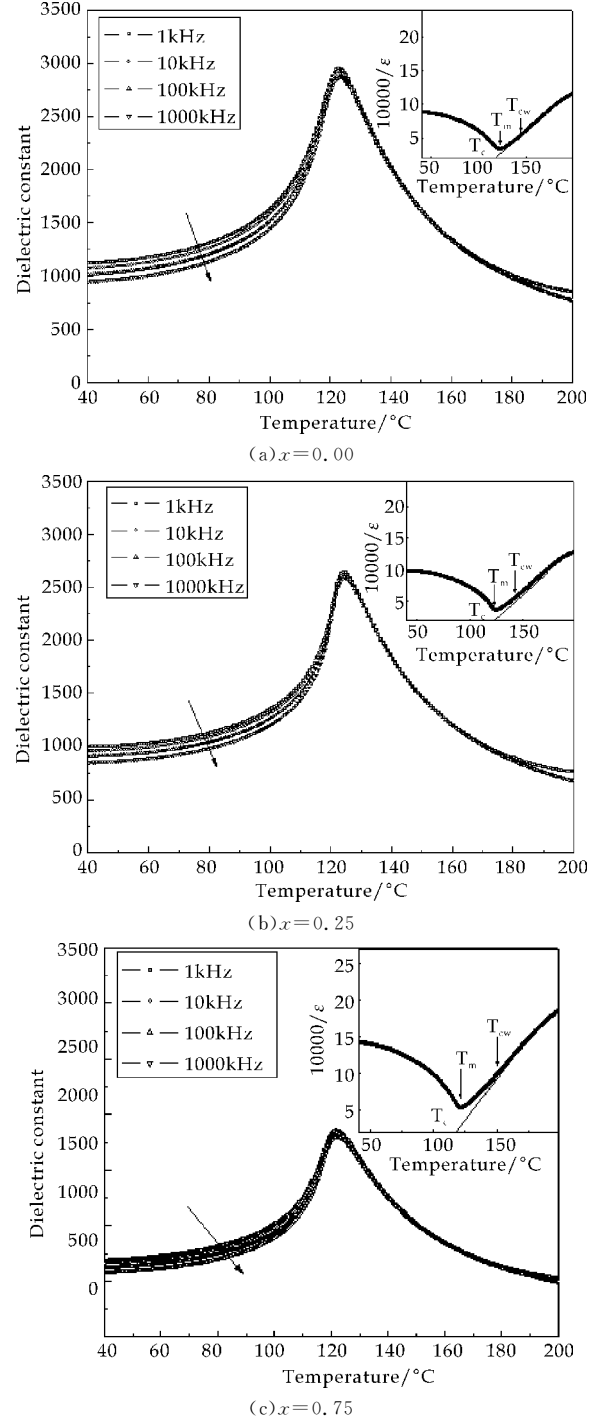
表 1 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的  $T_m$ 、 $T_c$ 、 $T_{cw}$ 、 $\Delta T_m$ 、 $\epsilon_m$ 、 $\gamma$ 、 $\Delta T_{dif}$  和  $\Delta T_{relax}$

	$T_m$	$T_c$	$T_{cw}$	$\Delta T_m$	$\epsilon_m$	$\gamma$	$\Delta T_{dif}$	$\Delta T_{relax}$
$x=0.00$	120.54	119.99	141.57	20.02	2 950.89	1.25	2.00	2.54
$x=0.25$	122.58	119.57	141.93	19.35	2 638.26	1.22	1.72	2.07
$x=0.75$	121.97	119.81	140.60	18.63	1 861.93	1.15	1.01	2.06
$x=1.00$	123.87	119.97	141.52	18.64	1 705.21	1.15	0.65	2.05
$x=2.00$	124.20	119.57	143.24	19.03	1 506.42	1.29	0.68	4.27
$x=3.00$	124.56	119.66	150.29	25.72	1 226.97	1.34	2.10	4.56

对于 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而言,不同频率下介电常数随温度变化曲线在相变峰附近显示出强烈的频率色散.随测试频率增大,介电常数最大值对应温度( $T_m$ )向高温方向移动.这种现象表明 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷样品具有类似于 Pb 基弛豫体的弛豫行为.类似于 Pb<sup>2+</sup>[14],Bi<sup>3+</sup> 的 6s<sup>2</sup> 轨道孤电子对具有强大的立体化学活性,导致在其位于 A 位的偏心位置.结合 Bi 离子孤电子对大的立体化学活性、与 Ba<sup>2+</sup> 大的离子半径差异以及沿<111>晶面方向大的偏移,导致了 Bi 离子取代时极化簇的形成.这些极化簇的弛豫行为最终导致了系统的介电常数频率色散和相变扩散.众所周知,当温度高于居

里温度时,典型铁电体的介电常数遵循居里-外斯定律.

从图 3 的插图中可以看出,BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷样品的介电常数的变化在温度高于  $T_m$  时才遵循居里-外斯定律.为了描述介电常数变化偏离居里-外斯定律的程度,引出常数  $\Delta T_m$ ,定义为  $\Delta T_m = T_{cw} - T_m$ .其中, $T_{cw}$  代表介电常数变化开始遵循居里-外斯定律所对应的温度, $T_m$  为介电常数最大值对应的温度,将得到的参数列于表 1 中.



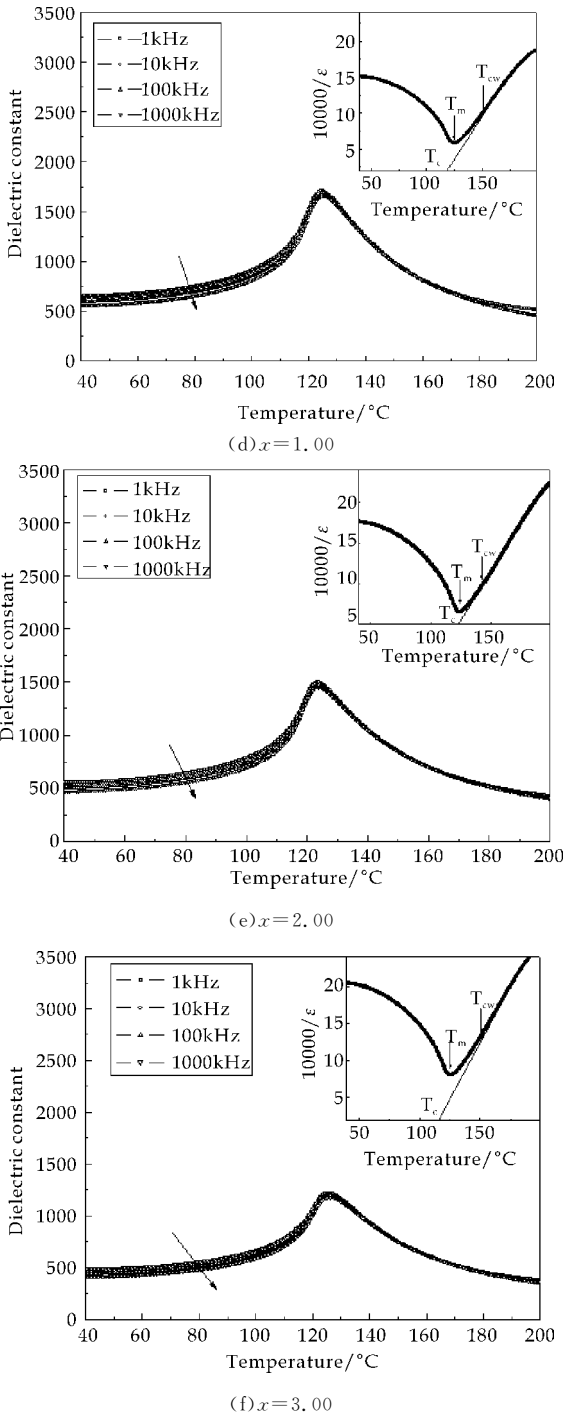


图 3 不同频率下 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的介电常数随温度变化曲线,插图为 1 kHz 下 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的逆介电常数随温度变化曲线

铁电-顺电相变扩散参数已经偏离了具体的居里-外斯定律,但是依然遵循普遍居里-外斯关系式<sup>[15]</sup>:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (1)$$

式中:  $\epsilon_m$ —介电常数最大值,  $\epsilon$ —介电常数,  $T_m$ —相变温度,  $C$ —居里-外斯常数,  $\gamma$ —弥散指数.

图 4 为 1 kHz 下 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷样品的  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m) \sim \ln(T - T_m)$  曲线. 通过与公式(1)进行拟合,得到的直线斜率即为  $\gamma$ .  $\gamma=1$  是典型的正常铁电体,  $\gamma=2$  是理想的弛豫铁电体. 经过计算得到 1 kHz 下,陶瓷样品的  $\gamma$  值列于表 1 中,说明该样品在  $x=3.00$  呈现出高的无序状态. 正是由于这种无序状态使得陶瓷样品表现出相变扩散和与居里-外斯定律的偏离. 为此,我们对  $x=3.00$  陶瓷样品进行 Vogel-Fulcher 方程的拟合.

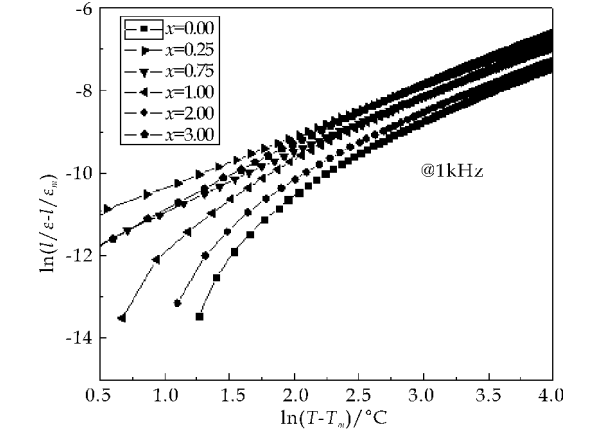


图 4 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m) \sim \ln(T - T_m)$  曲线

图 5 是  $x=3.00$  陶瓷样品  $1000/T_m \sim \ln f$  曲线与公式(2)拟合曲线,将实验所得数据与 Vogel-Fulcher 方程:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B(T_m - T_f)}\right) \quad (2)$$

式中:  $f_0$ —指前因子,  $E_a$ —激活能,  $k_B$ —波尔兹曼常数,  $T_f$ —冻结温度.

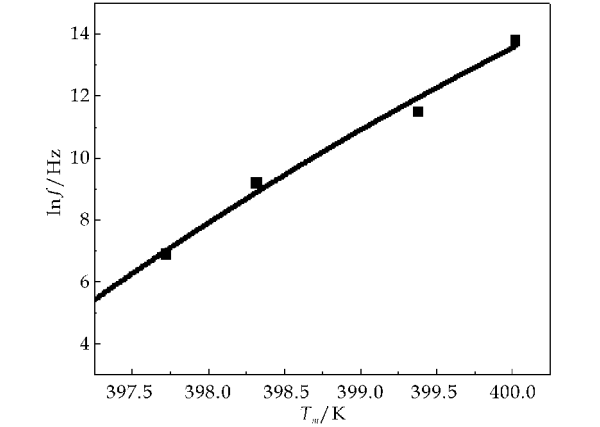


图 5 BT+0.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的  $\ln f \sim T_m$  曲线

进行拟合,通过计算得到 BBTC 陶瓷的  $E_a$  为 0.067 8 eV,  $T_f$  为 382.28 K,  $f_0$  为  $1.76 \times 10^{18}$

Hz. 从图 4 中也可以看出实验所得数据与 Vogel-Fulcher 拟合曲线基本相符,  $x=3.00$  陶瓷样品出现频率色散的过程符合玻璃态模型.

另一表征材料相变扩散程度的参数  $\Delta T_{dif}$  定义为  $T_{dif1kHz} = T_{0.9em1kHz} - T_{em1kHz}$ . 另外, 引出在 1 kHz~1 000 kHz 下描述频率色散程度的参数, 定义为  $T_{relax} = T_{m1000kHz} - T_{m1kHz}$ . 按照定义将实验数据计算得到  $\Delta T_{dif}$  和  $\Delta T_{relax}$ <sup>[16]</sup> 分别为 2.103 1 °C 和 4.568 0 °C. 简而言之, 以上参数 ( $\Delta T_m$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta T_{relax}$  和  $\Delta T_{dif}$ ) 均表明  $x=3.00$  陶瓷样品具有弛豫铁电体必须满足的两个条件即相变扩散和频率色散.

图 6 为室温下陶瓷样品的电滞回线. 随着  $x$  值的增大, 陶瓷样品开始具有细瘦的电滞回线, 尤其是  $x=3.00$  时电滞回线. 所有的陶瓷样品都具有较小的剩余极化  $P_r$  ( $\leq 2.66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). 在弛豫铁电体中, 虽然说具有长程偶极子的铁电态可以被电场极化, 但是在外电场释放后, 它却很难维持. 结果, 所有样品最终都具有较低的剩余极化强度. 随着  $x$  增大, 饱和极化强度逐渐降低.

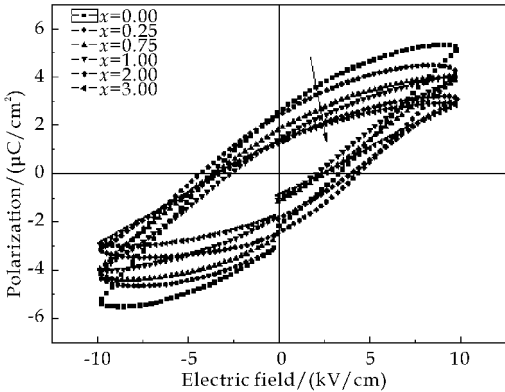


图 6 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ $x$  mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的电滞回线

3 结论

通过固相法制备的 BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ $x$  mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0.00, 0.25, 0.75, 1.00, 2.00, 3.00$ ) 陶瓷在 1 270 °C 烧结温度下致密度最大. 随着  $x$  增大, 介电常数逐渐降低, 在居里峰位置介电损耗降低. 通过居里-外斯定律以及类居里-外斯定律计算出的  $T_m$ 、 $T_c$ 、 $T_{cw}$ 、 $\Delta T_m$ 、 $\epsilon_m$ 、 $\gamma$ 、 $\Delta T_{dif}$  和  $\Delta T_{relax}$  得到: 此陶瓷是弛豫型铁电体, BT+0.5 mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3 mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷呈现出高的无序状态, 正是由于这种无序状态使得陶瓷样品表现出相变扩散和与居里-外斯定律的偏离, 实验所得数据与 Vogel-Fulcher 方程拟合, 基本符合, 陶瓷样

品出现频率色散的过程符合玻璃态模型.

参考文献

[1] G A Smolenskii, V A Isupov. Segnetoelektricheskie svoistva tverdykh rastvorov stannata bariya v titanate bariya[J]. Zh Tekh Fiz, 1954, 24: 1 375-1 386.

[2] V Westphal, W Kleemann. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>[J]. Phys Rev Lett, 1992, 68 (6): 847-850.

[3] 樊慧庆, 张立同, 张良莹. 弛豫型铁电体的研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(4): 62-64.

[4] Sindhu Singh, Prabhakar Singh. Dielectric properties of calcium doped BaTi<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub>: a diffuse phase transition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123(2): 786-790.

[5] M R Panigrahi, S Panigrahi. Diffuse phase transition and dielectric study in Ba<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic[J]. Phys B, 2010, 405(11): 2 556-2 559.

[6] Wei Cai, Yize Fan. Microstructure, dielectric properties and diffuse phase transition of barium stannate titanate ceramics[J]. J Mater Sci; Mater Electron, 2011, 22(3): 265-272.

[7] R Sumathi, K Johnson, B Viswanathan. Selective oxidation and dehydrogenation of benzyl alcohol on ABBO<sub>3</sub> (A: Ba, B: Pb, Ce, Ti and B: Bi, Cu, Sb)-type perovskite oxides-temperature programmed reduction studies[J]. Appl Catal A: General, 1998, 172: 15-22.

[8] Cross L E. Relaxor ferroelectrics: an overview[J]. Ferroelectrics, 1994, 151: 305-320.

[9] Ye Z G. Relaxor ferroelectrics complex perovskites: structure, properties and phase transitions[J]. Key Engineering Material, 1998, 155: 81-122.

[10] F Bahri, A Simon. Classical or relaxor ferroelectric behaviour of ceramics with composition Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>[J]. Phys Stat Sol (a), 2001, 184(2): 459-464.

[11] Y. D. Hou, L. Cui. The variation of curie temperature and dielectric relaxor behaviour in the nominal (1-x) BaTiO<sub>3</sub>-xBiAlO<sub>3</sub> system[J]. J Electroceram, 2012, 28(5): 105-108.

[12] Ahmed I Ali, Chang Won Ahn, Yong Soo Kim. Enhancement of piezo electric and ferroelectric properties of Ba-TiO<sub>3</sub> ceramics by aluminum doping[J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 6 623-6 629.

[13] 宗滕腾, 蒲永平, 吴 婷. ZnO-NiO-TiO<sub>2</sub> 系统 PTC 陶瓷的结构与性能[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(10): 23-25.

[14] A Slodczyk, Ph Colombari. Role of the TiO<sub>6</sub> octahedra on the ferroelectric and piezoelectric behaviour of the poled PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT) single crystal and textured ceramic[J]. J Phys Chem Solids, 2009, 69(10): 2 503.

[15] Vladimir V Shvartsman, Doru C Lupascu. Lead-free relaxor ferroelectrics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 95(1): 1-26.

[16] 云斯宁, 王晓莉. (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x/2</sub>Sr<sub>x/2</sub>)TiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电弛豫特性和铁电性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 142-146.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0056-04

# N 掺杂 BiPO<sub>4</sub> 的第一性原理研究

李军奇, 袁 欢, 孙 龙, 崔明明, 刘振兴

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用了 N 原子对 BiPO<sub>4</sub> 进行掺杂. 利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块, 基于密度泛函理论的第一性原理, 研究了 N 掺杂 BiPO<sub>4</sub> 的能带结构和电子态密度. 结果表明, N 掺杂导致 BiPO<sub>4</sub> 中出现杂质能级, 禁带宽度变窄, 电子迁移率有所改变. 这对电子的捕获以及抑制电子/空穴的复合起到了很好的作用.

**关键词:**N 掺杂; BiPO<sub>4</sub>; 第一性原理; 能带结构; 电子态密度

**中图分类号:**O64      **文献标志码:**A

## First-principles research of nitrogen-doped BiPO<sub>4</sub>

LI Jun-qi, YUAN Huan, SUN Long, CUI Ming-ming, LIU Zhen-xing

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

**Abstract:** In this article, the band structure and electronic states density of nitrogen-doped BiPO<sub>4</sub> were calculated by the CASTEP module of Materials Studio software according to the density functional theory. The study showed that N doping leads to the appearance of impurity level, smaller band gap and the mobility of electrons change when comparing with pure BiPO<sub>4</sub>. It actively affected the capture of internal electron and the inhibition of electronic/hole combination.

**Key words:** nitrogen-doped; BiPO<sub>4</sub>; first-principles; band structure; electronic density of states

### 0 引言

最近研究发现,对铋盐光催化剂进行掺杂能明显地增强光学吸收性能,能提高使用太阳光进行光催化反应的效率.通过控制磷酸盐半导体的形貌来优先暴露出光催化活性较高的晶面,有助于提高可见光照射下光催化剂的光催化活性<sup>[1]</sup>.

Shang<sup>[2]</sup>发现 N 掺杂 BiWO<sub>6</sub> 在可见光降解 RhB 和 CH<sub>3</sub>CHO 时具有很好的表现. N 掺杂 Bi-

PO<sub>4</sub>,在价带顶出现了杂质能级,从杂质能级到导带的直接电子跃迁能相对于纯净的 BiPO<sub>4</sub> 减小,从理论上解释了 N 掺杂 BiPO<sub>4</sub> 使吸收边际红移的实验现象,与 Shang 在实验中观察到的带隙减小趋势一致<sup>[1]</sup>.同时,价带主要由 O 2p 和 N 2p 的杂化态组成,杂质使价带的宽度增加且没有出现隙态,这表明对光的吸收能力增加且光生载流子在价带中的迁移率提高<sup>[3]</sup>.

经过前期研究发展,基于密度泛函理论的第一

\* 收稿日期:2014-12-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51203136);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201202);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-14)

作者简介:李军奇(1978—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:环境催化材料



性原理已经成为研究原子、分子和固体电子结构的重要工具. 利用第一性原理方法, 对宽禁带半导体材料的电子结构、掺杂等进行计算机模拟, 可以在相应计算结果的基础上对材料的物理性能进行预测和解释, 从而进一步修正原有实验方法或进一步实现理论上的预测<sup>[4-7]</sup>.

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 N 掺杂 BiPO<sub>4</sub> 的能带结构、态密度、光吸收性质等, 同时与纯净的 BiPO<sub>4</sub> 进行了对比, 从而更好地了解了 N 在 BiPO<sub>4</sub> 内部的掺杂情况.

### 1 模型建立与计算方法

#### 1.1 建立晶体模型

室温下, BiPO<sub>4</sub> 的晶体结构<sup>[8]</sup> 如图 1 所示. 空间群为 P21/n, 单元晶胞参数为  $a=6.752\ 7\ \text{\AA}$ ,  $b=6.943\ 0\ \text{\AA}$ ,  $c=6.474\ 5\ \text{\AA}$ ,  $\beta=103.71^\circ$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ , 其中, PO 是以 PO<sub>4</sub> 四面体形式存在, 每个 Bi 原子周围有 8 个氧原子, 晶体结构中离子键与共价键共存. 这 8 个氧原子中分为两配位和三配位两种.

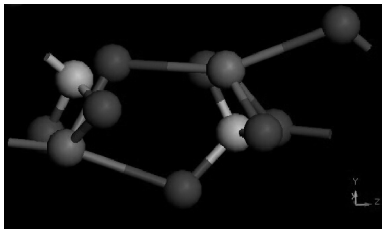


图 1 未掺杂的 BiPO<sub>4</sub> 结构模型

在分析过程中, 采用以下的局域轨道基作为价轨道: O(2s2, 2p4)、P(3s2, 3p3)、Bi(6s2, 6p3)、N(2s2, 2p3), 平面截断能为 300 eV, 迭代收敛精度为  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 每个原子受力不超过 0.005 eV/nm.

本文采用替位掺杂, 通过在 BiPO<sub>4</sub> 的超晶胞中用杂质原子替位一个 O 原子进行模拟. 为了减少边界效应的影响, 选取两配位的 O 原子进行替换. 在计算过程中, 建立  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞结构, 如图 2 所示. 计算在不固定任意参数下进行几何优化, 且在倒格矢空间进行, 并设置为非自旋极化处理.

#### 1.2 计算方法

本文中的计算工作, 应用 Materials Studio 中的 CASTEP 软件包完成. CASTEP<sup>[9]</sup> 基于密度泛函理论, 从头算的量子力学程序, 利用平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数用平面波基矢组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)进

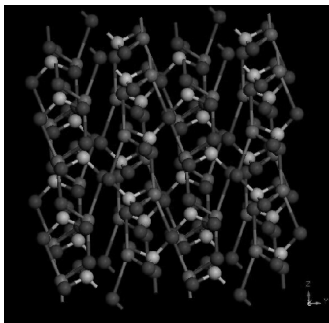


图 2 沿晶胞  $a$ 、 $b$ 、 $c$  基矢量方向扩展两个单位后得到的  $2 \times 2 \times 2$  的 BiPO<sub>4</sub> 超晶胞

行校正. 这是目前较为准确的电子结构计算的理论方法<sup>[10,11]</sup>.

由于所建立的晶体结构需要进行优化, 对于优化方式的选择采用基于密度泛函的第一性原理能带计算方法进行量子计算. 选用 GGA/PBE 优化方式, 即交换关联函数采用广义梯度近似(GGA, Generalized Gradient Approximation)下的 PBE (Perdew Burke and Ernzerhof) 梯度修正函数; 采用超软赝势描述价电子和原子实的相互作用. 优化完成后, 进行能量以及电子密度的模拟计算, 最后得到电子能态密度和能带结构等数据及相关图表.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 BiPO<sub>4</sub> 在参数设置下所得能带结构及电子态密度

##### 2.1.1 能带结构

图 3 为沿简约布里源区高对称点计算所得的本征 BiPO<sub>4</sub> 和 N 掺杂 BiPO<sub>4</sub> 的能带结构图. 图 3 中零点位置为费米能级, 本征 BiPO<sub>4</sub> 的价带处于费米能级之下, 导带处于费米能级之上, 其价带顶和导带底处在不同的对称点, 或者说价带底和导带顶的跃迁没有出现在同一位置, 是典型的间接带隙半导体能带结构.

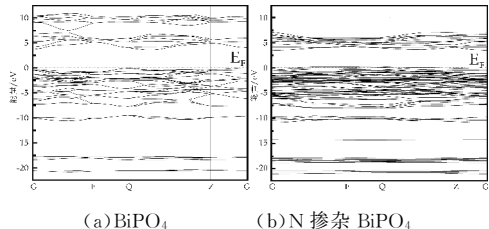


图 3 BiPO<sub>4</sub> 与 N 掺杂 BiPO<sub>4</sub> 的能带结构图

在分析过程中, 能带结构图与电子能态密度图相对应. 能带结构图中曲线越密集, 则电子能态密度图中相对应的能量位置峰值越大, 表明该位置上的电子越多; 反之, 曲线越稀疏, 则峰值越小, 电子越少<sup>[12]</sup>. 在图 3(a) 中, 电子在  $-18.72 \sim -17.76$  eV 和  $-2.84 \sim -0.28$  eV 范围内密度最大.

### 2.1.2 电子能态密度

图 4 给出了  $\text{BiPO}_4$  的总体电子态密度 (TDOS) 和各原子的分波态电子密度图 (PDOS). 从图 4 中可以看出, 费米能级附近的峰主要是由 O 2p 和 P 3p 电子杂化组成. 价带主要是由 P 3s, O 2s 和 Bi 6s 能级组成, 其中 O 2p 和 P 3p 的杂化能级组成价带边, 导带主要是由 Bi 6p 和 P 3p 能级组成, Bi 6p 主要对导带底形成有贡献, 但是对价带的贡献很小.

可以看出,  $\text{BiPO}_4$  的能带位置为:  $-20.50 \sim 10.36 \text{ eV}$ , 带宽为  $30.86 \text{ eV}$ . 其中, 电子在  $-18.87 \sim -17.06 \text{ eV}$  和  $-2.67 \sim -1.62 \text{ eV}$  范围密度最大, 也就是说, 电子在这两个区间数量最多; 而电子在  $0.19 \sim 3.90 \text{ eV}$  的电子密度非常小, 几乎接近于 0, 这一区间的带宽为  $3.71 \text{ eV}$ , 与参考文献[13]中给出的  $3.85 \text{ eV}$  非常相近. 但理论计算值偏小于实验值, 这是由于用第一性原理计算的禁带都普遍偏低的原因[14].

因为在计算过程中过高地估计了 Bi 6s 的电子能量, 造成 Bi 6s 与 O 2s 电子相互作用增大, 导致价带带宽增大, 带隙偏低. 为了克服计算方法带来的带隙低估并尽可能地符合实际情况, 通常采用一种有效的修正方案“剪刀符算法”将半导体材料的导带位置上移, 使得在计算其相关光学性质时尽可能与实验现象保持一致.

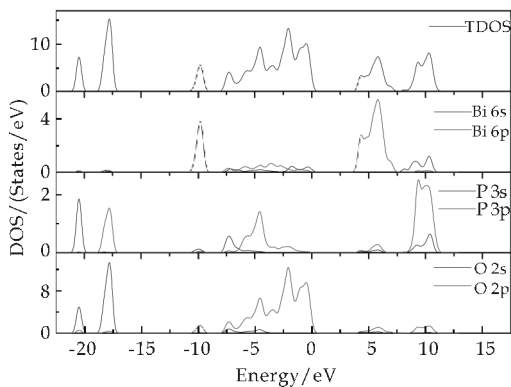


图 4  $\text{BiPO}_4$  的总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS)

## 2.2 N 掺杂的 $\text{BiPO}_4$ 在参数设置下所得能带结构及电子态密度

### 2.2.1 能带结构

掺杂作为一种常见的提高光催化性能的有效方式, 可使响应光吸收边缘发生移动. 在本文中, 采用非金属元素 N 当作杂质原子引入使用. 由图 3 (b) 可知, 在  $-19.48 \sim -18.04 \text{ eV}$  范围内, 电子密度最大, 电子数量最多. 与本征结构相比, 掺杂后电子分布更加局域.

在图 3 (b) 中, 掺杂态的能带带隙为  $3.29 \text{ eV}$ ,

且从图中可以看出价带和导带位置发生微弱地上移. 这是由于杂质态的引入, 造成价带与导带之间有新的杂质能级生成, 能带层数相应增多, 变得更加致密. 这些杂质能级作为中间能级, 可以有效地协助电子从价带跃迁到导带, 从而提高电子迁移率.

### 2.2.2 电子态密度

掺入 N 原子的  $\text{BiPO}_4$  结构发生了变化, 从电子态密度的分布可以看出来. 图 5 为 N 掺杂的  $\text{BiPO}_4$  的总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS). 从图 5 分析可知, 费米能级附近的峰值主要由 P 3p 和 O 2p 电子杂化组成. 可注意到靠近费米能级处的 P 3p 的电子态密度峰值相对于 O 2p 电子密度明显较强, 而且分布非常局域. 价带主要是由 Bi 6s 和 O 2s 能级组成, 其中 P 3p 和 Bi 6p 的杂化能级组成价带边, 导带主要是由 N 2p 和 Bi 6p 能级组成. N 2p 主要对导带形成有贡献, 对价带的贡献很小.

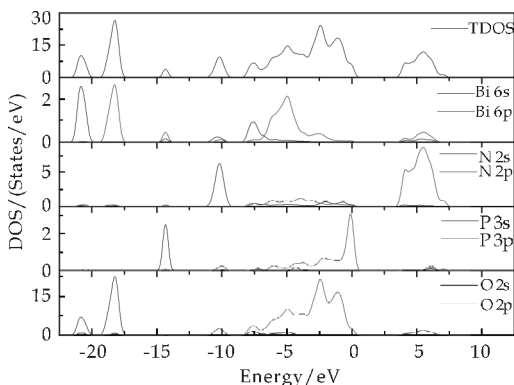


图 5 N 掺杂的  $\text{BiPO}_4$  的总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS)

N 掺杂的  $\text{BiPO}_4$  中的光诱导激发电子从 Bi 6s 和 O 2s 态跃迁至 N 2p 态. 另一方面, N 掺杂的  $\text{BiPO}_4$  的较低价带区域 ( $-7.8 \sim -5.75 \text{ eV}$ ) 是由 Bi 6s 和 O 2p 态杂化形成, 使得该区域的能级分散度较大, 光生空穴迁移能力变强, 提高了  $\text{BiPO}_4$  的氧化能力, 使其表现出了良好的光催化性能. 电子在  $0.33 \sim 3.62 \text{ eV}$  范围内电子密度很小, 几乎接近于 0, 这一区间带宽为  $3.29 \text{ eV}$ . 与未掺杂之前的  $3.71 \text{ eV}$  相比, 吸收边缘发生明显红移, 使用性能大大提高.

## 3 结论

本文基于密度泛函理论下的第一性原理平面波超软赝势法, 几何优化结构并计算了 N 掺杂后  $\text{BiPO}_4$  的能带结构和电子态密度.

(1) 掺杂后在导带与价带间形成杂质能级, 此时的杂质能级为浅施主能级, 捕获电子, 延长了光

生电子与空穴的复合时间,提高了电子和空穴的分离率.

(2)掺杂后禁带宽度减小,价带上的电子与未掺杂前相比获得较少的能量便可跃迁到导带.此外,由于杂质的引入,吸收光强变大,光吸收谱线范围有小幅增加,但仍处于紫外光范围.

## 参考文献

- [1] 李军奇,郭占云,王德芳,等.立方体形Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>可见光光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),2013,31(4):24-28.
- [2] Shang M, Wang W Z, Zhang L, et al. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with significantly enhanced photocatalytic activities by nitrogen doping[J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 120(1): 155-159.
- [3] 赖康荣. 几种铋基半导体材料的电子结构及光催化性质的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [4] 李青坤, 王彪, 王强, 等. 碳掺杂二氧化钛光催化性能的第一性原理研究[J]. 黑龙江大学学报(自然科学版), 2007, 24(4): 455-457.
- [5] 侯兴刚, 刘安东, V+注入锐钛矿TiO<sub>2</sub>第一性原理研究[J]. 物理学报, 2007, 56(8): 4 896-4 900.
- [6] 赵宗彦, 柳青菊, 朱忠, 等. 锐钛矿相TiO<sub>2</sub>电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 半导体学报, 2007, 28

(10): 1 555-1 561.

- [7] Cristiana D V, Emanuele P, Glanfranco P, et al. N-doped TiO<sub>2</sub> theory and experiment[J]. Chemical Physics, 2007, 339(4): 44-56.
- [8] 潘成思. BiPO<sub>4</sub>含氧酸盐新型光催化剂的可控合成及构效关系研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Phys. Cond. Matt., 2002, 14: 2 717-2 744.
- [10] Keiji W, Masatoshi S, Hideaki T. Formation of composite oxide films on aluminum by Sol-Gel coating and anodizing for the development of high performance aluminum electrolytic capacitors[J]. Electro chemistry, 2001, 69: 407-434.
- [11] 李震宇. 新材料物性的第一性原理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2004.
- [12] 窦俊青, 康雪雅, 吐尔迪·吾买尔, 等. Mn掺杂LiFePO<sub>4</sub>的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(8): 341-348.
- [13] Siyuan Wu, Hong Zheng, Youwei Lian, et al. Preparation, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activities of BiPO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composites[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(8): 2 901-2 907.
- [14] Wei S H, Alex Zunger. Role of metal d states in II-VI semiconductors[J]. Phy. Rev. B, 1988, 37: 8 958-8 963.

(上接第39页)

- [7] S Chien, K Huang, M Kuo. Photocatalytic decomposition of nitric oxide on TiO<sub>2</sub> modified MCM-41 catalysts[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2004, 154: 2 876-2 883.
- [8] Wu Y S, Ma J, Hu F, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina via a reverse precipitation method[J]. J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(6): 572-576.
- [9] Tao J C, Shen Y, Gu F, et al. Synthesis and characterization of mesoporous titania particles and thin films[J]. J. Mater. Sci. Technol., 2007, 23(4): 513-516.
- [10] Nawal K M, Prashant K, Masahiro F. Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous titanostannosilicate, Ti-Sn-MCM-41[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, 142: 1 379-1 386.
- [11] Raquel Portela, Maria C Canela, Benigno Sánchez, et al. H<sub>2</sub>S photodegradation by TiO<sub>2</sub>/M-MCM-41 (M=Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(3-4): 643-650.
- [12] V Zelen'a'k, V Hornebecq, S Mornet, et al. Mesoporous silica modified with titania: Structure and thermal stability[J]. Chem. Mater., 2006, 18(4): 3 184-3 191.
- [13] A Fujishima, K Hashimoto, T Watanabe. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications[M]. Tokyo: Bkc Inc., 1999.
- [14] Youl Jung K, Bin Park S. Anatase-phase titania: preparation

by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 127(1-3): 117-122.

- [15] Viswanath R N, Ramasamy S. Study of TiO<sub>2</sub> nanocrystallites in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites[J]. Colloids and Surfaces A, 1998, 133(1-2): 49-56.
- [16] Bunsho Ohtani, Yoshimasa Ogawa, Seiichi Nishimoto. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions[J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101(19): 3 746-3 752.
- [17] Jian B Yin, Xiao P Zhao. Enhanced electrorheological activity of mesoporous Cr-doped TiO<sub>2</sub> from activated pore wall and high surface area[J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 12 916-12 925.
- [18] Rui Peng, Dan Zhao, Nada M Dimitrijevic, et al. Room temperature synthesis of Ti-MCM-48 and Ti-MCM-41 mesoporous materials and their performance on photocatalytic splitting of water[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 1 605-1 613.
- [19] Wu Taixing, Liu Guangming, Zhao Jiancai. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(30): 5 845-5 851.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0060-04

# 纳米四方相氧化锆的微波水热合成及结晶机理研究

朱建锋, 肖 丹, 李翠艳, 黄剑锋, 雍 翔, 曹丽云, 费 杰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用微波水热合成了纳米结构氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )。借助 XRD、TEM 及 Raman 光谱等测试手段分析了纳米  $\text{ZrO}_2$  的相组成及微观结构;分析了微波水热前驱液 pH 值及水热温度对纳米  $\text{ZrO}_2$  晶相及微观结构的影响规律;探讨了纳米四方相氧化锆( $\text{t-ZrO}_2$ )粉体的形成机理。研究表明:当反应温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 时间为  $30\text{ min}$ ,  $\text{pH}=7$  时, 产物为纯  $\text{t-ZrO}_2$ ; 纳米  $\text{ZrO}_2$  的晶粒尺寸为  $8\sim 26\text{ nm}$ , 并且随 pH 增加  $\text{ZrO}_2$  晶粒尺寸减小;单斜相氧化锆( $\text{m-ZrO}_2$ )的形成是源于溶解沉淀机理,  $\text{t-ZrO}_2$  的形成是源于  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  的结构重排;反应温度对  $\text{ZrO}_2$  的结晶具有显著影响, 当反应温度为  $180\text{ }^\circ\text{C}\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 产物为纯相  $\text{t-ZrO}_2$ 。随着反应温度增加,  $\text{ZrO}_2$  晶粒尺寸增大, 导致  $\text{t-ZrO}_2$  发生相转变形成  $\text{m-ZrO}_2$ 。

**关键词:**微波水热; 纳米氧化锆; 微观结构; 结晶机理

**中图分类号:** TB321      **文献标志码:** A

## Microwave hydrothermal synthesis and crystallization mechanism of tetragonal phase zirconia nanocrystalline

ZHU Jian-feng, XIAO Dan, LI Cui-yan, HUANG Jian-feng,  
YONG Xiang, CAO Li-yun, FEI Jie

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

**Abstract:** Nanocrystalline zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) was synthesized by a microwave-hydrothermal process. The phase and microstructure of  $\text{ZrO}_2$  crystals were examined using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). The effect of pH and reaction temperatures on crystallization of  $\text{ZrO}_2$  crystals was discussed. Crystallization mechanism of  $\text{ZrO}_2$  crystals was investigated. Results showed that pure  $\text{t-ZrO}_2$  could be obtained at a pH of 7, when reaction temperature is  $200\text{ }^\circ\text{C}$  and reaction time is  $30\text{ min}$ . The size of the  $\text{ZrO}_2$  crystals were in the range of  $8\sim 26\text{ nm}$  and decreased with increasing of pH. The formation of  $\text{m-ZrO}_2$  resulted from precipitation of  $\text{ZrO}_2$  from solution. The  $\text{t-ZrO}_2$  was formed through the in-situ structural rearrangement of amorphous  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$ . The re-

\* 收稿日期:2015-02-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(51302160); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ6226); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-15).  
作者简介:朱建锋(1973—),男,甘肃静宁人,教授,博士生导师,研究方向:结构材料、传统陶瓷、功能复合材料



action temperature has an important effect on the crystallization of  $\text{ZrO}_2$  crystals. At the pH value of 7, pure t- $\text{ZrO}_2$  could get at the temperature between 180 °C and 200 °C. The size of the  $\text{ZrO}_2$  crystals increased with increasing of temperature, which resulted in the transition from the t- $\text{ZrO}_2$  to the m- $\text{ZrO}_2$ .

**Key words:** microwave-hydrothermal; nanocrystalline zirconia; microstructure; crystallization mechanism

## 0 引言

纳米氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )具有低热导率、高抗热震性、低热膨胀系数及高氧离子电导率等优异性能,已被广泛应用于先进陶瓷、功能涂层及催化剂载体等领域<sup>[1,2]</sup>.  $\text{ZrO}_2$  有四方相(t- $\text{ZrO}_2$ )、单斜相(m- $\text{ZrO}_2$ )、立方相(c- $\text{ZrO}_2$ )等三种晶相结构,其中 t- $\text{ZrO}_2$  因具有高断裂韧性及良好的抗热震性能而被广泛地用于复合材料和先进陶瓷的增强增韧<sup>[3,4]</sup>. 然而,t- $\text{ZrO}_2$  为亚稳相,在制备过程中极易发生由 t- $\text{ZrO}_2$  向 m- $\text{ZrO}_2$  的转变.

为了获得纳米结构纯相 t- $\text{ZrO}_2$ ,多种物理、化学方法已被采用<sup>[5,6]</sup>,如溶胶-凝胶技术、水热技术及共沉淀技术等.与上述制备技术相比较,微波水热法合成的粉体无需后续烧结,具有粒径分布窄、分散性好、团聚少、晶粒完整且结晶性好、反应温度更低、反应时间更短等优点.

F. Bondioli 等<sup>[7]</sup>采用微波水热技术制备了纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体,研究表明 t- $\text{ZrO}_2$  含量随着前驱体溶液中 NaOH 浓度的增加而增加;L. Combemale 等<sup>[8]</sup>采用微波加热技术合成了钇稳定的纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体,研究结果表明低温及快速加热条件下所制备的纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体具有高的比表面积.此外,还采用微波水热技术成功制备了 Pr、Eu 等参杂的纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体<sup>[9,10]</sup>.

本文采用微波水热合成了纳米结构  $\text{ZrO}_2$ ,分析了前驱液 pH 值及反应温度对纳米  $\text{ZrO}_2$  晶相及微观结构的影响,并探讨了 t- $\text{ZrO}_2$  纳米粉体的形成机理.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{ZrO}_2$ 纳米粉体的制备

首先配制  $\text{Zr}^{4+}$  浓度为 0.05 mol/L 的  $\text{ZrCl}_4$  (纯度 99%)水溶液,然后将 2 mol/L 的 NaOH 溶液滴加入配制好的  $\text{ZrCl}_4$  水溶液中,调节溶液 pH 值为 1、4、7、10 和 13.将配置好的溶液置于聚四氟内衬的反应釜中,然后在设定的温度(160 °C~220

°C)下,在 MDS-10 型稳压双控微波水热反应器中,按照温控模式处理 30 min.反应结束后自然冷却至室温.将所制备的白色沉淀离心分离,并用去离子水和无水乙醇洗涤数次,最终得  $\text{ZrO}_2$  粉体.

### 1.2 测试与表征

利用理学 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(辐射源为  $\text{CuK}\alpha$ ,40 kV,60 mA, $\lambda=0.15406$  nm)分析样品的物相组成.纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体中 t- $\text{ZrO}_2$  含量可由下式计算<sup>[11]</sup>:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_t(101) + I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} \quad (1)$$

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (2)$$

其中, $I_m$  和  $I_t$  分别是单斜相和四方相主晶相峰的强度.

纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体的平均晶粒尺寸由谢乐(Scherrer)公式计算,即

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

式(3)中: $k=0.94$ ,为系数; $\lambda=0.15406$  nm,为 X 射线波长; $\theta$  为布拉格角(°); $\beta$  为积分半高宽(rad); $D$  为晶粒尺寸(nm).代入各个晶面参数对应的数据分别计算晶粒尺寸,对每个样品求平均值得到晶粒尺寸.

利用 Tecnai-F30-G2 型透射电子显微镜(TEM)观察纳米粉体的形貌;采用 Renishaw 型激光 Raman 光谱分析  $\text{ZrO}_2$  粉体的表面结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与微观结构分析

图 1 为不同 pH 值所制备  $\text{ZrO}_2$  纳米粉体的 XRD 图谱.由图 1 可以看出,在 30.2 °、35.1 °、50.3 °和 60.2 °处出现的衍射峰,分别对应于 t- $\text{ZrO}_2$  的(011)、(110)、(112)和(121)晶面(JCPDS00-050-1089);在 28.2 °和 31.4 °处出现的衍射峰分别对应于 m- $\text{ZrO}_2$  的(-111)和(111)晶面(JCPDS 00-037-1484).

当溶液 pH=1 时,产物为纯单斜相  $\text{ZrO}_2$ ;当

增加溶液 pH=4 时,产物的结晶性增强,且出现了 t-ZrO<sub>2</sub> 衍射峰;当溶液 pH=7 时,产物结晶性显著增强,且为纯 t-ZrO<sub>2</sub>;当继续增加溶液 pH 值时,产物中又出现了 m-ZrO<sub>2</sub>.

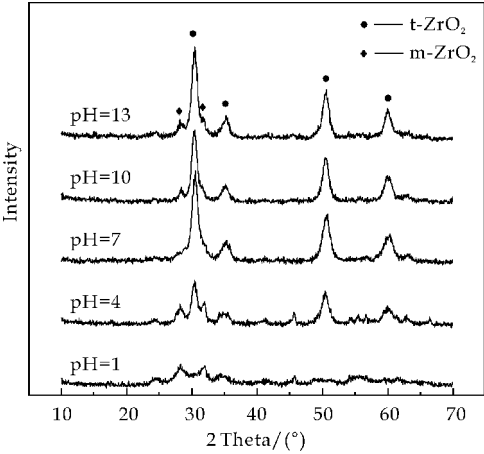


图 1 不同 pH 值合成 ZrO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱

表 1 给出了不同 pH 条件所制备 ZrO<sub>2</sub> 粉体的晶粒尺寸. t-ZrO<sub>2</sub> 和 m-ZrO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸为 8~26nm,并且随 pH 增加,ZrO<sub>2</sub> 粉体晶粒尺寸减小. 为了评价在不同 pH 条件下所制备样品的相组成,可由经验公式计算 t-ZrO<sub>2</sub> 在产物中的体积含量(式(1)和(2)).

可以看出:前驱液 pH 值对 ZrO<sub>2</sub> 的结晶性具有重要影响. 在低 pH 值条件时,优先形成 m-ZrO<sub>2</sub>;当 pH 增加时,t-ZrO<sub>2</sub> 开始形成并且其含量随 pH 增大而增加;当 pH=7 时,可得到纯 t-ZrO<sub>2</sub>;当 pH 继续增加时,m-ZrO<sub>2</sub> 又一次出现而 t-ZrO<sub>2</sub> 含量降低,并且在碱性条件下 t-ZrO<sub>2</sub> 含量高于酸性条件下的含量.

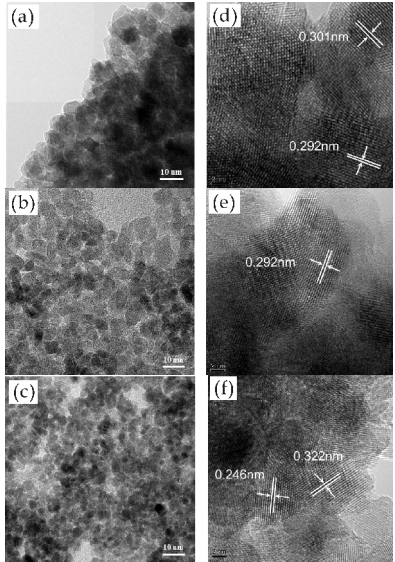
表 1 不同 pH 值合成样品中的 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体的晶粒尺寸及 t-ZrO<sub>2</sub> 体积分数

pH	晶粒尺寸/nm		t-ZrO <sub>2</sub> 的 体积分数/%
	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	
1	25.35	—	—
4	22.47	21.56	50
7	—	19.59	100
10	14.86	14.45	78
13	8.4	9.59	96

图 2 为 pH=4、7、13 时 ZrO<sub>2</sub> 粉体的 TEM 照片. 可以看出,随着 pH 增加,粉体的晶粒尺寸减小,分别为 22 nm、20 nm 和 9 nm. 进一步说明了随 pH 的增加,ZrO<sub>2</sub> 晶粒尺寸减小,这与 XRD 计算的结果一致.

由图 2 的高分辨 TEM 图可以看出,0.301 nm 和 0.322 nm 的平面间距对应于 m-ZrO<sub>2</sub> 的(111)和(-111)晶面(如图 2 (d)和(f)所示);而 0.292

nm 和 0.246 nm 的平面间距对应于 t-ZrO<sub>2</sub> 的(011)和(110)晶面(如图 2 (e)和(f)所示). 这一结果也表明,当 pH=4、13 时,产物中存在 m-ZrO<sub>2</sub>;当 pH=7 时,产物为纯 t-ZrO<sub>2</sub>.



(a)、(b)、(c)分别为 pH 值为 4、7 和 13;(d)、(e)、(f)分别为相应的高分辨 TEM 照片

图 2 不同 pH 条件下合成的 ZrO<sub>2</sub> 粉体的 TEM 照片

图 3 为 pH=7 时,不同微波水热温度所制备 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体的 XRD 图谱. 当反应温度低于 180 °C 时,所制备样品为非晶相;在 180 °C 时,t-ZrO<sub>2</sub> 开始结晶,直到反应温度升高到 200 °C 时,可以得到纯 t-ZrO<sub>2</sub>;当反应温度高于 200 °C 时,m-ZrO<sub>2</sub> 开始出现.

表 2 为 pH=7 时,不同微波水热温度合成的 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体的晶粒尺寸. 随着反应温度增加,t-ZrO<sub>2</sub> 晶粒尺寸增加,所制备 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体晶粒尺寸为 14.8~22.8 nm. 此外,当反应温度为 180 °C~200 °C 时,产物为纯相 t-ZrO<sub>2</sub>;当反应温度高于 200 °C 时,t-ZrO<sub>2</sub> 含量降低.

表 2 不同微波水热温度合成样品中的 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体的晶粒尺寸及 t-ZrO<sub>2</sub> 体积分数

反应温度 /°C	晶粒尺寸/nm		t-ZrO <sub>2</sub> 体积分数 /%
	m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	
160	—	—	—
180	—	14.8	100
200	—	19.4	100
220	20.3	22.8	89.51

2.2 结晶机理

Zr(OH)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的溶解度影响 ZrO<sub>2</sub> 的结晶性,而 Zr(OH)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的溶解度则和溶液的 pH 值有关,并且随着 pH 值变化呈现准抛物线的变化趋

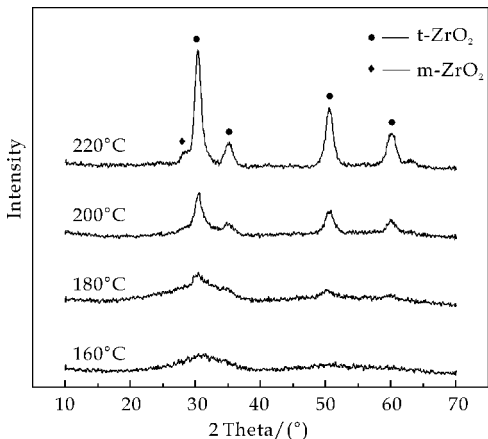


图 3 不同微波水热温度合成  $\text{ZrO}_2$  样品的 XRD 图谱( $\text{pH}=7$ )

势<sup>[12,13]</sup>. 在强酸或强碱条件下,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  具有大的溶解度; 在弱酸或是中性条件下,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  的溶解度达到最小. 上述结果表明, 在不同  $\text{pH}$  值条件下, 微波水热合成  $\text{ZrO}_2$  的晶相不同.

当  $\text{pH}=1$  时, 溶液处于强酸条件,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  具有大的溶解度, 此时形成  $\text{Zr}^{4+}$  溶液. 这一条件有助于通过溶解/沉淀机理形成  $\text{m-ZrO}_2$ . 这一现象和大量关于在低  $\text{pH}$  条件下水热处理锆盐溶液合成  $\text{ZrO}_2$  粉体的研究结果相一致<sup>[14,15]</sup>.

当  $\text{pH}$  增加到 4 时,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  的溶解度降低, 导致  $\text{Zr}^{4+}$  浓度降低, 同时部分  $\text{Zr}^{4+}$  转变为  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  胶粒. 因此, 随着  $\text{pH}$  增加,  $\text{m-ZrO}_2$  含量降低. 这是由于溶液中  $\text{Zr}^{4+}$  浓度降低, 溶液中  $\text{Zr}^{4+}$  浓度通过溶解/沉淀机理控制  $\text{m-ZrO}_2$  的形成. 相反,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  含量增加, 体系中  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  含量通过原位结构重排机理控制  $\text{t-ZrO}_2$  的形成<sup>[16,17]</sup>, 从而使得  $\text{t-ZrO}_2$  含量增加.

当  $\text{pH}=7$  时,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  的溶解度最小, 体系中几乎不含有  $\text{Zr}^{4+}$ , 因此可得到纯  $\text{t-ZrO}_2$ . 当  $\text{pH}$  增加到 13 时,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  的溶解度又增加, 此时, 体系中  $\text{Zr}^{4+}$  浓度增加, 由溶解-沉淀机理可形成  $\text{m-ZrO}_2$ , 因此, 体系中  $\text{t-ZrO}_2$  含量降低.

此外, 随着  $\text{pH}$  增加, 体系中  $\text{OH}^-$  浓度增加.  $\text{ZrO}_2$  的结晶速率随  $\text{pH}$  增加而增大, 导致形成小尺寸的  $\text{ZrO}_2$  晶粒. 小的  $\text{ZrO}_2$  晶粒存在更多的活性点可吸附  $\text{OH}^-$ , 从而形成  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  水合物,  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  通过原位结构重排形成  $\text{t-ZrO}_2$ . 同时, 在强碱条件下, 晶体表面吸附的  $\text{OH}^-$  可以抑制  $\text{t-ZrO}_2$  向  $\text{m-ZrO}_2$  的转变, 因此, 当  $\text{pH}=13$  时体系中  $\text{t-ZrO}_2$  含量高于  $\text{pH}=4$  时的含量.

采用拉曼光谱进一步分析了  $\text{pH}=7, 13$  时

$\text{ZrO}_2$  的相结构, 如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 在  $144\text{ cm}^{-1}$ 、 $276\text{ cm}^{-1}$ 、 $327\text{ cm}^{-1}$ 、 $473\text{ cm}^{-1}$  和  $636\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰表明晶体为  $\text{t-ZrO}_2$ ; 在  $180\text{ cm}^{-1}$ 、 $190\text{ cm}^{-1}$  和  $387\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰表明晶体为  $\text{m-ZrO}_2$ ; 在  $160\text{ cm}^{-1}$  和  $547\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰表明  $\text{ZrO}_2$  表面吸附  $\text{OH}^-$  形成水和氧化锆. 拉曼光谱分析进一步表明: 当  $\text{pH}=7$  时, 产物为纯的  $\text{t-ZrO}_2$ ; 当  $\text{pH}=13$  时, 产物中  $\text{t-ZrO}_2$  含量降低, 出现  $\text{m-ZrO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$  晶粒表面吸附  $\text{OH}^-$  形成水和氧化锆, 可以抑制  $\text{t-ZrO}_2$  向  $\text{m-ZrO}_2$  的转变.

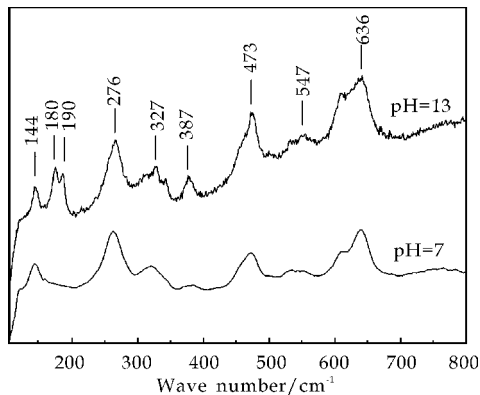


图 4 不同  $\text{pH}$  值所制备  $\text{ZrO}_2$  样品的拉曼光谱图

当  $\text{pH}=7$  时, 反应温度对  $\text{ZrO}_2$  的结晶有显著影响(如图 3 所示). 当反应温度为  $180\text{ }^\circ\text{C}\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 可合成纯  $\text{t-ZrO}_2$ ; 当反应温度高于  $200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 开始出现  $\text{m-ZrO}_2$ . 已有文献表明  $\text{t-ZrO}_2$  的稳定性和晶粒尺寸大小有关<sup>[18]</sup>.  $\text{t-ZrO}_2$  向  $\text{m-ZrO}_2$  转变的临界晶粒尺寸根据反应条件的不同而发生变化<sup>[19]</sup>.

在本研究中, 观察到  $\text{m-ZrO}_2$  的形成是在  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . 当反应温度从  $200\text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $220\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{t-ZrO}_2$  晶粒尺寸从  $19.4\text{ nm}$  增加到  $22.8\text{ nm}$ . 这表明: 在本研究中, 当  $\text{pH}=7$  时,  $\text{t-ZrO}_2$  向  $\text{m-ZrO}_2$  转变的临界晶粒尺寸约为  $20\text{ nm}$ . 因此,  $\text{m-ZrO}_2$  的形成是因为随着反应温度增加而晶粒尺寸亦增大.

### 3 结论

(1) 当反应温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为  $30\text{ min}$ 、 $\text{pH}=1$  时, 产物为  $\text{m-ZrO}_2$ ; 当  $\text{pH}=7$  时, 产物为纯  $\text{t-ZrO}_2$ ; 在其它  $\text{pH}$  条件下, 产物为  $\text{m-ZrO}_2$  和  $\text{t-ZrO}_2$  混合相, 且在碱性条件下  $\text{t-ZrO}_2$  含量高于酸性条件下的含量.

随着  $\text{pH}$  增加, 粉体的晶粒尺寸减小.  $\text{m-ZrO}_2$

(下转第 68 页)

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0064-05

# 炭黑/铜粉填充导电硅橡胶的研究

卢 军, 朱增福, 党新安

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**导电橡胶具有良好的导电性能和柔韧性. 以炭黑和铜粉为导电填料, 以 107 号室温硫化硅橡胶为基体, 制备出了导电硅橡胶. 研究了不同配比的炭黑与铜粉对导电硅橡胶导电性能和压阻特性的影响. 结果表明:随着填料的不断增加, 导电橡胶的电阻呈下降趋势. 当铜粉选 30 份、炭黑选 40 份时, 导电硅橡胶的导电性能最好; 当铜粉含量一定时, 添加 30% 或 34% 炭黑的试样既具有较好的导电性能, 又具有较宽的压阻范围.

**关键词:**导电硅橡胶; 炭黑; 铜粉; 压阻特性

**中图分类号:**TQ333.93      **文献标志码:**A

## Study on the electrically conductive silicone rubber filled with carbon black and copper powder

LU Jun, ZHU Zeng-fu, DANG Xin-an

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

**Abstract:**Conductive composite has excellent conductivity and flexibility. In this paper, conductive silicone rubber were prepared at room temperature with vulcanizing rubber (RTV) as matrix and carbon black/copper powder as conductive filler. The effects of different proportion of carbon black and copper powder on the electrical properties and piezoresistance character of conductive silicone rubber were investigated. The results show that as the amount of filler increasing, the resistivity of the conductive silicone rubber tends to decrease. The conductive silicone rubber has a best conductivity when 30 copies of copper powder and 40 copies of carbon black is introduced. Remaining the content of copper powder, the sample has good electrical conductivity and wide range of pressure resistance when the doses of carbon black is 30% or 34%.

**Key words:**conductive silicone rubber; carbon black; copper power; piezoresistance properties

\* 收稿日期:2014-10-28  
基金项目:国家自然科学基金项目(50972086)  
作者简介:卢 军(1961—),男,山东泰安人,教授,研究方向:功能复合材料



## 0 引言

触觉传感器是机器人实现与外部环境直接作用的关键媒介,可获知目标物的多种物理信息,如目标物的外部形状、表面粗糙度和纹路、温度、抓取目标物的压力分布、滑动等信息<sup>[1]</sup>。触觉传感器作为机器人感知系统的重要组成部分而受到了广泛关注,这对推动机器人的发展具有重要意义。因此,需要研制出一种既有良好导电性能又有柔韧性的复合材料,再将这种材料铺附在机器人表面,以检测与外界作用三维力的大小和方向<sup>[2]</sup>。

导电复合材料是以弹性体为基体添加导电填料制成的既有柔韧性又具有导电性的功能材料,可以通过检测材料电阻的变化来获得力的信息。常用的导电填料有炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管等炭系材料,金、银、镍、铁等金属粉末,镀金属的玻璃纤维、玻璃微珠等复合填料。

焦冬生等<sup>[3]</sup>运用乙炔炭黑填充硅橡胶,发现随着炭黑含量的增加,试样的体积电阻率呈下降趋势。

廖波等<sup>[4]</sup>对碳纤维和炭黑填充的导电硅橡胶进行了单次与循环压缩试验,结果显示:两种导电复合材料都具有较好的压缩敏感性。炭黑填充的试样具有较好的可重复性,但灵敏度较差;碳纤维填充的试样的灵敏度较高,电阻相对值与应变之间基本呈线性关系。

黄英等<sup>[5]</sup>以高导电炭黑 CB3100、ECP、N330 为导电填料填充硅橡胶,研究了三种炭黑填充的导电硅橡胶在相同体积分数时的压阻特性,结果表明:在相同体积分数下 CB3100 样品压阻效应最为明显,N330 样品最差。

雷海军等<sup>[6]</sup>以银粉或镍粉作为导电填料、硅橡胶 R401 为橡胶基体制备出了导电硅橡胶,研究发现随着银粉和镍粉用量的增加,导电硅橡胶体积电阻率不断减小,同时硬度增大,拉伸强度和拉伸伸长率减小。当银粉和镍粉的细度和体积分数相同时,掺入银粉的硅橡胶体积电阻率比掺入镍粉的硅橡胶小 2~3 个数量级,且物理性能较好。

Hu Shengfei 等<sup>[7]</sup>研究了硅橡胶/镀银空心微珠导电复合材料在温度、应力和电场作用下的电阻变化,分析了复合体系在单因素和多因素外场刺激下的导电响应行为,试验结果表明:硅橡胶/镀银空心微珠复合材料在 30 ℃~200 ℃ 的温度区间表现为正温度系数效应,且随着外加电场的增大,复合体系的电阻逐渐偏离欧姆定律,表现出非线性行

为。

炭系和金属系填料各有优缺点。炭系填料不易分散,金属系填料经济性和工艺性较差,而通过两种或两种以上导电填料并用,则可克服单独一种填料的局限性,从而提高导电复合材料的综合性能。

刁广照<sup>[8]</sup>研究了 VXC-72 导电炭黑与 BP2000 超导电炭黑并用对甲基乙烯基硅橡胶电性能及力学性能的影响,结果表明:两种炭黑并用时,复合材料体积电阻率下降明显,但应控制好添加量。

陈克正等<sup>[9]</sup>将纳米导电纤维 Nano-F 和导电炭黑 HG-CB 并用填充硅橡胶,得出以下结论:并用体系中的导电炭黑聚集体通过纳米导电纤维的桥接面形成较好的网络结构,且导电炭黑聚集体在纳米导电纤维之间提供了导电连续性。

炭黑价格低廉、化学稳定性好、分散性佳,能赋予硅橡胶良好的强度和弹性,可提高胶料的耐磨性、耐候性;铜粉的导电性能良好,且较金、银粉价格便宜。因此,本文选用铜粉、炭黑,分析了两种填料在不同质量比下制得的复合材料的导电性能,研究了在不同压力下对复合材料导电性能的影响,为开发新型导电复合材料提供了依据<sup>[10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

基胶:107 号液体硅橡胶(Room Temperature Vulcanizing Rubber, RTV-2),佛山林矽硅胶材料有限公司;导电填料:纯铜粉和炭黑,无锡恩旗化工科技有限公司;选择正己烷为有机溶剂,二甲基硅油为稀释剂,KH-570( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷)为偶联剂,正硅酸乙酯为交联剂,二月桂酸二丁基锡为催化剂,均出自西安圣亚实验设备有限公司。

### 1.2 试样制备

溶液共混法常用于导电聚合物的实验室研究,是将聚合物基体和导电填料与溶剂充分混合,然后除去溶剂而制得的。用此种方法制备导电聚合物,可大大改善其导电性能,同时使其具有良好的力学性能和导电性能。

在本文中,首先将配比好的导电填料与正己烷混合均匀,然后加入质量分数(均为各试剂占橡胶基体的质量比)为 3% 的偶联剂,混合充分后加入经二甲基硅油(质量分数为 5%)稀释的液体硅橡胶,充分搅拌后再加入正硅酸乙酯(质量分数为 4%)和二月桂酸二丁基锡(质量分数为 1%),搅拌

均匀后注入模具中在室温下固化 24 小时,最后制得直径为 30 mm,厚度为 5 mm 的试样进行实验。

随着填料含量的增加,导电橡胶的机械性能会受到不良影响,因此,需控制填料在橡胶基体中的含量,故将炭黑与铜粉的配比分为以下四组:

(1)第一组. 乙炔炭黑质量分数(导电填料占橡胶基体的质量分数,下同)为 20%,铜粉质量分数分别为 0%(A<sub>1</sub>)、10%(A<sub>2</sub>)、20%(A<sub>3</sub>)、30%(A<sub>4</sub>)。

(2)第二组. 乙炔炭黑质量分数为 30%,铜粉质量分数分别为 0%(B<sub>1</sub>)、10%(B<sub>2</sub>)、20%(B<sub>3</sub>)、30%(B<sub>4</sub>)。

(3)第三组. 乙炔炭黑质量分数为 34%,铜粉质量分数分别为 0%(C<sub>1</sub>)、10%(C<sub>2</sub>)、20%(C<sub>3</sub>)、30%(C<sub>4</sub>)。

(4)第四组. 乙炔炭黑质量分数为 40%,铜粉质量分数分别为 0%(D<sub>1</sub>)、10%(D<sub>2</sub>)、20%(D<sub>3</sub>)、30%(D<sub>4</sub>)。

### 1.3 分析测试

用数字万用表(VC9805A<sup>+</sup>型)测量试样电阻。将试样水平放置,从上下表面引出铜电极,采用标准砝码对样品施加压力,测量在不同压力下试样电阻的变化。试样测量装置示意图如图 1 所示。

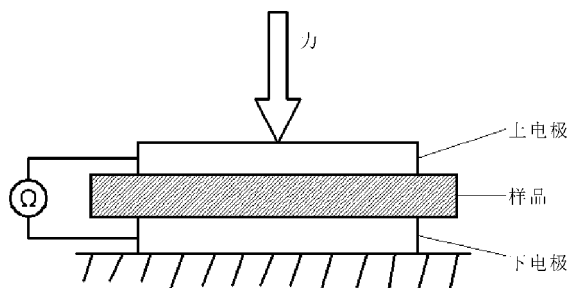


图 1 测量装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 导电填料对导电硅橡胶导电性能的影响

对试样施加 200 g 的预压力,稳定 5 min 记录电阻值,得出填料质量分数-电阻关系图。其实验结果如图 2 所示。

图 2 表示炭黑含量一定,添加不同含量的铜粉时,样品电阻的变化曲线。从图 2 可以看出:导电橡胶的电阻与导电填料的含量有关。当填料的含量较少时,导电硅橡胶的电阻较大;当填料含量增加到某一临界值后,导电硅橡胶的电阻下降明显;再继续增加填料,导电硅橡胶的电阻下降缓慢,当铜粉添加到 30 份、炭黑添加到 40 份时,导电橡胶的电

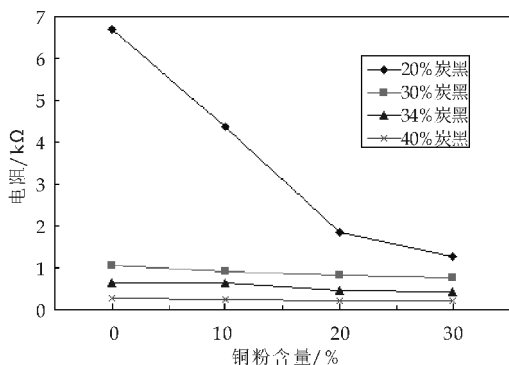


图 2 填料含量对导电硅橡胶电阻的影响

阻趋于稳定。

这是由于填料含量少时,粒子之间距离较大,相互接触的机会少,导电硅橡胶主要靠较远距离的电子跃迁来导电,导电橡胶的电阻较大;随着填料含量的增加,粒子之间的距离缩小呈接触状态,逐渐形成导电网络,导电橡胶的导电性能迅速提高,电阻明显下降;再继续加入填料时,粒子间的橡胶基体减少,导电网络已经形成,新增的填料对导电性能贡献不大,导电橡胶的电阻下降缓慢并趋于稳定<sup>[11,12]</sup>。

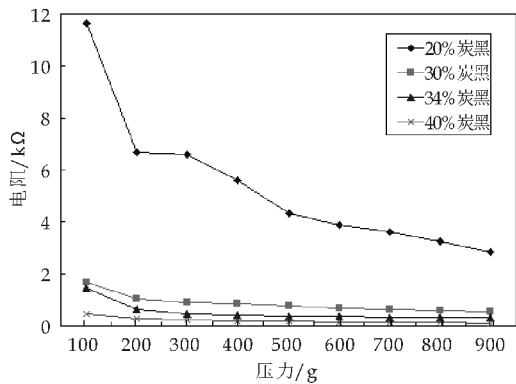
与未添加铜粉的导电橡胶相比,加入铜粉的试样电阻下降,导电性上升。可以解释为:当未添加铜粉时,炭黑粒子在硅橡胶中的结构不是均匀分散的,而是形成一个聚集态,整体的炭黑或炭黑聚集态之间形成的导电通道的能力不是很强;添加铜粉以后,将炭黑聚集态分散为更小的炭黑原生粒子,炭黑分散均匀,相邻炭黑粒子间的平均距离进一步缩短,电子跃迁几率上升,彼此连接的粒子形成更多的三维导电网络,复合材料的电阻率降低<sup>[13]</sup>。

此外,当导电填料总含量一定时,随着炭黑所占质量比的增加,试样电阻呈下降趋势。综上所述,研究得出:当铜粉选 30 份、炭黑选 40 份(D<sub>4</sub>)时,导电硅橡胶的电阻最低,导电性能最好。

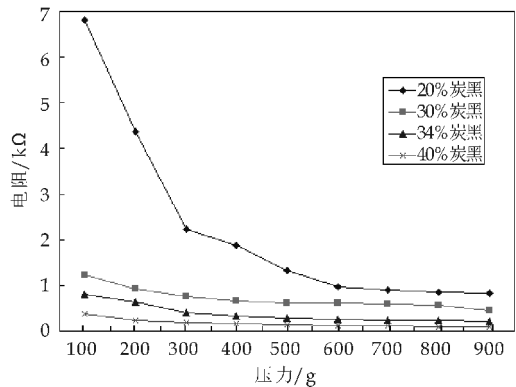
### 2.2 导电填料对导电硅橡胶压阻性能的影响

复合材料受到外力作用时发生弹性变形,其体积电阻率随着压力变化而变化的现象称为压阻效应。对样品进行压阻特性的测试,预压力为 100 g,加载间隔为 100 g,加载到 900 g,稳定时间为 5 min,然后记录数据。得到未添加铜粉和添加 10%、20%、30% 铜粉导电硅橡胶的压阻特性曲线如图 3 所示。

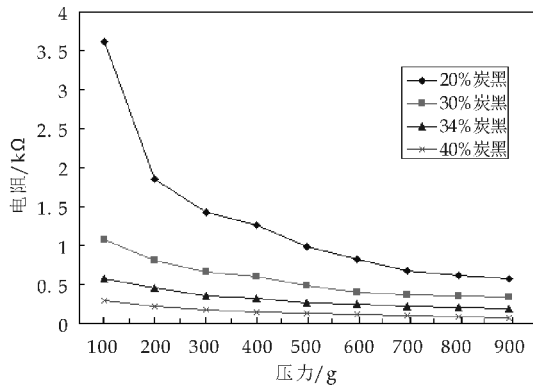
由图 3 可知,随着压力的增大,导电橡胶的电阻下降,这是由于压力使导电填料之间相互接触的



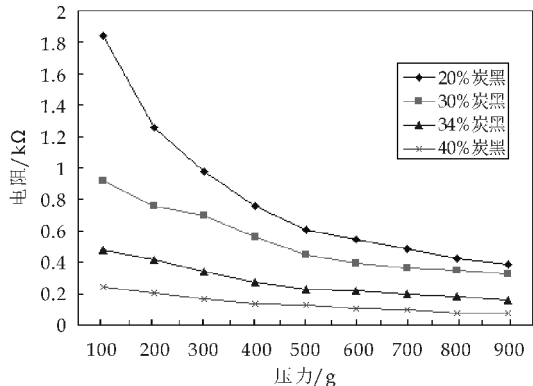
(a) 0%铜粉的试样压阻特性



(b) 10%铜粉的试样压阻特性



(c) 20%铜粉的试样压阻特性



(d) 30%铜粉的试样压阻特性

图 3 铜粉不同含量下的试样压阻特性

几率增大,增加了相应的导电通路,导电性能增强<sup>[14,15]</sup>.所有试样的电阻在施加压力到 600 g 之前

下降迅速,600 g 以后均缓慢降低并趋于稳定.

分析可知,在铜粉含量一定的情况下,随着炭黑填充量的增加,试样的电阻降低.在相同的压力下,添加 20%炭黑的试样电阻急剧下降,表明填料含量在渗流阈值附近,材料内部刚好形成连续的导电通道,对材料施加压力,引起材料体积的压缩从而使导电通道进一步接触形成导电网络,试样具有较好的压阻特性和较大的压阻范围,但是线性度差,电阻也比较大;而添加 40%炭黑的试样具有良好的导电性,但较炭黑含量为 30%和 34%的试样而言,其压阻范围较窄,这是由于填料含量达到渗流阈值后继续增加,在材料内部形成较为稳定的导电网络,继续施加压力,材料体积的压缩对导电通道的进一步接触无明显影响,负压阻效应下降.

综上所述,可以考虑选择炭黑含量为 30%和 34%的试样,既具有较好的导电性能,又具有较宽的压阻范围.

### 3 结论

通过对炭黑和铜粉作为导电填料的导电硅橡胶的实验研究,可以得出以下结论:

(1)随着炭黑与铜粉含量的增加,导电橡胶的电阻降低;与未添加铜粉的导电橡胶相比,加入铜粉的试样电阻下降,导电性上升;当导电填料总含量一定时,随着炭黑所占填料质量比的增加,试样电阻呈下降趋势.当铜粉选 30 份、炭黑选 40 份时,其导电性能最好.

(2)随着压力的增大,导电硅橡胶的导电性能增强;在铜粉含量一定的情况下,施加相同的压力,添加 20%炭黑的试样具有较好的压阻特性和较大的压阻范围,但线性度差,电阻也比较大;添加 40%炭黑的试样具有较好的导电性,但压阻范围较窄;添加 30%或 34%炭黑的试样既具有较好的导电性能,又具有较宽的压阻范围.

### 参考文献

[1] 李 青.基于导电橡胶的智能机器人触觉传感服[D].重庆:重庆大学,2006:1-2.  
[2] 仇怀利,黄 英,向 蓓,等.炭黑/硅橡胶纳米复合材料的结构和压阻特性研究[J].仪表技术与传感器,2010(4):1-3.  
[3] 焦冬生,任宗文,苏正涛,等.乙炔炭黑填充硅橡胶的研究[J].材料工程,2007(10):11-13.  
[4] 廖 波,周国庆,万腾飞,等.导电硅橡胶复合材料压缩敏感性研究[J].功能材料,2012,43(2):196-199.  
[5] 黄 英,黄 钰,葛运建,等.填充炭黑对柔性触觉传感器用导电硅橡胶性能的影响[J].功能材料,2010,41(2):

- 225-227.
- [6] 雷海军, 宫文峰, 武 晶, 等. 金属填料对高导电硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2005, 52(11): 667-669.
- [7] Hu Shengfei, Zhang Chong. Conductive properties of silicone rubber/silver-coated fly ash cenospheres composites with the external field[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012(28): 46-48.
- [8] 刁广照. 超导电炭黑填充硅橡胶的制备与性能[D]. 济南: 山东大学, 2007: 32-38.
- [9] 陈克正, 王德平, 张志琨. 纳米导电纤维和导电炭黑并用填充硅橡胶复合材料电性能[J]. 材料研究学报, 1999, 13(3): 323-327.
- [10] 王宇鹏, 李 斌, 全旺贤, 等. 填料体系对导电硅橡胶导电-物理机械性能的影响及研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 3-5.
- [11] 李 斌, 赵丽琼, 王 钰. 炭黑填充粒子对导电硅橡胶压阻特性的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(3): 12-15.
- [12] 仇怀利, 黄 英, 付秀兰, 等. 导电硅橡胶的复合传感特性研究[J]. 仪表技术与传感器, 2009(1): 1-3.
- [13] Heng P, Sichel E K, Gittleman J L. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites [J]. Physical Review Letters, 1978, 40(18): 1 197-1 200.
- [14] 黄 钰, 黄 英, 刘 平, 等. 炭黑/纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充柔性压敏导电硅橡胶体系的研究[J]. 传感技术学报, 2009, 22(7): 923-927.
- [15] Abd El Salam M H, El Gamal S, Abd El Maqsood D M. Correlation of electrical and swelling properties with nano free-volume structure of conductive silicone rubber composites[J]. Polymer Composites, 2013(34): 2 105-2 115.

(上接第 63 页)

的形成源于溶解沉淀机理,  $\text{t-ZrO}_2$  的形成源于  $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y$  的结构重排. 较小的晶粒尺寸及晶粒表面吸附的  $\text{OH}^-$  有助于  $\text{t-ZrO}_2$  的稳定.

(2) 当  $\text{pH}=7$  时, 反应温度对  $\text{ZrO}_2$  的结晶具有显著影响. 当反应温度为  $180\text{ }^\circ\text{C}\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  时, 产物为纯相  $\text{t-ZrO}_2$ . 随着反应温度增加,  $\text{ZrO}_2$  晶粒尺寸增大, 导致  $\text{t-ZrO}_2$  发生相转变形成  $\text{m-ZrO}_2$ .  $\text{t-ZrO}_2$  向  $\text{m-ZrO}_2$  相转变的临界晶粒尺寸约为  $20\text{ nm}$ .

## 参考文献

- [1] 梁晓峰, 杨世源, 王军霞. 醇热合成  $\text{ZrO}_2$  粉末的 X 射线衍射及拉曼散射特征[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(4): 1 037-1 041.
- [2] 赵 霞, 刘 栓, 侯保荣. 改性纳米  $\text{ZrO}_2$ /环氧涂层的耐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(5): 436-440.
- [3] 许力强, 宋文植, 孙宏晨. 2 种纳米粉体对牙科  $\text{ZrO}_2$  陶瓷掺杂增强效果的比较[J]. 口腔材料器械杂志, 2014, 23(3): 141-146.
- [4] B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest. Processing and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2\text{-TiB}_2$  composites[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25(16): 3 629-3 637.
- [5] 祝 威, 王少君, 赵玉军, 等. 纳米氧化锆的制备及其在催化领域中的应用[J]. 辽宁化工, 2005, 34(10): 420-423.
- [6] 王 欣, 林振汉, 唐 辉, 等. 液相法制备纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体的研究进展[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(1): 33-39.
- [7] Y. L. Li, J. J. Wang, Y. Zhang, et al. Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular  $\text{MnO}_2$  nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method[J]. J. Colloid Interface Sci., 2012, 369(1): 123-128.
- [8] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84(11): 2 728-2 730.
- [9] A. Opalinska, C. Leonelli, W. Lojowski, et al. Effect of pressure on synthesis of Pr-doped Zirconia powders produced by microwave-driven hydrothermal reaction[J]. J. Nanomater., 2006, 2006: 1-8.
- [10] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, et al. Europium doped zirconia luminescence[J]. Opt. Mater., 2010, 32(8): 827-831.
- [11] W. Z. Huang, J. L. Yang, X. S. Meng, et al. Effect of the organic additions on crystal growth behavior of  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals prepared via sol-gel process[J]. Chem. Eng. J., 2011, 168(3): 1 360-1 368.
- [12] R. P. Denkwicz, K. S. TenHuisen, J. H. Adair. Hydrothermal crystallization kinetics of  $\text{m-ZrO}_2$  and  $\text{t-ZrO}_2$  [J]. J. Mater. Res., 1990, 5(11): 2 698-2 705.
- [13] A. Clearfield. Structural aspects of zirconium chemistry [J]. Rev. Pure Appl. Chem, 1964, 14(91): 91-108.
- [14] F. J. Berry, S. J. Skinner, I. M. Bell, et al. The influence of pH on zirconia formed from zirconium (IV) acetate solution: characterization by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy[J]. J. Solid State Chem, 1999, 145(2): 394-400.
- [15] Hee Jin Noh, Dong Seok Seo, Hwan Kim. Synthesis and crystallization of anisotropic shaped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystalline powders by hydrothermal process [J]. Mater. Lett., 2003, 57(16): 2 425-2 431.
- [16] S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell. Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of  $\text{ZrO}_2$  at low temperatures[J]. Chem. Mater., 2000, 12(8): 2 442-2 447.
- [17] E. Torres Garcia, A. Pelaiz Barranco, C. Vazquez Ramos, et al. Thermal and structural characterization of the  $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_2\text{X}$  to  $\text{ZrO}_2$  transition[J]. J. Mater. Res., 2001, 16(8): 2 209-2 212.
- [18] G. Dell' Agli, A. Colantuono, G. Mascolo. The effect of mineralizers on the crystallization of zirconia gel under hydrothermal conditions[J]. Solid State Ionics, 1999, 123(1-4): 87-94.
- [19] T. Chraska, A. H. King, C. C. Berndt. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2000, 286(1): 169-178.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0069-05

# 氮化硼改性两种脂肪族聚酯 复合材料耐热性差异

张 敏<sup>1</sup>, 张 驰<sup>1</sup>, 盛思丽<sup>1</sup>, 邱建辉<sup>2</sup>

(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. 日本秋田县立大学, 日本 秋田 015-0055)

**摘 要:**为了提高可生降解材料脂肪族聚酯聚乳酸(PLA)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的耐热性,采用偶联剂 KH550 改性六方氮化硼(h-BN),通过熔融共混与开炼压延工艺,分别制备了 h-BN-550/PLA、h-BN-550/PBS 复合材料,采用 SEM、WAXD 和 TGA 对改性前后复合材料的结构与性能进行了分析和测试,并对它们的改性效果进行了对比,探讨了 h-BN 改性两种脂肪族聚酯的耐热性差异. 研究表明:h-BN-550 未改变 PLA 与 PBS 的晶型,但增加了二者的相对结晶度;h-BN-550 在 PBS 中比在 PLA 中分散程度高;h-BN-550 均可提高脂肪族聚酯 PLA 与 PBS 的耐热性,但二者的提高幅度存在差异,当 h-BN-550 添加量为 PLA 质量的 3% 时,PLA 热分解过程中质量损失 5%、10%、50% 的温度( $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ )和热分解峰值温度( $T_{\max}$ )依次最大提高了 18.6℃、16.1℃、14.0℃和 14.7℃;当 h-BN-550 添加量为 PBS 质量的 6% 时,PBS 的  $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$  和  $T_{\max}$  依次最大提高了 30.0℃、22.6℃、9.5℃和 10.0℃.

**关键词:**聚乳酸;聚丁二酸丁二醇酯;六方氮化硼;KH550;耐热性

**中图分类号:**TQ316.6<sup>+</sup>2      **文献标志码:**A

## The thermal stability of two kinds of aliphatic polyester composites modified by BN

ZHANG Min<sup>1</sup>, ZHANG Chi<sup>1</sup>, SHENG Si-li<sup>1</sup>, QIU Jian-hui<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

**Abstract:** In order to improve thermal endurance of the biodegradable aliphatic polylactic acid (PLA) and polybutylene succinate (PBS), the micron hexagonal boron nitride (h-BN) was treated with coupling agent KH550 and the h-BN-550/poly lactide(PLA) and h-BN-550/PBS composites were prepared through melt blending and rolling mill process. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analyzer (TGA) were used to characterize and test the structure and properties of composites before and after modification. In addition, the effects of h-BN on the two aliphatic polyesters were further explored. The results reveal that the crystal structure of PLA or PBS is not affected by the addition of h-BN-550. However, the crystallinities are increased by adding h-BN-550.

The h-BN-550 is better dispersed in the PBS matrix than in PLA. The thermal stabilities of PLA and PBS are both improved by h-BN-550. When the h-BN-550 content is 3% of PLA, the temperatures at 5%, 10%, 50% weight loss ( $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ ) and the peak of the pyrolysis temperature ( $T_{max}$ ) of PLA are increased by 18.6 °C, 16.1 °C, 14.0 °C and 14.7 °C, respectively. When the h-BN-550 content is 6% of PBS, the maximum values of  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  and  $T_{max}$  of PBS are increased 30.0 °C, 22.6 °C, 9.5 °C and 10.0 °C, respectively.

**Key words:** polylactide; poly(butylene succinate); h-BN; KH550; thermal stability

## 0 引言

可生物降解材料以其优异的性能、良好的降解性、对环境友好性,可以用于替代石油化工原料,且具有广阔的应用前景.聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种完全可生物降解的脂肪族聚酯,但在加工使用中,存在熔点低、熔体强度低等缺陷<sup>[1]</sup>.与PBS相比,聚乳酸(PLA)是一种以生物质资源为原料脂肪族聚酯,它具有熔点高、良好的生物相容性等特点,在包装领域、医用材料及其他领域具有良好的应用前景,但其气体阻隔性差、脆性大、加工过程中易于分解等不足限制了其应用<sup>[2,3]</sup>.通过选择填料进行无机/有机材料复合,可有效提高脂肪族聚酯的力学性能和热性能,成为该领域的研究热点<sup>[4,5]</sup>.

六方氮化硼(h-BN)作为一种优良的高温润滑剂,熔点高达 3 000 °C,它不仅具有良好的导热性、绝缘性,还具有较高的热稳定性、化学稳定性,因此引发国内外学者的广泛关注<sup>[6,7]</sup>.前期工作中 h-BN-550/PBS 复合材料的改性效果明显,本实验采用硅烷偶联剂 KH550 改性 h-BN,通过熔融共混与开炼压延制备出具有较高热稳定性的 h-BN-550/PLA,并与 h-BN-550/PBS 复合材料的性能作对比,评价 h-BN 对脂肪族聚酯材料的耐热改性效果.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料. PLA 母粒:数均分子量( $M_n$ )约为  $10.98 \times 10^4$  g/mol, REVODE190, 浙江海正生物材料股份有限公司; PBS 母粒:数均分子量( $M_n$ )约为  $11.15 \times 10^4$  g/mol, 研究室自制; h-BN: 化学级(1~10  $\mu\text{m}$ ), 保定市中普瑞拓科技有限公司; KH550: 分析纯, 河南恒协化工制品销售有限公司; 95%乙醇: 分析纯, 西安化学试剂厂.

(2)主要仪器. 密炼机: ML-E, 广州市普同实验分析仪器有限公司; 开放式塑炼机: SK-160, 上海齐才液压机械有限公司; 超声清洗机: KQ5200DE, 昆山市超声仪器有限公司; 扫描电子显微镜(SEM): S-4800, 日本日立公司; X 射线衍射仪(XRD): D/Max-3c, 日本 Rigaku 公司; 热重分

析仪(TG): Q600, 美国 TA 公司; 万能试验机: XWWW-20, 承德市金建检测仪器有限公司.

### 1.2 h-BN 粒子的表面处理

将 h-BN 粒子浸入 5 mol/L NaOH 溶液中, 110 °C 下反应 10 h, 抽滤, 用去离子水反复冲洗, 70 °C 下干燥 10 h, 备用<sup>[8]</sup>; 再将 100 mL 95%乙醇, 0.75 g KH550 和 25 g h-BN 粒子(结构示意图如图 1 所示)超声分散 10 min, 转入 250 mL 三口烧瓶, 置于 70 °C 水浴中搅拌加热 10 h; 随后用 95%乙醇反复清洗, 抽滤, 得到 h-BN-550 粒子, 放入 40 °C 真空干燥箱中干燥 48 h.

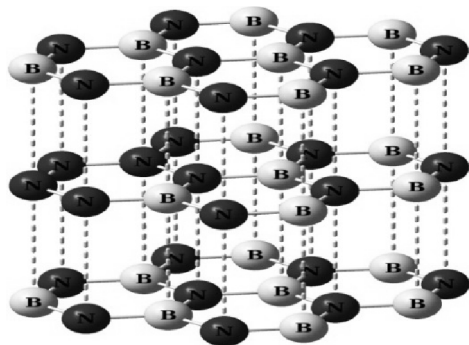


图 1 h-BN 的结构式

### 1.3 复合材料的制备

将 h-BN-550 粒子研磨后, 以  $m_{h-BN-550} : m_{PLA}$  为 0%、1%、2%、3%、4%、5% 的添加量与 PLA 置于密炼机中, 130 °C 下共混 8 min, 将混炼均匀的 h-BN-550/PLA 复合材料在开放式混炼机中 135 °C 下开炼压延, 空气退火, 得到 h-BN-550/PLA 复合薄膜材料<sup>[9]</sup>, h-BN-550/PBS 复合膜制备方法同上. 试样 1、2、3、4、5、6 代表制备时初始加入的 h-BN-550 与 PLA(PBS)质量比如表 1 所示.

表 1 不同质量比下的样品编号

NO.	1	2	3	4	5	6
$m_{h-BN-550}/m_{PLA}/\%$	0	1	2	3	4	5
$m_{h-BN-550}/m_{PBS}/\%$	0	2	4	6	8	10

### 1.4 测试与表征

SEM 观测: 将复合材料样品在液氮下冷冻脆断, 经断面喷金处理后采用扫描电子显微镜观察复合材料的断面形貌, 加速电压 10 kV; XRD 测试: Cu 靶, 工作电压 45 KV, 电流 40 mA, 扫描角

度 5 °~35 °,扫描速度 6 °/min;TG 测试:称取试样 5~10 mg,在氮气气氛下从室温开始以 10 °C/min 升温至 550 °C.

2 结果与讨论

2.1 PLA 与 PBS 的结构异同

PLA 与 PBS 的结构示意图如图 2 所示,PLA 与 PBS 同是脂肪族聚酯,但是 PLA 单体存在甲基支链,具有结构上的不对称性;且羰基与相邻近氧原子链接呈现共平面( $SP^2$  杂化,120 °键角)的刚性结构,羰基的碳原子与邻近碳原子距离近,不易旋转,影响了分子链段的取向度,导致 PLA 结晶速率低脆性大.而 PBS 单体结构规整、不存在支链,亚甲基数目多,易于旋转,链段在受热条件下易于运动、取向度高,因而结晶速率快、韧性强.

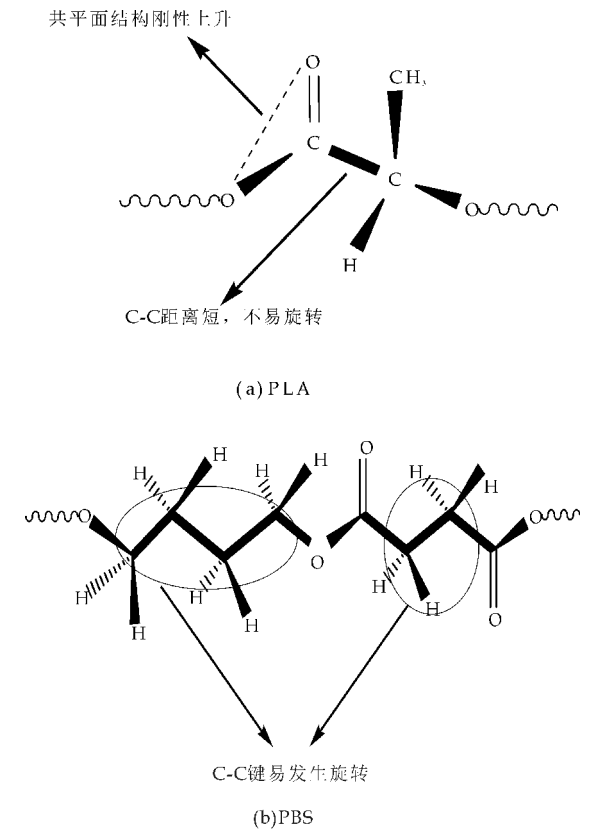


图 2 PLA 与的 PBS 结构图

2.2 h-BN-550/PLA 与 h-BN-550/PBS 复合材料结晶性

h-BN-550/PLA、h-BN-550/PBS 复合材料 X 射线衍射分析如图 3、4 所示,利用方程(1)计算复合材料相对结晶度( $C_r$ ),结果如图 5 所示,由 Bragg 公式可计算出相应晶面间距.图 3 中  $2\theta$  为 15.6 °和 18.0 °处衍射峰是 PLA 的特征衍射峰,分别对应(110/200)、(203)晶面,图 4 中  $2\theta$  为 18.7

°、21.0 °、21.8 °、28.2 °分别对应 PBS 的(020)、(021)、(110)、(111)晶面,h-BN 的(002)面衍射峰出现在  $2\theta$  为 27.0 °.

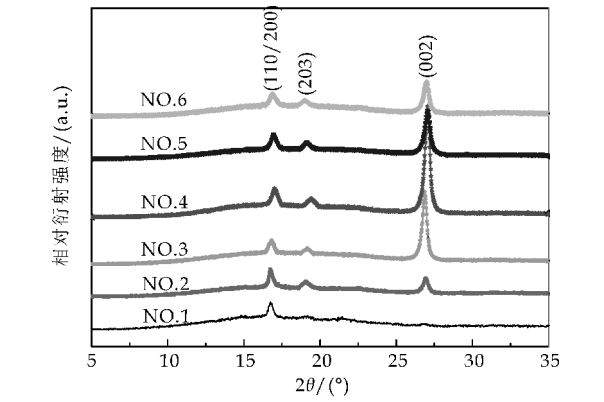


图 3 h-BN-550/PLA 复合材料 XRD 图

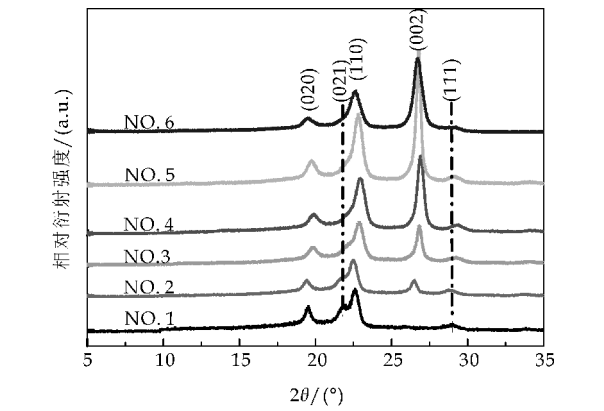


图 4 h-BN-550/PBS 复合材料 XRD 曲线

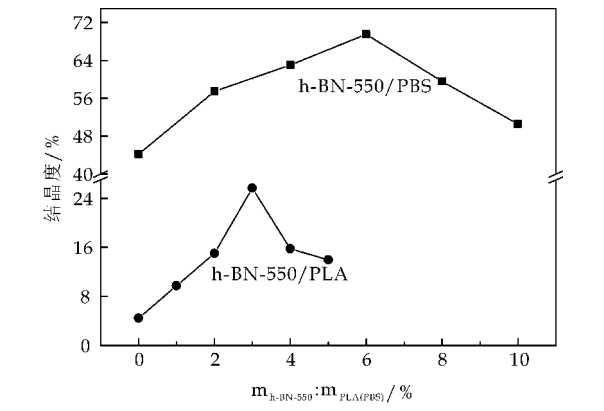


图 5 h-BN-550 改性 PLA 与 PBS 的结晶度

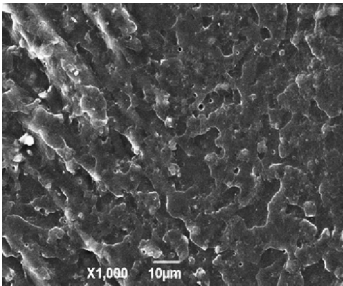
$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \tag{1}$$

式中: $I_c$ —聚合物结晶部分衍射积分强度, $I_a$ —聚合物非晶部分衍射积分强度.

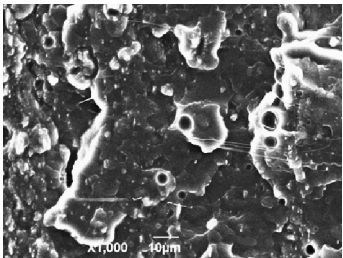
由图 3、图 5 可知,随 h-BN-550 添加量的提高,PLA 的衍射峰逐渐锐化,但  $\alpha$  晶型未发生变化<sup>[10-13]</sup>, $C_r$  增大, $2\theta$  向大角度方向移动,呈现出先增大后减小的趋势,与纯 PLA 相比,晶面间距总体上是降低的.当 h-BN-550 添加量为 PLA 质量的

3%时,晶面间距降低到最小值, $C_r$  达到最大值 25.64%,说明 h-BN 可能对 PLA 起异相成核作用,使得 PLA 晶粒细化,晶面堆积紧密,结晶度得到提高.而当 h-BN-550 添加量过高时,h-BN-550 粒子在 PLA 基体中出现团聚,限制了 PLA 链段的运动,影响 PLA 晶核的形成和生长,导致  $C_r$  降低.由图 4、图 5 可见,随 h-BN-550 添加量的提高,PBS 的  $2\theta$  与晶面间距  $d$  变化趋势与 PLA 一致,当 h-BN-550 添加量为 PBS 质量的 6%时,晶面间距降低到最小值, $C_r$  达到最大值 69.48%.而 h-BN(002)晶面  $2\theta$  基本不发生移动,说明其晶型未发生改变,半峰高也呈现出升高后降低的趋势,可能是由于随 h-BN-550 含量的增加,材料内部出现部分团聚,h-BN-550 粒子尺寸增大<sup>[14]</sup>,同时也影响了 PLA 与 PBS 的结晶.

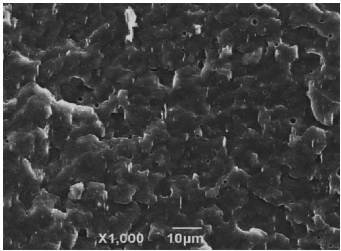
图 6 为复合材料断面 SEM 图,与图 6(a)、(c)纯聚酯断面相比,图 6(b)、(d)复合材料断面中 h-BN 以球形粒子分布在聚酯基体中,断面中的孔洞是由粒子被拔出时产生的.当 h-BN-550 添加量为 PLA 质量的 5%时,图 6(b)中粒子孔洞尺寸较大,出现团聚现象,粒子与 PLA 基体相容性差,这是由于 h-BN-550 表面含有羟基,易形成氢键,粒子之间在氢键作用下易相互靠近,形成团聚.当 h-BN-550 添加量为 PBS 质量的 6%时,图 6(d)中粒子尺度小且分散均匀,说明两相相容性好,h-BN-550 在 PBS 中的分散程度高于其在 PLA 中的分散程度.



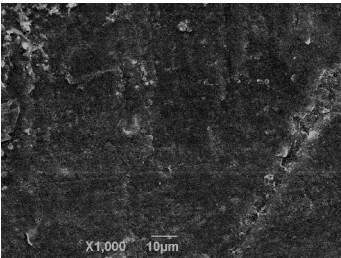
(a)PLA



(b)5%h-BN-550/PLA



(c)PBS



(d)5%h-BN-550/PBS

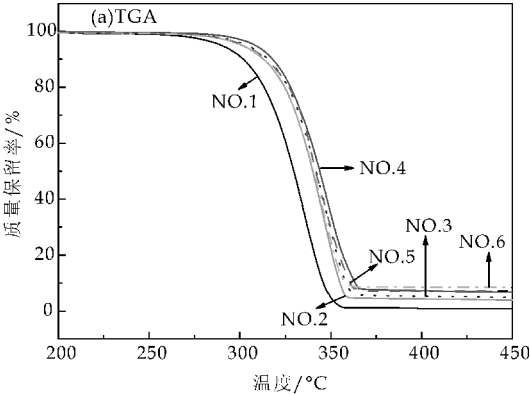
图 6 复合材料断面 SEM 图

2.3 h-BN-550/PLA 与 h-BN-550/PBS 复合材料热稳定性对比分析

h-BN-550/PLA 复合材料的 TG 和 DTG 分析结果如图 7 所示,通过比较质量损失分别为 5% ( $T_{5\%}$ )、10% ( $T_{10\%}$ ) 和 50% ( $T_{50\%}$ ) 时的降解温度,以及由 DTG 曲线得到最快分解速率处的温度  $T_{max}$ ,研究了复合材料的热稳定性,相关数据如表 2 所示,h-BN-550/PBS 复合材料的 TG、DTG 及结晶度数据如表 3 所示.

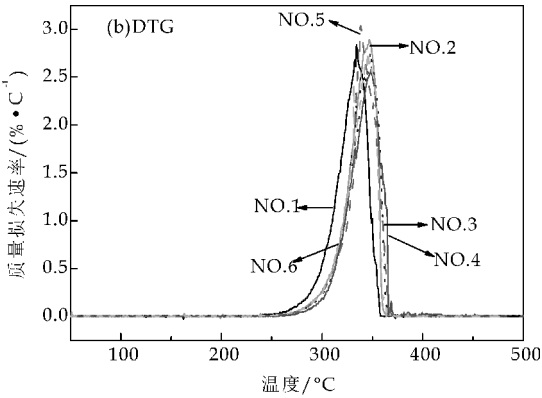
由表 2 可知,随着 h-BN-550 添加量的增加, $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$  和  $T_{max}$  呈现出先升高后降低的趋势,较之于 PLA,热分解温度、最快分解速率处温度总体上仍向高温方向移动.当 h-BN-550 添加量为 PLA 质量的 3%时达到最大值,相比于纯 PLA,依次提高了 18.6℃、16.1℃、14.0℃和 14.7℃.

由表 3 可知,当 h-BN-550 添加量为 PBS 质量的 6%时, $\Delta T_{5\%}$ 、 $\Delta T_{10\%}$ 、 $\Delta T_{50\%}$  和  $\Delta T_{max}$  达到最大值,较之于纯 PBS,依次为 30.0℃、22.6℃、9.5



(a)TGA 曲线





(b)DTG 曲线  
图 7 h-BN-550/PLA 复合材料  
TGA 和 DTG 曲线

℃和 10.0℃。这是因为 h-BN-550 粒子的引入,一方面作为无机填充物对热传导产生阻隔作用<sup>[15]</sup>,另一方面,h-BN-550 可起到异相成核作用,提高了

聚酯的  $C_r$ ,这两种因素促使热分解温度、 $T_{\max}$  升高,复合材料热稳定性得到提高。随着添加量的增加,h-BN-550 粒子在基体中出现团聚现象,虽然阻隔热传导的作用会增强,但同时 对聚合物链段运动产生的阻碍作用会愈加明显,导致  $C_r$  下降,热分解温度、 $T_{\max}$  降低,从而影响了材料的热稳定性。h-BN-550 对 PLA 与 PBS 的耐热改性幅度出现差异,这是因为耐热性的变化与结晶速率密切相关,PLA 与 PBS 的结构差异如图 2 所示,使得 PLA 的结晶速率低于 PBS。

综上所述,h-BN-550 可提高脂肪族聚酯 PLA 与 PBS 的耐热性,它不仅作为无机填充料,而且在一定含量范围内,可在基体中均匀分散,发挥成核作用,提高材料的结晶度,改善了其耐热性。但由于 PLA 的结构与 PBS 存在差异,h-BN 在二者中的分散程度、成核作用不同,导致二者的耐热性提升幅度存在差异。

表 2 h-BN-550/PLA 复合材料 TG 和 DTG 曲线参数

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
1	289.8	0	301.9	0	329.9	0	334.5	0
2	300.9	11.1	313.0	11.1	340.0	10.1	346.2	11.7
3	303.7	13.9	315.5	13.6	341.8	11.9	347.5	13.0
4	308.4	18.6	318.0	16.1	343.9	14.0	349.2	14.7
5	302.1	12.3	314.4	12.5	341.4	11.5	343.5	9.0
6	301.2	11.4	312.2	10.3	340.4	10.5	342.2	7.7

表 3 h-BN-550/PBS 复合材料的 TG 和 DTG 曲线参数

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
1	299.1	0	317.4	0	361.7	0	368.8	0
2	314.9	15.8	328.4	11.0	366.7	5.0	374.4	5.6
3	322.2	23.1	334.1	16.7	368.2	6.5	375.9	7.1
4	329.1	30.0	340.0	22.6	371.2	9.5	378.8	10.0
5	324.3	25.2	335.8	18.4	369.3	7.6	375.2	6.4
6	323.1	24.0	336.1	18.7	370.9	9.2	373.4	4.6

3 结论

(1)h-BN-550 使得 PLA 和 PBS 晶面间距变小,相对结晶度( $C_r$ )增加,当 h-BN-550 添加量为 PLA 质量的 3%,PBS 质量的 6%时,h-BN-550/PLA 与 h-BN-550/PBS 复合材料对应  $d$  降低到最小值, $C_r$  达到最大值。h-BN-550 在 PBS 中比在 PLA 中的分散程度高。

(2)h-BN-550 可提高 PLA 和 PBS 的耐热性,当 h-BN-550 添加量为 PLA 质量的 3%时,相比于纯 PLA,复合材料的  $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$  和  $T_{\max}$  依次提高了 18.6℃、16.1℃、14.0℃和 14.7℃。当 h-BN-550 添加量为 PBS 质量的 6%时达到最大值,

较之于纯 PBS, $\Delta T_{5\%}$ 、 $\Delta T_{10\%}$ 、 $\Delta T_{50\%}$  和  $\Delta T_{\max}$  依次为 30.0℃、22.6℃、9.5℃和 10.0℃。由于 PLA 的结构与 PBS 存在差异,h-BN-550 在二者中的分散程度、成核作用不同,导致二者的耐热性提升幅度存在差异。

参考文献

[1] Luo X G, Li J W, Feng J, et al. Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly(butylene succinate) composites[J]. Materials and Design, 2014, 57(5): 195-200.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0074-05

# 阳离子型有机硅双子表面活性剂的制备及性能

黄良仙, 张 乐, 李顺琴, 李 婷, 尤龙飞, 安秋凤

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以烯丙基环氧基聚醚、 $\alpha,\omega$ -含氢硅油和 N,N-二甲基十二烷基胺等为原料,经硅氢加成、季铵化两步反应制得了一种新型阳离子型有机硅双子表面活性剂(CSGS). CSGS 的结构采用红外光谱(IR)进行了确认,并对 CSGS 的临界表面张力( $\gamma_{cmc}$ )、临界胶束浓度(cmc)、耐酸碱盐稳定性以及其对整理织物的应用性能等进行了测试. 结果表明:CSGS 水溶液的  $\gamma_{cmc}$  为  $25.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , cmc 为  $1.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , CSGS 溶液具有很好的耐酸、耐碱、耐盐等化学稳定性. 和空白布样相比,经 CSGS 水乳液整理后的织物的弯曲刚度由  $453\text{ mN}$  降为  $219\text{ mN}$ , 织物的柔软性显著提高,但白度值由  $78.62$  变为  $73.88$ , 白度有所下降,而吸水性几乎不变.

**关键词:**阳离子型有机硅双子表面活性剂; 表面张力; 稳定性; 织物整理剂

**中图分类号:**TQ423.4      **文献标志码:**A

## Synthesis and properties of cation silicone gemini surfactant

HUANG Liang-xian, ZHANG Le, LI Shun-qin, LI Ting, YOU Long-fei, AN Qiu-feng

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

**Abstract:** A kind of novel cation silicone gemini surfactant (CSGS) was synthesized through hydrosilylation and quaternization two-step reaction using the allyl epoxy groups polyether (APEE), alpha omega hydrogen silicone ( $\alpha,\omega$ -PHMS) and N,N-dimethyl dodecyl amine (DMA12) as the raw material. The chemical structure of CSGS was confirmed by infrared spectroscopy (IR). The properties of CSGS, such as critical surface tension ( $\gamma_{cmc}$ ), critical micelle concentration (cmc), stability in acid, alkali and salt solution, as well as application performance of the treated fabric were investigated by experiment. Experimental results were showed as follows. The  $\gamma_{cmc}$  of CSGS solution is  $25.5\text{ mN/m}$ , cmc of CSGS solution is  $1.6\text{ g/L}$ . The CSGS solution has good chemical stability in acid, alkali and salt solution. Compared with the blank sample, the softness of the cotton fiber treated by CSGS water emulsion has improved significantly with bending rigidity reduced from  $453\text{ mN}$  to  $219\text{ mN}$ . And the whiteness has decreased with whiteness value changed from  $78.62$  to  $73.88$ . But the wettability has almost not changed.

**Key words:** cation silicone gemini surfactant; surface tension; stability; textile finishing agent

\* 收稿日期:2015-01-21

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(09JK349)

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,硕士,研究方向:有机硅材料合成、应用与基础研究

## 0 引言

有机硅双子表面活性剂属一类新型的特殊表面活性剂,由于其具有高的表面活性、良好的润湿力和铺展性、好的配伍性能以及极低的生理毒性等特点,而广泛地应用于纺织、石油化工、采油、化妆品、农药、油漆和油墨、造纸等领域<sup>[1-4]</sup>。目前,有机硅双子表面活性剂的不同结构及合成研究,已经成为表面活性剂领域的研究热点之一<sup>[3-9]</sup>。

Yi Yeol Lyu 等<sup>[10]</sup>以四氢呋喃为溶剂,在捕酸剂三乙胺存在下,将 1,5-二氯-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷和 3-溴丙醇反应,制得 1,5-二(3-溴丙氧基)-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷,再以乙腈作溶剂,将其与 N,N-二甲基十八烷基胺反应,制得联接基为硅氧烷的季铵盐有机硅双子表面活性剂。

Shi C L<sup>[11]</sup>以 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷和二乙胺作用,制得 3-(N,N-二乙基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷,再以二甲基亚砷作溶剂,再与  $\alpha,\omega$ -二溴代烷烃反应,得连接基为亚甲基链的一种有机硅季铵盐双子表面活性剂。

Huang Z Q 等<sup>[1,8]</sup>以 3-(N,N-二甲基氨丙基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷为原料,在四甲基氢氧化铵催化下,合成了  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,再以甲醇为溶剂,将其与二溴代烷烃(如  $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ,  $n=2,4,6$ )反应,得系列双子有机硅阳离子表面活性剂,可在广泛 pH 值范围内对铝硅酸盐矿物高岭石、叶腊石和伊利石等均有较强的捕收能力,且其捕收能力随着中间连接基团碳链的增长而增加。

石翠磊<sup>[12]</sup>以二甲基亚砷为溶剂,由 N,N-二乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷和  $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  ( $n=4,6,8$ )反应,制得联接基不同的有机硅双季铵盐双子表面活性剂,发现在反应初始阶段 1,4-二溴丁烷反应速率最大,1,8-二溴辛烷反应速率最小;当反应进行到一定程度时,1,8-二溴辛烷反应速率最大,1,4-二溴丁烷反应速率最小。且溶液表面活性随温度升高而增强。

何姗姗等<sup>[13]</sup>先由烯丙基聚氧乙烯氯醇醚与十八烷基二甲基叔胺进行阳离子化,制得季铵盐型烯丙基聚氧乙烯氯醇醚(QASAAE),再在铂催化下,将双氢封端的聚二甲基硅氧烷与 QASAAE 进

行硅氢化加成反应,制得季铵盐有机硅双子表面活性剂,其临界胶束浓度为  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,可将水的表面张力降至  $24.5 \text{ mN/m}$ 。

本文以无水乙醇为溶剂,以  $\alpha,\omega$ -含氢硅油和烯丙基环氧基聚醚等为原料,采用硅氢加成反应合成环氧基聚醚聚硅氧烷,再与 N,N-二甲基十二烷基胺进行季铵化反应,设计合成出了一种阳离子型有机硅双子表面活性剂(CSGS)。对 CSGS 的结构进行了表征,并对 CSGS 的表面活性(如  $\text{cmc}$ 、 $\gamma_{\text{cmc}}$ )、耐酸碱盐稳定性及在织物整理中的应用性能等进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

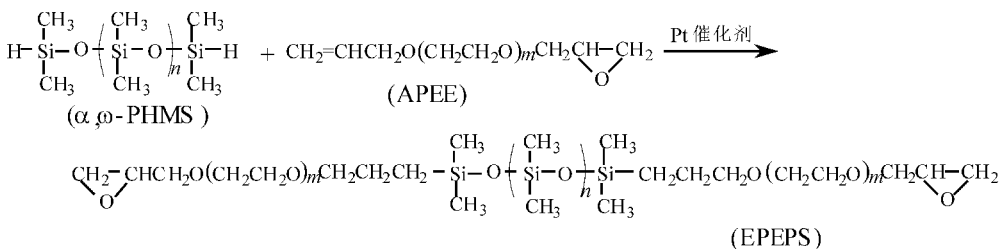
(1)主要试剂: $\alpha,\omega$ -含氢硅油( $\alpha,\omega$ -PHMS,平均摩尔质量为  $750 \text{ g/mol}$ ),含 Si-H 的氢质量分数为 0.27%,由陕西科技大学有机硅课题组提供;烯丙基环氧基聚醚(APEE,平均摩尔质量为  $550 \text{ g/mol}$ ),工业品,常州纤染助剂有限公司;N,N-二甲基十二烷基胺( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_{12}\text{H}_{25}$ ,DMA12),工业品,上海金山经纬有限公司;氯铂酸,分析纯,上海捷业化学品有限公司;冰醋酸、氢氧化钠、盐酸、氯化镁、无水乙醇,均为分析纯,西安创元化工有限公司。

(2)主要仪器:VECTOR-22 型红外光谱(IR)仪,德国布鲁克公司;XJZ-200 型全自动界面张力仪,承德市金建检测仪器有限公司;纸张柔软度测定仪,德瑞克仪器公司;WSB-3A 型数显式白度仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司。

### 1.2 实验方法

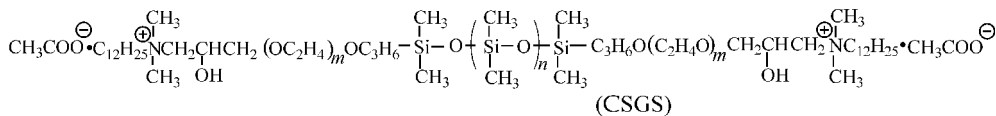
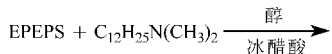
#### 1.2.1 中间体环氧基聚醚聚硅氧烷的制备

在装有回流冷凝管、温度计和搅拌器等的干燥的三口烧瓶中,按  $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1.0 : 1.05$  加入  $\alpha,\omega$ -PHMS 和 APEE,再加占单体质量分数 20%~30%的无水乙醇,通入  $\text{N}_2$  搅拌 10~15 min,然后在搅拌下加热升温至  $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ,再加铂催化剂(以铂原子计占单体质量分数 0.002%),保温反应 4~5 h 后,减压蒸馏除去溶剂及未反应物,冷却,得浅黄色至黄色透明液体,即中间体环氧基聚醚聚硅氧烷(EPEPS)。其反应式如下:



### 1.2.2 阳离子型有机硅双子表面活性剂的制备

按  $n(\text{DMA12}) : n(\text{EPEPS}) = 1.05 : 1$  比例, 将 DMA12 和 EPEPS, 以及占单体质量分数约 30% 的无水乙醇等, 加入装有回流冷凝管、搅拌器和温度计等的干燥的三口烧瓶中, 在搅拌下升温至



### 1.3 CSGS 的结构表征、表面性能测试

(1) 红外光谱 (IR): KBr 涂膜法, 采用德国布鲁克公司生产的 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪进行测试。

(2) 表面张力: 采用吊环法, 采用承德试验机有限公司生产的 XJZ-200 型全自动界面张力仪进行测定。

(3) 耐酸(或碱)稳定性: 参考文献[14], 用观察法测定。即取 100 mL 具塞量筒, 加入质量分数 0.5% 的 CSGS 水溶液 99 mL, 再加入 1 mL 0.1 mol/L 的盐酸(或氢氧化钠), 上下翻动摇匀, 体系 pH 为 3(或 11), 常温下静置 48 h, 观察其水溶液有无出现漂油和分层现象。

(4) 耐盐稳定性: 参考文献[14], 用观察法测定。即取 100 mL 具塞量筒, 加入质量分数 0.5% 的 CSGS 水溶液 100 mL, 加入 0.2 g 氯化镁, 塞紧量筒塞, 摇匀, 常温下静置 48 h, 观察其水溶液有无出现漂油和分层现象。

### 1.4 CSGS 的应用工艺及整理织物的性能测试

织物采用 100% 白棉布, 规格为  $40\text{ s} \times 40\text{ s} \times 133 \times 72 \times 63''$ 。用时裁剪成  $10\text{ cm} \times 11\text{ cm}$  大小。

称取 0.1 g、0.3 g、0.5 g、0.7 g CSGS(准确至  $\pm 0.01\text{ g}$ ) 于四个 250 mL 烧杯中, 各加 100 mL 水自乳化配制成整理用工作溶液。将裁剪成  $10\text{ cm} \times 11\text{ cm}$  大小的棉织物在实验室小型轧车上用一浸一轧工艺进行整理, 轧余率约 70%,  $100^\circ\text{C}$  烘 5 min,  $160^\circ\text{C}$  定形 30 s。整理后的布样在温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $65\% \pm 2\%$  下平衡 24 h, 进行性能测试。

(1) 柔软性: 以弯曲刚度表示, 用德瑞克仪器公司生产的纸张柔软度测定仪测定。

(2) 白度: 用上海昕瑞仪器仪表有限公司生产的 WSB-3A 型数显式白度仪测定。

(3) 吸水性: 可参考文献[15]所述的滴水实验进行测定。

## 2 结果与讨论

$60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  反应 3~4 h, 然后加冰醋酸调体系 pH 值 6~7, 再反应 4~8 h, 之后, 减压蒸馏蒸出溶剂和低沸物, 得橙黄色至红棕色透明液体, 即阳离子型有机硅双子表面活性剂 (CSGS)。其反应式如下所示:

### 2.1 产物结构表征

图 1 为中间体 EPEPS、产物 CSGS 的红外光谱。由图 1 可知, EPEPS 在  $2959\text{ cm}^{-1}$ 、 $2869\text{ cm}^{-1}$  峰为  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰;  $1455\text{ cm}^{-1}$ 、 $1352\text{ cm}^{-1}$  和  $947\text{ cm}^{-1}$  为聚醚链  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  特征吸收峰;  $1150\text{ cm}^{-1} \sim 1060\text{ cm}^{-1}$  为醚键  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动峰, 它与  $1099\text{ cm}^{-1} \sim 1028\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Si 特有的伸缩振动峰部分重叠;  $3403\text{ cm}^{-1}$  峰可能是残余溶剂乙醇中的  $-\text{OH}$  吸收峰。最主要的是  $\alpha, \omega$ -PHMS 中 Si-H 在  $2160\text{ cm}^{-1}$  处伸缩振动吸收峰完全消失, 而 AP-EE 中  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  在  $1640 \sim 1645\text{ cm}^{-1}$  处伸缩振动吸收峰没有出现, 均可说明 PHMS 和 APEE 之间的硅氢加成反应确实发生。这证明 APEE 接枝到了  $\alpha, \omega$ -PHMS 分子链上, 据此初步检测中间体 EPEPS 合成成功。

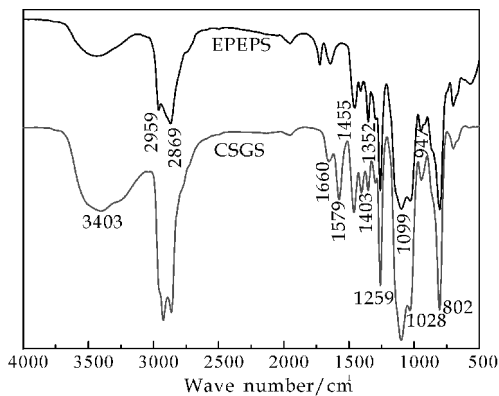


图 1 EPEPS 和 CSGS 的 IR 谱

和 EPEPS 曲线相比, CSGS 的 IR 谱在  $3600 \sim 3300\text{ cm}^{-1}$  吸收峰增强, 此乃分子中产生  $-\text{OH}$  所致;  $2959\text{ cm}^{-1}$  和  $2869\text{ cm}^{-1}$  峰也增强, 是因目标分子中引入的长链烷基导致;  $1099\text{ cm}^{-1}$ 、 $1028\text{ cm}^{-1}$  吸收峰增强, 是由于产物中的  $\text{C}-\text{N}$  键在  $1020 \sim 1250\text{ cm}^{-1}$  处有吸收之故;  $1403\text{ cm}^{-1}$  处峰为季铵盐中  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动吸收峰,  $1579\text{ cm}^{-1}$  为有机酸盐  $\text{RCOO}^\ominus$  中  $\text{CO}_2$  伸缩振动吸收峰, 均说明 EPEPS 和 DMA、有机酸成功进行了季铵化反应, 据此检测证明合成达到了预期目标分子



CSGS.

2.2 CSGS 的界面性能

用去离子水配制质量浓度为0.000 02~0.01 g/mL 的溶液,在室温用表面张力仪测定溶液的表面张力( $\gamma$ ). CSGS 的质量浓度( $\rho$ ) 与表面张力( $\gamma$ ) 之间的关系如图 2 所示.

由图 2 可以看出,随着 CSGS 浓度的增加,表面张力先快速下降,继而变化不大并趋于平坦. 转折点对应的 CSGS 的  $\rho=1.6 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,亦即临界胶束浓度  $\text{cmc} = 1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,此时的表面张力  $\gamma_{\text{cmc}} = 25.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . 由此可见,合成的 CSGS 在浓度很低时,可显著降低水的表面张力,表明表面活性剂 CSGS 表面活性优良.

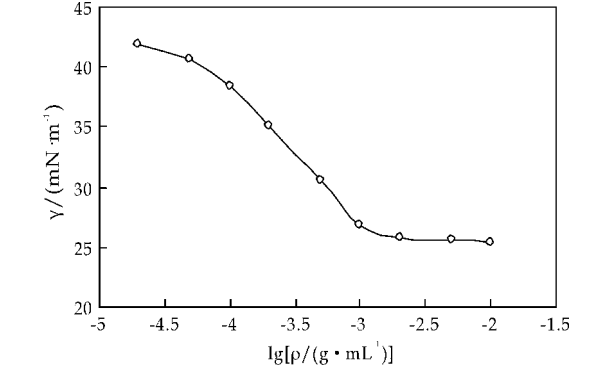


图 2 CSGS 的质量浓度与表面张力的关系

2.3 CSGS 的耐酸、碱、盐化学稳定性

酸(或碱)对表面活性剂可能会有水解作用,水解后产物的溶解性能会与该表面活性剂有所不同,因此,可从溶液外观变化(如溶解度、色泽等)来判断该表面活性剂在酸(或碱)性水溶液中的耐酸(碱)性.

表 1 列出了表面活性剂 CSGS 耐酸、碱、盐等化学稳定性的性能测试结果. 由表 1 可知,CSGS 耐酸、碱、盐等化学稳定性很好.

表 1 CSGS 的耐酸、耐碱、耐盐稳定性

使用环境	酸(HCl) pH=3	碱(NaOH) pH=11	盐 MgCl <sub>2</sub> /(2 g/L)
0.5%CSGS 溶液	无分层、无漂油稳定	无分层、无漂油稳定	无分层、无漂油稳定

2.4 CSGS 在织物整理上的应用性能

将 CSGS 按章节 1.4 所述方法整理织物并进行性能测试,其结果见表 2 所示.

表 2 CSGS 用量对整理织物应用性能的影响

CSGS 用量/g	弯曲刚度/mN			白度 / (°)	吸水性 /s
	经向	纬向	经+纬		
0.1	87	149	236	74.14	3"79
0.3	88	131	219	73.88	3"66
0.5	85	126	211	73.75	3"61
0.7	84	121	205	73.73	3"81
空白	283	170	453	78.62	1"99

由表 2 可看出,与空白布样相比,用 CSGS 整理织物后,织物的弯曲刚度下降较多,说明用 CSGS 整理织物后织物的柔软性会显著提升,但整理织物后的白度则降低,而吸水性变化不大.

其原因可能是,由于用 CSGS 整理织物后,CSGS 分子在纤维表面形成了一层分子膜并包裹在纤维周围,起到隔离纤维和润滑纤维的作用,导致由纤维纺织出来的织物表现出柔软的效果;而白度降低则是 CSGS 分子中所含的季铵基在织物高温固化时遭受的慢慢氧化引起;整理织物吸水性变化不大是因为 CSGS 分子在纤维表面形成的一层分子膜具有好的亲水性.

从表 2 还可看出,在实验范围内,随着 CSGS 用量的增加,被整理的棉织物的弯曲刚度则依次减小,说明被整理织物的柔软性逐渐升高. 这可能是由于当 CSGS 用量增大时,CSGS 在纤维表面形成的膜较致密,隔离和润滑纤维效果好所致;但随着 CSGS 用量的增加,被整理的棉织物的白度和吸水性变化不大. 综合考虑,整理棉织物较适宜的整理液浴比为:CSGS 和水比值为(0.3~0.5 g) : 100 g.

3 结论

(1) $\alpha,\omega$ -含氢硅油、烯丙基环氧基聚醚、N,N-二甲基十二烷基胺等,经硅氢加成反应、季铵化反应,合成出了一种阳离子型有机硅双子表面活性剂(CSGS). 对预期的产物 CSGS 用红外光谱(IR)进行了证实.

(2)CSGS 水溶液的  $\text{cmc}$  为  $1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{cmc}}$  为  $25.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . CSGS 溶液耐酸、耐碱、耐盐等化学稳定性好.

(3)和空白布样相比,经 CSGS 水乳液整理后的织物的柔软性有显著提高,白度稍有所下降,吸水性几乎无变化. 随着 CSGS 用量的增加,用 CSGS 整理的棉织物的柔软性逐渐升高,但被整理的棉织物的白度和吸水性变化不大.

参考文献

[1] Huang Z Q, Zhong H, Wang S, et al. Gemini trisiloxane surfactant; Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 56(2): 145-154.

[2] Wang D, Peng W Q. Gemini silicone surfactant compositions and associated methods[P]. US: 7601680, 2009-10-13.

[3] 崔孟忠,任万忠. 双子型有机硅表面活性剂及其制备方法

- 和用途[P]. CN:102343235A, 2012-02-08.
- [4] 胡凡, 徐宝财, 张桂菊, 等. 特种表面活性剂和功能性表面活性剂(XⅡ)——含硅双子表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2012, 42(5): 378-382.
- [5] Lin L H, Wang C C, Chen K M, et al. Synthesis and physicochemical properties of silicon-based gemini surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436(9): 881-889.
- [6] 邢凤兰, 李兴涛, 冯俊, 等. 有机硅双子表面活性剂的合成研究[J]. 印染助剂, 2013, 30(6): 6-9.
- [7] 卢玉英, 毛杰. 双子型有机硅表面活性剂的合成与活性表征[J]. 有机硅材料, 2012, 26(5): 320-323.
- [8] 黄志强. Gemini 有机硅捕收剂的合成及其对铝硅酸盐矿物的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [9] 梁静. 一种新型双子有机硅表面活性剂的合成[D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2013.
- [10] Yi Yeol Lyu, Seung Hwan Yi, Jeong Kuk Shon, et al. Highly stable mesoporous metal oxides using nano-proping hybrid gemini surfactants[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(8): 2 310-2 311.
- [11] Shi C L, Yang X D, Shi L, et al. Synthesis of a novel class of organosilicon quaternary ammonium gemini surfactants[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2013, 34(4): 528-535.
- [12] 石翠磊. 有机硅双季铵盐的合成[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.
- [13] 何姗姗. 阳离子型有机硅双子表面活性剂的合成及性能研究[D]. 广东: 五邑大学, 2013.
- [14] 安华瑞. 两性磷酸酯表面活性剂的制备及其在皮革加脂中的应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2006.
- [15] 黄良仙, 安秋风. 新型氨基聚硅氧烷柔软剂的制备表征与应用性能研究[J]. 印染助剂, 2006, 23(9): 22-24.

(上接第 73 页)

- [2] Hung C Y, Wang C C, Chen C Y. Enhanced the thermal stability and crystallinity of polylactic acid (PLA) by incorporated reactive PS-b-PMMA-b-PGMA and PS-b-PGMA block copolymers as chain extenders[J]. Polymer, 2013, 54(7): 1 860-1 866.
- [3] 章越, 徐军, 郭宝华. 聚乳酸/凹凸棒土纳米复合材料的结构与性能[J]. 高分子学报, 2012(1): 83-88.
- [4] Fortunati E, Armentano I, Iannoni A, et al. Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11): 2 200-2 206.
- [5] 魏俊超, 马丽莉, 戴延凤, 等. 改性羟基磷灰石/聚乳酸纳米复合材料的结晶行为[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(11): 2 674-2 679.
- [6] 杜森. 氮化硼纳米片的制备及其性质研究[D]. 山东: 山东大学, 2013.
- [7] Podgornika B, Kosecb T, Kocijan A, et al. Tribological behaviour and lubrication performance of hexagonal boron nitride (h-BN) as a replacement for graphite in aluminium forming[J]. Tribology International, 2014, 19(9): 1-21.
- [8] Kim K, Kim M, Hwang Y, et al. Chemically modified boron nitride-epoxy terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 2 047-2 056.
- [9] 夏青, 张敏, 赵莹, 等. 超支化聚氨酯共混改性聚丁二酸丁二醇酯的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 60-63.
- [10] Hughes J, Thomas R, Byun Y, et al. Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA)[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(1): 165-172.
- [11] 蔡艳华. 酰胺类新型成核剂的制备及聚乳酸的结晶性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2011.
- [12] 詹超. 新型成核剂对聚乳酸的结晶行为的影响研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- [13] 李旭娟, 李忠明. 聚乳酸结晶的研究进展[J]. 中国塑料, 2006, 20(10): 6-12.
- [14] 庄韦, 贾海军, 王喆, 等. 原位聚合法制备纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料[J]. 复合材料学报, 2010, 27(4): 45-51.
- [15] A. Araújo, G. Botelho, M. Oliveira, et al. Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2014, 88-89: 144-150.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0079-04

## 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑 的合成及工艺优化

刘玉婷<sup>1</sup>, 黄 涛<sup>1</sup>, 刘蓓蓓<sup>1</sup>, 尹大伟<sup>1</sup>, 杨晓刚<sup>2</sup>

(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. 陕西生益科技有限公司, 陕西 咸阳 712000)

**摘 要:**以取代苯甲醛与氨基脒为原料,合成了一系列 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑. 讨论了反应条件对产率的影响,得到了最佳工艺条件. 实验结果表明,合成半缩脒的最佳条件为: $n(\text{苯甲醛}):n(\text{盐酸氨基脒})=1.0:1.1$ ,反应温度为  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 2 h;合成 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑的最佳条件为: $n(\text{半缩脒}):n(\text{无水醋酸钠}):n(\text{溴})=1.0:4.0:1.2$ ,反应温度为  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 5 h. 所有化合物的产率均在 85% 以上,且其结构均经 IR、元素分析等进行了表征.

**关键词:**2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑; 合成; 工艺优化

中图分类号:O626.2

文献标志码:A

## Optimization of synthesis of 2-amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazole

LIU Yu-ting<sup>1</sup>, HUANG Tao<sup>1</sup>, LIU Bei-bei<sup>1</sup>, YIN Da-wei<sup>1</sup>, YANG Xiao-gang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Shengyi Technology Limited Company, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** A series of 2-amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazole analogues were synthesized via substituted benzaldehyde and semicarbazide hydrochloride in this paper. The influence of process conditions to productivity was discussed. The results indicated that the best synthesis conditions of semicarbazide was that the mole ratio of  $n(\text{substituted benzaldehyde}):n(\text{semicarbazide hydrochloride})$  was  $1.0:1.1$ , the reaction temperature was  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the reaction time was 2 h; the best synthesis conditions of 2-amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazole was that the mole ratio of  $n(\text{semicarbazone}):n(\text{anhydrous sodium acetate}):n(\text{bromine})$  was  $1.0:4.0:1.2$ , the reaction time was 5 h, the reaction temperature was  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The yield was above 85%. All the structures of the products were characterized by IR and elemental analysis.

**Key words:** 2-amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazole; synthesis; process optimization

\* 收稿日期:2015-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21176148); 陕西省教育厅重点实验室计划项目(13JS017)

作者简介:刘玉婷(1971—),女,陕西富平人,教授,博士,研究方向:有机功能材料合成

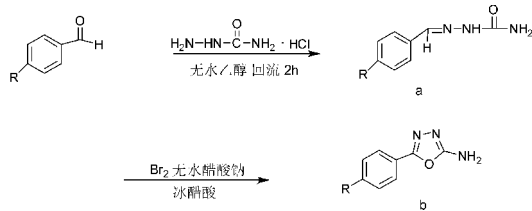
# 0 引言

1,3,4-噁二唑是一类含有氧、氮杂原子的五元杂环芳香化合物,主要以 2,5 位的氢原子的取代产物存在. 因 1,3,4-噁二唑分子结构的特殊性,其具有独特的生物活性和光学活性,已经广泛地应用于农药<sup>[1]</sup>、医药<sup>[2]</sup>、材料<sup>[3]</sup>等领域. 将 1,3,4-噁二唑引入到不同的化合物结构中,可生成新型且具有特殊活性的药物<sup>[4]</sup>或电致发光材料<sup>[5,6]</sup>. 因此,1,3,4-噁二唑衍生物的合成成为了人们研究的热点之一.

目前,合成 1,3,4-噁二唑的方法主要有三氯氧磷法<sup>[7]</sup>、HgO 作催化剂催化环合法<sup>[8-10]</sup>和树脂支载法<sup>[11-15]</sup>等. 其中,三氯氧磷法具有反应时间长、产率较低、环合剂多为有毒或强腐蚀性的物质等缺点;过渡态金属催化剂虽然能够很好地催化反应并且提高反应产率,但是其昂贵的价格制约了其应用范围;树脂支载法虽然优点很多,但由于其在极性溶剂中的溶胀性不好,限制了其作为载体的应用范围.

本文设计合成了一系列 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑,并对其合成工艺进行了优化,同时,所得 8 种化合物产率均在 85% 以上. 同时,所得的化合物均通过元素分析和 IR 等对其结构进行了表征.

其合成路线如下:



R: b<sub>1</sub> = H; b<sub>2</sub> = 4-F; b<sub>3</sub> = 4-Cl; b<sub>4</sub> = 4-Br; b<sub>5</sub> = 4-CH<sub>3</sub>

b<sub>6</sub> = 4-OCH<sub>3</sub>; b<sub>7</sub> = 4-NO<sub>2</sub>; b<sub>8</sub> = 4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

# 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

(1)试剂:盐酸氨基脒,分析纯,西安化学试剂厂;苯甲醛,分析纯,西安化学试剂厂;4-氟苯甲醛,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;4-氯苯甲醛,分析纯,西安化学试剂厂;4-溴苯甲醛,分析纯,西安化学试剂厂;4-甲基苯甲醛,分析纯,西安化学试剂厂;4-甲氧基苯甲醛,分析纯,天津市博迪化工有限公司;4-硝基苯甲醛,分析纯,西安化学试剂厂;4-二甲氨基苯甲醛,分析纯,开封化学试剂总厂;无水乙醇,分析纯,开封化学试剂总厂;石油醚,分析纯,开封化学试剂总厂;乙酸乙酯,分析纯,天津恒昊公

司化学试剂厂;冰乙酸,分析纯,西安化学试剂厂;溴素,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;无水乙酸钠,分析纯,西安三浦精细化工厂;羧甲基纤维素,分析纯,杭州化学试剂厂;薄层层析荧光硅胶 G,分析纯,青岛海洋化工有限公司.

(2)仪器:熔点采用上海精密科学仪器有限公司 X-4 型显微熔点仪测定(温度计未校正);IR 采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪测定,KBr 压片法;元素分析采用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型有机元素分析仪测定.

## 1.2 半缩脲的合成

在 100 mL 三口烧瓶中加入 0.011 mol 盐酸氨基脒、5 mL 无水乙醇,在搅拌下缓慢滴加 0.01 mol(取代)苯甲醛及无水乙醇(醛与无水乙醇体积比为 1:1),滴完后回流反应 2 h(薄层层析监测反应),反应结束后冷却至室温,抽滤,滤饼依次用母液、水、无水乙醇洗涤,以无水乙醇重结晶,得半缩脲.

## 1.3 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑的合成

于三口烧瓶中加入 0.01 mol 半缩脲,缓慢滴加 0.04 mol 无水醋酸钠的 20 mL 冰醋酸溶液,滴完继续搅拌 30 min,反应温度为 14 ℃,搅拌下逐滴加入含 0.011 mol 溴的 2 mL 冰醋酸溶液,薄层层析监测反应. 反应结束后,将反应液倾入 150 mL 冰水中,待固体充分析出后,抽滤,滤饼用大量水洗涤,干燥,无水乙醇重结晶,得目标产物.

# 2 结果与讨论

## 2.1 半缩脲的合成

以苯甲醛半缩脲 a<sub>1</sub> 的合成为例,讨论半缩脲合成的反应条件. 影响苯甲醛半缩脲 a<sub>1</sub> 的因素主要有:苯甲醛与盐酸氨基脒的摩尔比、反应时间、反应温度等.

### 2.1.1 反应物摩尔比对产率的影响

反应温度为 80 ℃,反应时间 2 h,改变苯甲醛与盐酸氨基脒的摩尔比,研究反应物摩尔比对半缩脲产率的影响,其结果见表 1 所示.

表 1 苯甲醛与盐酸氨基脒的摩尔比对半缩脲产率的影响

实验序号	1	2	3	4	5
投料比	1:1	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4
产率/%	67.2	85.5	72.3	68.7	59.8



由表 1 可以看出,随着投料摩尔比的增加,产率逐渐增加,但增加到一定程度则呈下降趋势.这是因为随着投料比的增加,反应体系粘度增加,使反应平衡向逆反应方向进行,产率降低;此外,反应体系粘度的增加,使反应体系受热不均匀,导致反应进行得不完全,产率降低.因此,反应的最佳摩尔比应为 1 : 1.1.

2.1.2 反应时间对产率的影响

取苯甲醛与盐酸氨基脒的摩尔比为 1 : 1.1 进行投料,反应温度为 80 ℃,研究反应时间对半缩脒产率的影响.其结果如表 2 所示.

表 2 反应时间对半缩脒产率的影响

实验序号	1	2	3	4	5
反应时间/h	1	1.5	2	2.5	3
产率/%	65.0	73.3	87.2	78.3	61.2

由表 2 可以看出,当反应时间在 2 h 时产率最高.反应时间过短,盐酸氨基脒不能很好地与苯甲醛进行反应,没有反应掉的盐酸氨基脒会在温度升高时自身闭环,从而影响最终产物产率.

2.1.3 反应温度对产率的影响

取苯甲醛与盐酸氨基脒摩尔比为 1 : 1.1 投料,反应时间为 2 h,改变反应温度,研究反应温度对产率的影响.其结果如表 3 所示.

表 3 反应温度对半缩脒产率的影响

实验序号	1	2	3	4	5
反应温度/℃	25	50	60	70	80
产率/%	20.5	42.6	57.3	78.2	86.1

由表 3 可以看出,随着反应温度的升高,半缩脒的产率升高,在 80 ℃时产率达到最高.

2.2 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑的合成

以 2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑 b<sub>1</sub> 的合成为例,讨论合成 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑的反应条件.影响产率的因素主要有:半缩脒与无水醋酸钠的摩尔比、反应温度及加溴量等.

2.2.1 反应温度对产率的影响

在半缩脒:无水醋酸钠:溴的摩尔比=1.0 : 4.0 : 1.2 的条件下,改变反应温度,研究反应温度对产率的影响.其结果如表 4 所示.

表 4 反应温度对 2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑产率的影响

实验序号	1	2	3	4	5
反应温度/℃	0	5	10	15	20
产率/%	18.3	55.5	67.0	88.4	74.9

由表 3 可以看出,随着反应温度的升高,2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑的产率升高,但是,温度高于 15 ℃后,溴挥发较多,因此影响了产率.

2.2.2 半缩脒和无水醋酸钠摩尔比对产率的影响

在半缩脒:溴的摩尔比=1.0 : 1.2,在反应温度 15 ℃时,研究半缩脒:无水醋酸钠摩尔比对产率的影响.其结果如表 5 所示.

表 5 摩尔比对 2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑产率的影响

实验序号	1	2	3	4	5
反应物摩尔比	1 : 1.0	1 : 2.0	1 : 3.0	1 : 4.0	1 : 5.0
产率/%	65.4	78.3	81.1	87.6	88.3

由表 5 可以看出,随着半缩脒:无水醋酸钠摩尔比的减小,2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑的产率升高.但是,半缩脒:无水醋酸钠摩尔比在 1 : 4.0 后,产率变化不大.因此,可确定最佳半缩脒:无水醋酸钠的摩尔比=1 : 4.0.

2.2.3 加溴量对产率的影响

在半缩脒:无水醋酸钠摩尔比=1.0 : 4.0,反应温度 15 ℃时,改变加溴量,研究加溴量对产率的影响.其结果如表 6 所示.

表 6 加溴量对 2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑产率的影响

实验序号	1	2	3	4	5
半缩脒:溴的摩尔比	1 : 1.0	1 : 1.1	1 : 1.2	1 : 1.3	1 : 1.4
产率/%	66.5	74.3	90.4	85.0	79.6

由表 3 可以看出,随着加溴量的增加,产率逐渐增加,但增加到一定比例后反而产率下降.这是因为反应成环过程中,溴作为催化剂,与氢原子结合,以 HBr 的形式离去,形成目标产物,随着溴量的增加,未反应的溴会使体系反应平衡向逆反应方向移动,从而使产率降低.因此,确定最佳半缩脒:溴的摩尔比=1 : 1.2.

2.3 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑的物理性质及表征

利用 2-氨基-5-苯基-1,3,4-噁二唑实验结果得出的最佳工艺条件,分别合成了一系列 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑.其化合物的物理性质、产率和表征见表 7、表 8 和表 9 所示.

表 7 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑 b<sub>1</sub>~b<sub>8</sub> 的物理性质和产率

产物	R	外观	熔点/℃	产率/%
b <sub>1</sub>	H	白色针状晶体	229~230	90.4
b <sub>2</sub>	4~F	淡黄色针状晶体	234~236	88.7
b <sub>3</sub>	4-Cl	淡黄色针状晶体	201~203	87.3
b <sub>4</sub>	4-Br	淡黄色针状晶体	281~283	89.8
b <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	白色针状晶体	204~206	87.9
b <sub>6</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	白色针状晶体	248~251	88.5
b <sub>7</sub>	4-NO <sub>2</sub>	黄色针状晶体	251~253	85.8
b <sub>8</sub>	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	黄色针状晶体	221~223	87.1

由表 7 可知,b<sub>1</sub>~b<sub>8</sub> 所有产物的产率均在

85%以上.

表 8 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑  
b<sub>1</sub>~b<sub>8</sub> 红外光谱特征

产物	$\nu/\text{cm}^{-1}$ (N—H)	$\nu/\text{cm}^{-1}$ (C=N)	$\nu/\text{cm}^{-1}$ (C—N)	$\nu/\text{cm}^{-1}$ (C—O—C)
b <sub>1</sub>	3 467,3 304	1 651	1 348	1 028
b <sub>2</sub>	3 454,3 290	1 654	1 342	1 024
b <sub>3</sub>	3 456,3 283	1 662	1 310	1 021
b <sub>4</sub>	3 463,3 283	1 664	1 343	1 032
b <sub>5</sub>	3 460,3 272	1 658	1 340	1 028
b <sub>6</sub>	3 460,3 279	1 651	1 331	1 028
b <sub>7</sub>	3 465,3 279	1 658	1 347	1 011
b <sub>8</sub>	3 475,3 287	1 654	1 348	1 028

由表 8 可知,所得特征基团均有明显特征吸收峰.在 3 465~3 272  $\text{cm}^{-1}$ 之间有较强 N—H 伸缩振动吸收双峰;在 1 310~1 360  $\text{cm}^{-1}$ 处有较强 C—N 伸缩振动吸收峰;在 1 651~1 664  $\text{cm}^{-1}$ 之间有较强的 C=N 伸缩振动吸收峰;在 1 011~1 032  $\text{cm}^{-1}$ 附近有较强 C—O—C 伸缩振动吸收峰.这说明生成了 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑.

表 9 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑  
b<sub>1</sub>~b<sub>8</sub> 元素分析

产物	C/% 实测值 (计算值)	N/% 实测值 (计算值)	O/% 实测值 (计算值)
b <sub>1</sub>	59.71 (59.73)	9.94(9.95)	26.19(26.18)
b <sub>2</sub>	53.69(53.73)	8.95(8.94)	23.44(23.47)
b <sub>3</sub>	49.11(49.13)	8.21(8.19)	21.51(21.49)
b <sub>4</sub>	40.05(40.08)	6.64(6.65)	17.57(17.54)
b <sub>5</sub>	61.55(61.56)	9.13(9.16)	23.87(23.89)
b <sub>6</sub>	56.47(56.48)	16.77(16.76)	22.05(22.06)
b <sub>7</sub>	46.51(46.53)	23.28(23.32)	20.38(20.35)
b <sub>8</sub>	58.87(58.91)	7.82(7.86)	27.39(27.41)

由表 9 可知,各个元素的实测值与计算值相吻合,这说明生成了 2-氨基-5-芳基-1,3,4-噁二唑 b<sub>1</sub>~b<sub>8</sub> 等.

3 结论

半缩脲的最佳合成工艺条件为: $n$ (取代苯甲醛): $n$ (盐酸氨基脲)=1:1.1,反应温度为 80℃,反应时间为 2 h;2-氨基-5-芳基基-1,3,4 噁二唑的最佳合成工艺条件为: $n$ (半缩脲): $n$ (无水醋酸钠): $n$ (溴)=1.0:4.0:1.2,反应温度为 15℃,反应时间为 5 h,产率均在 85%以上.该工艺操作简便,产率较高,为噁二唑类衍生物的合成提供了新的思路和研究方法.

参考文献

[1] Mogilalah K,Baboon H R,Rao R B. Synthesis and antimicrobial activity of some new 1,3,4-oxa diazoly-1,8-naphthyridines[J]. Heterocycl. Chem,2000,10(2):109-112.

[2] Hazarika J,Kataky. Studies on biologically active heterocycles:Part X-synthesis of 2-amino-4-[5-(2-chlorophenyl)-1,3,4-oxa/thiadiazol-2-yl]-6-ary/substituted aryl-7-oxo-6,7-dihydrothiazolo[4,5-d]pyrimidine-5(H)-thiones as probable bioactive com-pounds[J]. Indian J. Chem. ,2001,40B(3):255-257.

[3] Gabriela Lisa, Nita Tudorachi, Irina Cârlescua. Thermal degradation of some[1,3,4]oxadiazole derivatives with liquid crystalline properties[J]. Thermochemica Acta, 2011,524(1-3):179-185.

[4] Botros S, Nadia A. Khalil, Bassem H. Naguib, et al. Synthesis and anticonvulsant activity of new phenytoin derivatives[J]. European Journal of Medicinal Chemistry,2013, 60:57-63.

[5] Xinwei Li, Daohang He. Synthesis and optical properties of novel anthracene-based stilbene derivatives containing an 1,3,4-oxadiazole unit[J]. Dyes and Pigments,2012,93(1-3):1 422-1 427.

[6] Rajiakumar P, Raja S. Investigation of the diazole on the spectroscopic, optical, role of 1,3,4-oxa and electrochemical properties of benzimidaz-olophanes[J]. Tetrahedron Lett,2009,50(2):223-227.

[7] 夏志,赵鑫,葛梦媛,等. 新型含噁二唑环 Schiff 碱光电材料的合成及其性能[J]. 石油化工,2011,40(1):85-89.

[8] Rostom S A F, Shalay M A, Demellwy M A E. Polysubstituted pyrazoles, parts: Synthesis of new 1-(4-chlorophenyl)-4-hydroxy-1H-pyrazole-3-carbo-xylic acid hydrazide analogs and some derived ring systems. A novel class of potential antitumor and anti-HCV agents[J]. Med. Chem. ,2003,38(11-12):959-974.

[9] Cheristopher T B, Jane M P, Yvonne L, et al. Novel procedure for the synthesis of 1,3,4-oxa diazoles from 1,2-diacylhydrazines using polymer supported Burgess reagent under microwave conditions[J]. Tetrahedron Lett. ,1999, 40(16):3 275-3 278.

[10] Brown B J, Clemms I R, Neesom J K. A novel reagent for the synthesis of 1,3,4-oxadlazole on solid-phase[J]. Syn. Lett. ,2000(1):131-133.

[11] Kamlesh R, Anil K S, Ravichandran V, et al. Novel limonene and citral based 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: A natural product coupled approach to semicarbazones for antiepileptic activity[J]. Bioorg. Med. Chem. Let. ,2013,23(3):864-868.

[12] Dabiriama M, Salehi P, Baghbazadeha M, et al. A facile procedure for the one-pot synthesis of unsymmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles[J]. Tetrahedron Letter,2006,47(39):6 983-6 986.

[13] Harish R, Avantika A, Poonam P, et al. 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles/thiadiazole as surface recognition moiety: Design and synthesis of novel hydroxamic acid based histone deacetylase inhibitors[J]. Bioorg. Med. Chem. Let. ,2011,21(19):5 735-5 738.

[14] George S, Thengungal K R. Oxadiazole pyrrolidine carboxamides as enoyl-ACP reductase inhibitors: Design, synthesis and antitubercular activity screening[J]. Med. Chem. Res. ,2013,22(7):3 428-3 433.

[15] Vivek G, Sushil K. Kashaw, Varsha Jatav, et al. Synthesis and antimicrobial activity of some new 3-[5-(4-substituted) phenyl-1,3,4-oxadiazole-2yl]-2- styrylquinazoline-4(3H)-ones[J]. Med. Chem. Res. ,2008,17(2):205-211.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0083-05

# 两性淀粉接枝共聚物水煤浆分散剂的制备及性能

张光华, 陈 蒙, 任换换, 朱 妞

(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:**以阳离子淀粉、苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠和丙烯酸等为原料,采用氧化-还原引发体系,通过自由基聚合合成了两种新型淀粉基聚羧酸盐水煤浆分散剂.通过红外光谱、Zeta 电位等对其结构和性能进行了表征和分析,并考察了淀粉用量、单体配比对水煤浆性能的影响.对比两种分散剂,两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散剂效果更优,将其应用于神华煤制浆,提高了其制浆性能,当该分散剂用量为 0.4%(质量分数)、水煤浆浓度为 65%(质量分数)时,水煤浆的分散性能最佳,其表观黏度为 574 mPa·s.

**关键词:**水煤浆;分散剂;阳离子淀粉;表观粘度;稳定性

**中图分类号:**TQ536.9      **文献标志码:**A

## Synthesis and evaluation of amphoteric starch graft copolymer dispersant for coal-water slurry

ZHANG Guang-hua, CHEN Meng, REN Huan-huan, ZHU Niu

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

**Abstract:** Adopts the oxidation-redox initiator system, two new types of starch based poly carboxylic acid salt dispersant for the coal-water slurry (CWS) was synthesized by radical polymerization with cationic starch, sodiump styrene sulfonate, sodium methallyl sulfonate and acrylic acid, and charactrised via FT-IR and dynamic contact angle. The effects of the starch dosage, monomer ratio on the CWS performance were discussed. Compared to two kinds of dispersants, cationic starch grafted SSS/AA copolymer dispersant effect better. This dispersant were used as the additives to prepare the CWS with the shenhua coal, and the performance of the CWS was meet demand. The result have been showed when the dosage of dispersant is 0.4% (based dry coal), the apparent viscosity of coal water slurry would be 574 mPa·s with the concentration of CWS was 65%.

**Key words:** coal water slurry; dispersant; cationic starch; apparent viscosity; stability

\* 收稿日期:2014-11-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21176148,21303098);陕西省科技厅科技攻关计划项目(2014K10-01);西安市科技计划项目(NC1316(1))

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:水溶性聚电解质与功能助剂

0 引言

目前,工业应用的水煤浆分散剂主要有羧系、腐植酸系、木质素系、丙烯酸系以及相关复配产品<sup>[1]</sup>. 羧系分散剂虽然价格便宜,分散性好,降黏作用强,但易析水产生硬沉淀<sup>[2,3]</sup>;木质素磺酸盐性能较差,一般与其它分散剂复配使用<sup>[4]</sup>;腐植酸系分散剂则存在制浆黏度大、投加量多的问题<sup>[5]</sup>;其它非离子分散剂虽高效但价格昂贵,制浆成本高<sup>[6]</sup>.

因此,寻求新的原料来合成新型水煤浆分散剂,开发适合多煤种制浆且性价比高的分散剂是当今开发的重点<sup>[7]</sup>. 聚羧酸系分散剂结构灵活,可根据实际要求改变其分子量和分子结构<sup>[8]</sup>,对水煤浆有很好的分散效果,但目前使用的聚羧酸系分散剂价格较贵.

本文以两性淀粉、苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠和丙烯酸等为原料,通过自由基聚合合成了两种新型聚羧酸盐水煤浆分散剂. 在淀粉的分子链中引入阴离子基团——磺酸基和羧基作为侧链,在分散剂分子中形成吸附锚固点,同时提供静电斥力<sup>[9,10]</sup>,因此,此类淀粉水煤浆分散剂具有许多独特优点,是配制高浓度、低黏度、高稳定性水煤浆的首选分散剂品种,具有很好的应用效果.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)试剂:阳离子淀粉、苯乙烯磺酸钠(SSS)、甲基丙烯磺酸钠(SMAS)、丙烯酸(AA)、过硫酸铵、氢氧化钠,均为分析纯;实验用煤选自陕西彬长煤矿,其煤质分析见表 1 所示.

水煤浆制备采用干法制浆,煤样按德士古气化工艺的要求进行粒度级配,其粒度分布如表 2 所示.

表 1 神华煤煤质分析

Mt	Mad	Ad	St, d	Vd	Cd
11.97	3.67	10.08	0.24	33.96	55.9

表 2 神华煤样的粒径分布

煤粒尺寸/目	质量百分比/wt%
20~40	8
40~120	42
120~200	7
200~300	8
<325	35

(2)仪器:XM-4X 型行星球磨机,广东佛山科力陶瓷公司;Easydrop 型接触角测定仪,德国 Kruss 公司;VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;NXS-4C 型水煤浆粘度仪,

国家水煤浆工程技术研究中心成都仪器厂;ZEN3690 型粒度及 Zeta 电位测定仪,英国 Malvern 公司.

1.2 淀粉接枝共聚物水煤浆分散剂的制备

1.2.1 两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散剂的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器和两个滴液漏斗等的 250 mL 三口烧瓶中加一定阳离子玉米淀粉、去离子水,升温至 45 ℃,搅拌,加入过硫酸铵保温 30 min,升温至 95 ℃,恒温搅拌 60 min,使淀粉完全被氧化;降温至 80 ℃,搅拌溶解后,用恒压低液漏斗滴加过硫酸铵水溶液(90 min 滴加完毕),丙烯酸、苯乙烯磺酸钠混合物(60 min 滴加完毕);当滴加完毕后,将温度调节至 95 ℃,保温反应 60 min,冷却至室温,缓慢滴加浓度为 20% 的 NaOH 水溶液,搅拌,调节 pH 值至 7~8,出料得棕色澄清乳液.

1.2.2 两性淀粉接枝 SMAS-AA 共聚物分散剂的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器和两个滴液漏斗等的 250 mL 三口烧瓶中加一定阳离子玉米淀粉、去离子水,升温至 45 ℃,搅拌,加入过硫酸铵保温 30 min,升温至 95 ℃,恒温搅拌 60 min,使淀粉完全被氧化;降温至 80 ℃,搅拌溶解后,用恒压低液漏斗滴加过硫酸铵水溶液(90 min 滴加完毕),丙烯酸、甲基丙烯磺酸钠混合物(60 min 滴加完毕);当滴加完毕后,将温度调节至 95 ℃,保温反应 60 min,冷却至室温,缓慢滴加浓度为 20% 的 NaOH 水溶液,搅拌,调节 pH 值至 7~8,出料得棕色澄清乳液.

1.3 产物分析

1.3.1 接枝参数的测定

称取  $G_0$  粗接枝共聚物,以丙酮为萃取剂,在索氏提取器内提取 8 h,除去均聚物,萃余物于 80 ℃烘箱内烘至恒重,称重为  $G_1$ ,得纯接枝共聚物. 纯接枝共聚物用 150 mL 的 1 mol/L 的盐酸溶液于 90 ℃回流水解,除去共聚物上的淀粉,80 ℃烘箱烘干,称重为  $G_2$ ,得接枝到共聚物上的单体量.

接枝率 =  $G_2 / G_1 \times 100\%$

接枝效率 =  $G_2 / (G_2 + G_0 - G_1) \times 100\%$

式中: $G_0$ —粗接枝共聚物/g;  $G_1$ —纯接枝共聚物/g;  $G_2$ —接枝到共聚物上的单体量/g.

1.3.2 红外光谱分析(FT-IR)

采用红外光谱仪,溴化钾压片法测定红外光谱.



1.3.3 Zeta 电位测试

采用 Zeta 电位测定仪,测定水煤浆的 Zeta 电位值.

1.3.4 黏度测定

利用 GB/T18856.4-2008 测定水煤浆的表观黏度.取适量水煤浆样品倒入水煤浆黏度仪测量容器内进行测试,测试温度为 25℃,剪切速率范围 0~100 s<sup>-1</sup>.

1.3.5 水煤浆稳定性测定

水煤浆的稳定性是指水煤浆在储存与运输过程中,保持其物性均匀能力的性质.

本实验通过析水率测试水煤浆的稳定性<sup>[11-12]</sup>.具体方法如下:将适量水煤浆装入 50 mL 的量筒中,静置一段时间后观察试管上析水量,测量析水高度与原来水煤浆高度的百分比,直至析水率不变.

2 结果与讨论

2.1 淀粉质量分数对水煤浆表观黏度的影响

固定混合单体用量,淀粉质量分数分别为 25%、28.9%、32.5%、42%,合成了一系列两性淀粉基水煤浆分散剂,制备浓度为 65%、分散剂用量为 0.4%的水煤浆,考察淀粉质量分数对水煤浆表观黏度的影响.水煤浆黏度测试温度为 25℃,采用剪切速率为 100 s<sup>-1</sup>时的黏度为参考水准.图 1 为淀粉质量分数对水煤浆表观黏度影响的变化曲线.

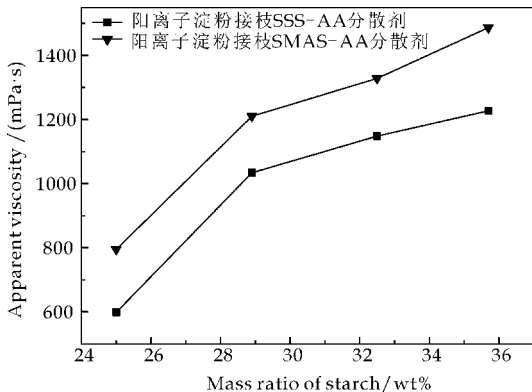


图 1 淀粉质量分数对水煤浆表观黏度影响

由图 1 可知,随着淀粉质量分数的增加,两种分散剂制备的水煤浆黏度均呈现逐渐增加的趋势,当淀粉质量分数为 25%时,合成的分散剂对水煤浆表现出最佳分散性能.对比两种分散剂,两性淀粉接枝 SSS-AA 分散剂效果更优,浆体的表观粘度较低.

由于煤粒表面亲水区域带大量负电荷,当分散剂在煤粒表面吸附时,阳离子淀粉中的阳离子基团

靠静电引力强烈地吸附于煤粒表面上,能够在煤粒表面形成更为紧密的定向排列,有效占据煤表面的疏水区域从而增强其亲水性,借水化膜将煤粒隔开,从而降低了水煤浆的黏度.此外,两性离子分散剂因其特有的分子结构,游离的分散剂分子易于通过分子间的静电作用、氢键作用与已被吸附的分散剂分子形成缔合聚集体,产生多层吸附,这就增大了吸附量和吸附层厚度,从而具有较强的空间位阻减黏效果<sup>[13,14]</sup>.

但是,阳离子基团在煤粒表面吸附时,会中和煤粒表面的负电荷,降低了 Zeta 电位,因而当淀粉用量增加,阳离子引入过量时会导致煤粒表面的负电性降低,减弱煤粒间的静电斥力减黏效果,因此表现为水煤浆的表观黏度增加.同时,淀粉长链的不规整结构,导致多层吸附中的外吸附层不稳定,易受外界影响而被破坏.这说明润湿作用、空间位阻效应与静电斥力效应之间存在一个平衡点.

2.2 单体用量对水煤浆表观黏度的影响

固定淀粉和丙烯酸的用量,单体质量分数分别为 0%、11.1%、20%、27.3%、33.3%,合成了一系列两性淀粉基水煤浆分散剂,制备浓度为 65%、分散剂用量为 0.4%的水煤浆,考察单体用量对水煤浆表观黏度的影响.水煤浆黏度测试温度为 25℃,采用剪切速率为 100 s<sup>-1</sup>时的黏度为参考水准.图 2 为单体用量对水煤浆表观黏度影响的变化曲线.

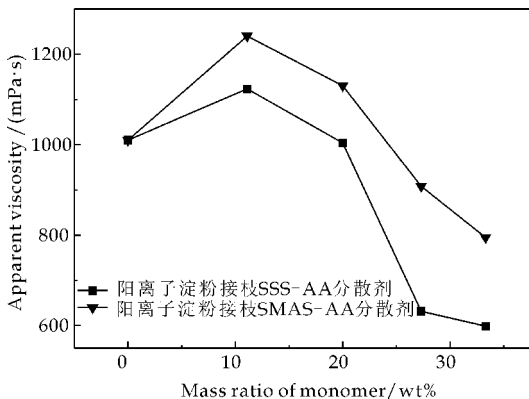


图 2 单体用量对水煤浆表观黏度的影响

由图 2 可见,随着单体用量的增加,水煤浆的表观黏度表现为先升高后降低,并在单体质量分数为 33.3%时,水煤浆表观黏度达到最低值.

当单体用量较少时,大量的阳离子淀粉的阳离子基团中和了煤表面的负电荷,强烈的静电引力使淀粉链和煤粒相互作用,使煤粒聚集,变现为水煤浆黏度增大;但当单体用量增加,引入大量疏水基团与煤吸附,同时大量的亲水基团与自由水结合,亲煤亲水逐渐达到平衡,疏水基团与煤吸附的同

时,亲水的淀粉长链伸展到自由水中,增加了煤粒间的空间位阻,大量的阴离子增加了煤粒间的静电斥力,因此表现为黏度逐渐降低。

2.3 分散剂的红外光谱

两性淀粉接枝 SSS-AA 分散剂谱图如图 3 所示。从图 3 可知,1 700  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 伸缩振动吸收峰,1 250  $\text{cm}^{-1}$  出现 C—O 的伸缩振动吸收峰,证明聚合物中存在 —COOH;1 600  $\text{cm}^{-1}$ ,1 450  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上不饱和碳的伸缩振动峰;614  $\text{cm}^{-1}$  为 S—O 键伸缩振动峰,1 108  $\text{cm}^{-1}$  附近有很强的反对称伸缩振动吸收峰说明存在醚键;2 500 ~ 2 000  $\text{cm}^{-1}$  无吸收峰表明分子中双键基本消失,各单体发生了共聚。根据以上分析结果判断,合成聚合物应为目标产物。

由图 3 中两性淀粉接枝 SMAS-AA 分散剂谱图分析可知,1 720  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 伸缩振动吸收峰,1 250  $\text{cm}^{-1}$  出现 C—O 的伸缩振动吸收峰,证明聚合物中存在 —COOH;614  $\text{cm}^{-1}$  为 S—O 键伸缩振动峰,1 108  $\text{cm}^{-1}$  附近有很强的反对称伸缩振动吸收峰说明存在醚键。说明甲基丙烯磺酸钠已经接枝成功,即合成聚合物应为目标产物。

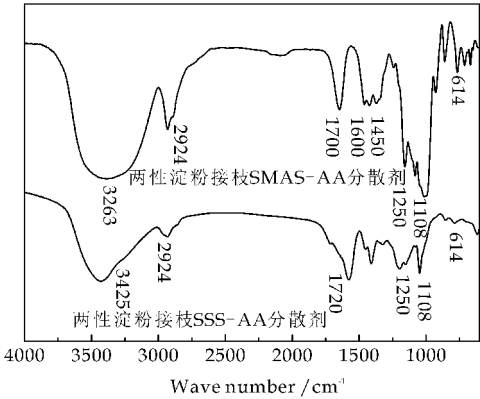


图 3 合成两种分散剂的红外光谱

2.4 接枝参数的分析

由表 3 可知,随着分散剂中淀粉质量的增加其接枝率和接枝效率呈下降趋势。说明淀粉的用量不宜太多,当淀粉质量分数为 25% 时,其接枝率和接枝效率达到最大,分别为 77.59%,94.84%。因此,接枝率随淀粉质量的增加而减小。

表 3 两性淀粉接枝 SSS-AA 分散剂的接枝参数			
	淀粉质量分数/%	接枝率/%	接枝效率/%
1	25	77.59	94.84
2	28.9	76.90	93.80
3	32.5	73.80	90.15
4	35.7	65.14	88.74

2.5 分散剂对煤表面电性的影响

如图 4 所示,所有电位均呈负电性,表明分散粒子为阴性,且随着分散剂浓度的增大,Zeta 电位绝对值逐渐增大,电位的增大说明加入分散剂后体系趋于稳定;同时,还说明分散剂与煤表面作用位点增加,在两相界面形成了更稳定的扩散双电层,连续相与附着在分散粒子上的流体稳定层之间的电势差随之增大,体系趋于稳定状态。

但当分散剂的用量超过一定数值时,Zeta 电位不再增加或有所下降,说明体系趋于更稳定的状态,即溶解或分散可以抵抗聚集,当分散剂含量增大到 0.4% 时,分散剂与煤粒之间的吸附达到平衡,体系处于稳定状态,Zeta 电位也趋于恒定,这时继续增加分散剂含量对 Zeta 电位的影响很小。

两性淀粉接枝 SSS-AA 分散剂制备的水煤浆 Zeta 电位绝对值更高,因此其分散体系稳定性更佳。

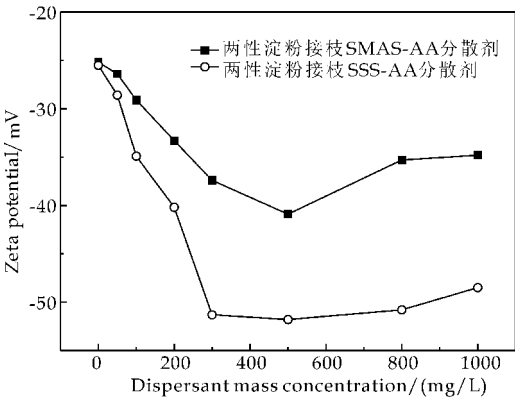


图 4 分散剂质量浓度对煤表面 Zeta 电位的影响

2.6 分散剂用量对水煤浆表观黏度的影响

由图 5 可知,当分散剂用量增加时,水煤浆黏度逐渐降低,并在分散剂浓度为 0.4% 时降到最低点。之后,再增加分散剂的用量,水煤浆的表观粘度反而增大<sup>[15]</sup>。

分散剂的加入使得煤表面由憎水变为亲水,减弱了煤粒之间的疏水作用,吸附在煤表面的分散剂分子使得煤表面的负电荷和阻止煤粒聚集的空间位阻效应得到增加,煤粒间相互排斥力增大,宏观表现为水煤浆黏度降低;而当分散剂加量过大时,由于煤表面亲水性过强,导致水化膜中水分过多,体系自由水减小,从而导致黏度增大。另外,淀粉基分散剂的长链缠绕也会增加表观黏度<sup>[16]</sup>。

当分散剂最佳用量为 0.4% 时,两性淀粉接枝 SSS-AA 分散剂的水煤浆表观黏度更低,因此其分

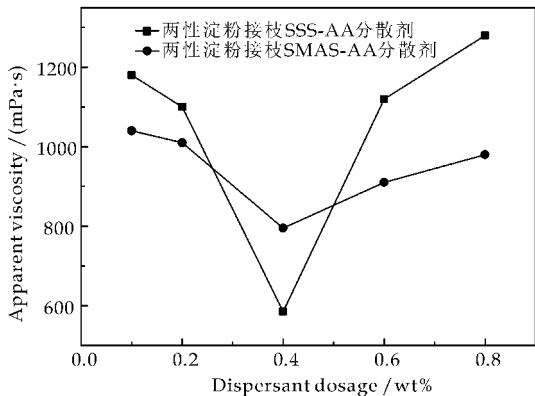


图 5 分散剂用量对水煤浆表观黏度的影响

散降黏效果更佳。

### 2.7 水煤浆浓度对水煤浆表观黏度的影响

水煤浆中分散剂的添加量为 0.4%(干基煤),测定不同水煤浆浓度的浆体在温度为 25℃、剪切速率为 100 s<sup>-1</sup> 条件下其表观黏度的变化,得出了水煤浆粘度随水煤浆浓度的变化曲线,其结果如图 6 所示。

由图 6 可知,两种分散剂作用于神华煤,水煤浆表观黏度都随着水煤浆浓度的增加而增加。两性淀粉接枝 SMAS-AA 聚合物分散剂的表观粘度随水煤浆浓度的增加呈直线上升;两性淀粉接枝 SSS-AA 聚合物分散剂在相对较低浓度时,表观黏度变化不大。在低浓度时,煤粒间发生团聚机会少,当浓度进一步增加,煤粒之间距离缩短,煤粒之间接触概率增大,容易发生团聚,并增加悬浮流动摩擦力,使表观黏度增加,流动性变差。

两种分散剂均含有大量羧基、羟基等亲水基团以及淀粉的亲水长链均能改善分散剂的亲水性和煤粒表面的疏水性,从而使水煤浆在较高浓度时具有较低的黏度<sup>[13]</sup>,同时,淀粉长链增大了煤粒之间的空间位阻效应,起到了良好的分散作用。

对比分析可知,两种分散剂作用于神华煤的最佳浓度均为 65%,此时两性淀粉接枝 SSS-AA 聚合物分散剂制备的水煤浆浓度明显低于两性淀粉接枝 SMAS-AA 聚合物分散剂,因此前者分散降黏性能更佳。

### 2.8 水煤浆稳定性

在最佳分散剂用量和制浆浓度下,水煤浆的稳定性可以通过水煤浆静置时间对水煤浆析水率的影响来表示,其结果如图 7 所示。

由图 7 可知,比较两种分散剂 7 d 内的析水率可以发现,随着时间的增加,析水率都在逐渐增大,而在第 7 d 时,两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散

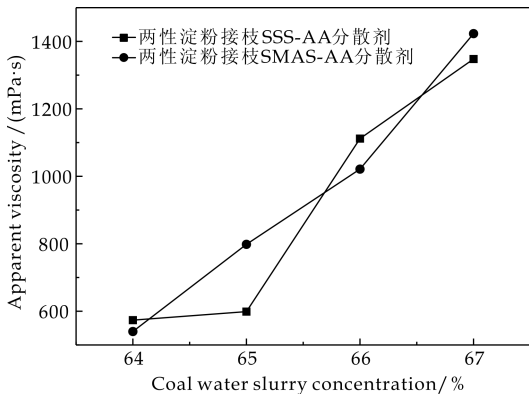


图 6 水煤浆浓度对水煤浆黏度的影响

剂的析水率较两性淀粉接枝 SMAS-AA 共聚物分散剂小,因此,两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散剂制备的水煤浆稳定性较好。

添加 0.4%两性淀粉接枝共聚物分散剂制备浓度为 65%的水煤浆静置 24 h 只有少量水析出,是因为阳离子淀粉链上的正电荷与煤表面的负电荷相互作用,结合作用加强,同时淀粉链上的多羟基、氧化得到的羧基与水分子有氢键作用,并且淀粉长链的空间位阻作用,使水煤浆的贮存稳定性提高,分散性能好,静止时淀粉直链上的多羟基、羧基起到保水作用。

对比两种分散剂,两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散剂结构中的苯环能够更好地与煤结合,因此具有更优的稳定性。

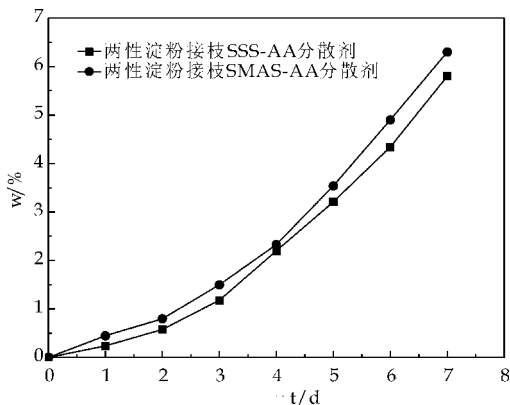


图 7 分散剂对水煤浆稳定性的影响

## 3 结论

(1)两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散剂,比两性淀粉接枝 SMAS-AA 共聚物分散剂,具有更为优良的降黏效果,并明显增强了浆体的静态稳定性。当 SSS-AA 分散剂用量为 0.4%、水煤浆浓度为 65%时,水煤浆的分散性能最佳,其表观黏度为

(下转第 92 页)



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0088-05

# 微波辐射下耐盐性 P(AA/AM/DMC) 高吸水性树脂的制备

来水利, 陈昱声, 王晶丽, 于金凤

(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:**以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)等为原料, 采用微波辐射法制备了 P(AA/AM/DMC)耐盐性高吸水性树脂. 分别考察了 DMC 用量、AA 中和度、引发剂和交联剂用量、微波功率、反应时间、反应温度等对树脂吸水及吸生理盐水倍率的影响, 并确定了最佳反应条件为:  $m(\text{AA}) : m(\text{AM}) : m(\text{DMC}) = 10 : 1 : 5$ , AA 中和度为 70%, 微波功率为 350 W, 反应时间为 25 s, 引发剂用量为 0.83% (占单体总质量, 下同), 交联剂用量为 0.02%, 反应温度为 70 °C. 此时合成的高吸水性树脂的吸水倍率为 1 010 g/g, 吸生理盐水倍率可达 209 g/g.

**关键词:**耐盐性; 高吸水树脂; 微波辐射; 丙烯酸; 丙烯酰胺

**中图分类号:** TQ322.9

**文献标志码:** A

## Synthesis of P(AA/AM/DMC) salt-tolerant superabsorbent resin under microwave irradiation

LAI Shui-li, CHEN Yu-sheng, WANG Jing-li, YU Jin-feng

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

**Abstract:** The salt-tolerant superabsorbent resin was synthesized by acrylic(AA), acrylamide (AM), and methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride(DMC) under microwave irradiation. The effects of DMC dosage, neutralization of acrylic acid (AA), the amount of initiator and cross-linking agent, microwave power, reaction time, reaction temperature on the absorption capacity was studied. The optimum reaction conditions were determined as follows: mass ratios of AA : AM : DMC equal to 10 : 1 : 5, neutralization was 70%, microwave irradiation power was 350 W, reaction time was 25 s, the amount of initiator and cross-linking agent were 0.83% and 0.02% (based on mass of the total monomer), reaction temperature was 70 °C. The result showed that the absorbent ability of this resin was 1 010 g/g for pure water and 209 g/g for saline solution.

**Key words:** salt-tolerant; superabsorbent resin; microwave irradiation; acrylic; acrylamide

\* 收稿日期: 2015-01-11

**基金项目:** 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS016); 咸阳市科技计划项目(2012k05-02); 榆林市科技计划项目(2011); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(201310708)

**作者简介:** 来水利(1965—), 男, 陕西富平人, 教授, 硕士, 研究方向: 精细化工助剂



## 0 引言

高吸水性树脂(SAR)是近年研发出来的一种含有羧基、羟基等强亲水性基团,并具有一定交联度的功能性高分子材料.它不仅具有非常强的吸水性能,而且还具有很强的保水能力,因此广泛地应用于个人卫生用品、工农业生产、土木建筑等行业<sup>[1,2]</sup>.但由于其吸水机理的制约,在通常情况下,高吸水性树脂对于纯水具有较高的吸水率,但对于含电解质溶液的水的吸收能力则较低,一般情况下其吸生理盐水的倍率仅为吸去离子水倍率的 10% 左右.然而,高吸水性树脂的使用环境一般都有盐类存在,因此提高其耐盐性对其实际的应用具有十分重要的意义<sup>[3,4]</sup>.

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)是一种阳离子性单体,由于其分子链中有阳离子性的亲水基团季铵基,可以减小树脂在盐溶液中的盐效应,从而提高了树脂的耐盐性<sup>[5]</sup>.微波具有快速加热、内部加热和节能等优点,能够较大地提高反应速率<sup>[6]</sup>.因此,本实验采用微波辐射技术制备丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)三元共聚物,以缩短反应时间,提高吸水树脂的耐盐性.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

(1)主要试剂:丙烯酸(AA),AR,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酰胺(AM),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),AR,西安三浦精细化工厂;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA),AR,天津傲然精细化工研究所;K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、NaHSO<sub>3</sub>、NaOH、NaCl 等,均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

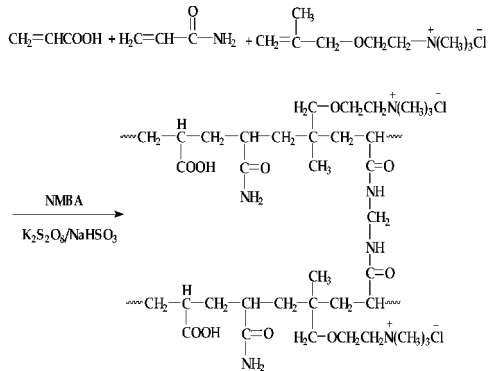
(2)主要仪器:微波、紫外、超声波三位一体合成萃取反应仪,UWave-1000 型,上海新仪微波化学科技有限公司;电热鼓风干燥箱,101-1 型,北京科伟永兴仪器有限公司;摇摆式高速中药粉碎机,YBY-200 型,广州市一搏机电设备有限公司;红外光谱分析仪,Spectrum 100 型,美国 Perkin Elmer 公司.

### 1.2 高吸水性树脂的制备

取 10 gAA 缓慢加入到装有质量分数为 40% NaOH 溶液的 250 mL 烧杯中,在冰水浴下调节其中和度,再加入 1g 的 AM 和一定量的 DMC.称取

定量的交联剂 NMBA、引发剂 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 NaHSO<sub>3</sub>(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 NaHSO<sub>3</sub> 的摩尔比为 1:1),溶于 10~15 mL 的蒸馏水中,然后将其加入到单体混合物中,搅拌均匀,转移至微波合成萃取反应仪中,设定好微波辐射功率、反应温度、微波辐射时间,开始反应.待反应结束后,取出烧杯,得到粘稠状的产物,将该产物放入烘箱中于 80 °C 干燥 24 h 并粉碎,收集 60~100 目的产品,此时产品在吸水或吸盐水时能刚好吸收充分并且不破坏其形状,能充分发挥其作用.

其化学反应方程式如下:



### 1.3 吸水倍率及吸生理盐水倍率的测定

吸水倍率及吸生理盐水倍率的测定,可参考文献<sup>[7]</sup>的方法进行.

### 1.4 产物的红外表征

反应得到的产物经三次醇洗后,干燥得到较纯净的 P(AA-AM-DMC)样品,采用 KBr 压片法,在 Per kin Elmer 公司生产的 Spectrum 100 型红外光谱分析仪上测定产物的红外光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DMC 用量对吸液倍率的影响

图 1 是在其它条件不变的情况下,随着 DMC 加入量的不同,其合成产物吸水倍率及吸生理盐水倍率(统称吸液倍率)的变化规律.由图 1 可知,随着 DMC 用量的增大,吸水及吸生理盐水倍率均呈现先增大后减小的趋势.当 DMC 加入量为 3 g 时吸水倍率达到最大,5 g 时吸生理盐水倍率达最大值.这是因为随着 DMC 的加入,在分子链上引入了阳离子性的亲水基团季铵基,减小了树脂在盐溶液中的盐效应,同时因为分子链上多种亲水性基团相互协同作用加强,进而耐盐性增强<sup>[8,9]</sup>.

因此,为提高耐盐性,选 DMC 的用量为 5 g.需要说明的是,因为本文主要研究耐盐性较强的高吸水性树脂,合成的树脂主要应用于盐性较高的环

境中,所以选取了取耐盐性较好的这个条件,即选取 DMC 的用量为 5 g.

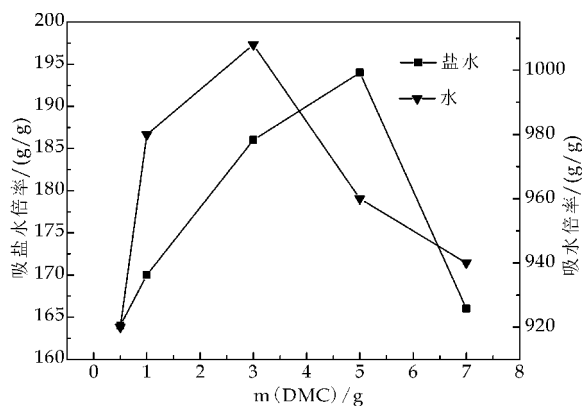


图 1 DMC 用量对吸液性能的影响

## 2.2 AA 中和度对吸液倍率的影响

图 2 是随着 AA 中和度的不同,其合成产物吸水倍率的变化情况.由图 2 可知,在中和度达到 70% 时两者都达到最大.耐盐性丙烯酸系高吸水树脂的吸水倍率主要是由其内部网状结构的内外渗透压来决定的,中和度如果低于 70%,则其网状结构内部  $\text{Na}^+$  的浓度较小,由此而产生的渗透压也较小,而随着中和度的增加,其  $\text{Na}^+$  离子浓度增加,吸水倍率呈上升趋势;但如果中和度高于 70%,网状结构中的  $\text{Na}^+$  浓度较大,离子与水分子间的作用多而强,使得氢键之间的排列更具有方向性,由于相邻的氢键彼此干扰和羧基基团的相互排斥,限制了链的自由运动,使聚合物的微孔不能充分发挥其贮水能力,因此聚合物的吸水倍率下降<sup>[10]</sup>.

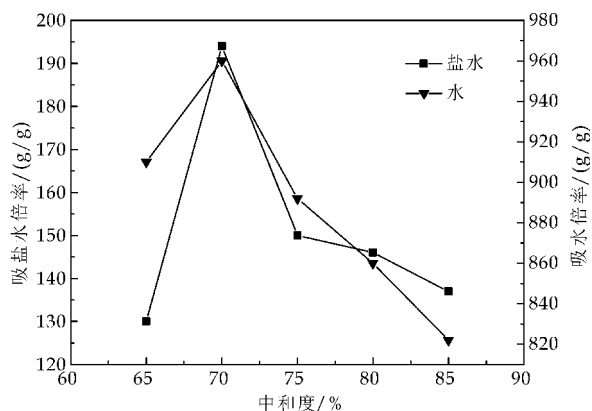


图 2 AA 中和度对吸液性能的影响

## 2.3 交联剂 NMBA 用量对吸液倍率的影响

图 3 是在不同交联剂 NMBA 用量时,其产物吸液倍率的变化规律.由图 3 可知,在 NMBA 用量为 0.02% (占总单体质量的分) 时吸水及吸生理盐水倍率皆为最大.因为交联剂用量的大小,决定

了树脂网络空间的大小,从而对树脂的吸液倍率有很大的影响<sup>[9,11]</sup>.当 NMBA 低于 0.02% 时,由于交联度较低,合成的高吸水性树脂部分溶解,吸液倍率较低;当交联剂用量为 0.02% 时,由于形成交联适度的空间网状结构,因此吸液倍率达到最大;但当交联剂用量高于 0.02% 时,随着树脂交联密度的增大,树脂网络空间逐渐减小,吸液倍率也减小.

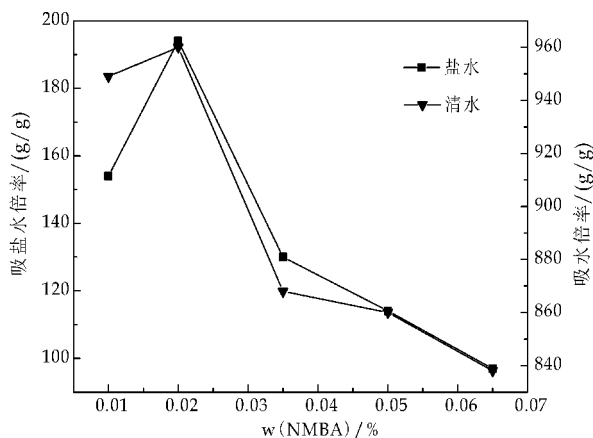


图 3 交联剂用量对吸液性能的影响

## 2.4 引发剂用量对吸液倍率的影响

图 4 为不同引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{NaHSO}_3$  与  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的摩尔比为 1 : 1) 用量时,其产物吸液倍率的变化规律.由图 4 可知,引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  用量过多或过少时,合成树脂的吸液倍率都较低.这是因为引发剂用量过大,共聚物网络结构上链终止点的数量相对增多,交联点间的分子量过小,吸液倍率较低;反之,当引发剂用量较少时,共聚物网络结构上链终止点的数量相对较少,聚合物交联点间的分子量过大,交联密度较低,从而形成的三维网络结构不完整,所以吸液倍率也较低<sup>[12]</sup>.当引发剂用量为 0.73% (占总单体质量分数) 时,吸水倍率最大;当引发剂用量为 0.83% 时吸生理盐水倍率达到最大.

## 2.5 微波辐射功率对吸液倍率的影响

图 5 是在其它反应条件不变的情况下,随着微波辐射功率的变化,其合成产物吸液倍率的变化情况.由图 5 可知,在 350 W 时吸水及吸生理盐水倍率都达到最大值.微波反应功率极大地影响着树脂的吸水倍率,功率过低,反应速率慢,反应不完全,没有很好地形成空间网络结构,吸液倍率较低;功率过高,反应中体系温度升得过快,甚至局部产生暴聚,树脂的网状结构不能很好地形成<sup>[13]</sup>.

## 2.6 微波辐射时间对吸液倍率的影响

图 6 是不同微波辐射时间下,其产物吸液倍率

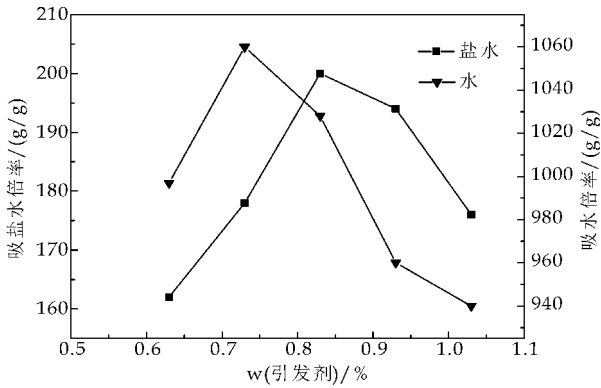


图 4 引发剂用量对吸液性能的影响

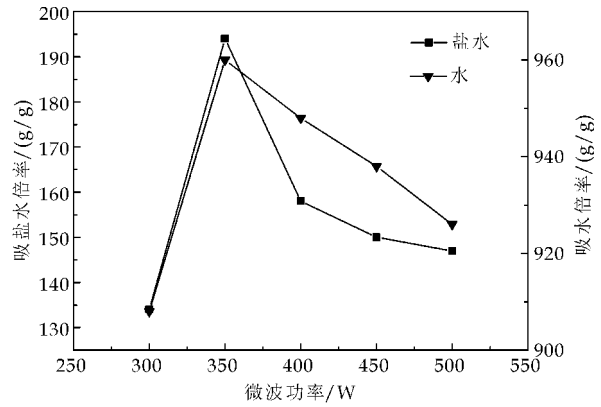


图 5 微波功率对吸液性能的影响

的变化规律.由图 6 可知,微波反应功率一定时,反应时间极大地影响着树脂的制备及性能.时间过短,反应中体系温度低,难以引发聚合;若时间太长,导致温度升得过高,局部产生暴聚,树脂的网状结构不能很好地形成,使得吸液倍率下降.在微波辐射 25 s 时,树脂的吸水倍率为 1 060 g/g,吸生理盐水倍率可达 200 g/g.

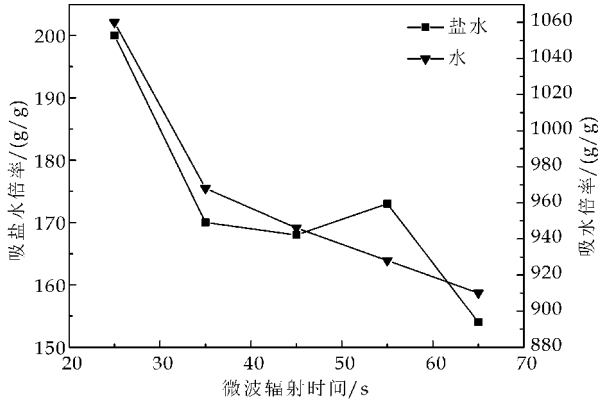


图 6 微波辐射时间对吸液性能的影响

2.7 反应温度对吸液倍率的影响

图 7 为不同反应温度时,其产物吸液倍率的变化规律.由图 7 可知,随着反应温度的上升,吸液倍率呈先增大后减小的变化规律,当反应温度为 70 ℃时,吸水倍率达到 1 010 g/g,吸生理盐水倍率达

209 g/g.因为聚合温度太高,反应速度过快,易造成暴聚,吸液倍率较低;聚合温度过低,聚合不能进行或聚合反应速度较慢,没有很好地交联形成空间网络结构,吸液倍率也较小<sup>[14]</sup>.

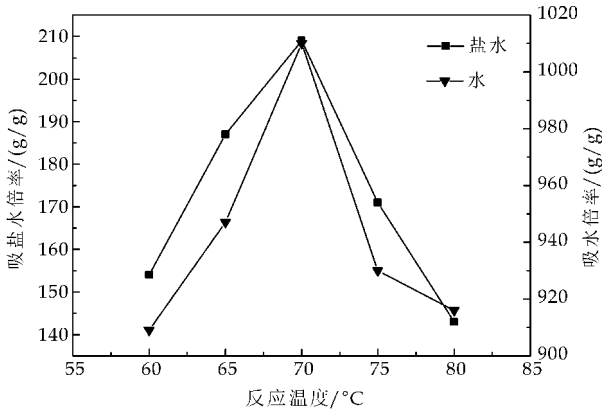


图 7 反应温度对吸液性能的影响

2.8 合成树脂的 IR 谱图

图 8 是较佳工艺条件下所制备 P(AA/AM/DMC)三元共聚高吸水性树脂的红外光谱图.从图 8 可以看出,3 445  $\text{cm}^{-1}$  是酰胺中 N—H 键的伸缩振动峰,2 933  $\text{cm}^{-1}$  处为三种单体聚合后分子中 C—H 的伸缩振动峰;在 1 406  $\text{cm}^{-1}$ 、1 569  $\text{cm}^{-1}$  附近出现—COONa 的特征吸收峰;在 1 656  $\text{cm}^{-1}$  处出现—CONH<sub>2</sub> 的特征吸收峰(反应得到的产物是经三次醇洗、干燥后得到的较纯净的 P(AA-AM-DMC)样品,不存在 C=C 双键的吸收峰.且已有较多其它文献,如文献[3]和[13]均表明:在 1 656  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰是—CONH<sub>2</sub> 的特征吸收峰)表明—CONH<sub>2</sub> 并未全部被碱解成—COONa;在 1 724  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 的特征吸收峰;在 1 452  $\text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>2</sub>—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 亚甲基的弯曲振动吸收峰;954  $\text{cm}^{-1}$  处为季铵基的吸收峰.这些表明所制备的产物为三种单体的共聚物,与目标产物结构基本一致.

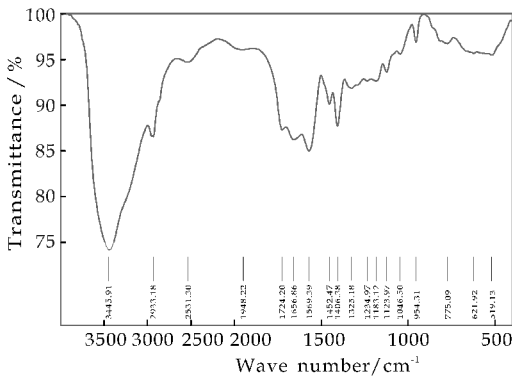


图 8 P(AA/AM/DMC)的红外谱图

### 3 结论

本实验采用微波辐射技术,通过对 AA 和 AM 混合单体中加入阳离子单体 DMC 的方法来提高耐盐性,考察了 DMC 添加量、引发剂用量、交联剂用量、微波功率、反应时间、反应温度等条件对高吸水性树脂吸水及吸生理盐水倍率的影响。

通过实验确定了最佳制备工艺条件为:  $m(\text{AA}):m(\text{AM}):m(\text{DMC})=10:1:5$ , AA 中和度为 70%,微波功率为 350 W,反应时间为 25 s,引发剂用量为 0.83%,交联剂用量为 0.02%,温度为 70℃。此时合成的高吸水性树脂的吸水倍率为 1 010 g/g,吸生理盐水倍率可达 209 g/g。

### 参考文献

- [1] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 291-15.
- [2] Zhang Ji, Yuan Kun, Wang Yunpu, et al. Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization[J]. Materials Letters, 2007, 61(2): 316-320.
- [3] 徐继红, 陶俊, 徐国财, 等. 微波辐射二元共聚高吸水树脂的合成及性能[J]. 精细化工, 2010, 27(12): 1 171-1 175.
- [4] Liu Yang, Xie Jianjun, Zhu Meifang, et al. A study of the

synthesis and properties of AM/AMPS copolymer as superabsorbent[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(12): 1 074-1 078.

- [5] 刘书林, 王翠玲, 陈志安, 等. 高岭土复合耐盐型高吸水性树脂的合成[J]. 精细化工, 2012, 29(9): 836-839, 849.
- [6] 何德林, 王锡臣. 微波技术在聚合反应中的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 20-24.
- [7] 来水利, 陈峰, 韩武军. 微波法合成凹凸棒复合丙烯酸高吸水性树脂的研究[J]. 精细化工, 2010, 27(3): 296-299.
- [8] 谭德新, 王艳丽, 吉小利, 等. 四元共聚高吸水性树脂的微波辐射合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(9): 26-29.
- [9] 赵宝秀, 王鹤, 郑形, 等. 微波辐射纤维素基高吸水树脂的合成工艺及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 133-136.
- [10] 路建美, 朱秀林, 王丽华, 等. 微波法合成两性高吸水性树脂[J]. 石油化工, 1997, 26(3): 152-155.
- [11] 来水利, 陈峰, 韩武军. 微波法合成凹凸棒复合丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 中国塑料, 2010, 24(3): 41-44.
- [12] 来水利, 高莹华, 罗娜娜. 单模聚焦微波辐射合成 PAA/AM 有机蒙脱土高吸水性树脂的研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(9): 32-36.
- [13] 徐昆, 宋春雷, 张文德, 等. 微波法合成淀粉接枝丙烯酸盐类高吸水性树脂的研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(3): 473-478.
- [14] 舒静, 任丽丽, 张铁珍. 微波辐射淀粉接枝丙烯酸合成高吸水树脂[J]. 微波学报, 2009, 25(5): 92-96.

(上接第 87 页)

574 mPa · s.

(2) 当阳离子淀粉质量分数为 25%, 单体质量分数为 33.3% 时, 合成的两性淀粉接枝 SSS-AA 共聚物分散剂性能最佳。

### 参考文献

- [1] 谢欣馨, 戴爱军, 杜彦学, 等. 水煤浆分散剂的发展动向[J]. 煤炭加工与综合利用, 2010(2): 43-46.
- [2] 张延霖, 邱学青, 王卫星. 水煤浆分散剂的发展动向[J]. 现代化工, 2004, 24(3): 16-19.
- [3] 李凤起, 朱书全. 水煤浆添加剂改性木质素磺酸钠结构与性能的研究[J]. 煤炭学报, 2000, 25(4): 439-443.
- [4] 魏辉, 张光华, 李云飞, 等. 新型聚羧酸水煤浆分散剂对制浆性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(8): 122-128.
- [5] 谢宝东, 邱学青, 王卫星. 木质素改性木质素水煤浆添加剂[J]. 造纸科学与技术, 2003, 22(6): 120-124.
- [6] 周明松, 邱学青, 王卫星. 水煤浆分散剂的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(8): 846-851.
- [7] 张光华, 魏辉, 费菲. 丙烯酸系水煤浆添加剂的合成研究进展[J]. 皮革与化工, 2010, 27(4): 35-38.

- [8] 李艳, 乔卫红, 李宗石. 聚羧酸系接枝共聚物分散剂的研究进展[J]. 广州化工, 2005, 33(1): 6-18.
- [9] 茅晔辉, 朱书全, 吴晓华, 等. 聚羧酸系水煤浆分散剂的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(12): 90-93.
- [10] 周明松, 邱学青, 王卫星. 水煤浆分散剂研究进展[J]. 煤炭转化, 2004, 27(3): 12-16.
- [11] 傅丛, 李英华, 孙刚. 水煤浆稳定性测定方法的研究和标准制定[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(4): 20-23.
- [12] 吴晓华, 朱书全, 茅晔辉. 聚羧酸系水煤浆添加剂的合成及性能研究[J]. 选煤技术, 2007(4): 37-40.
- [13] Zhang J, Zhang L M, Li Z M, et al. Interactions between of the hydrophobically-modified water-soluble amphoteric cellulosic graft copolymer and clay[J]. Acta Phys.-Chim. Sin, 2002, 18(4): 315-320.
- [14] 邹立壮, 朱书全, 王晓玲, 等. 不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究-分散剂改性煤粒的界面性质及其对 CWS 性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 160-165.
- [15] 李俊国, 张光华, 朱军峰, 等. 腐殖酸基水煤浆分散剂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 95-100.
- [16] 赵方, 张光华, 韩文静, 等. 淀粉接枝共聚物水煤浆分散剂制浆性能的研究[J]. 煤炭转化, 2012, 35(2): 51-55.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0093-05

# 石墨烯/EDTA 修饰碳糊电极测定铜离子

顾 玲<sup>1</sup>, 刘彦平<sup>1</sup>, 张 苗<sup>2</sup>

(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. 陕西华星电子集团有限公司, 陕西 咸阳 712099)

**摘 要:**实验制备了石墨烯并采用扫描电子显微镜和红外对其进行了表征,将制备的石墨烯修饰在 EDTA/碳糊电极上制得石墨烯/EDTA/修饰碳糊电极,研究了铜离子在该修饰碳糊电极上的电化学行为.结果表明:在 0.2 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液(pH 为 4.0)中,修饰电极对铜的氧化溶出有良好的催化作用,阳极溶出峰电流与  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度在  $4.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$  mol/L 呈良好的线性关系,检出限为  $1.8 \times 10^{-10}$  mol/L.用于测定金属铜离子结果满意.

**关键词:**石墨烯; 修饰电极; 阳极溶出伏安法; 铜离子

中图分类号:O657.1 文献标志码: A

## Graphene/EDTA modified paste electrode used in the determination of copperion

GU Ling<sup>1</sup>, LIU Yan-ping<sup>1</sup>, ZHANG Miao<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Huaxing Electronic Group Co., Ltd., Xianyang 712099, China)

**Abstract:**We synthesized graphene, which was characterized by SEM and IR, was used to EDTA/CPE electrode surface to prepare graphene/EDTA modified paste electrode (GR/EDTA/CPE). The electrochemical behavior of copperion at the modified electrode was studied. The result showed that the resulting modified electrode had high eletrocatalytic activity to the copperion in 0.2 mol/L NaAc-HAc buffer solution of pH 4.0. linear relationship between values of peak current of anodic stripping and concentration of copperion was obtained in the range from  $4.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$  mol/L ,with detection limit of  $1.8 \times 10^{-10}$  mol/L. The prepared electrode showed satisfactory results in copperion determination.

**Key words:**graphene; modified electrode; anodic stripping voltammetry; copperion

0 引言

铜离子是生物体必需的微量元素之一,若体内缺乏铜离子,会导致造血功能及酶活性下降,血管脆性增加,易产生冠心病等疾病<sup>[1]</sup>.然而过多的铜被摄入体内会出现上腹疼痛、恶心呕吐、急性溶血等中毒现象,从而铜的测定分析深受人们重视.近年来,测定微量铜含量的常用方法有电感耦合等离

\* 收稿日期:2015-01-08  
作者简介:顾 玲(1962—),女,上海人,副教授,硕士生导师,研究方向:电化学分析

子体质谱法<sup>[2]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[3,4]</sup>、分光光度法<sup>[5,6]</sup>、电化学分析<sup>[7,8]</sup>等。电化学分析具有操作简单、测定速度快、检测成本低等诸多优点,从而成为检测铜等金属离子的最佳方法。

乙二胺四乙酸(EDTA)有六个配位原子,是一种良好的配合剂,尤其是对金属离子具有很强的络合能力。基于此,电化学分析经常用它做电极的修饰剂或对其进行改性后做电极的修饰剂取得了很好的效果。张胜帮<sup>[9]</sup>等用 EDTA 制备的修饰碳糊电极测定银离子,检出限达到了  $6.8 \times 10^{-10}$  mol/L。石墨烯的理论比表面积高达  $2\,600\text{ m}^2/\text{g}$ ,具有良好的导电能力( $3\,000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>,室温电子迁移率下达( $15\,000\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )<sup>[11]</sup>,从而成为电化学的热点<sup>[12,13]</sup>。在已有的报道里尚未见到以碳糊电极为基体,用石墨烯和 EDTA 共同修饰电极并测定铜离子。

本文在 EDTA/碳糊电极(EDTA/CPE)上,将制备的石墨烯混合液均匀的滴涂在 EDTA/CPE 电极的表面,从而制备了石墨烯/EDTA/CPE 电极(GR/EDTA/CPE)。在研究该电极对铜离子的电化学氧化催化时发现该电极对提高检测的灵敏度、选择性和准确性均取得了很好的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 主要仪器

LK98BII 型微机电化学分析系统, S-4800 扫描电子显微镜, VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪,三电极系统:碳糊电极或石墨烯/EDTA 修饰碳糊电极为工作电极(自制),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为辅助电极。

#### 1.1.2 主要试剂

天然鳞片石墨(厚度小于  $30\text{ }\mu\text{m}$ ),石墨粉(光谱纯),其余试剂均为分析纯。乙二胺四乙酸二钠;甲基硅油;98%浓硫酸;过硫酸铵;五氧化二磷;高锰酸钾;30% $\text{H}_2\text{O}_2$ ;试验用水为二次蒸馏水。

准确称取  $0.025\,0\text{ g}$  硫酸铜溶于少量水中,加入几滴硫酸(1:1),移入  $100\text{ mL}$  容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,配制成  $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L Cu}^{2+}$  储备液,用时逐级稀释。

### 1.2 石墨烯的制备

氧化石墨烯的制备:首先,按照 Kovtyukhova 等<sup>[14]</sup>的方法对石墨进行预氧化处理以提高石墨的氧化程度和层间距。将  $5.0\text{ g}$  石墨粉,  $12\text{ mL}$  浓硫

酸,  $2.4\text{ g}$  过硫酸铵和  $2.5\text{ g}$  五氧化二磷混合,并在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  搅拌  $6\text{ h}$ 。然后离心、过滤,并将沉淀用二次蒸馏水洗至中性,在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  条件下真空干燥  $12\text{ h}$ 。

其次,采用经典的 Hummers 法<sup>[15]</sup>制备氧化石墨烯。将上述  $1.0\text{ g}$  产物和  $23\text{ mL}$  浓硫酸加入烧瓶中,烧瓶放入冰水浴冷却至  $4\text{ }^\circ\text{C}$  以下,  $1\text{ h}$  以后将  $3.0\text{ g}$  高锰酸钾缓慢地加入烧瓶中,搅拌  $5\text{ min}$  后,将盛有混合物的烧瓶放入水浴中,在  $35\text{ }^\circ\text{C}$  条件下反应  $2\text{ h}$ 。然后加入  $46\text{ mL}$  二次蒸馏水,温度加热到  $95\text{ }^\circ\text{C}$  反应  $15\text{ min}$ 。用  $200\text{ mL}$  二次蒸馏水和  $2.5\text{ mL}$  (30%) $\text{H}_2\text{O}_2$  终止反应。过滤得到的沉淀用 5% 的盐酸和二次蒸馏水充分清洗至  $\text{pH} \approx 7.0$ ,并用  $\text{BaCl}_2$  溶液检测滤液无硫酸根离子。然后在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  条件下真空干燥即得到氧化石墨烯(GO)固体。

石墨烯的制备:取  $100.0\text{ mg GO}$  溶于  $100\text{ mL}$  二次蒸馏水中,超声分散大约  $2\text{ h}$  后形成浓度为  $1.0\text{ g/LGO}$  均匀的分散液。将 GO 分散液分装在 3 个容量为  $50\text{ mL}$  反应釜中,在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  条件下加热反应  $16\text{ h}$ 。所得产品在  $4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  经无水乙醇和超纯水交替离心清洗 10 次以上,然后烘干即得到石墨烯(GR)固体。

### 1.3 修饰电极的制备

#### 1.3.1 裸电极(CPE)

将质量比为 4:1 的石墨粉与甲基硅油充分研磨混合均匀制成糊状,填充到内径为  $3\text{ mm}$  的塑胶管中压实,在管的另一端插入一根铜丝作为电极的导线,然后在称量纸上抛光并用二次蒸馏水冲洗电极的表面以备用。

#### 1.3.2 EDTA 修饰碳糊电极(EDTA/CPE)的制备

参照文献[9],称取  $2.0\text{ g}$  石墨粉与  $0.1\text{ mol/L}$  乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液混合,加入少量无水乙醇充分搅拌,在红外灯下烘干后加入  $0.5\text{ g}$  甲基硅油混合至糊状,然后按裸电极的制备方法制备得到 EDTA/CPE。

#### 1.3.3 石墨烯/EDTA 修饰碳糊电极(GR/EDTA/CPE)的制备

称取  $100.0\text{ mg GR}$  加入  $100.0\text{ mg}$  去离子水中,超声分散  $2\text{ h}$  后得到均匀的 GR 混合液,然后用微量进样器取  $10\text{ }\mu\text{L}$  滴在处理好的 EDTA/CPE 电极表面涂布均匀,待自然晾干后便制得石墨烯/EDTA 修饰碳糊电极(GR/EDTA/CPE)。

### 1.4 实验方法

在测定铜离子之前,将裸电极和制备的修饰电

极插入空白缓冲液中,在-0.50~0.20 V 电位区间用循环伏安法(CV)以 100 mV/s 的扫描速度扫描数圈至基线稳定,再在含有一定浓度铜离子溶液中运用线性扫描溶出伏安法(SLSV)以相同的电位范围和扫描速度对铜离子进行测定,记录峰电位和峰电流.每次测定后将电极置于空白底液中进行 CV 扫描至无明显峰出现,以清洗吸附在电极表面的铜离子后再次使用.

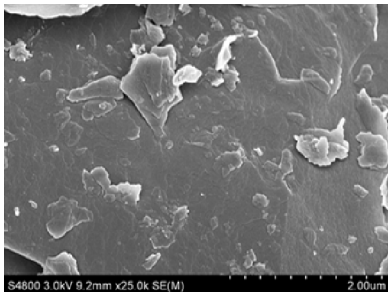
2 结果与讨论

2.1 石墨烯和 GR/EDTA/CPE 的表征

2.1.1 石墨烯的 SEM 分析

采用扫描电子显微镜(SEM)对石墨和石墨烯的表面进行表征,结果如图 1 所示.

图 1(a)显示石墨的表面平滑,且颗粒状依然可见;图 1(b)显示石墨烯形成的片层状结构比较明显,且边缘有褶皱出现,这与相关报道一致<sup>[16]</sup>,这说明石墨经过高温氧化剥离后已形成石墨烯.



(a) 石墨 SEM



(b) 石墨烯 SEM

图 1 石墨和石墨烯 SEM 图

2.1.2 石墨烯的 IR 分析

图 2(a)3 383.65 cm<sup>-1</sup>处和图 2(b)3 343.72 cm<sup>-1</sup>处所形成的较强、较宽吸收峰应归属于-OH 的伸缩振动,图 2(a)1 728.73 cm<sup>-1</sup>应归属于 C=O 的弯曲振动,1 629.68 cm<sup>-1</sup>归属于水的一 OH 伸缩振动,1 112.75 cm<sup>-1</sup>归属于 C-O-C 伸缩振动.图 2(b)1 643.68 cm<sup>-1</sup>归属于 C=C 的伸缩振动,此处吸收带是石墨烯环碳上伸缩振动特征峰<sup>[17,18]</sup>.图 2(b)与(a)相比,在 1 728.73 cm<sup>-1</sup>、

1 112.75 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰明显减弱甚至消失,说明氧化石墨烯被成功还原,这与通过上述方法制备石墨烯的报道<sup>[19]</sup>吻合,这说明本实验已成功的制备了石墨烯<sup>[20]</sup>.

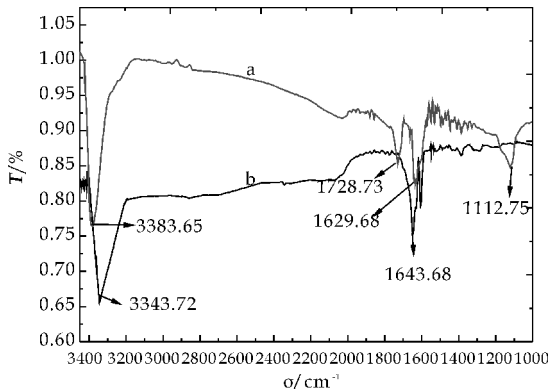
2.1.3 GR / EDTA /CPE 的 CV 扫描

分别将裸电极和 GR/EDTA/CPE 电极插入到含 1.0×10<sup>-3</sup> mol/L K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]溶液(KCl 为支持电解质)中,在-0.20~0.80 电位范围内,以 100 mV/s 的扫速进行 CV 扫描.

如图 3 所示,[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 探针在 GR/EDTA/CPE(曲线 b)上产生一对峰形较好的氧化还原峰,与 CPE(曲线 a)相比,[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 电对的氧化还原峰更对称,可逆性变好,峰电位差变小,峰电流显著提高(曲线 a, *i*<sub>pa</sub> = -7.258 μA, *E*<sub>pa</sub> = 0.293 V, *i*<sub>pc</sub> = 6.734 μA, *E*<sub>pc</sub> = 0.187 V, Δ*E*<sub>p</sub> = 106 mV, 曲线 b, *i*<sub>pa</sub> = -13.826 μA, *E*<sub>pa</sub> = 0.270 V, *i*<sub>pc</sub> = 13.629 μA, *E*<sub>pc</sub> = 0.197 V, Δ*E*<sub>p</sub> = 73 mV).原因是石墨烯的导电能力强,比表面积大,活性位点多,电子迁移速率快<sup>[17]</sup>,从而有效地提高了电极的灵敏度.

2.2 Cu<sup>2+</sup> 在不同电极上的电化学行为

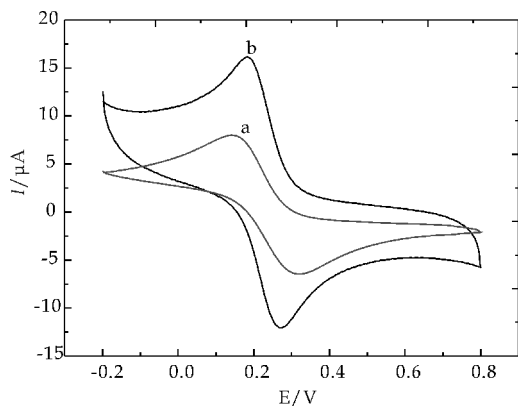
CPE、EDTA/CPE、GR/CPE、GR/EDTA/CPE 在 10 mL 含 1.0×10<sup>-5</sup> mol/L Cu<sup>2+</sup> pH4.0 的 0.2 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液中,于-0.50 V 处富集搅拌 100 s,静置 30 s,然后记录-0.50~0.20 V 区间内的阳极溶出峰电流,结果如图 4 所示.



a: 氧化石墨烯; b: 石墨烯

图 2 氧化石墨烯和石墨烯的红外光谱图

由图 4 可知,Cu<sup>2+</sup> 在 CPE 上的峰电流较小,EDTA 由于具有较强的络合能力和石墨烯具有优良的导电能力和大的比表面积,所以,与 CPE 相比,Cu<sup>2+</sup> 在 EDTA/CPE、GR/CPE 峰电流均有明显增加.GR/EDTA/CPE 电极既有石墨烯导电能力强,比表面积大,活性位点多的优点,同时具有



a:3CPE; b:GR/EDTA/CPE

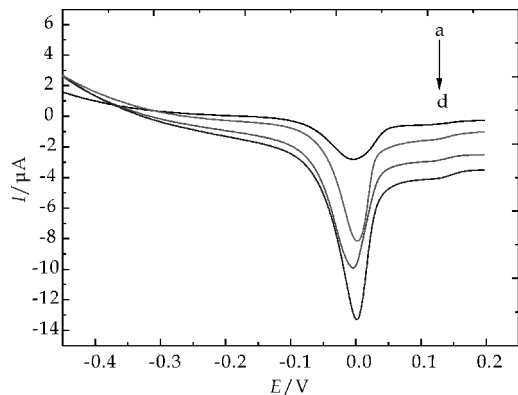
图 3 CPE 和 GR/EDTA/CPE 在  $K_4[Fe(CN)_6]$  溶液中的 CV 图

EDTA 络合能力强的特点,所以峰电流均高于其他电极,比 CPE 大约提高 5 倍。

## 2.3 实验条件优化

### 2.3.1 支持电解质对测定 $Cu^{2+}$ 的影响

电化学分析中,介质不仅会直接影响电极的电化学性能,而且还对分析物的电化学响应也有很大的影响。分别选用 Britton-Robison 缓冲溶液、邻苯二甲酸氢钾、 $H_2SO_4$ 、 $KNO_3$ 、KCl、PBS 缓冲液做为支持电解质。结果表明,在 pH4.0 NaAc-HAc 缓冲液中溶出峰电流最大,溶出峰形最好,背景电流相对较低,因此本实验选择 0.20 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液作为支持电解质。



a~d:依次为 CPE、EDTA/CPE、GR/CPE、GR/EDTA/CPE

图 4 不同电极的阳极溶出伏安曲线图

### 2.3.2 pH 值的影响

实验考察了  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L 铜离子在 pH 3.6~5.0 0.2 mol/L NaAc-HAc 缓冲液中峰电流与 pH 的关系,如图 5 所示。pH<4.0 时,峰电流随 pH 的增加而增加,pH>4.0 时,峰电流随 pH 的增加而减小,故实验选 pH 为 4.0 的 0.2 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液作为支持电解质。

### 2.3.3 扫描速度

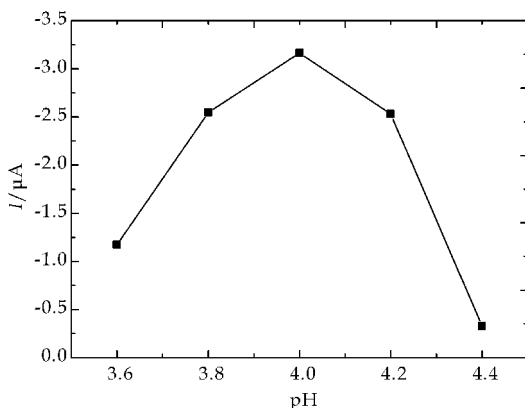


图 5 峰电流与 pH 关系图

GR/EDTA/CPE 电极在含有  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L  $Cu^{2+}$  的 pH 4.0 的 0.2 mol/L NaAc-HAc 缓冲液中不同扫速下的 SLSV 曲线如图 6 所示。随着扫速的增加,峰电流也随之增加,峰电位正移。扫速过小时峰电流变小,而扫速过大时峰形变差。当扫速为 100 mV/s 时,峰电流较高,峰形较好,所以实验选择扫速为 100 mV/s。

### 2.3.4 富集电位和富集时间

在 -1.20~0 V 范围内考察了不同的富集电位对铜离子的溶出峰电流的影响。随着富集电位的负移,铜离子被还原趋于完全,溶出峰电流随之增大,但富集电位若太负,背景电流也开始增加,溶出峰电流趋于稳定,峰形逐渐变差。当富集负电位超过 -1.0 V 时,出现一弱的干扰峰,可能是氢被还原。相较而言,富集电位为 -0.50 V 时,铜溶出伏安信号最优,故选择富集电位为 -0.50 V。

在选定的富集电位下考察富集时间对峰电流的影响。当富集时间增至 100 s 时,溶出峰电流增加明显,但超过 100 s 时,电极表面吸附达到饱和,峰电流变化不明显,综合考虑分析时间及灵敏度因素,本实验富集时间选用 100 s。

### 2.3.5 修饰剂用量的影响

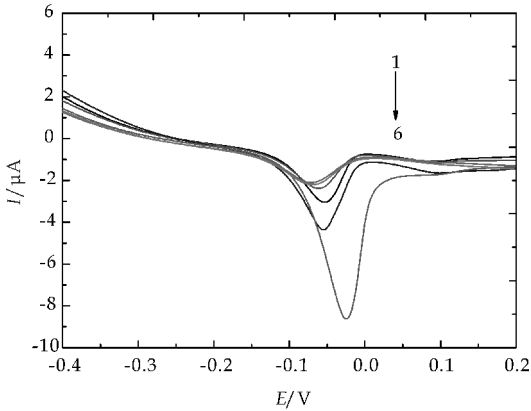
考察了  $Cu^{2+}$  的溶出峰电流大小与修饰到电极表面的 GR 悬浮液用量之间的关系。结果表明:修饰剂用量从 0 增加至 10  $\mu$ L 的过程中的溶出峰电流随之明显增大,当用量继续增加时峰电流增加减缓但当用量超过 12  $\mu$ L 时,电极修饰膜厚度增加反而不利于电子交换与传递,峰电流有所降低。故选用 10  $\mu$ L 为最佳修饰剂用量。

## 2.4 线性范围和检出限

在上述优化的实验条件下,以 GR/EDTA/CPE 为工作电极,对不同浓度  $Cu^{2+}$  的溶液进行阳极溶出伏安扫描,结果如图 6 所示。结果表明:随



Cu<sup>2+</sup> 浓度的增加,其溶出峰电流也相应的增加。Cu<sup>2+</sup> 在  $4.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$  mol/L 范围内与溶出峰电流呈良好的线性关系,其回归方程为  $i_p(\mu A) = 8.25 - 23.99 \times C_{Cu^{2+}}(\mu mol/L)$ ,相关系数为 0.993 6,检出限为  $1.8 \times 10^{-10}$  mol/L。

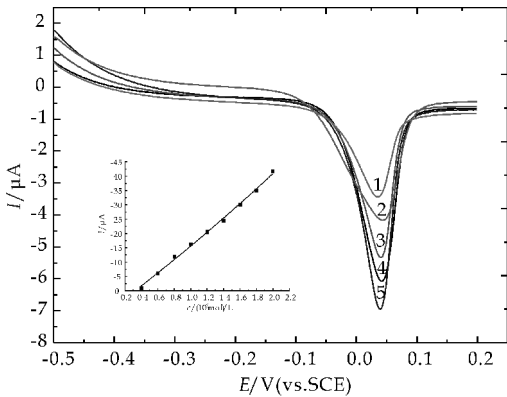


1~6:扫描速度依次为 50 mV/s、60 mV/s、70 mV/s、80 mV/s、90 mV/s、100 mV/s

图 6 Cu<sup>2+</sup> 在 GR/EDTA/CPE 上不同扫速下的线性扫描伏安图

2.5 重现性和稳定性

用同一只 GR/EDTA/CPE 在选定的优化条件下,对  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L、 $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L、 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 分别连续平行测定 7 次,其 RSD(相对标准偏差)分别为 2.3%、2.1%和 1.7%,说明电极的重现性良好。电极在室温下保存 7 天,其电流响应信号基本保持不变,说明电极的稳定性较好。



曲线 1~5 :C(Cu<sup>2+</sup>)分别为  $0.4 \times 10^{-7}$  mol/L、 $0.6 \times 10^{-7}$  mol/L、 $0.8 \times 10^{-7}$  mol/L、 $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L、 $1.2 \times 10^{-7}$  mol/L、 $1.4 \times 10^{-7}$  mol/L、 $1.6 \times 10^{-7}$  mol/L、 $1.8 \times 10^{-7}$  mol/L、 $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L

图 7 Cu<sup>2+</sup> 在 GR/EDTA/CPE 上不同浓度下的线性扫描伏安图(插图为峰电流与浓度的关系)

2.6 共存离子的影响

在优化实验条件下,实验考察了一些常见离子

对  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L Cu<sup>2+</sup> 测定的干扰。当允许相对误差  $< \pm 5\%$  时,常见离子 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、NO<sup>3-</sup> (1 000 浓度)等均无干扰,20 倍浓度的 Ba<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等也几乎不干扰测定。

3 结论

综上所述,GR/EDTA/CPE 可用阳极溶出线性扫描伏安法测定溶液中的 Cu<sup>2+</sup>,在 pH=4.0 的 0.2 mol/L NaAc-HAc 缓冲液中,以 -0.50 V 富集 100 s 效果最佳,在扫速为 100 mV/s 时,峰电流 Ip 与 Cu<sup>2+</sup> 浓度在  $4.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}$  mol/L 呈良好的线性关系,检出限为  $1.8 \times 10^{-10}$  mol/L。本文为测定金属 Cu<sup>2+</sup> 的含量建立了一种新方法,该方法电极灵敏度高、选择性好、检出限低,且检测过程不会对环境造成污染,具有一定的应用价值。

参考文献

[1] 杨洪亮,杨翠珍,于 琦.冠心病患者血清铜锌比值测定的临床意义[J].微量元素与健康研究,2013,30(2):10-11.  
[2] 和丽忠,杜丽娟,黎其万.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定黑木耳中铅、镉、砷、铜、锌和铬[J].光谱实验室,2012,29(1):435-438.  
[3] Wu C X,Wu Q H,Wang C,et al. A novel method for the determination of trace copper in cereals by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled with flame atomic absorption [J]. Chinese Chemical Letters,2011,22(1):473-476.  
[4] 姚朝英,杜 青.原子吸收光谱法测定水生生物体内铜、锌、镍、铬、铅、镉[J].化学分析计量,2006,15(3):36-37.  
[5] 沈 丽.催化分光光度法测定铜(II)[J].光谱实验室,2011,28(2):967-969.  
[6] Li J,Hu J M,Hu X H,et al. Determination of Cu,Pb and Cd content in Poria by atomic absorption spectrometry [J]. Medicinal Plant,2011,11(2):20-25.  
[7] 杨春海,黄文胜,张升辉.钠型蒙脱石修饰碳糊电极测定微量的铜离子[J].分析科学学报,2003,19(3):261-263.  
[8] 白 燕,程 涛,李继革,等.L-半胱氨酸修饰银电极及其对铜离子的电化学测定[J].分析化学,2002,30(3):383-384.  
[9] 张胜帮,张学俊,林祥钦.乙二胺四乙酸二钠/碳糊修饰电极测定银离子[J].分析化学研究简报,2002,30(6):745-747.  
[10] Chae H K,Siberio Perez D Y,Kim J,et al. A route to high surface area,porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature,2004,427:527-532.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0098-05

# 魔芋葡甘聚糖接枝共聚物/聚己内酯共混膜的性能研究

辛 华, 任庆海, 翟大伟

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**通过自由基聚合反应,得到了魔芋葡甘聚糖接枝丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸甲酯共聚物(KGM-g-MA/MMA),再将其与聚己内酯(PCL)熔融共混成膜.重点研究了共混膜的力学性能、结晶性能、热性能及相容性等.结果表明:魔芋葡甘聚糖接枝共聚物的加入改善了聚己内酯的力学性能;XRD 测试表明共混膜结晶性能接近聚己内酯;DSC 分析表明共混膜的结晶温度提高;TG 分析表明共混膜的热分解呈现两个阶段,热稳定性介于两种单一组分聚合物之间;断面扫描电镜分析表明共混膜中两种聚合物组分相容性良好.

**关键词:**魔芋葡甘聚糖接枝共聚物;共混膜;结晶性能;热性能

**中图分类号:**TQ433.9

**文献标志码:**A

## Properties of konjac glucomannan graft copolymer/polycaprolactone blend films

XIN Hua, REN Qing-hai, ZHAI Da-wei

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

**Abstract:** The konjac glucomannan graft copolymer (KGM-g-MA/MMA) is synthesized with konjac glucomannan (KGM) and methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MAA) by radical polymerization. The blend films are obtained by melt blend method with KGM-g-MA/MMA and polycaprolactone (PCL). The mechanical property, crystallization property, thermal property and compatibility of blend films are studied. The results show that the PCL mechanical property is strengthened by adding the KGM-g-MA/MMA. XRD tests indicate that the crystallization property of the blend film is near to that of PCL. DSC analysis shows that the crystal temperature of blend film is raised. TG analysis shows that the thermal decomposition of blend films has two stages, and the thermal stability is between in that of KGM-g-MA/MMA and pure PCL. SEM analysis of the films fracture surface indicates that the compatibility of the two polymer components of the blend films is good.

**Key words:** konjac glucomannan graft copolymer; blend films; crystallization; thermal properties

\* 收稿日期:2014-12-11

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM6011);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-27)

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

## 0 引言

魔芋葡甘聚糖(KGM)是世界上最古老、最丰富的天然高分子材料之一<sup>[1-8]</sup>,是D-葡萄糖和D-甘露糖按1:1.6的摩尔比,通过 $\beta$ -1,4糖苷键结合而成的复杂多糖,具有优良的成膜性、抗菌性、增稠性、可食性等多种特性,在食品、医药、造纸、纺织、石油和环保等领域具有广泛的应用前景<sup>[9-12]</sup>。但魔芋葡甘聚糖不具备热塑性,因此很难采用传统的塑料成型设备和工艺进行加工。但通过KGM与乙烯基单体接枝共聚合成具有热塑性的KGM材料,可适用于吹塑、注塑、挤塑等工艺<sup>[13]</sup>,从而扩展了KGM的应用范围。

聚己内酯(PCL)是一种可生物降解的环境友好高分子材料<sup>[14]</sup>,但其结晶度高、加工时冷却成型比较慢,因此制约了其加工应用范围。为了改善其加工性能,常采用其它高分子材料与之共混改性。已有较多文献报道PCL与淀粉、聚乳酸等高分子共混制得生物降解材料及其在医药领域的应用<sup>[15-17]</sup>,但是关于PCL与魔芋葡甘聚糖共混改性的研究则比较少。

本研究以魔芋葡甘聚糖(KGM)为原料,以丙烯酸甲酯(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,通过自由基共聚制备了热塑性的魔芋葡甘聚糖接枝共聚物(KGM-g-MA/MMA)。再将KGM-g-MA/MMA和聚己内酯(PCL)熔融共混,通过共混以改善两种高分子材料的熔融加工性能,制备出高性能可降解的共混物。本文重点研究了该共混膜的力学性能、结晶性能、热性能和相容性等。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

魔芋葡甘聚糖(工业级,湖北强森魔芋公司);聚己内酯(工业级,深圳市光华伟业实业有限公司);无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、过硫酸铵、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙酮等,均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

### 1.2 实验步骤

#### (1)魔芋葡甘聚糖接枝共聚物的制备

将KGM脱乙酰基得脱乙酰基魔芋葡甘聚糖。具体过程如下:将KGM倒入水与乙醇混合液中,室温下搅拌5 min,然后加入氢氧化钠,继续搅拌2 h后用盐酸中和,过滤,再用无水乙醇沉淀,经洗涤

干燥后制得。将一定量脱乙酰基魔芋葡甘聚糖加入80℃水中分散30 min,再加入引发剂过硫酸铵,然后加入丙烯酸甲酯(MA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体,继续80℃保温反应3 h,反应结束后倒入无水乙醇中分离出接枝共聚产物。以丙酮为溶剂,提取出未接枝的甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯共聚物。干燥至恒重即得魔芋葡甘聚糖接枝共聚物(KGM-g-MA/MMA)。

#### (2)共混膜的制备

将KGM-g-MA/MMA接枝共聚物与PCL按照一定的质量比,在塑料开炼机上熔融共混成膜。

### 1.3 结构与性能测定

采用VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪(德国Bruker公司)测定样品红外谱图;采用XWW-10型万能试验机(承德金建检测仪器有限公司)测定样品拉伸性能;采用D/max2200pc型X射线衍射仪(日本理学公司)测定样品的结晶性能;采用Q2000型示差扫描量热分析仪(美国Ta公司)测定样品的热性能;采用TGAQ500型热失重分析仪(美国Ta公司)测定样品的热稳定性;采用S-4800型扫描电镜(日本日立公司)观察样品的断面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

图1为KGM(a曲线)与脱乙酰基KGM(b曲线)的红外光谱。两者基本相似,其中 $3416\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基( $\text{-OH}$ )吸收峰, $2914\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基( $\text{C-H}$ )不对称伸缩振动吸收峰, $1644\text{ cm}^{-1}$ 处为分子间羟基的 $\text{C-O}$ 伸缩振动吸收峰, $1084\text{ cm}^{-1}$ 处为葡甘聚糖环 $\text{C}_6\text{-O-O-}$ 中的 $\text{C-O}$ 伸缩振动特征吸收峰, $1027\text{ cm}^{-1}$ 处为桥氧键伸缩振动吸收峰,在 $887\text{ cm}^{-1}$ 和 $803\text{ cm}^{-1}$ 处对应为甘露糖特征吸收峰。图1中a曲线与b曲线不同之处在于,KGM中因为乙酰基的存在, $1729\text{ cm}^{-1}$ 处羰基( $\text{C=O}$ )伸缩振动吸收峰较强,而脱乙酰基处理后,此处的羰基吸收峰明显变弱。这证明了脱乙酰基反应的发生。

图2为接枝共聚物(KGM-g-MA/MMA)的红外光谱。图2和图1中b曲线相比,由于丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯单体与KGM中的 $\text{-OH}$ 进行了接枝共聚反应,所以未见羟基在 $1644\text{ cm}^{-1}$ 、 $3416\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰,同时在 $1169\text{ cm}^{-1}$ 处产生了丙烯酸甲酯官能团 $\text{-COOCH}_3$ 中的 $\text{C-O}$

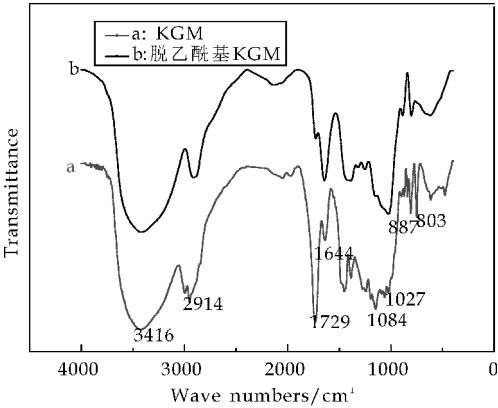


图 1 KGM 及脱乙酰基 KGM 的红外谱图

伸缩振动特征吸收峰,在  $1\,475\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,947\text{ cm}^{-1}$  处分别产生了一  $\text{CH}_2$  — 中的 C—H 弯曲振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰.此外,羰基(C=O)伸缩振动吸收峰由  $1\,729\text{ cm}^{-1}$  处偏移到  $1\,724\text{ cm}^{-1}$  处并有大幅度的增强.以上结构变化说明 MA 和 MMA 与 KGM 发生了接枝共聚反应,形成了共聚物 KGM-g-MA/MMA.

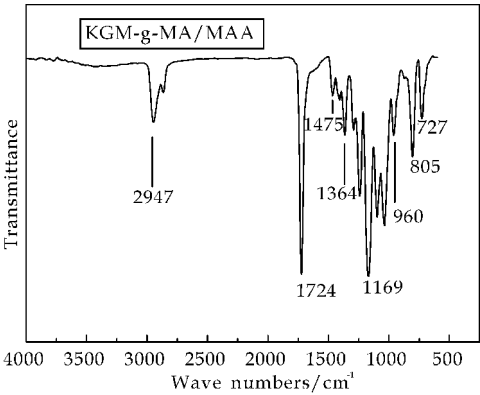


图 2 KGM-g-MA/MMA 的红外谱图

2.2 共混膜的力学性能分析

将 KGM-g-MA/MMA 与 PCL 共混成膜,其中 KGM-g-MA/MMA 在共混膜中质量比分别为 0%、20%、40%、50%、60%,当 KGM-g-MA/MMA 用量超过 60%后,本研究体系中共混物成膜性变差.

图 3 为共混膜的力学性能.由图 3 可见,KGM-g-MA/MMA 在共混膜中含量为 0%,即单一组分聚己内酯拉伸强度仅 6.53 MPa;随着共混物 KGM-g-MA/MMA 比例增大,其拉伸强度逐渐增加,当其在共混膜中比例为 60%时,拉伸强度为 8.17 MPa,其原因可能是少量的 PCL 可均匀地分散于 KGM-g-MA/MMA 中,并与 KGM-g-MA/MMA 形成了分子间作用力,对共混膜的拉伸强度有着促进作用.

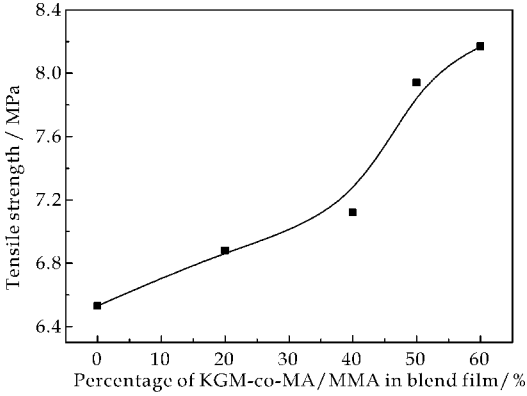
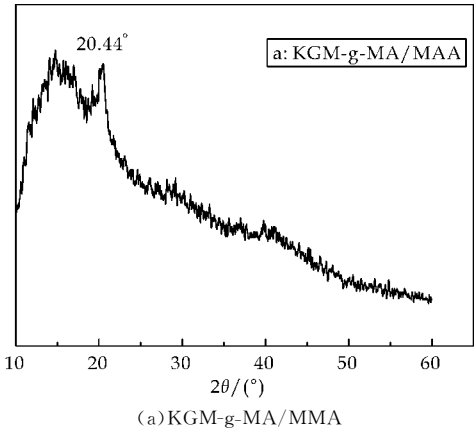


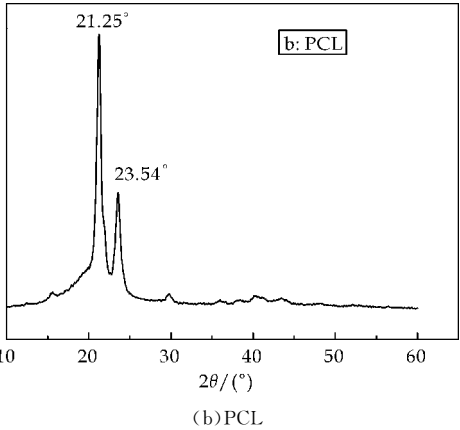
图 3 共混膜的力学性能

2.3 共混膜的结晶性能分析

图 4(a)、4(b)、4(c)分别为 KGM-g-MA/MMA、PCL、及与两者共混物(其中 KGM-g-MA/MMA 在共混膜中比例为 60%)的 XRD 曲线.从图 4(a)中可以看出,在衍射角  $2\theta$  为  $20.44^\circ$  左右时,KGM-g-MA/MMA 出现了一个宽的衍射峰,说明 KGM-g-MA/MMA 为无定形聚合物;图 4(b)PCL 在  $21.25^\circ$  和  $23.54^\circ$  出现了明显的结晶峰,说明其具有较高结晶度;从图 4(c)中可以看出,共混膜的谱图中也出现了  $2\theta$  为  $21.45^\circ$  和  $23.65^\circ$  处结晶峰,说明其具有一定的结晶度.

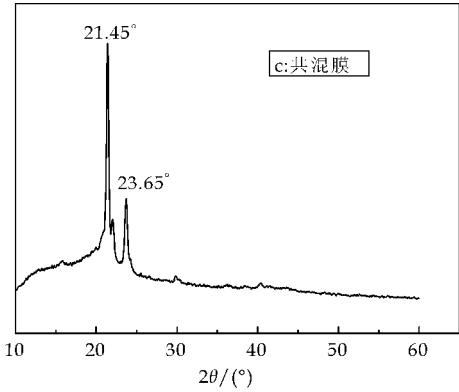


(a) KGM-g-MA/MMA



(b) PCL





(c) 共混膜  
图 4 聚合物结晶性能分析

2.4 共混膜的 DSC 分析

图 5 为 KGM-g-MA/MMA、PCL 及两者共混膜(其中 KGM-g-MA/MMA 在共混膜中比例为 60%)的 DSC 曲线. 从图 5 中可见,KGM-g-MA/MMA 为非结晶性的无定型聚合物,其 DSC 曲线上不存在结晶峰;而纯 PCL 的结晶峰值温度在 43℃左右;当加入 KGM-g-MA/MMA 与 PCL 共混后,使得 PCL 相的结晶峰向高温移动,结晶温度升高到 47℃. 可见,KGM-g-MA/MMA 的加入对 PCL 的结晶起到了成核剂的作用,使 PCL 在较高温度下才开始结晶.

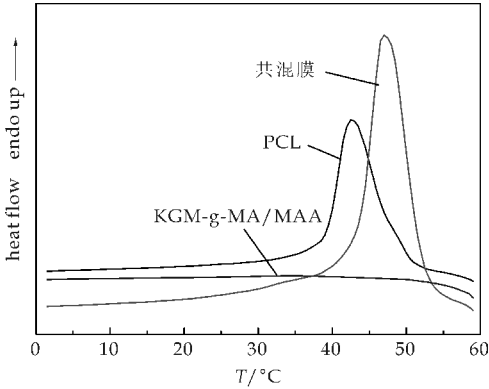


图 5 聚合物的 DSC 曲线

2.5 共混膜的热稳定性能分析

图 6 为 KGM-g-MA/MMA、PCL 及两者共混膜(其中 KGM-g-MA/MMA 在共混膜中比例为 60%)的热失重曲线. 由图 6 可见,PCL 热分解呈现一个阶段,其分解温度为 311℃以上;KGM-g-MA/MMA 的热失重曲线呈现 2 个阶段,开始分解温度在 205℃左右;共混膜的热分解也呈现两个阶段,开始分解温度大约在 214℃,相对于 KGM-g-MA/MMA,其曲线向右移动,共混膜热稳定性高于接枝共聚物,低于 PCL.

由图 6 也可以看出,在 550℃左右分解后共混物剩余百分含量均大于两种单一组分聚合物. 这可能归因于两者共混时高温下发生了化学反应,形成了新的具有特殊结构的成分.

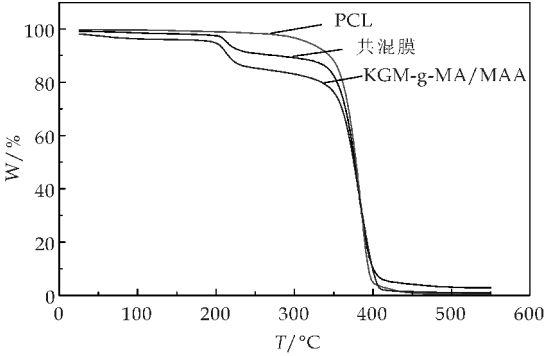
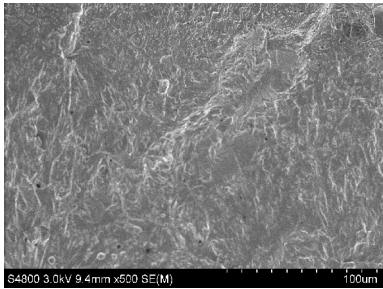


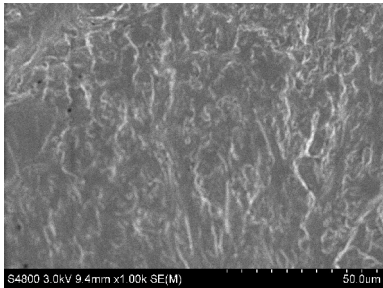
图 6 聚合物的 TG 曲线

2.6 共混膜的断面分析

图 7 为共混膜(其中 KGM-g-MA/MMA 在共混膜中比例为 60%)放大 500 倍及 1 000 倍的断面扫描电镜图.



(a) 放大 500 倍



(b) 放大 1000 倍

图 7 共混膜断面扫描电镜图

从图 7 中可见,共混膜断面的褶皱浅且条纹细,没有出现裂痕,说明在一定共混比例下,接枝共聚物 KGM-g-MA/MMA 和 PCL 具有好的相容性.

3 结论

(1)红外谱图分析表明,丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯单体与天然高分子 KGM 发生了接枝共

聚。  
(2)魔芋葡甘聚糖接枝共聚物的加入改善了聚己内酯的力学性能;共混膜的结晶性能接近聚己内酯;共混膜的结晶温度提高;共混膜中两种聚合物组分相容性良好,其热稳定性介于两种单一组分聚合物之间。

参考文献

[1] 肖丽霞,王丽霞,陆 蒸,等.魔芋葡甘聚糖的酯化及其产物特性[J]. 无锡轻工业大学学报,2005,24(1):34-37.  
[2] Liu C, Chen Y, Chen J. Synthesis and characteristics of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on konjac glucomannan and poly(aspartic acid) for in vitro drug delivery[J]. Carbohydrate Polymer, 2010, 79(3): 500-506.  
[3] 顾 蓉,郭康权,漆楚生,等.魔芋粉-壳聚糖-聚乙烯醇共混胶黏剂的性能及其胶合机理[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5):373-378.  
[4] 陈文平,江贵林,汪 超,等.魔芋葡甘聚糖/黄原胶/海藻酸钠复合凝胶的制备表征及肠溶释药性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8):137-140.  
[5] Chen L G, Liu Z L, Zhuo R. Synthesis and properties of hydrogels of konjac glucomannan grafted acrylic acid for colon specific drug delivery[J]. Polymer, 2005, 46(16): 6 274-6 281.  
[6] 罗立新,冯长根.交联魔芋葡甘聚糖微球的制备及表征[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3):83-86.  
[7] 王建国,王德海,邱 军,等.功能高分子材料[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2006:324-325.

[8] Kanname K, Kohsaku O, Kenichi H. Constitution of konjac glucomannan: Chemical analysis and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymer, 2003, 53(2): 183-189.  
[9] 姚 雪,罗学刚,韩本超.不同分子量魔芋葡甘聚糖与聚丙烯酸互穿网络凝胶作为药物载体的制备与表征[J]. 化工进展, 2012, 31(1):151-155.  
[10] 庞 杰,林 琼,张甫生,等.魔芋葡甘聚糖功能材料研究与应用进展[J]. 结构化学, 2003, 22(6): 633-642.  
[11] Liu X, Wu Q, Luo X, et al. Effect of degree of acetylation on thermoplastic and melt rheological properties of acetylated konjac glucomannan[J]. Carbohydrate Polymer, 2010, 82(1):167-172.  
[12] Liu F, Luo X, Lin X, et al. Removal of copper and lead from aqueous solution by carboxylic acid functionalized deacetylated konjac glucomannan[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1-3):802-808.  
[13] 李先红,林晓艳,罗学刚,等.热塑性魔芋葡甘聚糖/聚己内酯共混物的制备及表征[J]. 化工学报, 2012, 63(5): 1 630-1 636.  
[14] 李思晴,刘 华,周 超.聚乳酸与聚甲基丙烯酸酯相容的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(4):65-69.  
[15] 冀玲芳,李树材.乙酰化淀粉/聚己内酯共混物的制备和性能研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(1):55-57.  
[16] 杨静泽,胡 珊,高虎亮.聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(5):26-28.  
[17] P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, et al. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(1):17-24.

~~~~~  
(上接第 97 页)

[11] Zhang Y, Tan J W, Kim P, et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438:201-204.  
[12] 任小孟,王源升,何 特. Hummers 法合成石墨烯的关键工艺及反应机理[J]. 材料工程, 2013(1):1-5.  
[13] 罗宿星,伍远辉,代小容,等. 离子液体-氧化石墨烯修饰玻碳电极对苏丹红 I 的测定[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(12):1 716-1 719.  
[14] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and pdycations [J]. Chem. Mate, 1999, 11(3):771-778.  
[15] Hummers W, Offeman R. Graphite oxide (GO) was pre-

pared using the well-known hummers method described by hummers[J]. J Am hem Soc, 1985, 80:1 399.  
[16] 刘 新,张继梅. 石墨烯的制备与表征[J]. 辽宁化工, 2013, 42(2):110-111.  
[17] Lin Y M, Jenkins K A. Valders-garcia A[J]. Nano Lett, 2009, 9(1):422-426.  
[18] Yong C S, Edward T S. Synthesis of water soluble graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8(6):1 679-1 682.  
[19] 马文石,周俊文. 一种可分散性石墨烯的制备表征[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(10):1 982-1 986.  
[20] Hannes C, Schnie P P, Li Je Jun, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphene oxide [J]. J. Phys. chem. B, .2006, 110(17):8 535-8 539.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0103-05

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性材料的制备及其光催化降解性能

刘淑玲, 许青青

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**通过溶剂热法成功地制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子. 结构与尺寸分析表明:所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子为立方相结构,平均粒径 30 nm,尺寸均一,分散性较好. 将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子应用于有机染料(如亚甲基蓝、藏红 T)光催化降解实验发现,所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子具有优异的光催化降解性能,降解率较高,且 3 次重复实验光催化效果接近. 此外,制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子在室温下还具有很强的饱和磁化强度,可以实现光催化剂与染料溶液的分离,避免二次污染.  
**关键词:**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 溶剂热; 光催化性质; 磁学性能  
**中图分类号:**TB383      **文献标志码:**A

## Synthesis of nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic material and its application for the catalytic degradation

LIU Shu-ling, XU Qing-qing

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

**Abstract:**Nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> have been successfully synthesized through a simple hydrothermal method. The results showed that the as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were cubic structure and had the mean diameter of 30 nm. The photocatalytic activity experiments toward some organic dyes(such as Methylene Blue, Safranin T) indicated that the as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles exhibited superior photocatalytic degradation activity and also had good stability after three cycles. Moreover, the as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles showed high magnetization saturation value at room temperature, which made it possible to realize convenient separation in water treatment process and thus reduced secondary pollution.  
**Key words:**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; solvothermal; photocatalysis properties; magnetic properties

0 引言

随着工业化的快速发展,带来的水污染越来越严重,特别是水体中难以降解的有机污染物. 因此,有机污染物的去除引起了人们的广泛关注. 到目前

为止,分解有机污染物的方法很多,包括吸附、光催化、电催化方法和 Fenton 氧化法等<sup>[1]</sup>. 其中,光催化技术被认为是最有效的解决污染问题的方法<sup>[2]</sup>. 光催化技术的核心是光催化剂. 纳米粒子作为光催化剂具有较高的比表面积和较强的催化活性,在降

\* 收稿日期:2014-12-30  
基金项目:国家自然科学基金项目(21301113); 陕西科技大学研究生创新基金项目  
作者简介:刘淑玲(1974—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料的合成

解有机污染物方面具有很大的优势<sup>[3,4]</sup>。然而,大部分纳米材料光催化剂都存在选择性差、再生难、易产生二次污染等缺点,尤其在光催化完成之后,光催化剂与废水很难实现快速有效的分离,这也是工业废水处理中急需解决的难题之一。

近年来,由于磁性纳米材料光催化剂可以使光催化剂与废水在外磁场作用下实现快速有效的分离,因而成为科研工作者研究的热点。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子是磁性纳米材料的重要组成部分,在信息储存、催化、生物医药等方面有着潜在的应用价值<sup>[5-9]</sup>。如 Li 等人通过分解氢氧化铁前驱体制备出了分散性好的多孔  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,具有优异的电磁吸附性质<sup>[10]</sup>。Ai 等人采用微波辅助方法制备出的花状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶对乙醇传感器有较高的敏感性和较好的分散性<sup>[11]</sup>。Jia 等人在二苯基氧中热解  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  制备出生物相容性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米晶<sup>[12]</sup>等。然而, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为单一的磁性光催化剂,研究其降解有机染料的报道却较少。

本文采用溶剂热法成功制备出了尺寸均一、分散性较好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。光催化降解实验表明该  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子对亚甲基蓝、藏红 T 等有机染料具有较好的光催化降解能力。同时由于其具有磁学性能,因而可以实现与染料溶液的快速分离,在水处理方面有潜在的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

七水硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , AR,天津市红岩化学试剂厂);聚乙烯吡咯烷酮(PVP, AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);水合肼 80%( $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , AR,天津市致远化学试剂有限公司);乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);蒸馏水为二次蒸馏水。

### 1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

称取 0.139 g (0.5 mmol)的七水硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )和 0.1 g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分散于盛有 8 mL 蒸馏水的聚四氟乙烯反应釜的内衬中,室温下磁力搅拌 20 min;再加入 8 mL 的乙二醇,继续搅拌 10 min,然后将 0.2 mL 水合肼 80%加入混合体系中,搅拌直到均相溶液为止,密封于高压不锈钢反应釜内,在 180 °C 下反应 16 h。反应结束后,自然冷却至室温,离心分离得到黑色沉淀,将所得黑色沉淀用蒸馏水和无水乙

醇洗涤数次,产物在 60 °C 真空干燥 12 h,保存备用。

### 1.3 光催化降解实验

有机染料的光催化降解实验是在室温下进行。首先,将 50 mg 制备的催化剂( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )超声分散于盛有 50 mL 的有机染料中(如亚甲基蓝和藏红 T),浓度均为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L,然后将该悬浊液置于黑暗中 20 min,达到吸附-解吸附平衡,进行取样分析。然后将其放在紫外光下照射并定期进行取样分析(取样时间:20 min,40 min,60 min,80 min,100 min,120 min)。利用紫外-可见分光光度计测定收集的有机染料的吸光度。

### 1.4 产物的表征

产品的物相分析采用日本 Rigaku D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行检测,Cu 靶  $\text{K}\alpha$  辐射, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ;样品的形貌和尺寸分析采用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 FEI Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(TEM)进行观察;产品的各元素组成采用 ESCLAB KMII 型(XPS)进行表征,X 射线源为 Al  $\text{K}\alpha$  射线;利用 DR-5000UV-Vis(美国 Hach 公司)对有机染料的浓度进行测定;采用 (27. SQUID-VSM)型振动样品磁强计测试产品的磁学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与尺寸分析

图 1 为所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图谱。从图中可以清楚的观察到,所制备产品的衍射峰峰形尖锐,表明结晶度较高,所有峰均可指标化为立方相的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 卡片值:65-3107,晶胞参数为  $a=8.391 \text{ \AA}$ )。其中, $2\theta$  值为 30.11°,35.51°,37.28°,43.11°,53.51°,57.01°,62.61°的 7 个峰分别对应于立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的(220),(311),(222),(400),(422),(511)和(440)面。此外,没有检测到其它相的杂质峰,如铁(如,JCPDS 卡片值:52-0513, $2\theta$  值为 42.76°,49.79°),三氧化二铁(如,JCPDS 卡片值:33-0664, $2\theta$  值为 23.14°,33.15°,35.61°,40.85°,49.48°,54.09°,57.59°,62.45°,63.99°),表明所得样品的纯度较好。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的形貌和尺寸采用 SEM 和 TEM 表征,结果如图 2 所示。图 2(a)为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 SEM 图,由图可知,所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳



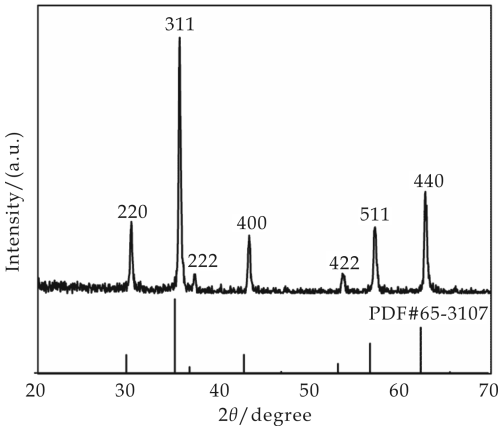
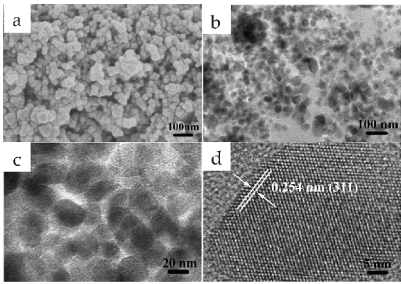


图 1 所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图

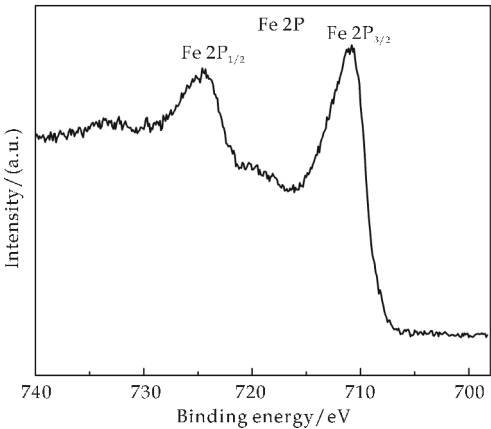
米粒子尺寸均一,其直径均为 30 nm. 图 2(b)为低倍数下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的 TEM 图,从图中清楚的观察到,所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是近球形,形貌均一,分散性也较好. 图 2(c)为高倍数下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的 TEM 图,从图中可以看出,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的平均粒径大约为 30 nm,与 SEM 观察到的结果一致. 图 2(d)为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子 HRTEM 图,从图中可以看到其晶格条纹间距为 0.254 nm,对应于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(311)面.



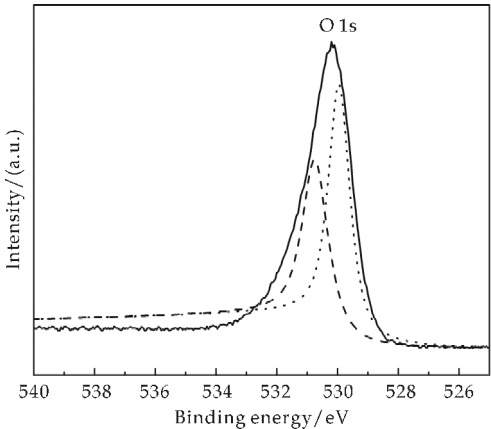
(a)SEM 图 (b)低倍下的 TEM 图 (c)高倍下的 TEM 图  
(d)HRTEM 图

图 2 所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 和 TEM 图

为了进一步深入考察纳米材料的表面化学组成、原子价态和表面能态等特征,采用 XPS 对所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行了表征,其相关结果如图 3 所示. 图 3(a)为所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子 Fe 2p 局部区域的 XPS 图谱,从图可以观察到两个明显的吸收峰,分别位于 724.6 eV 和 710.8 eV 附近,可对应于 Fe 2p<sub>1/2</sub> 和 Fe 2p<sub>3/2</sub>,与文献中报道的值接近<sup>[13]</sup>. 图 3(b)为所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子 O 1s 局部区域的 XPS 图谱,从图中可以看出,O 1s 的结合能值由两部分组成,其分别为 529.9 eV 和 530.7 eV. 结合能 529.9 eV 对应于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 O<sup>2-</sup>,然而更高的结合能 530.7 eV 则是由于吸附在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面的水引起的.



(a) Fe 2p 图

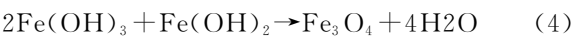
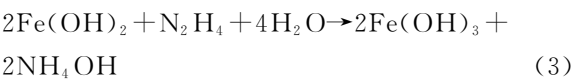
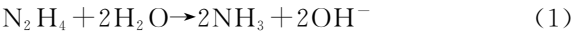


(b) O 1s 图谱

图 3 所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XPS 图谱

2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的形成机理

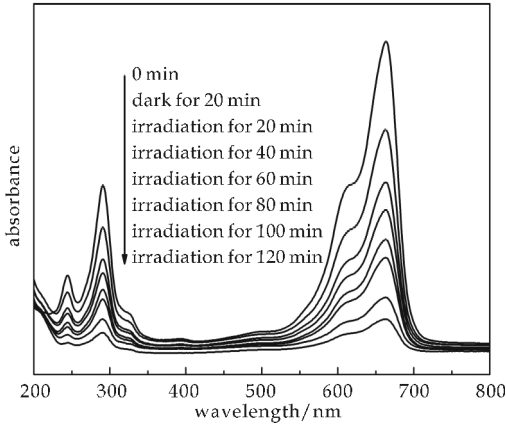
众所周知,在水热反应中,水合肼可以作为矿化剂合成氧化物<sup>[14]</sup>. 在本实验体系中(水和乙二醇体系),水合肼作为矿化剂提供碱性环境,在一个弱碱性环境中,加入的 Fe<sup>2+</sup> 首先形成 Fe(OH)<sub>2</sub>. 然后在水合肼存在下,Fe(OH)<sub>2</sub> 被氧化成 Fe(OH)<sub>3</sub>. 接着在水热体系下 Fe(OH)<sub>2</sub> 和新产生的 Fe(OH)<sub>3</sub> 形成更稳定的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子. 其反应过程可以描述如下:



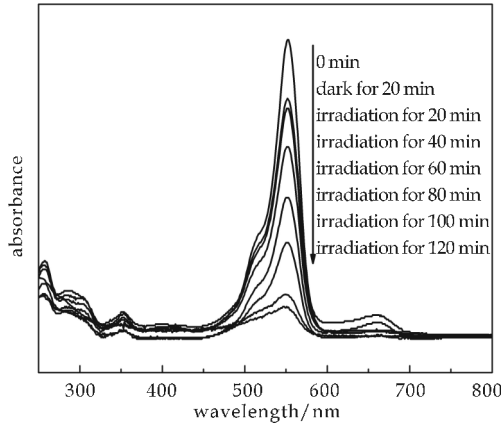
2.3 光催化降解活性

我们首先探讨氧化铁的光催化降解性能. 图 4 为所制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对有机染料(如亚甲基蓝和藏红 T)的光催化降解图. 从图 4(a)~(b)中可以看出,所制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对这两种染料均表现出较好的光

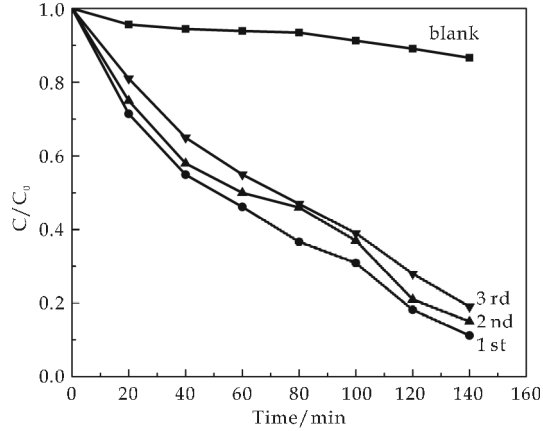
催化降解能力. 经计算, 当暗处理 20 min, 充分保证吸附-脱附平衡后, 可以发现亚甲基蓝和藏红 T 的吸附率分别为 28.3% 和 19.9%, 进入光催化过程, 随着紫外光照射时间的延长, 染料溶液逐渐被降解, 当此两种悬浊液光照 2 h 后, 总降解率可分别达到 89.1% 和 90.8%. 而作为对照进行的不加催化剂的自降解实验, 其降解率仅为 13.5% 和 12.4%. 众所周知, 有机染料的降解分吸附和光催化两个过程, 一定量的吸附在有机染料降解中是必要的, 但是太多的吸附可能会影响光催化剂表面的活性位点, 进而影响光催化效果. 如图 4(a)~(b) 所示, 虽然藏红 T 的吸附能力高于亚甲基蓝, 但其光催化降解能力却低于亚甲基蓝, 这可能是由于光催化剂对亚甲基蓝的吸附太大, 导致其光催化性下降的缘故. 为了研究所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  使用过程中的稳定性, 将光催化后的样品用去离子水洗涤后用磁铁回收, 干燥后重复进行了三次光催化实验, 如图 4(c)~(d) 所示. 从图中可知, 三次光催化结果基本上接近, 其降解率分别为 88.7%, 85.3%, 81.4% (亚甲基蓝) 和 90.5%, 90.1%, 85.4% (藏红 T), 表明所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有良好的稳定性.



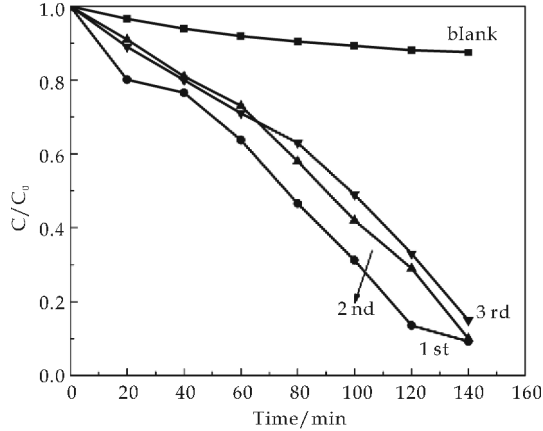
(a) 亚甲基蓝光催化图



(b) 藏红 T 光催化图



(c) 亚甲基蓝光催化循环图



(d) 藏红 T 光催化循环图

图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子降解有机染料的光催化图

2.4 磁学性能

图 5 为室温时  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁滞回曲线. 由图可以看出: 在室温时, 所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的饱和磁化强度  $M_s$  为 87.2 emu/g. 右下角插图为放大的磁滞回曲线图, 从图中可以观察到, 所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的矫顽力  $H_c$  约为 56 Oe, 剩余磁化强度  $M_r$  为 6.1 emu/g, 因此, 所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为弱铁磁性. 据文献报道,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的饱和磁化强度和矫顽力随着其尺寸的减小而减小, 即颗粒的大小决定其磁学性能<sup>[15]</sup>. 从图 2 知,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的尺寸在 30 nm 附近, 可见此范围内的纳米粒子的饱和磁化强度与块体材料(饱和磁化强度为 85~100 emu/g, 矫顽力为 115~150 Oe)一致<sup>[16]</sup>, 但矫顽力却比块体材料的小, 说明矫顽力对样品尺寸变化更敏感. 左上角插图是所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的磁响应图, 从图中可以看出, 在外加磁场的作用下, 所制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子很容易从溶液中分离出来, 避免在污水处理中的二次污染.

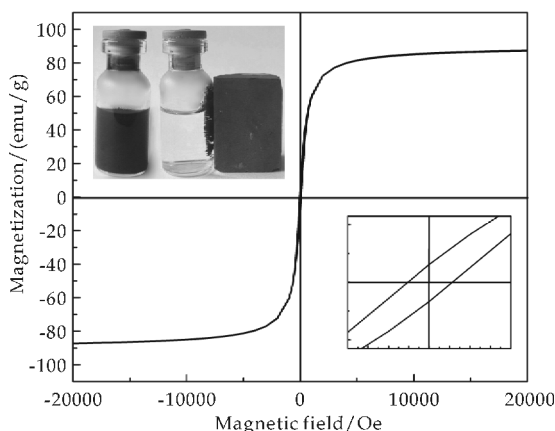


图5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子室温的磁滞回曲线图  
(右下角插图为放大的磁滞回曲线图;  
左上角插图为样品的磁响应图)

### 3 结论

通过溶剂热法成功地制备出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子。研究结果表明:所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为立方相结构,平均粒径为 30 nm,尺寸均一,分散性较好。将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子应用于有机染料(如亚甲基蓝、藏红 T)光催化降解实验发现,所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子具有优异的光催化降解性能,降解率较高,且 3 次重复实验光催化效果接近。此外,制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子在室温下还具有很强的饱和磁化强度,可以实现光催化剂与染料溶液的分离,避免二次污染,在水处理以及回收中有很大的应用前景。

### 参考文献

- [1] Yao Y J, Yang Z H, Sun H Q, et al. Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(46): 14 958-14 965.
- [2] Yao Y J, Xu C, Yu S M, et al. Facile synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3 637-3 645.
- [3] Chen H, Zhang D, Zhou X, et al. Controllable construction of ordered porous  $\text{SnO}_2$  nanostructures and their application in photocatalysis[J]. Materials Letters, 2014, 116: 127-130.
- [4] Hu C C, Hsu T C, Lu S Y. Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment[J]. Applied Surface Science, 2013, 280

- (25): 171-178.
- [5] Hu Y, Meng L, Niu L, et al. Highly cross-linked and bio-compatible polyphosphazene-coated superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for magnetic resonance imaging[J]. Langmuir, 2013, 29(29): 9 156-9 163.
- [6] Chen J S, Zhang Y, Lou X W. One-pot synthesis of uniform  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospheres with carbon matrix support for improved lithium storage capabilities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(9): 3 276-3 279.
- [7] Cui Z M, Jiang L Y, Song W G, et al. High-yield gas-liquid interfacial synthesis of highly dispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals and their application in lithium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(6): 1 162-1 166.
- [8] Zhu M, Diao G. Synthesis of porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanospheres and its application for the catalytic degradation of xylene orange[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(39): 18 923-18 934.
- [9] Liu R, Guo Y, Odusote G, et al. Core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  polydopamine nanoparticles serve multipurpose as drug carrier, catalyst support and carbon adsorbent[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(18): 9 167-9 171.
- [10] Li X, Zhang B, Ju C, et al. Morphology-controlled synthesis and electromagnetic properties of porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanostructures from iron alkoxide precursors[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(25): 12 350-12 357.
- [11] Ai Z, Deng K, Wan Q, et al. Facile microwave-assisted synthesis and magnetic and gas sensing properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoroses[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(24): 6 237-6 242.
- [12] Jia Q, Zeng J, Qiao R, et al. Gelification: an effective measure for achieving differently sized biocompatible  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals through a single preparation recipe[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(48): 19 512-19 523.
- [13] Zhang Y, Chai C P, Luo Y J, et al. Synthesis, structure and electromagnetic properties of mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aerogels by sol-gel method[J]. Materials Science and Engineering B, 2014, 188: 13-19.
- [14] Zhu H L, Yang D R, Zhu L M, et al. Hydrothermal growth and characterization of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(12): 5 870-5 874.
- [15] 焦 华, 杨合情, 宋玉哲, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  八面体微晶的水热法制备与表征[J]. 化学学报, 2007, 65(20): 2 336-2 342.
- [16] Jia S, Song T T, Zhao B G, et al. Regular  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  octahedrons with excellent soft magnetic properties prepared by dealloying technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 580-586.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0108-03

# 膜法除硝工艺运行及改造

陈晓峰<sup>1</sup>, 刘 宏<sup>2</sup>, 孔范录<sup>2</sup>

(1. 新疆轻工职业技术学院 化工技术分院, 新疆 乌鲁木齐 830021; 2. 新疆中泰化学股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830021)

**摘 要:**在氯碱行业中,硫酸根作为盐中一种常见的阴离子杂质,对电解槽电流效率、阳极使用寿命等诸多生产环节具有十分重要的影响.本研究通过对兑卤槽、贫硝盐水罐、及工艺管线等进行一次改造,可解决蒸发器换热效果下降的问题,同时还可降低出口硫酸根的含量.此外,在充分利用原有设备的基础上,改变纳滤膜的过滤方式及操作方法,可将装置的处理能力从 100 kg/h 提高至 200 kg/h,具有非常显著的经济效益.

**关键词:**膜法除硝; 结晶; 纳滤膜; 提高产能  
**中图分类号:**TQ114.26      **文献标志码:**A

## Denitration process operation and revamping of membrane

CHEN Xiao-feng<sup>1</sup>, LIU Hong<sup>2</sup>, KONG Fan-lu<sup>2</sup>

(1. Chemical Technology Branch, Xinjiang Institute of Light Industry Technology, Urumqi 830021, China; 2. Xinjiang Zhongtai Chemical Co., Ltd., Urumqi 830021, China)

**Abstract:**In the chlor-alkali industry,the sulfate is the common anionic impurities in salt. Because of its existence,the electrolytic tank anodecurrent efficiencynny,the service life of anode and many production operations are affected. Through the reform of brine tank and lean NOx brine tank and the transformation of the mode of nanofiltration membrane filtration,the original equipments are fully utilized,the problems about heat transfer and pressure have been solved,the processing capacity has expanded from 100 kg/h to 200 kg/h,the chlor-alkali enterprises cost is reduced,the transformation significance is great.

**Key words:**refrigeration denitration; crystal; nanofiltration membrane; increase production capacity

### 0 引言

目前,氯碱生产技术中离子膜法占主流地位.原盐中的硫酸根在电解过程中,无法透过离子膜,而在盐水中富集.当硫酸根浓度超过一定值后,不仅降低电解槽阳极使用寿命,而且会使电解槽电流

效率下降,增加运行成本.

硫酸根与钠离子结合后形成硫酸钠,俗称芒硝.目前,国内除硝的主要方法有氧化钡法、钙法、冷冻法和膜法等.膜法因其具有运行费用低、操作控制简单、无毒无害、零排放等优点,因而在氯碱行业得到了广泛地应用.

\* 收稿日期:2015-01-19  
作者简介:陈晓峰(1967—),女,新疆乌鲁木齐人,副教授,硕士,研究方向:化学工艺



1 膜法除硝工艺简介<sup>[1-3]</sup>

凯膜膜法除硝工艺由预处理、纳滤膜分离、冷冻脱硝等三个单元组成,其工艺流程如图 1 所示。

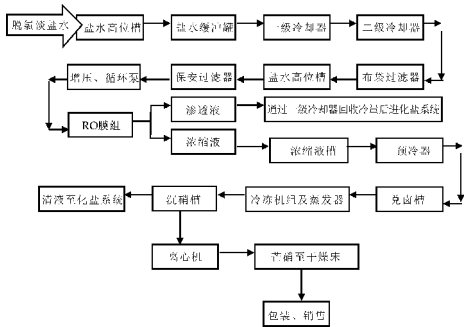


图 1 凯膜法除硝工艺流程

1.1 预处理<sup>[4-9]</sup>

预处理主要是通过盐酸将淡盐水 PH 值调至中性,同时对淡盐水中的游离氯进行脱除,保护纳滤膜。在此工序,增加两级板换热,回收能源,降低能耗。

1.2 纳滤膜分离<sup>[9-15]</sup>

凯膜的纳滤膜是由若干支膜按照工艺要求串联或关联,安装在膜管中。每只膜由有机膜片、膜支撑层、原料液的隔网卷曲而成,中部是集水管。

1.3 冷冻脱硝

硫酸钠属于热敏性物质,其饱和和溶解度随温度的不同变化很大。而淡盐水中的氯化钠一直处于非饱和状态,因此,可以通过降温,使硫酸钠以带十个结晶水的形式结晶出来,从而实现了硫酸钠与氯化钠的分离。

2 一次改造

2.1 一次改造原因

冷冻脱硝单元存在一个问题,即只有减少  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的结晶,才能减少氟利昂蒸发器中传热阻力,节省冷量;硫酸钠的浓度只有均匀,才能在兑卤槽中得到更多的晶种,从而提高沉硝槽浓缩液硫酸钠含量。

而在实际生产过程中,运行一段时间后,蒸发器列管内有大量  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  晶种附着在管壁上,换热器通道变小,流动压差增加,从而换热效果下降,导致出口硫酸根含量增高。因此,需要对此进行一次改造。

冷冻脱硝工艺流程如图 2 所示:

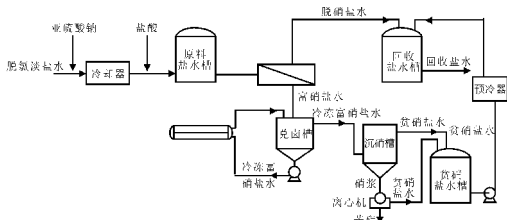


图 2 冷冻脱硝工艺流程

2.2 一次改造情况及措施

2.2.1 工艺线路优化

冷冻循环泵进口管线由原来的底部改为中部,原有管线加一阀门以作备用,在兑卤槽底部安装一台离心泵并通过此泵将兑卤槽底部沉积的硝浆均匀地打入兑卤槽及沉硝槽中,这样便可以有效地建立温度体系,将兑卤槽至冷冻循环泵进液口从兑卤槽底部改至中部,从而可避免富硝盐水堵塞蒸发器。其改造前后结果如图 3~4 所示。

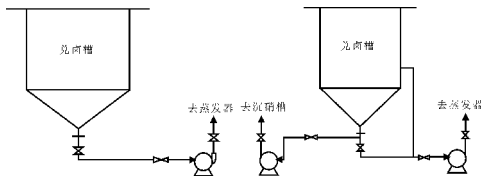


图 3 改造前

图 4 改造后

2.2.2 设备优化

(1)增高兑卤槽高度,控制盐水在兑卤槽中的停留时间,避免由于时间过长导致晶种长大,从而堵管换热器。

(2)为解决贫硝盐水罐底部硝浆沉积影响设备正常运行,以及硝浆对系统硫酸根的影响等系列问题,可在贫硝盐水罐内部焊接一折流板,使从沉硝槽溢流的盐水在折流板内沉降清液溢流至泵口打走,同时在折流板沉降处安装一台离心泵用于不定期地将沉积硝浆打至兑卤槽及沉硝槽。

2.2.3 改造运行情况

改造后,膜法除硝装置运行情况较改造前变好。其蒸发器冲洗次数有所降低,工艺运行状况较改造前有所好转,沉硝槽出口盐水硫酸根含量明显降低,其结果如表 1 所示。

表 1 改造沉硝槽出口盐水硫酸根含量对比

| 序号               | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 改造前盐水硫酸根含量/(g/L) | 12.47 | 11.85 | 10.32 | 10.93 | 12.43 |
| 改造后盐水硫酸根含量/(g/L) | 6.35  | 5.74  | 6.57  | 6.71  | 7.20  |

由表 1 可知,通过对冷冻脱硝单元改造,盐水硫酸根平均值从 11.6 g/L 降至 6.5 g/L,降低幅度达 43.8%,效果较为显著。

3 二次改造

3.1 二次改造的原因及存在问题

随着氯碱企业产能的不断扩大,在充分发挥装置能力的条件下,根据生产平衡要求,需将除硝能力从 100 kg/h 提升至 200 kg/h. 但在这个提升产能的过程中,却存在以下问题:

- (1)布袋过滤器过滤能力不足. 现有装置盐水流量为 117 m<sup>3</sup>/h 左右,原设计两台布袋过滤器全部投用,但使用时间大概在 45 天左右,压差就达到 0.15 MPa,必须停车清理.
- (2)动态混合器最大设计流量为 133 m<sup>3</sup>/h,但改造后需要流量达到 156 m<sup>3</sup>/h.
- (3)现有蒸发器切换周期较为频繁,现场员工劳动量较大,需提高装置自动化水平.
- (4)需新增一套除硝装置,但生产现场无安装位置,同时成本相对较高.

3.2 二次改造实施措施

3.2.1 预处理单元

- 在预处理单元,其二次改造措施如下:
- (1)用亚钠离心泵代替亚钠计量泵,置放在第一级板式换热器之前.
  - (2)淡盐水冷却器换热片数量增加,使换热量分别增加至 33 205 022 kJ/h、1 992 283 kJ/h.
  - (3)采用 DN 85 进液管替代 DN60 进液管.
  - (4)采用一级加酸,酸加入点不变,取消二级加酸系统.
  - (5)增加加药系统药剂的浓度.

3.2.2 过滤单元

- 在过滤单元,其二次改造措施如下:
- (1)为了明确显示膜渗透液流量,新增流量 24 m<sup>3</sup>/h 电磁流量计 1 台.
  - (2)每套膜组件上增加 3 根膜元件. 具体是在每套膜组件上部增加 2 根膜元件,下部(二级)增加一根膜元件,同时增加相应的配管. 将现有组件 6+3 运行模式,改造成 8+4 运行模式,从而提升膜组件处理能力.

3.2.3 冷冻单元

- 在冷冻单元,其二次改造措施如下:
- (1)新增自动仪表及挠性阀组各 1 套,使蒸发器改为自动冲洗.
  - (2)新增液位变送器 2 台、变频器 2 台、混合槽 1 台、均和槽给料泵 1 台和结晶器给料泵 1 台,并将冷却器改为自动冲洗.

3.3 二次改造后运行结果

3.3.1 预处理单元

通过对预处理系统的改造,预处理系统的 pH 值均在 6.6~7.5 之间、淡盐水温度可控制在 30 ℃~35 ℃之间,ORP(氧化还原电位)<150 mV,均满足操作要求.

3.3.2 过滤单元

- 过滤单元经二次改造后的运行结果如下:
- (1)膜分离单元的浓缩倍数、浓缩液硫酸根浓度、渗透液硫酸根浓度等均符合操作要求. 新增纳滤膜渗透液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的质量浓度<1 g/L;运行 2.5 年后,渗透液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的质量浓度<1.5 g/L.
  - (2)浓缩液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的质量浓度超过 80 g/L,浓缩倍数可达到设计要求的 10 倍.

3.3.3 冷冻单元

利用现有单元内各设备及冷冻机组,进行自动控制改造、增加混合槽等,改造后浓缩液处理量>80 g/L;增加预冷器混合器、均和器和结晶器,温度体系实现了稳定操作,堵塞可能性减小了;通过增加自动仪表及挠性阀组,使蒸发器实现自动冲洗,逐步稳定了蒸发器的清洗周期.

3.3.4 改造前后主要参数对比

经二次改造后,其主要参数对比如表 2 所示.

| 表 2 改造前后主要参数                                                |         |         |        |
|-------------------------------------------------------------|---------|---------|--------|
| 项目                                                          | 改造前     | 改造后     | 备注     |
| 除硝能力/(kg·h <sup>-1</sup> )                                  | 100     | 200     | 改造膜组   |
| 冷量消耗/kJ                                                     | 611 000 | 611 000 | 装置不变   |
| $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 40      | 85      | 改造膜组   |
| 蒸发器切换周期/(h·次 <sup>-1</sup> )                                | 10      | 20      | 改造结晶方式 |
| 操作人员/个                                                      | 2       | 1       |        |

由表 2 可知,通过二次改造,在冷量消耗不变的情况下,除硝能力从 100 kg/h 提升至 200 kg/h,同时延长了蒸发器切换周期,提高了自动化水平,降低了现场工作量,从而操作人员数减少.

4 结论

- 综上所述,可以得出以下结论:
- (1)在兑卤槽底部新增离心泵和管线,将兑卤槽底部沉积的硝浆均匀地打入兑卤槽及沉硝槽中,这样便可以有效地建立温度体系,避免了富硝盐水堵塞蒸发器的现象.
  - (2)一次改造通过在贫硝盐水罐内部焊接一折流板,使从沉硝槽溢流的盐水在折流板内沉降清液



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0111-05

# 考虑渗透率变化的低渗透油藏非达西渗流模型

李卫东<sup>1</sup>, 吴亚芳<sup>1</sup>, 马 哲<sup>1</sup>, 苏玉亮<sup>2</sup>

(1. 延长油田股份有限公司 定边采油厂, 陕西 定边 718600; 2. 中国石油大学(华东) 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘 要:**低渗透油藏流体的渗流为非达西渗流,常采用启动压力梯度来进行描述,但是实际渗流曲线却为非直线段.本文考虑了变化的渗透率和启动压力梯度,建立了低渗透油藏非达西渗流模型,保留二次项,并使用 Newton-Raphson 方法进行求解.计算结果表明:压力和压力导数曲线后半段出现上移,并且渗透率变化持续的时间越短,其所对应的启动压力梯度越大,则压力和压力导数曲线变化幅度越大;在圆形定压边界和封闭边界中,只有当外边界半径较大时,由渗透率变化引起的曲线上翘才更明显;相对于只考虑启动压力梯度的模型,本文模型曲线上翘幅度更小.

**关键词:**低渗透油藏; 渗透率变化; 非达西渗流; 启动压力梯度

**中图分类号:**TE348

**文献标志码:**A

## Non-darcy flow model of low-permeability reservoirs considering permeability changes

LI Wei-dong<sup>1</sup>, WU Ya-fang<sup>1</sup>, MA Zhe<sup>1</sup>, SU Yu-liang<sup>2</sup>

(1. Dingbian oil production plant of Yanchang Oil Field Corporation Limited, Dingbian 718600, China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The flow of low-permeability fluid is non-darcy flow, often be described by start-up pressure gradient, but the actual percolation curve is not straight line. This paper considering changed permeability and start-up pressure gradient, the non-darcy flow model was established, retain the two items, solve the model by Newton-Raphson method. The result is that the log-log pressure and derivative curves will upward in the later period, the lasting time of changing permeability was shorter and start-up pressure gradient was larger, the log-log pressure and derivative curves were more upward; In the closed boundary and constant pressure boundary, when outer boundary radius was bigger, the log-log curves were more upward; the upward of this model's curves is smaller than others.

**Key words:** low-permeability reservoirs; permeability changes; non-darcy flow; start-up pressure gradient

\* 收稿日期:2015-01-13

基金项目:国家科技部重点基础研究发展规划“973”计划项目(2006CB705804)

作者简介:李卫东(1987—),男,陕西咸阳人,助理工程师,硕士,研究方向:油气渗流理论及应用

## 0 引言

大量实验证明,低渗透油藏中流体的渗流为非达西渗流,其渗流曲线为非直线段.目前,常用启动压力梯度来进行近似描述,如果要对地层渗流进行真实地反映,就必须使用曲线渗流规律<sup>[1-6]</sup>.

如图 1 所示,渗透率为渗流曲线上的点的斜率,启动压力梯度为其切线与压力梯度数据轴的交点.随着压力梯度的增加,斜率越来越大直至某一定值时就不再发生变化.这一现象称为渗透率的变化效应.

基于上述特征,本文建立了考虑井筒储存和表皮系数的低渗透油藏非达西渗流模型<sup>[7-14]</sup>,并运用 Newton-Raphson 方法进行了求解<sup>[15]</sup>,绘制了压力和压力导数曲线,并与常规模型进行了比较.

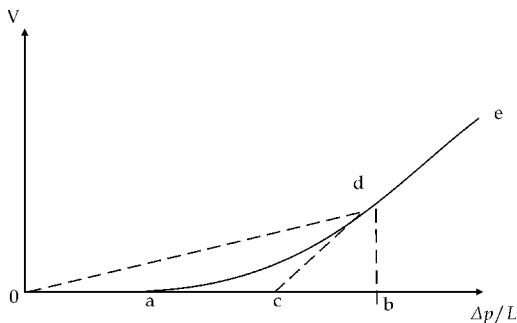


图 1 原油非达西渗流示意图

## 1 低渗透非达西模型的建立

### 1.1 物理模型

对低渗油藏进行假设:(1)无限大地层中一口井以定产量进行生产;(2)储层等厚,各向同性,初始条件下压力分布均匀;(3)流体在地层中的流动不满足达西定律,并且流体微可压缩;(4)考虑表皮系数和井筒储存效应,并忽略重力和毛管力的影响.

### 1.2 数学模型

#### (1)运动方程

考虑  $K$  和  $G$  随压力梯度的增加而增大,当压力梯度增大到某一临界值后, $K$  和  $G$  将保持恒定.故运动方程如下:

$$v = \frac{K(dp/dr)}{\mu} \left( \frac{dp}{dr} - G(dp/dr) \right) \quad (1)$$

其中, $v$  为渗流速度, $K$  为渗透率, $G$  是当渗透率为  $K$  时的启动压力梯度.

#### (2)状态方程

##### ①岩石的状态方程

$$\phi = \phi_i e^{C_p(p-p_i)} \quad (2)$$

##### ②液体的状态方程

$$\rho = \rho_i e^{C_l(p-p_i)} \quad (3)$$

##### (3)连续性方程

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} \quad (4)$$

将式(1)~(3)代入式(4)中可得:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\rho \frac{K}{\mu} \left( \frac{\partial p}{\partial r} - G(dp/dr) \right) \right) = \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} \quad (5)$$

将式(5)展开并合并同类项,可得低渗透油藏非达西渗流模型为:

$$\begin{cases} K \frac{\partial^2 p}{\partial r^2} + \left( \frac{K}{r} + \frac{\partial K}{\partial r} - GK C_l \right) \frac{\partial p}{\partial r} + C_l K \left( \frac{\partial p}{\partial r} \right)^2 - \left[ \frac{GK}{r} + G \frac{\partial K}{\partial r} + K \frac{\partial G}{\partial r} \right] = \mu \phi C_l \frac{\partial p}{\partial t} \\ p(r,0) = p_i \text{ (初始条件)} \\ \left. \frac{2\pi Kh}{\mu} \left[ r \left( \frac{\partial p}{\partial r} - G \right) \right] \right|_{r=r_w} = qB + C \frac{dp_w}{dt} \text{ (内边界条件)} \end{cases}$$

外边界条件:

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \text{ (封闭边界)} \\ p(r,t) |_{r=R} = p_i \text{ (定压边界)} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} p(r,t) = p_i \text{ (无限大边界)} \end{cases}$$

上式中, $p(r,t)$  为地层压力,MPa; $p_i$  为原始地层压力,MPa; $p_w$  为井底压力,MPa; $K$  为地层渗透率, $\mu\text{m}^2$ ;  $G$  为启动压力梯度,MPa/m; $r$  为地层半径,m; $C_l$  为流体压缩系数,MPa<sup>-1</sup>;  $C_l$  为综合压缩系数,MPa<sup>-1</sup>;  $\mu$  为流体粘度,mPa·s; $\phi$  为孔隙度; $r_w$  为有效半径,m; $B$  为体积系数,m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>;  $q$  为日产油,m<sup>3</sup>/d; $C$  为井筒储存系数,m<sup>3</sup>/MPa.

## 2 低渗透非达西模型的求解

### 2.1 模型的离散

本文采用无条件稳定的隐式差分对方程进行离散.在空间方向上采用向前差分,在时间方向上采用向后差分,二阶偏导数采用二阶中线差商.

首先,对近井地带网格进行加密,令:

$$x = \ln(r/r_w) \Rightarrow r = r_w e^x \quad (6)$$

将式(6)代入模型中进行转化,然后对渗流方程进行离散可得:

$$\begin{aligned} & a(m)p_{m-1}^n + b(m)p_m^n + c(m)p_{m+1}^n + d(m)(p_m^n)^2 + \\ & e(m)p_{m+1}^n p_m^n + f(m)(p_{m+1}^n)^2 + g(m) = 0 \\ & m=2, \dots, M-1, n=2, \dots, N. \text{ 其中, } M \text{ 为空间方向} \end{aligned}$$



上的节点数,  $N$  为时间方向上的节点数.

其中:  $a(m) = \frac{K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2}$ ,

$b(m) = -\frac{2K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2} - \frac{K_{m+1}^n - K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2} +$

$\frac{G_m^n K_m^n C_l}{r_{we} e^{(m-1)\Delta x} \Delta x} - \frac{\phi \mu C_l}{\Delta t}$ ,

$c(m) = \frac{K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2} + \frac{K_{m+1}^n - K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2} -$

$\frac{G_m^n K_m^n C_l}{r_{we} e^{(m-1)\Delta x} \Delta x}$ ,

$d(m) = \frac{C_l K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2}$ ,

$e(m) = -\frac{2C_l K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2}$ ,

$f(m) = \frac{C_l K_m^n}{r_{we}^2 e^{2(m-1)\Delta x} \Delta x^2}$ ,

$g(m) = -\frac{1}{r_{we} e^{(m-1)\Delta x}} \left( G_m^n K_m^n + G_m^n \frac{K_{m+1}^n - K_m^n}{\Delta x} + \right.$

$\left. K_m^n \frac{G_{m+1}^n - G_m^n}{\Delta x} \right) + \frac{\phi \mu C_l}{\Delta t} p_m^{n-1}$

对内边界条件进行离散, 得:

$$b(1)p_1^n + c(1)p_2^n + g(1) = 0$$

其中:  $b(1) = \frac{C}{\Delta t} + \frac{2\pi h K_1^n}{\mu \Delta x}$ ,

$$c(1) = -\frac{2\pi h K_1^n}{\mu \Delta x}$$
,

$$g(1) = qB - \frac{Cp_1^{n-1}}{\Delta t} + \frac{2\pi h K_1^n}{\mu \Delta x} G_1^n r_{we}$$

对外边界条件进行离散:

$$p_M^n = p_i \quad (\text{无限大边界})$$

$$p_{M-1}^n - p_M^n = 0 \quad (\text{封闭边界})$$

对初始条件进行离散可得:

$$p_m^1 = p_i, m = 2, \dots, M-1$$

2.2 模型的求解

(1) 渗透率和启动压力梯度的计算

对  $K$  和  $G$  采用显式处理, 根据上一时间步所计算的压力来计算下一时间步的  $K$  和  $G$ .

压力梯度的计算如下式表示:

$$J = \frac{|p_{i-1}^j - p_i^j|}{\Delta x}$$

如果,  $J$  所对应的  $K$  和  $G$  位于两个离散的  $K$  和  $G$  之间, 即  $J_{n-1} < J < J_n$ , 那么采用插值法求  $K$  和  $G$ :

$$K = K_{n-1} + \frac{J - J_{n-1}}{J_n - J_{n-1}} (K_n - K_{n-1})$$

$$G = G_{n-1} + \frac{J - J_{n-1}}{J_n - J_{n-1}} (G_n - G_{n-1})$$

如果  $J \leq J_{\min}$ , 那么,  $K = K_{\min}, G = G_{\min}$ ,

如果  $J \geq J_{\max}$ , 那么,  $K = K_{\max}, G = G_{\max}$ .

其中,  $K_{\min}$  和  $K_{\max}$  为渗透率的最小和最大值,  $G_{\min}$  和  $G_{\max}$  为与之对应的启动压力梯度值.

(2) 方程组的解法

本文所得差分方程组具有强非线性特征, 所以采用 Newton-Raphson 方法进行编程求解. 在时间循环内, 首先使用初始压力计算渗透率和启动压力梯度, 然后代入差分方程组求解地层压力, 再使用求得的地层压力计算渗透率和启动压力梯度, 最后进入下一时间段的计算.

为了精确反映井筒储存阶段的压力变化, 采用指数时间步长:

$$t_n = 0.01 \times 10^{0.025(n-1)}$$

3 参数敏感性分析

3.1 渗透率和启动压力梯度的影响

由渗流曲线可得到渗透率随压力梯度变化的曲线, 如图 2 所示; 启动压力梯度随压力梯度变化的曲线如图 3 所示.

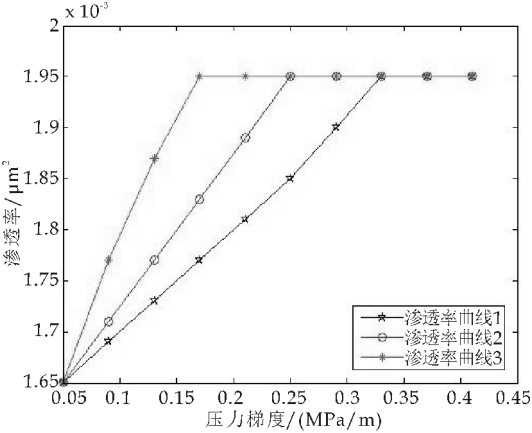


图 2 渗透率随压力梯度变化曲线图

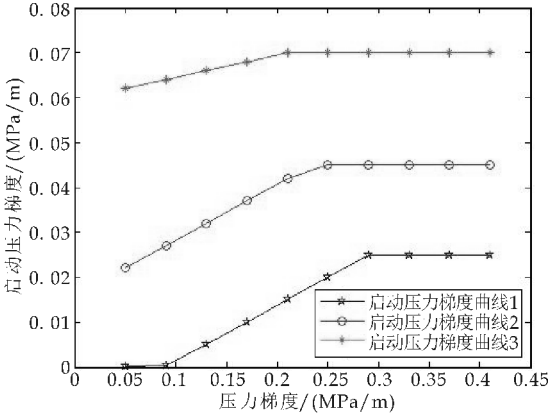


图 3 启动压力梯度随压力梯度变化曲线图

由图 4 ( $S=3, C=0.1 \text{ m}^3/\text{MPa}$ ) 可以看出, 压

力和压力导数曲线在早期重合为斜率为 1 的直线；在中后期，压力和压力导数曲线均会出现上翘，其中渗透率变化持续的时间越短，对应启动压力梯度值越大，压力和压力导数曲线上翘时间越早，上翘幅度越大。

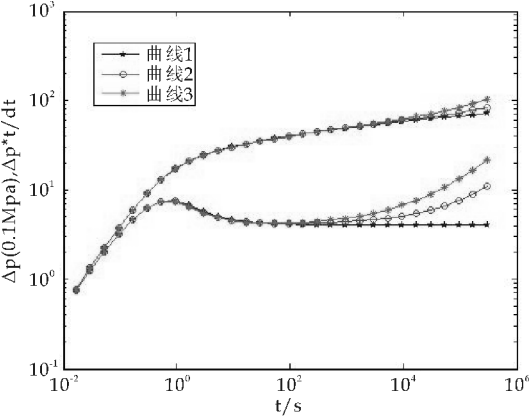


图 4 压力和压力导数的双对数典型曲线图

3.2 井筒储存系数的影响

从图 5(曲线 3,  $S=3$ )可以看出,压力和压力导数曲线随着  $C$  的增大平行右移,并且  $C$  越大,井筒储存阶段持续的时间变长.在井筒储存后期,压力导数曲线的“驼峰”随着  $C$  的增大而变高;在晚期,压力和压力导数曲线出现上翘,并且曲线相互重合,井底压力下降的速度和幅度相同。

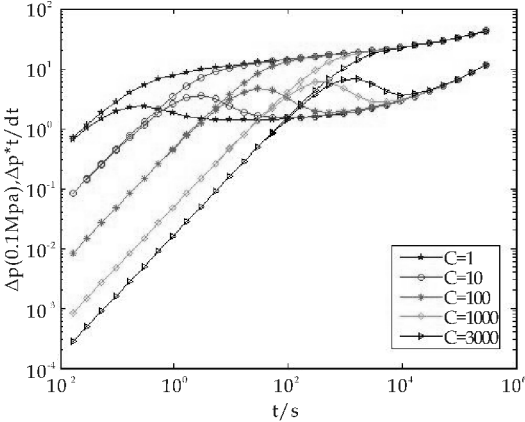


图 5  $C$  影响的压力和压力导数双对数图

3.3 表皮系数的影响

从图 6(曲线 3,  $C=0.1 \text{ m}^3/\text{MPa}$ )可以看出,压力导数曲线上的“驼峰”会随着表皮系数的增大而变高.其峰值越高,表示井筒周围受污染越严重.在晚期,压力和压力导数曲线出现上翘,并且压力下降的速度相同。

3.4 封闭外边界的影响

从图 7(曲线 3,  $S=3, C=0.1 \text{ m}^3/\text{MPa}$ )可以看出,压力和压力导数曲线在早中期分别重合在一

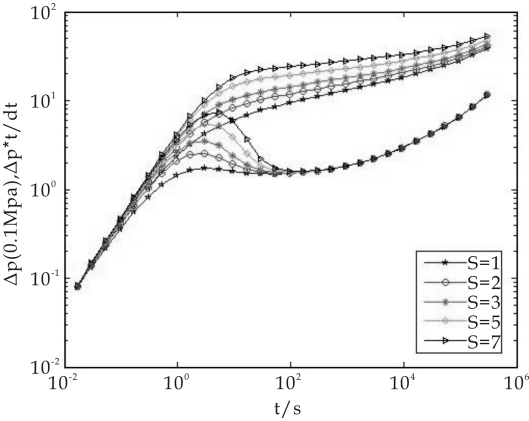


图 6 表皮系数影响的压力和压力导数双对数图

起,后期拟稳态流动阶段,压力和压力导数曲线上翘重合为斜率为 1 的直线,并且直线段随着边界距离的增大而平行右移.封闭油藏外边界半径越小,压力特征曲线上翘越早。

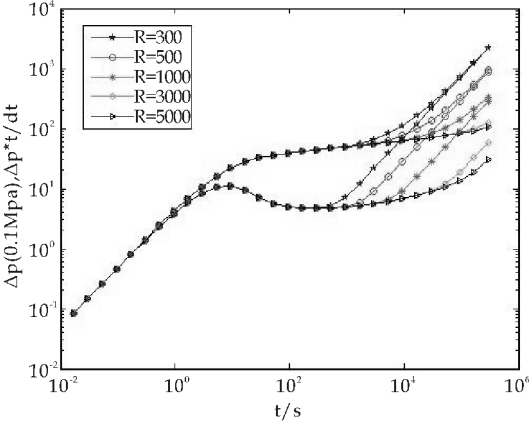


图 7 封闭边界影响的压力和压力导数双对数图

3.5 定压外边界的影响

从图 8(曲线 3,  $S=3, C=0.1 \text{ m}^3/\text{MPa}$ )可以看出,后期拟稳态流动阶段,各压力曲线变为水平的直线段,达到定压边界;由于压力逐步趋于稳定,所以压力导数会出现“下掉”.边界距离越大,水平直线段出现得越晚,即压降漏斗传到边界需要的时间越长.同时,边界距离越大,压力导数曲线的“下掉”出现得也越晚。

3.6 不同方法的对比

对油藏采用三种方法计算其压力响应.这三种方法分别为:

- (1)不考虑启动压力梯度的方法.此时认为  $K=4.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2, G=0 \text{ MPa/m}$ .
- (2)只考虑启动压力梯度方法.此时认为  $K=4.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2, G=0.044 \text{ MPa/m}$ .
- (3)考虑渗透率变化的方法.此时认为  $K=(0 \sim 4.3) \times 10^{-3} \mu\text{m}, G=(0 \sim 0.044) \text{ MPa/m}$ .计算

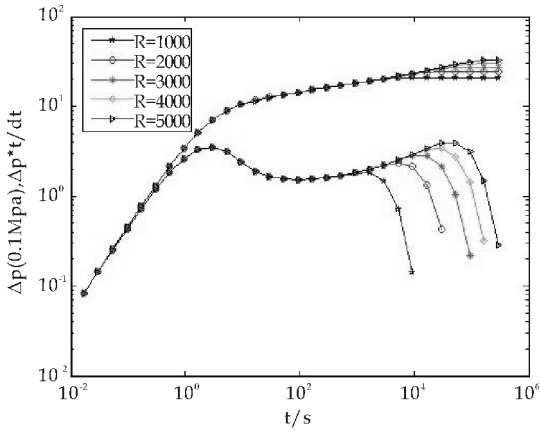


图 8 定压边界影响的压力和压力导数双对数图的结果如图 9 和图 10 所示 ( $S=3, C=0.1 \text{ m}^3/\text{MPa}$ )。

从图 9 可以看出,对于无限大油藏,考虑渗透率变化的模型,其压力及压力导数曲线上翘的幅度比带启动压力梯度模型上翘的幅度小且平缓,符合实际情况。

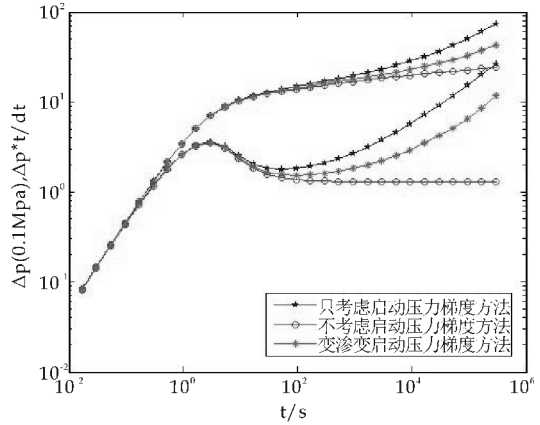


图 9 无限大油藏下压力和压力导数双对数图

从图 10 可以看出,对于封闭外边界油藏,考虑渗透率变化使得压力导数曲线上翘的幅度比封闭边界效应引起的上翘幅度要小且出现时间早,两者有着明显的区别。

4 结论

- (1)在低渗透油藏中,考虑渗透率的变化,建立了低渗透油藏非达西渗流模型. 对于模型的非线性特征,使用 Newton-Raphson 方法进行了求解。
- (2)本文模型压力和压力导数曲线后期出现上移,渗透率变化持续的时间越短,启动压力梯度越大,则曲线上移就越明显。
- (3)考虑渗透率变化的模型,压力和压力导数曲线的上翘幅度比只考虑启动压力梯度的模型要小而且平缓,并且与封闭边界所引起的曲线上移有

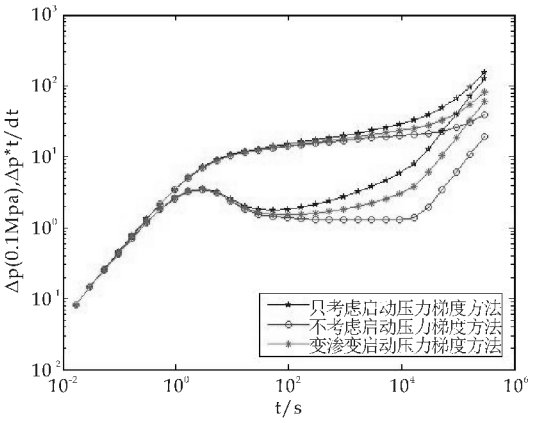


图 10 封闭油藏下压力和压力导数双对数图明显区别。

(4)封闭边界和定压边界的外边界半径越大,则由渗透率变化引起的导数曲线上移越明显。

参考文献

[1] 郑春峰,程时清,李冬瑶. 低渗透油藏通用非达西渗流模型及压力曲线特征[J]. 大庆石油地质与开发,2009,28(4): 61-63.

[2] 曹维政,肖鲁川,曹维福,等. 特低渗透储层油水两相非达西渗流特征[J]. 大庆石油地质与开发,2007,26(5): 61-63.

[3] 李中锋,何顺利. 低渗透储层非达西渗流机理探讨[J]. 特种油气藏,2005,12(2): 35-38.

[4] 成绥民,甘庆明,成 珍,等. 低渗油藏非线性渗流压力分析[J]. 油气井测试,2005,14(3): 1-4.

[5] 姚约东,葛家理. 低渗透油藏不稳定渗流规律的研究[J]. 石油大学学报(自然科学版),2003,27(2): 55-58,62.

[6] 同登科,张海英. 变形双重介质分形油藏渗流流动分析[J]. 石油大学学报(自然科学版),2003,27(4): 76-79.

[7] 赵冬梅,姚 军,王子胜. 压敏三重介质油藏压力响应特征[J]. 计算物理,2005,22(5): 444-448.

[8] 杨 蕾,林 红. 应力敏感低渗复合油藏试井模型[J]. 西部探矿工程,2006(2): 73-74.

[9] 马晓丹,同登科,马华伟. 变形双重介质分形油藏非达西流动分析[J]. 计算物理,2007,24(2): 197-202.

[10] 张 允,王子胜,姚 军,等. 带启动压力梯度的双孔压敏介质压力动态及其应用研究[J]. 水动力学研究与进展 A 辑,2007,22(3): 332-337.

[11] 王喜红. 低渗透油藏试井分析方法研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东),2010.

[12] 李淑霞,谷建伟. 油藏数值模拟基础[M]. 青岛: 中国石油大学出版社,2008.

[13] 郭永存,卢德唐,马凌霄. 低渗透油藏渗流的差分法数值模拟[J]. 水动力学研究与进展 A 辑,2004,19(3): 288-293.

[14] 张艳玉,姚 军. 现代试井解释原理与方法[M]. 东营: 中国石油大学出版社,2006.

[15] 戴嘉寿,邱建贤. 微分方程数值解法[M]. 南京: 东南大学出版社,2002.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0116-05

# 影响冠突散囊菌孢子产生的因素

吕嘉枬, 郑欣欣, 李文娟, 张彪燕

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为获得各种条件下冠突散囊菌的产孢规律和最佳生长发育条件,以冠突散囊菌的菌落形态、菌落直径、有性孢子和无性孢子的数量为指标,通过改变 CZG 培养基中碳源(蔗糖、葡萄糖)、氮源(硝酸钠、硝酸铵、硫酸铵)和无机盐(氯化钠、氯化钾)的浓度以及外界培养条件(培养温度、培养基 pH)以此得到最佳的培养参数.结果表明:冠突散囊菌产孢的最佳条件为蔗糖 5%、硝酸铵 0.7%、KCl 3%、培养温度 28 ℃、pH=7,营养物质和外界培养条件都会对冠突散囊菌的产孢过程造成影响,使冠突散囊菌向有性或无性方向生长.

**关键词:**冠突散囊菌; 无性孢子; 有性孢子  
**中图分类号:**Q93-335      **文献标志码:** A

## Factors of affecting *Eurotium cristatum* spores

LV Jia-li, ZHENG Xin-xin, LI Wen-juan, ZHANG Biao-yan

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

**Abstract:**In order to obtain the spores production rule and optimal growth condition during growth process of *Eurotium cristatum*, taking colony morphology, sexual spores and asexual spores of *Eurotium cristatum* as indicators in this study, nutrients (carbon, nitrogen, inorganic salts) and culture conditions (temperature, pH) have an effect on the *Eurotium cristatum* which produced spores. The results showed that the *Eurotium cristatum* produced spores with optimum conditions: 5% of sucrose, 0.7% of ammonium nitrate, 3% of KCl, the culture temperature was 28 ℃ and the pH value was 7. It was important that nutrients and external culture conditions impacted on *Eurotium cristatum* produced spores and made the *Eurotium cristatum* to grow in the direction of sexual or asexual.

**Key words:***Eurotium cristatum*; asexual spore; sexual spore

## 0 引言

冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*)是茯砖茶“发花”过程中优势菌<sup>[1-3]</sup>,在茯砖茶表面有大量肉

眼可见的金黄色颗粒,即为冠突散囊菌产生的闭囊壳,俗称“金花”,它是形成茯砖茶独特品质和风味的主要因素,也是评价茯砖茶品质好坏的重要指标<sup>[4-9]</sup>,冠突散囊菌的繁殖方式既有无性生殖(分生

\* 收稿日期:2014-12-05

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JK446);咸阳市科技计划项目(2013K06-09)

作者简介:吕嘉枬(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:食品与生物发酵



孢子),又有有性生殖(子囊孢子)。

刘作易<sup>[10]</sup>等对冠突散囊菌孢子的产生条件进行研究,表明冠突散囊菌在不同蔗糖浓度下繁殖方法不同,低浓度的蔗糖有利于有性孢子的产生,高浓度的蔗糖有利于无性孢子的产生。目前对冠突散囊菌孢子的研究主要是利用 DNA 克隆技术研究冠突散囊菌中有性发育相关的 *veA* 基因片段<sup>[11-14]</sup>,通过基因水平上的研究,最终确定影响冠突散囊菌孢子产生的遗传控制信息。谭玉梅<sup>[15]</sup>等以谢瓦氏曲霉间型变种的有性阶段、无性阶段及其营养菌丝体时期的样品为材料构建差减文库,筛选产孢时期特异表达的基因,从而为进一步研究基因之间的关系、基因与发育的关系、产孢调控机制,但冠突散囊菌孢子的产生不仅受内在的遗传信息的控制,而且受营养物质和外界环境因素的影响。

本研究以茯砖茶中的优势菌种为研究对象,通过综合研究营养条件(碳源、氮源、无机盐)和外界培养条件(温度、pH)对冠突散囊菌产孢的影响,最终确定最佳的培养条件。

## 1 材料与方法

### 1.1 菌种

冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*):由陕西科技大学生命科学与工程学院微生物教研室提供(陕西科技大学微生物研究室从陕西苍山茶叶有限责任公司所产茯砖茶中分离纯化得到)。

### 1.2 材料

#### 1.2.1 培养基

CZG 培养基:蔗糖 4.0 g, NaCl 5.0 g, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 g, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.3 g, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.05 g,琼脂 2.0 g,水 100 mL,于 121 ℃、1×10<sup>5</sup> Pa 灭菌锅中灭菌 30 min。

#### 1.2.2 仪器与设备

B203LEDR 生物显微镜(重庆奥特光学仪器有限公司),101-1 电热恒温培养箱型(北京科伟永兴仪器有限公司),SW-型超净工作台(苏净集团安泰公司),UV-2600 可见紫外分光光度计(尤尼柯仪器有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 碳源对冠突散囊菌的影响

以蔗糖、葡萄糖分别为 CZG 培养基中的碳源,浓度分别为 1%、3%、5%、7%、10%~90%,每个浓度梯度做三次平行实验。

#### 1.3.2 氮源对冠突散囊菌的影响

以硝酸钠、硝酸铵、硫酸铵分别为 CZG 培养基中的氮源,浓度分别为 0.1%、0.3%、0.5%、1%~11%,每个浓度梯度做三次平行实验。

#### 1.3.3 无机盐对冠突散囊菌的影响

以氯化钠和氯化钾分别为 CZG 培养基中的无机盐,浓度分别为 1%~15%,每个浓度梯度做三次平行实验。

#### 1.3.4 培养温度对冠突散囊菌的影响

以 CZG 为基础培养基,接种冠突散囊菌后分别在 15 ℃~40 ℃温度下培养,每个温度梯度做三次平行实验。

#### 1.3.5 培养基 pH 对冠突散囊菌的影响

配制不同 pH 的 CZG 培养基,使冠突散囊菌分别在 pH 为 3~10 条件下生长,用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 溶液调节培养基 pH。每个 pH 梯度做三次平行实验。

#### 1.3.6 正交设计

通过单因素实验确定碳源、氮源、无机盐、培养温度和培养基 pH,选择碳源、氮源、无机盐、培养温度进行正交试验,筛选各因素最佳水平,设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交表考察各因素。

表 1 正交试验因素水平表

| 水平 | 氯化钾浓度<br>A/% | 蔗糖浓度<br>B/% | 硝酸铵浓度<br>C/% | 温度<br>D/℃ |
|----|--------------|-------------|--------------|-----------|
| 1  | 1            | 3           | 0.3          | 26        |
| 2  | 3            | 5           | 0.5          | 28        |
| 3  | 5            | 7           | 0.7          | 30        |

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 冠突散囊菌菌落直径的测量

冠突散囊菌在 28 ℃恒温培养箱中培养到 5 d 时,用十字交叉法在培养皿上对冠突散囊菌菌落直径进行测量,每处理三次重复。

#### 1.4.2 冠突散囊菌孢子数的测定

冠突散囊菌有性的子囊孢子和无性的分生孢子在显微镜下难以区分,采用血球计数板计算孢子数量准确性难以保证,因此采用棉兰染色法制片,在显微镜 10 倍镜下任意确定 3 个视野分别计数包裹子囊孢子的子囊果和代表无性孢子的顶囊数目,每处理三次重复。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响冠突散囊菌的单因素实验

#### 2.1.1 碳源对冠突散囊菌的影响

图 1 表明菌落直径的总体趋势是随浓度先增大后减小,在浓度为 30% 时菌落直径达最大值,在浓度为 5% 时存在一个小高峰. 图 2 表明有性孢子个数的变化趋势同菌落直径,无性孢子在浓度为 20% 时开始一直增加. 通过对比蔗糖和葡萄糖对菌落直径和孢子数的影响结果,确定实验的碳源选择蔗糖,在蔗糖浓度为 5% 和 30% 时,菌落直径和有性孢子的个数都比相邻的浓度大,但由于蔗糖浓度在 30% 处已经有无性孢子产生,所以蔗糖浓度选为 5%.

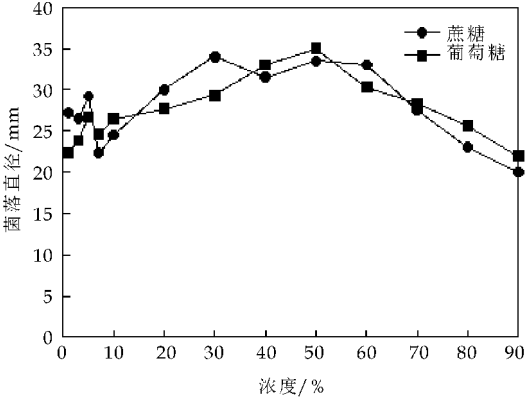


图 1 碳源对冠突散囊菌菌落直径的影响

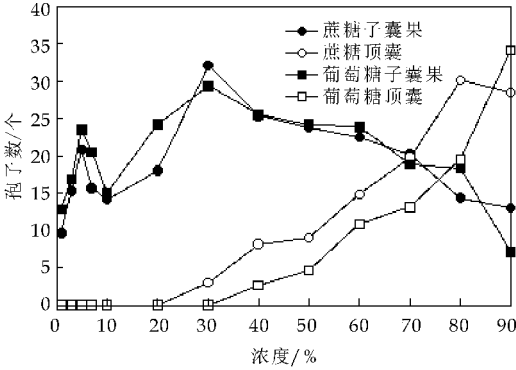


图 2 碳源对冠突散囊菌孢子数的影响

2.1.2 氮源对冠突散囊菌的影响

图 3 表明硝酸铵和硫酸铵浓度在 5% 以上时冠突散囊菌不能生长,只有在硝酸钠的培养基上可以正常生长. 菌落直径趋势总体是先增大后减小,在浓度为 3% 处达到最大值,在 0.5% 处有小转折,而图 4 中有性孢子个数也是先增大后减小,在氮源浓度为 1.0% 时硝酸铵有性孢子个数最高,且在 0.5% 时菌落直径和有性孢子达到最大,且未出现无性孢子,所以硝酸铵浓度选在 0.5%.

2.1.3 无机盐对冠突散囊菌的影响

图 5 表明菌落直径随盐浓度先增大后减小,在盐浓度为 3% 时菌落直径达最大值,图 6 表明,有性孢子的个数随浓度先增大后减小,且在 3% 时有

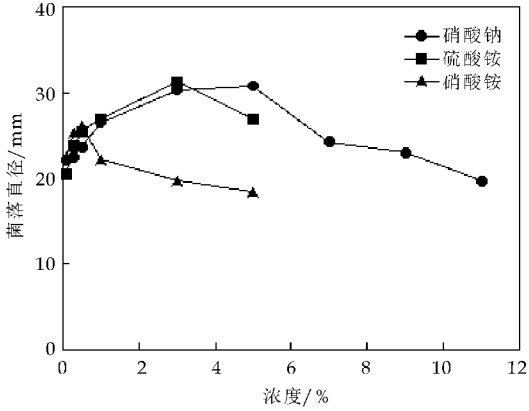


图 3 氮源对冠突散囊菌菌落直径的影响

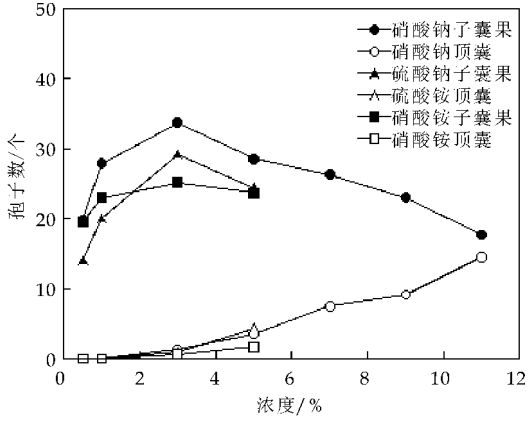


图 4 氮源对冠突散囊菌孢子数的影响

性孢子数量最多. 而无性孢子则是从达到 4% 开始一直增加. 由图可知氯化钾优于氯化钠,所以实验的盐离子选择氯化钾,另外,在氯化钾浓度为 3% 时,菌落直径和有性孢子的个数都是最大值,而且在此浓度时无性孢子的个数为 0,因此确定出氯化钾的浓度为 3%.

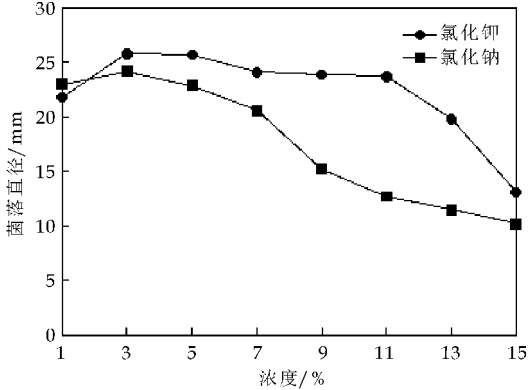


图 5 盐离子对冠突散囊菌菌落直径的影响

2.1.4 培养温度对冠突散囊菌的影响

图 7 表明冠突散囊菌菌落直径随温度先增大后减小,在 28℃ 时菌落直径最大,冠突散囊菌在极低极高温下生长能力都降低,图 8 表明冠突散囊菌有性孢子个数随温度先增大后减小,在 28℃ 时

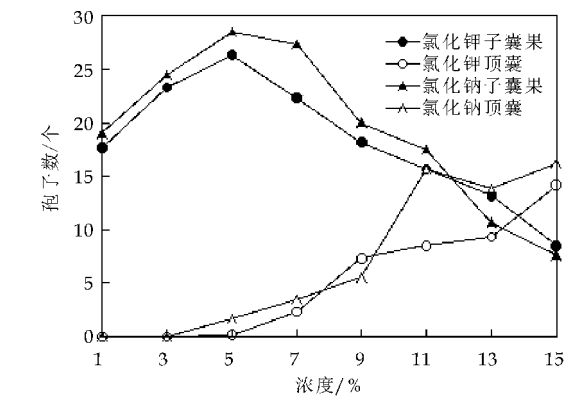


图 6 盐离子对冠突散囊菌孢子数的影响

有性孢子密集,培养温度达到 30 ℃ 开始产生无性孢子,无性孢子随温度升高先增大后减小.表明冠突散囊菌在低温下易产生有性孢子,而在高温下易产生无性孢子.

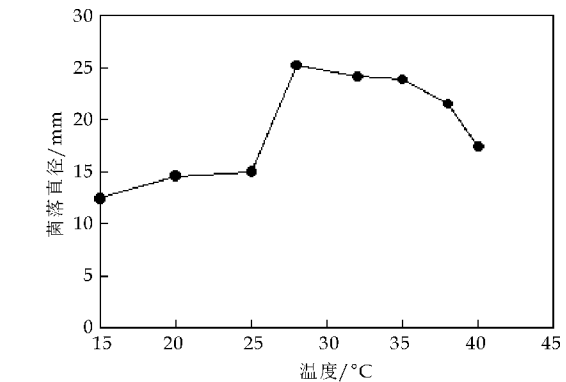


图 7 温度对冠突散囊菌菌落直径的影响

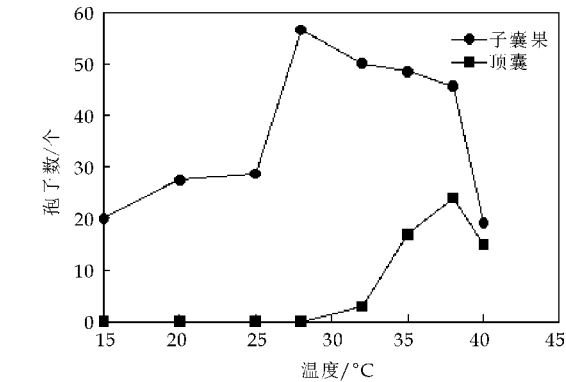


图 8 温度对冠突散囊菌孢子数的影响

2.1.5 培养基 pH 对冠突散囊菌的影响

图 9 表明冠突散囊菌菌落直径随培养基 pH 增大呈先增大后减小的趋势.冠突散囊菌可以在偏酸性条件下生长,当培养基 pH 达到 10 时冠突散囊菌不生长.图 10 表明有性孢子随 pH 增大呈现先增大后减小的趋势,无性孢子呈先减小后增大的趋势,有性孢子和无性孢子在 pH 为 7 时达到极值.并且冠突散囊菌在极酸极碱条件下都易产生无性孢子.

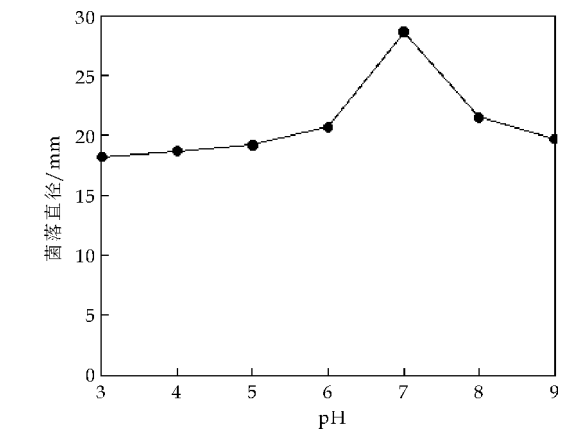


图 9 pH 对冠突散囊菌菌落直径的影响

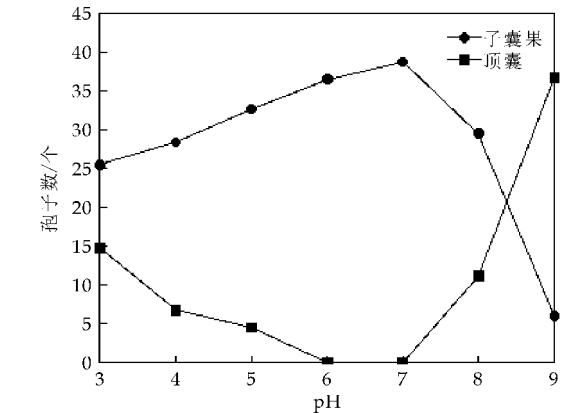


图 10 pH 对冠突散囊菌孢子数的影响

2.2 冠突散囊菌的正交试验

表 2 正交试验设计及结果分析

| 水平   |                  | A    | B    | C    | D    | 有性孢子 | 无性孢子 | 菌落直径 |
|------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1    |                  | 1    | 1    | 1    | 1    | 17.4 | 0.0  | 21.2 |
| 2    |                  | 1    | 2    | 2    | 2    | 25.5 | 0.0  | 24.8 |
| 3    |                  | 1    | 3    | 3    | 3    | 17.6 | 0.0  | 23.9 |
| 4    |                  | 2    | 1    | 2    | 3    | 16.2 | 5.2  | 20.7 |
| 5    |                  | 2    | 2    | 3    | 1    | 19.8 | 0.0  | 22.5 |
| 6    |                  | 2    | 3    | 1    | 2    | 18.9 | 1.0  | 23.6 |
| 7    |                  | 3    | 1    | 3    | 2    | 19.3 | 1.8  | 24.5 |
| 8    |                  | 3    | 2    | 1    | 3    | 16.9 | 0.3  | 20.8 |
| 9    |                  | 3    | 3    | 2    | 1    | 20.3 | 0.0  | 22.4 |
| 有性孢子 | $\overline{K_1}$ | 20.2 | 17.6 | 17.7 | 19.2 |      |      |      |
|      | $\overline{K_2}$ | 18.3 | 20.7 | 20.7 | 21.2 |      |      |      |
|      | $\overline{K_3}$ | 18.8 | 18.9 | 18.9 | 16.8 |      |      |      |
|      | R                | 1.9  | 3.1  | 3.0  | 4.4  |      |      |      |
| 菌落直径 | $\overline{K_1}$ | 23.3 | 21.8 | 21.9 | 22.0 |      |      |      |
|      | $\overline{K_2}$ | 22.3 | 23.9 | 22.6 | 24.3 |      |      |      |
|      | $\overline{K_3}$ | 22.6 | 23.3 | 23.6 | 21.8 |      |      |      |
|      | R                | 1.0  | 2.1  | 1.7  | 2.5  |      |      |      |
| 无性孢子 | $\overline{K_1}$ | 0.0  | 2.3  | 0.4  | 0.0  |      |      |      |
|      | $\overline{K_2}$ | 2.1  | 0.1  | 1.7  | 0.9  |      |      |      |
|      | $\overline{K_3}$ | 0.7  | 0.3  | 0.6  | 1.8  |      |      |      |
|      | R                | 1.4  | 2.0  | 1.3  | 0.9  |      |      |      |

根据极差 R 的大小,进行因素的主次排列.

当以有性孢子个数为指标时,由  $R$  值主次排列为:温度>蔗糖>硝酸铵>氯化钾,因此最佳的水平组合为  $A_1B_2C_2D_2$ . 当以菌落直径为指标时,由  $R$  值主次排列为:温度>蔗糖>硝酸铵>氯化钾,确定最佳水平组合为  $A_1B_2C_3D_2$ .

当以无性孢子个数为指标时,由  $R$  值主次排列为蔗糖>氯化钾>硝酸铵>温度,确定最佳水平组合为  $A_1B_2C_1D_1$ .

综上所述,确定最佳温度为 28℃,碳源选 2 水平时三个指标同时达到极值,当氮源选择 2 水平时有性孢子最多,但相应的无性孢子也增多,同时考虑氮源对菌落直径的影响,因此氮源浓度选择 3 水平,盐离子选择 1 水平时三个指标同时达到极值. 因此,本试验的最佳水平组合为  $A_1B_2C_3D_2$ .

正交试验结果表明:冠突散囊菌的最佳产孢条件为:氯化钾 1%、蔗糖 5%、硝酸铵 0.7%、培养温度为 28℃、培养基 pH 为 7.

3 结论

冠突散囊菌对营养物质和外界培养条件都很敏感,冠突散囊菌随无机盐、碳源、氮源等浓度的增加,有性孢子个数和菌落直径都是先增大后减小,而无性孢子随浓度增加呈上升趋势. 营养物质大于冠突散囊菌的自身需求时容易产生无性孢子. 冠突散囊菌随培养温度升高有性孢子个数先增大后减小,无性孢子却呈增长趋势,在正常 pH 条件下能够产生大量有性孢子,而在极酸极碱条件下却易产生无性孢子. 表明冠突散囊菌在外界培养条件为极温、极酸极碱等不适宜生长时容易产生无性孢子,从而达到抵抗外界极性条件的目的.

参考文献

[1] 温琼英. 茯砖茶中优势菌的种名鉴定[J]. 中国茶叶,1990(6):2-3.

[2] 齐祖同. 曲霉属及相关有性型[M]. 北京:科学出版社,1997.

[3] 陈云兰. 茯砖茶“金花”菌的分类鉴定及其对茯砖茶品质的影响[D]. 南京:南京农业大学,2004.

[4] 丁 婷,吕嘉彬. 陕西茯砖茶中“金花”菌的生物学特性分析[J]. 食品工业,2012,33(1):104-106.

[5] 黄 浩,刘仲华,黄建安,等. “发花”散茶中“金花”菌的分离鉴定[J]. 茶叶科学,2010,30(5):350-354.

[6] 杨抚林,邓放明,赵玲艳,等. 茯砖茶发花过程中优势菌的研究进展[J]. 茶叶科学技术,2005(1):4-7.

[7] 彭晓赞,章卫民,刘淑云,等. 湖南地区茯砖茶中“金花”菌的分离鉴定[J]. 菌物研究 2011,9(3):157-161.

[8] 胡治远,赵运林,刘素纯,等. 不同品种茯砖茶中优势微生物的分离鉴定[J]. 江西农业学报,2011,23(12):60-64.

[9] 易凤英,刘素纯,袁 潇,等. 冠突散囊菌子囊孢子破壁方法的研究[J]. 食品与机械,2011,27(3):137-139.

[10] 刘作易,秦 京,李乃亮. 茯砖茶“金花”菌-谢瓦氏曲霉间型变种的孢子产生条件[J]. 西南农业学报,1991,4(1):73-77.

[11] Kim H S, Han K Y, Kim K J, et al. There agene activates sexual development in aspergillus nidulans[J]. Fungal Genetics and Biology,2007,37:72-80.

[12] Aiqing Xu, Yuanliang Wang. Fungal community associated with fermentation and storage of Fuzhuan brick-tea [J]. Internatinal Journal of Food Microbiology,2011,146(6):14-22.

[13] 肖岩岩,陈 超,董建飞,等. 冬虫夏草子囊孢子及其无性型在培养过程中的形态学观察[J]. 安徽农业大学学报,2011,38(4):587-591.

[14] 马 权,刘永翔,刘作易. 冠突散囊菌有性孢子发育基因 veA cDNA 片段的克隆[J]. 贵州农业科学,2011,39(3):25-27.

[15] 谭玉梅,王 海,刘永翔,等. 利用抑制性差减杂交技术鉴定谢瓦氏曲霉间型变种产孢相关的基因[J]. 菌物学报,2013,32(1):56-63.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0121-05

# 树脂 XAD-16 对埃博霉素 B 的解吸附条件优化

龚国利, 赵婷峰

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**埃博霉素 B 是一种由粘细菌纤维堆囊菌产生的新型抗肿瘤药物, 目前埃博霉素 B 的发酵生产主要采用原位分离发酵工艺, 即在发酵过程中将产生的埃博霉素 B 从发酵液中不断地吸附到大孔树脂上. 本文以吸附有效成分埃博霉素 B 的大孔树脂 XAD-16 为研究对象, 确定出其最适解吸附条件. 通过实验得出: 重复 3 次解吸已基本将埃博霉素 B 完全解吸到溶剂中, 80% 甲醇溶液的解吸附能力最适, 解吸附时间为 120 min, 解吸附 pH 为 6.0, 最适解吸附的转速为 200 r/min. 该条件的确定无论对实验室还是对于工业化条件下的埃博霉素的提取都具有一定的指导意义.

**关键词:**埃博霉素 B; 大孔树脂; 解吸附; 高效液相色谱法

**中图分类号:**Q815      **文献标志码:**A

## Optimization of desorption conditions for epothilone B desorbed from macroporous resin XAD-16

GONG Guo-li, ZHAO Ting-feng

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

**Abstract:** Epothilone B is a novel anti-tumor drugs produced by myxobacteria sorangium cellulosum. Now, epothilone B is produced through in situ separation of fermentation that epothilone B is adsorbed on macroporous resin continuously from fermentation liquor in the fermentation process. In this paper, macroporous resin XAD-16 with effective components of epothilone B were the main study object, and the best desorption conditions were determined. The results were as follows: the epothilone B had been basically complete desorbed to the solvent when desorption times was 3, 80% aqueous methanol solution had the best adsorption ability, the best adsorption time was 120 min, the best adsorption pH was 6.0, the adsorption speed was 200 r/min. The conclusion had certain guiding significance both for laboratory and for industrialized extraction of epothilone.

**Key words:** epothilone B; macroporous resin; desorption; high performance liquid chromatography

## 0 引言

埃博霉素 B(Epothiones B)是一类粘细菌纤维堆囊菌产生的天然大环内酯类物质<sup>[1,2]</sup>,具有抗肿瘤作用<sup>[3]</sup>,对多药耐药性细胞(包括耐紫杉醇类的细胞)具有明显的细胞毒活性<sup>[4]</sup>。目前,埃博霉素 B 的发酵生产主要采用原位分离发酵工艺<sup>[5]</sup>,也就是在发酵过程中将产生的埃博霉素 B 连续不断地吸附到大孔树脂上,目的是解除其对菌体生长的抑制效应<sup>[6,7]</sup>。在发酵结束后,收集树脂,并对吸附有埃博霉素的树脂进行解吸,再对解吸液进一步分离纯化而得到的。

大孔吸附树脂是一类有机高聚物吸附剂<sup>[8]</sup>,普遍应用于天然产物的分离纯化<sup>[9,10]</sup>,对埃博霉素的解吸附是分离纯化埃博霉素的第一步,也是关键的一步,然而对大孔树脂的解吸附研究报道极少。因此,合理优化大孔吸附树脂的解吸附条件,对从发酵液中分离纯化埃博霉素具有重要意义。

本课题组为了提高埃博霉素 B 的提取率及纯度,在前期研究工作的基础上,进一步对大孔吸附树脂 XAD-16 的解吸附条件进行优化,从而不仅可以提高埃博霉素 B 的纯度及生产效率,而且还大大地缩短了生产时间,节省了成本,为今后工业化生产奠定了良好的基础,具有较高的药用价值和广阔的应用前景。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

(1)大孔吸附树脂 XAD-16:为弱极性的树脂,购自德国 Sigma 公司;

(2)纤维堆囊菌 SoF5-76(Sorangium cellulosum SoF5-76);本实验室筛选保存菌。

### 1.2 主要试剂及仪器

(1)试剂:Epothilone B 标准品购于 Singma 公司;甲醇,乙醇,HCl,NaOH 等均为市售分析纯。

(2)仪器:恒温摇床:上海智城分析仪器制造有限公司;FA2014 电子天平:上海舜宇恒平科学仪器有限公司;真空干燥箱:上海一恒科学仪器有限公司;YXJ-2 高速电动离心机:金坛市精达仪器制造厂;Waters-2487-2420-1525 高效液相色谱仪:美国 Waters 公司。C18 液相色谱柱(250 mm×4.6 mm×5.0 μm)。液相色谱操作条件:以 65% 甲醇水作流动相,流速为 1.0 mL/min,时间为 30 min,上样量为 20 μL,检测波长为 249 nm。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 树脂的预处理

首先,将大孔树脂 XAD-16 用体积分数为 95% 的乙醇溶液浸泡,置于摇床中震荡 24 h,取出用蒸馏水反复洗涤 3~4 次,至无明显的乙醇味;接着再用体积分数为 95% 的乙醇溶液对树脂进行二次溶胀 24 h 后,蒸馏水洗涤至无乙醇味;最后,加入 3%~5% HCl 溶液浸泡 4 h,用蒸馏水洗至中性,再用 3%~5% 的 NaOH 溶液浸泡 4 h,用蒸馏水洗至中性,备用。

#### 1.3.2 样品的制备

将保藏在固体斜面培养基中的菌种接入放有已灭菌滤纸片的 CNST 平板上,培养 5~7 d 后,转接至液体 M26 培养基中培养 3 d 制成种子培养液,再将种子培养液按照 5%(V/V)接种量接种到含 2% XAD-16 树脂的液体发酵培养基中,30 ℃ 培养 5~7 d 后过滤收集树脂。

向上述吸附有有效成分埃博霉素 B 的树脂中加入一定量的甲醇水溶液,置于摇床上于室温下以 200 r/min 的转速进行解吸附,一段时间后,取出过滤得到解吸液,并将其置于真空干燥箱中烘干,再加入少量甲醇复溶后离心,经 0.45 μm 滤膜过滤后进行液相色谱测定。

#### 1.3.3 埃博霉素 B 含量的测定

埃博霉素 B 检测:采用 HPLC 定量分析,液相色谱条件为:色谱柱,YWG,C18,10 μm,250×4.6 mm;Waters-2487 高效液相色谱仪;UV 紫外检测器;检测波长,249 nm;流动相,甲醇:水=65:35(体积比);上样体积,20 μL;时间,30 min;流速,1 mL/min。

埃博霉素 B 的定量测定采用本课题组已得到的标准曲线<sup>[11]</sup>,根据标准曲线中峰面积大小来换算得到埃博霉素 B 的量。方程如下:

$$Y = 0.132X + 0.0035 (R^2 = 0.9990)$$

式中:X—埃博霉素的量;Y—埃博霉素的峰面积。

#### 1.3.4 静态吸附及解吸试验<sup>[12,13]</sup>

(1)静态吸附。称取不同量的树脂各 3 份,置于埃博霉素 B 样品溶液中,于摇床上震荡 24 h 后,经 0.45 μm 滤膜过滤后,通过液相色谱测定残余液中埃博霉素 B 的量。

$$\text{吸附量: } Q_1 = (C_1 - C_2)V/W_1$$

$$\text{吸附率: } E = C_1V - C_2V / C_1V \times 100\%$$

式中: $C_1$  为吸附前样品液的起始浓度(mg/

mL); $C_2$  为吸附后残余液的浓度(mg/mL); $V$  为加入埃博霉素 B 溶液的体积(mL); $W_1$  为树脂的质量(g).

(2)静态解吸.取静态吸附试验完毕后的树脂,置于 250 mL 锥形瓶中,加入一定量的解吸液,置于摇床 200 rpm 震荡 2 h 后,经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后,通过液相色谱测定解吸液中埃博霉素 B 的含量.

解吸量: $Q_2=CV/W_2$

解吸率: $D=CV/W \times 100\%$

式中: $C$  为解吸液浓度(mg/mL); $V$  为解吸液体积(mL); $W_2$  为大孔树脂的重量(g); $W$  为吸附在树脂上的埃博霉素 B 的总量(mg).

2 结果与讨论

2.1 XAD-16 大孔吸附树脂的吸附量及吸附率

分别称取 1 g、2 g、3 g、4 g、5 g XAD-16 大孔吸附树脂加入到埃博霉素 B 样品溶液中,置于摇床上震荡 24 h 后,经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后,通过液相色谱测定残余液中埃博霉素 B 的量.如图 1 所示,横坐标为树脂的量,纵坐标分别是吸附量  $Q_1$  和吸附率  $E$ .

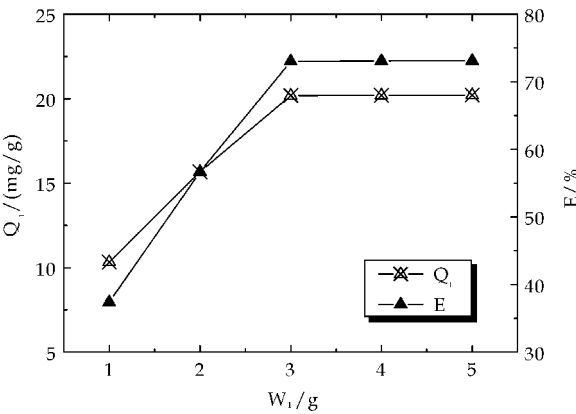


图 1 不同树脂的量对吸附能力影响

由图 1 可见,吸附量  $Q_1$  和吸附率  $E$  随着树脂量  $W_1$  的增加而呈现先增后缓的趋势,在  $W_1$  为 3 g 处达到最大值,即分别达到 20.18 mg/g、73%.这是由于该溶液在 3 g 树脂下其吸附量几乎接近于饱和状态,再增加树脂的量对吸附量影响不太大,所以曲线呈现先增后缓的趋势.因此树脂的量选用 3 g 作为下一步解吸实验的基本条件.

2.2 解吸次数对埃博霉素 B 的解吸附能力影响

分别称取 3.0 g 吸附有效成分的 XAD-16 大孔吸附树脂于 250 mL 玻璃三角瓶,向其中加入 100 mL 的解吸剂甲醇溶液,过滤后将每次的解吸

液于真空干燥箱中烘干,再加入 1.0 mL 甲醇复溶并经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后进行液相色谱测定 5 种情况下解吸液中埃博霉素 B 的含量.平行实验 3 次.如图 2 所示,横坐标为解吸次数,纵坐标分别是解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$ .

由图 2 可见,解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  随着解吸次数的增多皆逐渐增大.当解吸 3 次之后解吸量  $Q_2$  及解吸率  $D$  分别达到 15.5 mg/g、72.5%,若继续增加解吸次数, $Q_2$  和  $D$  也都基本保持不变.因此,为了节省时间和有机溶剂用量,选取 3 次作为最适解吸次数.

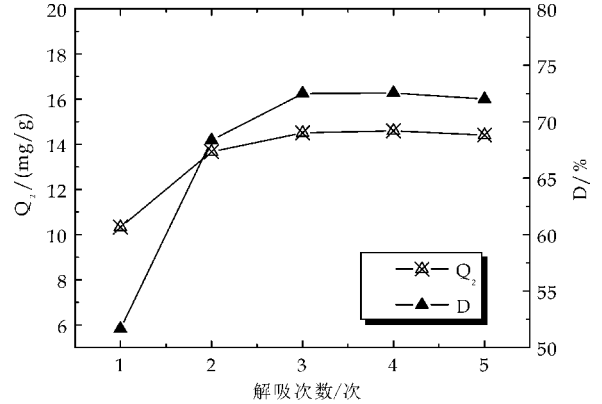


图 2 解吸次数对解吸能力影响

2.3 不同浓度甲醇溶液对埃博霉素 B 的解吸附能力影响

不同浓度的甲醇溶液对埃博霉素 B 的解吸附能力具有一定的影响<sup>[14]</sup>.将 50%、60%、70%、80%、90%、100% 的不同浓度甲醇水溶液 100 mL 加入到 XAD-16 大孔吸附树脂,置于摇床上以 200 r/min 解吸附 120 min,过滤后将解吸液于真空干燥箱中烘干,再加入 1.0 mL 甲醇复溶并经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后进行液相色谱测定.平行实验 3 次.如图 3 所示,横坐标为甲醇浓度,纵坐标分别是解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$ .

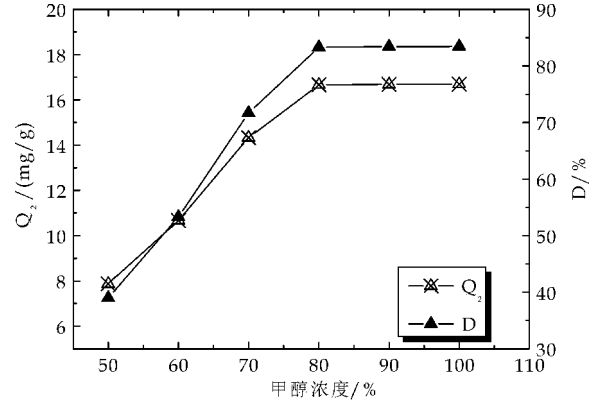


图 3 不同甲醇浓度对解吸能力影响

由图 3 可见,解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  随着甲醇浓度的增大呈现先增后趋于平缓.当甲醇浓度低于或等于 50% 时,不能将有效成分从大孔树脂上解吸下来;当甲醇浓度高于 50% 时有效成分开始被解吸下来;当甲醇浓度达到 80% 时,  $Q_2$  和  $D$  均达到最大值,但继续增加甲醇浓度,  $Q_2$  和  $D$  并未继续增大.因此,从节省有机溶剂用量方面考虑最终选取 80% 甲醇溶液作为解吸附剂.

根据文献[15]报道:浓度为 80% 甲醇溶液对大孔树脂的解吸附能力较好,与本文得出的结论相一致.

## 2.4 时间对解吸附能力的影响

分别称取 3.0 g 吸附有效成分的 XAD-16 大孔吸附树脂于 250 mL 玻璃三角瓶中,向其中加入 80% 的甲醇水溶液 100 mL,封口后置于摇床上于室温下以 200 r/min 进行解吸附,分别于 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min、180 min 后,过滤将解吸液于真空干燥箱中烘干,再加入 1.0 mL 甲醇复溶并经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后进行液相色谱测定.平行实验 3 次.如图 4 所示,横坐标为解吸时间,纵坐标分别是解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$ .

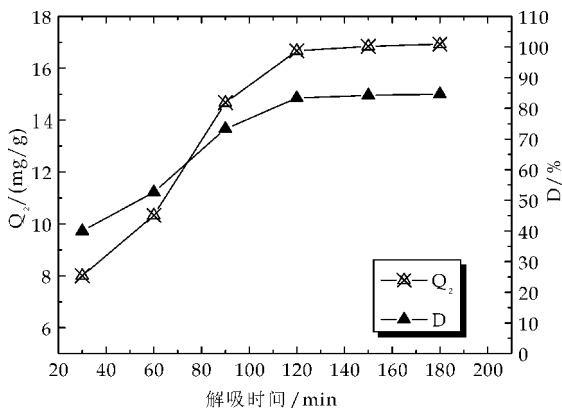


图 4 时间对解吸附能力的影响

由图 4 可见,随着解吸时间的延长,解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  均逐渐增加,一开始解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  变化幅度较大,当达到 120 min 时,  $Q_2$  和  $D$  均达到较大值分别为 16.67 mg/g、83%;之后随着时间的延长,  $Q_2$  和  $D$  稍有增加但变化不明显.比较解吸时间 120 min、150 min 和 180 min 解吸量比较高,三者之间无显著差异,解吸率都在 80% 以上,从节省时间提高效率的角度考虑,选取 120 min 作为最适解吸附时间.

## 2.5 pH 对解吸附能力的影响

分别称取 3.0 g 吸附有效成分的 XAD-16 大孔吸附树脂于 250 mL 玻璃三角瓶中,向其中加

入 100 mL 浓度为 80% 的甲醇解吸液,在 pH 计监控下分别调节解吸液的 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0,在摇床上于室温下振荡解吸附 120 min,过滤收集解吸液,于真空干燥箱中烘干,再加入 1.0 mL 甲醇复溶并经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后进行液相色谱测定.平行实验 3 次.结果如图 5 所示,横坐标为解吸液的 pH 值,纵坐标分别是解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$ .

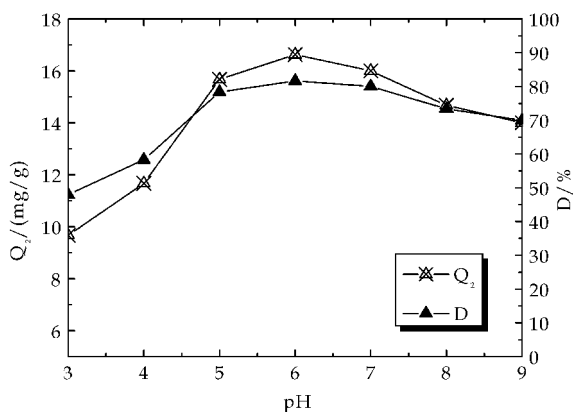


图 5 pH 对解吸附能力的影响

由图 5 可见,解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  随着 pH 的增大呈现先增后减的趋势.  $Q_2$  和  $D$  在 pH 小于或大于 6 时,均小于 pH=6 时的值;当 pH=6 时,  $Q_2$  和  $D$  几乎达到曲线的顶点,其值分别为 16.33 mg/g、81.68%,此时的最大值比最小值分别高出 68.87%、70.17%.因此, pH=6.0 可作为最适解吸 pH 条件.

## 2.6 转速对解吸附能力的影响

分别称取 3.0 g 吸附有效成分的 XAD-16 大孔吸附树脂于 250 mL 玻璃三角瓶中,向其中加入 100 mL 浓度为 80% 的甲醇水解吸液,分别置于转速为 100 r/min、150 r/min、200 r/min、250 r/min、300 r/min、350 r/min 的摇床上于室温下振荡解吸附 120 min,过滤收集解吸液,于真空干燥箱中烘干,再加入 1.0 mL 甲醇复溶并经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后进行液相色谱测定.平行实验 3 次.结果如图 6 所示,横坐标为摇床的转速,纵坐标分别是解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$ .

由图 6 可知,随着转速的增大,解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  呈现先增大后减小的趋势,但减小的趋势不太明显.一开始可能是转速太小,埃博霉素 B 不能有效地被解吸,当转速达到 200 r/min 时解吸量  $Q_2$  和解吸率  $D$  分别达到最大值,再随着转速的增大,  $Q_2$  和  $D$  变化的幅度较小.因此,可以确定出解吸附的最适转速为 200 r/min.



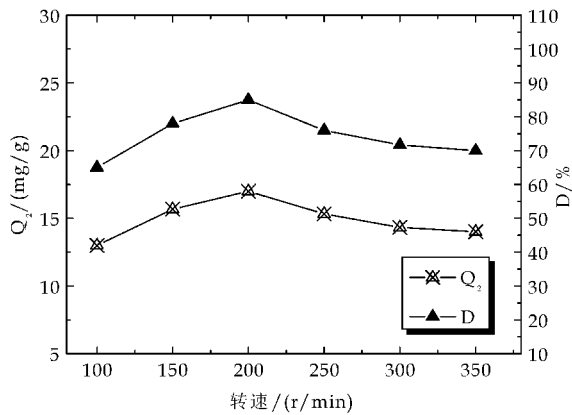


图 6 转速对解吸能力的影响

3 结论

本研究是采用原位吸附分离技术工艺,将有效成分吸附在大孔树脂上,主要讨论了大孔树脂的最适解吸附条件,并且采用了直接进行液相色谱检测的手段,不仅提高了分析速度,而且提高了检测方法的灵敏度和准确度,为试验结果提供了可靠的数据支撑.最终确定出最适的解吸附条件为:最适解吸次数为 3 次,解吸剂甲醇溶液的浓度为 80%,解吸时间为 120 min,解吸 pH 为 6.0,解吸转速为 200 r/min.该结论对本有效成分的分离纯化,以及后期想要获得更高纯度的物质具有重要的指导意义.

参考文献

[1] Juana Diez1, Javier P M, Jordi M, et al. Myxobacteria: natural pharmaceutical factories[J]. Microbial Cell Factories, 2012, 52(11): 1-3.

[2] Meng F X, Li Y X, Guo W L, et al. Optimization of fermentation medium for epothilones production with sequential statistical approach [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2010, 26(1): 86-91.

[3] 龚国利,王 娜,刘丽丽. 纤维堆囊菌产埃博霉素 B 的发酵条件优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 128-132.

[4] 韩莉莉,卢育新,王 赫,等. 固相萃取-液相色谱法检测发酵液中埃博霉素[J]. 中国生化药物杂志, 2009, 30(1): 46-48.

[5] Wartmann M, Altmann K H. The biology and medicinal chemistry of epothilones[J]. Curr Med Chem Anticancer Agents, 2002(2): 123-148.

[6] 龚国利,王 娜,刘丽丽. 基于生物合成途径的埃博霉素 B 发酵工艺优化[J]. 中国新药杂志, 2014, 23(5): 527-532.

[7] Regentin R, Frykman S, Lau J, et al. Nutrient regulation of epothilone biosynthesis in heterologous and native production strains[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003(61): 451-455.

[8] 黄永春,刘红梅,赵 鹏,等. 采用大孔吸附树脂 D-101 初步分离提取 TJ430 菌株发酵液中的抗生素[J]. 植物保护, 2013, 39(4): 85-89.

[9] Wang C C, Chang S C, Stephen Inbaraj B, et al. Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from lycium barbarum L. and evaluation of antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2010, 120(1): 184-192.

[10] 许 亮,师俊玲,陈志娜,等. 大孔树脂分离纯化宁夏枸杞总黄酮的研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(3): 202-211.

[11] 陈 松. Genome shuffling 提高埃博霉素 B 的发酵产量 [D]. 西安:陕西科技大学, 2013.

[12] 孙 萍,张根林,马彦梅,等. 大孔树脂对沙枣鞣质的吸附及解吸性能研究[J], 2010, 38(13): 6 912-6 913.

[13] 刘红锦,张丽霞,周剑忠,等. 大孔树脂对黑莓花色苷的吸附与解吸特性[J]. 江苏农业学报, 2010, 26(6): 1 366-1 370.

[14] 王 堃. 埃博霉素 B 的制备分析及 PEG 修饰[D]. 安徽:安徽医科大学, 2012.

[15] 龚国利,王 娜,刘丽丽. 响应面法优化纤维堆囊菌 SoF5-76 产埃博霉素 B 发酵培养基[J]. 生物技术通报, 2014(1): 171-176.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0126-08

# 秦皮乙素及其衍生物的合成 与药理学研究进展

梁承远, 张诗韵, 毛跟年, 宋慧慧, 丁顺军, 王 兰, 陈雪峰

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**秦皮乙素是陕西道地药材秦皮的主要有效成分,化学名为 6,7-二羟基香豆素,俗称七叶亭. 秦皮乙素因其独特的结构及理化性质正日益引起科研人员的浓厚兴趣. 科学家已研究发现秦皮乙素具有良好的抗肿瘤、抗炎及抗菌活性,显示了其广阔的应用前景. 本文综述了近年来国内外学者对秦皮乙素及其合成与药理研究成果,以及近十年来秦皮乙素衍生物的合成与生物活性研究成果,包括抗溶组织梭菌胶原酶(ChC),灭杀白蚁,以及显著的抗大肠杆菌与抗念珠菌活性等. 随着各种结构新颖的秦皮乙素衍生物不断地被合成报道,其生物活性与作用机制逐步被阐明,陕西道地药材秦皮及其主要成分秦皮乙素的开发与临床应用前景将会变得更加广阔.

**关键词:**秦皮乙素; 香豆素; 合成; 衍生物; 药理活性

**中图分类号:**R285.5      **文献标志码:**A

## Advances in the synthesis and pharmacological activities of esculetin and its derivatives

LIANG Cheng-yuan, ZHANG Shi-yun, MAO Gen-nian,  
SONG Hui-hui, DING Shun-jun, WANG Lan, CHEN Xue-feng

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

**Abstract:**Esculetin is the main active ingredient of *Cortex Fraxini*, its chemical name is 6,7-dihydroxycoumarin. In recent years, scientists have found that esculetin possessed good anti-tumor, anti-inflammatory and antibacterial activities, which showed a broad pharmaceutical application prospects. This review covered recent studies on the synthesis, pharmacological activities and mechanism of esculetin and its derivatives over the past decade, including anti-clostridium histolyticum collagenase (ChC), eradicating termites, as well as significant activity against *Escherichia coli* and *Candida*. With a variety of novel esculetin derivatives being continuously synthesized, the development and clinical application of Shaanxi *Cortex Fraxini* and its main ingredient esculetin will be more prospective.

**Key words:**esculetin; coumarin; synthesis; derivatives; biological activity

\* 收稿日期:2014-12-20  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ4154, 2012JZ3002); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-20)  
作者简介:梁承远(1985—),男,陕西宝鸡人,讲师,博士,研究方向:新药研究与开发

## 0 引言

秦皮为常用中药,始载于《神农本草经》,中国药典(2010 年版)规定秦皮为木犀科植物苦枥白蜡树(*Fraxinus rhynchophylla* Hance)、白蜡树(*F. chinensis* Roxb.)、尖叶白蜡树(*F. szaboana* Lingelsh.)或宿柱白蜡树(*F. stylosa* Lingelsh.)等的干燥枝皮或干皮<sup>[1]</sup>.主产于陕西、河北、河南、山西、辽宁、吉林等地.

秦皮乙素是秦皮的主要有效成分,化学名称为 6,7-二羟基香豆素(Esculetin,如图 1 所示),俗称七叶亭.其结构为香豆素类七叶内脂,亦为含 6,7-二酚羟基的邻羟基桂酸内酯,是合成药物东喘宁的中间体.其形状为白色至浅黄色针状结晶,溶于热乙醇和稀碱溶液,微溶于水、乙醇和醋酸乙酯,不溶于乙醚和氯仿.

研究证实秦皮乙素除平喘、祛痰、镇咳外,还具有多种药理活性:抗炎<sup>[2]</sup>、抗氧化<sup>[3]</sup>、治疗肠道疾病<sup>[4]</sup>、抗菌<sup>[5]</sup>、保肝<sup>[6]</sup>、抗肿瘤<sup>[7]</sup>等.由于多重药理作用,秦皮乙素具有广阔的药用开发前景.其结构中的 6,7-二酚羟基与 3,4-双键是重要的反应活性位点,可在该位置引入取代基团或官能团对其进行化学修饰,可以通过化学反应衍生化获得结构新颖的秦皮乙素衍生物.

近年来,随着对秦皮乙素研究的不断深入和需求的不断增长,开发出秦皮乙素的工业合成方法以取代日益枯竭的药用植物资源具有重要的现实意义.在本文中,笔者综述了近年来国内外学者对秦皮乙素及其衍生物合成,以及国内外近十年来秦皮乙素的药理活性研究进展.

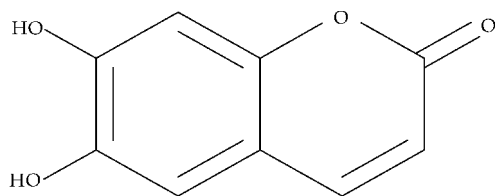


图 1 秦皮乙素(Esculetin)

## 1 秦皮乙素药理学研究进展

### 1.1 抗炎作用

段慧琴等<sup>[8]</sup>采用体外培养的肠黏膜微血管内皮细胞,研究了秦皮乙素的抗炎机制,结果显示秦皮乙素可以通过两种途径来发挥其抗炎机制.一是,降低 NO 的分泌,从而调节血管收缩,增加血流量,促进毒素排出,减轻炎症中组织器官的损伤;二是,抑制可溶性细胞间黏附分子 sICAM-1 的分泌,减轻白细胞与内皮细胞的粘附反应,控制白细胞穿

出血管壁,减少炎症组织中白细胞数,从而减轻炎症反应,通过调控微血管功能实现其抗炎的药效.

Choi 等<sup>[9]</sup>观察了秦皮乙素对实验性骨关节炎关节液中一氧化氮(NO)、前列腺素 2(PGE<sub>2</sub>)和软骨中基质金属蛋白酶-1(MMP-1)水平的影响,结果显示秦皮乙素能明显降低关节炎关节软骨中的 MMP-1 及关节液中的 NO、PGE<sub>2</sub> 水平,减缓骨关节炎的发生.

王志强等<sup>[10]</sup>通过秦皮乙素预处理大鼠来研究其对急性心肌缺血再灌注损伤(MIRI)的保护作用,结果显示秦皮乙素通过抑制炎症反应发挥对缺血再灌注心肌的保护作用.

### 1.2 抑制血管平滑肌细胞增殖

动脉粥样硬化性疾病是人类健康的严重威胁,泡沫细胞的形成是动脉粥样硬化发生的核心环节.贺超等<sup>[11]</sup>以平滑肌源性泡沫细胞为研究对象,用不同浓度的秦皮乙素在体外干预平滑肌源性泡沫细胞,结果显示 50  $\mu\text{g/mL}$  秦皮乙素能通过激活 PPAR $\gamma$ ,促进胆固醇外转运蛋白 ABCA1 和 ABCG1 表达来抑制平滑肌源性泡沫细胞的形成.

戴榕等<sup>[12]</sup>通过体外培养大鼠血管平滑肌细胞(rVSMCs),观察不同浓度秦皮乙素作用不同时间对 rVSMCs 增殖的影响,结果显示在一定范围内,秦皮乙素可呈剂量和时间依赖性抑制 rVSMCs 的增殖,其主要机制是抑制了 Ras-Raf-MEK-ERK/MAPK 和 Ras-PI3K-Akt 信号转导通路.

### 1.3 抗氧化作用

自由基可与生物体内的许多物质,如脂肪酸、蛋白质等作用,夺取它们的氢原子,造成相关细胞结构与功能的破坏.在香豆素类化合物中,秦皮乙素具有较强的抑制黄嘌呤氧化酶、清除氧自由基、保护光损伤的活性<sup>[13]</sup>.秦皮乙素对脂质过氧化物引起的细胞 DNA 氧化损伤具有保护作用<sup>[14]</sup>.

梁敏等<sup>[15]</sup>研究发现秦皮乙素具有较强的抗氧化活性.将提取并分离得到的秦皮乙素采用 DPPH 分析法,通过测吸光度等手段,计算清除率.结果表明,秦皮乙素对 DPPH 自由基清除效果佳,对 DPPH 自由基的清除能力远远强于 BHT(2,6-二叔丁基对甲酚).对 DPPH 自由基的清除能力,可间接反映其抗氧化能力的大小,清除率越大,表明该物质清除自由基的能力越强,抗氧化能力越强.

### 1.4 参与血清蛋白和金属离子相互作用

生命体系中金属离子、药物等与生物大分子的相互作用已有广泛报道.刘保生等<sup>[16]</sup>采用荧光光谱法研究了秦皮乙素与牛血清白蛋白(BSA)、人血

清白蛋白(HSA)的相互作用. 结果表明, 秦皮乙素对血清白蛋白的荧光有较强的猝灭作用, 其荧光猝灭为单一的静态猝灭过程, 属能量转移的作用机制.

刘雪峰等<sup>[17,18]</sup>采用荧光光谱、紫外光谱技术研究了秦皮乙素与 BSA 在金属离子  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  分别共存时的相互作用. 结果显示,  $\text{Me}^{2+}$  共存时, 秦皮乙素-BSA 的表观结合常数  $K_A$ 、秦皮乙素对 BSA 内源荧光的猝灭常数  $K_P$  等参数等均有明显改变, 表明  $\text{Me}^{2+}$  参与了秦皮乙素-BSA 的结合过程. 紫外光谱表明  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  分别与秦皮乙素存在相互结合. 采用荧光光谱、圆二色光谱(CD)和紫外光谱研究 6 种典型共存物分别对中药有效成分秦皮乙素-BSA 结合的扰动, CD 结果表明, 共存物与 BSA 结合导致 BSA 分子构象变化是共存物扰动秦皮乙素-BSA 结合的共同方式, 是 Glucose 和 VC 的主要扰动方式.

### 1.5 治疗肠道疾病

王新等<sup>[19]</sup>通过体外培养大鼠肠黏膜微血管内皮细胞, 采用硝酸还原酶法研究了秦皮乙素对正常肠黏膜微血管内皮细胞以及 LPS 致伤的肠黏膜微血管内皮细胞分泌 NO 的影响. 结果显示, 秦皮乙素不但能降低正常肠黏膜微血管内皮细胞 NO 的分泌水平, 尤其能抑制内毒素引起的肠黏膜微血管内皮细胞分泌 NO 水平的升高. 这表明秦皮乙素对 LPS 引起的肠黏膜微血管内皮细胞损伤有拮抗作用.

### 1.6 抗菌作用

秦皮中的秦皮乙素为抑制病原微生物的有效成分. 秦皮乙素能有效抑制大肠杆菌、变形杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌等病原微生物的生长.

Duncan 等<sup>[20]</sup>研究了食用植物中秦皮乙素、秦皮甲素等香豆素类化合物对动物内脏细菌的抑制作用, 结果表明秦皮乙素对内脏器官中的大肠杆菌  $\text{O}_{157}$  繁殖具有明显的抑制作用.

Watanabe K. 等<sup>[21]</sup>研究表明秦皮乙素对小鼠中实验性大肠杆菌病  $\text{O}_{111}:\text{B}_4$  有较好的防治作用, 并通过体内试验揭示了秦皮乙素具有较强的抗体内毒素的作用.

### 1.7 保肝作用

秦皮乙素具有一定的保肝作用. 预防给药  $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  剂量的秦皮乙素, 对扑热息痛和四氯化碳引起的大鼠肝损伤具有明显的保护作用<sup>[22]</sup>. 秦皮乙素对叔丁基过氧化氢诱导的大鼠肝损伤具有明显的保护作用. 根据大鼠肝脏组织病理学评估显

示, 秦皮乙素能够降低 *t*-BHP 诱导的肝脏病变的发生率, 包括肝细胞肿胀, 白细胞浸润和坏死的发生率. 推测秦皮乙素可能通过减少生命系统的氧化应激起到化学预防的作用<sup>[23]</sup>.

### 1.8 抗肿瘤作用

秦皮乙素在体外对人体白血病细胞、人胃癌细胞、肝癌细胞等几种肿瘤细胞株显示抑制细胞生长的作用.

Park 等<sup>[24]</sup>研究表明, 秦皮乙素与 HA14-1(小分子 Bcl-2 蛋白抑制剂)合用时, 能够有效抑制人白血病 U937 细胞中的肿瘤活性.

Wang 等<sup>[25]</sup>利用免疫印迹分析研究了秦皮乙素对白血病细胞 HL-60  $G_1$  期调控因子的影响, 结果表明秦皮乙素通过诱导  $G_1$  期细胞周期阻滞从而抑制白血病细胞 HL-60 的增殖.

贾绍华等<sup>[26]</sup>通过 MTT 法考察了秦皮乙素对胃癌 SGC-7901 细胞的体外抑瘤作用, 随着给药浓度的增加, SGC-7901 细胞的生长率也随之降低, 且有明显的凋亡形态学特征.

张舜尧<sup>[27]</sup>的研究也显示, 秦皮乙素在体外可以通过促进凋亡受体途径相关蛋白 Fas、FasL、FADD 的表达, 并形成聚合体促进 Caspase-8、Caspase-3 的表达, 从而诱导 SGC-7901 细胞凋亡.

秦皮乙素还可以增强紫杉醇对 ERK 通路介导的 HepG2 人肝癌细胞的凋亡作用<sup>[28]</sup>, 抑制人肝癌细胞株 SMMC-7721 的增殖, 诱导肝癌细胞凋亡<sup>[29,30]</sup>.

### 1.9 其它药理作用

Leung 等<sup>[31]</sup>研究表明, 秦皮乙素在体内外对鼠类的巨噬细胞和淋巴细胞具有免疫调节作用; 张月等<sup>[32]</sup>采用光谱研究表明, 秦皮乙素可与铁离子形成络合物, 这种络合物的形成在一定程度上可降低由铁离子所引起的细胞毒性; Masamoto 等<sup>[33]</sup>研究表明, 秦皮乙素在体外具有对蛋白酪氨酸激酶活性的抑制作用, 浓度为  $5 \mu\text{mol/L}$  的秦皮乙素可抑制 B16 小鼠黑色素瘤细胞中黑色素的生物合成; Yang 等<sup>[34]</sup>研究表明, 秦皮乙素可通过启动由线粒体介导的 3T3-L1 脂肪细胞的凋亡通路, 诱导脂肪细胞的凋亡来起到减少脂肪细胞生成抑制脂肪细胞蓄积的作用.

## 2 秦皮乙素的合成

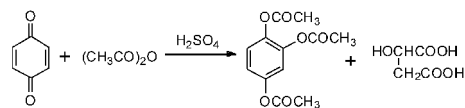
曹卫权等<sup>[35]</sup>以廉价易得的对苯醌为原料(如路线 1 所示), 与乙酸酐经酰化反应生成 1,2,4-苯三酚三乙酸酯, 再与苹果酸在浓硫酸催化、氮气保



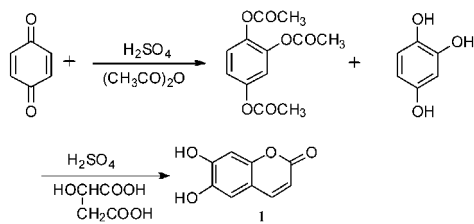
护下发生环合反应制得秦皮乙素粗品,经 40% 乙醇重结晶得纯品,总收率为 80.3%。该方法使用 40% 乙醇重结晶代替碱溶酸析法对秦皮乙素粗品进行分离纯化,得到产品的颜色较浅,且纯度理想。该工艺路线步骤简洁,操作方便,适于工业化生产。

张婷等<sup>[36]</sup>同样以对苯醌为初始原料,对秦皮乙素全合成的路线进行了研究(如路线 2 所示)。以 1,4-对苯醌为原料,经乙酰化、水解、酯化,脱水等反应生成秦皮乙素。实验表明,投料比为对苯醌:醋酐:浓硫酸=1:3:0.15、反应时间为 3 h、反应温度为 45 °C 时,收率达到 89.2%。

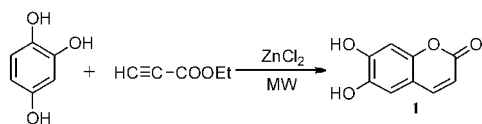
杨晓军等<sup>[37]</sup>以无水氯化锌为催化剂,采用微波辐射,由 1,2,4-苯三酚与丙炔酸乙酯发生缩合环化反应制得秦皮乙素(如路线 3 所示)。结果表明,微波辐射合成秦皮乙素的反应条件为:投料比为 1,2,4-苯三酚:丙炔酸乙酯=1:1、反应时间为 10 min、温度为 105 °C、微波功率为 400 W 时,产率可达 87.4%。微波辐射法合成秦皮乙素操作简单,反应时间短,产率高。



路线 1



路线 2



路线 3

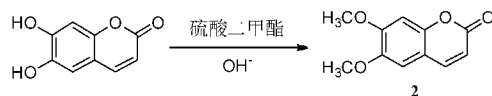
### 3 秦皮乙素衍生物的合成与药理活性研究进展

张树芬等<sup>[38]</sup>报道了 6,7-二甲氧基香豆素 2 的合成方法(如路线 4 所示)。以 6,7-二羟基香豆素经甲基化得到 6,7-二甲氧基香豆素,总收率为 74.4%。整个过程反应条件温和,操作方便,适合工业生产。

赵丽娟<sup>[39]</sup>在离子液体的条件下,同样以 6,7-

二羟基香豆素经甲基化得到 6,7-二甲氧基香豆素,对比相转移催化剂与[BMIIm]Cl、[BMIIm]Br、[BMIIm][BF<sub>4</sub>]、[BMIIm][PF<sub>6</sub>]的催化效果,发现咪唑类离子液体的催化效果较好。同时,咪唑类离子液体作为甲基化反应过程中可重复利用的催化剂,还可以提高反应产率和反应选择性,使得反应在较低温度下可以进行。

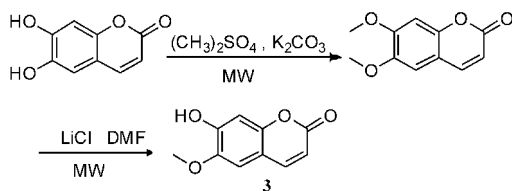
Naohiro 等<sup>[40]</sup>等的研究显示,6,7-甲氧基香豆素与东莨菪亭 3 均有显著的抗溶组织梭菌胶原酶(ChC)的活性。



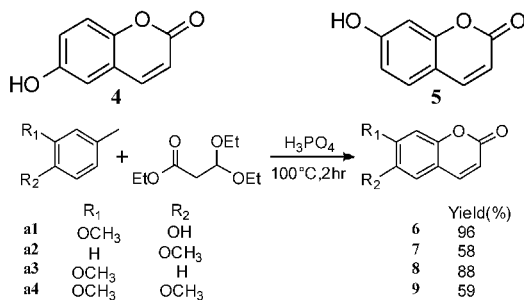
路线 4

方专等<sup>[41]</sup>借助微波加热手段(如路线 5 所示),合成了东莨菪亭 3(6-甲氧基-7-羟基香豆素)。通过尝试不同的溶剂体系,优化反应条件得出:微波辐射合成东莨菪亭和传统加热路线<sup>[42,43]</sup>相比,操作更容易,反应时间短,收率高。其中,微波辅助脱除 7 位甲基形成东莨菪亭时,使用 LiCl 和 DMF 体系,收率从传统的 46% 提高到了 73%。

Adfa 等<sup>[44]</sup>合成了一批秦皮乙素衍生物(如路线 6 所示),并研究了它们的杀白蚁活性及抗拒食活性,结果显示衍生物 2-8 均显示出抗拒食活性,而东莨菪亭 2 表现出了最强的杀白蚁活性,衍生物 4,5 和 7 也表现出了一定的杀白蚁活性。

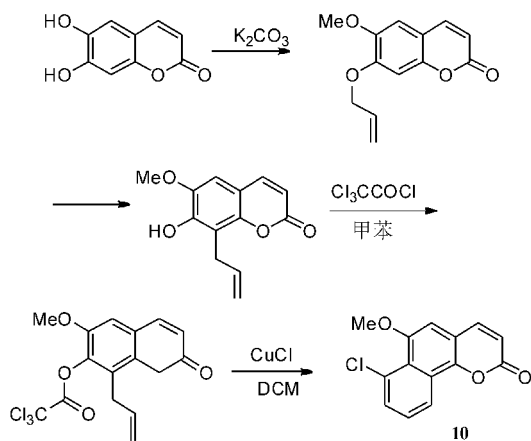


路线 5



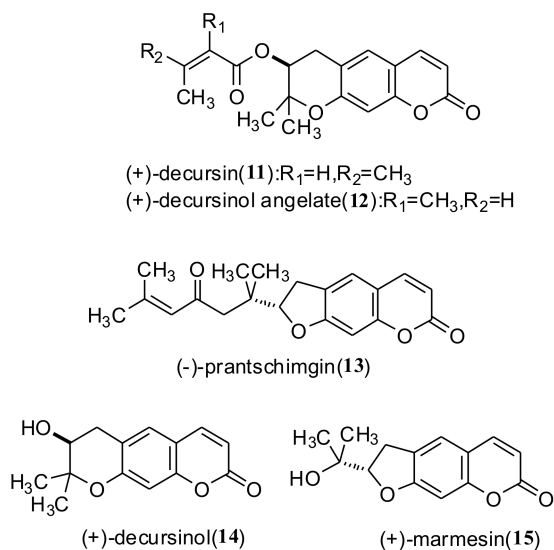
路线 6

Bull 等<sup>[45]</sup>运用 BHQ 反应合成了 6H-苯并[d]秦[1,2-b]吡喃-6-酮环体系香豆素衍生物(如路线 7 所示),代表性的化合物 10 收率达 84%。



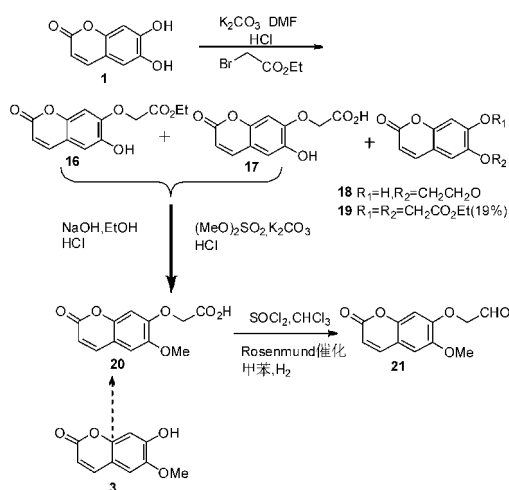
路线 7

Nemoto 等<sup>[46]</sup>首次使用烯酮的不对称催化环氧化反应作为关键步骤,进行不对称全合成(+) -前胡素 11 以及相关的天然吡喃二氢香豆素衍生物 13-15. 反应中使用新型的多功能不对称催化剂 La (O-i-Pr)<sub>3</sub> : BINOL : Ph<sub>3</sub>As=O 以 1 : 1 : 1 当量加入时,能够有效地促进烯酮的不对称催化环氧化(如路线 8 所示).



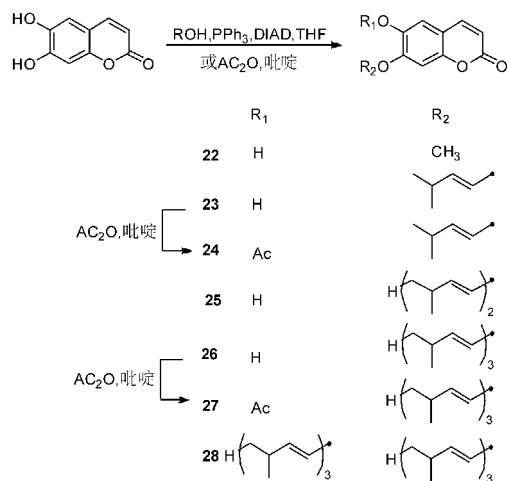
路线 8

2002 年,Chimichi 等<sup>[47]</sup>合成醛基香豆素时,以秦皮乙素为初始原料,经过不同的反应,得到了 6-氧基-7-(2-氧代乙氧基)乙醛香豆素 21(如路线 9 所示). 反应中首先由秦皮乙素 1 得到了单酯的产物 16、二酯产物 19,以及比例为 25 : 1 的单羟基酸 17 和 18. 化合物 16 和 17 在硫酸二甲酯和 6-甲酯的水解下得到了 20,20 经过 Rosenmund 还原反应得到衍生物 21,总收率达 50%. 而乙醛香豆素 21 还可以通过原料东莨菪亭 3,以类似的方法制得.



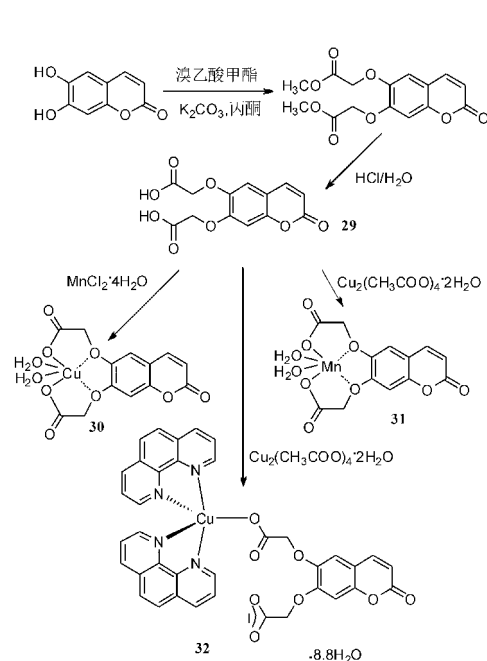
路线 9

Cravotto 等<sup>[48]</sup>发现了天然羟基香豆素在超声化学条件下,能够进行 Mitsunobu 脱氢烷基化反应,并首次合成了植物雌激素 Ferujol. 其中,秦皮乙素的 7 位羟基能够选择性烷基化并取得了良好的收率(如路线 10 所示),秦皮乙素在不同的反应条件下得到了秦皮乙素衍生物 22-28.



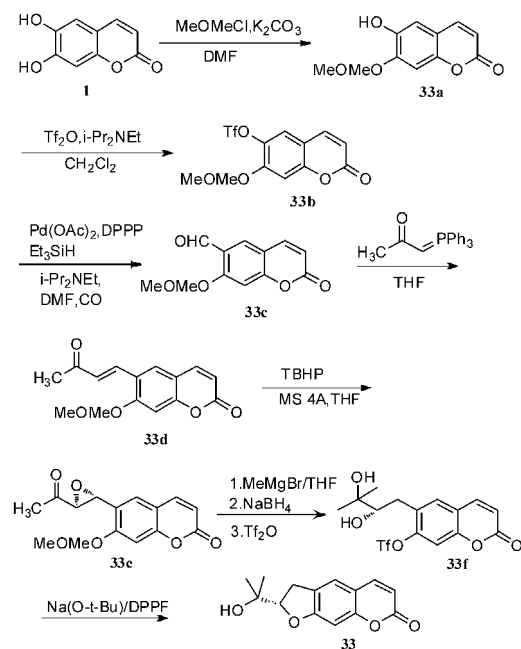
路线 10

2007 年,Creaven 等<sup>[49]</sup>由秦皮乙素为初始原料,合成得到了新型香豆素配位体(如路线 11 所示),并对其抗菌活性(包括耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(MRSA)、大肠杆菌和白色念珠菌)进行了研究. 6,7-二氧乙酸香豆素 29 与铜(II)和锰(II)盐进行反应,得到秦皮乙素铜和锰的金属配合物 30 和 31. 与市售抗真菌剂酮康唑相比,化合物 29 能有效对抗所有微生物,配合物 30 和 31 未表现出显著的抗菌活性,化合物 32 对 MRSA 和大肠杆菌表现出显著活性,并有一定的抗念珠菌活性.



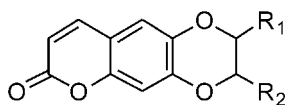
路线 11

胡立宏等<sup>[50]</sup>以秦皮乙素 1 为原料,合成了 (+)-Marmesin 33 (如路线 12 所示). (+)-Marmesin 33 是 GLUT4 膜转移激动剂和 GLUT4 蛋白表达激动剂,可用于治疗糖尿病及其并发症.



路线 12

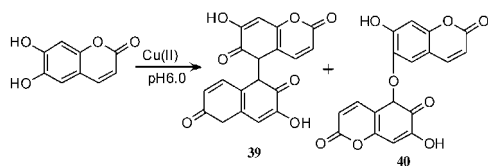
Bhardwaj 等<sup>[51]</sup>以秦皮乙素为初始原料,将  $H_2O_2$  作为催化剂,通过氧化偶联合成了新的香豆素衍生物 34-37 (如路线 13 所示).



- 34  $R_1=CH_2OH, R_2=C_6H_3-3-OMe-4-OH$ , 52%  
 35  $R_1=CO_2Et, R_2=C_6H_3-3-OMe-4-OH$ , 60%  
 36  $R_1=H, R_2=OCOMe$ , 61%  
 37  $R_1=H, R_2=CO_2H$ , 62%

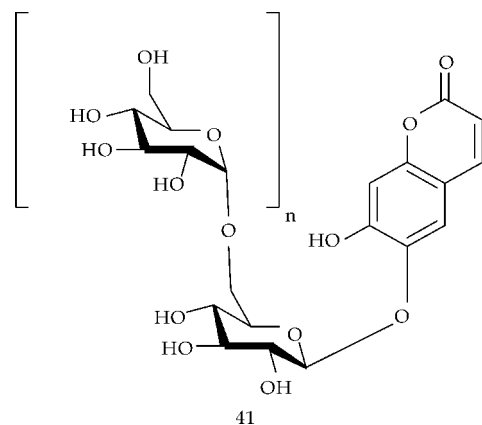
路线 13

Castaldi 等<sup>[52]</sup>报道了由 Cu(II) 离子氧化秦皮乙素得到的生物大分子 ESC 39, 40 (如路线 14 所示). 在形成氧化产物 ESC 时, Cu(II) 还原为 Cu(I). 比较水相中苹果酸和 ESC 在钙-聚半乳糖醛酸盐(CA-PGA)中的活动得出,在 pH 5.0 和 6.0 时,苹果酸促成了 22%~34% 的 Cu(II) 积累,而 ESC 促成了约 12%~25%. Cu(II)-ESC 的研究还表明,形成二聚体时,一分子的 ESC 会消除一个 Cu(II) 离子,且速率比苹果酸更快.



路线 14

2010 年, Aurioll 等<sup>[53]</sup>由秦皮乙素合成了 6-OH 取代的葡萄糖苷衍生物 41, 如图 2 所示. 该衍生物与秦皮甲素结构类似, 应用在化妆品、营养品和药物等领域. 例如, 治疗或预防氧化应激, 癌症, 心血管疾病, 细菌感染、病毒感染、真菌感染, 紫外线诱导的红斑、过敏、新陈代谢症, 糖尿病, 肥胖, 荷尔蒙失调, 骨性疾病, 疼痛, 脑疾病, 口腔或牙齿疾病, 炎性或免疫疾病等.



41

图 2 秦皮乙素葡萄糖苷衍生物

Pisani 等<sup>[54]</sup>由秦皮乙素合成了一类香豆素衍生物 42,如图 3 所示.研究发现这类香豆素衍生物对乙酰胆碱酯酶(AChE)和丁酰胆碱酯(BChE)表现出优异的选择性,并可作为高效的乙酰胆碱酯酶抑制剂.

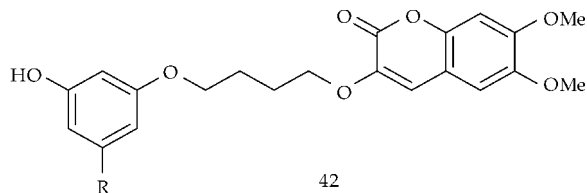


图 3 香豆素衍生物

#### 4 结论

秦皮乙素因其独特的结构及理化性质正日益引起科研人员的浓厚兴趣,特别是近年来秦皮乙素被发现具有良好的抗肿瘤、抗炎、抗菌等药理活性,其衍生物的合成与生物活性研究已显示了独特的新药开发价值.基于此,本文首次综述了秦皮乙素及其衍生物合成与药理学研究进展,这将有损于后续药理学研究的不断深入.

天然产物的开发和应用研究是无止境的,相信随着秦皮乙素衍生物合成方法的进一步丰富和发展,各种结构新颖的秦皮乙素衍生物将不断涌现.目前,对于秦皮乙素各方面药理活性与作用机制的研究正方兴未艾.随着药效作用的分子机制逐步明确,陕西道地药材秦皮的开发及其主要成分秦皮乙素运用于临床治疗的前景将会变得更加广阔.

#### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部[M]. 北京:化学工业出版社,2010:255.
- [2] Yamada H., Watanabe K., Saito T, et al. Esculetin (dihydroxycoumarin) inhibits the production of matrix metalloproteinases in cartilage explants, and oral administration of its prodrug, CPA-926, suppresses cartilage destruction in rabbit experimental osteoarthritis[J]. J. Rheumatol, 1999, 26(3):654-662.
- [3] Martin Aragón S, Benedi J M, Villar A M. Effects of the antioxidant (6, 7-dihydroxycoumarin) esculetin on the glutathione system and lipid peroxidation in mice[J]. Gerontology, 1998, 44(1):21-25.
- [4] Hu Y, Chen X, Duan H. Chinese herbal medicinal ingredients inhibit secretion of IL-6, IL-8, E-selectin and TXB2 in LPS-induced rat intestinal microvascular endothelial cells[J]. Immunopharmacol Immunotoxicol, 2009, 31(4):550-555.
- [5] Duncan S H, Leitch E C, Stanley K N, et al. Effects of esculin and esculetin on the survival of escherichia coli O157

in human faecal slurries, continuous-flow simulations of the rumen and colon and in calves[J]. British Journal of Nutrition, 2004, 91(5):749-755.

- [6] So-hyung Kim, Kyoung-ah Kang, Rui Zhang, et al. Protective effect of esculetin against oxidative stress-induced cell damage via scavenging reactive oxygen species[J]. Acta Pharmacologica Sinica, 2008, 29, 1 319-1 326.
- [7] Kawaii S, Tomono Y, Ogawa K, et al. The antiproliferative effect of coumarins on several cancer cell lines[J]. Anti-cancer Research, 2001, 21(2A):917-923.
- [8] 段慧琴, 张永东, 范开, 等. 七叶亭抗炎机理研究[J]. 中国兽医杂志, 2007, 43(9):45-46.
- [9] Choia J H, Kima D Y, Yoon J H, et al. Effects of SKI 306X, a new herbal agent, on proteoglycan degradation in cartilage explant culture and collagenase-induced rabbit osteoarthritis model[J]. Osteoarthritis and Cartilage, 2002, 10(6):471-478.
- [10] 王志强, 夏勇. 七叶亭预处理对大鼠急性心肌梗死再灌注损伤的保护作用[J]. 成都医学院学报, 2011, 6(1):49-51.
- [11] 贺超, 黄焯, 李柏生, 等. 七叶内酯对平滑肌源性泡沫细胞胆固醇外转运蛋白 ABCA1 和 ABCG1 表达的影响[J]. 广东医学, 2012, 33(22):3 368-3 371.
- [12] 戴榕, 郑琼莉, 徐全胜, 等. 七叶内酯对大鼠血管平滑肌细胞增殖的抑制及其机制[J]. 华中科技大学学报(医学版), 2009, 38(2):239-242.
- [13] Lin H C, Tsai S H, Chen C S, et al. Structure-activity relationship of coumarin derivatives on xanthine oxidase-inhibiting and free radical-scavenging activities[J]. Biochem Pharmacol, 2008, 75(6):1 416-1 425.
- [14] Kaneko T, Tahara S, Takabayasi F. Suppression of lipid hydroperoxide-induced oxidative damage to cellular DNA by esculetin[J]. Biol Pharm Bull, 2003, 26(6):840-844.
- [15] 梁敏. 秦皮抗氧化成分的分离及其活性研究[J]. 食品工业科技, 2006, 27(3):64-66.
- [16] 刘保生, 赵长容, 张红医. 秦皮甲素、秦皮乙素与血清白蛋白的相互作用[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1):17-19.
- [17] 李磊, 刘雪峰, 方云, 等. 共存物对中药有效成分七叶内酯-BSA 结合的扰动方式[J]. 应用化学, 2008, 25(1):106-110.
- [18] 刘雪峰, 李磊, 方云, 等. 中药成分七叶内酯-BSA-金属离子的相互作用[J]. 化学研究与应用, 2002, 19(2):45-50.
- [19] 王新, 索占伟, 穆祥, 等. 七叶亭抗 LPS 致肠黏膜微血管内皮细胞分泌 NO 升高的研究[J]. 莱阳农学院学报, 2005, 22(4):256-258.
- [20] Duncan S H, Leitch E C, Stanley K N, et al. Effects of esculin and esculetin on the survival of escherichia coli O157 in human faecal slurries, continuous-flow simulations of the rumen and colon and in calves[J]. Br J Nutr, 2004, 91(5):749-755.
- [21] Watanabe K, Ito A, Sato T, et al. Esculetin suppresses proteoglycan metabolism by inhibiting the production of matrix metalloproteinases in rabbit chondrocytes[J]. Eur. J. Pharmacol, 1999, 370(3):297-305.
- [22] Gilani A H, Janbaz K H, Shah B H. Esculetin prevents liver damage induced by paracetamol and CCL<sub>4</sub> [J]. Pharmacol Res, 1998, 37(1):31-35.



- [23] Lin W L, Wang C J, Tsai Y Y, et al. Inhibitory effect of esculletin on oxidative damage induced by *t*-butyl hydroperoxide in rat liver[J]. Arch Toxicol, 2000, 74(8): 467-472.
- [24] Park C, Jin C Y, Kwon H J, et al. Induction of apoptosis by esculletin in human leukemia U937 cells; roles of Bcl-2 and extracellular-regulated kinase signaling[J]. Toxicol In Vitro, 2010, 24(2): 486-494.
- [25] Wang C J, Hsieh Y J, Chu C Y, et al. Inhibition of cell cycle progression in human leukemia HL-60 cells by esculletin[J]. Cancer Lett, 2002, 183(2): 163-168.
- [26] 贾绍华, 刘冰洁, 张道勇, 等. 秦皮乙素诱导人胃癌 SGC-7901 细胞凋亡机制的研究[J]. 黑龙江医药, 2012, 25(3): 365-368.
- [27] 张舜尧. 秦皮乙素诱导 SGC-7901 肿瘤细胞凋亡的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2011.
- [28] Kuo H C, Lee H J, Hu C C, et al. Enhancement of esculletin on taxol-induced apoptosis in human hepatoma HepG2 cells[J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2006, 210(1/2): 55-62.
- [29] 王 晶, 伟忠民. 秦皮乙素诱导人肝癌细胞 SMMC-7721 凋亡的机制研究[J]. 中成药, 2013, 34(11): 2 059-2 063.
- [30] 王 晶, 王洪新, 李红玉, 等. 秦皮乙素的制备及对人肝癌细胞 SMMC-7721 体外增殖的影响[J]. 中国现代应用药学杂志, 2009, 26(6): 439-442.
- [31] Leung K N, Leung P Y, Kong L P, et al. Immunomodulatory effects of esculletin (6,7-dihydroxycoumarin) on murine lymphocytes and peritoneal macrophages[J]. Cell Mol Immunol, 2005, 2(3): 181-188.
- [32] 张 丹. 两种天然抗氧化剂对铁离子诱导的羟自由基形成以及细胞毒性的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [33] Masamoto Y, Murata Y, Baba K, et al. Inhibitory effects of esculletin on melanin biosynthesis[J]. Biol. Pharm. Bull., 2004, 27(3): 422-425.
- [34] Yang J Y, Della Fera M A, Baile C A, et al. Esculetin induces mitochondria-mediated apoptosis in 3T3-L1 adipocytes[J]. Apoptosis, 2006, 11(8): 1 371-1 378.
- [35] 曹卫权, 薛建锋, 石春明, 等. 6,7-二羟基香豆素的研制[J]. 精细化工中间体, 2013, 43(3): 39-41.
- [36] 张 婷. 6,7-二羟基香豆素的合成与研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- [37] 杨晓军, 高焕焕. 微波辐射合成秦皮乙素的研究[J]. 应用化工, 2011, 40(4): 627-629.
- [38] 张树芬, 马吉海, 陈韶蕊, 等. 6,7-二甲氧基香豆素的合成工艺改进[J]. 河北科技大学学报, 2007, 28(1): 24-25.
- [39] 赵丽娟. 6,7-二甲氧基香豆素的合成与研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2012.
- [40] Oshima N, Narukawa Y, Takeda T, et al. Collagenase inhibitors from *viola yedoensis* [J]. Journal of Natural Medicines, 2013, 67(1): 240-245.
- [41] 方 专, 何光力, 何 菱. 微波辅助合成东莨菪素[J]. 华西药杂志, 2007, 22(3): 302-303.
- [42] 孙文基, 杨旭民. 天然药物成分提取分离与制备[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999: 367-369.
- [43] Demyttenaere J, Vervisch S, Debenedetti S, et al. Synthesis of virgatal and virgatenol, two naturally occurring coumarins from *pterocaulon virgatum* (L.) DC. and 7-(2,3-epoxy-3-methylbutoxy)-6-methoxycoumarin, isolated from *conyza obscura* DC [J]. Synthesis, 2004, 11: 1 844-1 848.
- [44] Adfa M, Yoshimura T, Komura K, et al. Antitermite activities of coumarin derivatives and scopoletin from *protium javanicum burm. F.* [J]. Journal of Chemical Ecology, 2010, 36(7): 720-726.
- [45] Bull J A, Lujan C, Hutchings M G, et al. Application of the BHQ benzannulation reaction to the synthesis of benzo-fused coumarins[J]. Tetrahedron Letters, 2009, 50(26): 3 617-3 620.
- [46] Nemoto T, Ohshima T, Shibasaki M. Enantioselective total syntheses of (+)-decursin and related natural compounds using catalytic asymmetric epoxidation of an enone[J]. ChemInform, 2003, 59(35): 6 889-6 897.
- [47] Chimichi S, Boccalini M, Cosimelli B. A new convenient route to 2-oxoethoxycoumarins; Key intermediates in the synthesis of natural products[J]. Tetrahedron, 2002, 58(24): 4 851-4 858.
- [48] Cravotto G, Chimichi S, Robaldoa B, et al. Monoalkylation of dihydroxycoumarins via mitsunobu dehydroalkylation under high intensity ultrasound: The synthesis of ferujol[J]. Tetrahedron Letters, 2003, 44(46): 8 383-8 386.
- [49] Creaven B S, Egan D A, Karcz D, et al. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity of copper(II) and manganese(II) complexes of coumarin-6, 7-dioxyacetic acid (cdoaH<sub>2</sub>) and 4-methylcoumarin-6, 7-dioxyacetic acid (4-MecdoaH<sub>2</sub>): X-ray crystal structures of [Cu(cdoa)(phen)<sub>2</sub>]. 8. 8H<sub>2</sub>O and [Cu(4-Mecdoa)(phen)<sub>2</sub>]. 13H<sub>2</sub>O (phen=1,10-phenanthroline)[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2007, 101(8): 1 108-1 119.
- [50] 胡立宏, 沈 旭, 蒋华良, 等. 线型呋喃香豆素衍生物、其制备方法和用途, 以及包含该衍生物的药物组合物[P], 中国专利: 200710040733. 8, 2007-05-16.
- [51] Bhardwaj S, Mishra A K, Kaushik NK. Synthesis of some novel coumarinolignans newer catalyst for phenolic oxidative coupling[J]. Trends in Applied Sciences Research, 2006, 1(2): 115-122.
- [52] Castaldi P, Garau G, Palma A, et al. Formation of biopolymers owing to the oxidation of esculetine by Cu(II) ions in a Ca-polygalacturonate network[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2012, 108(1): 30-35.
- [53] Auriol D, Aurelie G, Fabrice L, et al. Hydrosoluble [6-O- $\alpha$ -D-Glcp-(1)-n-6-O-b-D-Glcp-(1-phenolic derivatives with dermocosmetic, nutritional and therapeutic applications, and compositions containing said water soluble compounds[P]. PCT: 2009067736, 2011-10-20.
- [54] Pisani L, Catto M, Giangreco I, et al. Design, synthesis, and biological evaluation of coumarin derivatives tethered to an edrophonium-like fragment as highly potent and selective dual binding site acetylcholinesterase inhibitors [J]. Chem Med Chem, 2010, 5(9): 1 616-1 630.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0134-05

# 大黄素在低氧肠应激损伤中 细胞自噬的保护作用

郑 英<sup>1</sup>, 哈小琴<sup>2\*</sup>, 王怡君<sup>2</sup>, 王 娟<sup>3</sup>, 高彩燕<sup>3</sup>

(1. 甘肃中医学院 甘肃省高校重大疾病分子医学与中医药防治研究省级重点实验室, 甘肃 兰州 730000;  
2. 兰州军区 兰州总医院, 甘肃 兰州 730050; 3. 兰州大学 第二医院, 甘肃 兰州 730030)

**摘 要:**研究了大黄素在低氧肠应激损伤中通过细胞自噬机制如何起保护作用. 以 IEC-6 细胞为研究对象, 采用噻唑蓝染色法(MTT)筛选出最佳大黄素浓度. 在常氧(氧浓度 20.9%)及低氧环境下(氧浓度 5%)6 h、24 h 后, 用噻唑蓝染色法(MTT)检测其细胞存活率; 采用流式细胞仪检测细胞周期, 并通过实时荧光定法(Real-Time PCR)检测自噬相关基因 Beclin-1 及 LC3 的表达. 噻唑蓝染色法(MTT)结果表明, 与常氧对照组相比, 在低氧条件下无大黄素组细胞生存率明显降低( $P<0.01$ ), 而大黄素组细胞生存率无明显差异( $P>0.05$ ); 流式细胞仪结果表明, 相对于无大黄素组, 大黄素组可明显促进细胞进入分裂期( $P<0.01$ ); Real-Time PCR 结果表明, 在低氧 6 h、24 h 后大黄素组 Beclin-1 及 LC3 基因表达量均上调( $P<0.05$ ). 可知在低氧肠应激性损伤下, 大黄素通过自噬机制起保护作用.

**关键词:**自噬; 低氧; 肠应激性损伤; 大黄素; 保护

**中图分类号:**R574      **文献标志码:**A

## Emodin in hypoxic intestinal stress damage and the protection of autophagy

ZHENG Ying<sup>1</sup>, HA Xiao-qin<sup>2\*</sup>, WANG Yi-jun<sup>2</sup>, WANG Juan<sup>3</sup>, GAO Cai-yan<sup>3</sup>

(1. Provincial-Level Key Laboratory for Molecular Medicine of Major Diseases and The Prevention and Treatment with Traditional Chinese Medicine Research in Gansu Colleges and Universities, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China; 2. Lanzhou General Hospital of Lanzhou Military Region, Lanzhou 730050, China; 3. The Second Hospital, Lanzhou University, Lanzhou 730030, China)

**Abstract:** Research on emodin in hypoxia stress damage, which protect the cell through the autophagy system. IEC-6 cells as the research object, selects the best concentration of emodin by MTT method, respectively under the constant oxygen (20.9% oxygen concentration) and low oxygen (5% oxygen concentration) after 6 h and 24 h, tests cell survival rate by MTT, detects the cell cycle using flow cytometry instrument, and tests autophagy related genes by Real Time-PCR. MTT results suggest: compared with the control group, under the condition

\* 收稿日期:2014-12-13  
基金项目:甘肃省科技厅杰出青年科技基金项目(1111RJDA004)  
作者简介:郑 英(1983—),女,甘肃天水人,在读硕士研究生,研究方向:中西医结合基础  
通讯作者:哈小琴(1968—),女,甘肃陇南人,主任医师,博士,研究方向:干细胞及基因药物,842917389@qq.com

of low oxygen without emodin group cell survival rate was significantly lower ( $P < 0.01$ ); No significant difference was observed between the control group and emodin group ( $P > 0.05$ ). Flow cytometry results suggest; emodin group can obviously promote cell into the split phase ( $P < 0.01$ ). Real-Time PCR results suggest; at low oxygen after 6 hours and 24 hours, the expressions of Beclin-1 and LC3 gene expression increased significantly ( $P < 0.05$ ) in emodin group. In hypoxia stress damage, emodin may as a protector through the autophagy system.

**Key words:** autophagy; hypoxia; intestinal stress damage; emodin; protection

## 0 引言

高原低氧是造成肠道应激性损伤的主要原因之一。低氧可诱发自噬<sup>[1]</sup>。自噬是一种细胞保持自身稳态及存活的机制,它通过形成的自噬溶酶体不断降解细胞内的各种成分并提供可循环利用的必需原料,从而最大程度地维持细胞正常生命活动<sup>[2]</sup>。自噬(Autophagy)是低氧条件下保护细胞的一种应激反应,增强的自噬促进细胞在缺血缺氧等饥饿状态下的存活<sup>[3]</sup>。已有研究发现,自噬存在于低氧肠应激性损伤中<sup>[4]</sup>,但其具体分子机制及信号通路仍未完全研究清楚,尤其是自噬在低氧肠应激性损伤中的作用尚存在较大争议。

大黄素是一种从掌叶大黄的根茎中所提取到的羟基蒽醌类化合物,它具有多种功效,如抑菌、抗炎、改善微循环、抗癌等,具有较好的临床应用价值<sup>[5]</sup>。已有研究证明,大黄素对于肠道黏膜屏障损伤有明显的保护作用<sup>[6]</sup>,但其具体分子机制仍然未能完全研究清楚。

在低氧条件下,肠道作为全身最大的免疫器官,其自身的自稳功能对全身的保护起着举足轻重的作用<sup>[7]</sup>。本文以大鼠肠上皮隐窝细胞 IEC-6 为研究对象,筛选出最佳大黄素浓度,在低氧环境下行 MTT、细胞周期检测明确大黄素对肠上皮细胞的保护作用,在基因水平上检测自噬相关基因,从而阐明在低氧肠应激性损伤下,大黄素可能通过增强自噬机制而起保护作用。目前,本研究工作在国内外文献中罕见报道。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

大鼠小肠隐窝上皮细胞 IEC-6 细胞株,购自于中国科学院典型培养物保藏中心昆明细胞库;大黄素,购自于合肥博美生物科技有限责任公司;高糖 DMEM 培养基干粉, Gibco 公司;胎牛血清, Hyclone 公司;胰蛋白酶, Gibco 公司;碘化丙啶、四甲基偶氮唑蓝、二甲基亚砜,购于 Sigma 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 细胞培养

细胞株 IEC-6 细胞置于含 10% 胎牛血清、 $1.0 \times 10^5$  U/L 青霉素和链霉素等的高糖 DMEM 培养基中,于 37℃、饱和湿度 5% CO<sub>2</sub> 条件下培养,每 2~3 d 换液 1 次,待细胞长至 80% 融合,经 0.25% 胰蛋白酶+0.02% EDTA 消化后,按 1:2 比例进行传代,取对数生长期细胞用于实验。

#### 1.2.2 大黄素最佳浓度筛选

取对数生长期 IEC-6 细胞加入 96 孔板中,每孔加入  $4 \times 10^4$  个/mL 细胞,终体积为 100  $\mu$ L,置 37℃、5% CO<sub>2</sub> 饱和湿度培养箱中培养 24 h 后,分别加入不同浓度大黄素 40  $\mu$ mol/L、20  $\mu$ mol/L、10  $\mu$ mol/L、5  $\mu$ mol/L、2.5  $\mu$ mol/L、1.25  $\mu$ mol/L,同时设立对照孔,分别平行 3 个复孔。

各组分别培养 72 h 后,弃上清,加 20  $\mu$ L MTT,继续培养 4 h 后,吸去上清,每孔加 DMSO 150  $\mu$ L,置震荡器振荡 10 min,用自动酶标仪测定在 570 nm 波长处的吸光度(A)值。

实验重复 3 次,按以下公式计算细胞存活率:

细胞存活率 = (实验组 OD - 空白组 OD) / (对照组 OD - 空白组 OD)  $\times 100\%$

#### 1.2.3 低氧处理后细胞存活率检测

取对数生长期 IEC-6 细胞加入 96 孔板中,每孔加入  $4 \times 10^4$  个/mL 细胞,终体积为 100  $\mu$ L,对照孔加入 5% FBS 培养液,实验组加入含最佳大黄素浓度的 5% FBS 培养液,48 小时后,置于氧浓度为 5% 的三气培养箱中 0 h、6 h、24 h 后,弃上清,加 20  $\mu$ L MTT,继续培养 4 h 后,吸去上清,每孔加 DMSO 150  $\mu$ L,置震荡器振荡 10 min,用自动酶标仪测定在 570 nm 波长处的吸光度(A)值。

实验重复 3 次,按以下公式计算细胞存活率:

细胞存活率 = (实验组 OD - 空白组 OD) / (对照组 OD - 空白组 OD)  $\times 100\%$

#### 1.2.4 细胞周期检测

取对数生长期 IEC-6 细胞加入 25 cm<sup>2</sup> 培养瓶

中,每瓶加入  $1\times 10^6$  个/mL 细胞,对照孔加入 5% FBS 培养液,实验组加入含最佳大黄素浓度的 5% FBS 培养液,48 小时后,置于氧浓度为 5% 的三气培养箱中 0 h、6 h、24 h 后,弃上清,0.25% 胰蛋白酶+0.02% EDTA 消化,收集细胞置离心管,9 000 r/min 离心 3 min,冷 PBS 洗 3 次,用 75% 乙醇 1 mL 固定过夜,PI 染液(含 5 mg PI、2 mg RnaseA、500  $\mu$ L 1% TritonX-100、100 mg 枸橼酸钠、5 mL 0.9% 生理盐水、加三蒸水至 100 mL),室温下避光染色 15 min,400 目筛网滤过,用流式细胞仪检测 DNA 含量,分析细胞周期。

结果用 ModFit 软件分析. 实验重复 3 次.

1.2.5 自噬相关基因检测

取对数生长期 IEC-6 细胞加入 25 cm<sup>2</sup> 培养瓶中,每瓶加入  $1\times 10^6$  个/mL 细胞,对照孔加入 5% FBS 培养液,实验组加入含最佳大黄素浓度的 5% FBS 培养液,48 小时后,置于氧浓度为 5% 的三气培养箱中 0 h、6 h、24 h 后,弃上清,使用 TRIzol 法提取 RNA,紫外分光光度仪上测 RNA 的纯度及浓度。

使用试剂盒配置反转录体系. ABI PRISM 7300 Real-Time PCR System 进行 PCR. 结果用 2<sup>- $\Delta\Delta$ Ct</sup> 法分析。

1.2.6 统计学方法

数据采用 SPSS 18.0 软件处理,结果以均数 $\pm$ 标准差( $\bar{x}\pm SD$ )表示,组间均数比较采用单因素方差分析, $P<0.05$  为差异有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度大黄素对细胞存活率的影响

MTT 结果显示,随着大黄素浓度的增加,细胞存活率先升高后降低,在浓度为 5  $\mu$ mol/L 时有明显促进细胞生长的作用,其结果如图 1 所示。

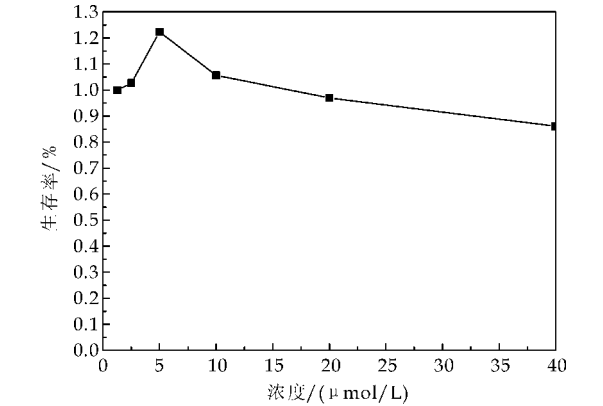


图 1 不同浓度大黄素的细胞存活率

2.2 低氧下 Beclin-1、LC3 基因的表达

如表 1 所示,Real-Time PCR 结果显示:与常氧对照组相比,低氧 6 小时、24 小时后自噬相关基因 Beclin-1 及 LC3 表达量均上调( $P<0.05$ ).

低氧 6 小时后,Beclin-1 基因表达量为:无大黄素组是常氧对照组的 12.64 倍,大黄素组是常氧对照组的 25.26 倍;LC3 基因表达量为:无大黄素组是常氧对照组的 5.63 倍,大黄素组是常氧对照组的 12.05 倍。

低氧 24 小时后,Beclin-1 基因表达量为:无大黄素组是常氧对照组的 22.62 倍,大黄素组是常氧对照组的 17.60 倍;LC3 基因表达量为:无大黄素组是常氧对照组的 3.09 倍,大黄素组是常氧对照组的 6.04 倍。

可见,相对于常氧对照组,在低氧 6 小时后,大黄素组 Beclin-1 及 LC3 基因表达量较无大黄素组明显增多( $P<0.05$ );而在低氧 24 小时后,大黄素组 Beclin-1 基因表达低于无大黄素组( $P>0.05$ ),大黄素组 LC3 基因表达高于无大黄素组( $P<0.01$ ).

低氧 24 小时与低氧 6 小时后相比,大黄素组 Beclin-1 及 LC3 表达量均降低( $P<0.01$ ). 24 小时后的 Beclin-1 基因表达量与 6 小时后相比,大黄素组相对于无大黄素组有下降( $P>0.05$ );24 小时后的 LC3 基因表达量与 6 小时后相比,大黄素组高于无大黄素组( $P<0.01$ ).

表 1 自噬相关基因表达

| 组别            | Beclin-1                     | LC3                         |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|
| 常氧对照组         | 1.00 $\pm$ 0.00              | 1.00 $\pm$ 0.00             |
| 常氧大黄素组        | 2.70 $\pm$ 0.03              | 3.67 $\pm$ 0.55             |
| 低氧 6 小时无大黄素组  | 12.64 $\pm$ 0.75*            | 5.63 $\pm$ 0.78*            |
| 低氧 6 小时大黄素组   | 25.24 $\pm$ 3.14*            | 12.10 $\pm$ 0.33*           |
| 低氧 24 小时无大黄素组 | 22.62 $\pm$ 1.05*            | 3.09 $\pm$ 0.22*            |
| 低氧 24 小时大黄素组  | 17.6 $\pm$ 1.13* $\Delta$ %% | 6.0 $\pm$ 1.13* $\Delta$ %% |

注:\* 与常氧对照组相比, $P<0.05$ ; $\Delta$ 与低氧 24 小时后无大黄素组相比, $P>0.05$ ;## 与低氧 24 小时后无大黄素组相比, $P<0.01$ ;%%与低氧 6 小时后大黄素组相比, $P<0.01$

2.3 大黄素对 IEC-6 细胞存活率的影响

如表 2~3 所示,分别在低氧 6 小时、24 小时后,无大黄素组与常氧对照组相比存活率明显降低( $P<0.01$ ),大黄素组与常氧对照组相比存活率没有明显差异( $P>0.05$ ). 结果显示,在低氧条件下,大黄素对 IEC-6 细胞具有较好的保护作用,能明显地促进细胞生长。



| 表 2 无大黄素组与常氧对照组相比存活率 |   |              |
|----------------------|---|--------------|
| 组别                   | n | 细胞存活率/%      |
| 低氧 6 小时后             | 3 | 91.4±1.097** |
| 低氧 24 小时后            | 3 | 97.6±0.453** |

注: \*\* 与常氧对照组相比,  $P<0.01$

| 表 3 大黄素组与常氧对照组相比存活率 |   |               |
|---------------------|---|---------------|
| 组别                  | n | 细胞存活率/%       |
| 大黄素组                | 3 | 107.03±1.086△ |
| 大黄素组低氧 6 小时后        | 3 | 103.28±1.753△ |
| 大黄素组低氧 24 小时后       | 3 | 109.87±5.357△ |

注: △ 与常氧对照组相比,  $P>0.05$

### 2.4 大黄素对细胞周期的影响

如表 4 所示,细胞周期显示:与常氧对照组相比,低氧下大黄素组较无大黄素组处于 S 期细胞明显增多( $P<0.01$ ),提示大黄素可明显促进细胞进入分裂期。

| 表 4 大黄素组与常氧对照组细胞周期比较 |             |               |             |
|----------------------|-------------|---------------|-------------|
| 组别                   | G1 期        | S 期           | G2 期        |
| 常氧对照组                | 82.16±0.053 | 6.64±0.051    | 11.20±0.100 |
| 低氧 6 h 后无大黄素组        | 85.15±0.050 | 9.34±0.053**  | 5.51±0.101  |
| 低氧 6 小时后大黄素组         | 82.85±0.050 | 11.83±0.062** | 5.32±0.112  |
| 低氧 24 h 后无大黄素组       | 84.25±0.050 | 10.63±0.062** | 5.12±0.115  |
| 低氧 24 h 后大黄素组        | 82.85±0.050 | 13.14±0.063** | 4.017±0.110 |

注: \*\* 与常氧对照组相比,  $P<0.01$ 。

### 3 结论

随着海拔的升高,大气压下降,引起氧分压降低,从而导致低比重的缺氧<sup>[8]</sup>。高原低氧是肠道黏膜屏障应激性损伤的主要原因之一。高原低氧所致肠黏膜屏障的损伤可引起肠道功能紊乱,甚至诱发全身炎症反应综合症并危及生命<sup>[9]</sup>。应激性是指在短时间内机体对外界刺激所作出的全身非特异性反应,其目的是使机体适应环境。自噬(Autophagy)是缺氧条件下保护细胞的一种应激反应,增强自噬可促进细胞在缺血缺氧等饥饿状态下的存活<sup>[3]</sup>。已有研究表明,大黄素对于肠道黏膜屏障损伤有保护作用<sup>[6]</sup>。因此,本研究对大黄素在低氧肠道应激性损伤的保护作用是否与增强细胞自噬机制有关进行了研究。

本研究经 MTT 法筛选出大黄素对 IEC-6 细胞的最佳促生长作用的浓度为 5  $\mu\text{mol/mL}$ 。分别对大黄素组、无大黄素组在低氧 6 小时、24 小时后的自噬相关基因 Beclin-1、LC3 的表达进行了研究,Beclin-1 与 LC3 基因被认为与自噬活动密切相关<sup>[10-13]</sup>。

Real-Time PCR 结果显示,低氧 6 小时及 24 小时后,相对于常氧对照组,大黄素组和无大黄素组的 Beclin-1、LC3 基因的表达量均上调( $P<0.01$ )。尤其在低氧 6 小时后,大黄素组的 Beclin-1 与 LC3 基因表达量相对无大黄素组明显增多( $P<0.01$ ),提示低氧引起急性应激时大黄素可促进细胞自噬的发生。低氧 24 小时与低氧 6 小时后相比,大黄素组 Beclin-1 及 LC3 表达量均降低( $P<0.01$ ),说明在低氧较短时间内(6 小时),大黄素组明显增强了自噬相关基因 Beclin-1 与 LC3 的表达。

低氧条件下,MTT 检测结果显示大黄素具有明显保护细胞、促细胞生长的作用;流式细胞仪对细胞周期进行了分析,结果显示相比较无大黄素组,大黄素可明显促进细胞进入分裂期。

综上所述,我们可以推测,大黄素在低氧条件下,尤其在短时期内(6 小时)对细胞的保护作用可能是通过增强细胞的自噬机制来进行的,最终促进细胞进入分裂期,使得整个内环境在受到损害后仍处于正常状态。但关于大黄素的具体作用位点及相关的信号通路仍不清楚,后续实验将对这一部分进行深入研究。

近年来,由于突发事件、严重自然灾害等,在西部高海拔地区作业人员越来越多,而高海拔低氧是引起高原疾病尤其是肠粘膜屏障损伤的最主要应激因素<sup>[14]</sup>。对于低氧所致的全身应激性疾病,肠道功能的恢复已经作为重要的治疗指标之一<sup>[15]</sup>。因此,研究新型、高效且适用于高海拔肠应激损伤防治的药物,已成为当今生命科学亟待解决的问题之一。在肠道应激性损伤中,自噬的调节已经成为了一个有潜力的治疗目标。

### 参考文献

[1] Blagosklonny M V. Hypoxia, mtor and autophagy converging on senescence or quiescence[J]. Autophagy, 2013, 9 (2):260-264.

[2] Ohsumi Y. Historical landmarks of autophagy research [J]. Cell Research, 2014, 24(1):9-23.

[3] Stefan W. Rytera Amkc. Autophagy: An Integral component of the mammalian stress response[J]. J Biochem Pharmacol Res, 2013, 1(3):176-188.

[4] Kroemer G, Marino G, Levine B. Autophagy and the integrated stress response[J]. Molecular cell, 2010, 40 (2): 280-293.

[5] 熊兴富. 中药大黄主要有效成分药理学研究进展[J]. 中医临床研究, 2014, 6(10):143-146.

[6] 丁博文, 嵇 武, 白小武, 等. 大黄素对肠上皮细胞损伤的

保护作用及机制研究[J]. 东南国防医药, 2012, 14(3): 199-202.

[7] Yoshiyuki Goto H K. Epithelial barrier: An interface for the cross-communication between gut flora and immune system[J]. Immunological Reviews, 2012, 245: 147-63.

[8] Chris Imray A W, Andrew Subudhi, Robert Roach. Acute mountain sickness: Pathophysiology, prevention, and treatment[J]. Progress in Cardiovascular Diseases, 2010, 52(6): 467-484.

[9] 杨定周, 周其全, 李素芝. 高原缺氧致急性胃肠黏膜损伤及其与多器官功能障碍综合征的关系[J]. 高原医学杂志, 2009, 19(3): 44-45.

[10] Wirawan E, Lippens S, Vanden Berghe T, et al. Beclin-1: A role in membrane dynamics and beyond[J]. Autophagy, 2012, 8(1): 6-17.

[11] Fu L L, Cheng Y, Liu B. Beclin-1: Autophagic regulator and therapeutic target in cancer[J]. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 2013, 45(5): 921-924.

[12] Green D R, Levine B. To be or not to be? How selective autophagy and cell death govern cell fate[J]. Cell, 2014, 157(1): 65-75.

[13] Slobodkin M R, Elazar Z. The atg8 family: Multifunctional ubiquitin-like key regulators of autophagy[J]. Essays in Biochemistry, 2013, 55: 51-64.

[14] 杨定周, 周其全, 李素芝. 胃肠粘膜屏障损伤与高原多器官功能障碍综合征[J]. 西南国防医学, 2008, 18(2): 295-298.

[15] 伍民生, 梁 健. 重症监护病房危重患者肠功能障碍诊治进展[J]. 医学综述, 2013, 19(2): 326-329.

(上接第 110 页)

溢流至泵口打走, 避免了大量  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  在列管内壁上富集, 从而提高了换热效果, 降低了出口盐水中的硫酸根含量。

(3) 二次改造充分利用了原有设备, 通过改变纳滤膜的过滤方式、变更操作方法和增加部分自动化仪表等, 将浓缩液硫酸钠含量提高了 1 倍, 减少了浓缩液总量, 进而在不增加冷量的基础上将除硝装置能力从 100 kg/h 扩大至 200 kg/h。

实际运行验证, 改造后的工艺更加合理, 操作更加简便, 生产能力、产品质量和稳定性均达到国家要求。这为氯碱企业扩大产能、降低除硝成本起到了积极地推动作用。

(4) 还可以对后处理产品——芒硝, 进行后续加工利用, 如作为弹性高光泽彩色路面砖的原料, 因其废渣掺用量大, 一般可达 30%~70%, 从而制砖成本便可降低一到两成。此外, 还可以用作废渣彩色水泥瓦的原料、工业废渣低成本免烧砖的原料、高掺量废渣空心砌块的原料、废渣高纯度轻质空心墙板的原料等, 这些均符合国家对固体废物“资源化”的利用要求。

参考文献

[1] 付军凤. 纳滤膜法除硫酸根技术进展[J]. 氯碱工业, 2009, 45(1): 7-10, 36.

[2] 史志伟, 李开明. 盐水中脱除硫酸根工艺的进展及发展方

向[J]. 中国氯碱, 2012(4): 9-11.

[3] 吴海荣, 曾永桂, 熊新国. 全卤制碱中除硝方法及冷冻法除硝的实际应用[J]. 氯碱工业, 2011, 47(1): 10-13.

[4] 王三敏. 浅析盐水中去除硫酸根离子的方法[J]. 中国井矿盐, 2011, 42(2): 3-6.

[5] 李雪松. 膜法脱硝装置的应用[J]. 中国氯碱, 2010(6): 6-9.

[6] 彭祥燕, 张中华, 王兴华, 等. 膜法脱硝工艺在离子膜烧碱生产中的应用[J]. 中国氯碱, 2013(3): 4-5.

[7] 邢家悟. 离子膜法制烧碱操作问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[8] 赵 博, 董 雷. 膜法脱硝工艺在离子膜法烧碱生产中的应用[J]. 中国氯碱, 2013(2): 10-11.

[9] 王欣荣. 膜法除硝在离子膜烧碱装置中的应用[J]. 中国氯碱, 2011(5): 8-10.

[10] 赵绍益. 离子膜法和隔膜法烧碱装置共存时的做法[J]. 氯碱工业, 2009, 45(4): 11-13.

[11] 杨清忠, 方明亮, 何丰燕. 降低电解脱氯系统亚硫酸钠消耗的方法[J]. 氯碱工业, 2009, 45(10): 3-5.

[12] 杨国稳. 膜法除硝在离子膜烧碱盐水精制中的应用[J]. 中国氯碱, 2012(6): 5-8.

[13] 郭占明. 两种膜法除硝工艺的对比与经济分析[J]. 氯碱工业, 2012, 48(8): 7-9.

[14] Ohya H, Okazaki I, Aihara M, et al. Study on molecular-weight cut-off performance of asymmetric aromatic polyimide membrane[J]. J Membr Sci, 1997, 123: 143-147.

[15] Bowen W R, Mukhtar H. Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes[J]. J Membr Sci, 1996, 112: 263-274.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0139-04

# 曲柄群驱动机构的误差计算与分析

曹巨江, 任 升, 刘言松, 王文将

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**曲柄群驱动机构是一种新型的驱动机构,对精度要求很高.因此,对其误差进行计算、分析非常有必要.但由于其结构的复杂性,使得各个误差之间存在耦合,这为该机构的误差研究带来了较大的困难.本文对曲柄群驱动机构采用由单元到整体的方法,推导出了—种误差计算方法,对各个误差源做了分析,并指出了杆长误差、间隙等影响下的误差计算,以及曲柄输出误差计算.这为曲柄群驱动机构的精度实验研究提供了理论依据.

**关键词:**曲柄群机构;误差计算;误差分析

**中图分类号:**TH112      **文献标志码:**A

## The error calculating and analysis of crank-group driving mechanism

CAO Ju-jiang, REN Sheng, LIU Yan-song, WANG Wen-jiang

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

**Abstract:**Crank group drive mechanism is a new drive mechanism,which requires high precision. It is very necessary to calculate and analysis the error of crank group drive mechanism. Due to the complexity structure of this mechanism,there is coupling between the various error,which makes it difficult to study the agency's error. This paper adopted the approach from the unit to the whole to analysis the error of crank group drive mechanism. Derive an error calculating method of this mechanism,and various error sources were analyzed. Pointed out the calculation of error caused by the rod length error and the gap error, the calculate of crank output error. This paper provide a theoretical basis to experimental study of the accuracy of the institution.

**Key words:**crank-group mechanism; error calculating; error analysis

0 引言

曲柄群驱动机构应用在包装、烟草和印刷等轻工机械中,常用来驱动多个平行轴同步转动,如图 1 所示.该机构各个杆长的制造误差、各运动副的间隙、安装误差以及各误差的耦合等,都会影响该机构的传动精度.这些误差会影响其多个轴转动的同步性<sup>[1-3]</sup>,其动力学性能也会变差,从而对机器的性能造成很大的影响.因此,找到—种该机构的误差计算方法,对该机构的误差研究以及实际应用具

\* 收稿日期:2014-11-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51175313)

作者简介:曹巨江(1955—),男,陕西户县人,教授,博士,研究方向:机械工程、凸轮机构及先进制造技术

有一定的意义。

现有的连杆机构的误差分析理论与方法很多，但多为确定杆机构的研究<sup>[4]</sup>。曲柄群驱动机构由于应用场合的不同，其曲柄数以及杆件的布置均有很大差异；此外，曲柄群驱动机构的结构决定了其误差存在耦合，这都给该机构的误差研究带来了困难。本文通过把曲柄群驱动机构先单元后整体的方法，给出了一种关于该机构误差计算的方法。

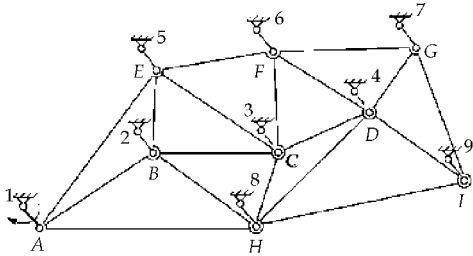


图 1 曲柄群驱动机构的机构简图

1 基本结构单元误差模型

实际应用中，由于场合的不同，对曲柄的数目以及连杆的长度会提出不同的要求，使得曲柄群驱动机构在曲柄的数量和布局上存在很大差异，这给该机构的统一分析带来不便。为了简化问题，考虑到该机构所有的曲柄长度相同，相位也相同，任意两个曲柄均可以组成平行双曲柄机构，这是曲柄群驱动机构的核心所在，从而可以把平行双曲柄机构作为基本单元结构来对曲柄群驱动机构进行研究。

在理想情况下，曲柄群驱动机构的基本结构为平行双曲柄机构，但由于杆长误差以及间隙的存在，使得两曲柄、连杆与机架的长度不一致，也不再严格平行<sup>[5-7]</sup>，此时，其变为了一个近似平行双曲柄机构的特殊双曲柄机构。

可建立基本误差模型，如图 2 所示。以与机架连接的两转动副中心连线为  $x$  轴、垂直方向为  $y$  轴，建立平面直角坐标系。 $OA'B'C'$  为理想状态下的平行双曲柄机构，曲柄长为  $L_q$ ； $OABC$  为存在误差时的近似平行双曲柄机构， $OA'$  与  $OA$  重合， $OC'$  与  $OC$  重合，主动曲柄、连杆、从动曲柄以及机架的长度分别为  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ ，主动曲柄与机架的夹角为  $\varphi_1$ ， $AB$  杆与水平方向的夹角为  $\varphi_2$ ， $BC$  杆与水平方向的夹角为  $\varphi_3$ ， $Q$  为连杆上一点， $AQ$  长为  $m$ ， $AQ$  与  $AB$  的夹角为  $\gamma$ ，主动曲柄的角速度为  $\omega$ 。

该误差模型有传动函数  $\varphi_2 = \varphi_2(\varphi_1, L_1, L_2, L_3, L_4)$ ，当误差  $\Delta\varphi_1$  和  $\Delta L_i$  非常小时，把该函数按泰勒级数展开并忽略二阶导数以上的项<sup>[8-12]</sup>，可以

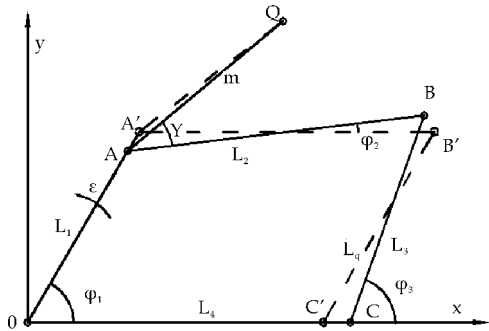


图 2 基本误差模型

得到误差表达式：

$$\Delta\varphi_2 = \frac{\partial\varphi_2}{\partial\varphi_1}\Delta\varphi_1 + \frac{\partial\varphi_2}{\partial L_1}\Delta L_1 + \frac{\partial\varphi_2}{\partial L_2}\Delta L_2 + \frac{\partial\varphi_2}{\partial L_3}\Delta L_3 + \frac{\partial\varphi_2}{\partial L_4}\Delta L_4 \tag{1}$$

对近似平行双曲柄机构  $OABC$  列出矢量封闭方程得：

$$\vec{L}_1 + \vec{L}_2 = \vec{L}_3 + \vec{L}_4 \tag{2}$$

$$\begin{cases} L_1 \cos\varphi_1 + L_2 \cos\varphi_2 = L_4 + L_3 \cos\varphi_3 \\ L_1 \sin\varphi_1 + L_2 \sin\varphi_2 = L_3 \sin\varphi_3 \end{cases} \tag{3}$$

将杆长  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ ，以及输入角  $\varphi_1$ ，分别视为变量，对输出角  $\varphi_3$  求偏导数，整理可得：

$$\Delta\varphi_2 = -\frac{L_1 \sin(\varphi_1 - \varphi_3)}{L_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_3)}\Delta\varphi_1 - \frac{\cos(\varphi_1 - \varphi_3)}{L_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_3)}\Delta L_1 - \frac{\cos(\varphi_2 - \varphi_3)}{L_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_3)}\Delta L_2 + \frac{1}{L_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_3)}\Delta L_3 + \frac{\cos\varphi_3}{L_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_3)}\Delta L_4 \tag{4}$$

对于这个近似平行双曲柄机构的特殊双曲柄机构，存在  $L_1 \approx L_3 \approx L_q$ ， $\varphi_1 \approx \varphi_3$ ， $\varphi_2 \approx 0^\circ$ ，代入式(4)可得：

$$\Delta\varphi_2 = \frac{1}{L_q \sin\varphi_1}\Delta L_1 + \frac{\cot\varphi_1}{L_q}\Delta L_2 - \frac{1}{L_q \sin\varphi_1}\Delta L_3 - \frac{\cot\varphi_1}{L_q}\Delta L_4 \tag{5}$$

对于连杆上的点  $Q$ ，由于各误差的存在，会使  $Q$  点的坐标产生误差，我们用  $\Delta Q_x$  和  $\Delta Q_y$  分别表示  $x$  轴与  $y$  轴方向上的误差<sup>[5,6]</sup>。

对  $OAQ$  列矢量封闭方程有：

$$\vec{L}_1 + \vec{L}_{AQ} = \vec{L}_{OQ} \tag{6}$$

按欧拉公式展开：

$$\begin{cases} x_Q = L_1 \cos\varphi_1 + m \cos(\varphi_2 + \gamma) \\ y_Q = L_1 \sin\varphi_1 + m \sin(\varphi_2 + \gamma) \end{cases} \tag{7}$$

其误差为：



$$\begin{cases} \Delta x_Q = L_1 \sin \varphi_1 \Delta \varphi_1 + \cos \varphi_1 \Delta L_1 + \\ \cos(\varphi_2 + \gamma) \Delta m - m \sin(\varphi_2 + \gamma) (\Delta \varphi_2 + \Delta \gamma) \\ \Delta y_Q = L_1 \cos \varphi_1 \Delta \varphi_1 + \sin \varphi_1 \Delta L_1 + \\ \sin(\varphi_2 + \gamma) \Delta m + m \cos(\varphi_2 + \gamma) (\Delta \varphi_2 + \Delta \gamma) \end{cases} \quad (8)$$

我们研究机构存在的误差对于连杆上某一点  $Q$  的误差影响, 在这里,  $AQ$  长为  $m$ ,  $AQ$  与  $AB$  的夹角为  $\gamma$ , 均为定值, 即  $\Delta m = 0, \Delta \gamma = 0$ . 又  $\varphi_2 \approx 0^\circ$ ,  $L_1 \approx L_q$ , 则有:

$$\begin{cases} \Delta x_Q = L_q \sin \varphi_1 \Delta \varphi_1 + \cos \varphi_1 \Delta L_1 - m \sin \gamma \Delta \varphi_2 \\ \Delta y_Q = L_q \cos \varphi_1 \Delta \varphi_1 + \sin \varphi_1 \Delta L_1 + m \cos \gamma \Delta \varphi_2 \end{cases} \quad (9)$$

将式(5)代入式(9), 得:

$$\begin{cases} \Delta x_Q = L_q \sin \varphi_1 \Delta \varphi_1 + \cos \varphi_1 \Delta L_1 - \\ m \sin \gamma \left[ \frac{(\Delta L_1 - \Delta L_3)}{L_q \sin \varphi_1} + \frac{\cot \varphi_1}{L_q} (\Delta L_2 - \Delta L_4) \right] \\ \Delta y_Q = L_q \cos \varphi_1 \Delta \varphi_1 + \sin \varphi_1 \Delta L_1 + \\ m \cos \gamma \left[ \frac{(\Delta L_1 - \Delta L_3)}{L_q \sin \varphi_1} + \frac{\cot \varphi_1}{L_q} (\Delta L_2 - \Delta L_4) \right] \end{cases} \quad (10)$$

当  $\varphi_1$  的值接近  $0^\circ$  时,  $\varphi_2, \varphi_3$  与  $\varphi_1$  之间的误差相对于  $\varphi_1$  的值不能忽略, 此时, 需要用展开的欧拉公式(3)计算各个值, 然后代入式(4), 从而求得  $\Delta \varphi_2$ .

## 2 曲柄群驱动机构的误差计算

在曲柄群驱动机构中, 存在多个从动曲柄, 有多个输出, 理想情况下, 其输出可以从任意一个包含该从动曲柄的平行双曲柄机构中得到, 其输出是确定的, 相互独立的, 不会相互影响. 然而, 曲柄群驱动机构作为一个整体, 每一个从动曲柄的输出误差都是由整体机构中各个误差相互耦合的结果, 各个从动曲柄的输出误差不能从包含了这个从动曲柄的某一个基本误差模型而简单地得到.

从机构传动的角度分析, 整体机构的运动是: 主动曲柄驱动平面连架桁杆运动, 平面连架桁杆带动从动曲柄运动. 因为平面桁架连杆的存在, 使得各个从动曲柄的输出误差相互耦合, 变得复杂. 因此, 研究平面连架桁杆的误差是必要的.

对于任意一个含有  $n$  个曲柄的曲柄群驱动机构, 令其主动曲柄为  $L_1$ , 从动曲柄依次为  $L_2, L_3, \dots, L_n$ , 任意两个曲柄  $L_i, L_j$  的桁架杆连接部分的杆长为  $L_{ij}$ , 任意两个曲柄  $L_i, L_j$  的机架连接部分的杆长为  $L_{ji}$ , 在曲柄  $L_i, L_j$  和连杆  $L_{ij}$ 、机架  $L_{ji}$  组成的平行双曲柄机构中, 曲柄  $L_i, L_j$  与机架的夹角分别为  $\varphi_{ij}, \varphi_{ji}$ , 平面桁架连杆上  $Q$  点与曲柄  $L_i$  和桁架交点的连线, 其与连杆  $L_{ij}$  的夹角为  $\gamma_{ij}$ , 连杆

$L_{ij}$  与机架  $L_{ji}$  的夹角为  $\beta_{ij}$ , 以含有 3 个曲柄的曲柄群驱动机构为例, 如图 3 所示.

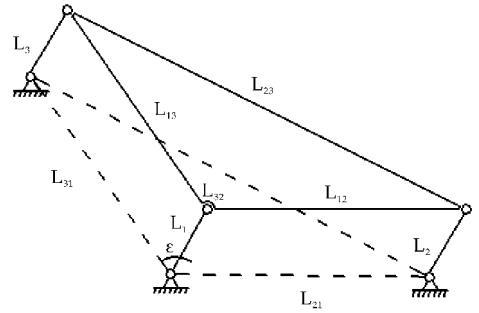


图 3 含有 3 个曲柄的曲柄群驱动机构

对含有  $n$  个曲柄的曲柄群机构, 可以拆分成  $C_n^2$  个平行双曲柄机构, 列出  $C_n^2$  个形如式(2)的表达式,  $\vec{L}_i + \vec{L}_{ij} = \vec{L}_j + \vec{L}_{ji}$  ( $i, j = 1, 2, 3, \dots, n$ , 且  $i < j$ ). 为了研究平面桁架连杆上  $Q$  点的误差, 首先分别研究  $C_n^2$  个平行双曲柄机构对  $Q$  点的误差影响, 然后进行综合, 得到  $Q$  点输出误差.

曲柄  $L_i, L_j$  和连杆  $L_{ij}$ 、机架  $L_{ji}$  组成的平行双曲柄机构对  $Q$  点的误差影响为

$$\begin{cases} \Delta x_{Qij} = L_q \sin \varphi_i \Delta \varphi_i + \cos \varphi_i \Delta L_i - \\ m_{ij} \sin \gamma_{ij} \left[ \frac{(\Delta L_i - \Delta L_j)}{L_q \sin \varphi_i} + \frac{\cot \varphi_i}{L_q} (\Delta L_{ij} - \Delta L_{ji}) \right] \\ \Delta y_{Qij} = L_q \cos \varphi_i \Delta \varphi_i + \sin \varphi_i \Delta L_i + \\ m_{ij} \cos \gamma_{ij} \left[ \frac{(\Delta L_i - \Delta L_j)}{L_q \sin \varphi_i} + \frac{\cot \varphi_i}{L_q} (\Delta L_{ij} - \Delta L_{ji}) \right] \end{cases} \quad (11)$$

上述分析某一平行双曲柄机构对  $Q$  点的误差时, 是以与机架连接的两转动副中心连线为  $x$  轴、垂直方向为  $y$  轴建立的平面直角坐标系, 从而计算出的误差是在该坐标系下的误差. 曲柄群机构包含了多个平行双曲柄机构, 其所建立的平面直角坐标系不相同, 需要把这些误差值统一在同一个坐标系下.

设平面直角坐标系  $O-XY$ , 曲柄  $L_i, L_j$  和连杆  $L_{ij}$ 、机架  $L_{ji}$  组成的平行双曲柄机构的坐标系为  $o_{ij}-xy$ , 而  $o_{ij}-xy$  坐标系  $x$  轴与  $O-XY$  坐标系  $X$  轴的夹角为  $\Delta_{ij}$ ,  $o_{ij}-xy$  坐标系原点在  $O-XY$  坐标系中的值为  $(x_{ij}, y_{ij})$ . 以含有 3 个曲柄的曲柄群机构为例, 建立如下坐标系, 如图 4 所示.

将  $\Delta x_{Qij}, \Delta y_{Qij}$  变换到坐标系  $O-XY$  中, 有:

$$\begin{cases} \Delta X_{Qij} = \Delta x_{Qij} \cos \Delta_{ij} - \Delta y_{Qij} \sin \Delta_{ij} \\ \Delta Y_{Qij} = \Delta x_{Qij} \sin \Delta_{ij} + \Delta y_{Qij} \cos \Delta_{ij} \end{cases} \quad (12)$$

则综合后的总误差为:



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0143-05

# 苹果片真空干燥过程的热质传递模型及模拟

袁越锦<sup>1</sup>, 刘欣<sup>1</sup>, 徐英英<sup>1</sup>, 袁月定<sup>2</sup>, 董继先<sup>1\*</sup>

(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:**以苹果片为研究对象,运用傅里叶定律和费克定律建立了苹果片真空干燥过程的热质传递数学模型,并采用有限体积法进行了不同干燥条件下物料温度和含水率的数值模拟.结果表明:在干燥过程中,干燥温度、果片厚度和真空度等对苹果片真空干燥均有显著的影响;干燥温度越高、苹果片越薄、真空度越高,则干燥速率越快,则所需的干燥时间越短.

**关键词:**苹果片; 真空干燥; 传热传质; 数学模型; 模拟

**中图分类号:**TS255.3      **文献标志码:**A

## Apple slices vacuum drying process of thermal and mass transfer model and simulation

YUAN Yue-jin<sup>1</sup>, LIU Xin<sup>1</sup>, XU Ying-ying<sup>1</sup>, YUAN Yue-ding<sup>2</sup>, DONG Ji-xian<sup>1\*</sup>

(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:** Apple slices as the research object, by using the Fourier law and the Fick law to set up apple slices heat and mass transfer mathematical model of the vacuum drying process, the finite volume method is used for materials under the different drying conditions of temperature and moisture content of the numerical simulation. Results show that in the process of drying, the drying temperature, the thickness of the apple fruit and the vacuum degree has a significant effect on apple slices vacuum drying. The higher the drying temperature, the thinner apple slices, the higher the vacuum degree, then the faster the drying rate, the shorter the drying time required.

**Key words:** apple slices; vacuum drying; heat and mass transfer; mathematical model; simulation

0 引言

苹果是日常生活中最常见的水果,富含丰富的

营养,是世界四大水果之冠.苹果含有铜、碘、锰、锌、钾等元素,是一种低热量食物,所含营养成分可溶性大,易被人体吸收,其中含有多种人体必需的

\* 收稿日期:2014-12-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51276105);陕西省科技厅重大科技创新计划项目(2012ZKC-10-1);咸阳市科技计划项目(2012K03-13);陕西省教育厅自然科学专项计划项目(2013JK1016)

作者简介:袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,副教授,博士,研究方向:干燥技术与设备

通讯作者:董继先(1957—),男,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:轻工机械,djx@sust.edu.cn

营养物质,是人们最喜爱的食品之一.我国苹果产量大,除部分鲜食外,大部分的苹果用于加工.苹果片是最常见的苹果加工品.苹果片是在保持苹果原有品质基础上加工而成的一种休闲食品,由于外形整齐,口感酥脆,酸甜适中,且不含色素及防腐剂,深受人们的喜爱<sup>[1,2]</sup>.

目前,对于苹果片干燥的方法有很多,在食品行业广泛应用的干燥方法有普通热风燥、真空冷冻干燥、微波干燥、远红外线干燥等<sup>[3-6]</sup>.对于苹果片真空干燥过程的研究大多采用试验方法,如韩清华等<sup>[7]</sup>研究了一种微波真空干燥膨化果蔬脆片的加工方法,对微波功率、压力、物料厚度、预处理后苹果片初始含水率与其干燥特性、膨化率的关系等进行了试验,得出了较佳的工艺参数.

袁越锦等<sup>[8]</sup>以苹果为原料,通过试验探讨了在热风真空组合干燥条件下,热风温度、热风时间、真空温度(真空干燥过程中干燥箱内的温度)、真空度等因素对热风真空组合干燥苹果片品质的影响,并得出了热风真空组合干燥苹果片较优的工艺参数.

黄略略等<sup>[9]</sup>研究了苹果片干燥过程的传质模型,得出了 Page 模型比较适合于模拟 FD 和后续 VMD 阶段中的传质过程.

由于新鲜苹果含水率很高且属于热敏性物料,影响其真空干燥品质的因素众多且十分复杂,单靠试验研究的方法获得苹果片真空干燥特性规律往往存在较大的困难.因此,本文拟以苹果片为研究对象,运用傅里叶定律和费克定律等建立苹果片真空干燥过程的热质传递数学模型,对其真空干燥过程的特性规律,以期苹果片真空干燥加工过程和 Related 设备设计提供一定的理论依据.

## 1 数学模型

### 1.1 材料与方法

为了便于模拟分析,在此对真空干燥过程中的苹果片进行一定的简化处理.由苹果片的传热方式可知,苹果片横截面的模拟结果可以反映整个苹果片的温度和湿分分布情况,因此,可使问题转化为二维模型来进行模拟和分析.苹果片厚度为 8 mm,长度为 60 mm,其物理模型如图 1 所示.

### 1.2 热质传递模型

(1)基于上述物理模型,应用傅里叶定律<sup>[10]</sup>可得苹果片的传热方程为:

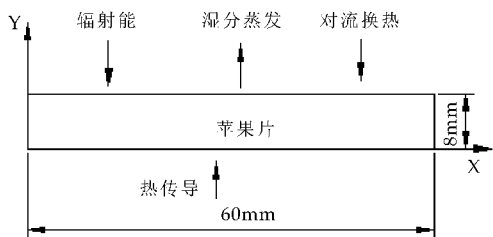


图 1 物理模型的建立

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

式(1)中: $\alpha$ —苹果片的热扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $t$ —时间,  $\text{s}$ ;  $T$ —苹果片内部某处的温度,  $\text{K}$ .

同理,应用费克定律可得其传质方程为:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_m \left( \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} \right) \quad (2)$$

式(2)中: $D_m$ —苹果片的水分扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $M$ —苹果片内某处的湿基含水率.

(2)初始条件,设定苹果片热质传递方程的初始条件为:

$$T|_{t=0} = T_0 = 293\text{K}, M|_{t=0} = M_0 = 0.88 \quad (3)$$

式(3)中: $T_0$ —苹果片的初始温度,  $\text{K}$ ;  $M_0$ —苹果片的初始含水率.

### 1.3 边界条件

考虑到真空室内苹果片的传热方式有热传导、对流换热和辐射换热等,于是苹果片热质传递方程的边界条件如下:

$$\begin{cases} \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{y=8} = h(T - T_f) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_f^4) + \rho [\eta_{fs} + c_v(T - T_f)] \frac{V}{A} \frac{\partial M}{\partial t} \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{y=0} = 100(\text{W}/\text{m}^2) - \\ D_m \frac{\partial M}{\partial n} = h_m(M - M_e) \end{cases} \quad (4)$$

式(4)中: $\lambda$ —苹果片的导热系数,  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ;  $h$ —对流换热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;  $T_f$ —箱内温度,  $\text{K}$ ;  $\varepsilon$ —苹果片表面黑度;  $\rho$ —苹果片密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\eta_{fs}$ —气化潜热系数,  $\text{J}/\text{kg}$ ;  $c_v$ —水蒸气比热容,  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;  $V$ —苹果片的体积,  $\text{m}^3$ ;  $A$ —苹果片的表面积,  $\text{m}^2$ ;  $h_m$ —对流传质系数,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $M_e$ —苹果片平衡干基含水率;  $\sigma$ —Stefan-Boltzmann 常数,其值为  $5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ .

### 1.4 模型求解

本文采用 Fluent 6.3 来求解上述模型,基于有限元的有限体积法来求解方程组.首先在 Gambit 中建立图 1 所示的物理模型并进行网格划分,



然后将划分好网格的物理模型导入 Fluent 中进行模拟求解计算,其中 Fluent 计算器选择 2d 计算器,采用非耦合求解方式进行模拟计算,并激活传热计算,最后设置所建立的苹果片模型的物性参数条件和模型求解的边界条件,然后进行模型的模拟求解计算.温度场和湿度场存在相似性,可用温度场中的温度增量  $\Delta T$  代替湿度场中的湿度增量  $\Delta M$ ,温度线膨胀系数  $\alpha$  代替湿度线膨胀系数  $\beta$ ,则可以将湿度场问题转换成温度场的问题,因此,可以利用温度场来模拟湿度场.

在苹果片的加热过程中,苹果片的初始含水率为 88%,最终的含水率取为 5% 左右,苹果片的湿度线膨胀系数  $\beta=15.2$ ,苹果片的水分不断地向空气中进行扩散,苹果片的热扩散系数为  $3.57 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ,底部热流量为  $100 \text{ W}/\text{m}^2$ ,顶部辐射为 0.8,顶部辐射温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

利用 Fluent 6.3<sup>[11-13]</sup> 软件进行计算.苹果片物性参数如表 1 所示.

表 1 苹果片的物性参数

| 物性参数                    |       |                |     |
|-------------------------|-------|----------------|-----|
| 苹果片                     | 固体    | 初始含水率/%        | 88  |
| 比热容/(J/(kg·K))          | 3 150 | 导热系数/(W/(m·K)) | 0.9 |
| 密度/(kg/m <sup>3</sup> ) | 800   | 加热前温度/K        | 293 |

2 模型验证性试验

将购买的苹果用清水洗净沥干,去蒂后按要求切为  $60 \times 8 \text{ mm}$  的苹果片,经护色<sup>[14,15]</sup> 处理后,测得其含水率为 88%.然后将苹果片试样均匀地置于真空干燥箱物料盘上,料盘底部与导热板接触,因此苹果片下层传热方式为热传导;料盘上方为红外辐射管热源,因此苹果片上层传热方式为热辐射和热对流.

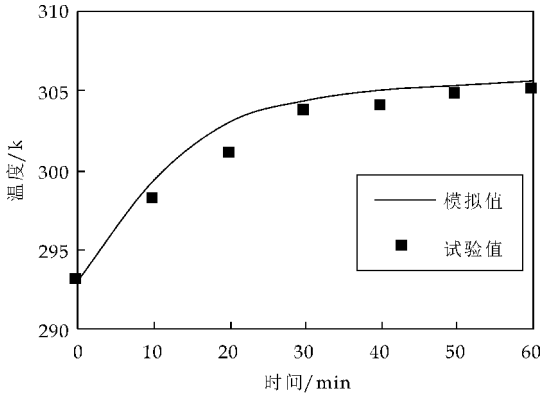
真空干燥箱内真空度为 30 KPa,加热温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,苹果片初始温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .在干燥过程中,为获得苹果片的温度和含水率,每隔一定时间取样用红外测温仪测量其温度,用红外线快速水分测定仪测量其含水率,进而得出苹果片真空干燥过程的温度和含水率试验曲线<sup>[16]</sup>.

3 分析结果与比较

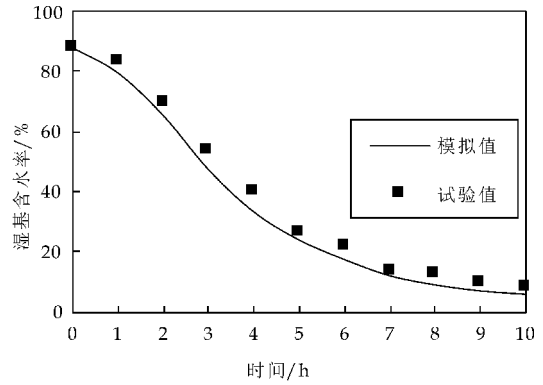
3.1 试验结果与模拟结果的对比

苹果片内温度和含水率的模拟值和实验值如图 2 所示.

图 2(a)和(b)分别表示了苹果片在加热过程中其内部温度和含水率(湿分)随时间变化关系的



(a)苹果片内温度模拟值和试验值



(b)苹果片内含水率模拟值和试验值

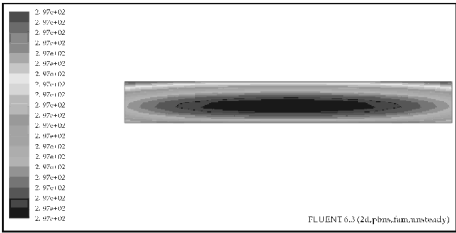
图 2 苹果片内温度和含水率的模拟值和试验值

实验值和模拟值的对比.由图 2 可以看出,在干燥开始阶段,苹果片内部温度上升很快,由于干燥初期去除的是自由水,所以含水量下降很快;在干燥后期,由于苹果片内部的水分分为结合水,所以含水量下降的速度减慢,曲线趋于平缓.该结果的试验值和模拟值变化趋势基本接近,表明本文建立的模型有效.

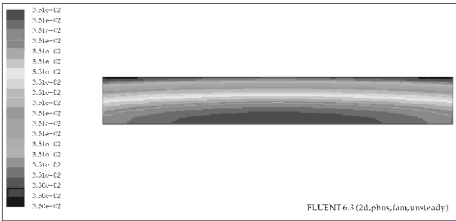
3.2 苹果片内温度与湿度分布云图

在加热温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、真空度 30 KPa、物料厚度 8 mm 的干燥条件下,干燥过程中某时刻的温度和湿度分布云图如图 3 所示.

由图 3 可知,随着加热的进行,从苹果片的表面到内部,温度逐渐降低,即整个苹果片的温度分布呈现出周围温度比中心温度偏高的情况,这是因为苹果片是从四周开始受热,热量逐渐向中心传递,所以中心的温度是最低的.真空干燥箱中热源主要是苹果片上方的辐射热源和苹果片底部的导热板,因此,苹果片内部的温度分布也呈现出上下温度偏高的情况.而湿度分布与温度分布相反,由于蒸发水分主要由顶部散发,所以苹果片底部湿度最高,越靠近顶部湿度越小.



(a) 苹果片温度分布云图(K)

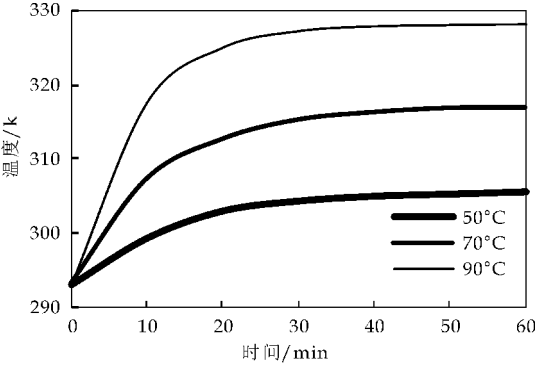


(b) 苹果片湿度分布云图(kg/kg)

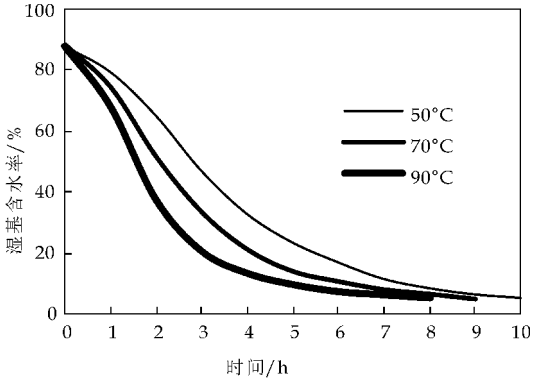
图 3 苹果片温度和湿度分布云

3.3 加热温度的影响

在真空度 30 KPa、物料厚度 8 mm 的干燥条件下,顶边的外辐射温度分别为 323 K(50 ℃)、343 K(70 ℃)、363 K(90 ℃)时,苹果片内部温度和含水率随时间变化的曲线如图 4 所示。



(a) 温度曲线



(b) 干燥曲线

图 4 不同加热温度条件下苹果片内部温度和含水率随时间变化曲线图

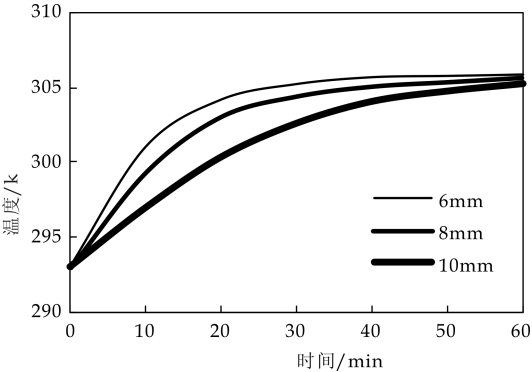
从图 4(a)可以看出,干燥开始阶段,苹果片的温度变化很快,干燥到 20 min 左右,温度上升速率

有所下降,40 min 以后苹果片的温度变化不再明显,基本保持不变。辐射温度越高,表明提供给物料的辐射能量越多,苹果片温度增加得越快,而最终能达到的温度就越高。

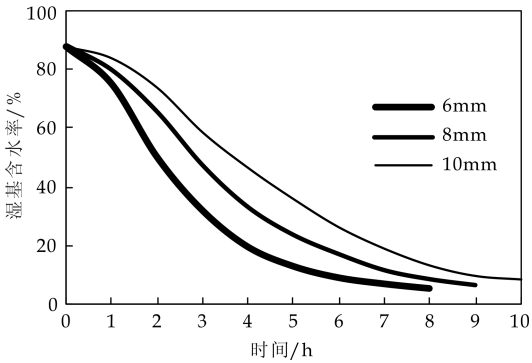
从图 4(b)中可以看出,在不同干燥温度条件下,苹果片内部水分散失的速度随温度的升高而加快,加热温度越高,苹果片的含水量越低,说明苹果片的水分散失速度越大,所需干燥时间越短。

3.4 苹果片厚度的影响

在加热温度为 50 ℃、真空度 30 KPa 和初始含水率条件下,苹果片的厚度分别为 6 mm、8 mm 和 10 mm 时,苹果片内部温度和含水率随时间变化的曲线如图 5 所示。



(a) 温度曲线



(b) 干燥曲线

图 5 不同苹果片厚度条件下苹果片内部温度和含水率随时间变化曲线图

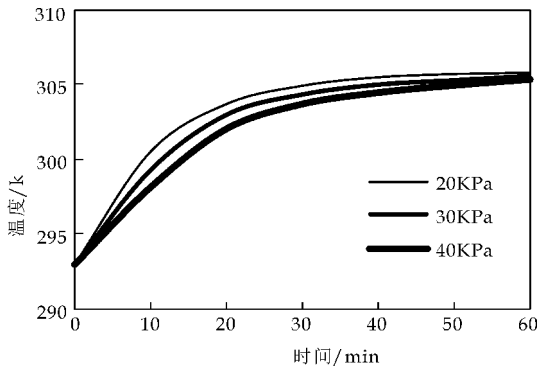
由图 5(a)可以看出,在相同的加热温度条件下,苹果片越薄,其温度上升越快,相同的干燥时间所能达到的温度越高,但苹果片终温随厚度的改变并无太大差别。

由图 5(b)可以看出,物料越厚,物料中水分向外扩散的阻力就越大,则水分很难从苹果片内部运动到表面而蒸发,导致干燥的速度下降,干燥所需的时间变长。随着苹果片厚度的减小,干燥曲线变得越陡峭,说明干燥速度越快,即苹果片厚度越薄,

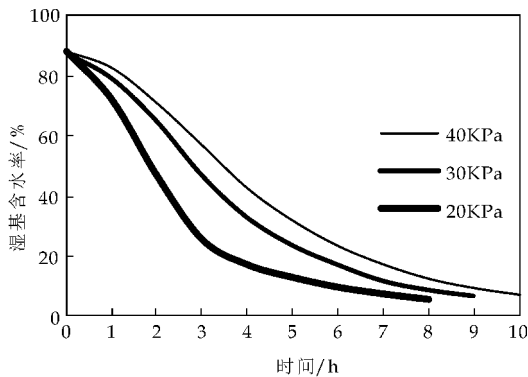
水分含量下降得越快,所需干燥时间越短。

3.5 真空度的影响

在加热温度 50 ℃、苹果片厚度 8 mm 和初始含水率条件下,真空度分别为 20 KPa、30 KPa 和 40 KPa 时,苹果片内部温度和含水率随时间变化的曲线如图 6 所示。



(a)温度曲线



(b)干燥曲线

图 6 不同真空度条件下苹果片内部温度和含水率随时间变化曲线图

由图 6 可以看出,随着绝对压力的减小,干燥的速度越快,苹果片所需的干燥时间越短,真空度越高,物料温度升高越快,达到相同温度所需时间越短,但苹果片的终温并无太大的差异。因较高的真空度有助于物料水分的迁移,真空度越大,物料蒸发所需的沸点就越低,即水分能很快达到沸点而蒸发,所以干燥速度就越快,所需干燥的时间越短。

4 结论

运用傅里叶定律和费克定律建立了苹果片真空干燥过程的传热和传质数学模型。利用 Fluent 6.3 软件求解模型并对苹果片真空干燥过程进行了传热传质分析,得到了其内部的温度和湿度分布

云图,可以很清楚地观察到在整个干燥过程中苹果片内部温度和湿度的变化规律。对苹果片内部温度和含湿量变化的计算值与试验值进行了比较,模拟结果与试验结果拟合较好,模拟结果能够较好地反应各参数对苹果片干燥特性的影响。

对苹果片在不同的加热温度、厚度和真空度等干燥条件下的模拟求解,得到了不同参数条件下的苹果片温度曲线和含水率曲线。结果表明:加热温度越大,苹果片厚度越薄,真空度越高,则干燥速度就越快,所需的干燥时间就越短。

参考文献

[1] 叶兴乾. 果品蔬菜加工工艺学[M]. 1 版. 北京: 中国农业出版社, 2002: 107-108.

[2] 于丽萍. 如何加工苹果泥和苹果脆片[J]. 中国果菜, 2001 (1): 27.

[3] 王永德, 廖传华. 干燥新技术和干燥机在食品工业中的应用[J]. 粮油加工与食品机械, 2002(9): 27-29.

[4] 潘永康, 王喜忠, 刘相东. 现代干燥技术[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[5] 毕金峰, 方 芳, 公丽艳, 等. 苹果干燥技术研究进展[J]. 农产品加工·创新版, 2010(3): 4-7.

[6] 邓 红, 王小娟. 不同干燥方法对苹果片品质的影响[J]. 食品科技, 2007(2): 84-87.

[7] 韩清华, 李树军, 马季威, 等. 微波真空干燥膨化苹果脆片的研究[J]. 农业机械学报, 2006, 37(8): 155-167.

[8] 袁越锦, 徐英英, 党新安, 等. 热风真空组合干燥苹果片试验研究[J]. 食品科技, 2012, 37(4): 80-82, 85.

[9] 黄略略. 冻干-真空微波串联联合干燥苹果的保质和节能工艺及模型研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.

[10] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1998.

[11] 江 帆, 黄 鹏. FLUENT 高级应用与实例分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.

[12] 朱红钧, 林元华, 谢龙汉. FLUENT 流体分析及仿真实用教程[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2010.

[13] 王瑞金, 张 凯, 王 刚. FLUENT 技术基础与应用实例[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.

[14] 张 芳, 张永茂, 张海燕, 等. 苹果片脱水干制过程非硫护色剂配方试验研究[J]. 农业工程技术(农产品加工业), 2012(11): 38-43.

[15] 刘爱萍. 关于果品加工中变色问题的探讨[J]. 食品研究与开发, 1999, 20(4): 58-60

[16] 王相友, 操瑞兵, 孙传祝. 红外加热技术在农业物料加工中的应用[J]. 农业机械学报, 2007, 38(7): 177-182.

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0148-06

# 一种查表与插值法在微控制器中的实现

史永胜, 胡 双, 许梦芸, 王喜锋

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**在微控制器中断程序中,大量的长时间计算是不可取的.为了提高计算效率,提出了一种在软件上将调用编译器中函数库求解复杂函数的方法,改为查表与插值的方法.这种查表插值方法的引入,在理论上能提高编译器在该段程序的编译效率和程序在微控制器中的执行速度,具有高效性.本文以 STM32F407VGT6 微控制器为硬件平台,设计了控制变量法的对比实验.结果表明,该方法能有效减少程序运行时间,适用于大多复杂函数,并且适用于不同主频的微控制器,从而验证了该方法的通用性与高效性.

**关键词:**查表;插值;微控制器;计算速度;计算精度

**中图分类号:**TP311; TP332      **文献标志码:** A

## Implementation of a look-up table and interpolation in micro controller

SHI Yong-sheng, HU Shuang, XU Meng-yun, WANG Xi-feng

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

**Abstract:** A huge amount of computations with a long time are not desirable in micro controller interrupt program. In order to improve the computational efficiency, a method is proposed that calling the compiler function library for the complex function is changed into a look-up table and interpolation in the software. The introduction of the look-up table and interpolation method can improve the efficiency of the compiler in the program and the program's execution speed in the micro controller, it has a high efficiency. In this paper, the micro controller STM32F407VGT6 is treated as the hardware platform, and it designs variable method of the contrast experiment. The results show that the method can effectively reduce the running time of the program, and it is suitable for most complex functions and micro controllers with different frequency, it verifies the method's universality and high efficiency.

**Key words:** look-up table; interpolation; micro controller; calculating speed; calculating accuracy

\* 收稿日期:2014-11-29  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0494); 陕西科技大学博士科研启动基金项目( BJ08-07)  
作者简介:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:开关电源与驱动技术、LED 显示技术及新材料开发



## 0 引言

在微处理器程序运行的过程中,特殊情况下需要计算复杂函数在某一点的值<sup>[1]</sup>,如开方运算、三角函数与反三角函数运算、指数与对数运算等.如果在中断服务程序中执行类似操作,会导致运算时间太长.这是因为完成这些工作的计算一般都是通过调用编译器的 math.h 文件中的函数库来完成的,而这种方法编译效率偏低<sup>[2]</sup>. math.h 头文件是针对所有处理器的,其运算函数都是基于定点 CPU 和标准算法(IEEE-754)<sup>[3]</sup>,并没有预见使用 FPU(浮点运算单元)的情况,因而需要很多指令和复杂的过程才能完成运算,这就增加了运算时间,这是开发者和用户所不希望看到的.

在这种情况下,抛弃编译器的函数库,转向通用的查表与插值<sup>[4]</sup>方法就应运而生.查表与插值的方法在插入的节点足够多的情况下,只要求硬件内存足够大,通过软件的方式<sup>[5]</sup>计算即可.其可行性高,若微控制器一旦使用了这种方法,定时精度将有效提高,故在测频、信号的采样与恢复、逆变器、电机控制和无线充电技术等方面的应用将更加高效.其高效性是调用 math.h 的方式所无法企及的.

本文采用控制变量法,以微控制器 STM32F407VGT6<sup>[6]</sup>为硬件平台,通过设计实验比较了两种方式下程序的运行时间,得出了将查表与插值算法引入微控制器中,可带来立竿见影的提升效果的结论.

## 1 查表与插值在微控制器中的实现

### 1.1 查表与插值法介绍

查表是通过调用位于内存中的二维或多维数组中的值来实现的方法,具有计算量小的特点.插值法是函数逼近的一种重要方法,是数值计算的基本课题.对于具有唯一插值函数的多项式插值和分段多项式插值,对其中的多项式插值主要讨论  $n$  次多项式插值的方法,即给定  $n+1$  各点处的函数值后,怎样构造一个  $n$  次插值多项式的方法.现已成熟的插值法包括 lagrange 插值、newton 插值、hermite 插值、分段多项式插值及样条插值<sup>[7]</sup>等方法.

本文所使用的插值法方法类似于三次样条插值,采用查表与插值结合的方式.在工程上使用三次插值函数一般能满足足够的计算精度.该方法可应用于实现一些数字量到模拟量的输出.输出数字量频率越高,经过采样还原后输出的模拟量的谐波含量越低.如在进行逆变器 SPWM 输出时,需要在

微控制器中提高开关频率,即提高定时器的定时频率,但中断服务函数内进行正弦计算时占用 CPU 时间较长.这里采用三次插值后,能有效减少计算所用时间,提高定时频率.在节点足够多的情况下,最终模拟量输出精度不仅不会降低,反而会提高.

### 1.2 查询表的生成

对于函数  $f(x)$ ,依据精度将该函数的定义域在特定区间内等分为  $N$  份,即构成  $N+1$  个节点,用 Matlab、VisualC++ 或其它工具求出每个节点的函数值,输出数据表,并将数据表以浮点型常量形式放入到微控制器内存中.

在该方法中,求任何点的函数值都需要四个节点,因此需在函数表内需要给出至少  $N+3$  个点的值,故要加入定义域外的一些节点,如节点  $N-1$ 、 $N+1$ 、 $N+2$ ,加上定义域内的  $N$  个节点,共  $N+3$  个节点,这样才能覆盖整个定义域内的所有值.

此方法需要较大的内存空间,对微控制器有一定要求.针对特殊应用可以实现若干个函数,不需要囊括所有函数.比如,在逆变器、变频器等应用编程中,只需用此方法求出正弦函数的值;对于可穿戴设备中的加速度传感器(角度传感器)的倾角求值,亦可以用此方法求出反正弦或反正切的值<sup>[8]</sup>.

### 1.3 插值求解的流程

在系统初始化后,先生成需要调用的函数的  $N+3$  个节点的表格;函数原型中,将输入参数的值映射到  $[0,1]$  内;根据输入参数和表格长度,找出自变量的大致位置,取整为 index,通过查表找出距离 index 最近的四个节点,分别为  $index-1$ 、 $index$ 、 $index+1$  和  $index+2$ ,它们对应的函数值分别为:

$$a = Table[index - 1]$$

$$b = Table[index + 0]$$

$$c = Table[index + 1]$$

$$d = Table[index + 2]$$

再通过作差,求实际输入自变量的小数部分  $fract$ ,根据如下所述式(1)、(2)、(3)、(4)计算三次插值的系数  $wa, wb, wc, wd$ ;最后根据以上各式和式(1~5),输出返回函数值  $a * wa + b * wb + c * wc + d * wd$ .

$$wa = -\frac{1}{6}fract^3 + \frac{1}{2}fract^2 - \frac{1}{3}fract \quad (1)$$

$$wb = \frac{1}{2}fract^3 - \frac{1}{2}fract^2 - \frac{1}{2}fract + 1 \quad (2)$$

$$wc = \frac{1}{2}fract^3 + \frac{1}{2}fract^2 + fract \quad (3)$$

$$wd = \frac{1}{6}fract^3 - \frac{1}{6}fract \quad (4)$$

$value = a * wa + b * wb + c * wc + d * wd$  (5)  
软件的具体流程如图 1 所示.

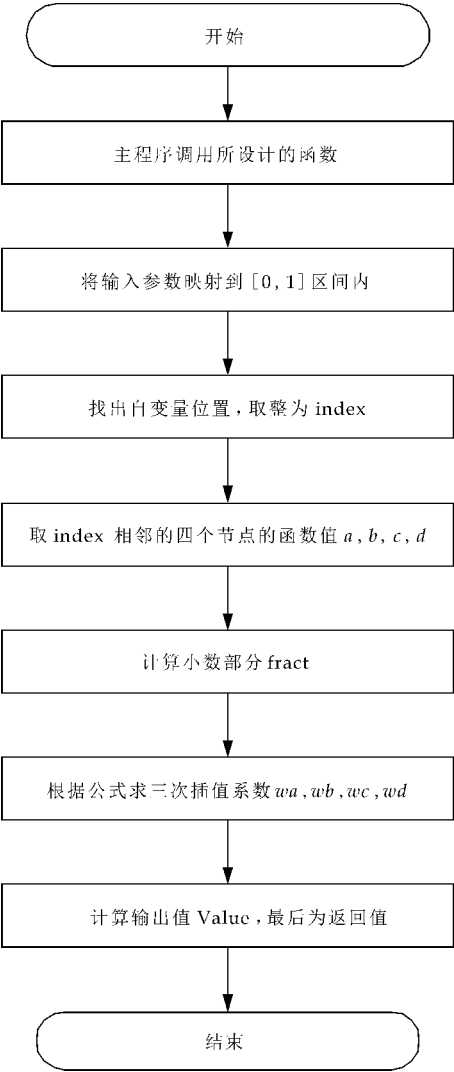


图 1 系统软件流程图

程序如下:

```
float arm_sin_f32(float x)
{
    float fract, in;
    unsigned int index, tableSize;
    float wa, wb, wc, wd;
    float a, b, c, d;
    int n;
    tableSize=(unsigned int)TABLE_SIZE;
    in=x*0.159154943;
    n=(int)in;
    in=in-(float)n;
    index=(unsigned int)(tableSize*in);
    fract=((float)tableSize*in)-(float)index;
    a=sinTable[index-1];
    b=sinTable[index];
```

```
c=sinTable[index+1];
d=sinTable[index+2];
wa=-0.166666667*fract*fract*fract-
    0.333333333*fract+0.5*fract*fract;
wb=0.5*fract*fract*fract-
    fract*fract+0.5*fract+1.0;
wc=-0.5*fract*fract*fract+
    0.5*fract*fract+fract;
wd=0.166666667*fract*fract*fract-
    0.166666667*fract;
return (a*wa+b*wb+c*wc+d*wd);
}
```

2 应用实例

2.1 验证平台选择

在逆变器或变频器中产生 SPWM 所采用的自然采样法,通常是使用正弦波调制三角波的形式,需要实时计算正弦值,这时采用查表与插值的方法就能大大减少程序运行时间. CPU 能在很短的周期内处理大量的数据采集、信号分析与输出控制任务,这不仅给软件调试带来了方便,而且还能大大提升定时精度、提高载波的频率,根据 SPWM 的原理,其输出的 SPWM 的效果也更接近标准正弦波<sup>[9]</sup>.

ST(意法半导体)推出了以基于 ARM®reg; Cortex™-M4 为内核的 STM32F4 系列高性能微控制器,其采用 90 纳米的 NVM 工艺和 ART(自适应实时存储器加速器, Adaptive Real-Time Memory Accelerator™).

ART 技术使得程序零等待执行,提升了程序执行的效率,从而将 Cortex-M4 的性能发挥到了极致,使得 STM32F4 系列可达到 168 MHz. 自适应实时加速器能够完全释放 Cortex-M4 内核的性能<sup>[10]</sup>;当 CPU 工作于所有允许的频率(≤168 MHz)时,在闪存中运行的程序,可以达到相当于零等待周期的性能.

STM32F4 系列微控制器集成了单周期 DSP 指令和 FPU(Floating Point Unit,浮点单元),提升了计算能力,可以进行一些复杂的计算和控制. 要说明该方法的可行性和通用性,需要主频较高、内存较大的微控制器,而 STM32F4 能满足这两个条件. 同时,作为嵌入式技术的一大进步,STM 系列微控制器结合了低成本、低功耗和更多性能等特点<sup>[11]</sup>.

现以 ST 公司的 32 位微控制器 STM32F407VGT6 为平台,以 MDK4.72a 和 IAR

Embedded Workbench 两种不同编译器的软件为开发环境,进行了对比实验<sup>[12]</sup>.

2.2 验证流程

2.2.1 查表数组的生成

在本实例中,采用在 Visual C++ 下输出正弦函数在一个周期内 256 个节点的值,将区间 $[0, 2\pi]$ 进行 255 份等分,即  $N=255$ ,共  $N+1=256$  个节点. 根据章节 1.2 中描述与分析,需要  $N+3$  个节点的值,所以主程序的循环中应从 -1 开始,止于 257,共 258 个点的值:

```
for(n = -1; n < (tableSize + 1); n++)
{
    sinTable[n+1]=sin(2 * pi * n/tableSize);
}
```

并将 sinTable[] 数组定义为 32 位浮点型常量来提高计算精度.

2.2.2 在 MDK 环境下实验

按照上述流程在 MDK4.72a 下编写程序. 第一,先将 STM32F407VGT6 的主频设定到最高值 168 MHz,经过实验比较直接调用编译器函数库与查表和插值的方法,采用控制其它条件不变的方式,连续求 500 000 次 1.5 rad 对应的正弦值,其实验结果如图 2 与图 3 所示. 对应的调用函数库所用时间为 0.354 s,查表与插值法用时 0.327 s.

第二,主频在 8 MHz 时得到的结果如图 4 与图 5 所示. 对应的调用函数库所用时间为 7.443 s,查表与插值法用时 6.88 s.

第三,将主频设定到 24 MHz、48 MHz、72 MHz、96 MHz、120 MHz、144 MHz 等,将所得到的结果汇总如表 1 和表 2 所示.

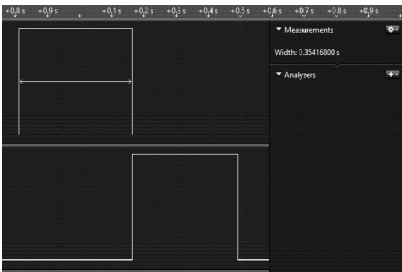


图 2 最高主频 168 MHz 调用函数库所用时间

2.2.3 在 IAR 环境下验证

IAR Embedded Workbench 中包含一个全软件的模拟程序 (Simulator). 用户不需要任何硬件支持就可以模拟各种 ARM 内核、外部设备甚至中断的软件运行环境. 从中可以了解和评估 IAR 的功能和使用方法.

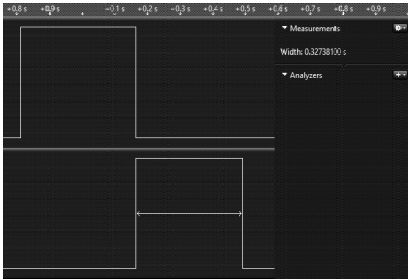


图 3 最高主频 168 MHz 下插值所用时间

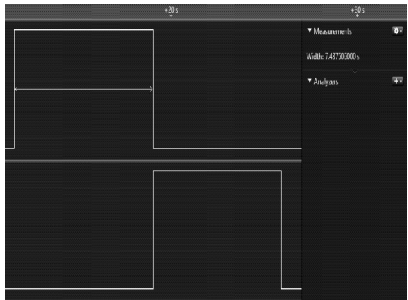


图 4 主频 8 MHz 下调用函数库所用时间

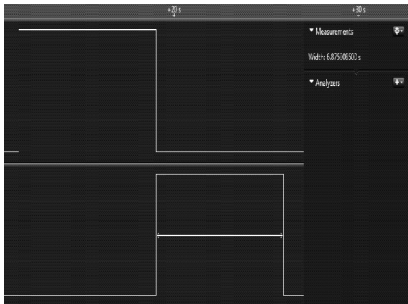


图 5 主频 8 MHz 下插值所用时间

现在将程序移植到具有更高编译效率的 IAR Embedded Workbench 中,其结果如图 6 与图 7 所示. 调用函数库所用时间为 0.339 s,查表与插值法用时 0.321 s,也能得到明显的运算效率提升的结果,而且效果更佳.

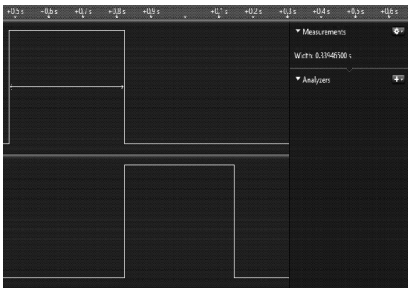


图 6 IAR 下主频 168 MHz 时调用函数库所用时间

使用逻辑分析仪捕捉上述情况微控制器输出的电平,高电平的宽度表示该方法计算 500 000 次

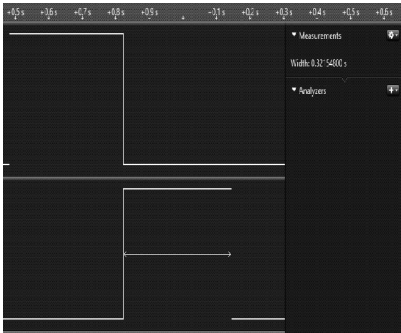


图 7 IAR 下主频 168 MHz 时  
插值所用时间

正弦值所用的时间,图 2、图 4、图 6 等为调用库函数的方式在 LED3 管脚输出的波形,而图 3、图 5、图 7 等为使用查表和插值的方法在 LED4 管脚输出的波形.比较图 2 与图 3,图 4 与图 5,图 6 与图 7 的高电平时间,可知,无论高频低频或者不同的编译器,插值法较调用编译器函数库更高效<sup>[13]</sup>.

记录各个主频下的效率提升,如表 1 和表 2 所示.从 8 MHz 到 168 MHz 的不同主频等级,效率提升在 7.5% 到 7.6% 之间,由此可知,此方法在不同主频的处理器上也会有有效的效率提升<sup>[14]</sup>.因此,将该方法移植到其它微控制器中,亦具有同样的效果,故具有通用性.

表 1 不同主频下效率的提升(1)

| 主频/MHz  | 8     | 24    | 48    | 72    |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| 函数库时间/s | 7.443 | 2.481 | 1.240 | 0.827 |
| 插值时间/s  | 6.880 | 2.293 | 1.147 | 0.764 |
| 效率提升/%  | 7.558 | 7.558 | 7.554 | 7.558 |

表 2 不同主频下效率的提升(2)

| 主频/MHz  | 96    | 120   | 144   | 168   |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| 函数库时间/s | 0.620 | 0.496 | 0.414 | 0.354 |
| 插值时间/s  | 0.573 | 0.459 | 0.382 | 0.328 |
| 效率提升/%  | 7.562 | 7.557 | 7.570 | 7.562 |

根据 C 代码编译后的汇编语句,也可比较两者的效率,如图 8 所示,math.h 中 sinf 函数编译后生成 7 条汇编指令,而 arm\_sin\_f32 函数编译后只有 5 条指令,说明在编译器的优化下,插值法编写的函数比函数库经过编译后会更精简、高效.

其程序如下:

```
int main(void)
{
    unsigned int Num=0;
    SystemInit();//系统初始化
    SystemCoreClockUpdate();//时钟
    STM_EVAL_LEDOff(LED3);//输出低
    STM_EVAL_LEDInit();
    delay_ms(500);
    STM_EVAL_LEDOn(LED3);
```

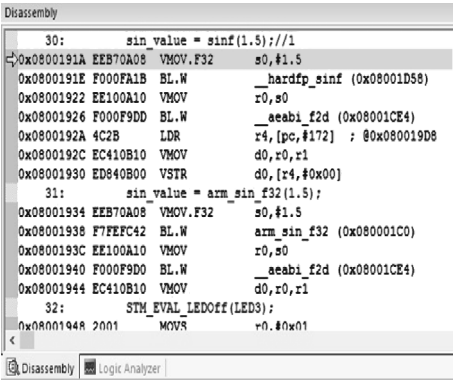


图 8 两种方法下编译效率对比

```
for(CirNum=0;Num<500000;Num++){
    sin_value = sinf(1.5);
}
STM_EVAL_LEDOff(LED3);
STM_EVAL_LEDOn(LED4);
for(Num=0;Num<500000;Num++){
    sin_value = arm_sin_f32(1.5);
}
STM_EVAL_LEDOff(LED4);
}
```

其中,STM\_EVAL\_LEDOn(LED3)为在 LED3 管脚输出高电平,采用库函数 sinf 计算 500 000 次后,执行 STM\_EVAL\_LEDOff(LED3)后在 LED3 管脚输出低电平;STM\_EVAL\_LEDOn(LED4)为在 LED4 管脚输出高电平,采用库函数 arm\_sin\_f32 计算 500 000 次后,执行 STM\_EVAL\_LEDOff(LED4)后在 LED4 管脚输出低电平.

3 结论

通过上述大量实验可得出这样的结论:使用微控制器求解复杂函数值时,查表与插值法在处理器任何主频下、在不同编译效率的编译器下,均较直接调用编译器函数库的方式能更有效地提升处理器运算效率,经计算效率提升 7.5%.处理器运算效率的提升具有现实意义.

同时,验证了该方法的可行性、通用性与高效性.虽然对微控制器的内存大小有一定要求,这是因为需要提前生成查询表,但是在测频、信号的采样与恢复、逆变器、电机控制和无线充电技术等领域内,所使用的微控制器大多数能达到这一要求,充分说明此方法具备可行性,后期可以通过适量的算法,在不影响功能的情况下减少内存使用,从而使内存使用、效率提升等更加均衡.



参考文献

[1] 刘小明,洪 一. 基于查找表和 Taylor 展开的正余弦函数的实现[J]. 现代电子技术,2009(13):165-170.

[2] 李善锋,刘敬猛,陈柏成,等. 一种嵌入式 NC 代码编译器的设计[J]. 组合机床与自动化加工技术,2012(2):45-48, 53.

[3] 窦 伟,黄念慈. 单片机控制的正弦波逆变电源[J]. 电力电子技术,2004,38(6):94-96.

[4] 许 玲,程小琰. C8051 F020 单片机的特点及其在通信系统中的应用[J]. 河南机电高等专科学校学报,2006,14(6):15-16.

[5] 徐 伟. 一种在 FPGA 上实现 32 位浮点正弦函数的运算[J]. 山东理工大学学报(自然科学版),2008,22(3):93-96.

[6] 张 月. 插值算法在嵌入式系统中的应用[J]. 南京广播电视大学学报,2010(4):101-103.

[7] 刘 云,应 康,辛焕海,等. 基于二次插值法的光伏发电系统控制策略[J]. 电力系统自动化,2012,36(21):29-35.

[8] 任红萍,程玉民,张 武. 改进的移动最小二乘插值法研究[J]. 工程数学学报,2010,27(6):1 021-1 029.

[9] 陈 浩,华灯鑫,张毅坤,等. 米散射激光雷达剖面数据三次样条垂直水平插值法[J]. 物理学报,2014,63(15):167-174.

[10] 陈 东,张军明,钱照明. 一种具有频率变化适应性的并网逆变器改进型重复控制方法[J]. 电工技术学报,2014,29(6):64-70.

[11] Smeti A.,Charga W. Implementation of a predictive controller on the STM32 board. control[J]. Decision and Information Technologies,2013,21:250-253.

[12] 张 雷,张 国,邱亚琴. Lagrange 插值的改进算法研究及误差分析[J]. 电力系统保护与控制,2014,42(16):66-70.

[13] 郭 乐,潘济猛,卢家力,等. 插值算法在智能变电站中的应用[J]. 电力自动化设备,2010,30(10):103-109.

[14] 史文娇,岳天祥,石晓丽,等. 土壤连续属性空间插值方法及其精度的研究进展[J]. 自然资源学报,2012,27(1):163-175.

(上接第 142 页)

机构先拆分为多个基本机构单元,然后整体综合考虑,解决了曲柄群驱动机构由于机构复杂而带来的误差耦合、计算困难的问题.

通过对推导出的误差公式分析,指出了初始角度误差、各个杆长误差,以及杆长相对误差等,对机构整体误差的影响;同时指出了如何控制这些误差源对机构误差的影响;还指明了杆长误差、间隙等是该机构的主要误差源,并采用“含间隙机构有效杆长计算模型”对考虑间隙下该机构误差的计算做了初步探索.

参考文献

[1] 汪玉琪. 曲柄群驱动机构的机构学研究及动态仿真[D]. 西安:陕西科技大学,2013.

[2] 汪玉琪,曹巨江. 曲柄群驱动机构概述[J]. 机械传动,2013,39(4):134-136.

[3] 汪玉琪,曹巨江. 曲柄群驱动机构的运动特点研究[J]. 机械传动,2013,37(4):79-81.

[4] 师忠秀,杨 倩,程 强. 连杆机构误差分析与综合的研究现状与发展[J]. 青岛大学学报(工程技术版),2004,19(3):53-58.

[5] 张 飞,芮延年,乔冬冬,等. 基于平行机构约束链的三轴

联动平台误差分析与建模[J]. 苏州大学学报(工科版),2011,31(6):15-19.

[6] 李 娟,孙立宁,刘延杰. 一种新型平面并联定位机构的误差建模与分析[J]. 压电与声光,2009,31(2):284-288.

[7] 李洪忠. 平面连杆机构的误差分析[J]. 机械制造与自动化,2005,34(4):24-25.

[8] 王秀叶,张明勤. 铰链四杆机构的位置误差分析[J]. 山东建筑工程学院学报,2002,17(2):81-83.

[9] 拓耀飞,陈建军,徐亚兰,等. 随机参数连杆机构的静动态运动精度可靠性分析[J]. 电子机械工程,2004,20(4):4-8.

[10] 张义民,黄贤振,贺向东. 任意分布参数平面连杆机构运动精度可靠性稳健设计[J]. 农业机械学报,2008,39(7):139-143.

[11] 吴焕芹,程 强,钟诗清. 含间隙的平面四杆机构运动特性分析[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版),2010,32(3):419-422.

[12] 董 霞,王恪典. 一种间隙副连杆模型及其在复杂机构精度分析中的应用[J]. 机械科学与技术,2005,24(4):479-483.

[13] 郭惠昕,岳文辉. 含间隙平面连杆机构运动精度的稳健优化设计[J]. 机械工程学报,2012,48(3):75-81.

[14] 张义民,黄贤振,张旭方,等. 含运动副间隙平面机构位姿误差分析[J]. 东北大学学报(自然科学版),2008,29(8):1 147-1 150.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0154-05

# 户用型微电网能量管理策略研究

党宏社, 吕 钊

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为了提高微电网运行时系统的经济性,针对风光发电输出功率具有不可控的特性,提出了微电网在不同情况下的能量管理策略.综合考虑微电源发电量、储能系统的剩余电量以及不同时段购电价格等,建立了以微电网系统运行经济性为目标的能量管理模型,并运用果蝇算法对微电网能量调度问题求解.算例结果表明,该模型能有效地根据风光资源条件和用户需求而合理地选择供电方式,这为解决微电网能量管理提供了一种新途径.

**关键词:**微电网;户用型;管理策略;果蝇算法

**中图分类号:**TM731 **文献标志码:**A

## Research on household-type microgrid system and power scheduling strategy

DANG Hong-she, LV Zhao

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

**Abstract:** In order to improve the operating economy of the microgrid system, with regard to the uncontrollability of the output power of wind and solar generators, it puts forward the energy management strategy for microgrid on different situation, takes an overall consideration of micro sources' generating capacity, the remaining charge of energy storage systems, the electricity prices for different hours, and establishes an energy management model targeting at the profit of microgrid operation. In addition, the fruit fly algorithm (FOA) is used to solve the problem of energy dispatch in the microgrid. At last, the results show that this model can effectively and reasonably choose power supply modes according to the conditions of wind and solar source and user demand, which provides a new way for solving the energy management of microgrid.

**Key words:** microgrid; household-type; management strategy; FOA

### 0 引言

随着国民经济的快速发展,人们对电能的需求

量逐年增加,而作为电能主要来源的石化燃料正日益匮乏及其大肆利用所带来的环境问题愈发严峻.因此,世界各国都制定了相关政策来鼓励以清洁能

\* 收稿日期:2015-01-18

基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2015K18-05)

作者简介:党宏社(1962—),男,陕西武功人,教授,博士,研究方向:工业过程智能控制、多源信息融合、数字图像处理

源为主的分布式发电.然而,相对于外部大电网来说,分布式电源是一个不可控电源,且分布式电源往往遭到大电网限制或隔离.为了协调大电网和分布式电源之间的矛盾,国内外学者又提出了微电网的概念<sup>[1]</sup>.微电网是指由小规模发电装置与低压配电网构成的发电系统,可以看作是基于分布式发电装置并管理局部能量供求关系的小电网<sup>[2]</sup>.对于城市居民供电以及电网末端的偏远地区供电有着独特的优势,特别是风光互补发电在未来生活用电方面具有广阔的应用前景.

目前,微电网研究主要集中在系统结构和控制方面,而如何在满足负荷需求以及电能质量的前提下,对可再生能源发电能力协调控制和经济效益研究相对较少.由于季节和气候对太阳能及风力发电两者影响很大,且风力发电机、光伏阵列的输出功率等都存在较大范围的波动,如何对微电网中各电源进行有效地协调控制,以保证微电网在不同情况下都能满足负荷的电能需求,是微电网能否稳定运行的关键.

郭思琪等<sup>[3]</sup>建立了适用于离网型的微电网能量管理模型.从日前和日内两个时间尺度对微电网能量进行协调控制,但只考虑了网内储能设备的运行成本;石庆均等<sup>[4]</sup>提出了独立运行方式下的微电网能量管理优化方式.该方法根据系统净负荷功率大小和可控性微电源的基点运行功率范围之间的关系,采用不同的能量管理策略,缩减了可控发电单元的准许功率运行范围,但不能充分利用各微电源而增加了系统成本;皇甫宜耿等<sup>[5]</sup>提出了一种基于风光互补发电系统多模态能量流的分析法.研究了各模态及模态转化特性,提高了系统运行的安全性,但未涉及经济性;王金全等<sup>[6]</sup>提出了一种经济与环保相协调的微电网能量优化方法.权衡停电损失和污染物处理费用,得到了微电网调度周期内各时刻微电源发电量和供电策略,忽略了可再生能源发电的时变特性.

本文针对以风光发电为主、市电为辅的微电网运行方式下的能量管理问题,在保证负荷需求的基础上,以整个系统的运行经济性为目标建立模型,并采用果蝇算法对模型进行求解.算例分析表明,在微电网系统运行过程中,正确地选择各时段不同类型的功率输出,能够保证系统经济稳定地运行.

## 1 系统结构和元件模型

户用型微电网的各微电源容量配置较小,从系统建设成本和运行控制角度考虑,直流型微电网更

具有优势.因此,本文以直流型微电网为研究对象,其结构如图 1 所示.

系统主要由风力发电机、太阳能电池、蓄电池、整流器、逆变器,以及能量管理单元等组成.这些电源具有不同的运行成本,对用户供电的可靠性不同,以及对环境的适应性也不同,因此,在满足系统性能指标的条件下,将这些微电源相互组合,可获得最经济性的发电方案.

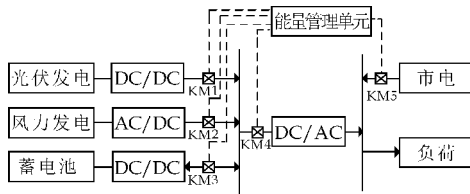


图 1 直流型微电网系统结构

(1)光伏发电系统输出功率,与标准额定条件STC下的输出功率和实际所处的环境的光照强度、环境温度等有关,其输出功率的计算参见文献[7].

(2)风力发电系统的输出功率与风速的关系,可近似用分段函数表示,参见文献[8].与风机的切入风速、切出风速、额定风速、以及额定输出功率等有关.

(3)蓄电池的荷电状态是管理蓄电池的重要依据,其在 $t$ 时刻的状态,与 $t+1$ 时刻的状态以及电力供求状态有关.其电荷量变化可以表示为:

$$\begin{cases} SOC_B(t+1) = SOC_B(t) + \eta_c (\sum P_{Gi}(t) - P_L(t)) \Delta t & \sum P_{Gi}(t) > P_L(t) \\ SOC_B(t+1) = SOC_B(t) + \eta_{disc} (\sum P_{Gi}(t) - P_L(t)) \Delta t & \sum P_{Gi}(t) > P_L(t) \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中, $\eta$ 为充、放电转换效率; $P_{Gi}(t)$ 为风光能源在 $t$ 时输出的功率; $P_L(t)$ 为 $t$ 时负荷所需求的功率; $SOC_B$ 为 $t$ 时段蓄电池储存的电荷量.

## 2 微电网系统能量管理模型

在微电网运行时,应尽可能利用绿色清洁能源,以获取最少外电网功率输入为原则.同时,需考虑到风光发电系统输出功率具有随机波动的特性,蓄电池虽能有效地平衡微电源功率输出的短时波动,但仍需注意其放电深度和循环次数对蓄电池使用寿命的影响,具体管理策略如图 2 所示.

(1)在以一天为调度周期时,用户对大电网购电价格分为峰、平、谷 3 个不同的时段,所以依照分

时电价所确定的峰时段、平时段、和谷时段等,将其划分为峰、平时段和谷时段两种情况,同时读取当前负载需求、风光发电系统输出功率,以及蓄电池的荷电状态。

(2)在峰平时段,考虑到系统的经济性,此时,应避免从电网获取电能。

①当风光互补发电系统输出功率大于负荷需求功率时,查看蓄电池的剩余量的百分比(SOC),若充电后蓄电池电荷量仍小于设定的最大值,则风光发电系统向负荷提供电能外,同时将多余的电能储存在蓄电池中;若蓄电池电荷量达到最大值,则需减少部分风光发电系统的输出功率。

②当风光互补发电系统输出功率小于负荷需求功率时,计算此时蓄电池可提供的最大电量是否能满足剩余负荷需求百分比,若能满足则由风光互

补发电系统与蓄电池同时为负载供电;若蓄电池最大放电功率不能满足剩余负荷需求,为了提高系统运行的可靠性则不足的部分应由市电补充。

(3)在谷时段,为了使蓄电池在峰平时段有足够电能,因此,在谷时段时蓄电池没有达到上限应尽量对蓄电池充电,部分负载可由市电提供。出于经济性和稳定性考虑,当微电网供能不足而向电网购电时,市电不允许对蓄电池充电。

①当风光互补发电系统输出功率大于负荷需求时,管理策略与峰、平时段相同。

②当风光互补发电系统输出功率小于负荷需求功率时,且蓄电池电荷量小于设定的最小值,则由市电单独为负荷供电,风光发电系统只为蓄电池充电;若蓄电池大于设定的最小值,则风光蓄市电共同为负荷提供电能。

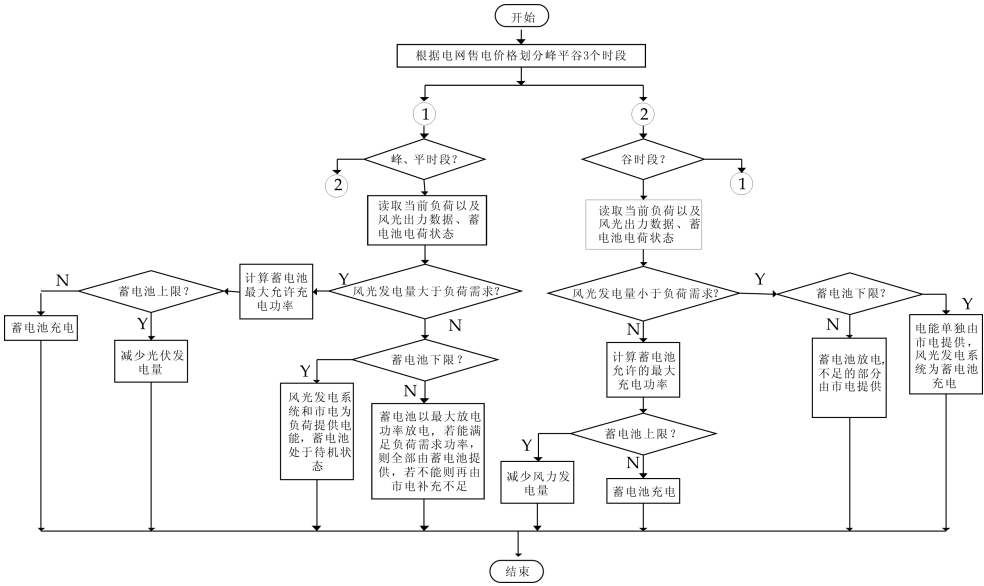


图 2 微电网能量管理策略流程图

2.1 目标函数

基于以上运行方式,微电网能量管理的主要任务是在给定周期内根据各微电源发电量、储能单元剩余容量、用户电能需求等,依据电网售电价格,合理安排各微电源的启停状态和出力。而微电网运行的经济性是吸引用户并能在电力系统中得以推广的关键。因此,应建立经济性运行成本最小的目标函数:

$$\min C = \sum_{t=1}^T C_{PV} P_{PV}(t) + C_{WT} P_{WT}(t) + C_{BT} P_{BT}(t) + C_{Buy} P_G(t) \tag{2}$$

式(2)中:系数  $C_{PV}$ 、 $C_{WT}$ 、 $C_{BT}$  分别对应风光蓄不同的运行费用; $P_{PV}(t)$ 、 $P_{WT}(t)$ 、 $P_{BT}(t)$  表示其输出功率; $C_{Buy}$  表示微电网系统从外网购电价格;

$P_G(t)$  表示外网获得的功率。

2.2 约束函数

建立系统约束函数时,应根据负荷需求以及元件特性,使微电网既能保证用户负荷的需求,又能保证系统高效有序地运行。主要从用户要求、微电源输出特性、蓄电池充放电特性等方面建立约束函数。

(1)功率平衡约束。整个系统所提供的功率总量应与负载所需功率相等。

$$P_L = P_{PV} + P_{WT} + P_{BT} + P_G \tag{3}$$

(2)微电源输出约束。各微电源运行时,出力必须满足容量限制,即要求:

$$P_i^{\min} \leq P_i \leq P_i^{\max} \tag{4}$$

式(4)中,  $P_i^{\min}$  和  $P_i^{\max}$  分别为各微电源最小、



最大的安全出力.

(3)储能单元约束. 蓄电池除了需要满足式(5)外,还需考虑蓄电池使用寿命. 蓄电池使用寿命与充放电功率、放电深度,以及充放电次数等因素有关.

为了延长蓄电池的使用寿命,每小时的充放电电量应小于其最大容量的 20%;另外,考虑到蓄电池荷电状态在调度周期之间具有继承性,为了保证蓄电池在各调度周期连续有效地工作,应满足其能量状态在调度周期始末相等.

$$SOC_{\min} \leq SOC_t \leq SOC_{\max} \quad (5)$$

$$P_{BT}(t)\Delta t \leq SOC_{\max}/5 \quad (6)$$

$$SOC(0) = SOC(T) \quad (7)$$

式(5)~(7)中,  $SOC$  为蓄电池的荷电状态;  $SOC_{\min}$  和  $SOC_{\max}$  分别为蓄电池电荷状态的上、下限.

### 3 基于果蝇算法的模型求解

在微电网能量管理模型中,既有连续型又有整数型变量,运行费用是关于输出功率的非线性函数. 在调度周期内,总供电成本是由 24 个相互关联的阶段决策构成的,因此是一个多约束、非线性的动态优化问题.

果蝇算法(FOA)是由中国台湾学者潘文超于 2011 年 6 月提出的一种全新的智能搜索算法<sup>[9]</sup>. 该算法搜索寻优的过程模拟为果蝇种群的觅食过程. 基于果蝇觅食行为对嗅觉和视觉的运用,设计对应的嗅觉和视觉搜索操作,通过迭代进化实现对果蝇种群中心位置的优化,从而获得优化问题的近似最优解<sup>[10]</sup>. 该算法具有以下优点:①算法简单,参数少,易于调节;②全局寻优能力强,不易陷入局部极点;③寻优精度较高,计算量较小<sup>[11-13]</sup>. 将此方法应用到微电网能量管理模型求解中,具体步骤如图 3 所示.

(1)模型初始化. 设置微电网中风光发电系统和蓄电池容量上下限,输入各时刻的风速和光照强度以及负荷需求功率,果蝇种群算法相关参数.

(2)设置种群规模,随机生成符合条件的果蝇群体,根据果蝇搜索食物的行为给个体赋予觅食的随机方向与距离. 通过式(1)求出蓄电池各时刻的输出功率,并通过式(3)求出市电相应时刻所需提供的电能,再根据式(2)求出判定值.

(3)更新果蝇方向和位置,确定新的果蝇个体是否满足条件,若不满足系统约束条件式(5~7),则重新生成直到满足条件. 将新的满足条件果蝇进

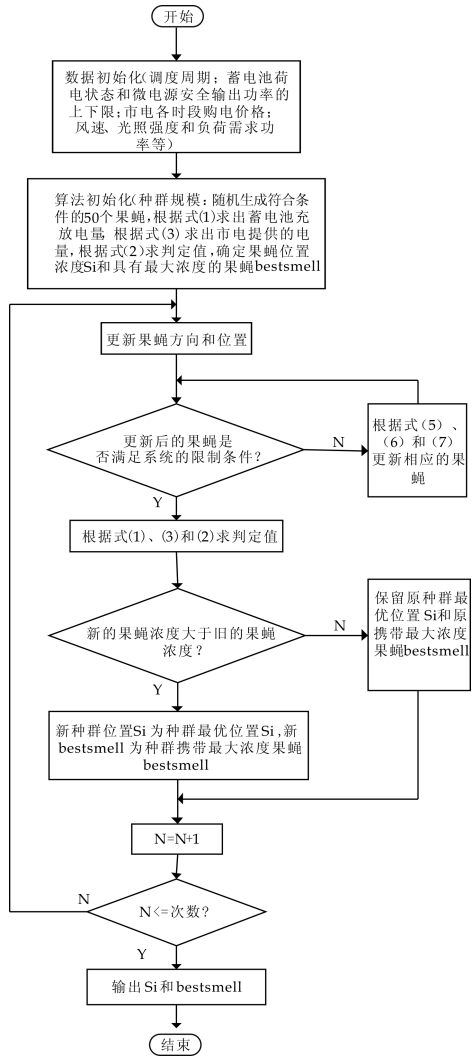


图 3 模型求解流程图

行判定,若新的果蝇浓度大于原果蝇浓度,新的种群位置  $S_i$  为最优位置,新果蝇  $bestsmell$  为新的种群携带最大浓度的果蝇,若新的果蝇浓度没有原果蝇浓度大,则保持不变.

(4)重复进行,直至达到迭代次数. 当达到最大迭代次数时,输出满足判断式的最优值.

### 4 算例分析

#### 4.1 基础数据

以典型的风光蓄直流微电网系统为例,应用果蝇算法对能量管理模型进行求解. 求解时,果蝇算法所用的参数为:种群规模为 50,最大迭代次数为 100. 系统模型中,风速和光照强度的数据参照文献<sup>[14,15]</sup>,各单元参数如表 1 所示.

蓄电池荷电状态的最大值和最小值分别设置为 95%和 50%,充放电效率为 0.9. 选取一天 24 小时作为一个周期,将每个周期划分为 24 个时段,每个时段的时间间隔为 1 小时,对每个时段的购电

价格采用分时电价政策,购电价格根据峰平谷三个时段的价格确定,如表 2 所示.

表 1 微电源基本参数

| 设备类型  | 功率下限/kW | 功率上限/kW | 运行维护系数/(元/kW) |
|-------|---------|---------|---------------|
| 光伏电池  | 0       | 80      | 0.08          |
| 风力发电机 | 0       | 60      | 0.15          |
| 蓄电池   | -30     | 30      | 0.02          |

表 2 各时段购电价格

|     | 时段范围                                        | 购电价格 |
|-----|---------------------------------------------|------|
| 峰值时 | 10:00~16:00,<br>18:00~22:00                 | 0.83 |
| 平值时 | 08:00~10:00,<br>16:00~18:00,<br>22:00~24:00 | 0.49 |
| 谷值时 | 00:00~08:00;                                | 0.17 |

4.2 结果分析

根据以上给出的微电网的基本资料,求解结果如图 4 所示.从图 4 中可知,当电网电价在谷值时(如 00:00~05:00),负荷电能需求由市电和风力发电系统共同提供,蓄电池在电网价格系数低的时间段内充电,补充了部分电能;当风光发电系统发电电量有余时(如 08:00~18:00),多余的电量储存在蓄电池中;当电网电价在峰值时(如 18:00~22:00),且风光发电系统不能满足负荷需求时,此时,电网的价格系数高,不足部分由蓄电池补充,这时刻由于蓄电池储能充沛避免了市电的利用.

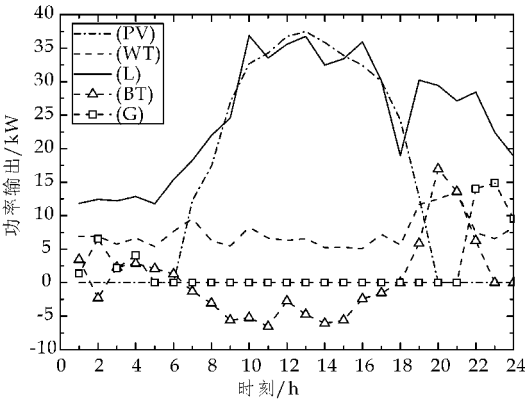


图 4 求解后各电源输出功率

表 3 为各时段成本最低的最优电源输出功率组合情况.其中,1 表示风光发电、市电等发电系统运行,0 表示风光发电、市电等发电系统关闭;蓄电池充放电分别用-1 和 1 表示,0 表示蓄电池不工作.由计算可知:在调度周期内,风力发电、光伏发电和电网购电的比例分别为 32.48%、59.26%和 8.26%.负荷需求总功率为 619.486 kW,其中风力发电量和光伏发电量分别为 201.212 kW 和 354.863 kW,不足部分由市电补充,保证了系统运行的

可靠性.

表 3 各时段最优组合

| 时段 | 风力发电机 | 光伏电池 | 蓄电池 | 市电 |
|----|-------|------|-----|----|
| 1  | 1     | 0    | 1   | 1  |
| 2  | 1     | 0    | -1  | 1  |
| 3  | 1     | 0    | 1   | 1  |
| 4  | 1     | 0    | 1   | 1  |
| 5  | 1     | 0    | 1   | 0  |
| 6  | 1     | 1    | 1   | 0  |
| 7  | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 8  | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 9  | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 10 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 11 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 12 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 13 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 14 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 15 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 16 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 17 | 1     | 1    | -1  | 0  |
| 18 | 1     | 1    | 0   | 0  |
| 19 | 1     | 1    | 1   | 0  |
| 20 | 1     | 0    | 1   | 0  |
| 21 | 1     | 0    | 1   | 0  |
| 22 | 1     | 0    | 1   | 1  |
| 23 | 1     | 0    | 0   | 1  |
| 24 | 1     | 0    | 0   | 1  |

从图 5 可以看出,在一天的调度周期中,系统运行费用最低为 81.78 元.同时,也可以看出所采用的果蝇算法具有很好的迭代效果,随着迭代次数的增加,经过 FOA 算法求解后的微电网运行成本递减.因此,能量管理模型考虑到各个时段的电网购电价格、负荷需求,以及风光发电系统的发电成本等,通过合理地控制各时段微电源的运行状态,最终达到系统经济、可靠地运行.

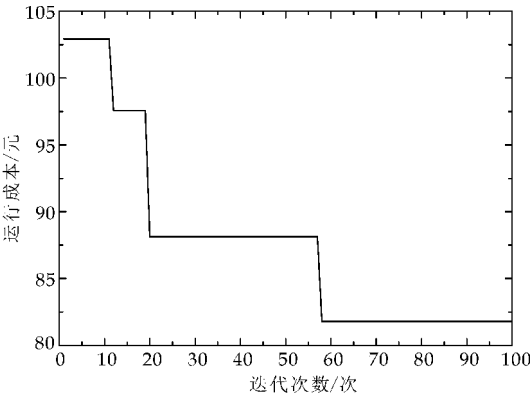


图 5 运行成本

5 结论

本文研究了直流型微电网的能量管理问题,在满足系统约束的前提下,建立了以微电网运行成本

(下转第 164 页)

\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0159-06

# 液晶显示器背光控制系统设计

李 艳, 刘俊杰

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**介绍了一种以微控制器 STM32F030F4 为主控芯片,以 LT3598 为背光源驱动芯片的液晶显示器显示背光控制系统.通过 BPW21 采集外界环境亮度和显示器亮度,采集的信号经过信号调理电路反馈至微控制器的 A/D;同时针对 LED 发光效率与温度之间的关系,使用微控制器的 I2C 模块驱动温度传感器 DS18B20,检测 LED 工作环境温度,反馈到微控制器.微控制器根据所获得的亮度差值与温度采用一定的控制算法,计算出相应的控制量,输出对应占空比的 PWM,控制 LT3598 的输出电流,从而形成闭环控制系统,最终能达到显示器亮度与环境亮度一致的目标.

**关键词:**LED 背光源; STM32F030F4; LT3598; BPW21; DS18B20

**中图分类号:**TP29                      **文献标志码:** A

## The desgin of LCD display backlight control system

LI Yan, LIU Jun-jie

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

**Abstract:**Introduce a kind of micro controller STM32F030F4 as main control chip, using LT3598 as the backlight of LCD driver display backlight control system. Through the BPW21 collection of the brightness of the external environment and the brightness of the display,collected by signal feedback to the micro controller A/D;the relationship between efficiency and LED emission temperature,drive temperature sensor DS18B20 module using the I2C micro controller,detection of LED working environment temperature,feedback to the microcontroller. The micro controller according to the brightness difference and temperature obtained using a control algorithm,calculate the corresponding control variable,the corresponding output duty cycle PWM,output current control LT3598,so as to form a closed loop control system,will eventually reach the display brightness and the brightness of the environment consistent goal.

**Key words:**LED blacklight; STM32F030F4; LT3598; BPW21; DS18B20

\* 收稿日期:2015-01-17

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013k07-28)

作者简介:李 艳(1972—),女,四川仁寿人,副教授,研究方向:工业自动化

## 0 引言

液晶显示器(Liquid Crystal Display, 简称 LCD)背景照明主要采用冷阴极荧光灯管(CCFL)和白光 LED(Light Emitting Diode)照明. 而 LED 背光源以其发光效率高、能耗小、可靠耐用、应用灵活、使用寿命长、绿色环保等优势在民用和军用显示产品上得到更多应用.

随着 LED 背光技术的不断成熟,人们对其性能也在不断进行着改进,让 LED 背光技术发挥到它最大的效益. 在一些特殊情况下对显示器亮度有着特殊的要求. 在野外侦查的士兵所使用的显示器亮度要与所处环境相同,以具备自适应能力<sup>[1]</sup>;高空飞行的飞机其显示器亮度要求不刺激飞行员眼睛,以免造成意外;手机显示屏一旦处于黑暗状态,在没有人为操作时,应该处于黑屏,以达到省电的目的. 这些都要求显示器具备自适应调节的能力. 因此如何保证 LCD 背景照明光强的自动调节是亟待解决的问题.

本文介绍了一种以 STM32F030F4 微控制器为主控芯片的背景光控制系统,可实时采集环境光强和背景照明光强及环境温度,自动调节背景照明强度,使 LCD 的亮度与环境亮度保持一致. 该系统能运用到家用显示设备,如个人电脑显示器、电视机等,或运用到工业现场中的显示设备,如汽轮机控制系统中监控显示器.

## 1 背光控制原理

LED 灯发光强度与电流基本上成线性关系,电流越大,发光强度越大,电流越小,发光强度越小. 另外,LED 受温度影响比较大,温度过高时它的发光效率会降低. 不同品质的 LED 灯有着自己不同的温度习性,在一个完整的温度区域内可将其分为不同的温度段,进行线性化,这样可使 LED 灯的发光与电流能具有了很好的理论依据. 温度对 LED 的使用寿命影响也极大,研究表明大功率白光 LED 的结温越高,使用寿命越短<sup>[2]</sup>. 根据以上分析,设计出背光控制原理图如图 1 所示. 其控制原理为:由温度传感器采集温度信号,将采集的信号送入微控制器内,微控制器选择合适的段函数,同时光传感器采集外界环境亮度,将信号进行放大处理等,再进行模数转换送入微控制器内部,微控制器按照一定的运算规律发出相应的 PWM 波控制 LED 灯的发光亮度.

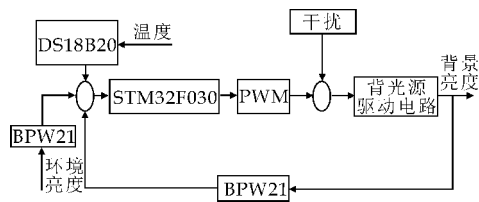


图 1 背光控制原理图

## 2 控制方案设计

图 2 为控制系统控制方案,通过两个 BPW21 传感器分别采集环境亮度和背光源亮度,分别经过滤波放大后接入 STM32F030F4 的 A/D 接口. STM32F030F4 通过 DS18B20 采集环境温度,分析并计算输出的占空比驱动 LT3598 改变通过背光源 LED 的电流,从而实现 LED 的闭环控制.

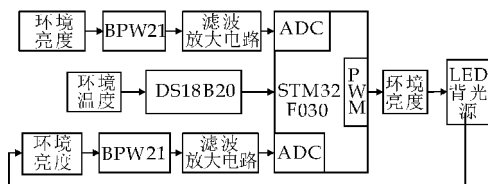


图 2 控制方案示意图

### 2.1 环境亮度采集

外界环境亮度通过 BPW21 来进行测量, BPW21 可将外界光亮度转换为电流信号,在完全黑暗条件下输出为 2 nA,其环境亮度感知范围约为 0 至 500 0lx,最大值由 LM324 输出最大值(饱和电压)决定. BPW21 对环境亮度进行采集<sup>[3]</sup>,采集后信号经滤波放大电路处理后送入微控制器 STM32F030F4 内部 A/D 中进行转换.

### 2.2 LED 工作环境温度采集

尽管 LED 灯发光与电流成线性关系,但由于 LED 发光效率受工作环境温度限制,对于不同温度范围内 LED 的发光效率有所不同,但在相对范围内还可以看作线性关系,只不过在线性斜率上有所不同,所以需要对工作环境温度进行检测<sup>[4]</sup>. 本系统采用数字式温度传感器 DS18B20 来进行温度采集,采集后信号送入微控制器内部,微控制器选择合适的段函数经 CPU 处理,产生相对应的 PWM 波,来控制电流大小.

### 2.3 背光源驱动

背光源的种类很多,从电源方式上说有直流电源方式和交流电源方式,从供电模式上可分为,横流、恒压和恒功率型三种<sup>[5]</sup>. 本系统采用恒流源模式进行控制.



系统采用专门的背光源驱动芯片 LT3598, 正常工作时它接收到微控制器内部发出的 PWM 波, 根据 PWM 波的占空比大小来决定输出电流的大小. 系统中 LT3598 共驱动 30 只 LED 灯, 驱动最大电流为 20 mA<sup>[6]</sup>. LT3598 有六个驱动口, 两个驱动口驱动一串 10 只的 LED 灯条, 则通过 LED 灯灯条的最大电流为 40 mA.

2.4 显示器亮度检测设计

由于要求显示器的亮度与外界环境亮度一致, 所以需要检测显示器亮度. 用 BPW21 对 LED 发光源发光亮度进行数据采集, 将采集数据进行滤波放大处理后, 再进行 A/D 转换, 数据与基准值进行比较, 看有无差值, 有则再进行控制, 无则继续保持, 等待下一循环. 设定值为前一时刻环境亮度对应的二进制数, LED 背光源亮度对应的二进制数为实际值, 通过两者差值, 得出微控制器控制的依据, 通过算法来控制 PWM 波占空比<sup>[7]</sup>.

3 硬件电路设计

图 3 为硬件总体框架图, 控制系统硬件部分主要包括: 微控制器主控模块、键盘模块、温度检测模块、环境亮度检测模块、LED 背光驱动模块等组成. 由框图 3 可见, 本系统以微控制器 STM32F030F4 为控制核心, 外扩键盘输入, 传感器输入等外围电路实现. 环境亮度由 BPW21 测得, 信号经处理后, 再由 DS18B20 测得温度后, 确定所采用的段函数, 经 CPU 处理, 产生相对应的 PWM 波, 来控制电流大小, LED 背光驱动采用 LT3598 芯片.

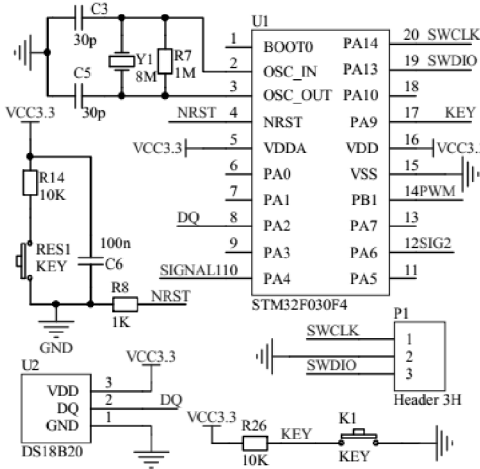


图 3 系统硬件电路图

3.1 系统主控模块器件的选型设计

主控芯片采用微控制器 STM32F030F4 采用

ARM Cortex-M0 内核, 运算速度高达 48 MHz. STM32F030F4 是 STM32 系列中价格最低的产品, 单价仅为 32 美分, 具有全套外设, 例如高速 12 位 ADC, 并且具有片内校准功能, 保证了 LCD 亮度的高精度动态调节. 4 个 16 位定时器, 具有 I2C、USART 和 SPI 通信接口. 采用模拟和数字分开供电, 减少数字信号和模拟信号之间的干扰<sup>[8]</sup>.

3.2 亮度检测电路的设计

图 4 为亮度检测电路, 采用 BPW21 实现对环境亮度和显示器亮度的测量, 它将采集来的信号传递给放大电路, 经放大处理后, 送入微控制器内部的 A/D 转换器进行模数转换. 由于控制目标是保证显示器亮度与环境亮度一致, 所以, 上一时刻采集的环境亮度作为下一时刻控制的目标值, 下一时刻采集的显示器亮度作为实际值, 两者的差值经 CPU 处理<sup>[9]</sup>, CPU 发出指令, 产生控制信号, 向 LT3598 发出 PWM 实现控制目标.

图 5 为亮度信号处理电路, 由 BPW21 采集的信号, 需要经过放大滤波处理后, 再送入微控制器内部的 A/D 进行转换. 运算放大器采用 LM324, BPW21 采集的信号较弱, 因此需要先放大再滤波后送入微控制器内部.

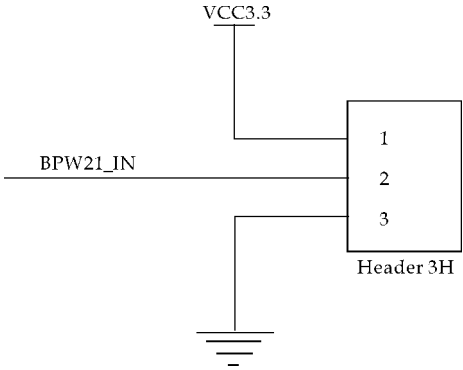


图 4 亮度检测电路

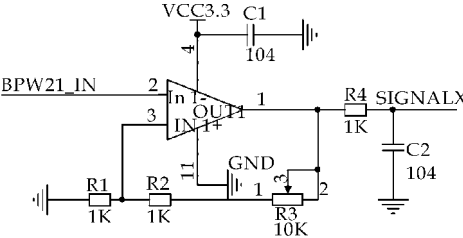


图 5 亮度信号处理电路

3.3 背光驱动电路设计

LT3598 是凌力尔特公司推出的 45 V、2.5 MHz DC/DC 升压模式转换器, 该器件作为恒定电流 LED 驱动器工作, 可用于多达 60 只白光 LED 的驱动. LT3598 可以驱动多达 6 个 LED 串, 每串

具有多达 10 只串联的 30 mA 白光 LED,同时提供高达 90%的效率.其多通道能力使该器件非常适合于中等尺寸的 TFT-LCD 背光照明应用.

LT3598 在工作时,开关频率很高,在开关断开时系统应仍能保持芯片内部正常工作,电感作为储能原件,为芯片提供能量.为了保证供电电源的稳定,选择电感有几个问题需要解决:第一,电感量必须足够大,这样才能保证开关管截止期间,能向负载供应足够的能量.第二,电感必须能承受一定的峰值电流而不至于饱和,甚至损坏;第三,电感的直流电阻值应尽量小,以便电感本身的功率损耗( $I^2R$ )最小化.在本系统中采用铁氧体磁芯电感,其电感值在  $4.7 \sim 22 \mu\text{H}$  可以满足大多数应用场合的需要<sup>[10]</sup>.

电容有滤波作用,在输出端应用低等效串联电阻(ESR)值的陶瓷电容,以尽量减少纹波电压.对于 LT3598 电路,一个  $4.7 \sim 10 \mu\text{F}$  的输出电容可以满足大多数高输出电流的设计要求.

LT3598 本身就具有升压型 DC/DC 转换器的功能,其正常工作开关频率设置在  $200 \text{ KHz} \sim 2.5 \text{ MHz}$  之间,就可以很好地工作.用其  $R_T$  引脚外接电阻的阻值来调控高频开关频率的大小.本系统中,LT3598 的  $R_T$  外接电阻  $R_8$  阻值为  $51.1 \text{ K}\Omega$ ,DC/DC 转换器工作的开关频率为  $1 \text{ MHz}$ .图 6 为 LT3598 最大输出电压模块电路.

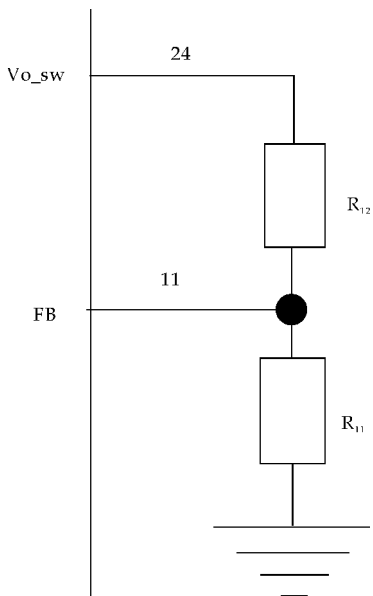


图 6 LT3598 最大输出电压模块

最大输出电压,可用如下公式求得:

$$V_{OUT(MAX)} = 1.230V \left( 1 + \frac{R_{12}}{R_{11}} \right) \quad (1)$$

通过设置外接电阻  $R_{11}$  和  $R_{12}$  的阻值大小就可

以确定最大输出电压,要求输出电压应略高于 LED 串正常工作电压.当 LED 工作电压超过设定的  $V_{out(max)}$  时,过压保护电路就启动,以便 DC/DC 转换器降低输出电压.

根据实际应用需要,通过设置  $I_{set}$  引脚外接电阻  $R_{15}$  的阻值大小(选取阻值范围为  $10 \sim 100 \text{ K}\Omega$  可满足此驱动电路正常工作),就可以设定流过 LED 串的电流大小,实验测得流过 LED 串电流大小估算公式为:

$$I_{LED} \approx \frac{294V}{R_{I_{set}}} \quad (2)$$

其中  $I_{LED}$  表示流过 LED 的电流大小,  $R_{15}$  为  $14.7 \text{ K}\Omega$ ,故最大电流为  $20 \text{ mA}$ .设定  $I_{LED}$  越大,LT3598 本身功耗越高,若  $I_{LED} = 30 \text{ mA}$ ,PWM 调光占空比为  $100 \%$ ,此时 LT3598 功耗至少在  $144 \text{ mW}$  以上.通过 PWM 来改变其输出的 LED 电流大小来改变 LED 的亮度,实现对显示器亮度和对比度的调节.

对于一个有 6 个线性电流源的单一升压转换器,对 6 串 LED 供电,LED 串的电压不匹配都将造成功率的额外耗散,引起驱动电路过热.并且环境温度高,会导致 IC 温度升高.因此,设计时需要考虑发热因素的影响.

热回路的运行过程简单,环境温度升高时,驱动 IC 内部结温也升高.一旦温升达到设定的最大结温,LT3598 开始线性地降低 LED 电流,并根据实际需要,尽量保持在该温度水平.若环境温度超过设定的最大结温后继续升高,LED 电流将减小到大约全部 LED 电流的  $5 \%$ .因此,设计时要考虑到具体的环境温度,避免环境温升过高而影响电路正常工作.图 7 为热保护电路,在 LT3598 的  $T_{set}$  引脚接一个电阻分压网络  $R_{13}$  和  $R_{14}$ ,适当选择  $R_{13}$  和  $R_{14}$  的比值,就可确定需要设定的最大结温值.

图 8 为 LT3598 背光源驱动电路,应用 LT3598 可用两种不同类型的调光模式进行调光,一种是模拟调光,另一种是 PWM 调光<sup>[11]</sup>.本系统采用控制 PWM 波的形式来控制电流的大小来对 LED 的发光亮度进行调节.本系统将最大输出电流设为  $20 \text{ mA}$ ,根据 LT3598 电流公式可得,  $R_{I_{set}}$  值为  $14.7 \text{ K}\Omega$ .且其输出具有很高的精度,受温度影响也极小.

#### 4 软件设计

系统采用模块化程序设计.本系统采用增量式 PID 进行 PID 运算.增量式 PID 建立在对位置式

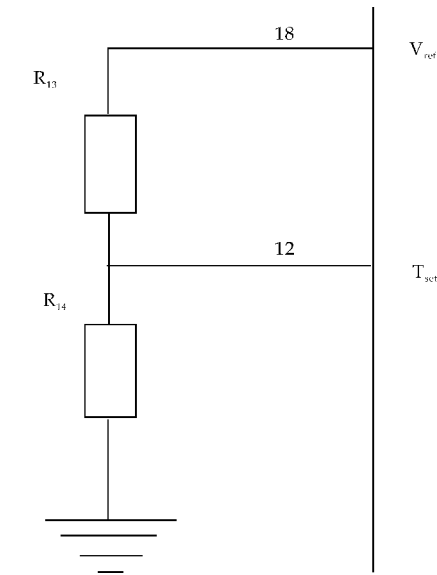


图 7 LT3598 的热保护设计电路

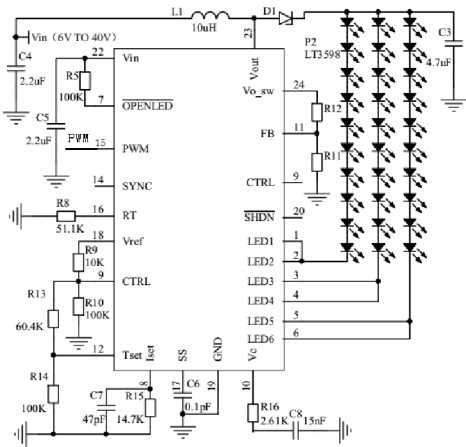


图 8 LT3598 背光源驱动电路

PID 进行改进的基础之上,克服了位置式 PID 对所有过去状态的依赖,降低了因微控制器故障导致 PID 误输出给系统带来严重后果的影响.在微控制器具体的实现过程如下:

首先进行系统初始化,包括初始化系统时钟、GPIO 时钟、ADC 时钟和 PWM 时钟,配置 GPIO、ADC 和 PWM 参数等.初始化 PID 结构体.读取温度和 ADC 数据.根据温度设定当前  $K_p$ 、 $K_I$ 、 $K_D$  系数.计算背景亮度和环境亮度的误差.根据计算的输出量来更新 PWM 占空比.图 9 为背光调整软件流程.

计算 PID 输出量的过程实现如下,根据微控制器 STM32F030F4 自带的 ADC 对当前采集的背光和环境光强进行模数转化,并计算背光和环境光强的误差,根据本次误差,上一次差值和上上一次误差做 PID 运算.由于发光效率与环境温度有关,因此需要根据每次读取的环境温度选择合适的

PID 参数.公式(3)为计算每次的 PID 增量.

$$\Delta u(kT) = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 \tag{3}$$

其中,

$$\Delta_1 = K_p[e(kT) - e(kT - T)] \tag{4}$$

$$\Delta_2 = K_I e(kT) \tag{5}$$

$$\Delta_3 = K_D[e(kT) - 2e(kT - T) + e(kT - 2T)] \tag{6}$$

最终 PID 输出量为:

$$u(kT) = u(kT - T) + \Delta u(kT) \tag{7}$$

其中, $u(kT - T)$ 为上一次 PID 输出量, $e(kT)$ 为本次误差, $e(kT - T)$ 为上一次误差, $e(kT - 2T)$ 为上上一次误差.  $K_p$ 、 $K_I$ 、 $K_D$  分别为比例、积分和微分系数.在每次计算完 PID 输出量后需要保存当前误差和上一次误差,即:

$$e(kT - 2T) = e(kT - T) \tag{8}$$

$$e(kT - T) = e(kT) \tag{9}$$

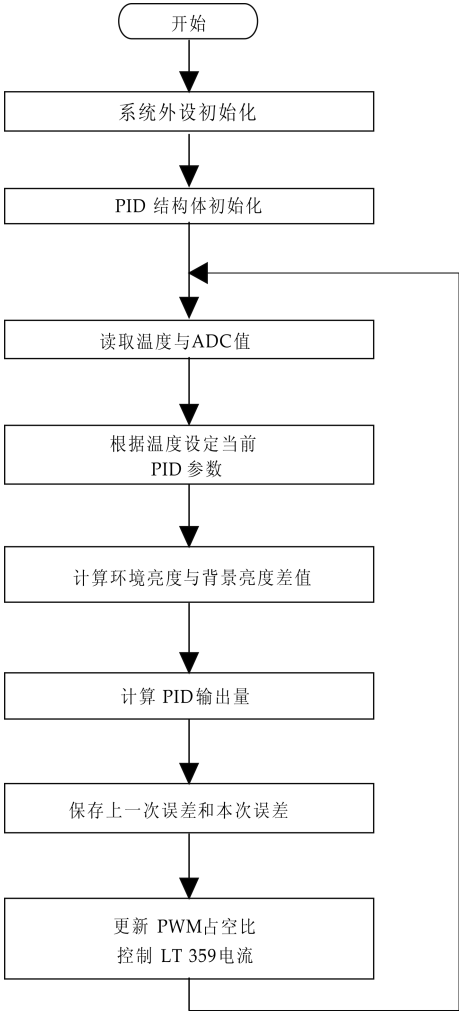


图 9 控制算法与流程

5 结论

本调光控制系统能够实现液晶显示器亮度的

自动调节,并有效保证 LCD 亮度与环境亮度一致.环境亮度变化后人眼无不舒服的感觉,消除了因环境光强变化引起的视觉疲劳.另外,本系统采用廉价的 STM32F030F4 为控制芯片,在硬件设计上节省了 A/D 转换模块,使设计变得简洁,节省了成本.采用增量式的 PID 算法并根据环境温度修正 PID 参数,能提高调光效率,并能保证发光强度变化的连续性.该系统能运用到家用显示设备,如个人电脑显示器、电视机等,或运用到工业现场中的显示设备,如汽轮机控制系统中监控显示器.

参考文献

[1] 杨 欢. 基于 LSM 的 LED 寿命的计算与分析[J]. 信息技术, 2011(7): 112-114.  
[2] 刘燕燕. 基于 STM32 的红外火灾探测系统设计[J]. 计算机测量与控制, 2013, 21(1): 51-53.

[3] 吴兰君,王艳荣. 基于 LT3598 多通道 LED 集成驱动应用电路的设计[J]. 中国照明电器, 2009(10): 20-24.  
[4] 章小兵. 基于动态阈值的液晶显示器动态背光控制方法[J]. 光电工程, 2013, 40(3): 75-80.  
[5] 沐 沂,仲雪飞. LCD 视角的主观视觉感知评价方法[J]. 电子器件, 2011, 31(5): 1 426-1 428.  
[6] 章小兵,王 茹. 基于局部均值和标准差的 LCD 动态背光调整[J]. 液晶与显示, 2011, 26(5): 698-700.  
[7] 赵庆平,李素文. 可配置的 SOPC 系统 TFT-LCD 控制器的设计与实现[J]. 电子器件, 2013, 36(6): 900-901.  
[8] 刘景桑,李京华. 基于嵌入式 Linux 的 LCD 背光调节及驱动的实现[J]. 现代电子技术, 2012, 35(6): 5-8.  
[9] 赵登峰,张宇宁. 液晶显示器件动态调制函数的测量与计算[J]. 电子器件, 2009, 32(1): 1-3.  
[10] 田锦明,王松林. 峰值电流控制模式中的分段线性斜坡补偿技术[J]. 电子器件, 2006, 29(3): 864-867.  
[11] 刘 畅,黄正兴. 双闭环控制感应加热电源设计与仿真分析[J]. 电子器件, 2012, 35(6): 736-739.

(上接第 158 页)

为最小的能量管理模型,并利用果蝇算法进行了求解.结果表明,该模型能有效地安排各时刻风光发电系统的出力、蓄电池充放电量,以及外网间的交互功率,从而在满足可靠性的前提下获得了最满意的经济性.果蝇算法计算精确度高,运行速度快,并且全局寻优能力强,为微电网经济调度问题提供了一种较为实用的求解方法.

参考文献

[1] 苏 玲,张建华,王 利,等. 微电网相关问题及技术研究[J]. 电力系统保护与控制, 2010, 38(19): 235-239.  
[2] 王成山,杨占刚,王首相,等. 微网实验系统结构特征及控制模式分析[J]. 电力系统自动化, 2010, 34(1): 99-105.  
[3] 郭思琪,袁 越,张新松,等. 多时间尺度协调控制的独立微网能量管理策略[J]. 电工技术学报, 2014, 29(2): 122-129.  
[4] 石庆均,江全元. 独立运行方式下的微电网能量优化管理[J]. 机电工程, 2012, 29(4): 428-433.  
[5] 皇甫宜耿,安晓彤,马瑞卿,等. 离网型风光互补发电系统多模态能量控制与管理[J]. 西北工业大学学报, 2013, 31

(3): 470-475.  
[6] 王金全,黄 丽,杨 毅. 基于多目标粒子群算法的微电网优化调度[J]. 电网与清洁能源, 2014, 30(1): 49-54.  
[7] 周二雄,李凤婷,朱 贺. 微电网的建模仿真研究[J]. 计算机仿真, 2013, 30(6): 133-137.  
[8] 洪博文,郭 力,王成山,等. 微电网多目标动态优化调度模型与方法[J]. 电力自动化设备, 2013, 33(3): 100-107.  
[9] 张 勇,夏树发,唐冬生. 果蝇优化算法对多峰函数求解性能的仿真研究[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版), 2014, 35(1): 82-87.  
[10] 胡能发. 演化式果蝇算法及其应用研究[J]. 计算机技术与发展, 2013, 23(7): 131-137.  
[11] 吴小文,李 擎. 果蝇算法和 5 种群智能算法的寻优性能研究[J]. 火力与指挥控制, 2013, 38(4): 17-20.  
[12] 郑晓龙,王 凌,王圣尧. 求解置换流水线调度问题的混合离散果蝇算法[J]. 控制理论与应用, 2014, 31(2): 159-163.  
[13] 赖豪杰,李晓英,张 磊,等. 基于改进果蝇算法的水库群调度应用研究[J]. 水电能源科学, 2013, 31(8): 74-76.  
[14] 牛焕娜,罗 希,杨明皓. 基于储能水平控制的微电网能量优化调度[J]. 农业工程学报, 2014, 30(10): 122-130.  
[15] 付 蓉,杨 健,李满礼,等. 基于改进粒子群算法的微电网多时段经济调度[J]. 电力需求侧管理, 2014, 16(3): 12-17.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0165-04

# 蓝光 LED 激发 MPR-1003 红色 荧光粉器件性能研究

袁桃利, 刘 运, 张思璐

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用蓝光 LED 芯片激发 MPR-1003 荧光粉,并对其光谱和光效特性进行了研究.结果表明:涂覆荧光粉后,光谱中包含了蓝光和红光两种成分.随着荧光粉比例的增加,蓝光强度逐渐减小,而红光强度增强.当荧光粉和胶的比例为 4 : 6 时,蓝光波段的峰值完全消失,只在红光波段出现一个发射峰值,器件变为纯红色,色纯度达到 99.7%;当荧光粉比例增加时,光效呈下降趋势,分析了光谱及光效变化的原因.最后,对器件的亮度、芯片温度及电压随时间的变化等进行了测试,分析了亮度、温度及电压变化等之间的关系.

**关键词:**红色荧光粉; 光谱; 光效; LED

**中图分类号:**TN253      **文献标志码:** A

## The research of the device characteristics on the MPR-1003 red fluorescent material excited by blue LED

YUAN Tao-li, LIU Yun, ZHANG Si-lu

(College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The spectra and light efficiency are studied firstly, when the MPR-1003 fluorescent material is stimulated by the blue LED chip. It shows that the spectrum contains blue and red components after coated fluorescent material. With the addition of phosphor fraction, the intensity of blue light decreases, whereas the red light increases. When the ratio of the mass of the red fluorescent material to that of glue equals to 4 : 6, blue light peak disappear completely, and there is only one peak at red light band. At this time, the LED device appears pure red, the color purity reaches 99.7%. When the fluorescent material mass fraction increases, the light efficiency is on the decline. And analyze the reason of change of the spectra and light efficiency. Finally, the brightness of the device, the chip temperature and voltage as the function of time was tested, and analyse the relationship between the threes.

**Key words:** red fluorescent material; spectrum; light efficiency; LED

\* 收稿日期:2014-10-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(51272148)  
作者简介:袁桃利(1979—),女,陕西户县人,讲师,研究方向:显示材料与显示技术

## 0 引言

自从 20 世纪 60 年代 LED (Light Emitting Diode, LED) 商用化以来, 经过半个多世纪的发展, LED 因具有能耗低、体积小、绿色环保、寿命长等特点, 而在照明和显示领域发挥着重要作用<sup>[1,2]</sup>.

一直以来, 高性能白光 LED 都是研究的热点之一. 在实现白光 LED 的方法中, 主要有荧光粉涂覆光转换法、多色 LED 组合法、多量子阱法等<sup>[3-5]</sup>. 其中, 荧光粉涂覆光转换法是合成白光的最常用方法<sup>[6,7]</sup>. 可采用蓝光芯片激发黄色荧光粉, 或在此基础上增加红色荧光粉获得白光. 该方法因缺少红光或红色荧光粉而效率较低, 导致白光 LED 器件显色指数较低、光衰较大、色温偏高<sup>[8,9]</sup>. 因此, 研究出能被蓝光芯片激发的高效红色荧光粉, 具有重要的实际意义.

目前, 白光 LED 中使用的红色荧光粉主要有有机荧光粉和无机荧光粉等两类. 其中, 有机荧光粉主要有 MEH-PPV<sup>[10]</sup>、DCJTB<sup>[11]</sup>、4CzTPN-Ph<sup>[12]</sup>等, 其分子结构复杂、容易结晶、性能不太稳定; 无机荧光粉主要有碱土硫化物体系、氮化物体系、钨/钼酸盐体系等<sup>[13]</sup>, 其物理化学性能较稳定, 发光效率较高.

本文采用氮化物红光材料 MPR-1003, 其在 455 nm 处的激发谱和发射谱如图 1 所示. 由图 1 可以看到, MPR-1003 是可以被蓝光芯片激发的, 其发射峰值出现在 610~620 nm 范围, 是正宗的红色. 在本研究中, 将其涂覆于蓝光芯片之上, 做成了 LED 样品, 研究了蓝光芯片激发该红色荧光粉时的光谱、光效等特性, 并对该样品的亮度、温度、电压等随时间的变化做了分析.

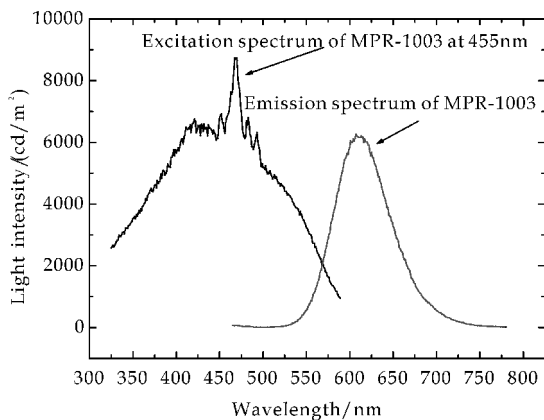


图 1 MPR-1003 的激发谱和发射谱

## 1 实验部分

### 1.1 材料与设备

(1)材料: 所用蓝光 LED 芯片, 购于台湾晶元光电股份有限公司; MPR-1003, 购于三菱化学株式会社; 荧光粉胶和填充胶, 采用广州市杰果电子科技有限公司的 8866AB 硅胶和 5212AB 硅胶.

(2)设备: 扩晶机和金线焊线机, 采用深圳市三合发光电设备有限公司的 SH2002 型和 SH2012 型; 真空干燥箱, 为北京科伟永兴仪器有限公司的 DZF 型真空干燥箱.

### 1.2 器件制备

为了增强芯片散热能力, 样品采用一体化封装模式, 以覆铜铝基板做支撑, 三颗 LED 串联. 首先, 对铜膜进行刻蚀, 留出固定三颗 LED 的位置, 之间以铜膜做导线连接. 刻蚀后, 在 LED 固定位置点银胶, 固晶, 烘烤, 然后焊接金线, 制作围封框. 将荧光粉 MPR-1003 按一定比例混合在 AB 胶中, 粉和胶的质量比分别设置为 1:9、2:8、3:7、3.5:6.5、4:6, 通过点胶机涂覆于蓝光芯片之上, 烘烤. 最后, 在围封框内注入填充胶密封固定.

芯片烘烤条件为: 温度 150 °C, 时间为 1.5 h; 荧光粉固化条件为: 温度 50 °C, 固化时间为 1 h.

### 1.3 材料及器件测试

LED 器件的光谱、色坐标、光效-电流等, 使用杭州远方光电信息公司的 PMS-50 紫外-可见-近红外光谱分析系统进行; 亮度、芯片温度、电压随时间变化等测试, 采用 LUMINANCE METER LS-110 型亮度计配合自行设计的温度测试系统软件进行; MPR-1003 的激发谱和发射谱, 采用 OmniF-luo 荧光光谱测量系统进行.

所有测试均在室温条件下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 器件的光谱分析

图 2 是器件未涂覆红色荧光粉和涂覆不同比例荧光粉时的相对光谱图. 由图 2 可以看出, 蓝光芯片的电致发光光谱发射峰位于 454 nm, 半波宽较窄. 涂覆荧光粉后, 光谱中有两个明显的峰值. 一个峰值位于蓝光波段, 波长为 455 nm, 显然这是来自于芯片的电致发射; 在红光波段, 有一个明显的发射峰位于 615 nm 处, 光谱强度较强.

对照 MPR-1003 的激发谱和发射谱, 可以肯定这是光致激发 MPR-1003 的结果. 随着荧光粉比例增加, 蓝光波段的光谱强度逐渐减小, 在 2:8 比例后快速衰减; 红光波段的强度起初增加明显,

但当粉和胶的比例达到 2 : 8 后,红光光强变化缓慢。器件的色坐标由 (0.312 4,0.175 5) 变化到 (0.641 3,0.357 5),颜色由蓝紫转为红蓝,最后变为纯红。

在 LED 器件中,发光经历了两个过程:先是在电流驱动下 LED 芯片发出蓝色光子;接着蓝色光子激发红色荧光材料 MPR-1003,发出红光。因此,器件的色度以及效率,不仅与 LED 芯片的发射有关,还取决于在能量传递过程中蓝光激发 MPR-1003 的发光效率。

随着比例的增加,蓝光强度逐渐减小,越来越多的蓝色光子被用于去激发 MPR-1003;而当比例大于 3 : 7 时,红光强度不再增强,这说明能量从芯片向荧光粉,通过光子发射、荧光粉再吸收等方式,进行了很好地传递,并且随着荧光粉比例的增加,更多的光子被消耗,从而转换成荧光粉的发射。

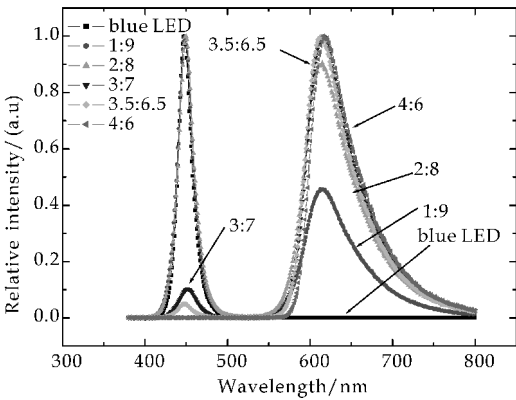


图 2 不同比例器件的光谱图(电流:300 mA)

2.2 器件的光效-电流特性

图 3 是器件的光效与电流变化曲线。对于不同比例的器件,随着电流的增加,光效缓慢降低。原因有两方面:一是,对于芯片,电流的增加使得发生非辐射复合的载流子机率增加,导致器件内量子效率降低;二是,随着电流的增加,器件的温度急剧升高,使得芯片和荧光粉的效率进一步下降。

由图 3 还可以看出,粉和胶的比例对器件的光效影响巨大。随着粉和胶比例的增加,光效直线下降,从 1 : 9 时的约 27 lm/W,降为 4 : 6 时的 5.21 lm/W。随着荧光粉的增加,蓝光消耗增加,强度减小,红光强度增加,光通量减小,光效下降;在另一方面,荧光粉量的增加,使得粉和胶的混合体密度增加,透过率减小,吸收了大量的光子,直接引起光效降低。

2.3 色坐标特性

图 4 是器件的色坐标变化趋势。由图 4 可以看

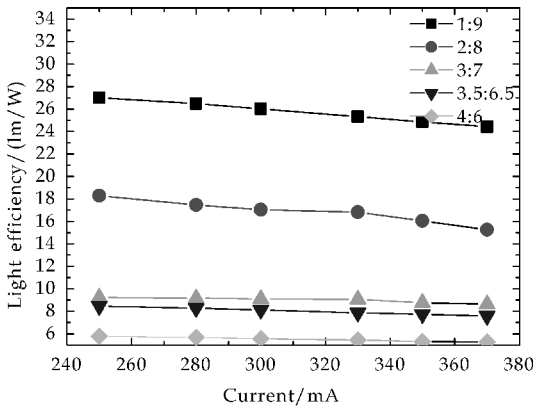


图 3 不同比例器件的光效-电流曲线

出,随着 MPR-1003 荧光粉比例的增加,器件的  $x$  坐标变化很大, $y$  坐标缓慢增加。不涂覆荧光粉时,LED 芯片色坐标处于蓝光区;涂覆荧光粉增加时,色坐标由蓝光区经过紫光区、红紫区向着红光区移动,最终实现完全的红光器件,色纯度达到 99.7%。

结合光谱的变化,当荧光粉比例增加时,在光谱中,既包括荧光粉发出的红光,还包括剩余的蓝光。蓝光和红光的光谱强度相对变化及强度决定了最终器件的颜色,这与色坐标变化完全吻合。

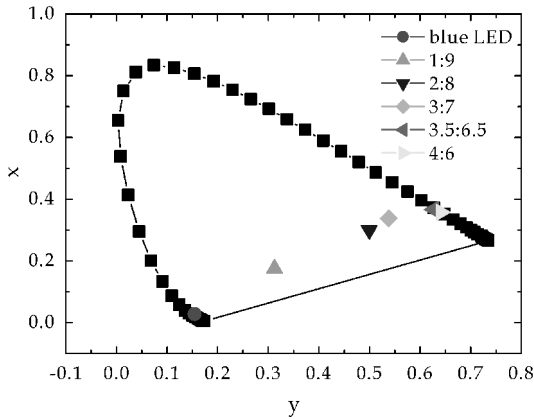


图 4 不同比例器件的色坐标变化

2.4 芯片温度、亮度与时间特性

图 5 为器件的亮度随时间的变化关系图,图 5 插图为芯片温度及电压随时间的变化而变化的过程图。电流稳定在 320 mA。

由亮度-时间曲线可以看出,器件在点亮后约 1 分钟内急剧下降,由 36 570 cd/m<sup>2</sup> 下降到 33 430 cd/m<sup>2</sup>,之后约 30 分钟内下降速度较快,30 分钟后亮度基本趋于稳定,约为 31 700 cd/m<sup>2</sup>。

在插图中,芯片温度在 1 分钟内急剧上升,由 22 ℃ 升至 27 ℃,之后 30 分钟上升较快,30 分钟后基本稳定在 36 ℃ 左右;电压-时间变化的趋势与亮度相似,只是变化幅度缓和一些。

由时间节点来看,亮度急剧衰减与芯片温度急剧升高存在必然联系。刚施加电流后,电子和空穴从两侧注入,芯片温度较低,大多数电子能够向结区注入并辐射复合,因此亮度很高;在短时间内,随着温度的急剧升高,载流子的非辐射复合加强,器件亮度急剧下降。非辐射复合在芯片内部以热能等形式耗散,这部分热能不能够及时传导出去,又导致芯片温度不断升高。

存在公式<sup>[14]</sup>:

$$W_{em} \propto \exp[(E_g - h\nu)/k_B T]/T^3$$

其中, $W_{em}$ 为单位体积辐射跃迁几率; $T$ 为绝对温度。由公式可以看出,芯片的单位体积跃迁辐射几率与温度几乎成反比。温度越高,芯片的辐射跃迁复合的几率越小,导致器件发光效率下降,亮度降低。之后,随着芯片温度的逐渐增加,亮度也进一步下降。经过 30 分钟左右,在芯片内部由于非辐射复合引起的热能与芯片的散热达到平衡,芯片温度不再继续上升。在恒流作用下,辐射复合几率比较稳定,器件的发光亮度维持不变。在电压-时间曲线中,电压起始为 9.5 V,30 分钟后基本保持在 9.3 V 不变。在恒流的条件下,LED 随着工作温度的升高,电阻减小,即电阻和温度成反比关系<sup>[15,16]</sup>。

由前面分析可知,随着时间的推移,器件温度先快速升高后维持恒定,而芯片的电阻则先减小后保持不变。根据伏安关系  $U=IR$ ,在电流恒定时,器件的电压先减小后保持不变,这与测试结果完全一致。

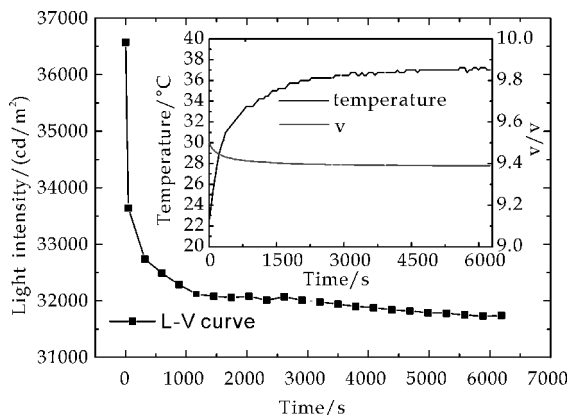


图 5 亮度-温度-电压与时间的关系曲线

### 3 结论

使用 MPR-1003 作为红色荧光粉,制备了蓝光芯片激发红色荧光粉的 LED 器件。研究了当涂覆荧光粉的比例改变时,器件的光谱和光效的变化趋势以及亮度、芯片温度及电压等随时间的变化,

并对其原因进行了分析。

随着荧光粉比例的增加,蓝光强度下降,红光强度增强;光效呈下降趋势;芯片温度随着时间的变化而增加,器件的亮度随着时间的变化而减小,但经过一段时间后两者都基本维持不变;芯片温度的增加导致电阻减小,在恒流作用下,电压呈现出先减小后保持恒定趋势。

### 参考文献

- [1] 柏朝晖,张希艳. 蓝光激发红色荧光粉的研究进展及其在白光 LED 中的应用[J]. 材料导报,2011,25(4):47-51.
- [2] 徐文飞,王海波. 白光 LED 用红色荧光粉的研究进展[J]. 化工新型材料,2011,39(3):10-12.
- [3] 尹长安,赵成久. 白光 LED 的最新进展[J]. 发光学报,2000,21(4):380-382.
- [4] 徐修东,许贯真. 白色发光二极管用荧光粉研究进展[J]. 中山大学学报(自然科学版),2007,46(5):124-127.
- [5] 耿秀娟,陈永杰,田彦文,等. 白光 LED 用新型硅氮化物红色荧光粉研究进展[J]. 化工新型材料,2010,38(11):15-17.
- [6] 关荣锋,李勤勤,孙倩. 白光 LED 用红色荧光粉  $\text{SrMgO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Gd}^{3+}$  的制备与表征[J]. 人工晶体学报,2012,41(4):1 019-1 024.
- [7] 郑代顺,钱可元,罗毅. 低色温高显色性大功率白光 LED 的制备及其发光特性研究[J]. 光电子·激光,2006,17(12):1 422-1426.
- [8] Gao Fei, Chen Xiang, Lu Tao. Synthesis and properties of red light emitting phosphor for white LED[J]. Material Review,2013,27(z1):186-188.
- [9] 黄承斌,王忆,彭渤,等. 白光 LED 用红色荧光粉的研究与分析[J]. 材料导报,2014,28(3):74-83.
- [10] Hu Chang-qi, Zhang Fang-hui, Zhang Jing, et al. The spectral and junction temperature properties of new white light LED[J]. Chin. J. Lumin,2012,33(9):939-943.
- [11] Bi Chang-dong, Zhang Fang-hui. Spectral analysis of LED excited organic material MPPV[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2012,32(3):619-621.
- [12] Fan Ying-juan, Zhang Fang-hui, Zhang Si-lu, et al. Influence of organic fluorescent material 4CzTPN-Pn on light efficiency of white LED[J]. Journal of Optoelectronics · Laser,2014,25(7):1 284-1 287.
- [13] 曾琦华,张信果. 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. 中国稀土学报,2011,29(1):8-17.
- [14] Wang Jian, Huang Xian, Liu Li, et al. Effect of temperature and current on LED luminous efficiency[J]. Chin. J. Lumin,2008,29(2):358-361.
- [15] 谢华清,黎阳,吴中林. 基于电阻温度系数的 GaN 基 LED 结温测量研究[J]. 上海第二工业大学学报,2012,29(1):1-6.
- [16] 李炳乾,布良基,甘雄文,等. LED 正向压降随温度的变化关系研究[J]. 光子学报,2003,32(11):1 349-1 351.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0169-04

# 基于 0-1 互换算法的网格同构平台任务调度

姚东妮

(陕西学前师范学院 实验室与设备管理处, 陕西 西安 710100)

**摘要:**网格计算及其衍生的云计算是近年来兴起的新技术,能够给人们提供一个高级、强大的计算服务和信息数据资源管理平台.网格的核心是资源共享,其核心问题之一就是任务调度,它直接决定了资源的有效利用.针对网格计算中同构计算平台下的独立任务的调度问题,采用局部搜索策略设计了一种基于 0-1 互换的调度算法,并使用 MATLAB 编写程序,对算法进行测试,结果表明该算法具有迭代次数少、调度效果好等优点.

**关键词:**网格计算;同构平台;任务调度;0-1 互换算法

**中图分类号:**TP393      **文献标志码:**A

## Analysis of 0-1 interchange algorithm for task scheduling in isomorphic platform of grid computing

YAO Dong-ni

(Department of Laboratory and Equipment Management, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China)

**Abstract:**Grid computing and cloud computing is booming at present,providing advanced and powerful computing services and information management platforms to the whole society. Task scheduling is one of the most important technologies of grid computing. The paper is to analyze the 0-1 interchange algorithm for task scheduling in isomorphic platform of grid computing. It contains choiceness of algorithm steps based on local search principle and building up test program in MATLAB for performance estimation, etc. Results of simulation show that the algorithm is effective and reliable.

**Key words:**grid computing; isomorphic platform; task scheduling; 0-1 interchange algorithm

0 引言

网格是一种计算和数据管理的基础设施,能为各种社会活动提供信息化支持,它是一个高级、强大的计算服务和信息数据资源管理平台.网格中的资源具有分布性、共享性、自相似性、动态性、多样性、自治性与管理的多重性等特点.网格计算及其衍生的云计算是近年来兴起的新技术<sup>[1-3]</sup>,网格的核心是资源共享,其任务调度直接决定了资源的有效利用而成为网格计算最核心的问题之一<sup>[4]</sup>.

网格任务调度负责引导用户提交任务并按照任务类型、所需资源及可用资源等情况安排运行日程和策略.任务调度根据任务的需求,首先发现满足条件的计算资源,然后从满足条件的计算资源中根据特定的算法策略选择一个合适的资源分配给任务.在网格环境中,任务和资源的数目都比较大,

\* 收稿日期:2014-11-12

作者简介:姚东妮(1982—),女,陕西西安人,工程师,研究方向:计算机数据挖掘技术、实验室管理

任务和资源之间的关系也相对复杂,因此任务调度问题<sup>[5,6]</sup>是一项繁重而困难的工作. 研究人员常常会对任务模型、资源模型等进行若干假设的化繁为简. 本文中将对同构计算平台下独立任务的调度算法进行研究与分析.

1 算法思想

1.1 问题定义

与同构相对的是异构,异构体现在网络中的计算资源是由若干处理机通过网络连接起来的,其处理机之间的类型和处理速度各不相同. 类型异构的处理机结构过于复杂,现实的需求也不是很高,并且通过虚拟机制(比如 Java 虚拟机)可以在一定程度上解决处理机类型异构的问题,因此通常的任务调度不考虑类型异构. 在此基础上,如果再假设任一独立任务在所有处理机上具有相同的计算时间,那么问题就简化为平台同构.

独立任务<sup>[7]</sup>又称元任务,是多数网格任务调度算法的研究对象. 假设应用可划分为  $n$  个独立任务,记为  $T=\{t_1, t_2, \dots, t_n\}$ , 其中  $t_i$  表示第  $i$  个任务. 每个任务都具有执行时间属性,由于平台同构,每个任务在不同处理机上的执行时间相同,因此可以简化为用  $t_i$  表示该任务的执行时间,则同构任务满足  $t_i=t_j, i, j \in \{1, 2, \dots, n\}$ . 令  $ct(t_i)$  表示任务  $t_i$  的完成时间,则应用  $T$  的完成时间是最后一个执行完任务的完成时间  $\max_{i \in \{1, 2, \dots, n\}} \{ct(t_i)\}$ . 应用在某调度算法下的完成时间称为该算法的调度长度,任务调度目标是应用在最短的时间内完成,即  $T = \min\{\max_{i \in \{1, 2, \dots, n\}} \{ct(t_i)\}\}$ .

计算平台由  $m$  个处理器构成,记为  $P = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$ . 调度算法为  $\sigma$ , 则  $\sigma(i) = j$  表示在该算法下将任务  $t_i$  调度到处理机  $p_j$ . 令  $L(p_j)$  表示处理机  $p_j$  上的所有任务的完成时间,即  $L(p_j) = \sum t_i$ ,  $\sigma(i) = j$ . 整个应用的完成时间也可以表示为  $T = \max_{j \in \{1, 2, \dots, m\}} \{L(p_j)\}$ . 显然最优任务调度的下界是将任务平均分配到各个处理机,即  $L_{\min} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n t_i, j \in \{1, 2, \dots, m\}$ .

1.2 基于 0-1 互换算法的任务调度

实际的调度中通常难以达到最优化结果,即任务调度的下界. 然而从一个初始解开始,每一步通过最小化各个处理机上的任务负载,在当前邻域内寻找到一个更优解,使得各个处理机负载基本相

同,从而得到更短的调度长度,实现目标函数逐步优化,直到不能进一步改进为止. 上述过程是通过算法实现的.

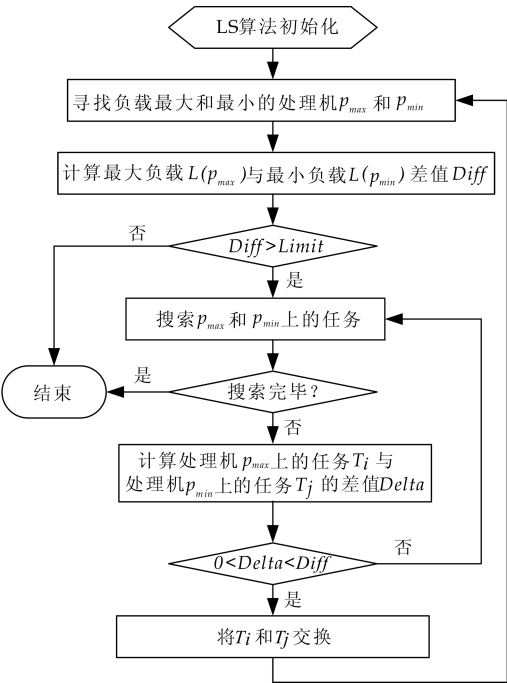


图 1 0-1 互换算法的任务调度流程图

本文采用局部搜索<sup>[8-10]</sup>的策略,构建 0-1 互换算法(IC)对同构平台的独立任务调度问题进行研究,其流程图如图 1 所示. 具体地,先利用 LS 算法<sup>[11,12]</sup>进行初始调度,将独立任务调度到处理机;然后寻找负载最大和最小的处理机并计算其负载的差值;如果负载最大的处理机上和负载最小的处理机上存在任务满足特定的交换条件;交换这两个任务能够减少调度长度,则将这这两个任务交换;按照这样的策略对当前已调度的任务进行不断的调整以得到一个更优化的调度结果,直到处理机的负载平衡或者找不到满足交换条件的任务为止. 完整的算法描述如下:

```
输入:
任务集 T={t1, t2, ..., tn}; 处理机 P={p1, p2, ..., pm};
输出:
Initial_LS(P, T); //利用 LS 算法进行初始调度.
While(1)
{
    //寻找负载最大和最小的处理机 pmax 和 pmin
    Lpmax = Lpmin = L(p1); pmax = pmin = p1;
    For(i=2; i<=n; i++)
    {
        If(Lpmax < L(pi)) then {Lpmax = L(pi); pmax =
```

```
pi; }
    If( $L_{p_{min}} > L(p_i)$ ) then {  $L_{p_{min}} = L(p_i)$ ;  $p_{min} =$ 
 $p_i$ ; }
}
//计算最大负载  $L_{p_{max}}$  与最小负载  $L_{p_{min}}$  差值
Diff= $L_{p_{max}} - L_{p_{min}}$ ;
If(Diff>Limit) then //预设阈值 Limit
{
    Flag=0;
    //搜索负载最大的处理机  $p_{max}$  上的任务
    For( $i=1$ ;  $i \leq \text{Num}(p_{max})$ ;  $i++$ )
    {
         $T_i = p_{max}[i]$ ; //  $p_{max}$  上的第  $i$  个任务
        //搜索负载最小的处理机  $p_{min}$  上的任务
        For( $j=1$ ;  $j \leq \text{Num}(p_{min})$ ;  $j++$ )
        {
             $T_j = p_{min}[j]$ ; //  $p_{min}$  上的第  $j$  个任务
            Delta= $T_i - T_j$ ;
            If(Delta>0 AND Delta<Diff) then
            {
                Flag=1; //满足交换条件
                //将  $T_i$  和  $T_j$  交换,并修改相应的负载
                 $p_{max}[i] = T_j$ ;  $p_{min}[j] = T_i$ ;
                Break; //结束本轮循环搜索
            }
        }
    }
}
//不满足交换条件,返回结果 1
If(Flag==0) then Exit(1);
}
else
{
    Exit(0); //负载已经平衡,返回结果 0
}
}
```

在初始化阶段使用常见的 LS 算法进行初始  
化调度,由于后续任务调整阶段的存在,初始调度  
算法选择的基本思想是简单有效。

在任务调整阶段首先需要的问题是选择哪些  
处理机进行任务交换,这里采用选择负载最大和最  
小的处理机的策略;其次是选择哪些任务进行交  
换,这是算法的关键,基本原则是仅在两个任务的  
交换能够减少应用的完成时间时才对两个任务进  
行交换。算法中采用的条件是  $0 < T_i - T_j < Diff$   
其中  $Diff$  是两个处理机负载之差。  $T_i - T_j < Diff$

表示交换后重负载处理机的负载会变小,而轻负载  
的处理机的负载会变大,但不会超过交换前的重负  
载处理机的负载,因而应用的完成时间会有所减  
少。

在循环过程中不断搜索负载最大和最小的处  
理机并比较其负载差值,若小于预先设定的阈值  
 $Limit$  则认为已经负载平衡。在上述的交换条件约  
束下,每次交换都会使得应用的完成时间严格缩  
短。通过多次循环,直到处理机的负载已经平衡或  
者不存在满足交换条件的任务时,算法终止。

2 仿真结果

实验先通过一个例子说明算法的运行效果,然  
后通过比较对算法的调度质量进行分析,最后对算  
法时间性能进行分析。实验使用 MATLAB 编写程  
序进行仿真,运行环境为处理器 Intel Core2 Duo  
T6500 主频 2.1 GHz,内存 2 GB,操作系统 Win-  
dows XP。

例子:任务数  $n$  为 50,处理机数  $m$  为 5,任务  
集合 {56, 23, 62, 8, 46, 92, 14, 44, 84, 79, 41, 96,  
16, 40, 76, 27, 93, 58, 92, 58, 25, 99, 61, 12, 63, 50,  
25, 11, 9, 91, 46, 89, 55, 17, 59, 70, 59, 47, 15, 19,  
13, 40, 59, 48, 71, 56, 80, 56, 56, 43}。使用 LS 算法  
进行初始化调度,结果如表 1 所示,任务的初始调  
度长度为 522。LS 的初始调度负载很不均衡,最大  
的负载差值为 39。

表 1 LS 的初始调度

| 处理机 | 完成时间 | 任务集                                        |
|-----|------|--------------------------------------------|
| #1  | 518  | 56, 79, 93, 12, 50, 89, 19, 40, 80         |
| #2  | 483  | 23, 14, 44, 96, 58, 63, 55, 59, 71         |
| #3  | 522  | 62, 41, 40, 58, 99, 17, 59, 47, 56, 43     |
| #4  | 518  | 8, 92, 16, 76, 25, 61, 9, 46, 70, 59, 56   |
| #5  | 508  | 46, 84, 27, 92, 25, 11, 91, 15, 13, 48, 56 |

表 2 调整后的调度

| 处理机 | 完成时间 | 任务集                                        |
|-----|------|--------------------------------------------|
| #1  | 510  | 46, 79, 91, 16, 50, 89, 19, 40, 80         |
| #2  | 510  | 47, 17, 44, 96, 58, 63, 55, 59, 71         |
| #3  | 510  | 62, 23, 40, 58, 99, 14, 59, 56, 56, 43     |
| #4  | 509  | 8, 92, 12, 76, 25, 61, 9, 41, 70, 59, 56   |
| #5  | 510  | 46, 84, 27, 93, 25, 11, 92, 15, 13, 48, 56 |

基于 IC 算法的调度过程:第一次负载最重的  
处理机  $p_3$  的负载为 522,负载最轻的处理机  $p_2$  的  
负载为 483,差值为 39。依次检查  $p_2$  和  $p_3$  的任务,  
发现任务  $t_2=23$  和任务  $t_{11}=41$  满足交换条件,将  
它们交换。第二次负载最重的处理机  $p_1$  和负载最  
轻的处理机  $p_2$  的负载差值为 18,交换其上的任务  
 $t_1=56$  和任务  $t_{11}=41$ 。第三次负载交换  $p_1$  的任务  
 $t_{11}=41$  和  $p_4$  的任务  $t_{31}=46$ 。依照算法经过 8 次交

换后得到的任务调度结果如表 2 所示,最大的负载差值已经降低至 1,可见该算法是有效的.

我们再通过对比 0-1 互换算法(IC)和 LS 算法、BF(Bacterial Foraging)算法<sup>[13,14]</sup>的调度长度,可以评价算法的调度质量.这里使用平均负载作为参考值对算法得到的调度长度做归一化处理.归一化的结果值越小则表明算法得到的结果越接近平均负载,调度长度越小<sup>[15]</sup>.对于正态分布的执行时间,其均值  $L_{min}=100$ ,方差为 10,处理机数  $m=16$ ,任务数为 100 到 1 000,步长为 100.结果如图 2 所示,可见相比于 LS 算法和 BF 算法,0-1 互换算法(IC)在不同的任务个数下的调度长度最短,非常接近最优值,具有很好的调度质量.

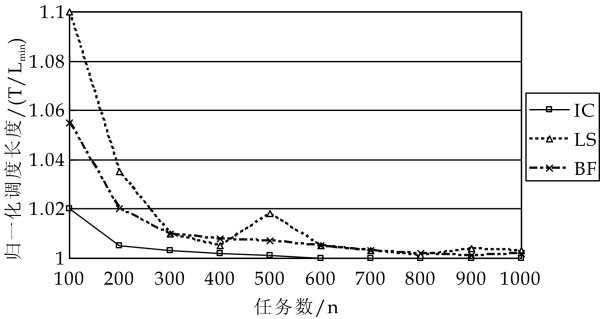


图 2 不同算法调度长度的比较

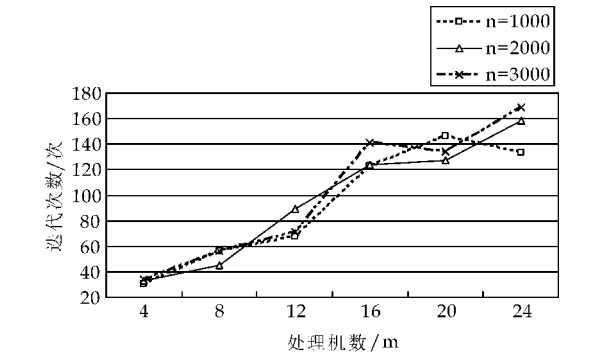


图 3 IC 算法迭代次数随处理机数的变化

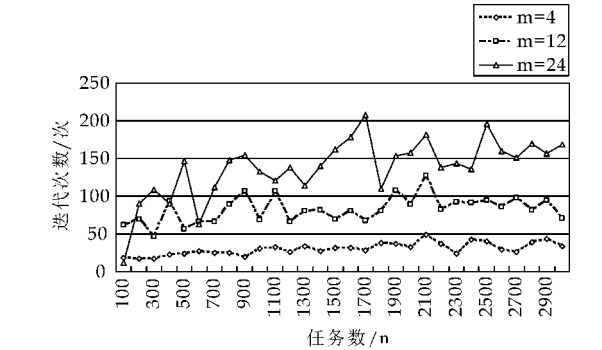


图 4 IC 算法迭代次数随任务数的变化

迭代次数直接反应了算法的运行时间,可以用来分析算法的时间性能.下面对满足正态分布(均值为 100,方差为 10)的任务执行时间在不同任务

数  $n$  和处理机数  $m$  下进行仿真实验并记录相应迭代次数.首先,当  $n$  分别为 1 000、2 000 和 3 000 时,随着  $m$  由 4 增加到 24(步长为 4)迭代次数逐步增加,如图 3 所示.其次,当  $m$  分别为 4、12 和 24 时,随着  $n$  由 100 增加到 3 000(步长为 100)迭代次数略有增加,且当任务数比较多时稳定在一个固定的迭代次数水平附近,如图 4 所示.对比图 3 和图 4 可以看出,本文中的 IC 算法迭代次数随处理器数增加而增长的较快,但随任务数增加而增长的不明显.因此对于需要在相对固定的硬件处理设备执行大量计算任务时该算法是非常适用的.最后,在不同任务数  $n$  和处理机数  $m$  下进行了 180 次仿真实验,记录相应迭代次数,如图 5 所示,结果表明即使对于较大的任务数和处理器数,迭代次数都很少超过 180,可见算法具有非常好的时间性能.

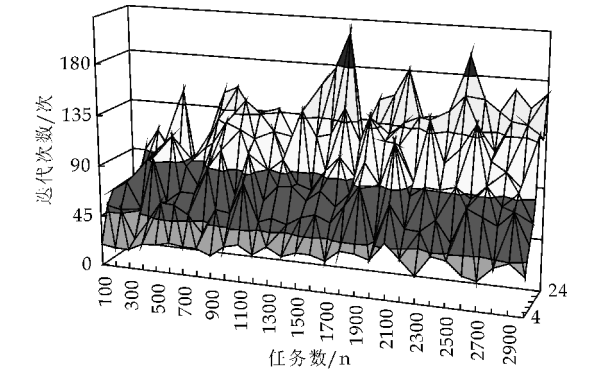


图 5 IC 算法迭代次数的变化

3 结论

网络计算及其衍生的云计算是近年来兴起的新技术,其核心问题之一的任务调度决定了资源是否有效利用.0-1 互换算法作为一种局部搜索调度算法,具有迭代次数少、调度效果好等优点.本文就网络计算中同构计算平台下的独立任务的调度问题设计了基于 0-1 互换的优化算法,并使用 MATLAB 编写了算法程序.仿真结果表明,该算法是可行的,并收到了良好的效果.

参考文献

[1] 都志辉,陈 渝,刘 鹏.网络计算[M].北京:清华大学出版社,2002.  
[2] 胡引翠.网络计算技术的应用及其发展趋势[J].测绘通报,2005(3):23-26.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0173-04

# 基于遗传算法与模式搜索的 混合算法求解绝对值方程

封京梅<sup>1</sup>, 卢楠<sup>2</sup>

(1. 陕西广播电视大学 工程管理部, 陕西 西安 710119; 2. 西安电子科技大学 数学与统计学院, 陕西 西安 710126)

**摘 要:**绝对值方程  $Ax - |x| = b$  是一类不可微的 NP-hard 问题. 在假设  $A$  的奇异值  $> 1$  的条件下, 给出一种新的求解绝对值方程的混合算法: 遗传算法和模式搜索法相结合的一种方法. 该混合算法充分发挥了遗传算法较强的全局搜索能力和模式搜索法较强的局部搜索能力的优点, 有效避开了遗传算法容易陷入早熟收敛, 模式搜索法对初始点要求高的缺点, 数值实验结果表明了该算法的可行性和有效性.

**关键词:**绝对值方程; 遗传算法; 模式搜索法

**中图分类号:**O24      **文献标志码:**A

## Pattern search method for solving absolute value equation based on genetic algorithm

FENG Jing-mei<sup>1</sup>, LU Nan<sup>2</sup>

(1. Department of Engineering Management, Shaanxi Radio & TV University, Xi'an 710119, China; 2. School of Mathematics and Statistics, Xidian University, Xi'an 710126, China)

**Abstract:** Absolute value equations  $Ax - |x| = b$  is a non-differentiable NP-hard problem in its general form. A new hybrid algorithm for solving absolute value equations is proposed under the condition that all singular values of  $A$  exceed one, genetic algorithm and pattern search hybrid algorithm. The hybrid algorithm had sufficiently displayed the characteristics of genetic algorithm's group searching and pattern search method's local strong searching. Effectively avoid the genetic algorithm is easy to fall into premature convergence and pattern search method is require accurate of the initial point. Numerical results show that the feasibility and effectiveness of the hybrid algorithm.

**Key words:** absolute value equations; genetic algorithm; pattern search method

\* 收稿日期:2014-12-15

基金项目:国家自然科学基金项目(11301409)

作者简介:封京梅(1983—),女,河北石家庄人,讲师,在读博士研究生,研究方向:最优化理论与算法

## 0 引言

考虑如下形式的绝对值方程 (absolute value equations, AVE):

$$Ax - |x| = b \quad (1)$$

其中  $A \in R^{n \times n}$ ,  $x, b \in R^n$ ,  $|x|$  表示对  $x$  的各个分量取绝对值.

首先 Mangasarian 在文献[1]中给出了(1)式有唯一解、非负解、 $2^n$  个解及无解的充分条件,之后许多学者在(1)式存在唯一解的前提下对其算法进行了深入的研究;文献[2,3]在无任何假设条件下把 AVE 用半光滑牛顿算法转换为二阶锥互补问题,利用二阶锥互补问题的研究成果,给出了 AVE 解的凸性;文献[4]给出了求解绝对值方程的非内部连续化算法;文献[5,6]基于极大熵光滑化处理,给出了(1)式的极大熵自适应微粒群混合算法、极大熵牛顿算法;文献[7,8]给出了智能算法中的差分进化-单纯形混合算法、交叉熵蝙蝠算法进行求解,相比较传统的优化算法,效果很好.

本文在假设  $A$  的奇异值  $>1$  的条件下,将求解  $Ax - |x| = b$  转化为求解无约束优化问题,然后给出一种求解  $Ax - |x| = b$  的新方法;遗传算法与模式搜索的混合算法(GPS),此混合算法在多个领域都有应用<sup>[9,10]</sup>.

## 1 问题转化

**引理 1**<sup>[1]</sup> 对任意的  $b \in R^n$ , 若  $A$  的奇异值  $>1$ , 则 AVE 存在唯一解.

本文总是假设矩阵  $A$  的奇异值  $>1$ , 则(1)式等价于如下无约束优化问题:

$$\min f(x) = \frac{1}{2} (Ax - |x| - b)^T (Ax - |x| - b) \quad (2)$$

显然,(2)式的解  $x^* = \arg \min f(x)$  是(1)式的近似解,问题(2)是一个不可微的优化问题,传统的优化算法需要梯度信息因而失效,下面我们引入 GPS 混合算法.

## 2 遗传算法与模式搜索的混合算法

### 2.1 遗传算法<sup>[11]</sup>

遗传算法 (genetic algorithm, GA) 是一种启发式算法,其基本原理是模拟生物界的“物竞天择、适者生存”的进化法则. 首先将问题的可行解表示成遗传空间的染色体,初始化种群,计算每个个体的适应度值,对优良个体进行选择、交叉、变异等操作,

产生新的种群,如此不停进化,最终找到最适应环境的染色体,解码,找到原问题的最优解.

### 2.2 模式搜索法 (PS)<sup>[12-14]</sup>

1961 年, Hooks 和 Jeeves 提出了模式搜索法 (pattern search, PS), PS 的基本思想,从几何意义上讲,是寻找具有较小函数值的“山谷”,试图用迭代产生的序列沿“山谷”走向逼近极小点. PS 计算步骤如下:

(1) 给定初始点  $x^{(1)} \in R^n$ ,  $n$  个坐标  $e_1, e_2, \dots, e_n$ , 初始步长  $\delta$ , 加速因子  $\alpha \geq 1$ , 缩减率  $\beta \in (0, 1)$ , 允许误差  $\epsilon > 0$ , 置  $y^{(1)} = x^{(1)}$ ,  $k=1, j=1$ .

(2) 如果  $f(y^{(j)} + \delta e_j) < f(y^{(j)})$ , 则令  $y^{(j+1)} = y^{(j)} + \delta e_j$ , 进行步骤(4); 否则, 进行步骤(3).

(3) 如果  $f(y^{(j)} - \delta e_j) < f(y^{(j)})$ , 则令  $y^{(j+1)} = y^{(j)} - \delta e_j$  进行步骤(4); 否则, 令  $y^{(j+1)} = y^{(j)}$ , 进行步骤(4).

(4) 如果  $j < n$ , 则置  $j := j + 1$ , 转步骤(2); 否则, 进行步骤(5).

(5) 如果  $f(y^{(n+1)}) < f(x^{(k)})$ , 则进行步骤(6); 否则进行步骤(7).

(6) 置  $x^{(k+1)} = y^{(n+1)}$ , 令  $y^{(1)} = x^{(k+1)} + \alpha(x^{(k+1)} - x^{(k)})$  置  $k := k + 1, j = 1$  转步骤(2).

(7) 如果  $\delta \leq \epsilon$ , 则停止迭代, 得点  $x^{(k)}$ ; 否则, 置  $\delta := \beta \delta, y^{(1)} = x^{(k)}, x^{(k+1)} = x^{(k)}$ , 置  $k := k + 1, j = 1$ , 转步骤(2).

### 2.3 基于模式搜索的遗传算法 (GPS)

本混合算法的主要思想是先利用遗传算法进行全局搜索, 连续进化 10 代得到新种群后, 再利用模式搜索法进行一次局部寻优, 两种算法不停的交替使用, 直至满足终止条件, 算法步骤如下:

Step1 设置遗传算法参数, 种群规模  $P$ , 进化代数  $M$ , 交叉概率  $P_c$ , 变异概率  $P_m$ , 模式搜索法参数, 初始步长  $\delta$ , 加速因子  $\alpha$ , 缩减率  $\beta$ ;

Step2 利用 GA 初始化种群;

Step3 计算个体的适应度值, 进行选择、交叉、变异等操作;

Step4 连续进化 10 代, 判断是否满足终止条件, 如果  $|x^{(k+1)} - x^{(k)}| \leq \epsilon$ , 输出最佳染色体, 如果否转到 step5;

Step5 以当前所得种群为初始种群, 进行一次模式搜索寻优, 如果初始步长  $\delta \leq \epsilon$ , 则停止迭代, 得到最优点  $x^k$ ; 否则转到 step3.

## 3 数值试验

为了测试 GPS 混合算法对求解  $Ax - |x| = b$

的有效性,先测试如下算例:

**算例 1** 考虑如下 AVE,其中

$$A=\begin{bmatrix} 50 & 2 \\ 3 & 60 \end{bmatrix}, b=\begin{bmatrix} -49 \\ 56 \end{bmatrix},$$

这里  $A$  的奇异值  $>1$ ,该 AVE 问题存在唯一解  $x=(-1,1)'$ . 构造目标函数

$$\min f(x)=\frac{1}{2}(Ax-|x|-b)^T(Ax-|x|-b)$$

通过转化将求解绝对值方程问题转化为求解无约束优化问题,下面给出混合算法的相关参数设置.

混合算法选择参数如下:群体规模  $p=50$ ,进化代数  $\text{maxgen}=30$ ,交叉概率  $p_c=0.6$ ,变异概率  $p_m=0.1$ .

首先调用基本遗传算法,发现基本遗传算法容易出现如图 1、图 2 所示的情况,由图 1 可知 GA 算法容易陷入局部最优,无法跳出,而图 2 显示 GA 算法进化 30 代后只得到了算例 1 的近似解  $(-0.994\ 4,1.002\ 9)'$ ,局部搜索能力较差.

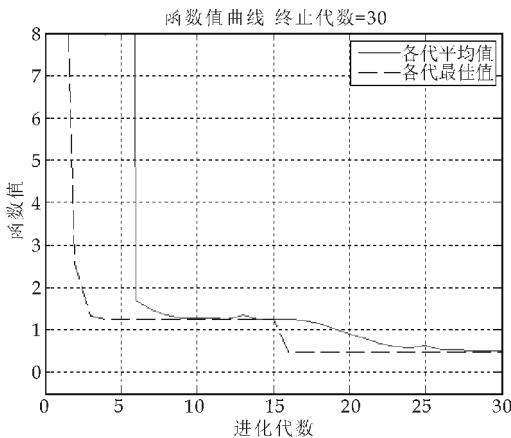


图 1 GA 算法(1)

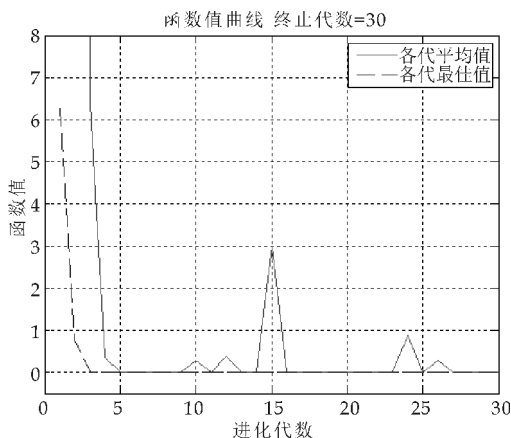


图 2 GA 算法(2)

在同样的参数设置下,我们使用 GPS 混合算法求解算例 1,混合算法优化过程中各代平均函数

值和最优个体函数值变化如图 3、图 4 所示,图 3 用遗传算法连续进化 9 代,发现只能达到问题的次优解  $(-1.001\ 7,1.002\ 8)'$ ,图 6 用遗传算法连续进化 10 代后,使用 1 次模式搜索法寻优即可达到问题的最优解  $(-1.000\ 0,1.000\ 0)'$ . 实验结果显示 GPS 混合算法求解 AVE 非常有效.

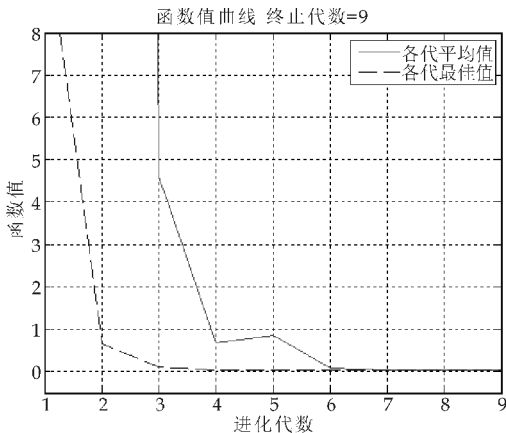


图 3 GPS 算法(1)

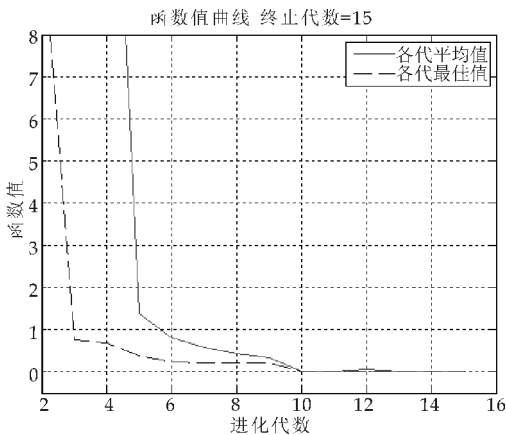


图 4 GPS 算法(2)

为了测试 GPS 混合算法求解  $Ax-|x|=b$  的有效性,求解如下随机生成的算例,矩阵  $A$  (奇异值  $>1$ ) 和向量  $b$  有如下 MATLAB<sup>[15]</sup> R2010a 程序生成:

```
rand('state',0);
R=rand(n,n);
b=100*rand(n,1);
A=R'*R+n*eye(n);
```

给定矩阵的阶数  $n$ ,调用本文算法,可以快速得到 AVE 的解.

#### 4 结论

考虑到绝对值方程  $Ax-|x|=b$  是一类不可微的 NP-hard 问题,本文设计了一种基于模式搜索的遗传算法 (GPS),GPS 混合算法充分利用遗

传算法极强的全局搜索能力和模式搜索法极好的局部搜索能力,同时有效避开了遗传算法容易陷入局部收敛,模式搜索法对初始点要求高的缺点,数值试验表明该 GPS 混合算法仅需较少的进化代数,可求 AVE 的最优解. 能否找到求 AVE 的更好算法,是笔者以后研究的重点.

参考文献

[1] Mangasarian O L, Meyer R R. Absolute value equations [J]. Linear Algebra and Its Application, 2006, 419 (5): 359-367.

[2] Hu Shenglong, Huang Zhenghai. A note on absolute value equations[J]. Optimization Letters, 2009, 4(3): 417-424.

[3] Hu Shenglong, Huang Zhenghai, Zhang Qiong. A generalized newton method for absolute value equation associated with second order cones[J]. Computational Optimaization and Applications, 2011, 235: 1 490-1 501.

[4] 封京梅. 求解一类绝对值方程组的非内部连续化算法[J], 陕西科技大学学报(自然科学版), 2011, 29(2): 165-169.

[5] 雍龙泉, 孙培民, 高 凯. 极大熵自适应微粒群混合算法求解绝对值方程[J]. 计算机应用研究, 2011, 28(7): 2 479-2 481.

[6] 邓永坤, 王海军, 张 萍. 基于极大熵牛顿法求解绝对值方程[J]. 计算机应用研究, 2012, 29(12): 4 546-4 548.

[7] 雍龙泉. 基于差分进化-单纯形混合算法求解绝对值方程[J]. 计算机应用研究, 2011, 28(9): 3 327-3 329.

[8] 李国成, 肖庆宪. 绝对值方程的交叉熵蝙蝠算法求解[J]. 计算机应用研究, 2014, 31(10): 2 965-2 968.

[9] 袁麟博, 章卫国, 李广文. 一种基于遗传算法-模式搜索法的无人机路径规划[J]. 弹箭与制导学报, 2009, 29(6): 279-282.

[10] 周念清, 陈剑桥, 江思珉. 基于遗传算法的模式搜索法求解地下水管理模型[J]. 勘察科学技术, 2011, 18(1): 18-24.

[11] 梁艳春, 吴春国, 时小虎, 等. 群智能优化算法理论与应用[M]. 北京: 科技出版社, 2009.

[12] 刘洪霞, 周永权. 一种基于模式搜索算子的人工萤火虫优化算法[J]. 小型微型计算机系统, 2011, 32(10): 2 130-2 133.

[13] 吴兴远. 模式搜索法在最优化问题中的应用[J]. 软件导报, 2009, 8(8): 122-123.

[14] 陈宝林. 最优化理论与算法[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2005: 332-343.

[15] 史 峰, 王 辉, 胡 斐, 等. MATLAB 智能算法 30 个案例分析[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2011.

(上接第 172 页)

[3] 王义立, 陈晓江, 冯 健, 等. 网格计算: 现状与进展[J]. 微电子学与计算机, 2006, 23(10): 181-183, 186.

[4] 罗作民, 张 景, 李军怀, 等. 网格计算及其关键技术综述[J]. 计算机工程与应用, 2003, 39(30): 18-22.

[5] 许元飞. 网格计算中任务调度算法的仿真研究[J]. 计算机仿真, 2011, 28(8): 134-137.

[6] 崔玉宝, 贾振华, 侯志国, 等. 网格任务调度算法研究[J]. 微计算机信息, 2006, 22(15): 109-111.

[7] 康一梅, 郑应平. 同等并行处理机上独立任务的调度[J]. 自动化学报, 1997, 23(1): 81-84.

[8] 邹恒明. 算法之道[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.

[9] 唐晋韬, 王 挺, 王 戟. 适合复杂网络分析的最短路径近似算法[J]. 软件学报, 2011, 22(10): 2 279-2 290.

[10] 陈 涛. 基于加速遗传算法的选择性支持向量机集成

[J]. 计算机应用研究, 2011, 28(1): 139-141.

[11] 李红英. 机器有使用限制的两台同类机排序的在线 LS 算法[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 32(9): 1 134-1 137.

[12] 丁 伟. 速度相同的具有 m-2 台通用机的两组工件的 LS 算法分析[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2010, 49(6): 1-5.

[13] 周雅兰. 细菌觅食优化算法的研究与应用[J]. 计算机工程与应用, 2010, 46(20): 16-21.

[14] 朱云龙, 陈瀚宁, 申 海. 生物启发计算[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013.

[15] 刘宴兵, 尚明生, 肖云鹏. 网格高性能调度及资源管理技术[M]. 北京: 科学出版社, 2010.



\* 文章编号:1000-5811(2015)02-0177-05

# 两个包含 *Gamma* 函数的对数完全单调函数及其应用

元志芳, 王连堂\*

(西北大学 数学学院, 陕西 西安 710127)

**摘要:**通过对两个包含 *Gamma* 函数的特殊函数的对数完全单调性的证明,给出了一个新的关于  $\Gamma(x+1)$  的不等式,由此给出了一个关于  $n!$  的新估计,并将该估计与已有文献结果进行了比较.最后,基于这个新估计,提出了一个关于  $n!$  的最佳不等式的猜想.

**关键词:***Gamma* 函数; 对数完全单调性;  $n!$ ; Burnside 公式

**中图分类号:**O174.6      **文献标志码:**A

## Logarithmically complete monotonicity of two specific functions involving Gamma function and applications

YUAN Zhi-fang, WANG Lian-tang\*

(School of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710127, China)

**Abstract:**In the article, the logarithmically complete monotonicity of two specific functions involving Gamma function was proved. Thus, a new inequality about  $\Gamma(x+1)$  was obtained. And then, a double inequality about factorial  $n$  was proposed and compared with the existing conclusions. Lastly, a best conjecture was made on the new estimate.

**Key words:**Gamma function; logarithmically complete monotonicity; factorial  $n$ ; Burnside's formula

## 0 引言

一个函数  $f$  被称作是区间  $I$  上的完全单调函数. 如果函数  $f$  在区间  $I$  上的各阶导数都存在, 且满足  $(-1)^n f^{(n)}(x) \geq 0, (\forall x \in I, n=0, 1, 2, \dots)$ , 若此不等式严格大于零, 则称函数  $f$  是区间  $I$  上的严格完全单调函数<sup>[1,2]</sup>.

一个正函数  $f$  被称作是区间  $I$  上的对数完全单调函数. 如果它的对数  $\ln f$  满足  $(-1)^n [\ln f(x)]^{(n)} \geq 0, (\forall x \in I, n=1, 2, 3, \dots)$ , 若此不等式严格大于

零, 则称函数  $f$  是区间  $I$  上的严格对数完全单调函数<sup>[3,4]</sup>.

区间  $I$  上的对数完全单调函数, 也是区间  $I$  上的完全单调函数<sup>[5]</sup>.

著名的欧拉 *Gamma* 函数的定义为:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt (Re x > 0)$$

它的对数函数  $\ln \Gamma(x)$  的导函数被记为  $\psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}$ , 且被称作 *Psi* 函数或 *digamma* 函数, *Psi* 函数的  $k$  阶导数  $\psi^{(k)}(x) (k \in N)$  被称作 *poly-*

\* 收稿日期:2014-12-23

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2010JM1017)

作者简介:元志芳(1988—),女,山西朔州人,在读硕士研究生,研究方向:特殊函数论

通讯作者:王连堂(1959—),男,陕西西安人,教授,硕士生导师,研究方向:积分方程、声波散射、特殊函数论, wlt800@nwu.cn

gamma 函数<sup>[6]</sup>.

文献[7]首先证明了对任意的正整数  $n$ , 双向不等式:

$$\alpha_{n_1} = \sqrt{2\pi} e^{-n} n^{\frac{n+1}{2}} < n! \leq e \cdot e^{-n} n^{\frac{n+1}{2}} = \beta_{n_1} \quad (1)$$

成立, 后又得出不等式:

$$\alpha_{n_2} = \left(\frac{e}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{n}{n-1}} e^{-n} n^{\frac{n+1}{2}} \leq n! < \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{n}{n-1}} e^{-n} n^{\frac{n+1}{2}} = \beta_{n_2} \quad (2)$$

文献[8]给出双向不等式:

$$\alpha_{n_3} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} < n! < \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} = \beta_{n_3} \quad (3)$$

文献[9]进一步得出双向不等式:

$$\alpha_{n_4} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{24n}} < n! < \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{24(\sqrt{n^2+3n+5}/2-1/2)}} = \beta_{n_4} \quad (4)$$

文献[10]在以上基础上进一步优化, 得到双向不等式:

$$\alpha_{n_5} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{24(n+1/2)}} < n! < \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{24}(\frac{2n}{n+1/2}-12(\ln n-1))} = \beta_{n_5} \quad (5)$$

本文利用对数完全单调函数的定义, 得出了关于  $\Gamma(x+1)$  的一个新的不等式. 进而, 得到了关于  $n!$  的一个新估计:

$$\alpha_{n_6} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{n+\frac{1}{2}}{n+1}} < n! < \sqrt{2\pi} \left(\frac{n+\frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{n+\frac{1}{2}}{n}} = \beta_{n_6} \quad (6)$$

通过计算, 可得表 1、表 2 中的近似数据. 其中,  $\alpha_{n_i}, \beta_{n_i} (i=1, 2, \dots, 6)$  为前边不等式(1)~(6)中给出的式子.

表 1  $\alpha_{n_i} (i=1, 2, \dots, 6)$  的近似值

| $n$ | $\alpha_{n_i}$         |                        |                        |                        |                        |                        |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|     | $\alpha_{n_1}$         | $\alpha_{n_2}$         | $\alpha_{n_3}$         | $\alpha_{n_4}$         | $\alpha_{n_5}$         | $\alpha_{n_6}$         |
| 10  | $3.598 \times 10^6$    | $2.796 \times 10^6$    | $3.389 \times 10^6$    | $3.628 \times 10^6$    | $3.628 \times 10^6$    | $3.560 \times 10^6$    |
| 20  | $2.423 \times 10^{16}$ | $1.832 \times 10^{16}$ | $2.268 \times 10^{16}$ | $2.433 \times 10^{16}$ | $2.433 \times 10^{16}$ | $2.409 \times 10^{16}$ |
| 30  | $2.645 \times 10^{32}$ | $1.983 \times 10^{32}$ | $2.471 \times 10^{32}$ | $2.652 \times 10^{32}$ | $2.653 \times 10^{32}$ | $2.635 \times 10^{32}$ |
| 40  | $8.142 \times 10^{47}$ | $6.077 \times 10^{47}$ | $7.597 \times 10^{47}$ | $8.159 \times 10^{47}$ | $8.159 \times 10^{47}$ | $8.118 \times 10^{47}$ |
| 50  | $3.036 \times 10^{64}$ | $2.260 \times 10^{64}$ | $2.831 \times 10^{64}$ | $3.040 \times 10^{64}$ | $3.040 \times 10^{64}$ | $3.040 \times 10^{64}$ |
| 60  | $8.309 \times 10^{81}$ | $6.175 \times 10^{81}$ | $7.745 \times 10^{81}$ | $8.320 \times 10^{81}$ | $8.320 \times 10^{81}$ | $8.311 \times 10^{81}$ |

表 2  $\beta_{n_i} (i=1, 2, \dots, 6)$  的近似值

| $n$ | $\beta_{n_i}$          |                        |                        |                        |                        |                        |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|     | $\beta_{n_1}$          | $\beta_{n_2}$          | $\beta_{n_3}$          | $\beta_{n_4}$          | $\beta_{n_5}$          | $\beta_{n_6}$          |
| 10  | $3.903 \times 10^6$    | $3.973 \times 10^6$    | $3.643 \times 10^6$    | $3.629 \times 10^6$    | $3.669 \times 10^6$    | $3.733 \times 10^6$    |
| 20  | $2.627 \times 10^{16}$ | $2.486 \times 10^{16}$ | $2.438 \times 10^{16}$ | $2.433 \times 10^{16}$ | $2.460 \times 10^{16}$ | $2.468 \times 10^{16}$ |
| 30  | $2.869 \times 10^{32}$ | $2.690 \times 10^{32}$ | $2.656 \times 10^{32}$ | $2.653 \times 10^{32}$ | $2.682 \times 10^{32}$ | $2.678 \times 10^{32}$ |
| 40  | $8.297 \times 10^{47}$ | $8.246 \times 10^{47}$ | $8.168 \times 10^{47}$ | $8.160 \times 10^{47}$ | $8.249 \times 10^{47}$ | $8.218 \times 10^{47}$ |
| 50  | $3.293 \times 10^{64}$ | $3.067 \times 10^{64}$ | $3.044 \times 10^{64}$ | $3.041 \times 10^{64}$ | $3.075 \times 10^{64}$ | $3.059 \times 10^{64}$ |
| 60  | $9.011 \times 10^{81}$ | $8.380 \times 10^{81}$ | $8.327 \times 10^{81}$ | $8.231 \times 10^{81}$ | $8.413 \times 10^{81}$ | $8.361 \times 10^{81}$ |

由表 1、表 2 中的数据可以看出, 本文所得不等式(6)比文献[7]中不等式(2)更加精确. 不等式(6)的左侧比不等式(3)的左侧更加精确, 右侧结论比不等式(1)更加精确. 不等式(6)的结论虽然没有文献[9, 10]中的不等式(4)和(5)精确, 但相差很小, 而且它的结构简单对称, 有助于我们进一步提出猜想. 如果猜想的结论正确, 那么它的结论将比文献[9, 10]的结论更加精确.

1 引理

为了证明我们的主要结论, 首先给出下面的引理.

引理 1<sup>[11-13]</sup> 对任意的正整数  $n$  和正实数  $x$ , 下列结论成立:

$$\psi(x) = \int_0^\infty \left( \frac{e^{-t}}{t} - \frac{e^{-xt}}{1-e^{-t}} \right) dt;$$

$$\ln x = \int_0^\infty \frac{e^{-t} - e^{-xt}}{t} dt;$$
$$\frac{1}{x^n} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty e^{-xt} t^{n-1} dt.$$

引理 2 当  $x \rightarrow +\infty$  时, 下列结论成立:

$$\ln \Gamma(x) = \left(x - \frac{1}{2}\right) \ln x - x + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + o\left(\frac{1}{x}\right);$$
$$\ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) = \frac{1}{x} - \frac{1}{2x^2} + \frac{1}{3x^3} + o\left(\frac{1}{x^4}\right);$$

其中,  $o\left(\frac{1}{x}\right)$  和  $o\left(\frac{1}{x^4}\right)$  分别表示, 当  $x \rightarrow +\infty$  时, 它们分别是  $\frac{1}{x}$  和  $\frac{1}{x^4}$  的高阶无穷小.

2 主要结论及证明

文献[14]提出, 函数  $\frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(x+1)} \left(\frac{x+\frac{1}{2}}{e}\right)^{x+\frac{1}{2}}$  在区间  $\left(-\frac{1}{2}, \infty\right)$  上是对数完全单调的. 本文进一步证明以下两个函数也是对数完全单调, 并由这两个函数的对数完全单调性得出了一个关于  $n!$  的新估计.

定理 1 函数  $F(x) = \frac{e^x \Gamma(x+1) \sqrt{x+1}}{\sqrt{2\pi} \left(x + \frac{1}{2}\right)^{x+1}}$  在

区间  $\left(-\frac{1}{2}, \infty\right)$  上是对数完全单调的.

证明: 函数  $F(x)$  的对数函数为:

$$\ln F(x) = x + \ln \Gamma(x+1) + \frac{1}{2} \ln(x+1) - \ln \sqrt{2\pi} - (x+1) \ln\left(x + \frac{1}{2}\right),$$

由引理 1 得:

$$[\ln F(x)]' = \psi(x+1) + \frac{1}{2(x+1)} - \frac{1}{2x+1} - \ln\left(x + \frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty \left(\frac{e^{-t}}{t} - \frac{e^{-(x+1)t}}{1-e^{-t}}\right) dt + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-(x+1)t} dt - \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-(x+\frac{1}{2})t} dt - \int_0^\infty \frac{e^{-t} - e^{-(x+\frac{1}{2})t}}{t} dt \triangleq \int_0^\infty e^{-xt} \frac{f(t)}{2t(e^t-1)} dt;$$

其中,

$$f(t) = -(t-2)e^{\frac{t}{2}} + (t-2)e^{-\frac{t}{2}} - te^{-t} - t, (t \geq 0),$$

通过求导运算, 得:

$$f'(t) = -\frac{t}{2}e^{\frac{t}{2}} + \left(2 - \frac{t}{2}\right)e^{-\frac{t}{2}} + (t-1)e^{-t} - 1,$$

则  $f'(0) = 0$ ,

$$f''(t) = e^{-t} \left[-\left(\frac{1}{2} + \frac{t}{4}\right)e^{\frac{3}{2}t} + \left(\frac{t}{4} - \frac{3}{2}\right)e^{\frac{t}{2}} -$$

$$(t-2)] \triangleq e^{-t} f_1(t),$$

则  $f''(0) = 0$ ,

$$f_1'(t) = -\left(\frac{3}{8}t + 1\right)e^{\frac{3}{2}t} + \left(\frac{t}{8} - \frac{1}{2}\right)e^{\frac{t}{2}} - 1,$$

则  $f_1'(0) = -\frac{5}{2}$

$$f_1''(t) = e^{\frac{t}{2}} \left[-\left(\frac{9}{16}t + \frac{15}{8}\right)e^t + \frac{t}{16} - \frac{1}{8}\right] \triangleq e^{\frac{t}{2}} f_2(t)$$

则  $f_1''(0) = -2$ ,

$$f_2'(t) = -\left(\frac{9}{16}t + \frac{39}{16}\right)e^t + \frac{t}{16},$$

则  $f_2'(0) = -\frac{9}{8}$ ,

$$f_2''(t) = -\left(\frac{9}{16}t + 3\right)e^t < 0,$$

由以上各式可推得:  $f'(t) < 0$ , 即函数  $f(t)$  在区间  $(0, \infty)$  上是单调递减的; 从而  $f(t) \leq f(0) = 0$ , 所以  $[\ln F(x)]' \leq 0$ . 而且, 对任意正整数  $n \geq 2$ , 有

$$(-1)^n [\ln F(x)]^{(n)} = \int_0^\infty e^{-xt} t^{n-1} \frac{-f(t)}{2t(e^t-1)} dt \geq 0,$$

因此, 函数  $F(x)$  在区间  $\left(-\frac{1}{2}, \infty\right)$  上是对数完全单调的.

定理 2 函数  $G(x) = \frac{\sqrt{2\pi} \left(x + \frac{1}{2}\right)^{x+1}}{e^x \Gamma(x+1) \sqrt{x}}$  是区间

$\left(-\frac{1}{2}, \infty\right)$  上的对数完全单调函数.

证明: 函数  $G(x)$  的对数函数为:

$$\ln G(x) = \ln \sqrt{2\pi} + (x+1) \ln\left(x + \frac{1}{2}\right) - x - \ln \Gamma(x+1) - \frac{1}{2} \ln x,$$

当正整数  $n \geq 2$  时, 由引理 1, 以及文献[13]中的积分代表

$$\psi^{(n)}(x) = (-1)^{n+1} \int_0^\infty \frac{t^n}{1-e^{-t}} e^{-xt} dt,$$

通过简单的计算, 得:

$$(-1)^n [\ln G(x)]^{(n)} = (-1)^n \{[\ln G(x)]'\}^{n-1} = \frac{(n-2)!}{\left(x + \frac{1}{2}\right)^{n-1}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{(n-1)!}{\left(x + \frac{1}{2}\right)^n} - (-1)^n \psi^{(n-1)}(x+1) + \frac{1}{2} \frac{(n-1)!}{x^n} = \int_0^\infty e^{-(x+\frac{1}{2})t} t^{n-2} dt - \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-(x+\frac{1}{2})t} t^{n-1} dt - \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{1-e^{-t}} e^{-(x+1)t} dt + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-xt} t^{n-1} dt \triangleq$$

$$\int_0^{\infty} e^{-xt} t^{n-2} \frac{g(t)}{2(e^t - 1)} dt$$

其中,

$g(t) = te^t - (t-2)e^{\frac{t}{2}} + (t-2)e^{-\frac{t}{2}} - 3t, (t \geq 0)$ ,  
通过求导运算可得:

$$g'(t) = (t+1)e^t - \frac{t}{2}e^{\frac{t}{2}} - \left(\frac{t}{2} - 2\right)e^{-\frac{t}{2}} - 3,$$

则  $g'(0) = 0$ ,

$$g''(t) =$$

$$e^{-\frac{t}{2}} \left[ (t+2)e^{\frac{3}{2}t} - \left(\frac{t}{4} + \frac{1}{2}\right)e^t + \left(\frac{t}{4} - \frac{3}{2}\right) \right] \triangleq$$

$$e^{-\frac{t}{2}} g_1(t),$$

则  $g''(0) = 0$ ,

$$g_1'(t) = \left(\frac{3}{2}t + 4\right)e^{\frac{3}{2}t} - \left(\frac{t}{4} + \frac{3}{4}\right)e^t + \frac{1}{4},$$

$$\text{则 } g_1'(0) = \frac{7}{2},$$

$$g_1''(t) = e^t \left[ \left(\frac{9}{4}t + \frac{15}{2}\right)e^{\frac{t}{2}} - \frac{t}{4} - 1 \right] \triangleq e^t g_2(t),$$

$$\text{则 } g_1''(0) = \frac{13}{2},$$

$$g_2'(t) = \left(\frac{9}{8}t + 6\right)e^{\frac{t}{2}} - \frac{1}{4},$$

$$\text{则 } g_2'(0) = \frac{23}{4},$$

$$g_2''(t) = \left(\frac{9}{16}t + \frac{33}{8}\right)e^{\frac{t}{2}} > 0,$$

由以上各式可推知:  $g'(t) > 0$ , 即函数  $g(t)$  在区间  $(0, \infty)$  上是单调递增的, 从而  $g(t) \geq g(0) = 0$ , 所以  $(-1)^n [\ln G(x)]^{(n)} \geq 0$ . 由此可知,  $[\ln G(x)]'' \geq 0$ , 即函数  $[\ln G(x)]'$  在区间  $(0, \infty)$  上单调递增, 且由文献[15]中给出的不等式

$$\frac{1}{24(x+1)^2} \leq \phi(x+1) - \ln\left(x + \frac{1}{2}\right) < \frac{1}{24x^2},$$

可计算得:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} [\ln G(x)]' =$$

$$\ln\left(x + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2x+1} - \phi(x+1) - \frac{1}{2x} = 0,$$

所以  $[\ln G(x)]' < \lim_{x \rightarrow \infty} [\ln G(x)]' = 0$ , 从而对任意的

正整数  $n \geq 1$ , 都有  $(-1)^n [\ln G(x)]^{(n)} \geq 0$ . 所以, 函数  $G(x)$  在区间  $\left(-\frac{1}{2}, \infty\right)$  上是对数完全单调的.

**定理 3** 对任意的实数  $x > -\frac{1}{2}$ , 下列双向不等式成立:

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{x + \frac{1}{2}}{e}\right)^{x+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{x + \frac{1}{2}}{x+1}} < \Gamma(x+1) <$$

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{x + \frac{1}{2}}{e}\right)^{x+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{x + \frac{1}{2}}{x}}.$$

**证明:** 由定理 1、定理 2 和对数完全单调函数的定义可知,  $[\ln F(x)]' \leq 0, [\ln G(x)]' \leq 0$ , 从而函数  $\ln F(x)$  和  $\ln G(x)$  在区间  $\left(-\frac{1}{2}, \infty\right)$  上单调递减, 所以对任意的实数  $x > -\frac{1}{2}$ , 有  $\ln F(x) > \lim_{x \rightarrow \infty} \ln F(x)$  和  $\ln G(x) > \lim_{x \rightarrow \infty} \ln G(x)$  成立. 由引理 2 的两个结论可计算得  $\lim_{x \rightarrow \infty} \ln F(x) = -\frac{1}{2}$ ,  $\lim_{x \rightarrow \infty} \ln G(x) = \frac{1}{2}$ . 将这两个极限值代入上边的两个不等式中, 通过整理即可得定理 3 的结论.

**推论 1** 对任意的正整数  $n$ , 下列双向不等式成立:

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{n+1}} < n! <$$

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{n}}$$

**证明:** 用  $n$  替换定理 3 不等式中的  $x$ , 并将等式  $\Gamma(n+1) = n!$  式代入其中, 即可得推论 1 的结论.

**猜想** 对任意的正整数  $n$ , 下列双向不等式成立,

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{n+\alpha}} < n! <$$

$$\sqrt{2\pi} \left(\frac{n + \frac{1}{2}}{e}\right)^{n+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{n+\beta}}$$

其中, 常数  $\alpha = \frac{5\pi}{4} \left(\frac{5}{2e}\right)^5 - 2 = 0.583\ 970\cdots, \beta = \frac{7}{12} = 0.583\ 333\cdots$  是最佳常数.

**注记** 从图像上看, 猜想的结论是正确的. 因

$$\text{为令 } h(x) = \frac{2\pi \left(x + \frac{1}{2}\right)^{2x+2} e^{-(2x+1)}}{\Gamma^2(x+1)} - x, \text{ 使用}$$

Mathematics 5.5 数学软件可以画出  $h(x)$  的图像, 其结果如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 函数  $h(x)$  在区间  $(3, \infty)$  上是单调递减的, 且由 Burnside 公式可计算得:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} h(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2\pi \left(x + \frac{1}{2}\right)^{2x+2} e^{-(2x+1)}}{\Gamma^2(x+1)}.$$



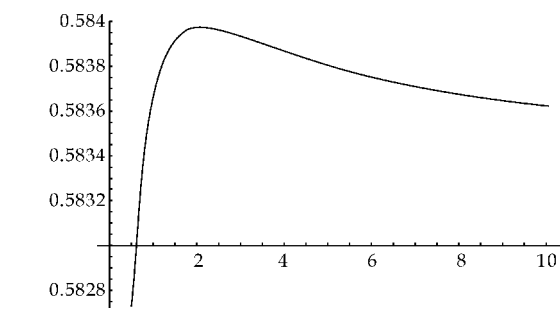


图 1 函数  $h(x)$  的图像

$$\frac{2\pi\left(x+\frac{1}{2}\right)^{2x+2}e^{-(2x+1)}-x\Gamma^2(x+1)}{2\pi\left(x+\frac{1}{2}\right)^{2x+2}e^{-(2x+1)}}=\\ \lim_{x\rightarrow\infty}\frac{2\pi-x\left(x+\frac{1}{2}\right)^{-(2x+2)}e^{2x+2}\Gamma^2(x+1)}{2\pi\left(\frac{1}{x+1/2}\right)}$$

由洛必达法则可计算得:

$$\lim_{x\rightarrow\infty}h(x)=\lim_{x\rightarrow\infty}\frac{1}{\pi}\cdot x\left(x+\frac{1}{2}\right)^{-2x}e^{2x+1}\Gamma^2(x+1)\cdot\\ \left[\psi(x+1)-\ln\left(x+\frac{1}{2}\right)+\frac{2x+1}{2x}-\frac{x+1}{x+1/2}\right]$$

再次利用 Burnside 公式可得:

$$\lim_{x\rightarrow\infty}h(x)=\lim_{x\rightarrow\infty}2x\left(x+\frac{1}{2}\right)\cdot\\ \left[\psi(x+1)-\ln\left(x+\frac{1}{2}\right)+\frac{2x+1}{2x}-\frac{x+1}{x+1/2}\right]$$

由文献[15]中不等式

$$\frac{1}{24(x+1)^2}\leq\psi(x+1)-\ln\left(x+\frac{1}{2}\right)<\frac{1}{24x^2}$$

和函数极限的夹逼定理可得:  $\lim_{x\rightarrow\infty}h(x)=\frac{7}{12}$ .

且通过计算可得:

$$h(1)=0.583\ 658\cdots,h(2)=0.583\ 970\cdots,h(3)=\\ 0.583\ 939\cdots, \text{所以对任意的正整数 } n \text{ 有:}$$

$$\frac{7}{12}=\lim_{n\rightarrow\infty}h(n)<h(n)\leq h(2),$$

由此整理即可得到猜想的结论. 由此可知, 要证明猜想的结论, 关键就在于证明  $h(x)$  的单调性.

3 结束语

*Gamma* 函数和 *Psi* 函数的完全单调性以及  
对数完全单调性等, 对一些重要不等式的证明、加  
强与推广具有十分重要的作用. 近年来, 国内外许  
多著名的学者都在从事这方面的研究, 对 *Gamma*  
函数和 *Psi* 函数完全单调性的研究已经成为数学  
知识的新增点之一.

参考文献

[1] D. S. Mitrinovic, J. E. Pecaric, A. M. Fink. Classical and new inequalities in analysis[M]. Dordrecht/ Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1993.

[2] F. Qi. Generalized weighted mean values with two parameters[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1998, 454 (2): 2 723-2 732.

[3] R. D. Atanassov, U. V. Tsoukrovski. Some properties of a class of logarithmically completely monotonic functions [J]. C. R. Acad. Bulgare Sci, 1988, 41(2): 21-23.

[4] F. Qi, B. N. Guo. Complete monotonicities of functions involving the gamma and digamma functions [J]. Rgmia Res. Rep, 2004, 7(1): 63-72.

[5] F. Qi, C. P. Chen. A complete monotonicity property of the gamma function[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2004, 296(2): 603-607.

[6] M. Abramowitz, I. A. Stegun. Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables, national bureau of standards [M]. Washington: National Bureau of Standards, 1965.

[7] S. L. Guo. Monotonicity and concavity properties of some functions involving the gamma function with applications [J]. Journal of Inequalities in Pure and Applied Mathematics, 2006, 7(2): 41-47.

[8] N. Batir. Inequalities for the gamma function[J]. Archiv der Mathematik, 2008, 91(6): 554-563.

[9] F. Qi, Z. L. Wei, Q. Yang. Generalizations and refinements of hermite-hadamard's inequality [J]. Rocky Mountain Journal of Mathematics, 2005, 5(1): 235-251.

[10] F. Qi. Complete monotonicity of a function involving the gamma function and applications[J]. Computational and Applied Mathematics, 2014, 69(2): 159-169.

[11] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik. Table of integrals, series and products [M]. 6th Edition. New York: Academic Press, 2000.

[12] W. Magnus, F. Oberhettinger, R. P. Soni. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics[M]. Berlin: Springe Verlag, 1966.

[13] S. L. Guo, F. Qi. A class of logarithmically completely monotonic functions associated with the gamma function [J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2009, 224(1): 127-132.

[14] F. Qi. Integral representations and complete monotonicity related to the remainder of Burnside's formula for the Gamma function[J]. Computational and Applied Mathematics, 2014, 135(6): 377-427.

[15] Ch. P. Chen. Some properties of functions related to the gamma, psi and tetragamma functions [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2011, 62(9): 3 389-3 395.

## 陕西科技大学一项科研成果 荣获 2014 年度国家科学技术进步奖二等奖

2015 年 1 月 9 日,2014 年度国家科学技术奖励大会在北京人民大会堂隆重召开,党和国家领导人出席大会并为 2014 年度国家科学技术奖励获奖代表颁奖。2014 年度国家科学技术奖励共授奖 318 项成果、8 位科技专家和 1 个外国组织。其中,国家自然科学奖 46 项,国家技术发明奖 70 项,国家科学技术进步奖 202 项。

陕西科技大学张美云、徐永建教授等作为第二完成单位的主要完成人,与福建农林大学等单位合作完成的“竹纤维制备关键技术及功能化应用”,荣获 2014 年国家科学技术进步奖二等奖。张美云教授主持的国家发改委重大产业化项目“竹材制浆深度脱木素蒸煮和清洁漂白技术”、徐永建教授主持的十二五支撑计划项目课题“高效竹材制浆造纸及其剩余物利用新技术研究与示范”等是该项获奖的重要依托科技项目。

该国家级奖项成果主要针对竹纤维加工过程竹材深度脱除木质素和半纤维素选择性差以及传统竹纤维产品性能差、生产能耗高、污染严重等科学技术问题,以低值中小径级竹材为原料,研发竹纤维制备及其功能化应用关键技术,开发出竹浆和竹溶解浆及其环保型纺织材料、低定量包装材料和多功能墙体装饰材料等。该技术在全国重点竹产区企业推广,节能、减排和降耗效果十分显著。

张美云教授是陕西科技大学纸浆造纸学科带头人,主要研究方向为高性能纸基功能材料。近年来荣获国家优秀教学成果奖二等奖 1 项;陕西省、四川省优秀教学成果奖一等奖各 1 项;陕西省科学技术奖一等奖 2 项、二等奖 5 项;教育部科学技术奖二等奖 1 项;国家发明专利 25 项;出版国家级规划教材和专著 6 部;主持国家 863、国家自然科学基金、陕西省重大科技创新专项等项目 10 余项。



图 1 “竹纤维制备关键技术及功能化应用”国家科技进步奖证书



图 2 国家科学技术奖励大会现场