



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0001-06

含醛基两性聚合物复鞣剂的制备及其应用

 许伟^{1,2}, 杨锐^{1,2}, 柴晓叶², 强西怀^{1,2}, 王学川^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要:以丙烯酸(AA)、二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)和十一烯醛(UDAL)为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 通过自由基聚合反应制得一种含醛基两性聚合物(PADU)复鞣剂. 利用红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-MNR)和 Zeta 电位分析仪等分别对 PADU 复鞣剂的结构、PADU 复鞣剂溶液的带电情况进行表征. 再将 PADU 复鞣剂应用于 F-90 非金属鞣革复鞣, 考察其对坯革与阴离子染料的能力及坯革性能的影响. 结果表明, PADU 复鞣剂主成分的结构为侧链含有羧基、季铵基和醛基的乙烯基聚合物. 等电点为 4.25, 具有明显的两性. 复鞣试验结果表明, 经过 PADU 复鞣剂处理后的坯革, 其对染料的吸收率高达 99%, 染色浴液透明清亮; 坯革染色均匀、色泽饱满, K/S 值、坯革增厚率以及物理机械性能均高于传统丙烯酸树脂复鞣剂处理后的坯革, 表明 PADU 复鞣剂对 F-90 非金属鞣轻革具有良好的复鞣性能.

关键词:醛基; 两性聚合物; 皮革复鞣剂; 染料吸收率

中图分类号:TS529.2

文献标志码:A

Preparation and application of amphoteric polymeric retanning agent containing aldehyde groups

 XU Wei^{1,2}, YANG Rui^{1,2}, CHAI Xiao-ye², QIANG Xi-huai^{1,2}, WANG Xue-chuan^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Chian; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: An amphoteric polymeric retanning agent containing aldehyde groups (PADU) was prepared by copolymerizing reaction of acrylic acid (AA), dimethyldiallyl ammonium chloride (DADMAC) and undecylenic aldehyde (UDAL) and azodiisobutyronitrile (AIBN) used as an initiator. The structure of PADU was characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The charge characteristic of PADU solution was measured by Zeta potential analyzer. Then, PADU was applied as a retanning agent in non-metallic tanning system of F-90 to investigate its effect on dye-binding capacity of the retanned F-90 leather and physical and mechanical properties of the crust leather. Results showed that the structure of the main component of PADU retanning agent was a vinyl-based copolymer containing carboxyl, quaternary ammonium and aldehyde groups. PADU had the isoelectric point of 4.25. The application trial indicated that the PADU retanning agent can improve the binding capacity between F-90 tanning leather and

* 收稿日期:2021-04-26

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500)

作者简介:许伟(1976—),男,河南南阳人,副教授,硕士生导师,研究方向:功能有机氟硅聚合物的合成及应用

anion dye during the retanning process. The dye absorption rate of the crust leather was up to 99% and the dyeing liquor was clear. Furthermore, color of the crust leather was uniform and full and its K/S value, thickening rate and physical-mechanical properties were higher than those of the leather retanned by acrylic resin retanning agent. The above results show that PADU possesses the good retanning property in F-90 non-metallic tanning system.

Key words: aldehyde group; amphoteric polymer; leather retanning agent; dye absorption rate

0 引言

近年来,随着欧盟和国际标准化组织对皮革制品中六价铬的检出限要求日趋严格,无铬生态皮革制造技术作为皮革工业最重要的发展方向,成为竞相开发的一个目标^[1-3].而与铬鞣革相比,经无铬鞣尤其是非金属鞣制加工的坯革在湿态条件下其表面及纤维内部多数缺乏大量呈正电荷的金属离子,阴电性强,故它与传统阴离子复染材料的反应性较差,从而导致非金属鞣革的复染效果大大下降.因此,研究与非金属鞣制体系相匹配的高性能复鞣剂等关键染整材料至关重要.

两性聚合物复鞣剂中含有阴、阳离子电荷,具有两性特征,因而非常有潜力成为调节非金属鞣革表面及纤维内部电荷的皮革整饰首选材料.而两性聚合物复鞣剂的制备关键在于阳离子基团的引入,它可通过阳离子单体的共聚法引入^[4,5],也可通过对聚合物主链或侧链活性点进行接枝共聚或 Mannich 反应引入^[6,7].但上述几种两性聚合物复鞣剂与革坯间多以电价键等弱价键方式结合,结合牢固度不高,这样势必会影响其调节非金属鞣革电荷的效果.因此,能和革坯以共价键或其它较强作用方式结合的反应性两性复鞣剂预期具有较好的发展空间. Luo 等^[8]以丙烯醛、二甲基二烯丙基氯化铵为单体,过硫酸铵和亚硫酸钠为引发剂,通过自由基聚合反应合成了一种新型含醛基的无铬鞣剂,该鞣剂可用作非金属鞣革的复鞣剂以调整坯革的电荷,有助于皮革行业的清洁生产.但合成原料之一的丙烯醛具有很强的刺激性和催泪性,不符合绿色化学的理念.而用作香精香料添加剂的十一烯醛分子中含有不饱和双键和醛基,且分处分子两端,因此可替代丙烯醛用于反应性两性聚合物鞣剂的制备研究.

基于此,本文以十一烯醛、二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酸为原料,偶氮二异丁腈为引发剂,无水乙醇为反应溶剂,利用自由基聚合反应制备了一种新型含醛基两性聚合物(PADU)复鞣剂,其分子链中含有高反应活性的醛基,利用它与胶原纤维分

子链中的碱性氨基间生成多点结合,有望提高此鞣剂与坯革的结合牢固度.此外,还将 PADU 复鞣剂应用于 F-90 非金属鞣革的复鞣,并以阴离子染料为代表,考察 PADU 复鞣剂在非金属鞣革体系对阴离子整饰材料的反应效果以及坯革物理机械性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

丙烯酸、二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)、偶氮二异丁腈(AIBN),AR,上海麦克林生化科技有限公司;10-十一烯醛(UDAL),工业品,上海市正元香精香料有限公司;无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司;F-90 鞣革,自制;SELLASET BLACK BR,德瑞皮革科技(青岛)有限公司;丙烯酸树脂复鞣剂,四川亭江新材料股份有限公司;其他试剂不做说明均为分析纯.

1.1.2 主要仪器

VECTOR22 傅立叶变换红外光谱、ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;纳米粒度仪 Nano-ZS,英国 Malvern 公司;GZGS4 型泵热循环不锈钢对比试验转鼓,无锡市新达轻工机械有限公司;GT-7010-AE 万能拉力试验机,高铁检测仪器有限公司;CI7800 测色配色系统,美国爱色丽 X-Rite;FEI Q45 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司.

1.2 含醛基两性聚合物(PADU)复鞣剂的制备

将丙烯酸,二甲基二烯丙基氯化铵和十一烯醛按一定比例溶解到乙醇中,加入装有搅拌器和冷凝管的四口烧瓶中,充分搅拌均匀,升到一定温度后,快速加入溶解一定量引发剂偶氮二异丁腈的乙醇溶液,通入氮气反应 1 h 后,将剩余的单体和引发剂分别溶解到乙醇溶液中,分别滴加到四口烧瓶中,2~3 h 滴加完毕,保温反应一定时间,反应结束后用旋转蒸发仪除去溶剂,得到未提纯的淡黄色固体粉末(PADU 粗产品).图 1 为含醛基两性聚合物复鞣剂的合成反应示意图.

伸缩振动吸收峰, 964 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 处为 $=\text{CH}_2$ 和 $=\text{CH}$ 一面外摇摆振动吸收峰; 在产物 PADU 中, $3\ 432\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基中 $\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收峰, $2\ 937\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 843\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的对称伸缩振动吸收峰; $1\ 724\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, $1\ 448\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰是二甲基二烯丙基氯化铵中五元杂环中 $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰。而在 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 附近未见 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动吸收峰, 在 $1\ 448\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{C}-\text{N}$ 的吸收峰, 说明聚合反应已发生。

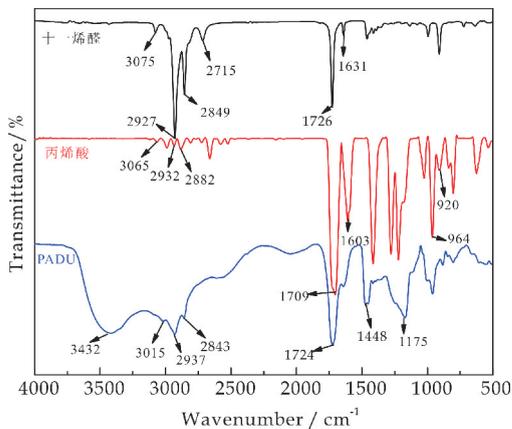


图 2 红外光谱图

2.2 核磁共振氢谱分析

图 3 为 PADU 复鞣剂的核磁共振氢谱。 $\delta = 3.55\text{ ppm}$ 处为溶剂 DMSO 的峰, 在 $\delta = 1.00 \sim 2.00\text{ ppm}$ 和 $2.00 \sim 2.60\text{ ppm}$ 处为亚甲基和甲基的质子峰, 它们来源于分子主链和分子支链。在 $\delta = 3.55 \sim 3.95\text{ ppm}$ 处出现的峰对应于与氮离子连接的甲基 ($\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$), 在 $\delta = 2.9 \sim 3.2\text{ ppm}$ 处出现峰是亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$) 的质子峰, $\delta = 9.66\text{ ppm}$ 处出现的峰是醛基 ($-\text{CHO}$) 的质子峰。

基于以上分析, 说明产物具有预期的结构。

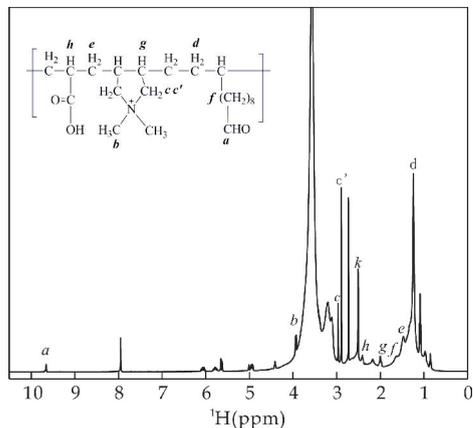


图 3 PADU 的 $^1\text{H-NMR}$

2.3 PADU 的等电点

图 4 为 PADU 的 Zeta 电位与 pH 关系图。从图 4 可知, PADU 的 $\text{pI} = 4.25$ 。因此, 本研究制备的含醛基两性聚合物复鞣剂用于非金属鞣革的复鞣加工中, 一方面利用反应性醛基可与皮胶原纤维中的碱性氨基间生成共价键从而产生牢固结合; 另一方面, 其分子结构中的阳离子基团可提高皮革与阴离子湿整饰材料结合率, 从而改善作为非金属鞣革复鞣剂的复鞣效果。

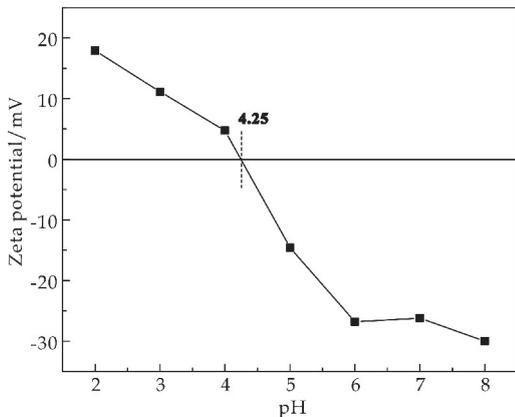


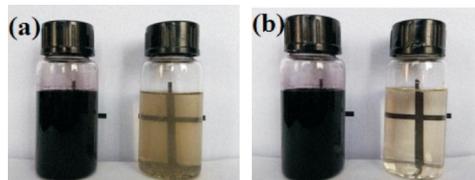
图 4 PADU 复鞣剂的 Zeta-pH 关系图

2.4 PADU 复鞣剂的性能

2.4.1 对染料结合能力的影响

(1) 染色溶液的光学照片

图 5(a) 和图 5(b) 分别为丙烯酸树脂复鞣剂和 PADU 复鞣剂复鞣后的皮坯染色处理前后溶液的对比图。由图可知, 与染色操作开始前的溶液相比, 丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后的皮坯染色后, 溶液颜色变浅; 而经 PADU 复鞣剂复鞣后的皮坯染色后, 溶液的颜色透明漂亮。这表明经 PADU 复鞣剂处理后的 F-90 鞣皮坯, 更有利于染料的结合。分析原因为与皮胶原纤维相结合的 PADU 复鞣剂分子中含有适量的正电荷基团, 因而有利于阴离子染料的结合。



(a) 丙烯酸树脂复鞣剂复鞣 (b) PADU 复鞣剂复鞣

图 5 复鞣皮坯染色处理前后溶液对比图

(2) 染料的吸收率

表 1 是分别经过丙烯酸树脂复鞣剂和 PADU 复鞣剂复鞣后的皮坯对染料的吸收情况。由表 1 可知, 使用丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后的皮坯染料吸收率为 89% , 而使用 PADU 复鞣剂复鞣后的皮坯染

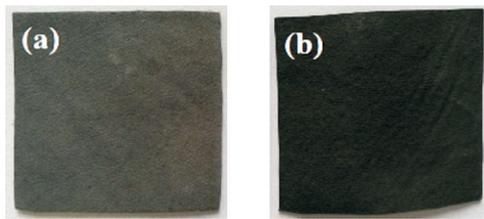
料吸收率高达 99%。可以看出,经过 PADU 复鞣剂处理后坯对染料的吸收率好于丙烯酸复鞣剂处理后的坯。

表 1 不同复鞣剂复鞣后的坯染料的吸收率

坯	染料吸收率/%
丙烯酸树脂复鞣剂处理	89
PADU 复鞣剂处理	99

(3) 坯表面的光学图片

图 6(a)和图 6(b)分别是经 PADU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂复鞣的坯染色后样品表面的光学照片。由图可知,经两种复鞣剂处理后的坯, PADU 复鞣剂处理的坯革表面颜色明显深于丙烯酸树脂复鞣剂处理的坯,这表明 PADU 复鞣剂复鞣的 F-90 鞣革更有利于阴离子染料的吸收。



(a) 丙烯酸树脂复鞣剂复鞣 (b) PADU 复鞣剂复鞣

图 6 坯染色后样品表面的光学照片

(4) 染色后坯表面的色深度

图 7 是经过 PADU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂处理后坯表面的色深值 K/S 曲线。 K/S 值越大,说明物体表面的颜色越深。由图 7 可知,在波长为 300~750 nm 区段中,经过 PADU 复鞣剂处理后坯表面的 K/S 明显大于丙烯酸树脂复鞣剂处理后的坯表面,而且在该区段内 PADU 复鞣剂处理后坯表面的 K/S 曲线有明显的平缓趋势,这说明经 PADU 复鞣染色后的坯表面的染色效果是黑度级别更高,更加纯正,色泽更加饱满^[16]。

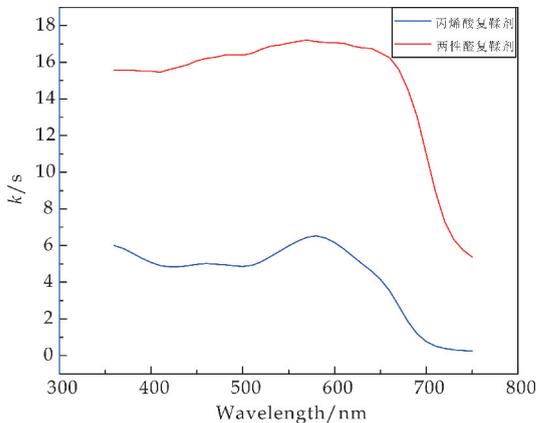


图 7 两种复鞣剂复鞣染色后坯表面的色深值 K/S 曲线

上述结果说明, PADU 复鞣剂应用于 F-90 鞣革的复鞣中,可提高坯与阴离子染料的结合能力,促进染料的吸收。

2.4.2 对坯物理机械性能的影响

图 8 所示的是 PADU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂处理后坯的物理机械性能。由图 8 可知, PADU 复鞣剂处理后的坯的撕裂强度、抗张强度及增厚率等均大于丙烯酸树脂复鞣剂处理的坯革,原因一方面是因为丙烯酸树脂复鞣剂与皮胶原仅以氢键或电价键等弱价键方式结合;而 PADU 复鞣剂与皮胶原除上述作用方式以外,分子中的反应性醛基还可以和皮胶原中的碱性氨基以共价键的方式结合,对皮胶原纤维起到交联缝合作用,从而在一定程度上提高了坯的抗张强度和撕裂强度^[17]。另一方面, F-90 鞣轻革经丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后,坯内部的正电荷并没有增加,因而不利于后续阴离子整饰材料的结合;而 F-90 鞣轻革经 PADU 复鞣剂复鞣后,坯内部的正电荷增加,它可促进后续阴离子整饰材料的结合,从而可在纤维内部及表面发生有效填充和覆盖,阻止皮胶原纤维的粘结,润滑胶原纤维最终提高了坯的物理机械性能^[18]。

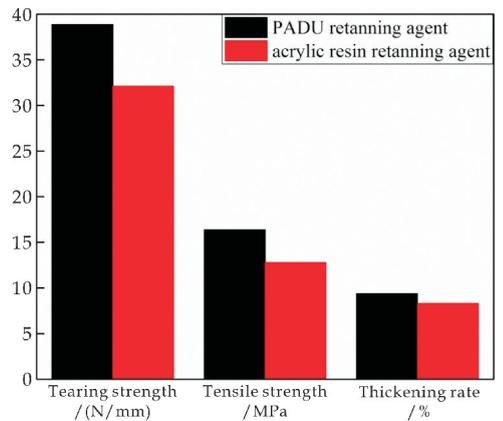
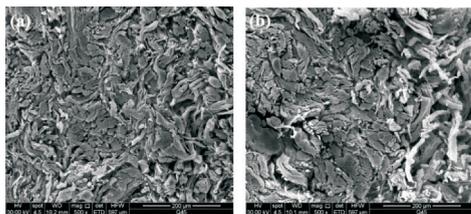


图 8 PADU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂处理后坯的物理机械性能

2.4.3 坯纵断面的形貌

PADU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂处理后坯革纵断面的扫描电镜如图 9 所示。由图 9 可知,两种复鞣剂处理后皮胶原纤维分散良好,相比较之下, PADU 处理后的坯革纤维分散性更好,这可能与 PADU 复鞣剂复鞣后 F-90 鞣革更有利于后续阴离子整饰材料的结合、填充和覆盖有关,从而防止了胶原纤维的粘连。



(a)PADU 复鞣剂处理 (b)丙烯酸树脂复鞣剂处理

图 9 皮坯纵断面 SEM

3 结论

本文通过自由基聚合反应制得了含醛基两性聚合物(PADU)复鞣剂。PADU 溶液具有两性特征,等电点为 4.25。在 F-90 非金属鞣轻革中, PADU 复鞣剂的使用,可提高皮坯与阴离子染料 的结合能力,经过 PADU 复鞣剂处理后皮坯对染料 的吸收率高达 99%,染色溶液透明清亮;且坯革 染色均匀、色泽饱满,皮坯色深度 K/S、增厚率以 及物理机械性能优于传统丙烯酸树脂复鞣剂处理 后的坯革。因此, PADU 复鞣剂在 F-90 非金属鞣 制体系具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Qiang T T, Chen L, Zhang Q, et al. A sustainable and cleaner speedy tanning system based on condensed tannins catalyzed by laccase[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197(1): 117-123.
- [2] 仲济德, 杨金, 张晓庆, 等. 羊剪绒不浸酸无铬鞣制工艺应用实例[J]. 中国皮革, 2018, 47(7): 63-64.
- [3] 朱秦新. 环境友好型无铬鞣绵羊服装革生产关键技术[J]. 北京皮革, 2019(12): 30-35.
- [4] 杨宗邃, 马建中. ARA 两性复鞣剂的研制及应用[J]. 中国皮革, 1992, 21(2): 5-11.

- [5] 靳丽强, 于婧, 张净. Poly(MAA-AN-DM)两性聚合物复鞣剂的制备及性能[J]. 精细化工, 2008, 25(4): 380-383.
- [6] 吕生华, 马建中, 杨华祥, 等. 两性丙烯酸树脂复鞣剂 SAT-I 的合成及应用[J]. 咸阳师范专科学校学报, 1999, 14(3): 23-26.
- [7] 曹强, 刘秉智. 一种新型两性复鞣剂的制备与性能[J]. 广州化工, 2011, 41(6): 81-83.
- [8] Luo J X, Feng Y J. Cleaner processing of bovine wet-white: Synthesis and application of a novel chrome-free tanning agent based on an amphoteric organic compound[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemsits, 2015, 99(4): 190-196.
- [9] Homola A, James R O. Preparation and characterization of amphoteric polystyrene latices[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1977, 59(1): 123-134.
- [10] Harding I H, Healy T W. Purification of amphoteric polystyrene latex colloids[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1982, 89(1): 185-201.
- [11] Kawaguchi H, Hoshino H, Ohtsuka Y. Titrimetric characterization of amphoteric latex[J]. Colloids & Surfaces, 1983, 6(3): 271-281.
- [12] QB/T 2711-2005, 皮革物理和机械试验抗张强度的测定[S].
- [13] QB/T 2711-2005, 皮革物理和机械试验撕裂强度的测定[S].
- [14] 罗晓民, 丁绍兰, 周庆芳. 皮革理化分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.
- [15] 石碧, 李靖, 廖学品, 等. 一种无盐不浸酸两性聚合物无铬鞣剂[P]. 中国专利: CN 103146850 A, 2014-06-04.
- [16] 银德海. 染色助剂在皮革染色中的应用研究[J]. 皮革与化工, 2010, 27(4): 1-6.
- [17] 强涛涛, 韩咪咪. 几种新型复鞣剂的应用性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(4): 6-10.
- [18] 郭灼能, 强西怀, 许伟, 等. 基于 FTE 改性的两性加脂剂的制备及应用[J]. 中国皮革, 2018, 47(5): 6-13.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0007-07

石墨烯/磺酸盐型水性聚氨酯多孔复合材料的制备及其性能

冯见艳¹, 秦 荣¹, 罗晓民^{1*}, 薛 莎¹, 王文琪²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 中国皮革和制鞋工业研究院(晋江)有限公司, 福建 泉州 362200)

摘要:水性聚氨酯作为柔性基材在智能可穿戴电子器件中具有广泛的应用前景. 本文首先以异佛尔酮二异氰酸酯、聚己二酸乙二醇酯二元醇和乙二胺乙磺酸钠为原料制备了磺酸盐型水性聚氨酯, 并将其作为柔性基材和辅助分散剂; 然后利用电化学剥离法制备了高质量石墨烯纳米填料, 通过溶液共混的方式制备出石墨烯/磺酸盐型水性聚氨酯多孔复合材料(Gr/SWPU), 并成功应用于摩擦电式柔性传感器. 实验结果表明: 当石墨烯用量为 0.3% 时, 石墨烯在 Gr/SWPU 中分散均匀, 薄膜吸水率为 5.98%, 抗张强度可达 11.93 MPa, 断裂伸长率高达 1 055.84%, 热分解温度升高, 表面电阻率为 $6.53 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 采用该多孔复合薄膜制备的柔性传感器具有 5 V 的开路电压, 在柔性传感器领域有着广阔的应用前景.

关键词:磺酸盐型水性聚氨酯; 石墨烯; 多孔复合材料; 柔性传感器

中图分类号: TB34; TQ323.8

文献标志码: A

Preparation and performance of porous graphene/sulfonate-based waterborne polyurethane composites

FENG Jian-yan¹, QIN Rong¹, LUO Xiao-min^{1*}, XUE Sha¹, WANG Wen-qi²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Leather and Footwear Industry Research Institute (Jinjiang) Co., Ltd., Quanzhou 362200, China)

Abstract: As a flexible substrate, waterborne polyurethane has been widely used in intelligent wearable electronic devices. In this paper, the sulfonate-based waterborne polyurethane was firstly prepared from isophorone diisocyanate, poly(ethylene-glycol-adipate) diols and aliphatic diamine sulphonate, which was used as the flexible substrate and auxiliary dispersant. And then, the high-quality graphene prepared by electrochemical stripping method was used as nano-filler. The graphene/sulfonate-based waterborne polyurethane porous composite (Gr/SWPU) was prepared by solution blending, and successfully applied to the triboelectric flexible sensor. The experimental results show that graphene is uniformly dispersed in Gr/SWPU when the amount of graphene reaches 0.3%, the water absorption rate of the film is 5.98%, and the tensile strength can reach 11.93 MPa, the elongation at break is 1 055.84%,

* 收稿日期:2021-05-17

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JM-555); 福建省泉州市科技计划项目(2019C004R); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201910708039); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心项目(2018QGSJ01-08)

作者简介:冯见艳(1978—),女,山东沂水人,副教授,博士,研究方向:水性涂料合成与应用

通讯作者:罗晓民(1966—),女,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:环境友好高分子材料,luoxiaomin@sust.edu.cn

the thermal decomposition temperature is increased, and the surface resistivity is $6.53 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. The flexible sensor prepared by the composite material has an open circuit voltage of 5 V, showing broad application prospects in the field of flexible sensors.

Key words: sulfonate-based waterborne polyurethane; graphene; porous composites; flexible sensor

0 引言

近年来基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯(PU)等高分子材料复合金属纳米颗粒、纳米银线、碳纳米材料的柔性应变传感器在人体健康检测^[1]、智能家居^[2]等领域的应用越来越广泛。Zhang 等^[3]制备 PU 基压阻传感器,研究了该海绵传感器在不同压缩应变范围内检测运动的能力。Luan 等^[4]将多孔 PU 海绵浸渍还原氧化石墨烯/银纳米线(RGO/AgNW)溶液,得到的这种复合产物作为可拉伸气体传感器,并探究了该传感器在不同应变下检测丙酮和乙醇等气体的灵敏度。综合近年来研究报道,复合材料在作为柔性基材制备传感器方面取得了显著成就。但是,大部分柔性基材的合成过程中仍需使用大量的有机溶剂,对环境产生一定的危害^[5]。因此,采用绿色环保或无溶剂的工艺制备柔性复合材料是当前的研究热点之一。

石墨烯(Gr)作为共价键形式连接的二维碳纳米材料^[6],具有优异的导电、导热、力学性能,其电阻率仅 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[7],广泛应用于传感器^[8]、储能^[9]、电子屏蔽^[10]、降噪^[11]、医用材料^[12]等方面。其中,电化学剥离法制备 Gr 绿色环保、操作简便^[13],相比于氧化还原法制备的 Gr 产物具有更少的物理缺陷^[14]。但是,Gr 表面化学基团相对较少,Gr 片层间存在较强的范德华力,使得 Gr 片层在聚合物中很容易发生团聚现象^[15],这也极大的限制了高质量 Gr 的实际应用。

水性聚氨酯(WPU)作为应用广泛的柔性基材^[16],具有绿色环保、相容性好、易于改性等优点^[17],特别是磺酸盐型水性聚氨酯(SWPU)采用阳离子型扩链剂,磺酸根基团既是阴离子基团,又属于强亲水性基团^[18],可作为聚合物基表面活性剂辅助分散 Gr 纳米片^[19]。最近,伍胜利^[20]利用 SWPU 和功能化石墨烯(FGNs)上官能团的相容性及氢键作用通过简单的物理混合实现了 FGNs 在 SWPU 乳液中的均匀分散。

基于此,本文采用绿色环保的 SWPU 作为传感器的柔性基材,同时作为 Gr 的辅助分散介质,通过溶液共混法,制备不同 Gr 含量的石墨烯/磺酸盐型水性聚氨酯(Gr/SWPU)多孔复合材料,并系统地研究了 Gr 含量对其结构、力学、热学、电学性能的影响,拓展了 WPU 在柔性传感基材方面的

应用范围。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),上海麦克林生化科技有限公司;聚己二酸乙二醇酯二元醇(PEA),天津市科密欧化学试剂有限公司;1,4-丁二醇(BDO),天津市福晨化学试剂厂;乙二胺乙磺酸钠(A95),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;石墨纸,常州第六元素材料科技股份有限公司;丙酮,天津市天力化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器

VERTEX 70 型红外光谱仪,德国布鲁克公司;AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪,英国岛津企业管理(中国)有限公司;KH-8700 型超景深显微镜,日本 HIROX 株式会社;SCIENTZ-II D 型超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;HC-3514 型离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;ZST-121 型体积表面电阻率测试仪,北京中航时代仪器设备有限公司;TG-Q500 型热失重分析仪,美国 TA 公司;AI-7000-NGD 拉力机,高特威尔(东莞)有限公司;PARSTAT 4000 电化学综合测试仪,阿美特克中国(AMETEK)。

1.2 材料制备

1.2.1 石墨烯的制备

Gr 纳米片是在双电极设备中,对石墨纸进行电化学剥离而制备的。预先将准备的石墨纸剪成 $5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的长方形备用。首先,通过浓硫酸对其插层进行预处理,使石墨纸膨胀分层;其次,取计量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铵溶液,在硫酸铵溶液中对第一步的石墨中间化合物进行电化学剥离,经剥离产生的混合物直接透析后,经过超声分散、高速离心筛分洗涤,最后得到高质量的 Gr 分散液。

1.2.2 石墨烯/磺酸盐型水性聚氨酯多孔复合材料的制备

SWPU 的反应过程如图 1 所示。采用溶液共混法制备 Gr/SWPU 复合多孔材料:将准确称量的 IPDI、PEA 加入装有搅拌器、冷凝回流装置的 500 mL 三口烧瓶中,在 N_2 保护、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应

2 h,加入 BDO、DBTDL,扩链反应 2 h,期间加入适量丙酮调节反应体系的黏度.待体系降至室温后,加入 A95 扩链剂继续反应,然后加入不同含量的 Gr 水分散液进行高速剪切,30 min 后即可得到分散均匀的 Gr/SWPU 复合乳液.将复合乳液在聚四氟乙烯板中流平成膜即可得到 Gr/SWPU 复合多孔薄膜.

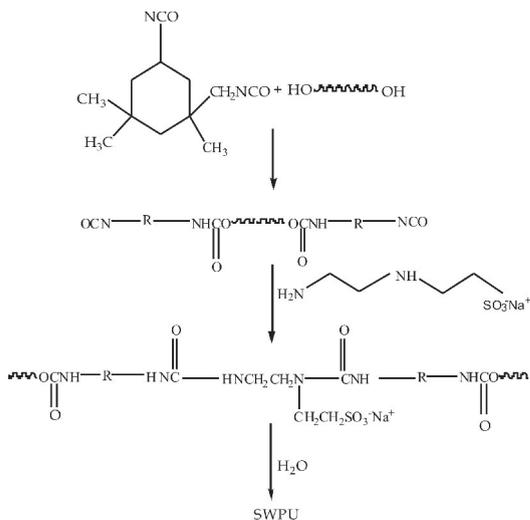


图 1 SWPU 合成反应示意图

1.2.3 磺酸盐型水性聚氨酯基传感器的制备

将上述制备的 Gr/SWPU 复合多孔薄膜用剪刀裁取 4 cm×4 cm 的试样,转移至真空干燥箱中于 60 °C 干燥 24 h,直接将其组装成为摩擦电式传感器.具体制备过程如图 2 所示.

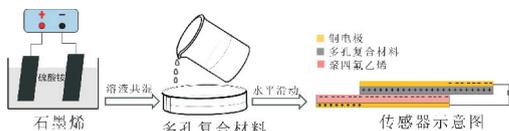


图 2 Gr、Gr/SWPU 及摩擦电式传感器的制备过程示意图

1.3 结构性能表征

1.3.1 结构表征

采用 AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪对材料表面进行元素或价态分析.

采用 VERTEX 70 型红外光谱仪对 Gr 粉末、薄膜进行表征:将 Gr 粉末、溴化钾、待测薄膜于 100 °C 下烘至恒重,然后在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内进行红外扫描.

1.3.2 形貌表征

扫描电子显微镜(SEM):使用扫描电镜制样专用刀具将复合材料薄膜截取成小样,将其断面粘贴在导电胶上,喷金后在加速电压为 20 kV 的条件下观察.

超景深显微镜:将样品放置于 KH-8700 型超景深三维显微镜下,通过不同放大倍率对样品进行

光学显微镜观察,并通过软件处理得到三维立体形貌图.

1.3.3 力学性能表征

按照 GB/T 1040.3-2006 标准,将薄膜制成哑铃状的标准试样,在 25 °C,相对湿度 50% 的标准环境下空气调节 48 h 后,在 AI-7000-NGD 型万能拉力机上测试薄膜的抗张强度和断裂伸长率.

在一定负荷的摩擦速度下,通过相同的磨损圈数,比较试样磨损前质量与磨损后质量之差.

1.3.4 耐热性能表征

采用 TG-Q500 型热失重分析仪对薄膜进行热重分析:将薄膜在 N₂ 保护下,升温范围 40 °C~600 °C,升温速率为 10 °C/min 条件下进行测试.

1.3.5 电学性能表征

样品薄膜裁剪成标准试样,采用 ZST-121 型体积表面电阻率测试仪测定样品的电阻率.

传感器的输出性能是通过 PARSTAT4000 电化学综合测试仪表征的.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

X 射线光电子能谱(XPS)可用来研究电化学剥离制备的 Gr 的化学组成,所得的 Gr 主要组成由碳(84.35%)、氧(14.45%)组成,C/O 高达 5.84;而 GO 的 C/O 为 2.18^[21].图 3 所示为 Gr 的 XPS 谱图,其中 284.58 eV、285.63 eV、288.28 eV 分别对应碳碳双键(C=C)、碳氧单键/碳氧双键(C-O/C=O)、羧基(-COO-)的结合能.结果表明,电化学剥离制备的 Gr 含有少量的含氧基团,但氧含量相对较低.

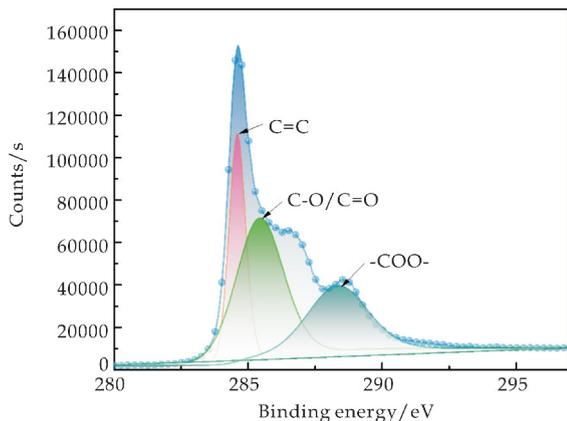
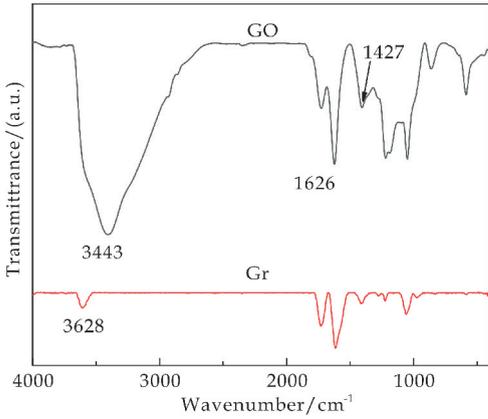


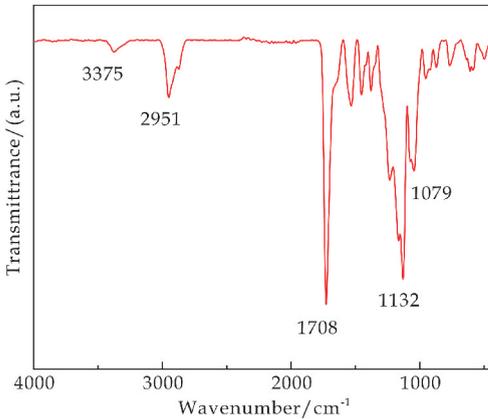
图 3 电化学剥离法制备的 Gr 的 XPS 谱图

图 4(a)表明,Gr 在 3 200 cm⁻¹~3 500 cm⁻¹ 区间无明显 -OH 特征吸收峰,且在 1 740 cm⁻¹、1 427 cm⁻¹、1 229 cm⁻¹、1 072 cm⁻¹ 的特征峰型明显较弱^[22],与传统化学氧化法制备的产物明显不同.这说明电化学剥离法制备的 Gr 氧化程度相对较低,其共轭结构更加完整^[23].

图 4(b)在 2 275~2 250 cm^{-1} 处均没有吸收峰出现,表明 -NCO 已经完全反应. 其中, 3 375 cm^{-1} 是 -NHCOO- 中 -NH- 的特征吸收峰, 1 708 cm^{-1} 是 -NHCOO- 中 -C=O 的伸缩振动峰, 说明测试样品中含有大量的 -NHCOO-, 从而验证了氨基甲酸酯键的成功合成. 此外, SWPU 在 1 079 cm^{-1} 处有吸收峰, 可见大分子链上含有一 SO_3Na . 综合上述分析表明成功制备出 SWPU, 其实物照片如图 5 所示.



(a) GO、Gr 的红外光谱图



(b) SWPU 的红外光谱图

图 4 GO、Gr、SWPU 的红外光谱图

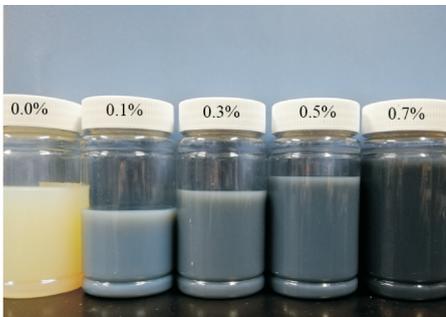


图 5 SWPU 及不同 Gr 含量复合乳液的实物照片

2.2 力学性能表征

图 6 表明随着 Gr 含量的增加, 薄膜样品的拉伸强度与断裂伸长率均表现为先上升后减小的变化趋

势. 当 Gr 含量为 0.3% 时, 拉伸强度从 7.66 MPa 增加至 11.93 MPa, 此时的断裂伸长率达到 1 055.84%. 这可能是因为 Gr 自身机械强度高, 当 Gr 含量较少时, Gr 在 SWPU 中分散均匀, 可以填充 SWPU 内部的一些空位; 还可以与 SWPU 大分子间产生较强的氢键作用, 生成网状结构, 减少了应力集中点, 从而使复合材料的拉伸性能增强. 但当 Gr 含量超过 0.3% 时, Gr 发生明显团聚, 在 SWPU 基质中分散不均匀, 复合材料易发生应力集中或产生气泡等缺陷, 甚至容易发生断裂, 导致复合薄膜的拉伸性能减小^[21].

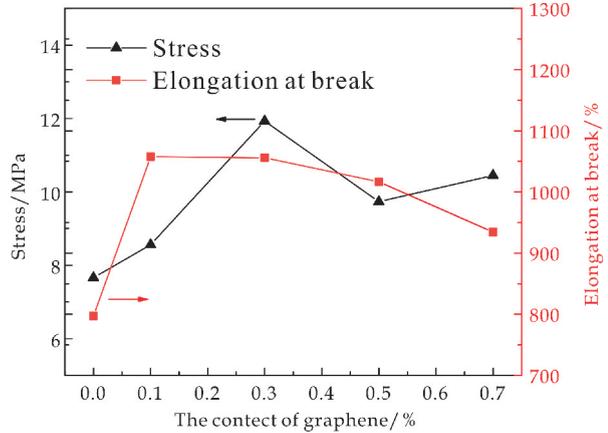


图 6 不同 Gr 含量的薄膜拉伸性能

同样地, 在相同的磨损条件下, 随着 Gr 含量的增加, 复合薄膜的磨损量表现出先减小后增大的变化, 如图 7 所示. 当 Gr 含量为 0.3% 时, 磨损量仅为 0.002 g. 一方面, 是由于 Gr 的强度高, 将其引入会提高薄膜的交联度和膜表面的 Gr 含量, 交联度的提高和膜表层 Gr 含量的提高改善了薄膜的表面硬度^[24]; 另一方面, Gr 的比表面积大, 均匀分散在 SWPU 基质中, 可以填充一些 SWPU 内部的缺陷, 与 SWPU 大分子间产生作用力, 生成网状结构, 减少应力集中点, 进而使耐磨性提高; 但 Gr 含量较多时, 易发生团聚, 产生应力集中, 耐磨性反而降低.

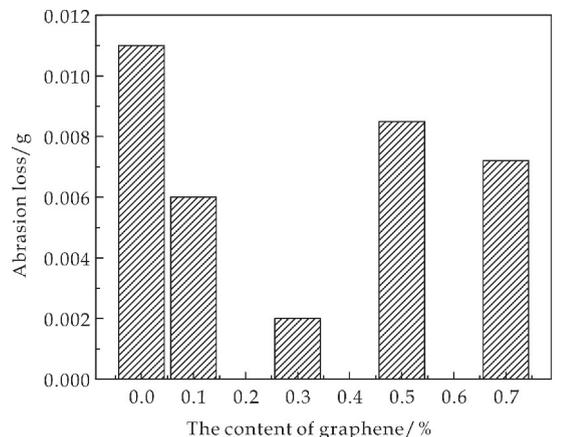


图 7 不同 Gr 含量的薄膜耐磨性能

2.3 亲水性表征

图 8 表明,随着 Gr 用量的增加,复合薄膜 15 min 和 24 h 的吸水率都表现出先减小后增大的趋向.当 Gr 含量为 0.3% 时,薄膜 15 min 和 24 h 吸水率分别为 5.98% 和 62.16%,这得益于 Gr 含有的微量含氧基团与 SWPU 分子链上基团作用形成致密网状结构,水分子不易透过,导致吸水率降低,而且 Gr 的引入可以提升薄膜的表面张力,使亲水性降低,但 Gr 含量较多时,Gr 易发生团聚,产生明显的相分离,不能有效阻碍水分子的渗透^[25],致使吸水率升高.

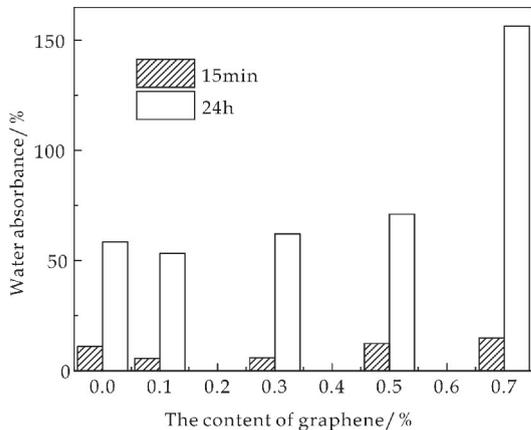
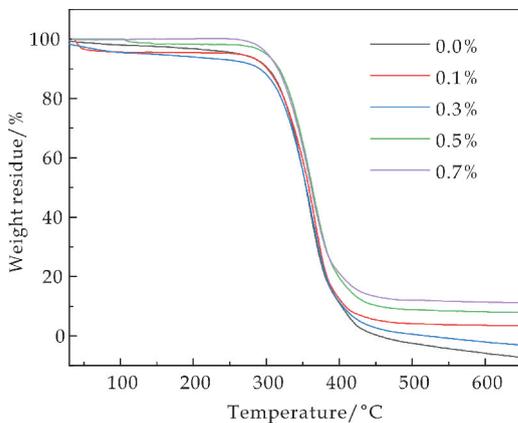


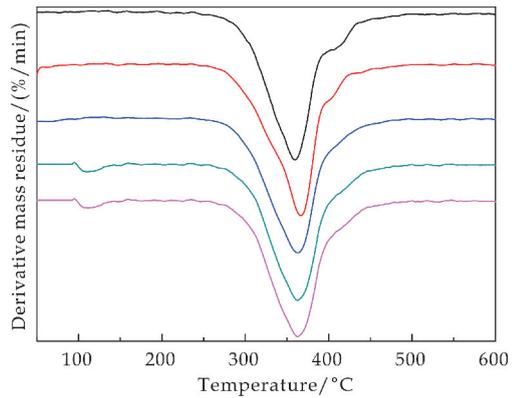
图 8 不同 Gr 含量的薄膜吸水率

2.4 耐热性能表征

由图 9 可以看出,复合材料薄膜的热分解温度高于纯 SWPU 的热分解温度,且热分解后剩余的残渣量增加,这主要是由于 Gr 的耐热性能优异,其表面上的部分含氧官能团与 SWPU 基质上官能团发生相互作用,阻碍分子链的运动,使得复合材料的耐热性能增强.由此可以看出,Gr 对 SWPU 进行改性后,薄膜的耐热稳定性提高.



(a) 不同 Gr 含量的薄膜 TGA 曲线



(b) 不同 Gr 含量的薄膜 DTG 曲线

图 9 不同 Gr 含量的薄膜耐热性能

2.5 电学性能分析

图 10 所示的电学测试结果表明,随着 Gr 含量的增多,薄膜的表面电阻率从 $7.55 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $5.52 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,体积电阻率由 $1.88 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $2.14 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,当 Gr 含量为 0.3% 时,复合薄膜的表面电阻率为 $6.53 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.说明 Gr 的引入赋予复合薄膜一定的电学性质.这可能是由于 Gr 含量的增加,分子链的氢键密度会适当增强,分子运动的自由体积减少,当 Gr 添加量继续增多时,其在 SWPU 中能够相互搭接形成一定的导电网络^[26],导致薄膜电学性能增强.

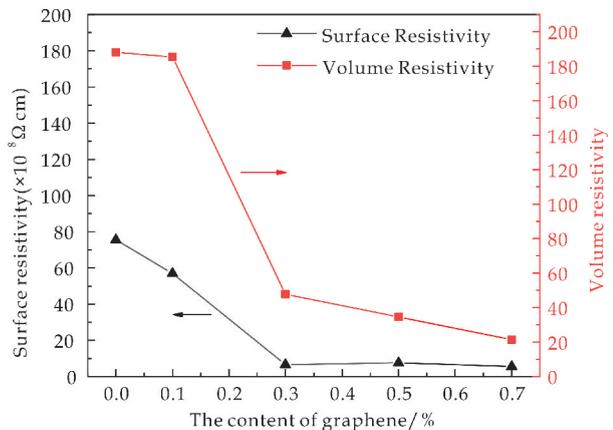
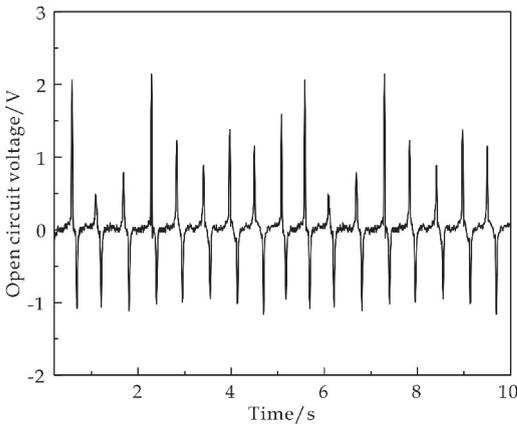


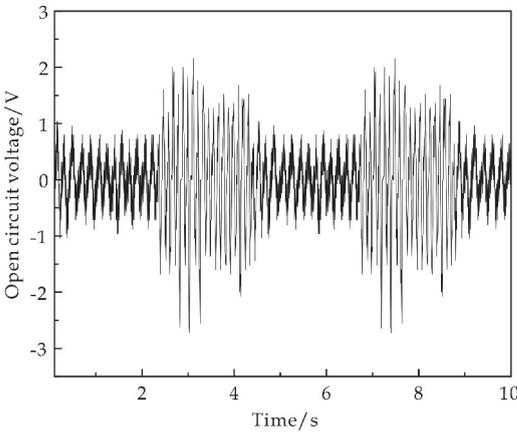
图 10 不同 Gr 含量的薄膜电阻率

摩擦电式传感器主要是基于摩擦起电和静电感应,两种材料摩擦后,会分别带上电性相反的电荷^[27].根据摩擦电序列可判断材料在与其他材料接触后获得或失去电子的倾向^[28].根据相关文献报道,SWPU 倾向于带正电,聚四氟乙烯倾向于带负电^[29].通过对复合多孔材料制备的传感器进行测试,结果如图 11 所示.从采用两种工作模式的传感器的输出性能,可以发现水平滑动式的传感器具有可达到 5 V 的开路电压以及有较高的灵敏度,可应用于人体健康检测、运动监测等方面.

SEM 观察,其结果如图 13 所示.在图 13(b)和(d)中可以看出,当 Gr 添加量为 0.3%时,具有清晰的泡孔结构.根据相关文献表明^[30],多维度的多孔结构将有利于提高传感器的灵敏度.



(a)垂直接触离时的电压变化

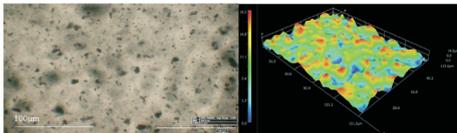


(b)水平快速/慢速滑动时的电压变化

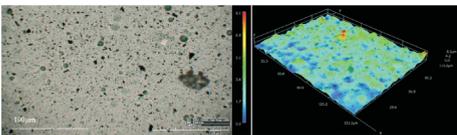
图 11 Gr/SWPU 复合材料摩擦电式传感器的输出性能

2.6 形貌表征

由图 12(a)可以看出,Gr 的含量为 0.3%时,复合材料薄膜厚度约 18.5 μm,Gr 在复合材料薄膜的垂直方向上均有分布,且分散较为均匀;图 12(b)表明当 Gr 含量达到 0.7%时,可以很明显的观察到团聚现象,Gr 呈堆积状态分布,分布不均匀,大部分沉降在复合材料薄膜的底部.这说明 Gr 用量是影响复合材料内部结构的关键因素.

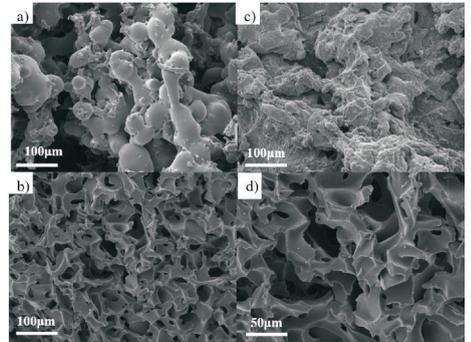


(a)Gr 含量为 0.3%薄膜的超景深显微镜图像



(b)Gr 含量为 0.7%薄膜的超景深显微镜图像

图 12 不同 Gr 含量薄膜的超景深显微镜图像对 Gr/SWPU 复合多孔材料的微观形貌进行



(a)Gr 含量为 0.0%(×500) (b)Gr 含量为 0.3%(×500) (c)Gr 含量为 0.7%(×500) (d)Gr 含量为 0.3%(×1 000)

图 13 不同 Gr 含量的薄膜 SEM 图

3 结论

本文首先通过电化学剥离法制备 Gr,并对溶液共混法制备的 Gr/SWPU 复合多孔材料进行系统地表征.实验表明:当 Gr 含量为 0.3%时,Gr 在 SWPU 基质中分散均匀,薄膜的抗张强度为 11.93 MPa,断裂伸长率可达 1055.84%,磨损量仅为 0.002 g,15 min和 24 h 吸水率分别为 5.98%和 62.16%,吸水率最低,表面电阻率为 $6.53 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$,耐热稳定性提高.采用该多孔材料制备的柔性传感器具有 5 V 的开路电压,在柔性传感器领域有着广阔的应用前景.

参考文献

[1] Zou B,Chen Y,Liu Y,et al. Repurposed leather with sensing capabilities for multifunctional electronic skin[J]. Advanced Science,2018,6(3):1 801 283.

[2] Shi Q,Zhang Z,He T,et al. Deep learning enabled smart mats as a scalable floor monitoring system [J]. Nature Communications,2020,11(1):4 609.

[3] Zhang S,Liu H, Yang S, et al. Ultrasensitive and highly compressible piezoresistive sensor based on polyurethane sponge coated with a cracked cellulose nanofibril/silver nanowire layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(11):10 922-10 932.

[4] Luan Y,Zhang S,Nguyen T H,et al. Polyurethane sponges decorated with reduced graphene oxide and silver nanowires for highly stretchable gas sensors[J]. Sensors and Actuators. B:Chemical,2018,265:609-616.

[5] Das M,Mandal B,Katiyar V. Environment-friendly synthesis of sustainable chitosan-based nonisocyanate polyu-

- rethane: A biobased polymeric film[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(36): 49 050.
- [6] 韩雨阳, 杨建军. 石墨烯改性高分子材料进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2020, 18(2): 5-9.
- [7] 王婵媛, 王希晰, 曹茂盛. 轻质石墨烯基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(10): 109-118.
- [8] Liu H, Li Q, Zhang S, et al. Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: A critical review [J]. *Journal of Materials Chemistry. C: Materials for Optical and Electronic Devices*, 2018, 6(45): 12 121-12 141.
- [9] Li M, Mu B. Fabrication and characterization of capric acid/reduced graphene oxide decorated diatomite composite phase change materials for solar energy storage[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(1): 181 664.
- [10] Yang L, Chen Y, Wang M, et al. Fused deposition modeling 3D printing of novel poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite with enhanced mechanical and electromagnetic interference shielding properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(16): 8 066-8 077.
- [11] Calabrese G, Pimpolari L, Conti S, et al. Inkjet-printed graphene hall mobility measurements and low-frequency noise characterization [J]. *Nanoscale*, 2020, 12 (12): 6 708-6 716.
- [12] Kozik V, Bak A, Pentak D, et al. Derivatives of graphene oxide as potential drug carriers [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(5): 2 489-2 492.
- [13] 施庆玲. 电化学剥离制备石墨烯用于柔性超级电容器的研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2020.
- [14] 周 锋, 田利军, 高 磊, 等. 电化学阴极剥离制备少层石墨烯及其微型超级电容器[J]. *化工学报*, 2020, 71(6): 2 724-2 734.
- [15] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. *化学学报*, 2016, 74(10): 789-799.
- [16] Xing D, Lu L, Xie Y, et al. Highly flexible and ultra-thin carbon-fabric/Ag/waterborne polyurethane film for ultra-efficient EMI shielding [J]. *Materials & Design*, 2020, 185: 108 227.
- [17] 来水利, 葛茹月, 刘 筱, 等. 海藻酸钠交联水性聚氨酯皮革涂饰剂的合成及应用[J]. *中国皮革*, 2020, 49(4): 1-8.
- [18] 胡守印. 磺酸盐型高分子表面活性剂的合成及性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [19] 候婧辉, 张子涵, 马一飞, 等. 高固含量磺酸盐型水性聚氨酯的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(1): 152-158.
- [20] 伍胜利. 氧化石墨烯的功能化及其水性聚氨酯复合体系的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [21] Feng J, Wang X, Guo P, et al. Mechanical properties and wear resistance of sulfonated graphene/Waterborne polyurethane composites prepared by in situ method[J]. *Polymers*, 2018, 10(1): 75.
- [22] Tang W, Sun D, Liu S, et al. One step electrochemical fabricating of the biomimetic graphene skins with superhydrophobicity and superoleophilicity for highly efficient oil-water separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116 293.
- [23] Wei P, Shen J, Wu K, et al. Defect-dependent electrochemistry of exfoliated graphene layers[J]. *Carbon*, 2019, 154: 125-131.
- [24] 乔友健, 潘志东, 王燕民. 纳米氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基复合材料的制备及其导热和力学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(7): 1 062-1 073.
- [25] 吴艳杰, 肖长发. 聚氨酯/部分还原氧化石墨烯海绵的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(2): 133-139.
- [26] Zou B, Chen Y, Liu Y, et al. Repurposed leather with sensing capabilities for multifunctional electronic skin [J]. *Advanced Science*, 2018, 6(3): 1 801 283.
- [27] Jiang H, Lei H, Wen Z, et al. Charge-trapping-blocking layer for enhanced triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 105 011.
- [28] Zhang S, Liu H, Yang S, et al. Ultrasensitive and highly compressible piezoresistive sensor based on polyurethane sponge coated with a cracked cellulose nanofibril/silver nanowire layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11): 10 922-10 932.
- [29] 李 函. 基于摩擦纳米发电机的自供电织物压力传感阵列[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [30] Davoodi E, Montazerian H, Haghniaz R, et al. 3D-printed ultra-robust surface-doped porous silicone sensors for wearable biomonitoring [J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (2): 1 520-1 532.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0014-06

单宁酸对活性污泥中功能微生物的影响

裴立影¹, 朱红霞², 侯银萍¹, 郝杰³,
杜琳¹, 郭昌梓¹, 马宏瑞¹

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 东北电力大学 化学工程学院, 吉林 吉林 132112; 3. 西安市第五再生水厂, 陕西 西安 710021)

摘要:为探明制革化料对活性污泥处理系统及功能微生物的影响,本研究以活性污泥为研究对象,以单宁酸为模式化料,分析其对活性污泥处理系统的性能和功能微生物—硝化菌代谢活性的影响。结果表明,在单宁酸短期暴露试验中,当单宁酸浓度增加至60 mg/L时,氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的代谢活性分别从4.42 mg NH₄⁺-N/gVSS h和5.04 mg NO₂⁻-N/gVSSh降低到3.47 mg NH₄⁺-N/gVSS h和4.57 mg NO₂⁻-N/gVSSh。在单宁酸长期暴露试验中,SBR出水中的氨氮,从第7天开始呈现逐渐增加的趋势,至第11天基本稳定在30 mg/L左右,去除率仅为30%,出水磷酸盐浓度基本不变。可见,单宁酸对硝化菌的代谢活性具有明显抑制作用。SEM的结果表明,单宁酸的长期暴露会使得活性污泥的孔隙结构减少,分层结构削弱,菌胶团之间的界限变得模糊。

关键词:制革化料; 单宁酸; 活性污泥处理系统; 硝化菌; 代谢活性

中图分类号:X703

文献标志码:A

The influence of tannic acid on functional microorganisms in activated sludge

PEI Li-ying¹, ZHU Hong-xia², HOU Yin-ping¹, HAO Jie³,
DU Lin¹, GUO Chang-zi¹, MA Hong-rui¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132112, China; 3. Xi'an No. 5 Recycled Water Plant, Xi'an 710021, China)

Abstract: Activated sludge was studied to investigate the influence of tannery chemical of tannic acid on activated sludge treatment system and functional microorganisms of nitrifier. Short-term exposure of tannic acid experimental results showed that as tannic acid increased to 60 mg/L, the metabolic activity of ammonia oxidizing bacteria and nitrite oxidizing bacteria decreased from 4.42 mg NH₄⁺-N/gVSS h and 5.04 mg NO₂⁻-N/gVSS h to 3.47 mg NH₄⁺-N/gVSS h and 4.57 mg NO₂⁻-N/gVSS h, respectively. Long-term exposure of tannic acid results demonstrated that ammonia nitrogen in SBR effluent increased gradually from day 7 and was almost stable at about 30 mg/L at day 11, indicating that the removal rate was only 30% while the concentration of phosphate in effluent is generally keeps con-

* 收稿日期:2021-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(22076113); 陕西省教育厅专项科研项目(20JK0528)

作者简介:裴立影(1982-),女,吉林长春人,讲师,博士,研究方向:污水生物处理理论与技术

stant. Obviously, the metabolic activity of nitrifying bacteria was inhibited by tannic acid. SEM results show that, long-term exposure of tannic acid will reduce the pore structure of activated sludge, weaken the hierarchical structure, and blur the boundary between the zoogloea.

Key words: tannery chemical; tannic acid; activated sludge treatment system; nitrifying bacteria; metabolic activity

0 引言

制革工业在我国轻工业中占有重要的经济地位,虽然人们已经认识到环境保护的重要性,促进了制革生产中的清洁生产,但由于排放巨大,水质复杂,仍然是污染最严重的行业之一^[1]。皮革废水具有高硫、高 Cr(Ⅲ)、高 pH、高盐、高悬浮物和高色度以及水质波动大等特点,如某猪皮制革厂,综合废水平均 COD 值为 3 000~4 000 mg/L^[2]。

目前,对于国内外的制革企业来说,基本上都是采用物理化学处理和生物处理相结合同时辅以深度处理的工艺流程^[3]。最常用的物理化学处理技术是混凝沉淀法和混凝气浮法,这些方法可以有效去除 S^{2-} 和 Cr(Ⅲ) 等的有害成分以及大量表面活性剂、染料等难降解有机物。制革废水 BOD_5/TN 值约 0.35~0.40,可生化性较好,因此生物处理法是制革废水处理的核心方法,大部分有机物和氨氮可以在生化处理单元去除^[4]。深度处理主要是通过高级氧化如 Fenton 等技术对生化出水中的 COD 等进行进一步去除以达到排放标准,因此生化处理单元运行的好坏直接影响到后续处理的运行费用。

本课题组前期调研结果表明,皮革在鞣制过程中加入的化料中单宁酸类聚合物占比较高,它们中的一部分会直接或间接的进入到后续的制革废水中,使得制革废水中难生物降解类有机物增加,有研究表明,单宁酸在好氧微生物的作用下去除率可以达到 90% 以上,但 COD 仍有 25% 的残留^[5]。同时,单宁对微生物具有广谱的抑制性^[6],即在增加处理系统有机负荷的同时可能会对活性污泥微生物产生毒性。探明单宁酸对活性污泥系统运行的影响规律,尤其是对活性污泥功能微生物的作用,以期单宁酸类鞣剂的使用以及污水处理系统的运行提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 试验装置与运行

批次试验在烧杯中进行,根据皮革加工与单宁酸类化料的用量估算废水中单宁酸类有机物浓度在十几到几十毫克/升,因此批次试验中选用 30 mg/L, 60 mg/L, 90 mg/L 作为供试单宁酸的浓度来研究单宁酸短期暴露对硝化菌代谢活性的影响,并根据此批

式试验的结果选择 60 mg/L 作为单宁酸长期暴露对功能微生物代谢活性影响研究的依据。

SBR 反应器的运行周期为 8 h,其中进水:2 min;反应:405 min(好氧段为 200 min,厌氧段为 205 min);沉淀:60 min;排水:5 min;闲置:2 min。反应器排水比为 0.5,水力停留时间(Hydraulic Retention Time, HRT)为 16 h,污泥停留时间(Sludge Retention Time, SRT)为 15 d。反应器温度控制在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 控制在 6.5~8.0。

两组反应器平行运行,其中 1 号反应器为对照组,2 号反应器为实验组,2 号反应器运行分为两个阶段,第一阶段(0~35 天)为反应器启动阶段,第二阶段(加药阶段)从第 36 天开始,向进水中投加 60 mg/L 单宁酸探究其对活性污泥处理系统及其功能微生物代谢活性的长期影响。

1.2 试验用水与接种污泥

反应器运行期间进水采用人工配置,并模拟城市污水水质,具体如表 1 所示,微量元素溶液组成如表 2 所示。接种污泥取自西安市第五污水处理厂曝气池末端。活性污泥呈现黄褐色,含有丰富的原生动物和良好的沉淀性能,混合液悬浮固体浓度在 7 500 mg/L 左右,具有良好的脱氮除磷性能。

表 1 反应器进水水质

组分	浓度/(mg/L)
COD(葡萄糖)	400
$\text{NH}_4^+ - \text{N}(\text{NH}_4\text{Cl})$	45
$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$	6
NaHCO_3	50
微量元素溶液	0.05

表 2 微量元素组分

物质	含量/(g/L)
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8
H_3BO_3	0.1
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.035
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.64
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.88
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.036
EDTA	0.05

1.3 分析方法

1.3.1 常规指标分析

本实验中常规项目如氨氮、亚硝氮、硝氮、磷酸盐和 COD 等分析方法,参考《水和废水监测分析方法》^[7].

1.3.2 其他分析方法

硝化菌代谢活性测定采用批式实验法^[8],利用扫描电镜^[9]对活性污泥的形貌进行表征和观察.

2 结果与讨论

2.1 单宁酸短期暴露对硝化菌代谢活性的影响

本试验选取 30 mg/L, 60 mg/L 和 90 mg/L 的浓度来研究单宁酸短期暴露对硝化菌代谢活性的影响.

图 1 为不同单宁酸浓度条件下的氨氧化速率(ammonia utilizing rate, AUR). 由图 1 可知,氨氧化速率随着单宁酸浓度的增加而降低. 当单宁酸的浓度从 0 增加到 30 mg/L 时,氨氧化速率从 4.42 mg NH₄⁺-N/gVSS h 降低到 4.29 mg NH₄⁺-N/gVSS h, 降幅不明显. 当单宁酸浓度增加到 60 mg/L 和 90 mg/L 时,氨氧化速率分别为 3.47 mg NH₄⁺-N/gVSS h 和 3.33 mg NH₄⁺-N/gVSS h, 降低比例为 21.5% 和 24.7%, 降幅明显, 并且影响程度接近. 由以上的实验结果和分析可知,单宁酸的短期暴露影响了活性污泥中氨氧化细菌的代谢活性,从而导致氨氧化速率降低.

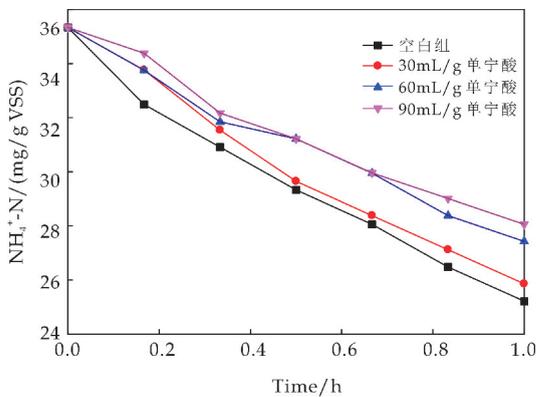


图 1 不同单宁酸浓度条件下的氨氧化速率

图 2 为不同单宁酸浓度条件下的亚硝酸盐氧化速率(nitrite utilizing rate, NUR). 由图 2 可知,亚硝酸盐氧化速率随着单宁酸浓度的增加而降低. 当单宁酸的浓度为 0 mg/L, 30 mg/L, 60 mg/L 和 90 mg/L 时,亚硝酸盐氧化速率分别为 5.04 mg NO₂⁻-N/gVSS h, 4.82 mg NO₂⁻-N/gVSS h, 4.57 mg NO₂⁻-N/gVSS h, 4.32 mg NO₂⁻-N/gVSS h, 降低比例分别为 4.37%, 9.33% 和 14.29%. 单宁酸的存在抑制了亚硝酸盐氧化菌的

代谢活性,每增加 30 mg/L 的单宁酸对亚硝酸盐氧化菌代谢活性的影响程度大致相当.

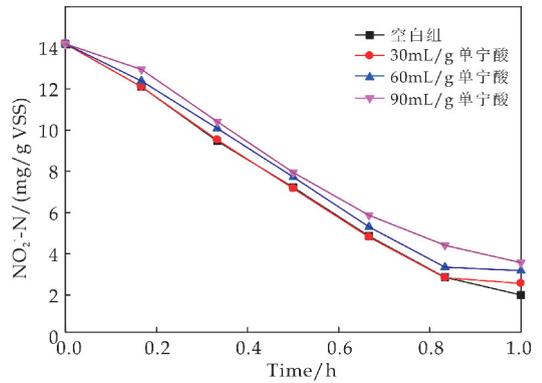


图 2 不同单宁酸浓度条件下的亚硝酸盐氧化速率

据上述实验结果及分析可知,单宁酸对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的代谢活性均有抑制作用,且随着单宁酸浓度的增加抑制程度更大. 相比较而言,单宁酸对氨氧化速率的影响程度大于对亚硝酸盐氧化速率,即对氨氧化菌的影响大于对亚硝酸盐氧化菌. 单宁酸属于多酚类物质,多酚类物质与蛋白质的结合是其最重要的特性之一^[10]. 有研究表明,单宁酸的存在会对纤维素酶和木聚糖酶的活性产生影响^[11]. 分析认为,单宁酸对硝化菌的活性的影响可能是限制了参与硝化反应的酶的活性所致.

2.2 单宁酸长期暴露对硝化菌代谢活性的影响

为探明单宁酸长期暴露对活性污泥处理系统运行效果尤其是硝化菌代谢活性的影响,试验启动 SBR 反应器,系统运行稳定后,投加 60 mg/L 的单宁酸,研究单宁酸长期暴露的影响.

经过 35 天的运行,系统污泥浓度稳定在 3 400 mg/L, pH 在 7.0~8.0 之间,系统启动完成,在 36 天的时候开始投加单宁酸.

2.2.1 氮磷和有机物的去除效率

反应器出水水质变化如图 3 所示. 由图 3 可知,污泥驯化期间(0~36 d) SBR 反应器氨氮的去除率一直比较高,基本处于检测不到的状态. 2 号反应器加单宁酸后,出水氨氮浓度从第七天开始呈现出逐渐增加的趋势,到第 11 天的时候基本稳定在 30 mg/L 左右.

亚硝氮的含量在加单宁酸后第 5 天出现增加的趋势,但是在第 8 天以后基本检测不到. 分析原因可能是在第 5 天的时候出现了亚硝氮的累积,而随着氨氧化细菌的活性越来越低,氨氮转化成的亚硝氮越来越少,反应器中的亚硝酸盐氧化菌将积累的亚硝氮转化为硝氮. 1 号反应器与 2 号反应器未加单宁酸阶段出水硝酸盐变化趋势基本一致,1 号

反应器运行基本稳定,出水硝酸盐浓度在 25 mg/L 所有. 2 号反应器加单宁酸后,由于氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌代谢活性受到抑制,因此进水中的氮主要以氨氮的形式从系统中排出,硝酸盐浓度维持在较低水平. 反应器出水磷酸盐变化如图 3 所示. 由图可知,加单宁酸后的前 5 天磷酸盐含量出现了由低到高再到低的变化,5 d 以后基本检测不到. 说明加单宁酸 5 天后聚磷菌能较快适应单宁酸的存在,进水中 60 mg/L 的单宁酸对聚磷菌无明显抑制作用.

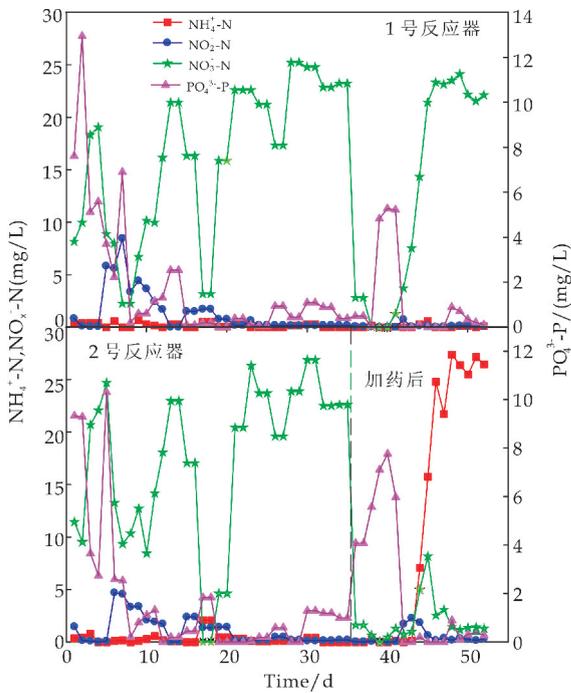


图 3 反应器出水水质变化

反应器出水 COD 变化如图 4 为所示. 由图 4 可知,反应器启动初期(0~11 d),运行效果不稳定,出水 COD 浓度在 30~120 mg/L,波动较大. 在运行的第 12~26 d,两个反应器的出水水质在 36~78 mg/L 范围内波动,逐渐趋于稳定. 在 27~35 d,出水 COD 浓度为 38 ± 3 mg/L,反应器达到稳定运行阶段. 从第 36 d 开始,向反应器中添加 60 mg/L 的单宁酸,可以看出,2 号反应器加入单宁酸的第二天出水 COD 由单宁酸加入前的 36 mg/L 升高到 84 mg/L,并且在 5 d 内持续上升到 110 mg/L,同时,1 号反应器出水 COD 基本稳定在 45 ± 8 mg/L. 由此可见,单宁酸的加入对有机物的去除起到了一定的抑制作用,这可能与单宁酸的抑菌有关^[12-14]. 另一方面,单宁酸属于多酚类物质,它的加入本身增加了进水中有机物的量,王勇等的研究结果表明,单宁酸经好氧微生物降解后仍有 25%左右的 COD 残留^[5].

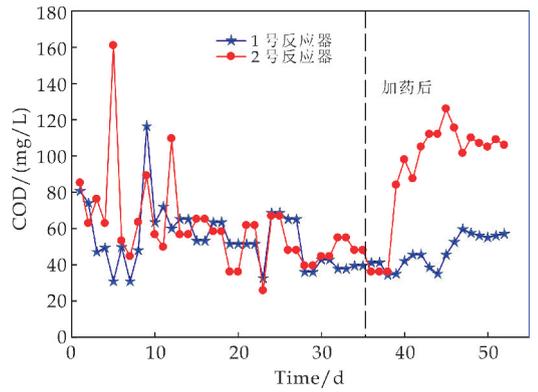


图 4 反应器出水 COD 的变化

2.2.2 污染物降解历程

典型周期内 SBR 系统中水质的历时变化如图 5 所示. 由图 5 可知,1 号反应器在整个周期内,氨氮逐渐下降,运行 2.5 h 后,反应器内的氨氮几乎为零,亚硝氮在运行期间逐渐下降,在一个小时后,基本在检测线以下. 硝酸盐处于一个逐渐上升的状态. 由氨氮和亚硝酸盐的过程曲线可以看出,氨氧化和亚硝酸盐的氧化几乎同时进行.

加单宁酸后第 10 天对 2 号反应器典型周期内 SBR 系统中的水质变化情况进行了检测,由图 5 可见,2 号反应器中氨氮最开始逐渐下降,2 h 以后基本保持在 29 mg/L. 亚硝氮一直处于检测不到的状态,硝酸盐氮浮动也不大. 说明加单宁酸以后对氨氧化细菌的代谢活性影响较大. 氨氧化过程受到抑制以后,亚硝酸盐氧化菌因缺少基质而使得亚硝氮一直处于较低水平.

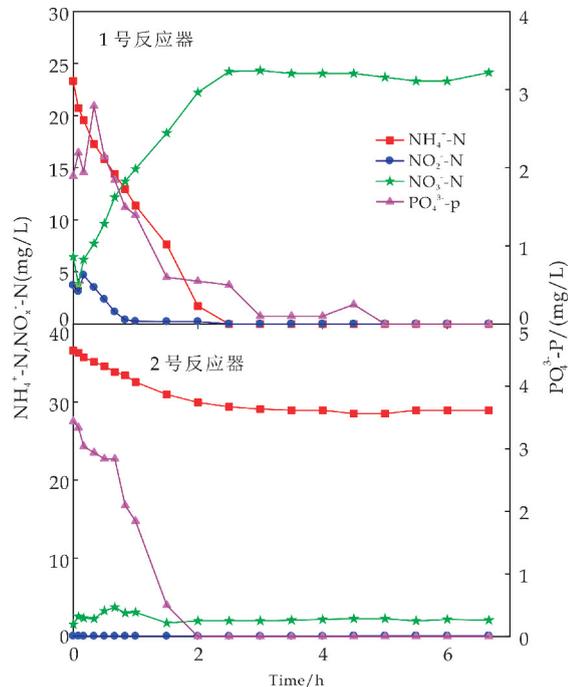


图 5 典型周期内 SBR 系统中水质的历时变化
在整个运行周期内,磷酸盐含量逐渐下降,运行

2~3 h 后, 反应器内的磷酸盐几乎为零. 可见, 60 mg/L 的单宁酸对磷酸盐的去除没有显著影响.

典型周期内 SBR 系统中 COD 的历时变化如图 6 所示. 进水以葡萄糖为碳源, 进水后 COD 迅速下降. 从图 6 的对比来看, 1 号反应器中出水 COD 浓度基本保持在 50 mg/L, 而加了单宁酸的 2 号反应器 COD 浓度基本保持在 100 mg/L, 与图 4 反应器出水 COD 浓度变化基本吻合.

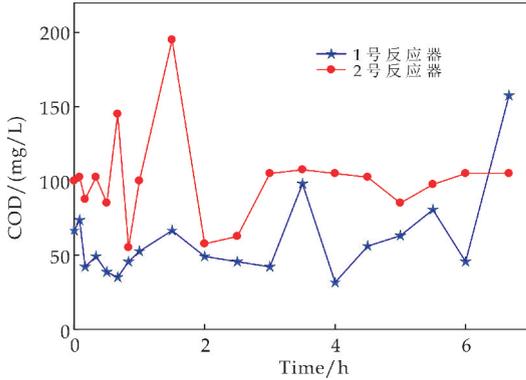


图 6 典型周期内 SBR 系统中 COD 的历时变化

2.2.3 对硝化菌代谢活性影响

对照组与实验组氨氧化速率与亚硝酸盐氧化速率对比如图 7 所示. 试验的温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. 由图 7 可知, 2 号反应器氨氧化速率明显不及对照组即 1 号反应器. 1 号反应器中活性污泥氨氧化速率为 $4.15\text{ mg NH}_4^+ - \text{N/gVSS h}$, 2 号反应器中活性污泥的氨氧化速率为 $2.69\text{ mg NH}_4^+ - \text{N/gVSS h}$. 说明单宁酸的长期暴露对氨氧化细菌的影响比较大. 这一点可以和单宁酸短期暴露的结果互相印证. 单宁酸对酶的抑制具有选择性^[15], 这可能是造成单宁酸对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌抑制程度不同的原因.

表 3 单宁酸短期、长期暴露对硝化代谢菌活性影响对照表

	对照组 AUR /($\text{mg NH}_4^+ - \text{N}$ /g VSS h)	实验组 AUR /($\text{mg NH}_4^+ - \text{N}$ /g VSS h)	降低比例 /%	对照组 NUR /($\text{mg NO}_2^- - \text{N}$ /g VSS h)	实验组 NUR /($\text{mg NO}_2^- - \text{N}$ /g VSS h)	降低比例 /%
单宁酸短期暴露	4.42	4.29	2.9	5.04	4.82	4.4
单宁酸长期暴露	4.15	2.69	35.2	5.01	2.09	58.3

2.3 显微镜检结果

显微镜观察是收集活性污泥质量信息最快捷有效的方法之一. 图 8 为对照组和实验组 100 倍显微镜检照片. 由图 8 可知, 1 号反应器中活性污泥絮体较大, 且结构密实. 絮体大而密实的活性污泥在水质发生变化时具有更高的抗冲击力. 同时固着型种属钟虫的存在也表明活性污泥活性良好^[16].

由 2 号反应器镜检图发现有拟轮毛虫属存在, 但污泥絮体明显减少, 且结构更为松散的特征是一致的. 结合污泥絮体情况及原生动物对活性污泥的

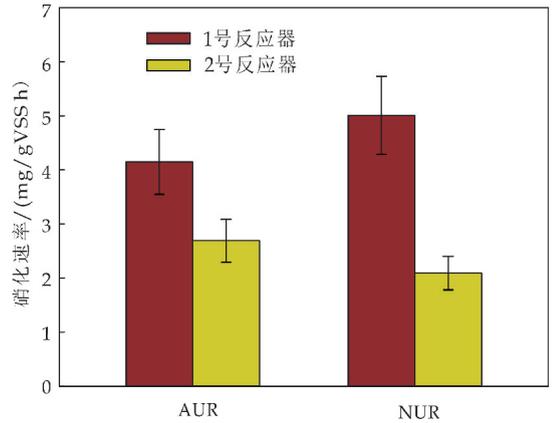
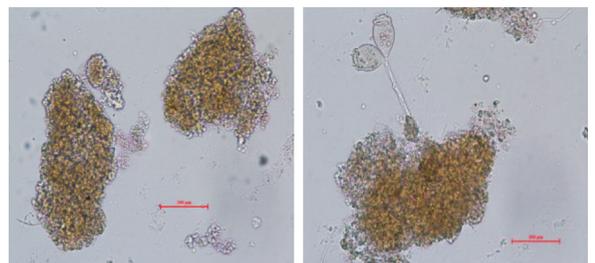


图 7 对照组(1 号反应器)和实验组(2 号反应器)硝化速率

2 号反应器亚硝酸盐氧化速率明显不及 1 号反应器. 1 号反应器中活性污泥亚硝酸盐氧化速率为 $5.01\text{ mg NO}_2^- - \text{N/gVSS h}$, 2 号反应器中活性污泥的亚硝酸盐氧化速率为 $2.09\text{ mg NO}_2^- - \text{N/gVSS h}$. 说明单宁酸的长期暴露同样对亚硝酸盐氧化细菌的影响也比较大, 抑制了亚硝酸盐氧化速率, 降低了亚硝酸盐氮的去除率.

表 3 为单宁酸短期暴露和长期暴露条件下硝化菌代谢活性变化的数据, 因长期暴露进水单宁酸浓度为 60 mg/L , 稀释比为 2, 即对应的反应器中单宁酸浓度为 30 mg/L , 因此将 30 mg/L 单宁酸短期暴露与反应器进水单宁酸浓度为 60 mg/L 代谢活性数据进行对比分析, 通过对比分析可知, 长期暴露对硝化菌代谢活性的抑制作用更明显, 长期暴露使得氨氧化和亚硝酸盐氧化的抑制率分别提高了 32.3% 和 53.9% . 即氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌对单宁酸的短期抑制具有一定程度的耐受性, 长期接触后具有慢性的毒性积累.

指示作用^[17]可知, 单宁酸的投加对活性污泥絮体结构及原生动物的生存造成了不利影响.



(a) 1 号反应器活性污泥显微镜检照片



(b) 2号反应器活性污泥显微镜检照片(加药后12天)

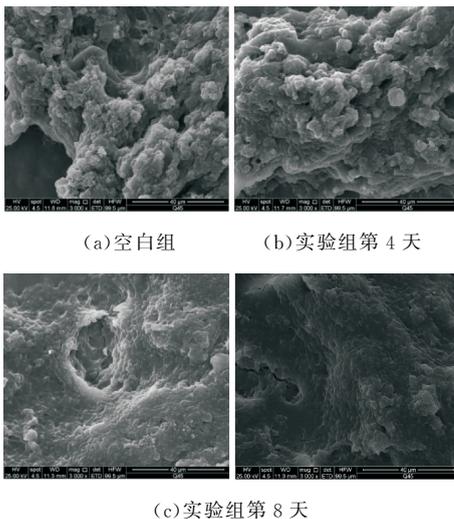
图8 对照组(1号反应器)和实验组

(2号反应器)显微镜检照片

2.4 SEM 结果

对照组和实验组运行不同时间段的 SEM 图如图 9 所示. 在对照组和实验组第 4 天的活性污泥样品中观察到大量的球菌, 活性污泥絮体空隙明显, 菌胶团之间的界限相对清晰, 第 8 天的活性污泥孔隙结构明显减少, 絮体分层结构削弱, 菌胶团之间的界限模糊. An 等^[18] 在研究三聚氰胺对活性污泥系统影响时观察到了类似的现象

大多数有毒物质都会对活性污泥产生不利影响. 单宁酸作为皮革工业中常用化料, 其在长期暴露的条件下不仅对硝化细菌的活性产生抑制作用, 也对活性污泥表面形态造成不利影响.



(a) 空白组

(b) 实验组第 4 天

(c) 实验组第 8 天

图9 对照组和实验组运行不同时间段的 SEM 图

3 结论

(1)单宁酸短期暴露对硝化菌活性具有明显抑制作用. 当单宁酸浓度从 0 mg/L 增加到 30 mg/L, 60 mg/L 和 90 mg/L 时, 氨氧化菌的活性分别下降了 2.95%, 21.5% 和 24.7%, 亚硝酸盐氧化菌活性分别下降了 4.37%, 9.33% 和 14.29%. 即单宁酸短期暴露对氨氧化菌的影响整体大于对亚硝酸盐氧化

菌.

(2)单宁酸长期暴露对污水处理系统的脱碳脱氮微生物均具有明显的抑制作用. 长期暴露使得氨氧化和亚硝酸盐氧化的抑制率分别提高了 32.3% 和 53.9%. 即氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌对单宁酸的长期暴露毒性高于短期暴露.

(3)单宁酸的长期暴露会使得活性污泥结构松散, 絮体减少. SEM 的结果表明, 污泥絮体孔隙结构减少, 絮体分层结构削弱, 菌胶团之间的界限趋于模糊.

参考文献

- [1] Wang Y, Li W G, Irini A, et al. Removal of organic pollutants in tannery wastewater from wet-blue fur processing by integrated Anoxic/Oxic (A/O) and Fenton process optimization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 22-29.
- [2] 马宏瑞. 制革工业清洁生产 and 污染控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] Dura I G, Rajasimman M. Biological treatment of tannery wastewater: A review[J]. *J. Environ. Sci. Technol.*, 2011, 4: 1-17.
- [4] Vaiopoulou E, Gikas P. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review[J]. *Water Research*, 2012, 46 (6): 549-570.
- [5] 王 勇, 李伟光, 杨 力, 等. 皮革废水有机污染物生物降解特性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(2): 604-610.
- [6] 黄 文, 石 碧, 姚 开. 植物单宁的生物降解[J]. *化学通报*, 2002(5): 321-325.
- [7] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] 裴立影, 姬少斌, 王霞霞, 等. 三聚氰胺及其金属络合物对活性污泥功能菌活性的影响[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(4): 11-16.
- [9] Chen X, Gao M, Zhu C, et al. Changes of chromium speciation and organic matter during low-temperature pyrolysis of tannery sludge[J]. *Environ. Sci. Pollut R*, 2018, 25(3): 2 495-2 505.
- [10] 谭 思, 吴卫国, 刘 炎, 等. 茶多酚与蛋白质的相互作用对蛋白质功能特性的影响研究进展[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(6): 310-312.
- [11] 田 野, 欧仕益. 单宁酸对纤维素酶和木聚糖酶活性的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(11): 193-198.
- [12] Maqsood J, Benjakul S. Retardation of haemoglobin-mediated lipid oxidation of Asian sea bass muscle by tannic acid during iced storage[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124: 1 056-1 062.

(下转第 25 页)



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0020-06

微藻胞外聚合物与棕鞭藻絮凝效率的关系

张安龙¹, 文 然¹, 苏琰儒², 张 波^{2*}

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 山西大同大学 医学院, 山西 大同 037000)

摘 要:细胞采收是微藻能源开发的关键. 通过比较棕鞭藻在 BG11、glu+BG11、生活污水三种环境的絮凝效率, 并对 AOM(Algal Organic Matter)进行组成分析, 以揭示 AOM 特性与微藻絮凝的关系. 结果表明, 生活污水中微藻絮凝效率最高(96%), AOM 产量最低(0.036 g/L); glu+BG11 中絮凝效率最低(68%), AOM 产量最高(0.109 g/L). 不同环境中微藻分泌的蛋白质浓度接近, 而多糖浓度的显著差异是 AOM 产量不同的主要原因, 其中 glu+BG11 中 AOM 所含的阿拉伯糖含量大幅增加, 生活污水中 AOM 单糖组分则以鼠李糖为主.

关键词:营养环境; 棕鞭藻; 胞外有机物; 絮凝

中图分类号: X703

文献标志码: A

Relationship between Algal Organic Matter and flocculation efficiency of *Ochromonas* sp.

ZHANG An-long¹, WEN Ran¹, SU Yan-ru², ZHANG Bo^{2*}

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

Abstract: Cell harvesting is the key to microalgae energy development. The flocculation efficiency of *Ochromonas* sp. in BG11, glu+BG11 and domestic wastewater was compared to reveal the relationship between the characteristics of AOM (Algal Organic Matter) and the flocculation of microalgae with the composition of AOM analyzed. The results showed that the flocculation efficiency of microalgae in domestic wastewater was the highest (96%), and the yield of AOM was the lowest (0.036 g/L). While, the flocculation efficiency of glu+BG11 was the lowest (68%), and the yield of AOM was the highest (0.109 g/L). The concentration of protein secreted by microalgae in different environments was similar, and the significant difference of polysaccharide concentration was the main reason for the different AOM production. The arabinose content of AOM in glu+BG11 increased significantly, while rhamnose was the main monosaccharide component of AOM in domestic wastewater.

Key words: nutritional environment; *Ochromonas* sp.; AOM; flocculation

* 收稿日期: 2021-05-14

基金项目: 陕西省科技厅重点研发计划项目(2017ZDXM-SF-096); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2020JQ-714)

作者简介: 张安龙(1962—), 男, 陕西咸阳市人, 教授, 研究方向: 造纸工业废水生物处理技术

通讯作者: 张 波(1986—), 男, 陕西西安人, 副教授, 博士, 研究方向: 微藻生物技术, zb546170683@163.com

0 引言

微藻是一类能进行光合作用的自养微生物,具有个体微小、分布广泛、油脂含量高、不占用耕地等特点,被广泛认为是最具前景的生物柴油原料^[1].微藻可以在各种污水中生长,直接降低二、三级出水中N、P等污染物的含量,利用污水培养微藻可在降低微藻培养成本的同时实现废水的净化与资源化利用^[2].

微藻个体微小,细胞直径一般为5~50 μm^[3],藻细胞表面带有负电荷,细胞间存在静电斥力,在水中处于稳定悬浮的状态,从而导致微藻细胞采收难度大^[4].现阶段,微藻生物质采收的方法主要包括离心法、重力沉降法、絮凝法等.其中,絮凝法被认为是实现大规模收获微藻的最佳方法.絮凝法是通过电中和、架桥或网捕作用,使分散的带电荷藻细胞聚集到一起,进而实现固液分离^[5].以铝盐为代表的多价金属盐类是微藻絮凝中应用最早的外加絮凝剂^[6].影响微藻絮凝的因素主要包括藻细胞属性、pH、营养环境.不同环境下微藻分泌的胞外有机物(AOM)产量与组分差异较大^[7],AOM的组分主要为多糖和蛋白质,它们会与藻细胞竞争有限的絮凝剂,从而对絮凝效果产生影响^[8].

棕鞭藻属于金藻门,金胞藻目,棕鞭金藻科,棕鞭藻属;无细胞壁;个体微小;在污水环境中具有较高的生长效率^[9].张波等^[7]研究表明棕鞭藻在不同营养环境中自絮凝效率存在差异,棕鞭藻更适合在低pH条件下的生活污水中絮凝.

微藻培养的主要方式包括自养生长模式(如:BG11培养基)、异养生长模式(如:微藻的高密度培养)、混养生长模式(如:利用各类污水进行微藻培养).目前,对于絮凝剂种类、絮凝方式以及理化条件对收获效率的影响有着大量报道,而不同环境下微藻絮凝差异及影响机制尚不明确.

因此,本文以棕鞭藻为研究对象,比较其在BG11培养基、glu+BG11培养基(含10 g/L葡萄糖的BG11培养基)及生活污水三种环境中的藻细胞絮凝效率,并分析微藻AOM产量及组分的差异,以揭示不同环境下AOM组成对微藻絮凝效率的影响机制.本研究将为在具有复杂理化条件的污水环境中建立高效微藻采收体系提供重要指导.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

硝酸,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;葡萄糖,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

氯化铝,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.1.2 主要仪器

QGZ-500A 智能光照培养箱,杭州琦胜科技有限公司;OPTIMA XPN-10 型低温超速离心机,美国贝克曼库尔特公司;Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计,美国安捷伦公司;PHS-25 台式数显 pH 计,上海圣科仪器设备有限公司.

1.2 微藻来源及培养条件

所用藻株分离自陕西科技大学人工湖,经16S rDNA 序列分析比对鉴定其为棕鞭藻属 *Ochromonas* sp. (Genebank 查找号 MN028256). 利用三种不同的培养基(BG11、glu+BG11、生活污水)培养棕鞭藻.其中,glu+BG11 培养基为 BG11 中添加 10 g/L 葡萄糖,生活污水培养基为经 3 层纱布过滤后再稀释 2 倍的生活污水,污水采自陕西科技大学污水处理厂进水口.

取三种培养基各 100 mL 并置于 250 mL 三角瓶中,接种微藻悬液至 OD₅₄₀ nm 为 0.2,光照培养箱内震荡培养 7 天.光照强度为 3 000 lx,温度 28 °C,光周期 L:D = 14 h:10 h,摇床转速 150 r/min.

1.3 微藻絮凝效率测定

吸取 10 mL 培养至稳定期的藻液置于 20 mL 试管中,加入不同体积的 Al³⁺ 溶液使得终浓度分别为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L,并充分震荡试管.微藻样品沉降 10 min 后于液面以下 2 cm 处取样,使用分光光度计测定吸光度并按照公式(1)计算絮凝效率^[10].

$$\text{絮凝效率}(\%) = 1 - \left(\frac{OD_{\text{最终}}}{OD_{\text{初始}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

式(1)中:OD_{初始}:藻液在 540 nm 下絮凝前的吸光度;OD_{最终}:藻液在 540 nm 下絮凝后的吸光度.

1.4 微藻 AOM 产量与组分分析

取 40 mL 藻液置于 50 mL 离心管中,5 000 g 离心 5 min 后弃上清,使用 0.85% 的生理盐水冲洗,5 000 g 离心 5 min,重复三次.再加入 0.85% 的生理盐水溶液于 50 °C 条件下加热 3 h.将处理后得到的微藻悬浮液于 11 000 g 离心 15 min,将上清液经 0.22 μm 滤膜过滤,即得到 AOM 溶液^[11].

取适量 AOM 溶液置于 50 mL 离心管后用 Whatman No. 1 滤膜进行过滤,将滤液于 10 000 r/min 离心 10 min.取上清液,加入等体积的丙酮,在 4 °C 条件下保存 48 h 后 10 000 r/min 离心 10 min,保留沉淀,冷冻 24 h,将所得粉末称量即为 AOM 干重^[12].

蛋白质含量测定选用考马斯亮蓝法^[13],多糖含量测定选用苯酚-硫酸法^[14],多糖组分测定采用离子

色谱分析法^[15], 荧光物质测定采用三维荧光光谱分析法^[16].

1.5 不同重悬体系下的微藻絮凝效率

设置以下 6 种体系进行微藻絮凝效率的测定: A, BG11 培养基微藻培养液; B, glu+BG11 培养基微藻培养液离心后上清重悬 BG11 的藻细胞; C, 生活污水微藻培养液离心后上清重悬 BG11 的藻细胞; D, glu+BG11 微藻培养液; E, 使用新鲜 BG11 重悬 glu+BG11 培养液中的藻细胞; F, 使用新鲜 glu+BG11 重悬 glu+BG11 培养液中的藻细胞.

2 结果与讨论

2.1 不同环境下棕鞭藻絮凝效率比较

如图 1 所示, 棕鞭藻在三种不同环境中由 Al^{3+} 诱导的絮凝效率在生活污水中最高, BG11 培养基中次之, glu+BG11 培养基中最低. Al^{3+} 投加量为 15 mg/L 时, 棕鞭藻在三种环境中絮凝效率差异最为明显, 生活污水中絮凝效率高达 89%, 约为 BG11 中絮凝效率的 1.27 倍, glu+BG11 中絮凝效率的 1.89 倍.

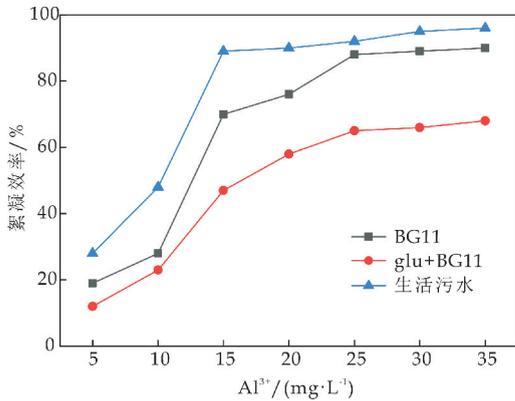


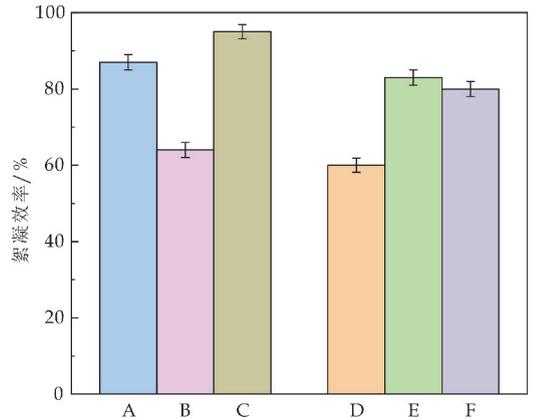
图 1 不同环境下棕鞭藻的絮凝效率比较

Zhang 等^[17]研究发现, 葡萄糖的添加使得同剂量 Al^{3+} 条件下, 藻细胞絮凝效率显著下降, 其原因是微藻在混养生长时分泌了大量对絮凝有一定抑制作用的物质, 从而对絮凝效果产生影响 glu+BG11 培养基中微藻絮凝效率达到 70% 时所需的 Al^{3+} 剂量为 35 mg/L, 而在 BG11 与生活污水中所需的 Al^{3+} 剂量仅为 15 mg/L 和 11 mg/L, 显著降低的絮凝剂用量和更高的絮凝效率有利于在生活污水环境中建立高效、经济的藻细胞絮凝收获体系. 在污水环境中建立高效絮凝收获体系将进一步降低微藻生物柴油制备的成本, 对实现微藻能源产业化应用具有重要的意义.

2.2 不同重悬体系对棕鞭藻絮凝效率的影响

图 2 描述了不同重悬体系对棕鞭藻絮凝效率的影响. 相较于 BG11 培养基(A 体系), 使用 glu+

BG11 中微藻培养液离心后的上清重悬 BG11 中的藻细胞(B 体系), 微藻絮凝效率由 A 体系中的 87% 降低至 64%, 使用生活污水中微藻培养液离心后的上清重悬 BG11 中的藻细胞(C 体系), 微藻絮凝效率由 A 体系中的 87% 升至 95% ($P < 0.05$). 该现象说明不同环境中微藻絮凝效率有明显差异, 其中 glu+BG11 培养基对于微藻絮凝有显著抑制作用.



A: BG11 培养基; B: glu+BG11 培养基离心后上清重悬 A 中的藻细胞; C: 生活污水培养液离心后上清重悬 A 中的藻细胞; D: glu+BG11 培养基; E: 新鲜 BG11 培养基重悬 D 中的藻细胞; F: 新鲜 glu+BG11 培养基重悬 D 中的藻细胞

图 2 不同重悬体系对棕鞭藻絮凝效率的影响

与 glu+BG11(D 体系)相比, 使用新鲜 BG11 培养基重悬 glu+BG11 培养液中的藻细胞(E 体系)絮凝效率由 D 体系中的 60% 升至 83%, 使用新鲜 glu+BG11 培养基重悬 glu+BG11 培养液中的藻细胞(F 体系)絮凝效率由 D 体系中的 60% 升至 80% ($P < 0.05$). 该现象说明在 glu+BG11 培养基中藻细胞絮凝受到抑制是由于微藻在生长代谢中分泌的某种物质, 而并非是培养基中葡萄糖本身的作用. 赵菲^[18]研究发现, 不同碳源对微藻自絮凝的影响有显著差异, 其中以淀粉为碳源的微藻在培养过程中分泌较高含量的 AOM 使得微藻絮凝效率较低, 其原因是在易代谢碳源缺乏的胁迫作用下促进了 AOM 的产生, 从而影响微藻的絮凝效率.

2.3 不同环境下棕鞭藻 AOM 的产量

不同环境对棕鞭藻 AOM 产量的影响如图 3 所示. 在不同 pH 条件下, 棕鞭藻在 glu+BG11 中 AOM 产量均最高, BG11 中次之, 生活污水中最低. 这是因为藻细胞在利用有机碳源的过程中代谢途径不同而导致的, 此外在培养介质中不同 C/N 比也会对 AOM 产量产生影响^[19]. 当 pH 为 11 时, BG11、glu+BG11、生活污水三种环境中 AOM 产量均达到最大值, 分别为 0.042 g/L、0.109 g/L、0.036 g/L. 当 pH 为 2 时, glu+BG11 中 AOM 产量约为 BG11 中 AOM 产量的 2.5 倍, 生活污水中

AOM 产量的 3.8 倍 ($P < 0.05$). 张波等^[7]研究发现,在 glu+BG11 培养基中当 pH 为 11 时棕鞭藻絮凝效率低至 21.2%,在生活污水中当 pH 为 2 时棕鞭藻絮凝效率高达 86.01%,这与微藻在不同 pH 条件下 AOM 的产量不同有关. Li 等^[20]研究发现微藻 AOM 产量与培养基中的有机物成分有关,有机碳源的添加会促进微藻产生大量的 AOM. AOM 中含有大量的胞外多糖,由于胞外多糖中包含负电荷的基团能够与溶液中带有正电荷的离子产生电中和作用,从而对微藻的絮凝产生抑制作用.

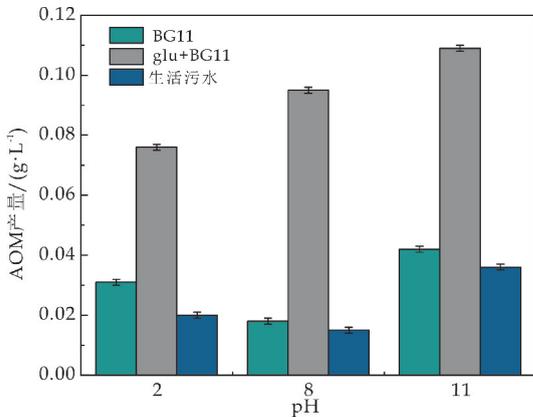


图 3 不同环境对棕鞭藻 AOM 产量的影响

2.4 不同环境下棕鞭藻 AOM 的组分分析

2.4.1 AOM 中多糖与蛋白质含量

如图 4 所示,用不同环境培养的微藻 AOM 中多糖含量为 0.002~0.021 g/L,多糖含量差异明显. glu+BG11 培养基中多糖含量最高, BG11 培养基次之,生活污水最低. Dries Vandamme 等^[21]研究发现,斜生栅藻自絮凝过程受到抑制是因为溶液中的多糖与磷酸盐竞争从而干扰 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体的形成,且多糖中主要是阴离子多糖发挥抑制絮凝作用,如葡萄糖醛酸.

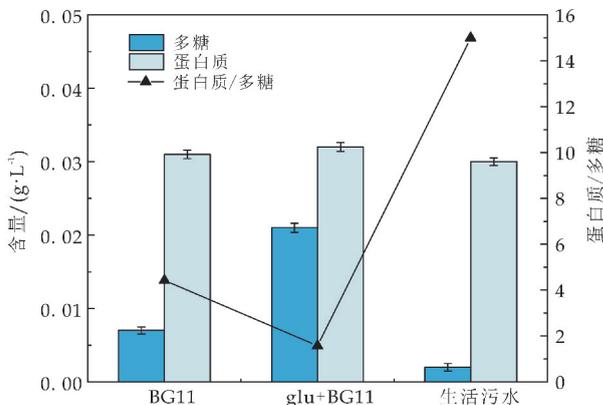


图 4 不同环境下棕鞭藻 AOM 中多糖与蛋白质含量

BG11、glu+BG11、生活污水三种环境中蛋白质含量较为接近,蛋白质/多糖的比例依次为

4.429、1.571、15 ($P < 0.05$). Huang 等^[22]研究表明 AOM 中蛋白质是疏水官能团的重要来源,对藻细胞的桥接具有一定作用,蛋白质/多糖越高,微藻细胞之间连接就越紧密,从而促进了絮凝. 这与图 1 中棕鞭藻在三种不同环境下由 Al^{3+} 诱导的絮凝效率在生活污水中最高, BG11 培养基中次之, glu+BG11 培养基中最低结果相一致.

2.4.2 AOM 中单糖组成及含量

表 1 描述了棕鞭藻在不同环境中所产 AOM 的单糖组成以及含量. glu+BG11 培养基所产 AOM 的单糖种类最多(5 种),其次为生活污水(4 种)、BG11 培养基(3 种). 陈潮州^[19]研究发现以葡萄糖为碳源的微藻 AOM 检测到 6 种单糖、以乙酸钠为碳源的微藻 AOM 中检测到 8 种单糖; Alam 等^[23]发现了小球藻的多糖由葡萄糖、甘露糖和半乳糖组成; Mishra 等^[24]发现 *D. salina* 胞外多糖中含有半乳糖、葡萄糖、木糖和果糖四种单糖; Shi 等^[25]发现 *C. pyrenoidosa* 的多糖主要由甘露糖和葡萄糖组成. 由此表明,不同环境、微藻种属差异会对 AOM 单糖的组成产生重要影响.

在 glu+BG11 培养基中,阿拉伯糖产量最多,鼠李糖产量最少仅为 0.973 mg/L,阿拉伯糖的产量约为鼠李糖的 13 倍. 在生活污水中,鼠李糖的含量最高约为 1.574 mg/L,半乳糖的含量最少仅为 0.032 mg/L,鼠李糖的含量高于岩藻糖、葡萄糖、半乳糖总含量之和. 微藻 AOM 中单糖组成的差异会影响藻细胞的絮凝效率, Rashid 等^[26]研究发现岩藻糖比其他单糖亲水性弱、疏水性强,阿拉伯糖能够抑制细胞聚集特性,鼠李糖与半乳糖为藻细胞生长提供能源.

表 1 不同环境下棕鞭藻所产 AOM 的单糖组成

营养环境	单糖含量/(mg·L ⁻¹)					
	阿拉伯糖	葡萄糖	甘露糖	半乳糖	鼠李糖	岩藻糖
BG11	3.678	2.196	1.126	—	—	—
glu+BG11	12.715	3.559	1.488	2.265	0.973	—
生活污水	—	0.181	—	0.032	1.574	0.213

2.4.3 AOM 的三维荧光光谱分析

棕鞭藻所产 AOM 的三维荧光光谱图如图 5 所示. 结果发现,不同环境下棕鞭藻所产 AOM 均存在类蛋白荧光峰(A 峰, $\lambda_{\text{ex/em}} = 225 \sim 250/280 \sim 360\text{nm}$)与酪氨酸荧光峰(B 峰, $\lambda_{\text{ex/em}} = 260 \sim 290/300 \sim 330\text{nm}$),可见富里酸荧光峰(C 峰, $\lambda_{\text{ex/em}} = 240 \sim 260/430 \sim 460\text{nm}$)仅存在于 BG11 培养基中.

glu+BG11 培养基中棕鞭藻所产 AOM 的类蛋白 A 峰、酪氨酸 B 峰荧光强度明显高于 BG11 培养基、生活污水,这与有机碳源促进棕鞭藻生成大量的 AOM 有关. 在 glu+BG11 培养基中,棕鞭藻细胞快速生长,使得藻细胞更快达到生长衰减期,衰老、死亡的藻细胞会释放出大量的荧光物质,从而导致荧光物质强度增强. 类蛋白与可溶性微生

物副产物较易被微生物降解利用,并且微生物在利用糖类、蛋白类化合物时,会造成腐殖酸等大分子物质的积累.同时,藻类胞外有机物所含荧光物质的强度、类型与藻种、生长阶段、生长环境均有关,曾滢^[27]研究发现,铜绿微囊藻在生长稳定期会较多地利用荧光物质中容易吸收的酪氨酸和类色氨酸维持生命,而在生长适应期或衰亡期更多的是利用溶液中的非荧光物质维持生长繁殖.

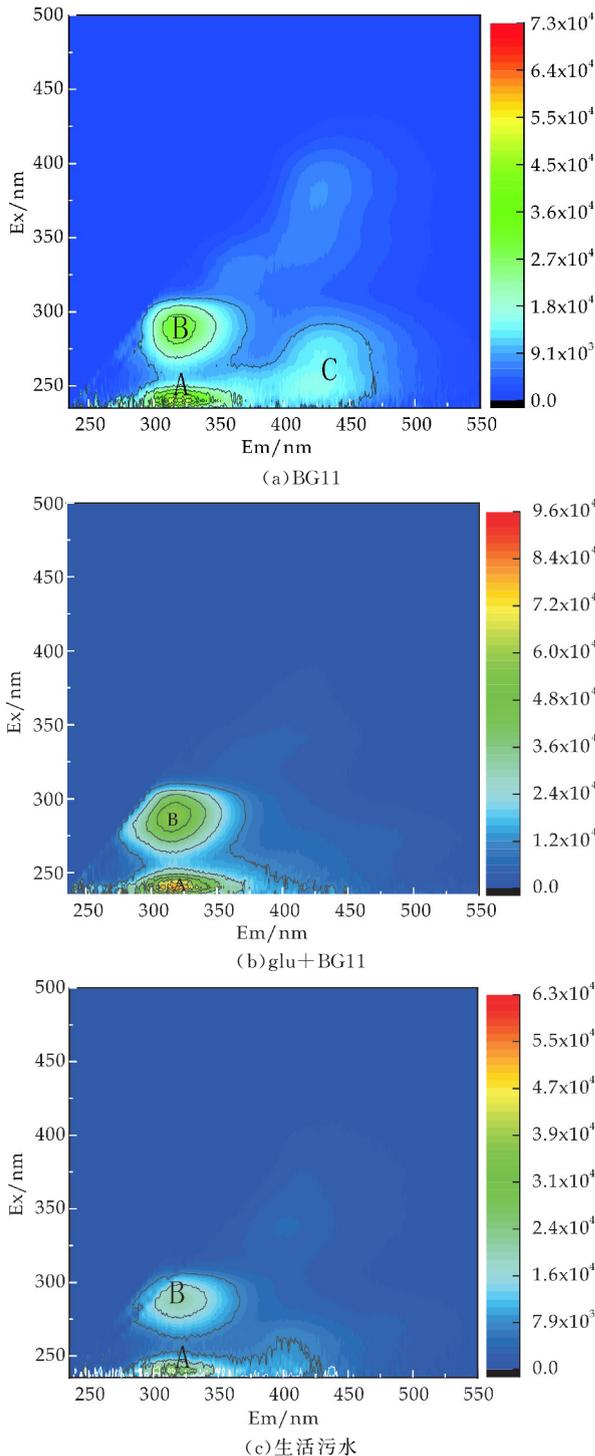


图 5 不同环境下棕鞭藻 AOM 的三维荧光光谱图

3 结论

棕鞭藻在生活污水中具有最高的絮凝效率与最低的 AOM 产量,在含糖体系中由于葡萄糖的添加使得微藻 AOM 产量显著增加,进而对藻细胞絮凝产生强烈抑制.与此同时,含糖体系中的 AOM 所含的单糖种类最多且阿拉伯糖含量最高,而生活污水中 AOM 单糖组分以鼠李糖为主.

参考文献

- [1] 谢章彰. 菌藻共培养促进微藻生长的研究及其相互作用机制探索[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [2] 胡沅胜, 刘 斌, 郝晓地, 等. 微藻处理污水中的絮凝分离/采收研究现状与展望[J]. 环境科学学报, 2015, 35(1): 12-29.
- [3] Zamalloa Carlos, Vulsteke Elien, Albrecht Johan, et al. The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae[J]. Biore-source Technology, 2011, 102(2): 1 149-1 158.
- [4] 陈晓燕, 林向阳, 王 静, 等. 三种絮凝剂在微藻收获中的研究[J]. 农产品加工, 2015(4): 4-8.
- [5] 郭锁链, 赵心清, 白凤武. 微藻采收方法的研究进展[J]. 微生物学通报, 2015, 42(4): 721-728.
- [6] 赵燕丽. 几种絮凝剂对微藻采收及生物柴油制备的影响[D]. 济南: 山东建筑大学, 2019.
- [7] 张 波, 刘少卓, 张安龙, 等. 不同生境对棕鞭藻自絮凝的影响[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(1): 38-43.
- [8] 刘 云. 不同营养环境下海洋微藻生化组成与分子生物学响应特征研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2012.
- [9] 张 波, 刘珂轶, 张安龙, 等. 不同营养环境下棕鞭藻共栖细菌的群落结构比较[J]. 环境科学学报, 2020, 40(8): 2 812-2 818.
- [10] 施华升, 沈仁豪, 胡 振, 等. 外源活性污泥胞外聚合物对小球藻聚集行为的影响[J]. 应用与环境生物报, 2019, 25(3): 570-577.
- [11] 赵 艳, 汪 成, 王超霞, 等. 一株新型自絮凝凯式拟小球藻的两步培养产油技术[J]. 水生生物学报, 2019, 43(1): 196-204.
- [12] Henderson Rita K, Baker Andy, Parsons Simon A, et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms[J]. Water Research, 2008, 42(13): 3 435-3 445.
- [13] 李 娟, 张耀庭, 曾 伟, 等. 应用考马斯亮蓝法测定总蛋白含量[J]. 中国生物制品学杂志, 2000(2): 118-120.
- [14] 杨勇杰, 姜瑞芝, 陈英红, 等. 苯酚硫酸法测定杂多糖含量的研究[J]. 中成药, 2005, 27(6): 706-708.
- [15] 牟世芬, 朱 岩, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[J]. 分析化学, 2018, 46(7): 1 038.

- [16] 吕桂才. 溶解有机物三维荧光光谱结合多变量分析在赤潮藻识别中的应用[D]. 青岛:中国海洋大学,2010.
- [17] Bo Zhang, Sanfeng Chen. Effect of different organic matters on flocculation of *Chlorella sorokiniana* and optimization of flocculation conditions in swine manure wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192:774-780.
- [18] 赵菲. 碳源对自絮凝微藻 *Neocystis mucosa* SX 的胞外聚合物特征的影响研究[D]. 太原:山西大学,2020.
- [19] 陈潮洲. 基于有机碳源的微藻培养与收获工艺的研究[D]. 福州:福州大学,2015.
- [20] Yuan Guang Li, Ling Xu, Ying Ming Huang, et al. Microalgal biodiesel in China: Opportunities and challenges [J]. *Applied Energy*, 2010, 88(10):3 432-3 437.
- [21] Dries Vandamme, Imogen Foubert, Ilse Fraeye, et al. Influence of organic matter generated by *Chlorella vulgaris* on five different modes of flocculation [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124:508-511.
- [22] Zhaosong Huang, Yafei Wang, Li Jiang, et al. Mechanism and performance of a self-flocculating marine bacterium in saline wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334:732-740.
- [23] Alam M A, Wan C, Guo S L, et al. Characterization of the flocculating agent from the spontaneously flocculating microalga *Chlorella vulgaris* JSC-7 [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, 118(1):29-33.
- [24] Mishra A, Jha B. Isolation and characterization of extracellular polymeric substances from micro-algae *dunaliella salina* under salt stress [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(13):3 382-3 386.
- [25] Shi Y, Sheng J, Yang F, et al. Purification and identification of polysaccharide derived from *Chlorella pyrenoidosa* [J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(1):101-105.
- [26] Naim Rashid, Manoranjan Nayak. Efficient microalgae harvesting mediated by polysaccharides interaction with residual calcium and phosphate in the growth medium [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 234:150-156.
- [27] 曾滢. 铜绿微囊藻与好氧细菌微生态系统的实验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2015.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 19 页)

- [13] Barrajon Catalan E, Fernandez Arroyo S, Saura D, et al. Cistaceae aqueous extracts containing ellagitannins show antioxidant and antimicrobial capacity and cytotoxic activity against human cancer cells [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48:2 273-2 282.
- [14] Hancock V, Dahl M, Vejborg R M, et al. Dietary plant components ellagic acid and tannic acid inhibit *Escherichia coli* biofilm formation [J]. *Journal of Medical Microbiology*, 2010, 59:496-498.
- [15] 石碧, 狄莹. 植物多酚 [M]. 北京:科学出版社,2000:111-114.
- [16] 蔡琳娜. 原生动物在活性污泥系统中的重要作用 [J]. *哈尔滨师范大学自然科学学报*, 2010, 26(5):88-91.
- [17] 沈蕴芬, 张总舍, 龚循矩, 等. 微生物监测新技术 [M]. 北京:中国建筑工业出版社,1990.
- [18] An H X, Li X M, Yang Q, et al. The behavior of melamine in biological wastewater treatment system [J]. *Hazard Mater*, 2017, 322:445-453.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0026-05

小麦根系溶液活化生物炭吸附态 Cd 的机制研究

任心豪, 杨淑媛, 陈 乔, 何佳怡, 张 明

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为探究根系环境对生物炭吸附态 Cd 的影响,制备和选取了对 Cd 吸附机理较为单一的生物炭,并添加到 Cd 污染的酸性和碱性土壤中,得到生物炭吸附态 Cd,研究小麦根系溶液及有机酸(草酸和苹果酸)对生物炭上吸附态 Cd 的解吸作用. 研究结果显示,小麦和猪粪在 700 °C 制备的生物炭(WBC700 和 PBC700)添加到酸性土壤中约有 11.7% 和 9.2% 的 Cd 迁移到 WBC700 和 PBC700 上,高于碱性土壤中 Cd 向 WBC700 和 PBC700 上的迁移率,并且高于 Cd 向小麦在 300 °C 制备的生物炭(WBC300)上的迁移率. 与 CaCl₂ 溶液相比,小麦根系分泌物可促进 WBC300 上 Cd 的解吸,但对 BC700 上 Cd 的解吸影响不显著. 草酸和苹果酸均能促进三种生物炭上 Cd 的解吸,其中对 WBC700 和 PBC700 上 Cd 的解吸影响较大. 苹果酸作用下,WBC700 和 PBC700 上 Cd 的解吸率从 35% 分别提高到了 85% 和 50%. 草酸作用下,WBC700 上 Cd 的解吸率从 35% 提高到了 42%,但抑制了 PBC700 上 Cd 的解吸. 结合三种生物炭吸附 Cd 的机理,有机酸可通过溶解和络合作用促进生物炭上 Cd 的释放,同时低浓度草酸可吸附在生物炭上进而抑制 Cd 的解吸.

关键词:根系溶液; 苹果酸; 草酸; 生物炭; 镉; 解吸

中图分类号:X173

文献标志码:A

Study on the activated mechanism of Cd on biochars by wheat root solution

REN Xin-hao, YANG Shu-yuan, CHEN Qiao, HE Jia-yi, ZHANG Ming

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

Abstract: To explore the effect of rhizosphere environment on Cd adsorbed on biochars, the biochars with relative single adsorption mechanism were prepared and added to Cd polluted acidic or alkaline soil. The effects of wheat root solution and organic acids (oxalic acid and malic acid) on the desorption of Cd from biochars were studied. The results showed that when biochars prepared from wheat and pig manure at 700 °C (WBC700 and PBC700) were added to acidic soil, about 11.7% and 9.2% of Cd migrated from soil to biochars. And the migration amount of Cd from acidic soil to BC700 was higher than those from alkalinity soil to BC700 (WBC700 and PBC700), and those from both acidic and alkalinity soil to WBC300. Compared with the CaCl₂ solution, the wheat root exudate can promote the desorption of Cd from WBC300, but without affect the desorption of Cd from BC700. Both oxalic acid and malic acid can promote the desorption of Cd from the three biochars, among which the desorp-

* 收稿日期:2021-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(41703106); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2020JQ-719)

作者简介:任心豪(1987—),男,河南新乡人,副教授,博士,研究方向:土壤污染修复

tion of Cd from WBC700 and PBC700 were significantly affected. By using malic acid, the desorption rate of Cd from WBC700 and PBC700 increased from 35% to 85% and 50%, respectively. Oxalic acid increased the desorption rate of Cd from WBC700 from 35% to 42%, but inhibited the desorption of Cd from PBC700. Combined with the Cd adsorption mechanism on biochars, organic acids can promote the release of Cd from biochars through dissolution and complexation. The adsorption of oxalic acid on biochars can also inhibit the desorption of Cd from biochar.

Key words: root solution; malic acid; oxalic acid; biochar; cadmium; desorption

0 引言

随着人类社会经济的快速发展,我国土壤污染日趋严重,土壤污染已严重威胁到国家粮食安全,若不合理控制,污染物将通过食物链传递对人体健康造成影响^[1,2]。我国土壤镉(Cd)污染以轻微和轻度污染为主,全面停耕这些轻污染农田将威胁到国家粮食安全,可见如何实现边生产边修复此类污染土壤已经成为解决我国当前环境问题的重要研究方向。

生物炭是由农业废弃物在完全或部分缺氧条件下热解炭化生成的一类高度芳香化难熔性高聚物^[3]。生物炭具有较高的有机质含量,较大的比表面积和微孔结构,以及表面含有大量的极性官能团和无机灰分,对重金属表现出较强的吸附作用^[4]。生物炭添加到土壤中也显著增加了土壤体系对重金属的阻控能力,从而降低了作物对重金属的富集,被认为是一种良好的污染土壤钝化材料^[5,6]。作为一种污染土壤钝化剂的首要条件是,生物炭对土壤体系中污染物具有长效性的固定作用,但到目前为止,生物炭对土壤中重金属固定的长期作用尚未取得一致性的认识^[7,8]。

重金属进入到植物体内的主要途径之一是植物吸收,其中根系吸收是重要途径。与非根际环境相比,根际环境是土壤中最具活力的部分,是影响污染物生物有效性的主要介质。植物根系广泛存在于农业土壤中,尤其是生物炭添加的农业土壤中。植物根系在生长的过程中,释放大量的有机分泌物,如有机酸、氨基酸和糖^[9]。这些根际分泌物对生物炭吸附态重金属的影响(活化或固化)直接影响到生物炭吸附锁定土壤中重金属的长效性^[10,11]。但到目前为止,根际环境对生物炭吸附态重金属的影响机理仍不清楚。

本研究以小麦根系分泌物为研究对象,在前期定量分析生物炭吸附 Cd 机理的基础上,开展解吸实验,探究根系分泌物对生物炭吸附态 Cd 的活化或固定作用并分析其微观机理,以期能为生物炭修复 Cd 污染农田提供基础数据。

1 实验部分

1.1 生物炭和土壤样品

(1)生物炭:根据前期研究结果^[9],选用小麦秸秆在 300 °C 和 700 °C,猪粪在 700 °C 的 N₂ 氛围下热解制备三种吸附机理不同的生物炭。将收集得到的小麦秸秆和猪粪(取自山西省运城市芮城县某农田及养猪场)风干,去除碎石等异物,粉碎备用。利用管式炉分别对两种生物质进行热解制备生物炭,升温速率为 5 °C min⁻¹,升温至 300 °C 或 700 °C,并保持 2 h,期间通氮气。将制备得到的生物炭研磨过筛,分别标记为 WBC300、WBC700 和 PBC700,具体制备方法如文献^[9,12]。

(2)土壤:土壤取自 Cd 污染农田,其中酸性土壤取自广西某农田,pH 为 5.6,Cd 含量为 3.7 mg · kg⁻¹;碱性土壤取自陕西凤县某农田,pH 为 8.9,Cd 含量为 3.2 mg · kg⁻¹。两种土壤经自然风干后,研磨过 2 mm 筛子,备用。酸性土壤标记为 A,碱性土壤标记为 B。

1.2 生物炭吸附态 Cd 的制备

将 WBC300、WBC700 和 PBC700 三种生物炭分别与石英砂混合均匀,其中生物炭添加量为 3% (质量比),石英砂使用前先用稀 HCl(1:1)浸泡 24 h,然后用自来水彻底冲洗,去除残余 HCl,最后用去离子水清洗石英砂,晾干。将生物炭与石英砂混合物装在 12 500 目(1 μm)尼龙筛中,并分别放进土壤 A 和 B 中,调节土壤含水量达到 40% 最大持水量,置于 25 °C 恒温培养箱中避光培养 14 d。之后,取出生物炭与石英砂混合物,冷冻干燥,备用。酸性土壤中老化后生物炭分别记为:A-WBC300、A-WBC700、A-PBC700;碱性土壤中老化后生物炭分别记为:B-WBC300、B-WBC700、B-PBC700。

1.3 解吸作用

1.3.1 根系分泌液对生物炭吸附态 Cd 的解吸作用

利用水培法收集小麦根系溶液,具体操作方法参考文献^[13]。取适量老化的生物炭(B-WBC300、B-WBC700、B-PBC700、A-WBC300、A-WBC700、A-PBC700)加入到 20 mL 离心管中,再加入 10 mL 收集得到的小麦根际溶液,以 CaCl₂ 溶液为空白对照,调整 CaCl₂ 浓度,保持空白溶液与根系溶液相同含盐量,旋紧盖子,置于摇床中,于 20 °C 和

120 r · min⁻¹条件下连续振荡 24 h,取出,离心,使固液分离,将体系中 90% 的上清液替换为解吸液(根系溶液或 CaCl₂ 溶液),重复上述操作,连续进行 3 次解吸.每次收集到的上清液过 0.45 μm 滤膜,利用原子吸收光谱仪(ZEEnit 700P, Analytik jena, 德国)测定上清液中 Cd 含量.

1.3.2 草酸和苹果酸对生物炭吸附态 Cd 的解吸作用

为研究根系溶液主要成分对生物炭吸附态 Cd 的解吸作用,选用草酸和苹果酸为根系溶液组分进行解吸动力学实验.取一定量三种生物炭分别加入到 40 mL 样品瓶中,加入初始浓度为 100 mg · L⁻¹ 的 Cd 溶液进行单点吸附实验.吸附 48 h 后,离心,弃去上清液,分别加入 10 mL 1 mmol · L⁻¹ 草酸或苹果酸溶液(溶液 pH 为 5.0),旋紧盖子,置入摇床中振荡,振荡条件为 20 °C, 120 rpm. 分别于 1 min、3 min、5 min、7 min、10 min、30 min、1 h、3 h、5 h、9 h、15 h、24 h、48 h、72 h 取样,离心,取上清液并过 0.45 μm 滤膜,利用原子吸收光谱仪测定上清液中 Cd 含量.

1.4 Cd 含量的测定

土壤和生物炭中 Cd 含量采用硝酸-高氯酸-氢氟酸联合加热消解后,利用原子吸收光谱仪测定^[5].上清液中 Cd 含量直接利用原子吸收光谱仪测定.

1.5 数据处理

利用 Elovich 模型对解吸动力学数据进行拟合^[14].拟合公式如式(1)所示.

$$Q_t = a + b \ln t \tag{1}$$

式(1)中:Q_t 为生物炭中 Cd 的释放量,mg · g⁻¹;a,b 为常数.

吸附解吸实验中设置 3 个平行,利用 Microsoft 2010 Excel 软件计算均值和标准差.利用 Origin 2018 拟合解吸动力学方程和绘图.

2 结果与讨论

2.1 生物炭对土壤中 Cd 的固定作用

生物炭添加到土壤后,两种土壤中的 Cd 均不同程度地向生物炭迁移,迁移率如图 1 所示.两种土壤中的 Cd 向不同生物炭上的迁移率均不同.碱性土壤中,Cd 向 WBC300、WBC700 和 PBC700 的迁移率分别为 1%、5.1% 和 8.6%;酸性土壤中,Cd 向 WBC300、WBC700 和 PBC700 的迁移率分别为 6.6%、11.7% 和 9.2%.虽然两种土壤中 Cd 含量相差不大,但相对于碱性土壤,酸性土壤中 Cd 的迁移性较强,这可能主要是由于酸性土壤 pH 值

较低,以游离态形式存在的 Cd 含量较高,Cd 的生物有效性较强^[7].碱性土壤中,PBC700 和 WBC700 吸附固定 Cd 的含量显著强于 WBC300 吸附固定 Cd 的量;而在酸性土壤中,高温生物炭吸附固定 Cd 含量与低温生物炭吸附固定 Cd 含量差别相差较小.这表明生物炭吸附固定土壤中 Cd 含量,不仅与土壤中 Cd 的迁移性有关,还与生物炭吸附 Cd 的机理及土壤性质相关.

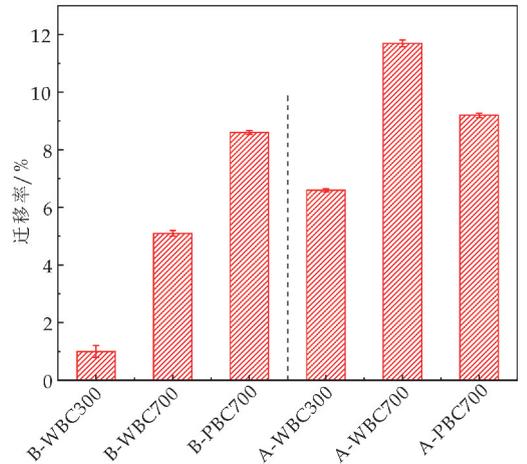


图 1 不同土壤中 Cd 向生物炭上的迁移率

2.2 根系溶液及有机酸对生物炭吸附态 Cd 的解吸作用

为了探讨根系溶液对生物炭上 Cd 的吸附解吸的影响,以收集到的小麦根系溶液为解吸液,对生物炭上 Cd 进行连续 3 次解吸,解吸率如图 2 所示.由于 PBC700 和 WBC700 解吸后溶液中 Cd 含量低于检出限,数据未提供.与 CaCl₂ 溶液相比,小麦根系溶液可促进 WBC300 上 Cd 的释放.而且前两次的解吸率显著高于 CaCl₂ 溶液作为解吸液对生物炭上 Cd 的解吸率.与 WBC700 和 PBC700 相比,WBC300 上的 Cd 更易解吸下来.本课题组前期研究结果表明,PBC700 主要通过沉淀作用(贡献率 91.9%)吸附 Cd,WBC700 主要通过沉淀作用(贡献率 50.0%)和离子交换作用(贡献率 32.0%)吸附 Cd,而 WBC300 主要通过络合作用(贡献率为 39.9%)和离子交换作用(贡献率 38.0%)吸附 Cd^[9].由于解吸后溶液的 pH 值较高(7.5),难以将生物炭上沉淀形式的 Cd 溶解,这可能是根系溶液未能将高温生物炭上 Cd 解吸下来的主要原因.

为了进一步探讨根系溶液对生物炭上 Cd 解吸的机理,本研究选用根系溶液中含量较高的有机酸-草酸和苹果酸作为解吸液进行解吸实验.两种有机酸对三种生物炭上 Cd 的解吸率随时间变化趋势如图 3 所示,解吸动力学拟合参数如表 1 所示.

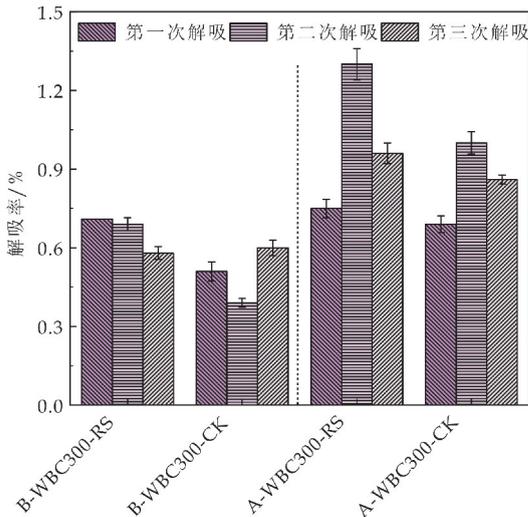
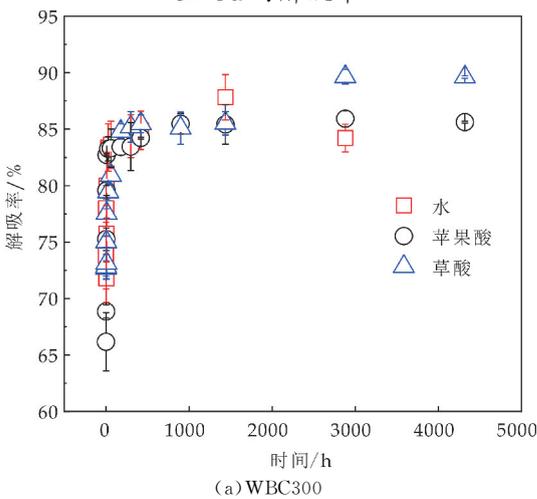
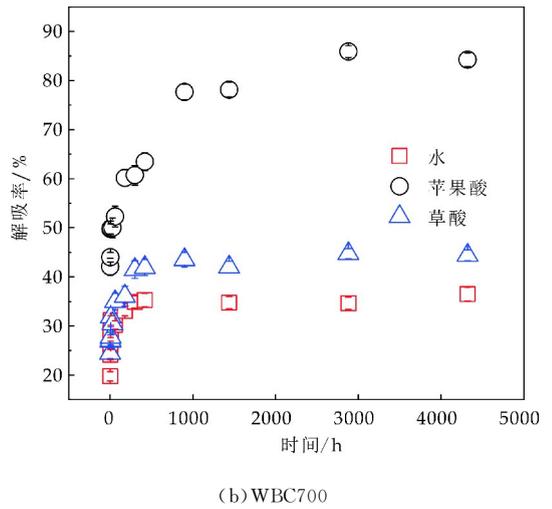


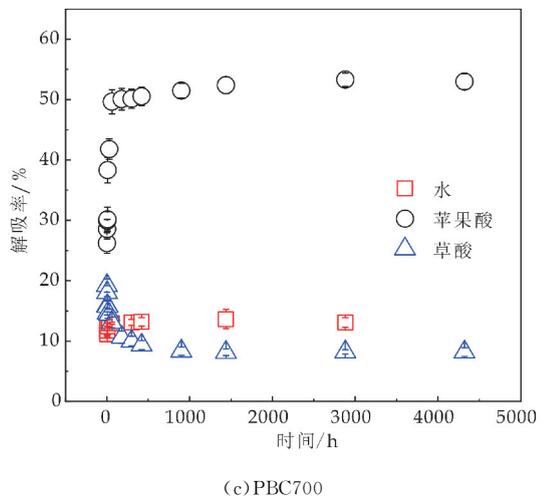
图 2 小麦根系溶液对 WBC300 上 Cd 的解吸率



(a)WBC300



(b)WBC700



(c)PBC700

图 3 苹果酸和草酸作用下对生物炭上 Cd 的解吸动力学曲线

表 1 解吸动力学拟合参数

生物炭	水 Elovich 方程			草酸 Elovich 方程			苹果酸 Elovich 方程		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
WBC300	0.811	0.020 4	0.768	0.862	0.028 0	0.906	0.903	0.0530	0.754
WBC700	0.681	0.047 0	0.898	0.735	0.082 0	0.955	1.17	0.159	0.844
PBC700	0.630	0.202	0.904	1.40	-0.151	0.860	1.98	0.337	0.814

由图 3 可知,草酸和苹果酸作用下 WBC300 和 WBC700 上 Cd 的解吸量以及苹果酸作用下 PBC700 上 Cd 的解吸量均随着解吸时间增加而增加,但草酸作用下 PBC700 上 Cd 的解吸量呈相反趋势,表明草酸可抑制 PBC700 上 Cd 的解吸.除了草酸-PBC700 体系外,与对照组相比,有机酸可显著促进生物炭上 Cd 的解吸.

由表 1 可知, Elovich 方程可以较好地拟合草酸和苹果酸对生物炭上 Cd 的解吸行为 ($R^2 > 0.754$). Elovich 方程中 *b* 值表示生物炭中 Cd 从固相到液相的释放速率,数值越大,表示 Cd 释放速率越快.对于三种解吸体系而言, WBC700 上 Cd

的释放速率大于 WBC300 上 Cd 的释放速率,说明高温生物炭上 Cd 的解吸速率大于低温生物炭上 Cd 的解吸速率,而且苹果酸体系中生物炭上 Cd 的解吸速率大于草酸体系.

2.3 解吸机理分析

为了分析有机酸对不同生物炭上 Cd 的解吸机理,利用钼酸盐-抗坏血酸法和滴定法分别测定了解吸前后溶液中 PO_4^{3-} 和 HCO_3^- 含量^[9],结果如表 2 所示.由表 2 可知,解吸后溶液中 PO_4^{3-} 和 HCO_3^- 含量均明显增加^[4].由于 Cd 与生物炭上的 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 沉淀作用^[15-17] 是 PBC700 和 WBC700 吸附 Cd 的主要机理,贡献率分别为

91.9%和 50.0%^[9],因此,生物炭,尤其是 PBC700 上 Cd 的解吸伴随着 PO₄³⁻和 CO₃²⁻的释放.由表 1 可知,PBC700 上 Cd 的释放速率和释放量大于 WBC700,与解吸后溶液中 CO₃²⁻含量增加趋势相一致,进一步证明 PBC700 上 Cd 的解吸伴随着 PO₄³⁻和 CO₃²⁻的释放.另外,对比两种有机酸,苹果酸作为解吸液对生物炭上 Cd 的解吸速率大于草酸作为解吸液时 Cd 的解吸速率(如表 1 所示),

表 2 解吸前后溶液中 PO₄³⁻和 HCO₃⁻离子浓度

生物炭	解吸前 PO ₄ ³⁻ 浓度 (/mg·L ⁻¹)	解吸后 PO ₄ ³⁻ 浓度 (/mg·L ⁻¹)		解吸前 HCO ₃ ⁻ 浓度 (/mg·L ⁻¹)	解吸后 HCO ₃ ⁻ 浓度 (/mg·L ⁻¹)	
		草酸	苹果酸		草酸	苹果酸
WBC300	0.013 9	0.115 5	0.203 1	0.483 3	1.750 0	1.200 0
WBC700	0.006 2	0.079 4	0.182 5	0.516 7	0.800 0	1.175 0
PBC700	0.000 3	/	0.058 8	0.433 3	0.900 0	1.900 0

与水作为解吸液相比,苹果酸和草酸均能促进 WBC300 上 Cd 的解吸.由于 WBC300 主要通过络合作用(贡献率为 39.9%)和离子交换作用(贡献率 38.0%)吸附 Cd^[9],而草酸和苹果酸均为二元羧酸,具有较强的络合能力^[20,21],因此有机酸根可通过与生物炭上 Cd 发生络合作用,进而促生物炭上 Cd 的释放.

研究表明生物炭对低浓度草酸具有较强的吸附能力,草酸吸附在生物炭表面即增加了生物炭的表面负电荷数,又增加了表面含氧官能团含量^[11,12,22],为生物炭吸附 Cd 提供更多的吸附位点.因此,与水作为解吸液相比,草酸作为解吸液抑制 PBC700 上 Cd 的解吸,可能是由于草酸在解吸过程中吸附在 PBC700 表面,进而促进了 PBC700 对 Cd 的吸附,导致解吸液中 Cd 含量逐渐下降(如图 3 所示).

3 结论

(1)高温生物炭和低温生物炭均能吸附固定碱性和酸性土壤中 Cd,但高温生物炭对碱性土壤中 Cd 的固定量显著高于低温生物炭,而在酸性土壤中两者固定 Cd 的含量无显著差异.

(2)小麦根系溶液可促进低温生物炭上 Cd 的释放,但不易促进高温生物炭上 Cd 的释放,高温生物炭更适合钝化修复 Cd 污染农田.

(3)有机酸可通过溶解和络合作用促进生物炭上 Cd 的释放,同时低浓度草酸可吸附在生物炭上进而抑制 Cd 的解吸.

而由于解吸过程中苹果酸体系和草酸体系 pH 值已保持一致,因此,可以排除 H⁺含量差异导致的解吸差异.草酸和苹果酸均为二元羧酸,具有较强的络合能力,研究表明苹果酸与 Cd 的络合能力强于草酸对 Cd 的络合能力^[18-20].因此,苹果酸和草酸可通过酸溶作用和络合作用促进生物炭上 Cd 的解吸,并伴随着 PO₄³⁻和 HCO₃⁻的释放.

amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. Science of the Total Environment, 2019, 660:80-96.

[2] Hu Y, Cheng H, Tao S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. Environment International, 2016, 92-93:515-532.

[3] Marris E. Putting the carbon back: Black is the new green [J]. Nature, 2006, 442(7 103): 624-626.

[4] Cui X, Fang S, Yao Y, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar[J]. Science of the Total Environment, 2016, 562:517-525.

[5] 任心豪,陈乔,李锦,等.小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响[J].农业资源与环境学报, 2021, 38(1): 119-126.

[6] He L, Zhong H, Liu G, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China [J]. Environmental Pollution, 2019, 252:846-855.

[7] Bian R, Joseph S, Cui L, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 272:121-128.

[8] Li H, Ye X, Geng Z, et al. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 40-48.

[9] 陈乔,任心豪,贺飞,等.定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用[J].农业环境科学学报, 2021, 40(3): 668-676.

[10] Jones D L, Nguyen C, Finlay R D. Carbon flow in the rhizosphere: Carbon trading at the soil-root interface [J]. Plant and Soil, 2009, 321(1-2): 5-33.

[11] 孟昭福,张院民,邓晶.草酸对不同土壤中 Cd、Zn 吸附及其交互作用影响的初步研究[J].农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2 265-2 270.

参考文献

[1] Hamid Y, Tang L, Sohail M I, et al. An explanation of soil



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0031-08

不同提取方法对茯茶多糖理化性质 和抗氧化作用的影响

孙玉姣, 马芸皓, 王 凡, 袁旭霜, 徐 洋, 张 楠, 王建康

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:分别采用水提法、酸法和碱法提取茯茶多糖,并比较不同提取方法对茯茶多糖理化性质和抗氧化作用的影响。结果显示,酸法和碱法可显著提高多糖得率,且酸法可提高中性糖占比,碱法可提高糖醛酸占比;气相色谱分析显示三种多糖均由鼠李糖、阿拉伯糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖组成,但具体的相对摩尔比例有明显差异;扫描电镜分析显示除片状结构外,酸提茯茶多糖和碱提茯茶多糖均观察到杆柱状形态。抗氧化研究表明,与水提茯茶多糖相比,酸提茯茶多糖和碱提茯茶多糖在较低浓度时对超氧阴离子自由基、DPPH 自由基清除能力和还原力以及对亚铁离子螯合能力更强,抗氧化效果更显著。该研究将为茯茶多糖的制备和进一步的开发利用提供了理论基础。

关键词:茯茶;多糖;不同提取方法;理化性质;抗氧化作用

中图分类号:TS201.4

文献标志码:A

Influence of different extraction methods on physicochemical properties and antioxidant effects of Fu Brick tea polysaccharides

SUN Yu-jiao, MA Yun-hao, WANG Fan, YUAN Xu-shuang,
XU Yang, ZHANG Nan, WANG Jian-kang

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

Abstract: In this study, water extraction, acid extraction and alkaline extraction were used to extract the polysaccharides from Fu Brick tea, and the effects of different extraction methods on the physicochemical properties and antioxidant effects of the Fu Brick tea polysaccharides were compared. The results showed that acid- and alkaline-extracted methods improved the yield of polysaccharides. Moreover, acid-extracted process increased the composition of neutral sugar content, while alkaline-extracted process increased the composition of uronic acid content. GC analysis showed that the three polysaccharides were all composed of rhamnose, arabinose, mannose, glucose and galactose, but their specific relative molar ratios were significantly different. SEM analysis showed that in addition to the flake-like structure, acid-extracted and alkali-extracted Fu Brick tea polysaccharide also observed the columnar morphology. Moreover, antioxidant studies showed that acid-extracted and alkaline-extracted polysaccha-

* 收稿日期:2021-05-29

基金项目:陕西省留学人员科技活动择优资助项目(2019028);陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(S202010708048);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-17);陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-102)

作者简介:孙玉姣(1988—),女,陕西西安人,副教授,博士(后),研究方向:糖化学与糖生物学

rides had significant scavenging ability of superoxide anion and DPPH free radical, reducing ability and chelating ability of ferrous ion at the low concentrations, showing better antioxidant effects than water-extracted polysaccharide. This study could provide a theoretical basis for the preparation and further development of Fu Brick tea polysaccharide.

Key words: Fu Brick tea; polysaccharides; different extraction methods; physicochemical properties; antioxidant activities

0 引言

中国拥有丰富的茶叶资源,对茶叶资源的综合开发利用一直受到人们的关注.茯砖茶(Fu Brick tea)是中国的传统发酵黑茶,起源于陕西泾阳,历史悠久,是所有茶类中加工工艺最复杂、生产加工周期最长、工艺最独特的产品,有降血压、抗氧化、保护肝脏、抗肿瘤、免疫调节等保健功能,被誉为“中国古丝绸之路神秘之茶、西北各民族生命之茶”.茯砖茶中含有丰富的茶多酚和茶多糖.茶多酚是形成茶叶色香味的主要成分之一,目前对茯砖茶的研究多集中于黄烷醇、黄酮、儿茶素、花色苷和酚酸等茶多酚^[1,2].茶多糖(Tea Polysaccharide)是茶叶中一种重要的功能性大分子物质,具有多种生物活性,其保健功效随着茶叶在医药、保健和食品加工等方面的广泛应用而受到越来越多的关注.茶多糖的组成与含量因茶叶品种、采摘季节及加工工艺的不同而异,乌龙茶中茶多糖的含量高于红茶和绿茶.此外,原料越老,茶多糖的含量也越高,而黑茶多使用的原料较老,预期黑茶中拥有丰富的多糖资源^[3].然而,目前对黑茶多糖,尤其是茯砖茶多糖的研究尚处于起步阶段^[4,5].

已有研究表明,采用不同提取方法可得到具有不同物理化学性质、理化性质和生物活性的多糖分子^[6].热水提取法是最常用的方法,该方法具有简单、方便、成本低等优点,缺点是耗时长、产率低;而采用酸液或碱液辅助热水提取多糖可以提高多糖的溶解性和提取率^[7-9].当前研究主要集中于茯茶多糖的热水提取,而采用酸法或碱法制备茯茶多糖的研究鲜有报道.据此,本研究分别采用水提法、酸法和碱法等不同方法提取茯茶多糖,并比较其理化性质和抗氧化作用,为进一步探讨茯茶多糖结构与功能之间的关系以及茯茶资源的深加工提供理论依据.

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

茯砖茶,购于陕西省泾阳茯茶镇,粉碎后过 60 目筛,备用;葡聚糖标准品(相对分子质量分别为

5、12、25、50、80 和 150 kDa),购于美国 Sigma-Aldrich 公司;单糖标准品(Rha、Rib、Xyl、Ara、Man、Glc 和 Gal)、吩嗪硫酸甲酯(PMS)、还原态烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)、氯化硝基四氮唑(NBT)、1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH)、铁氰化钾($[K_3Fe(CN)_6]$)和 2,4,6-三吡啶三嗪(TPTZ),购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;其余试剂均为国产分析纯.

1.1.2 主要仪器

UV-2600 系列分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器责任有效公司;BS-100A 自动部分收集器,上海沪西分析仪器厂有限公司;气相色谱仪、高效液相色谱仪配备 2414 示差折光检测器,日本岛津公司;气相色谱柱 Rtx-5MS (30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国 Restek 公司;液相色谱柱 TSK-gel G4000SW(7.5 mm × 30.0 cm),日本 Tosoh 公司;FEI Q45 环境扫描电子显微镜;美国 FEI 公司.

1.2 茯茶多糖的提取与制备

1.2.1 水提法

参照 Sun 等^[9]的方法并加以改进,称取 20 g 茯茶粉,加入 2 000 mL 蒸馏水,在 60 °C 下水浴搅拌 4 h,过滤,收集上清液浓缩至 50 mL.滤渣再重复提取 2 次,合并提取液.加入 4 倍体积的 95%乙醇,在 4 °C 下放置过夜,离心,取沉淀溶于 50 mL 蒸馏水.采用 Sevag 试剂(氯仿:正丁醇=4:1,v/v)除蛋白,收集水层透析,并浓缩、冻干,得到茯茶水提多糖,命名为 FTWP.

1.2.2 酸提法

参照 Sun 等^[9]的方法并加以改进,称取 20 g 茯茶粉,加入 2 000 mL 1%(w/v)的柠檬酸水溶液,使溶液 pH 稳定在 2.0,其余步骤参照水提法,得到茯茶酸提多糖,命名为 FTAcP.

1.2.3 碱提法

参照 Sun 等^[9]的方法并加以改进,称取 20 g 茯茶粉,加入 2 000 mL 1%(w/v)的 NaOH 水溶液,使溶液 pH 稳定在 10.0,其余步骤参照水提法,得到茯茶碱提多糖,命名为 FTAIP.

1.3 茯茶多糖的理化性质分析

1.3.1 中性糖含量测定

采用苯酚-硫酸法^[10].将 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成浓度为 0.2 mg/mL 的溶液,吸取各样品溶液 0.1 mL,补水至 2.0 mL,依次加入 50 μ L 的 80%(w/v)苯酚溶液和 2.5 mL 的浓硫酸,室温静置 20 min 后,490 nm 测定光吸收值.2 mL 的蒸馏水作为空白对照,按照上述方法操作.以葡萄糖为标准,绘制标准曲线,根据回归方程计算各个样品的中性糖含量.

1.3.2 糖醛酸含量测定

采用间羟联苯法^[11].将 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成浓度为 0.2 mg/mL 的溶液,吸取各样品溶液 0.1 mL,补水至 0.25 mL,依次加入 1.5 mL 的 0.012 5 mol/L 四硼酸钠硫酸溶液,振摇混匀,沸水浴中加热 5 min 后,冷却至室温,加入 25 μ L 的 0.15%(w/v)间羟联苯溶液,520 nm 测定光吸收值.0.25 mL 的蒸馏水作为空白对照,按照上述方法操作.以葡萄糖醛酸为标准,绘制标准曲线,根据回归方程计算各个样品的糖醛酸含量.

1.3.3 相对分子质量测定

采用高效凝胶渗透色谱法(high-performance gel-permeation chromatography, HPGPC)^[12].将 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成浓度为 5 mg/mL 的溶液,进样 10 μ L,流动相为磷酸盐缓冲液(0.02 mol/L, pH 6.0),流速为 0.5 mL/min,柱温箱和检测器温度均为 30 $^{\circ}$ C,测定保留时间.以不同分子量葡聚糖为标准,绘制标准曲线,根据回归方程计算各个样品的相对分子质量.

1.3.4 中性单糖组成分析

采用气相色谱法(Gas chromatography, GC)^[12].各取 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 2 mg 溶于 2 mL 的 2 mol/L TFA,在 121 $^{\circ}$ C 下加热 2 h.冷却后,用 1 mol/L NaOH 中和,减压蒸干.加入 4%(w/v)硼氢化钠(NaBH₄),摇匀后,室温静置 1.5 h,缓慢滴加 200 μ L 的冰乙酸,结束反应,加入 0.1%(v/v)甲醇/HCl 溶液,减压蒸干,除去过量的硼酸盐.依次加入 1 mL 吡啶和 1 mL 乙酸酐,摇匀,沸水浴中反应 30 min,反应结束后,减压蒸干.加入 1 mL 三氯甲烷和 1 mL 蒸馏水对样品萃取,弃水相,保留三氯甲烷相,重复三次,取有机相进行 GC 分析.

GC 分析条件:以 N₂ 作载气,流速 0.6 mL/min,分流比 19:1,进样量 0.5 μ L,进样口温度 270 $^{\circ}$ C,检测器温度 280 $^{\circ}$ C.柱升温条件:180 $^{\circ}$ C(2 min)6 $^{\circ}$ C/min 210 $^{\circ}$ C 0.3 $^{\circ}$ C/min 215 $^{\circ}$ C 6 $^{\circ}$ C/min 240 $^{\circ}$ C(30 min).七种单糖(Rha、Rib、Ara、Xyl、Man、Glc 和 Gal)作为标准,进行同样的衍生化处理 and GC 分析.

1.3.5 分子形貌分析

分别取大小厚度合适的 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 样品粘着于载物台,放置于真空镀膜仪内镀一层导电金膜后,采用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)进行观察.

1.4 茯茶多糖的抗氧化作用分析

1.4.1 羟自由基清除能力的测定

分别称取 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成 2.5 mg/mL 的溶液,稀释为 0.25 mg/mL、0.50 mg/mL、1.00 mg/mL、1.50 mg/mL 和 2.00 mg/mL 的样品待测液.采用水杨酸比色法^[13],取 1 mL 不同浓度的待测液,依次加入 1 mL 的 9 mmol/L FeSO₄ 溶液、1 mL 的 9 mmol/L 水杨酸-乙醇溶液和 1 mL 的 8.8 mmol/L H₂O₂,混匀,37 $^{\circ}$ C 下水浴 30 min,冷却后,510 nm 测定光吸收值.待测样品对羟自由基的清除能力按照下列公式(1)进行计算:

$$\text{清除率}(\%) = \frac{A_0 - (A_s + A_c)}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:A₀—以 H₂O 代替待测液加入水杨酸比色试剂的吸光值,A_s—待测液加入水杨酸比色试剂的吸光值,A_c—待测液不添加水杨酸比色试剂的吸光值.

1.4.2 超氧阴离子自由基清除能力的测定

分别称取 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成 2.5 mg/mL 的溶液,稀释为 0.25 mg/mL、0.50 mg/mL、1.00 mg/mL、1.50 mg/mL 和 2.00 mg/mL 的样品待测液.采用 PMS-NADH 系统,考察待测样品对超氧阴离子自由基的清除能力^[14].所使用的药品都需要先用 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH 7.4)配制,然后取 1 mL 的待测液,分别加入 1 mL 的 30 μ mol/mL PMS、1 mL 的 338 μ mol/mL NADH 和 1 mL 的 72 μ mol/mL NBT,摇匀,室温放置 5 min 后,560 nm 测定光吸收值.待测样品对超氧阴离子自由基的清除能力按照上述公式(1)进行计算;其中 A₀—以磷酸盐缓冲液代替待测液加入 PMS-NADH 系统试剂的吸光值,A_s—待测液加入 PMS-NADH 系统试剂的吸光值,A_c—待测液不添加 PMS-NADH 系统试剂的吸光值.

1.4.3 DPPH 自由基清除能力的测定

分别称取 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成 2.5 mg/mL 的溶液,稀释为 0.25 mg/mL、0.50 mg/mL、0.75 mg/mL、1.00 mg/mL 和 1.25 mg/mL 的样品待测液.将 DPPH 溶于甲醇,配制成 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液.取 1 mL 不同浓度的样品待测液,加入 2 mL 配制好的 DPPH 溶液与 2 mL 甲醇,摇匀,室温下避光反应 15 min 后,517 nm 测定光吸收值^[14].待测样品对 DPPH 自由基的清除能力按照上述公式(1)进行计算;其中 A₀—以 H₂O 代替待测液加入 DPPH 溶液的吸光值,A_s—

待测液加入 DPPH 溶液的吸光值, A_c —待测液不添加 DPPH 溶液的吸光值。

1.4.4 还原力的测定

将不同提取方法提取的多糖配制成 2.5 mg/mL 的溶液, 并稀释为 0.1 mg/mL、0.2 mg/mL、0.3 mg/mL、0.4 mg/mL、0.5 mg/mL、0.6 mg/mL 的样品待测液。取不同浓度的样品溶液 1 mL, 加入 1 mL 的 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH=6.6) 和 0.125 mL 的 1% (w/v) 的铁氰化钾溶液, 在 50 °C 下水浴反应 20 min 后, 依次加入 0.125 mL 的 10% (w/v) 的三氯乙酸终止反应, 最后加入 1.5 mL 的 0.1% (w/v) $FeCl_3$ 显色, 摇匀后, 700 nm 测定吸光值, 吸光值越高代表寡糖的还原能力越强^[15]。空白参比为蒸馏水代替样品溶液。

1.4.5 亚铁离子螯合能力的测定

分别称取 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 配制成 2.5 mg/mL 的溶液, 稀释为 0.25 mg/mL、0.50 mg/mL、1.00 mg/mL、1.50 mg/mL 和 2.00 mg/mL 的样品待测液。取 200 μ L 待测液, 依次加入 3 mL 甲醇和 200 μ L 的 2 mmol/L $FeCl_2$ 溶液, 混匀后室温反应 5 min, 加入 400 μ L 的 5 mmol/L 2,4,6-三吡啶三嗪 (TPTZ) 溶液, 混匀后室温反应 10 min, 562 nm 测定光吸光值^[16]。待测样品对亚铁离子的螯合能力按照下列公式 (2) 进行计算:

$$\text{螯合率}(\%) = \frac{A_o - (A_s + A_c)}{A_o} \times 100\% \quad (2)$$

式 (2) 中: A_o —以 H_2O 代替待测液加入螯合试剂的吸光值, A_s —待测液加入螯合试剂的吸光值, A_c —待测液不添加螯合试剂的吸光值。

1.5 数据处理与分析

所有实验都进行三次重复, 实验结果采用 Origin 8.0 和 SPSS 22.0 软件进行处理和方差分析, 并采用 LSD 法对各组间的差异进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 水提、酸提和碱提茯茶多糖的制备及其中性糖含量和糖醛酸含量比较

三种方法制备的茯茶多糖得率、中性糖含量和糖醛酸含量见表 1。相比于水提法, 酸提法和碱提法可不同程度提高茯茶多糖的得率; 并且, 水提茯茶多糖 (FTWP)、酸提茯茶多糖 (FTAcP) 和碱提茯茶多糖 (FTAIP) 的化学组成均有一定的差别, 其中酸提茯茶多糖 (FTAcP) 的中性糖含量最高, 为 65.58% \pm 1.66%; 碱提茯茶多糖 (FTAIP) 的糖醛酸含量最高, 为 29.76% \pm 0.83%; 由此可见, 碱提法更有助于制备富含糖醛酸的酸性多糖。此外, 水提茯茶多糖 (FTWP)、酸提茯茶多糖 (FTAcP) 和碱提茯茶多糖 (FTAIP) 的蛋白含量较低, 分别为 1.50% \pm 0.61%、3.95% \pm 0.22% 和 6.80% \pm 0.42%。

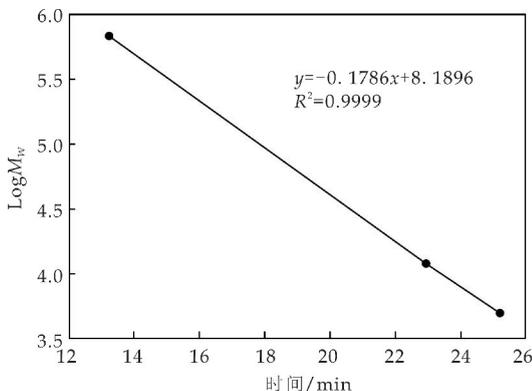
表 1 茯茶多糖的得率和化学组成比较

提取方法	组分	得率	中性糖含量	糖醛酸含量	蛋白含量
水提	FTWP	15.36% \pm 0.30% ^b	58.17% \pm 0.19% ^b	20.91% \pm 1.07% ^c	1.50% \pm 0.61% ^c
		20.55% \pm 0.79% ^a	65.58% \pm 1.66% ^a	16.82% \pm 1.36% ^b	3.95% \pm 0.22% ^b
酸提	FTAcP	19.86% \pm 1.48% ^a	56.99% \pm 0.34% ^b	29.76% \pm 0.83% ^a	6.80% \pm 0.42% ^a

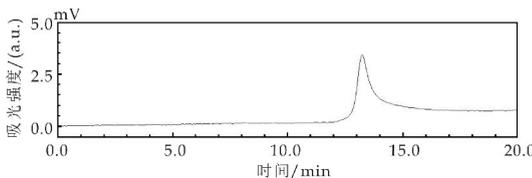
注: a, b, c 代表在 0.05 水平上差异显著。

2.2 水提、酸提和碱提茯茶多糖的相对分子质量比较

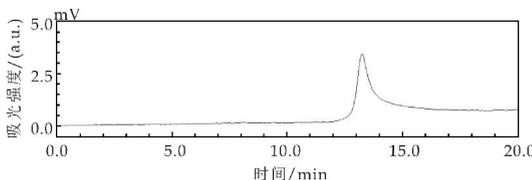
利用高效凝胶渗透色谱法 (HPGPC) 对水提茯茶多糖 (FTWP)、酸提茯茶多糖 (FTAcP) 和碱提茯茶多糖 (FTAIP) 的相对分子质量进行测定, 结果如图 1 所示。根据葡聚糖标准品 (相对分子质量分别为 5、12、25、50、80 和 150 kDa) 绘制的标准曲线, 得到的线性回归方程是: $y = -0.1786x + 8.1896$, $R^2 = 0.9999$; 根据保留时间, 计算可得 FTWP、FTAcP 和 FTAIP 的相对分子质量分别为 $4.78 \times 10^5 \pm 1.92$ Da、 $4.70 \times 10^5 \pm 2.81$ Da 和 $4.68 \times 10^5 \pm 1.51$ Da, 没有表现出显著性差异。



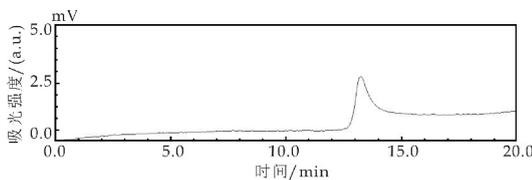
(a) 相对分子质量标准曲线



(b) 水提茯茶多糖 (FTWP) 的 HPGPC 分析图谱



(c) 酸提茯茶多糖 (FTAcP) 的 HPGPC 分析图谱

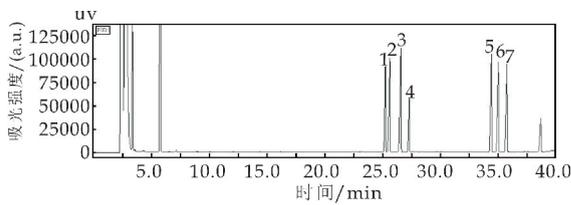


(d) 碱提茯茶多糖 (FTAIP) 的 HPGPC 分析图谱

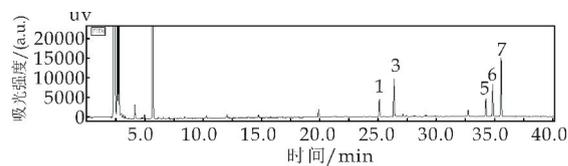
图 1 茯茶多糖的相对分子质量比较

2.3 水提、酸提和碱提茯茶多糖的中性单糖组成比较

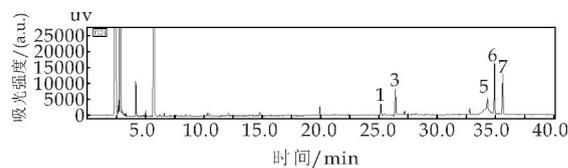
利用气相色谱法(GC)对水提茯茶多糖(FTWP)、酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)的中性单糖组成进行测定,结果如图 2 所示.依据单糖标准品的出峰时间确定,水提茯茶多糖(FTWP)、酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)均是由鼠李糖(Rha)、阿拉伯糖(Ara)、甘露糖(Man)、葡萄糖(Glc)和半乳糖(Gal)组成,但是峰面积有明显差异.根据其峰面积和响应因子,计算各个单糖的摩尔百分比可得,水提茯茶多糖(FTWP)、酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)中 Rha : Ara : Man : Glc : Gal 的摩尔比例分别为 1.58 : 2.41 : 1 : 1.97 : 3.89; 1.24 : 2.04 : 1 : 4.58 : 3.09 和 1.21 : 2.16 : 1 : 3.80 : 3.14.由此可见,酸提法和碱提法可能会影响茯茶多糖的单糖组成,提高了多糖中 Glc 的含量.



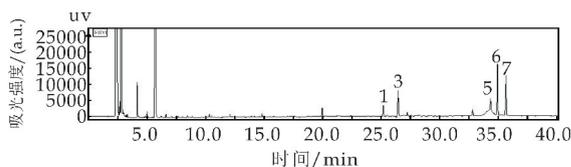
(a) 单糖标准的 GC 分析图谱(1)Rha(2)Rib
(3)Ara(4)Xyl(5)Man(6)Glc(7)Gal



(b) 水提茯茶多糖(FTWP)的 GC 分析图谱



(c) 酸提茯茶多糖(FTAcP)的 GC 分析图谱



(d) 碱提茯茶多糖(FTAIP)的 GC 分析图谱

图 2 不同提取方式茯茶多糖的单糖组成比较

2.4 水提、酸提和碱提茯茶多糖的分子形貌比较

利用扫描电镜(SEM)分别在 500 倍和 4 000 倍放大倍数下观察水提茯茶多糖(FTWP)、酸提茯

茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)的分子形貌,结果如图 3 所示.结果显示,三种方法提取的茯茶多糖主要以不规则的片状结构为主体,但 FTWP 的边缘呈现出规则的锯齿状结构;相较于 FTWP,FTAcP 和 FTAIP 的表面和边缘更加平整光滑,边缘的锯齿状结构明显减少;此外对比 FTAcP 和 FTAIP 发现,FTAIP 的表面更加致密,并且还观察到大小不均一的杆柱状形态.由此可见,酸提法和碱提法可能会影响茯茶多糖的微观分子形貌.

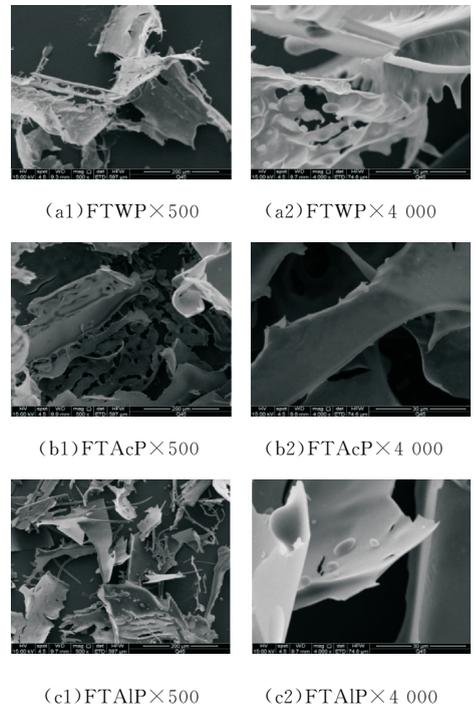


图 3 不同提取方法茯茶多糖的分子形貌比较

2.5 水提、酸提和碱提茯茶多糖对羟自由基的清除能力比较

如图 4 所示,在 0.25~2 mg/mL 的浓度范围内,水提茯茶多糖(FTWP)、酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)的清除率随着多糖质量浓度的增加而呈现出不同程度的增加.当 FTWP 的浓度达到 2 mg/mL 时,其对羟自由基的清除能力达到 81.01%±0.69%,是 FTWP 在 0.25 mg/mL 浓度时清除率(68.57%±0.43%)的 1.18 倍.而相比于 FTWP,在此浓度范围内 FTAcP 和 FTAIP 对羟自由基的清除能力均显著低于 FTWP 的清除率(***p*<0.001).当多糖浓度达到 2 mg/mL 时,FTAcP 和 FTAIP 对羟自由基的清除能力分别为 59.68%±0.39%和 64.13%±0.36%,比 FTWP 对羟自由基的清除能力分别降低了 0.26 倍和 0.21 倍.

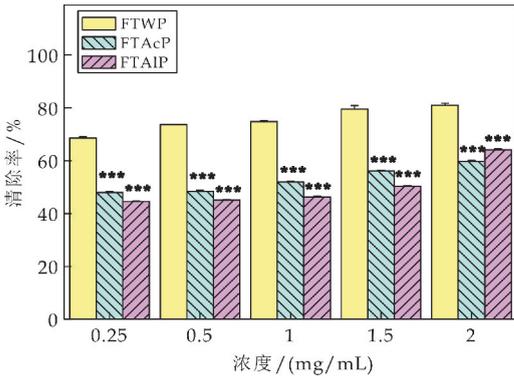


图 4 茯茶多糖对羟自由基的清除能力比较 (相同浓度下 FTAcP、FTAIP 同 FTWP 的比较, * $p < 0.05$ 、** $p < 0.01$ 和 *** $p < 0.001$)

2.6 水提、酸提和碱提茯茶多糖对超氧阴离子自由基的清除能力比较

如图 5 所示,在 0.25~1.5 mg/mL 的浓度范围内,水提茯茶多糖 (FTWP)、酸提茯茶多糖 (FTAcP)和碱提茯茶多糖 (FTAIP)的清除率随着多糖质量浓度的增加而增大;而当多糖浓度增加至 2 mg/mL 时,FTWP、FTAcP 和 FTAIP 对超氧阴离子自由基的清除能力反而下降.当 FTWP 的浓度达到 1.5 mg/mL 时,其对超氧阴离子自由基的清除能力达到 67.86% ± 3.99%,是 FTWP 在 0.25 mg/mL 浓度时清除率(54.91% ± 5.56%)的 1.24 倍.而相比于 FTWP,FTAIP 在 2 mg/mL 时的清除率为 76.52% ± 4.43%,显著高于 FTWP 在此浓度时的清除率 (* $p < 0.05$).

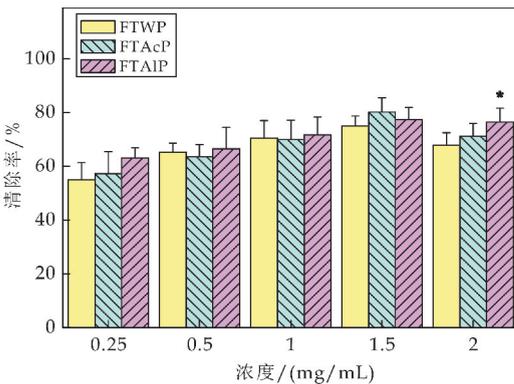


图 5 茯茶多糖对超氧阴离子自由基的清除能力比较 (相同浓度下 FTAcP、FTAIP 同 FTWP 的比较, * $p < 0.05$ 、** $p < 0.01$ 和 *** $p < 0.001$)

2.7 水提、酸提和碱提茯茶多糖对 DPPH 自由基的清除能力比较

如图 6 所示,在 0.25~2 mg/mL 的浓度范围

内,酸提茯茶多糖 (FTAcP)随着多糖质量浓度的增加而呈现出不同程度的增加.在 0.25~1.5 mg/mL 的浓度范围内,水提茯茶多糖 (FTWP)和碱提茯茶多糖 (FTAIP)的清除率随着多糖质量浓度的增加而增大;而当多糖浓度增加至 2 mg/mL 时,FTWP 和 FTAIP 对 DPPH 自由基的清除能力反而下降.当多糖浓度仅为 0.25 mg/mL 时,FTAIP 对 DPPH 自由基的清除能力达到 71.81% ± 1.01%,显著高于 FTWP 在此浓度时的清除率 (52.38% ± 4.93%; *** $p < 0.001$),在低浓度时表现出良好的清除能力.

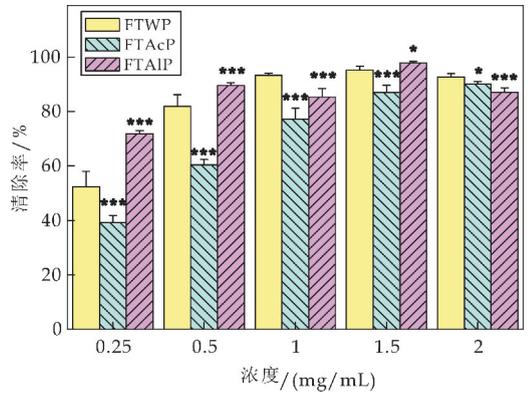


图 6 茯茶多糖对 DPPH 自由基的清除能力比较 (相同浓度下 FTAcP、FTAIP 同 FTWP 的比较, * $p < 0.05$ 、** $p < 0.01$ 和 *** $p < 0.001$)

2.8 水提、酸提和碱提茯茶多糖的还原能力比较

还原力是评价物质抗氧化作用的一个重要指标,吸光值越大,表明还原性越高^[17].如图 7 所示,在 0.1~0.5 mg/mL 的浓度范围内,水提茯茶多糖 (FTWP)、酸提茯茶多糖 (FTAcP)和碱提茯茶多糖 (FTAIP)的还原力随着多糖质量浓度的增加而增大.当 FTWP 的浓度达到 0.5 mg/mL 时,其还原力为 0.98 ± 0.00,是 FTWP 在 0.1 mg/mL 浓度时还原力(0.13 ± 0.00)的 7.54 倍.而相比于 FTWP,在此浓度范围内 FTAcP 的还原力均显著高于 FTWP 的还原力 (***) $p < 0.001$);当 FTAcP 仅为 0.1 mg/mL 时,其还原力为 0.64 ± 0.04,是 FTWP 还原力(0.13 ± 0.00)的 4.92 倍;当 FTAcP 浓度达到 0.5 mg/mL 时,其还原力高达 2.31 ± 0.03,是 FTWP 还原力(0.98 ± 0.00)的 2.36 倍.此外,通过对比 FTAIP 和 FTWP 发现,在 0.2~0.5 mg/mL 的浓度范围内,FTAIP 的还原力显著高于 FTWP 的还原力 (***) $p < 0.001$);当 FTAIP 浓度达到 0.5 mg/mL 时,其还原力高达 2.23 ± 0.03,是 FTWP 还原力(0.98 ± 0.00)的 2.28 倍.

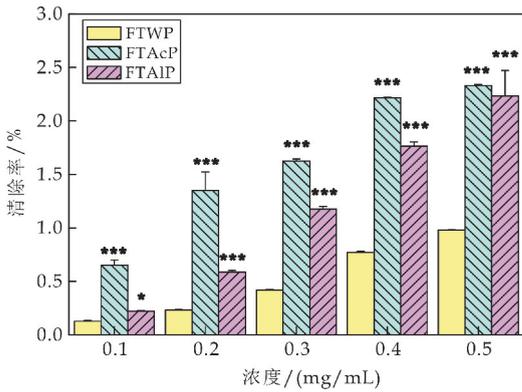


图7 茯茶多糖的还原能力比较(相同浓度下 FTAcP、FTAIP 同 FTWP 的比较, * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ 和 *** $p < 0.001$)

2.9 水提、酸提和碱提茯茶多糖对亚铁离子的螯合能力比较

亚铁离子具有很强的助氧化活性,因此通过螯合亚铁离子,降低物质中亚铁离子的浓度,可避免或降低其氧化活性^[18]。如图8所示,在0.25~1.5 mg/mL的浓度范围内,水提茯茶多糖(FTWP)对亚铁离子的螯合能力随着多糖质量浓度的增加而增大;在0.25~2 mg/mL的浓度范围内,酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)对亚铁离子的螯合能力随着多糖质量浓度的增加而增大。在0.25~1 mg/mL的浓度范围内,FTAcP对亚铁离子的螯合能力显著高于FTWP的螯合能力(** $p < 0.001$);在0.25~0.5 mg/mL的浓度范围内,FTAIP对亚铁离子的螯合能力显著高于FTWP的螯合能力(** $p < 0.001$);在较低浓度时,FTAcP和FTAIP均表现出更为优越的螯合能力。

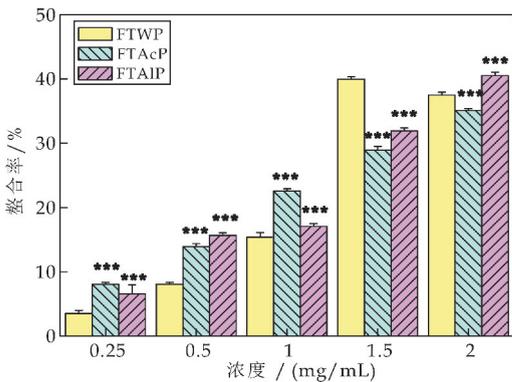


图8 茯茶多糖对亚铁离子的螯合能力比较(相同浓度下 FTAcP、FTAIP 同 FTWP 的比较, * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ 和 *** $p < 0.001$)

已有研究表明,酸性条件或碱性条件能破坏细胞壁,促使胞内多糖或细胞壁结合多糖的溶出,显著提高多糖的得率;此外,碱提法可提高酸性多糖

的溶解性,使得植物细胞中更多的酸性多糖溶出,显著提高酸性多糖的占比^[19]。本研究同样发现酸提法和碱提法可明显提高茯茶多糖的得率,并且碱提茯茶多糖具有较高的糖醛酸含量。葡萄糖、糖醛酸结构的存在可能提高多糖的抗氧化活性^[9,19,20]。

通过上述抗氧化评估研究发现,酸提法和碱提法制备茯茶多糖并不会破坏多糖的抗氧化作用。在较低浓度范围内,酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)表现出更加显著的对超氧阴离子自由基、DPPH自由基的清除能力,还原力和对亚铁离子的螯合能力,提示酸提茯茶多糖和碱提茯茶多糖具有良好的抗氧化作用,这可能归功于酸提茯茶多糖具有较高的Glc含量,碱提茯茶多糖具有较高的糖醛酸含量。基于此,后续研究将通过解析水提茯茶多糖(FTWP)、酸提茯茶多糖(FTAcP)和碱提茯茶多糖(FTAIP)的精细结构,深入探索茯茶多糖抗氧化作用的构效关系。

3 结论

本文采用水提法、酸法和碱法等三种不同方法提取茯茶多糖,并初步分析其化学组成、相对分子质量、单糖组成、分子形貌和体外抗氧化作用。结果表明,水提茯茶多糖、酸提茯茶多糖和碱提茯茶多糖的理化性质和抗氧化作用具有明显差异。酸提茯茶多糖的葡萄糖含量最高,碱提茯茶多糖的糖醛酸含量最高,促使酸提茯茶多糖和碱提茯茶多糖在较低浓度时表现出良好的抗氧化作用。通过研究不同提取方法对茯茶多糖的理化性质和抗氧化作用的影响,可为茯茶多糖结构与功能之间的关系研究提供一定的理论参考,有助于茯茶资源的深入开发利用。

参考文献

- [1] 曾桥,吕生华,李祥,等. 不同原料茯砖茶活性成分及微生物多样性分析[J]. 食品科学,2020,41(24):69-77.
- [2] 吉杰丽,杨勇,袁丹丹,等. 茯砖茶加工工艺及保健功效研究进展[J]. 食品与药品,2016,18(2):136-144.
- [3] 刘月新,叶良金. 茶多糖的研究进展[J]. 茶业通报,2016,40(1):38-43.
- [4] Chen G, Chen R, Chen D, et al. Tea polysaccharides as potential therapeutic options for metabolic diseases[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67: 5 350-5 360.

- [5] Chen G, Xie M, Dai Z, et al. Kudingcha and fuzhuan brick tea prevent obesity and modulate gut microbiota in high-fat diet fed mice[J]. *Molecular Nutrition Food Research*, 2018, 62: 1 700-485.
- [6] 余洋洋, 徐玉娟, 吴继军, 等. 红枣多糖提取及开发利用[J]. *农产品加工*, 2019(14): 71-73, 77.
- [7] Lin X, Ji X, Wang M, et al. An alkali-extracted polysaccharide from *Zizyphus jujuba* cv. Muzao: Structural characterizations and antioxidant activities[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136: 607-615.
- [8] He Z, Zhu Y, Bao X, et al. Optimization of alkali extraction and properties of polysaccharides from *Zizyphus jujuba* cv. residue[J]. *Molecules*, 2019, 24: 2 221.
- [9] Sun Y, Hou S, Song S, et al. Impact of acidic, water and alkaline extraction on structural features, antioxidant activities of *Laminaria japonica* polysaccharides[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 985-995.
- [10] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances[J]. *Analytical Chemistry*, 1956, 28: 350-356.
- [11] Blumenkrantz N, Asboe Hansen G. New method for quantitative determination of uronic acids[J]. *Analytical Biochemistry*, 1973, 54: 484-489.
- [12] Sun Y, Sun W, Guo J, et al. Sulphation pattern analysis of chemically sulphated polysaccharide LbGp1 from *Lycium barbarum* by GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 170: 22-29.
- [13] 孙玉姣, 崔湘怡, 高润凝. 硫酸化可得然胶抗氧化活性的初步研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(3): 33-38.
- [14] Sun Y, Yang B, Wu Y, et al. Structural characterization and antioxidant activities of κ -carrageenan oligosaccharides degraded by different methods[J]. *Food Chemistry*, 2015, 178: 311-318.
- [15] 孙玉姣, 侯淑婷, 鱼喆喆, 等. 宁夏红果枸杞多糖提取及其体外抗氧化活性研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2018, 36(5): 39-45.
- [16] 郑义, 王卫东, 李勇, 等. 高良姜多糖提取工艺优化及其抗氧化活性[J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 126-131.
- [17] 张阳, 王文君, 谭妙英, 等. 不同提取方法对南酸枣果胶多糖理化性质及抗氧化作用的影响[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(23): 21-26.
- [18] 潘峰, 张慧慧, 许晓燕, 等. 瓦布贝母内生真菌 WBS020 多糖理化性质和抗氧化活性[J]. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(6): 144-152.
- [19] 冯正平, 王维, 王冬阁, 等. 白及碱提多糖的提取分离及纯化研究[J]. *中药材*, 2019, 42(4): 858-861.
- [20] 刘伟帆, 郭烁璇, 林映好, 等. 石斛多糖的构效关系研究进展[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(1): 308-338.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 30 页)

- [12] Wang Z, Liu G, Zheng H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 308-317.
- [13] Ren X, Wang F, Cao F, et al. Desorption of atrazine in biochar-amended soils: Effects of root exudates and the aging interactions between biochar and soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 687-693.
- [14] Wang Z, Shen D, Shen F, et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of cadmium ions (Cd) removal from aqueous solution using earthworm manure-derived carbon materials[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 612-621.
- [15] Chi T, Zuo J, Liu F. Performance and mechanism for cadmium and lead adsorption from water and soil by corn straw biochar[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11: 157-164.
- [16] Shen Z, Zhang Y, McMillan O, et al. Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(14): 12 809-12 819.
- [17] Deng Y, Huang S, David A, et al. Laird quantitative mechanisms of cadmium adsorption on rice straw and swine manure-derived biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 32 418-32 432.
- [18] 徐仁扣, 肖双成, 季国亮. 低分子量有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(3): 334-338.
- [19] 周丹丹, 梁妮, 李浩, 等. 小分子有机酸对生物炭吸附 Cu(II) 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(10): 1 923-1 930.
- [20] Liang F, Guo Z, Men S, et al. Extraction of Cd and Pb from contaminated-paddy soil with EDTA, DTPA, citric acid and FeCl₃ and effects on soil fertility[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(11): 2 987-2 997.
- [21] 张冰, 刘杰, 蒋萍萍, 等. 巨大芽孢杆菌与柠檬酸联合强化青梢修复镉污染土壤研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(3): 552-561.
- [22] 周丹丹, 屈方舟, 吴敏, 等. 植物根际分泌有机酸对生物炭吸附 Pb(II) 的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(3): 1 199-1 207.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0039-05

枸杞渣多糖的乙酰化修饰及其表征

刘 宁^{1,2}, 任 歌¹, 贺人杰¹, 李道明¹, 陈雪峰^{1,2},
房 斐², 于哲雄³, 王金霞³, 陈西军⁴

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 宁夏天仁枸杞生物科技股份有限公司, 宁夏 中宁 755100; 4. 陕西安康花旗食品有限公司, 陕西 安康 725000)

摘要:以枸杞渣多糖为原料,对其进行乙酰化修饰,探索枸杞渣多糖高值化利用的新途径.以乙酰基取代度为评价指标,通过单因素和正交试验对反应时间、乙酸酐添加量、反应温度等因素进行优化,并对修饰前后枸杞渣多糖进行表征.结果表明,固定枸杞渣多糖的添加量为0.1 g时,乙酰化枸杞渣多糖的最佳制备工艺为:反应时间4 h,乙酸酐添加量15 mL,反应温度60 ℃,此时乙酰基取代度为0.454.扫描电镜结果表明,修饰后多糖表面变得粗糙且不平整,有明显褶皱.红外光谱结果显示,修饰后出现了酯基中C=O的振动吸收峰,表明多糖成功被乙酰化修饰.

关键词:枸杞渣; 多糖; 乙酰化; 表征

中图分类号:TS201.2⁺3 **文献标志码:**A

Acetylated modification of *Lycium barbarum* residue polysaccharide and its characterization

LIU Ning^{1,2}, REN Ge¹, HE Ren-jie¹, LI Dao-ming¹, CHEN Xue-feng^{1,2},
FANG Fei², YU Zhe-xiong³, WANG Jin-xia³, CHEN Xi-jun⁴

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Ningxia Tianren Wolfberry Biotechnology Co., Ltd., Zhongning 755100, China; 4. Shaanxi Ankang Huaqi Food Co., Ltd., Ankang 725000, China)

Abstract: *Lycium barbarum* residue polysaccharide was used as a raw material and modified by acetylation to explore a new way of high-value utilization of *Lycium barbarum* residue polysaccharide. The substitution degree of acetyl was taken as the evaluation index, and the factors such as reaction time, acetic anhydride addition amount and reaction temperature were optimized through single factor and orthogonal experiments. The *Lycium barbarum* residue polysaccharide before and after modification was characterized. The results showed that when addition amount of *Lycium barbarum* residue polysaccharide was 0.1 g, the optimal preparation process of acetylated polysaccharide was as follows: reaction time of 4 h, acetic anhydride addition amount of 15 mL and reaction temperature of 60 ℃. Under these conditions, the acetyl substitution degree was 0.454. Scanning electron microscopy results revealed that the surface of the modified polysaccharide became rough, uneven, and obviously wrinkled. The result of infrared spectroscopy showed that the vibrational absorption peak of C=O in the ester group appeared

* 收稿日期:2021-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(32001640); 宁夏中宁枸杞产业专项基金项目(ZNGQCX-A-2019004, ZNGQCX-B-2019007); 陕西省西安市科技计划项目(20NYF0010); 陕西省咸阳市科技计划项目(2019k02-26)

作者简介:刘 宁(1984—),男,四川巴中人,副教授,博士,研究方向:农产品加工与综合利用

after modification, indicating that the polysaccharide was successfully modified by acetylation.

Key words: *Lycium barbarum* residue; polysaccharide; acetylation; characterization

0 引言

近年来,随着枸杞种植和加工产业的发展,枸杞浓缩汁、枸杞饮料、枸杞果酒等产量不断增大,产生大量的加工废弃物——枸杞渣,一方面造成环境污染,另一方面造成大量资源浪费,这已成为枸杞加工业迫切需要解决的瓶颈问题^[1,2]。

多糖的分子结构与生物活性紧密相关,对多糖分子进行接枝功能基团可提高多糖活性。近年来,多糖的改性成为研究热点之一^[3]。多糖分子改性的方法有化学、物理和生物三种,其中化学改性的方法主要有硫酸化、烷基化、磷酸化、硒化、乙酰化、羧甲基化等^[4]。已有研究^[5]表明,多糖经化学修饰后其抗肿瘤活性显著提高。乙酰化改性是在多糖分子的支链上引入乙酰基的反应,并使多糖的支链充分展开,暴露出更多糖内固有的羟基或羧基,从而改善其水溶性,提高其生物活性。

张丽程等^[6]对茯砖茶多糖进行乙酰化修饰,乙酰基取代度为 0.214,研究发现 0.18 mg/mL 的茯砖茶多糖和乙酰化茶多糖对 α -葡萄糖苷酶的抑制率分别为 90.3% 和 92.2%。张春洁等^[7]研究发现海鲜菇多糖乙酰化取代度达到 0.602,与海鲜菇多糖相比体外抗氧化活性大大增强。巩丽虹等^[8]研究发现制备乙酰化防风多糖的最佳试验条件为:乙酸酐用量 7 mL、反应温度 40 °C、反应时间 4 h,乙酰化多糖对 \cdot OH 和 DPPH \cdot 的清除能力显著增强。蔡婉静等^[9]研究发现超声降解和醋酸干法联合处理海带多糖,可改善海带多糖理化性质,并显著提高其体外抗氧化能力及吸湿/保湿能力。因此,本研究将对挤压后的枸杞渣多糖进行乙酰化修饰,并探究其修饰前后结构变化。

本研究采用单因素和正交试验对乙酰化枸杞渣多糖的最优制备工艺参数进行探究,以乙酰基取代度为评价指标,考察反应时间、乙酸酐添加量和反应温度等三个因素对枸杞渣多糖乙酰化修饰效果的影响,并利用扫描电镜和红外光谱对其进行表征,旨在为枸杞渣多糖的下一步研究奠定理论基础。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

枸杞渣,宁夏天仁枸杞生物科技股份有限公司;乙醇(95%)、乙酸酐、氯化钠、溴化钾,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠、酚酞、无水乙醇,天津市天力化学试剂有限公司;浓盐酸,天津市

东丽区天大化学试剂厂; Φ 45 mm 透析袋(8000-14000 Da),Microdialysis Chambers 公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SYSLG30-IV 双螺杆挤压机,济南赛百诺科技开发有限公司;FEI Q45 环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;Vertex70 红外光谱仪,德国 Bruker 公司;FD-1D-50 冷冻干燥机,上海比朗仪器制造有限公司;H-1850R 台式高速冷冻离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;RE-2000B 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;LDP-200 高速多功能粉碎机,浙江永康市红太阳机电有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 枸杞渣多糖的提取

将枸杞渣进行挤压改性,挤压工艺为:物料粒度 40 目、加水量 30%(质量分数)、螺杆转速 210 r/min、静置时间 60 min,获得挤压改性枸杞渣。准确称取 5.0 g 挤压改性枸杞渣,加入 125 mL 去离子水,于 60 °C 恒温浸提 3 h,待冷却至 25 °C 后,以 5 000 r/min 离心 10 min,取上清液,将上清液浓缩至原体积的 1/5,向浓缩液中加入 4 倍体积 95% 的乙醇进行醇沉,于 4 °C 下放置 12 h,沉淀物用蒸馏水复溶后旋转蒸发除去有机溶剂,冻干后即得枸杞渣多糖。

1.3.2 乙酰化枸杞渣多糖的制备

参照陈金龙^[10]的方法,具体步骤如下:先准确称量一定量的枸杞渣多糖,用超纯水溶解样品,加入 NaOH 调节溶液的 pH 约 9.0,10 min 后缓慢加入一定量的乙酸酐,乙酸酐的添加分 5 次进行,整个反应过程的 pH 维持在 9.0 左右,待所有的乙酸酐添加完毕,恒温反应一段时间,将溶液的 pH 调为中性,流水透析 2 d 以除去小分子物质,置于冷冻室下冷冻 12 h,于冷冻干燥机中冻干后即得乙酰化枸杞渣多糖。

1.3.3 乙酰化枸杞渣多糖取代度的测定

乙酰化枸杞渣多糖的取代度测定根据酸碱滴定法^[11],具体步骤如下:准确称取 20.0 mg 乙酰化枸杞渣多糖,用浓度为 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液与多糖样品混合均匀,于 50 °C 恒温下保持 2 h,剧烈摇动使之充分皂化。酚酞溶液作指示剂,用 0.01 mol/L 盐酸溶液滴定,红色消失为滴定终点。在充分皂化时会发生多糖降解,从而产生氢氧化钠的消耗。因此,需作空白对照减少误差。乙酰基取代度(DS)计算公式如下:

$$A(\%) = \frac{(V_0 C_0 - V_1 C_1) \times 10^{-3} \times 43 \times 100}{m} \quad (1)$$

式(1)中: A 为乙酰基含量,%; V_0 为加入的氢氧化钠溶液的体积,mL; C_0 为加入的氢氧化钠溶液的浓度,mol/L; V_1 为加入的盐酸溶液的体积,mL; C_1 为加入的盐酸溶液的浓度,mol/L; m 为待测样品质量,g.

$$DS = \frac{132A}{4300 - 42A} \quad (2)$$

式(2)中:DS为乙酰基取代度; A 为乙酰基含量,%.

1.3.4 单因素试验设计

(1)反应时间对枸杞渣多糖乙酰化效果的影响

称取0.1 g枸杞渣多糖置于烧杯中,加入一定量的超纯水溶解多糖,用碱液调节pH约为9.0,选定乙酸酐的添加量为15 mL,在50℃下缓慢加入乙酸酐,整个反应pH维持在9.0左右,待乙酸酐添加完毕,于恒温条件分别反应1 h、2 h、3 h、4 h、5 h,用酸液调节pH约为7.0,冷冻干燥得乙酰化多糖,测定乙酰基取代度.

(2)乙酸酐添加量对枸杞渣多糖乙酰化效果的影响

称取0.1 g枸杞渣多糖置于烧杯中,加入一定量的超纯水溶解多糖,用碱液调节pH约为9.0,分别取5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、25 mL的乙酸酐,在50℃下缓慢加入乙酸酐,整个反应pH维持在9.0左右,待乙酸酐添加完毕,于恒温条件下反应4 h,用酸液调节pH约为7.0,冷冻干燥得乙酰化多糖,测定乙酰基取代度.

(3)反应温度对枸杞渣多糖乙酰化效果的影响

称取0.1 g枸杞渣多糖置于烧杯中,加入一定量的超纯水溶解多糖,用碱液调节pH约为9.0,乙酸酐的添加量为15 mL,分别于50℃、60℃、70℃、80℃、90℃下缓慢加入乙酸酐,整个反应pH维持在9.0左右,待乙酸酐添加完毕,于恒温条件下反应4 h,用酸液调节pH约为7.0,冷冻干燥得乙酰化多糖,测定乙酰基取代度.

1.3.5 正交试验设计

在单因素试验基础上,取枸杞渣多糖添加量0.1 g,选取反应时间、乙酸酐添加量、反应温度为因素,以乙酰基取代度为评价指标,设计3因素3水平,进行正交优化试验,其因素及水平设计见表1所示.

表1 正交试验因素水平表

因素水平	A 反应时间/h	B 乙酸酐添加量/mL	C 反应温度/℃
1	3	10	50
2	4	15	60
3	5	20	70

1.3.6 乙酰化修饰前后枸杞渣多糖扫描电镜分析

分别称取适量枸杞渣多糖、乙酰化枸杞渣多糖

样品于载物台上,喷金处理30 s,将载物台置于仪器内,调整不同倍数以观察其微观结构.

1.3.7 乙酰化修饰前后枸杞渣多糖红外光谱图分析

称取枸杞渣多糖和乙酰化枸杞渣多糖样品各5.0 mg,加入500.0 mg KBr混匀研磨,在波数范围为4 000~400 cm^{-1} 内进行红外扫描,并绘制红外谱图.

1.3.8 数据分析

每组数据重复测定3次取平均值,通过SPSS 17.0软件计算数据差异显著性分析,通过Origin 9.0软件作图分析.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对枸杞渣多糖乙酰化效果的影响

预设反应温度50℃,枸杞渣多糖添加量为0.1 g,乙酸酐添加量为15 mL,考察反应时间对乙酰化效果的影响,结果见图1所示.由图1可知,乙酰基取代度随着反应时间的延长呈现先增后减的趋势.当反应时间从1 h到4 h时,乙酰基取代度随着反应时间的延长而显著升高;当反应时间为4 h时,取代度达到最大值0.429;当反应时间从4 h到5 h时,乙酰基取代度随着反应时间的延长而显著降低.这可能是由于反应时间过长引起多糖降解,因此确定反应时间为4 h.

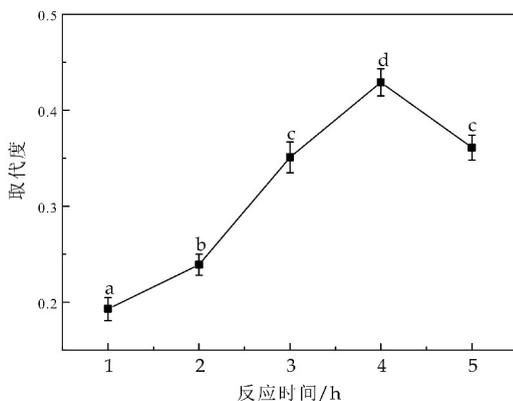


图1 反应时间对枸杞渣多糖取代度的影响

2.2 乙酸酐添加量对枸杞渣多糖乙酰化效果的影响

预设反应温度50℃,枸杞渣多糖添加量为0.1 g,反应时间为4 h,考察乙酸酐添加量对乙酰化效果的影响,结果见图2所示.由图2可知,乙酰基取代度随着乙酸酐添加量增加呈现先增后平稳的趋势.当乙酸酐添加量处于5~15 mL范围内,乙酰基取代度显著升高;当乙酸酐添加量为15 mL时,乙酰化枸杞渣多糖的取代度最高为0.431;当乙酸酐添加量处于15~25 mL范围内,乙酰基取代度基本趋于平稳.这可能是由于多糖与乙酸酐试

剂按照一定比例反应,当乙酸酐添加量为 15 mL 时,刚好与 0.1 g 多糖完全反应. 因此综合考虑确定乙酸酐添加量为 15 mL.

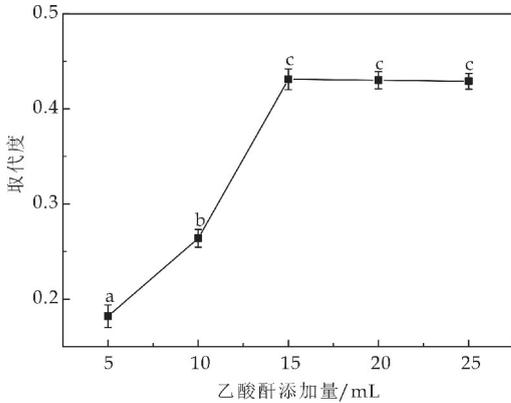


图 2 乙酸酐添加量对枸杞渣多糖取代度的影响

2.3 反应温度对枸杞渣多糖乙酰化效果的影响

预设反应时间 4 h,枸杞渣多糖添加量为 0.1 g,乙酸酐添加量为 15 mL,考察反应温度对乙酰化效果的影响,结果如图 3 所示. 由图 3 可知,乙酰基取代度随着反应温度升高呈现先增后减的趋势. 当乙酰化反应开始前,通常会加入一定量的 NaOH 溶液,使酸性物质与碱液发生反应,以此提高枸杞渣多糖溶解度^[12]. 当反应温度处于 50 °C~60 °C 范围时,乙酰基取代度显著升高;当反应温度为 60 °C 时,乙酰基取代度最高为 0.453,此时乙酰化效果最佳;当反应温度处于 60 °C~90 °C 范围时,乙酰基取代度显著下降,这说明反应温度过高对多糖和乙酸酐试剂的取代反应有不利影响^[13],因此确定反应温度为 60 °C.

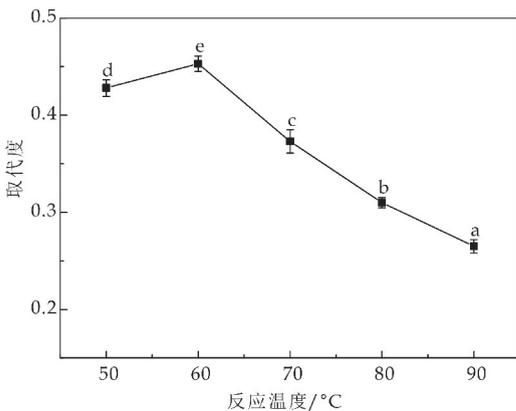


图 3 反应温度对枸杞渣多糖取代度的影响

2.4 正交试验结果

以反应时间、乙酸酐添加量、反应温度为变量,以乙酰基取代度为考察值,通过正交试验对乙酰化枸杞渣多糖制备工艺进行了优化,结果见表 2 所示.

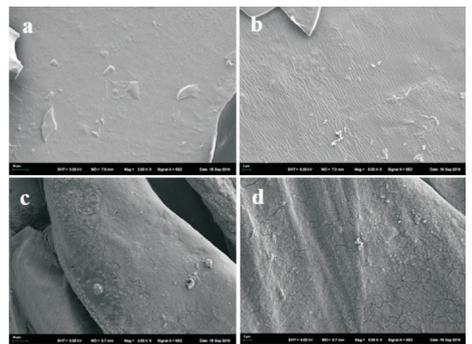
表 2 正交试验设计及结果

序号	A 反应时间/h	B 乙酸酐添加量/g	C 反应温度/°C	取代度
1	1	1	1	0.292
2	1	2	2	0.450
3	1	3	3	0.321
4	2	1	2	0.357
5	2	2	3	0.373
6	2	3	1	0.430
7	3	1	3	0.219
8	3	2	1	0.361
9	3	3	2	0.364
k ₁	0.354	0.289	0.361	
k ₂	0.387	0.395	0.390	
k ₃	0.315	0.372	0.304	
R	0.072	0.106	0.086	
显著性		*		
最优组合		A ₂ B ₂ C ₂		

由表 2 分析可得,因素 B(乙酸酐添加量)对枸杞渣多糖乙酰化修饰效果影响显著 ($p < 0.05$),因素 A(反应时间)、因素 C(反应温度)对枸杞渣多糖乙酰化修饰效果影响不显著,各因素影响的大小顺序为: $B > C > A$. 乙酰化枸杞渣多糖最佳制备工艺为 A₂B₂C₂,即枸杞渣多糖添加量为 0.1 g 时,反应时间 4 h,乙酸酐添加量 15 mL,反应温度 60 °C. 在该条件下进行重复性验证试验,可得乙酰化枸杞渣多糖取代度为 0.454,均高于优化之前.

2.5 乙酰化修饰前后枸杞渣多糖的扫描电镜分析

图 4 为乙酰化修饰前后枸杞渣多糖的扫描电镜图. 由图 4 可以发现,乙酰化修饰前,多糖结构致密,表面较为光滑平整. 乙酰化修饰后,多糖表面变得粗糙且不平整,有明显褶皱. 这可能是由于乙酰化修饰使得多糖内部结构发生了改变,从而引起表面形貌的变化.



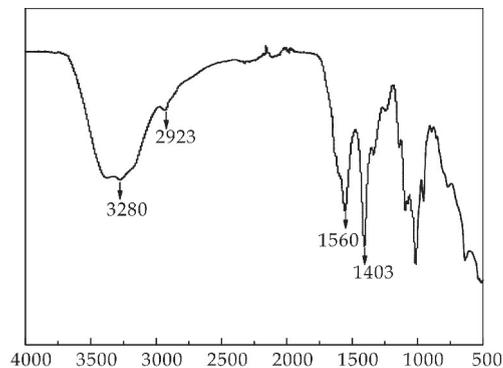
(a)、(b)修饰前枸杞渣多糖放大 2 000 倍、5 000 倍的图片 (c)、(d) 修饰后枸杞渣多糖放大 2 000 倍、5 000 倍的图片

图 4 乙酰化修饰前后枸杞渣多糖扫描电镜图

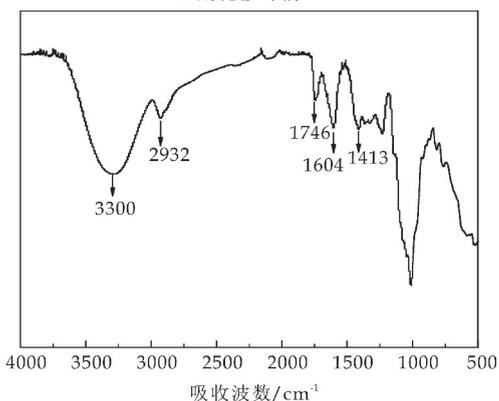
2.6 乙酰化修饰前后枸杞渣多糖红外光谱分析

图 5(a)、(b)分别为乙酰化修饰前和修饰后枸杞渣多糖的红外光谱图. 由图可知,乙酰化修饰前后枸杞渣多糖均具有多糖的特征吸收峰^[14], 3 400 cm⁻¹ 附近为多糖分子中的一 OH 振动吸收峰, 2 900 cm⁻¹ 附近为糖类 C-H 键的伸缩振动峰, 1 300~1 000 cm⁻¹ 附近为 C-O 的伸缩振动峰, 1 600 cm⁻¹ 和 1 400 cm⁻¹

附近处的吸收峰为羧基伸缩振动峰. 乙酰化修饰后, 多糖在 1746 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这可能是由于酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动所引起的^[14]. 由此可见, 枸杞渣多糖中成功引入乙酰基.



(a) 乙酰化修饰前



(b) 乙酰化修饰后

图5 乙酰化修饰前后枸杞渣多糖红外光谱图

3 结论

对枸杞渣多糖进行乙酰化修饰, 结果表明, 试验各因素对乙酰基取代度影响大小依次为: 乙酸酐添加量 > 反应温度 > 反应时间, 最佳制备工艺为: 枸杞渣多糖添加量为 0.1 g , 反应时间 4 h , 乙酸酐添加量 15 mL , 反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此时乙酰基取代度为 0.454 . 红外光谱结果显示, 多糖被乙酰化修饰后, 出现新的酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰. 较多研究结果表明^[3,15-19], 对多糖进行乙酰化修饰可提高多糖的体外抗氧化活性、抗炎活性及免疫活性等, 使其更有可能在功能食品和医药行业应用. 下一步, 将对乙酰化枸杞渣多糖的抗氧化和免疫活性等进行研究, 以期对枸杞渣的高值化利用提供理论参考.

参考文献

[1] 李 勇, 潘泰安, 徐桂花. 枸杞皮渣的综合利用[J]. 中国酿造, 2013, 32(11): 129-131.

- [2] 刘 军, 颜向红, 徐 昊, 等. 枸杞酒糟可溶性膳食纤维提取及其理化性质研究[J]. 河南农业科学, 2019, 48(8): 160-167.
- [3] Liu X, Xie J, Jia S, et al. Immunomodulatory effects of an acetylated *Cyclocarya paliurus* polysaccharide on murine macrophages RAW264. 7[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98(5): 576-581.
- [4] 谭 西, 周 欣, 陈华国. 多糖结构修饰研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(4): 1-14.
- [5] Xie L, Shen M, Hong Y, et al. Chemical modifications of polysaccharides and their anti-tumor activities[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229(2): 115-136.
- [6] 张丽程, 陈佳卓, 彭晓赟, 等. 茯砖茶茶多糖乙酰化修饰及其降血糖活性研究[J]. 广东化工, 2020, 47(10): 22-23.
- [7] 张春洁, 赵圆圆, 陆婷婷, 等. 海鲜菇多糖乙酰化修饰工艺及其抗氧化活性[J]. 常熟理工学院学报, 2019, 33(5): 107-113.
- [8] 巩丽虹, 徐红纳, 刘嘉祺, 等. 防风多糖 USPS 乙酰化修饰及其抗氧化活性[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 200-203.
- [9] 蔡婉静, 刘少伟, 李 苒, 等. 乙酰化降解海带多糖的抗氧化、吸湿/保湿性能探究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(10): 109-114, 121.
- [10] 陈金龙. 化学修饰羊肚菌多糖生物活性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [11] Das A B, Singh G, Singh S, et al. Effect of acetylation and dual modification on physico-chemical, rheological and morphological characteristics of sweet potato (*Ipomoea batatas*) starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 725-732.
- [12] 江连洲, 张巧智, 关嘉琦, 等. 羧甲基化大豆水酶法膳食纤维的制备及其性能研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(10): 330-337.
- [13] 王大为, 郭雪飞, 杨 羿. 高温高压挤出处理对玉米皮膳食纤维溶解特性及物性的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(13): 84-88.
- [14] 徐雅琴, 付雪婷, 王丽波, 等. 乙酰化修饰对黑穗醋栗果实多糖结构特性及活性的影响[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2467-2475.
- [15] 徐 兵, 王华丽, 林晓颖, 等. 猴头菇多糖的乙酰化修饰及其抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 50-55.
- [16] 徐田甜, 陈义勇. 松树茸多糖乙酰化修饰工艺及其抗氧化活性[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(4): 164-170.
- [17] 王之珺, 张柳婧, 钟莹霞, 等. 青钱柳多糖的乙酰化修饰及抗氧化活性[J]. 食品科学, 2015, 36(21): 6-9.
- [18] Yang Y, Chen J, Lei L, et al. Acetylation of polysaccharide from *morchella angusticeps* peck enhances its immune activation and anti-inflammatory activities in macrophage RAW264. 7 cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 125(3): 38-45.
- [19] Sombra F M, Richter A R, De Araújo A R, et al. Nanocapsules of *sterculia striata* acetylated polysaccharide as a potential monomeric amphotericin B delivery matrix[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 130(6): 655-663.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0044-08

热加工下牛羊乳酪蛋白氧化修饰及其免疫反应性的比较研究

 薛海燕¹, 伊美霞¹, 韩波¹, 李晶莹¹, 韩晶晶¹, 贺宝元²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:牛乳、羊乳酪蛋白是乳及其制品中主要的致敏蛋白之一, 两者的组成和结构有所差异, 所以对热加工下二者的氧化修饰和免疫反应性进行了比较研究. 测定牛羊乳酪蛋白侧链基团巯基含量和羰基含量来分析酪蛋白氧化修饰; 用圆二色谱、紫外光谱及疏水性变化来探究热加工下牛羊乳酪蛋白抗原表位结构的影响; 采用间接 ELISA 法及体外模拟胃肠消化来分析牛羊乳酪蛋白免疫反应性的变化. 结果表明: 63 °C 低温长时巴氏杀菌、75 °C 高温短时巴氏杀菌和 100 °C 家庭煮沸, 牛羊乳酪蛋白二级结构未被破坏; 134 °C 超高压灭菌, 牛羊乳酪蛋白天然结构被破坏. 不同热加工处理后, 牛羊乳酪蛋白巯基含量减少, 羰基含量增加, 且羊乳酪蛋白比牛乳更易受温度影响而氧化; 与牛乳相比, 经不同热加工后再经胃肠消化, 羊乳酪蛋白更有利于消化水解且免疫反应性也较低.

关键词:牛乳; 羊乳; 酪蛋白; 热加工; 氧化修饰; 免疫反应性

中图分类号: TS252.1

文献标志码: A

Comparative study on oxidative modification and immunoreactivity of casein in bovine and goat milk under heat processing

 XUE Hai-yan¹, YI Mei-xia¹, HAN Bo¹, LI Jing-ying¹,
 HAN Jing-jing¹, HE Bao-yuan²

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

Abstract: Caseins from bovine and goat milk are one of the main sensitization proteins in milk and its products. These two proteins are different in composition and structures. Therefore, the oxidative modification and immune reactivity of the two proteins were investigated and compared under heat processing. The oxidative modification of casein was analyzed by determining the content of sulfhydryl group and carbonyl group of caseins side chain group in bovine and goat milk. The effects of heat processing on the epitopes of bovine and goat casein were investigated by round dichromatography, ultraviolet spectroscopy and hydrophobicity. The changes of immune reactivity of bovine and goat milk were analyzed by indirect ELISA

* 收稿日期: 2021-02-23

基金项目: 陕西省科技厅重点研发计划项目(2020ZDLNY02-09); 陕西省教育厅服务地方专项项目(19JC05); 陕西省西安市科技计划-农业科技创新工程项目(20193035 YF023NS023, 20NYYF0016)

作者简介: 薛海燕(1979—), 女, 陕西兴平人, 副教授, 博士, 研究方向: 食品加工与质量控制技术

method and in vitro simulated gastrointestinal digestion. The results showed that the secondary structure of caseins have no significant changes under pasteurization at 63 °C, pasteurization at 75 °C and home boiling at 100 °C, respectively. The natural structure of caseins was altered by ultra-high pressure sterilization at 134 °C. After heat treatment, the content of sulfhydryl group in these two caseins decreased and the content of carbonyl group increased. Goat casein was more easily oxidized than bovine casein by heat treatment. Compared to bovine milk, casein in goat milk was more likely to be digested and hydrolyzed with lower immune reactivity after different heat processing and gastrointestinal digestion.

Key words: bovine milk; goat milk; casein; heat processing; oxidative modification; immunoreactivity

0 引言

过敏性疾病是一个全球性的公共健康问题,预计到2050年其流行率将上升到40亿^[1],最常见的过敏性疾病就是食物过敏,人们对食物过敏及相关过敏反应的关注度在逐渐增加.食物过敏是指机体摄入含有过敏原的食物(牛奶、鸡蛋、花生、大豆等)后,一种或多种免疫机制发生了相互作用,导致产生了IgG介导的反应^[2].乳及其制品作为一种重要的食物来源,其过敏蛋白被认为是主要食品过敏原之一,有调查表明全球婴儿牛乳蛋白过敏症的发病率为1.9%~4.9%,我国两岁以下的婴儿发病率为2%~3%^[3].因此,这需要寻找低致敏的乳源和降低致敏蛋白的加工方法.

近年来,牛乳生产的婴幼儿乳粉引起的过敏性事件不断增加^[4],有着丰富的营养价值且具有低致敏性的羊乳受到人们广泛关注^[5],而且羊乳脂肪球小,利于人体消化吸收,含有较少 α_{s1} -CN和大量的 β -CN,比牛乳更接近于人乳^[6],近年来羊乳制品备受青睐,所以有必要对其致敏性进行研究.一些加工方法已被应用于降低牛乳蛋白的致敏性,包括热加工、酶法水解、乳酸发酵、高压处理和糖基化法^[7-10],生活中一般利用家庭煮沸的方法进行处理降低致敏性.

热加工是食品工业中经常使用到的常规加工方法,通常用于提高食品的安全性、感官特性及其营养价值,减少微生物污染,进而延长食品货架期.目前,乳品工业中应用广泛的热加工方式主要有巴氏杀菌、高温短时杀菌、超高温瞬时杀菌和二次杀菌^[11].不同的热加工条件及过敏蛋白的耐热性差异,导致乳蛋白的抗原表位发生改变,IgE识别也随之改变^[12-13],进而降低乳品的过敏性.国内外对不同热加工后的牛乳结构和性质研究较多,张安琪等^[14]探究超巴氏杀菌(121 °C 5 s)处理对牛乳中酪蛋白微观结构及凝聚性质的影响,透射电镜和扫描电镜分析表明,超巴氏杀菌能够破坏酪蛋白胶束结构. Bu 等^[15]研究了不同热加工温度的间接

ELISA法对牛乳的 α -乳白蛋白和 β -乳球蛋白进行免疫反应测定,结果显示其免疫反应性随温度的变化呈先升高后降低的趋势.国内也有对羊乳的过敏性进行了研究,薛海燕等^[16]通过圆二色谱、荧光光谱等方法研究了热处理对羊乳的酪蛋白结构变化与抗原性的关系,结果表明,温度的升高,羊乳的 α -CN和 β -CN的抗原性减弱,其二级结构中 β 转角和无规则卷曲与抗原性变化呈一定正相关,而 α -CN的抗原性与疏水性呈反比关系.当然也有对牛羊乳蛋白的研究,Tiwarid R等^[17]研究了热加工对牛乳和羊乳蛋白稳定性和过敏性的影响,研究表明加热可以使牛羊乳蛋白质结构发生改变,而IgE与过敏蛋白的结合能力降低了.以上这些研究都表明不同的热加工对牛乳或羊乳处理后,改变了致敏蛋白的性质和二级结构等,能有效降低乳品的过敏.但是,缺乏不同的热加工方式对牛乳和羊乳两者之间的酪蛋白氧化修饰及免疫反应性影响的比较研究.

本文采用不同条件下的热加工,研究比较了牛羊乳酪蛋白的巯基和羰基含量变化,用间接ELISA法及体外模拟胃液消化分析了牛羊乳酪蛋白免疫反应性的变化规律,有助于为食品工业筛选加工方式提供理论依据,开发出新的低致敏性产品.

1 材料与方法

1.1 主要材料和试剂

鲜牛乳,陕西西安草滩奶牛场;鲜羊乳,陕西金牛乳业有限公司;胃蛋白酶(62 U/mg)、胰蛋白酶(15 U/mg)、Tris-Gly缓冲液,美国Sigma公司;邻甲苯甲醛(DNPH)、盐酸胍、2-硝基苯甲酸(DT-NB),源叶生物;溴酚蓝(BPB),上海联硕生物科技有限公司;鼠抗牛酪蛋白多克隆抗体(效价1:204 800)、鼠抗羊酪蛋白多克隆抗体(效价1:204 800),陕西科技大学生化实验室制备; β -巯基乙醇、稀盐酸、氢氧化钠、磷酸二氢钠等常规试剂均为分析纯.

1.2 主要仪器设备

Chirascan 圆二色光谱仪,英国应用光物理公司;全波长扫描式多功能读数仪,赛默飞世尔科技有限公司;酶联免疫检测仪,热电上海仪器有限公司;HC-3018R 高速冷冻离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.3 样品处理

1.3.1 牛羊乳酪蛋白的制备及热加工处理

取新鲜牛乳和羊乳各 500 mL,4 °C 6 000 r/min 离心 20 min,连续离心三次,弃去上层脂肪,即为脱脂牛羊乳。脱脂牛羊乳分别用 1 mol/L 的 HCl 调节至 pH 4.6 和 pH 4.1,采用等电点法沉淀牛羊乳酪蛋白,洗涤后冷冻干燥成粉末,-20 °C 保存备用。

准确称取 2 g 酪蛋白,溶于 100 mL pH8.0 的 PBS 缓冲液中,溶液质量分数为 20 mg/mL,作为热加工待测样品,分别采用表 1 中热加工条件进行处理。

表 1 热加工条件

处理条件	温度	时间
未进行热加工	—	—
低温长时巴氏杀菌	63 °C	30 min
高温短时巴氏杀菌	75 °C	20 s
煮沸	100 °C	5 min
超高压灭菌	134 °C	4 min

1.3.2 热加工后样品经人工胃液肠液消化

在《中国药典》2020 年版第四部^[18]方法上进行适当改进,然后配制人工胃液。

(1) 人工胃液的配制

准确称取稀盐酸 1.64 mL,加水 80 mL 与胃蛋白酶 1 g,混合均匀使其充分溶解,用稀盐酸调节 pH 为 1.3,加水稀释定容至 100 mL,最终调节 pH 至 1.5,即为人工胃液。空白人工胃液的配制:除了不添加胃蛋白酶,其余都与人工胃液的配制操作相同^[19]。

(2) 人工肠液的配制

准确称取磷酸二氢钠 0.68 g,加水 50 mL 使其溶解,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 为 6.8;另取胰蛋白酶 1 g,加适量水使其溶解。将两液混合后,加水稀释定容至 100 mL,最终调节 pH 至 7.3,即为人工肠液。空白人工肠液的配制:除了不添加胰蛋白酶,其余都与人工肠液的配制操作相同^[19]。

(3) 体外模拟人工胃液消化

按照 E(酶):S(底物)=1:50,向热加工后的 100 mL 酪蛋白溶液里加入 2 mL 人工胃液,37 °C 水浴 1 h,取出,调节 pH 至 8.0,灭酶,离心取上清

液,-20 °C 冰箱保存备用。

(4) 体外模拟胃肠联合消化

取 50 mL 体外模拟胃消化后的样品置于 37 °C 水浴振荡器振荡 10 min,取出,加入人工肠液 1 mL,37 °C 水浴 1 h,沸水加热 10 min,调节 pH 至 8.0,酶灭活,离心取上清液,-20 °C 冰箱保存备用。

1.4 实验方法

1.4.1 牛羊乳酪蛋白纯度检测

利用 12% 的分离胶进行 SDS-PAGE 电泳分析牛羊乳酪蛋白纯度。

1.4.2 牛羊乳酪蛋白氧化修饰分析

(1) 巯基含量测定

取 4.0 mL Tris-Gly 缓冲溶液分别与热加工前后的 1.0 mL 的牛羊乳酪蛋白样品溶液混匀,再滴加 50 μL 4 mg/mL 的 Ellman's 试剂^[20](4.0 mg DTNB 溶于 1.0 mL 的 Tris-Gly 缓冲液),37 °C 反应 15 min,在 412 nm 处测其吸光值,根据式(1)计算自由巯基含量。

$$\text{自由巯基含量}(\mu\text{mol/g}) = \frac{73.5 \times A \times D}{C} \quad (1)$$

式(1)中:A 为吸光值;D 为稀释倍数;C 为样品浓度(mg/mL)。

(2) 羰基含量测定

取热加工前后牛羊乳酪蛋白样品溶液 3 mL 于 10 mL 离心管中,加入 10 nmol/L 的 DNPH 溶液 1 mL,漩涡振荡混匀,室温遮光放置 30 min,每 5 min 振荡 1 次。加入 20% 的三氯乙酸 1 mL,离心后加入乙醇-乙酸乙酯 1 mL,洗涤沉淀 3 次。将所得沉淀溶于 6 mol/L 的盐酸胍溶液中,37 °C 放置 15 min,完全溶解后离心,将不溶物除掉。在波长 370 nm 处测量上清液吸光值,用 Bradford 法测定上清液中的蛋白质含量,由式(2)计算游离羰基含量。

$$A = \xi bc \quad (2)$$

式(2)中:A 为样品净吸光值; ξ 为 DNPH 的摩尔消光系数,值为 22 000/(mol·cm);b 为比色皿厚度;c 为游离羰基的浓度(用 nmol/g 蛋白质表示)。

1.4.3 牛羊乳酪蛋白圆二色谱分析

用圆二色谱仪对热加工前后的牛羊乳酪蛋白样品进行色谱分析。称取 0.1 g 酪蛋白,溶于 10 mL pH 8.0 的 PBS 缓冲液中,配成浓度为 0.1 mg/mL 的待测样品。测定条件为:石英样品池光程 1 cm,带宽 0.5 nm,步长 1 nm,扫描范围 210~280 nm,扫描速度 100 nm/min。通过 Chirascan 系列自带的分析软件对牛羊

乳酪蛋白的二级含量进行分析。

1.4.4 牛羊乳酪蛋白紫外光谱分析

用全波长扫描式多功能读数仪对热加工前后的牛羊乳酪蛋白进行紫外光谱扫描,用 50 mmol/L pH 7.2 的 Tris-HCl 缓冲液将样品稀释至 0.1 mg/mL。测定条件:扫描范围 200~270 nm,扫描速度 100 nm/min。

1.4.5 牛羊乳酪蛋白疏水性检测

将热加工前后以及不同热加工后经胃肠消化后的牛羊乳酪蛋白用 20 mmol/L pH 6.0 的 PBS 缓冲液稀释至 5 mg/mL 的溶液,吸取 1.5 mL 溶液加到 4 mL 的离心管中,再向其中加 0.1 mg/mL 的 BPB 溶液 200 μ L,用涡旋振荡器振荡混匀,用 0.45 μ m 滤膜过滤,过滤后样品即为实验组样品。对照组样品为 20 mmol/L pH 6.0 的 PBS 缓冲液,在 595 nm 处测定吸光值。由式(3)计算疏水性指标^[21]:

$$BPB \text{ 结合量}(\mu\text{g}) = 20 \mu\text{g} \times \frac{A_1 - A_2}{A_1} \quad (3)$$

式(3)中: A_1 为对照吸光值, A_2 为样品吸光值。

1.4.6 牛羊乳酪蛋白免疫反应性检测

采用间接 ELISA 法检测热加工前后及不同热加工后经胃肠消化后的牛乳酪蛋白和羊乳酪蛋白免疫反应性的变化,图 1 为实验步骤流程图,检测的吸光值越大,表明牛羊乳酪蛋白免疫反应性越强。

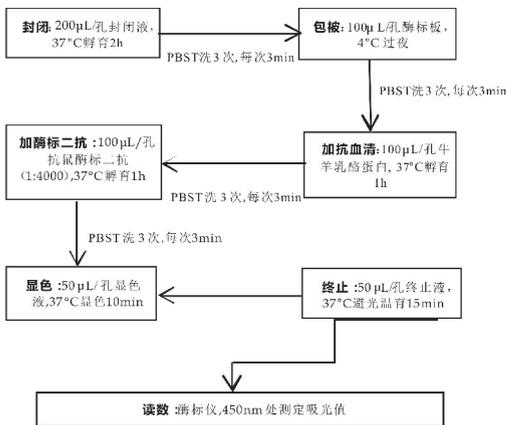


图 1 牛羊乳酪蛋白间接 ELISA 法实验步骤流程图

2 结果与讨论

2.1 牛羊乳酪蛋白纯度鉴定

牛乳和羊乳酪蛋白的等电点分别为 4.6 和 4.1。由图 2 可知,经纯化处理后的酪蛋白已经除掉了大量的乳清蛋白和其他成分,纯度大于 90% 且分子量

都分布在 26 kDa 附近,均符合后续实验要求。

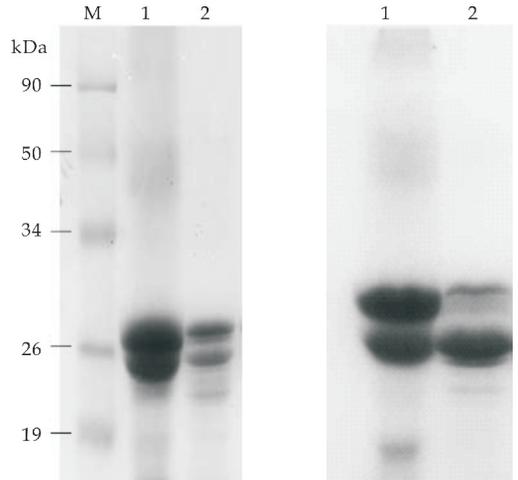


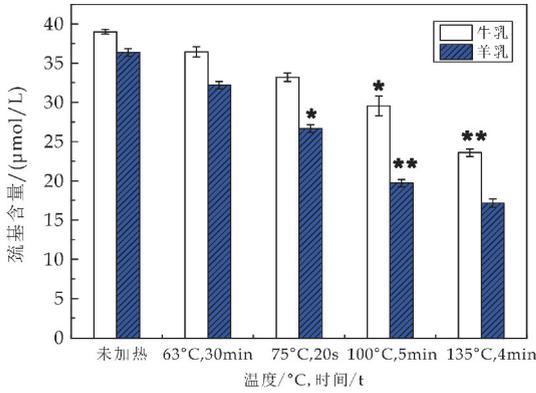
图 2 牛羊乳酪蛋白的 SDS-PAGE 图谱(M: 分子量标品,1:为酪蛋白标品,2:为酪蛋白)

2.2 热加工对牛羊乳酪蛋白氧化修饰的影响

图 3 为不同热加工处理下牛羊乳酪蛋白的巯基含量图。由图 3 可得:与未加热样品比,随着热加工温度的升高,牛羊乳酪蛋白巯基含量都呈现明显降低趋势。在 100 $^{\circ}$ C 5 min 处理时,牛乳酪蛋白巯基含量显著减少 ($p < 0.05$),在 134 $^{\circ}$ C 4 min 时巯基含量极显著减少 ($p < 0.01$);而羊乳酪蛋白巯基含量在 75 $^{\circ}$ C 20 s 时已经开始显著减少 ($p < 0.05$),在 100 $^{\circ}$ C 5 min 巯基含量极显著减少 ($p < 0.01$)。这表明热加工影响牛羊乳酪蛋白巯基含量变化,在 134 $^{\circ}$ C 4 min 处理下牛羊乳酪蛋白发生氧化,一SH 基团更容易生成二硫键,导致巯基含量减少,蛋白质间发生了交联或聚集作用,羊乳酪蛋白巯基基团比牛乳更易受到温度影响而发生氧化。刘微等^[22]用紫外光谱比较人乳和牛乳 β -酪蛋白构象差异,结果表明牛乳 β -酪蛋白分子表面巯基含量较少,巯基被包裹在蛋白质内部,使得结构更加紧实。所以,羊乳中包裹在酪蛋白分子内部的巯基含量较少,使其结构较松散,在温度的作用下被氧化。

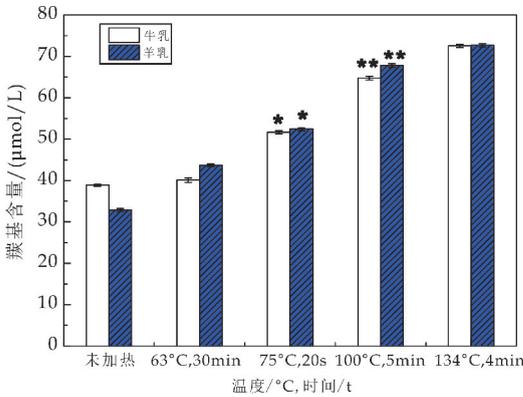
图 4 为不同热加工处理下牛羊乳酪蛋白的羰基含量图。由图 4 可得:与未加热样品相比,随着热加工温度的增加,牛羊乳酪蛋白羰基含量都呈现明显升高趋势,而且在 75 $^{\circ}$ C 20 s 处理时,牛羊乳酪蛋白羰基含量开始显著增加 ($p < 0.05$),在 100 $^{\circ}$ C 5 min 时,这种升高趋势呈极显著变化 ($p < 0.01$),在 134 $^{\circ}$ C 4 min 时牛羊乳酪蛋白羰基含量升高达到最大,而刘海燕^[23]比较了热处理对巴氏杀菌乳和 UHT 乳的氧化作用,得出热诱导的 UHT 乳蛋白氧化程度比巴氏杀菌乳高。这是由于牛羊乳酪蛋

白存在无规则卷曲蛋白,在温度的影响下,色氨酸、蛋氨酸和组氨酸等氨基酸容易被氧化为羰基^[24],而且羊乳酪蛋白羰基含量都比牛乳羰基含量变化多,所以羊乳酪蛋白比牛乳更易被氧化。



* 表示数据与各自条件下的对照组比有显著性差异 ($P < 0.05$);
 ** 表示数据与各自条件下的对照组比有极显著性差异 ($P < 0.01$)

图 3 不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白的巯基含量图



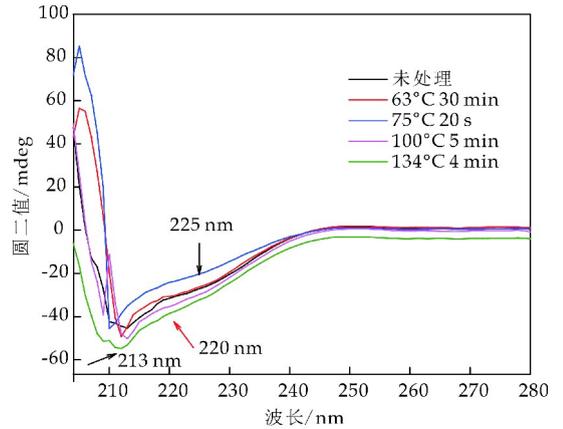
* 表示数据与各自条件下的对照组比有显著性差异 ($P < 0.05$);
 ** 表示数据与各自条件下的对照组比有极显著性差异 ($P < 0.01$)

图 4 不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白的羰基含量图

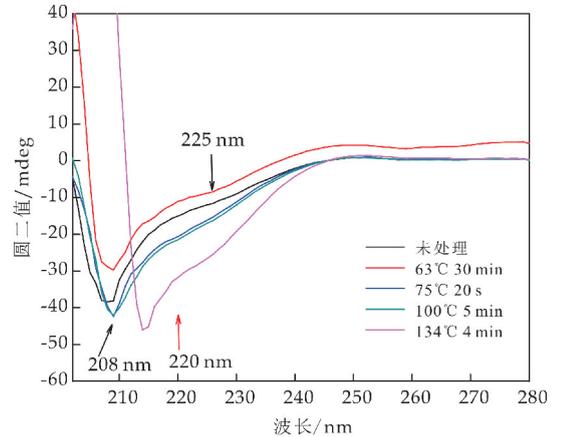
2.3 热加工对牛羊乳酪蛋白二级结构的影响

图 5 为不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白圆二色谱图。由两个色谱图对比可得出:由于 α -特征峰的存在,未加热的牛乳酪蛋白在 213 nm 和 225 nm 处存在两个负峰,而未加热的羊乳酪蛋白两个负峰分别为 208 nm 和 225 nm。牛羊乳酪蛋白都在 220 nm 处时出现一个正峰,这个正峰是 β -折叠的特征峰。此外,还可以看出两图的圆二色谱曲线都不是光滑,说明牛羊乳酪蛋白中还存在无规则卷曲结构。李萌等^[25]研究表明羊乳 β -酪蛋白二级结构中 α -螺旋、 β -折叠和 β -转角的含量更少,无规卷曲含量更高。因此,热加工对牛羊乳酪蛋白二级结构含量的影响还有待分析研究。

由以上分析可知,不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白的二级结构都发生了改变,它们都含有 α -螺旋、 β -折叠和无规则卷曲结构。在 134 °C 4 min 处理时,羊乳酪蛋白圆二色谱曲线整体发生了一定的红移,与牛乳酪蛋白相比,羊乳酪蛋白在 134 °C 4 min 时更加敏感,二级结构破坏较为严重。这是由于酪蛋白热稳定性较高,当加热温度超过 134 °C 时,酪蛋白开始凝固^[26],使得二级结构发生改变。



(a) 牛乳



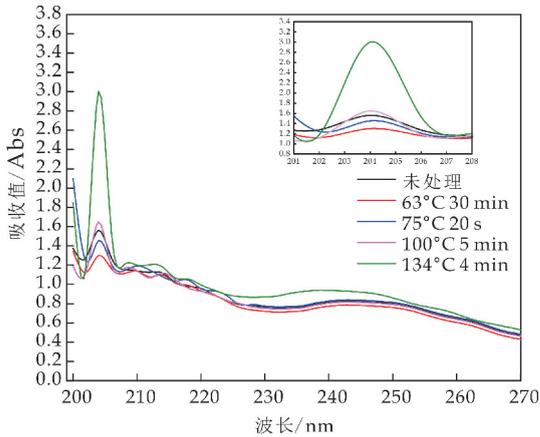
(b) 羊乳

图 5 不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白的圆二色谱图(红色箭头表示正峰,黑色箭头表示负峰)

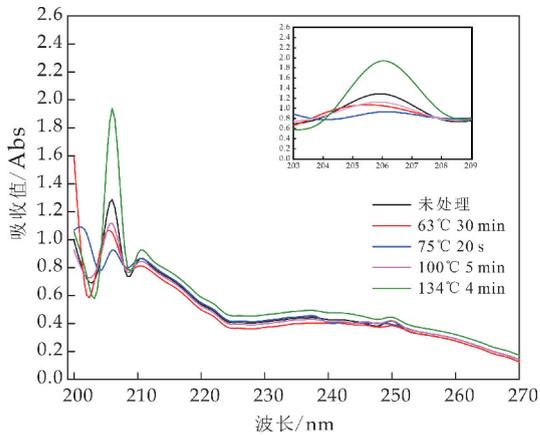
2.4 热加工对牛羊乳酪蛋白紫外吸收的影响

图 6 为不同热加工处理下牛羊乳酪蛋白的紫外吸收光谱图。对比两图可知:与未处理的比,在 63 °C 30 min、75 °C 20 s 和 100 °C 5 min 处理时,牛乳酪蛋白的紫外吸收峰值呈现出上下变化的趋势,这种趋势说明这些处理方式引起了牛乳酪蛋白的结构发生了轻微的变化,从而导致芳香族氨基酸残基变得不稳定。然而,羊乳酪蛋白的紫外吸收峰值呈现出下降的趋势,说明这些处理方式并不能引起羊乳酪蛋白结构发生变化,反而较低温度处理下,少量的芳香族氨基酸残基被短暂性的包埋。

当在 134 °C 4 min 处理时,牛羊乳酪蛋白的紫外吸收峰值都升高到了最大值,这表明该处理方式下牛羊乳酪蛋白的二级结构被彻底打开,越来越多的芳香族类氨基酸残基被暴露在蛋白质表面,酪蛋白的分子表面生色团数量增加,紫外吸收值也增加,从而引起紫外吸收峰值增大。



(a)牛乳(插图为波长 200~210 nm 下的牛乳酪蛋白紫外光谱图)



(b)羊乳(插图为波长 200~210 nm 下的羊乳酪蛋白紫外光谱图)

图 6 不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白的紫外光谱图

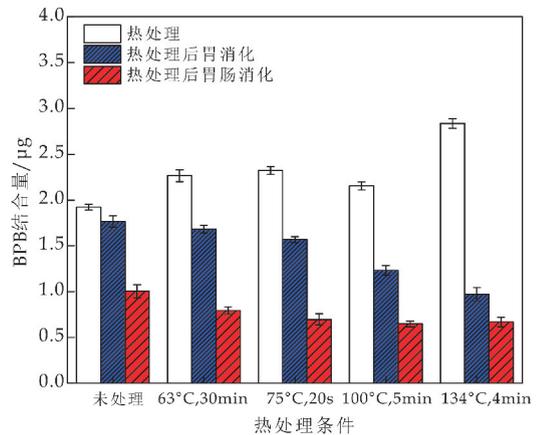
2.5 热加工对牛羊乳酪蛋白疏水性的影响

图 7 为不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白疏水性变化的变化,对比两图可得:与未处理的相比,在 63 °C 30 min、75 °C 20 s 及 100 °C 5 min 处理时,牛乳酪蛋白的 BPB 结合量变化差异不显著 ($p > 0.05$),而羊乳酪蛋白 BPB 结合量总体变化相对稳定,差异不显著 ($p > 0.05$)。这是由于酪蛋白的流变结构具有不确定性和无序性^[27],简单的加热不能破坏其空间结构,而加热能引起酪蛋白结构改变,疏水性氨基酸暴露在分子表面,导致 BPB 含量有变化但差异不显著 ($p > 0.05$)。

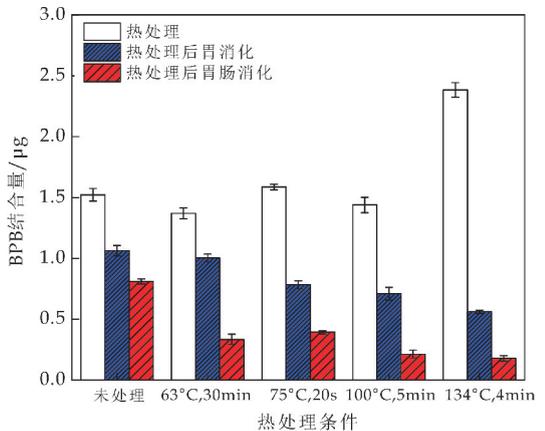
与未处理的相比,在 134 °C 4 min 处理时,牛乳酪蛋白 BPB 结合量显著增加 ($p < 0.05$),BPB 结合

量达到 3.188 μg ,而羊乳酪蛋白 BPB 结合量显著升高 ($p < 0.05$)。这表明该处理方式下牛羊乳酪蛋白二级结构被破坏,蛋白质结构展开,有更多的疏水区域和抗原表位产生或者暴露在分子的表面,导致疏水性的氨基酸和 BPB 结合量达到最高。Li X Y 等^[28]比较不同 pH 值和温度处理的山羊乳蛋白结构和功能,结果表明在 85 °C 且 pH 值不同时,山羊乳蛋白表面疏水性达到最大。所以,不同 pH 值也可能导致热加工下牛羊乳酪蛋白疏水性发生改变,可以进一步探究 pH 值对疏水性的影响。

与只经过热加工的样品相比,牛乳酪蛋白经不同热加工后再经胃肠消化处理,BPB 结合量显著降低 ($p < 0.05$),这可能是热加工后疏水性氨基酸会暴露,之后与胃蛋白酶和胰蛋白酶更加充分接触,降低了 BPB 结合量,进而影响酪蛋白的免疫反应性变化。羊乳酪蛋白热加工后胃消化处理,BPB 结合量呈现小幅度的减少,但差异不显著 ($p > 0.05$);然而热加工后再胃肠联合消化,羊乳酪蛋白 BPB 结合量显著降低 ($p < 0.05$),这表明热加工的羊乳酪蛋白更有利于人体消化。



(a)牛乳



(b)羊乳

图 7 不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白的疏水性

2.6 热加工对牛羊乳酪蛋白免疫反应性的影响

图 8 为不同热加工条件下牛羊乳酪蛋白免疫反应性的变化. 结合两图可知: 与未处理的相比, 热加工处理后牛羊乳酪蛋白免疫反应性都呈现出显著的降低($p < 0.05$). 随着温度的升高, 牛羊乳酪蛋白免疫反应性都呈先降低后升高的趋势, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 min 处理时, 两者 OD 值都达到最低; 在 $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 min 时, 两者 OD 值却升高, 酪蛋白免疫反应性增强.

与未消化的样品相比, 经胃消化的热加工牛羊乳酪蛋白免疫反应性略降低, 但差异不显著($p > 0.05$); 而胃肠联合消化后的牛羊乳酪蛋白免疫反应性变化比较大, 且 OD 值降到了最低, 差异极显著($p < 0.01$), 这种现象表明热加工使酪蛋白结构产生了变化, 胃肠消化更加容易裂解构象表位和线性表位, 进而降低酪蛋白的免疫反应性. 在 $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 min 处理后再联合胃肠消化后, 牛羊乳酪蛋白 OD 值最低, 即免疫反应性达到最低, 表明此处理方式对酪蛋白结构破坏力较大, 其内部构象性表位展开, 更多的抗原表位暴露在表面^[29], 使得抗原抗体充分反应, 免疫反应性降到最低.

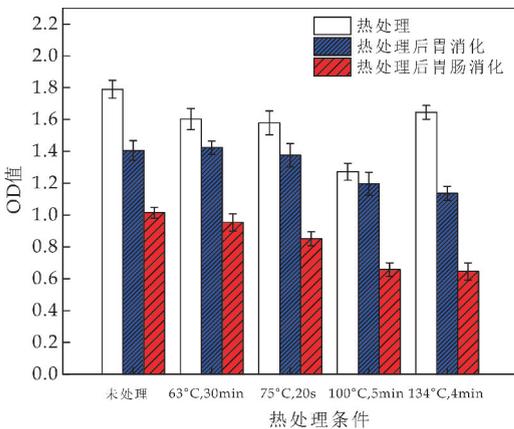
以上分析可得出, 纯化得到的牛羊乳酪蛋白经不同热加工处理后, 牛羊乳酪蛋白都能被不同程度氧化, 导致巯基含量减少, 羰基含量升高, 在 $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 min 处理时, 牛羊乳酪蛋白巯基含量降到最低, 羰基含量升到最高, 且羊乳酪蛋白比牛乳更容易氧化. 用圆二色谱、紫外光谱和疏水性变化分析牛羊乳酪蛋白二级结构变化, 结果表明 $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超高压处理, 牛羊乳酪蛋白二级结构被破坏, 紫外吸收峰值增大, 更多的疏水区和抗原表位暴露在分子表面, 胃肠消化后羊乳酪蛋白更利于消化酶消化水解, 而 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前的热加工处理对两者二级结构破坏较小. 间接 ELISA 法测定不同热加工后联合胃肠消化牛羊乳酪蛋白, 表明羊乳酪蛋白免疫反应性比牛乳酪蛋白低, 羊乳酪蛋白更易于胃蛋白酶和胰蛋白酶消化水解, 与疏水性结果相一致.

3 结论

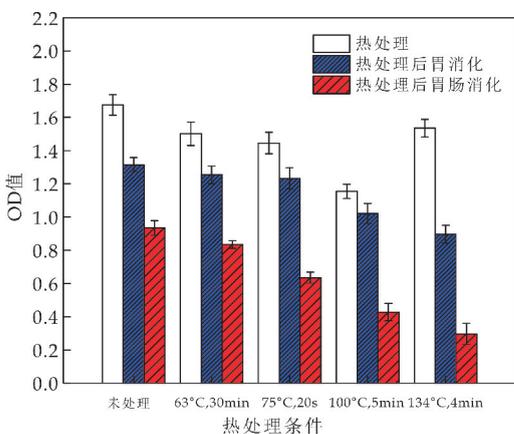
本研究结果表明, $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超高压灭菌处理能改变牛羊乳酪蛋白的二级结构, 牛羊乳酪蛋白天然结构被破坏, α -螺旋和 β -折叠含量降到最低; 紫外吸收峰值达到最大; 疏水性氨基酸和隐藏在内部的抗原表位暴露在分子表面; 且侧链基团巯基和羰基更易被氧化; 经胃肠消化后有利于胃蛋白酶和胰蛋白酶消化水解, 免疫反应性降低, 而且羊乳酪蛋白免疫反应性低于牛乳. 但是, $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温短时巴氏杀菌、 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温长时巴氏杀菌及 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 家庭煮沸三种热加工处理, 未能明显破坏牛羊乳酪蛋白二级结构, 只能轻微降低牛羊乳酪蛋白的免疫反应性. 本结果将为进一步研究牛羊乳中其他蛋白的免疫反应性提供有价值的参考, 同时可以指导食品工业生产低致敏性羊乳制品.

参考文献

[1] Muraro A, Roberts G, Worm M, et al. Anaphylaxis: Guidelines from the european academy of allergy and clinical immunology [J]. Allergy, 2014, 69(8): 1 026-1 045.
 [2] John W Fuquay. Encyclopedia of dairy sciences[M]. Second Edition. USA: Academic Press, 2011.
 [3] 石 径, 周亚迪, 罗永康, 等. 牛乳蛋白与过敏儿童患者血清特异性 IgE 结合情况的检测与分析[J]. 中国农业大学学报, 2017, 22(9): 40-44.
 [4] 马玉琴, 宋 礼, 崔广智, 等. 羊乳作为婴幼儿配方乳粉来源的研究进展[J]. 乳业科学与技术, 2019, 42(2): 50-54.



(a) 牛乳



(b) 羊乳

图 8 不同热加工下牛羊乳酪蛋白的免疫反应性变化

- [5] 陈合,雷张腾,舒国伟. 婴幼儿配方羊奶粉研究进展[J]. 农产品加工,2016(1):60-62,66.
- [6] 宋宏新,张小苗,薛海燕. 牛羊乳蛋白组分比较研究[J]. 中国酿造,2012,31(2):21-23.
- [7] Ehn B M, Allmere T, Telemo E, et al. Modification of IgE binding to beta-lactoglobulin by fermentation and proteolysis of cow's milk[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(9): 3 743-3 748.
- [8] Fritsche R. Role of technology in dairy allergy[J]. Australian Journal of Dairy Technology, 2003, 58(2): 89-91.
- [9] Hattori M, Miyakawa S, Ohama Y, et al. Reduced immunogenicity of beta-lactoglobulin by conjugation with acidic oligosaccharides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(14): 4 546-4 553.
- [10] 姜雪,于鹏,苗君莅,等. 降低牛乳蛋白致敏性的改性方法研究进展[J]. 食品工业, 2015(3): 258-261.
- [11] 翁俊杰,艾蓉,汤旭翔,等. 乳品中致敏蛋白的检测与控制研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(9): 195-200.
- [12] Sharma S, Kumar P, Betzel C. Structure and function of proteins involved in milk allergies[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2001, 756(1-2): 183-187.
- [13] Kim K B W R, Lee S Y, Song E J, et al. Effect of heat and autoclave on allergenicity of porcine serum albumin[J]. Food Science & Biotechnology, 2011, 20(2): 455-459.
- [14] 张安琪,王玉莹,李瑞,等. 超巴氏杀菌对牛乳酪蛋白微观结构及凝聚性质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 106-110.
- [15] Bu G, Luo Y, Lu J, et al. Reduced antigenicity of β -lactoglobulin by conjugation with glucose through controlled Maillard reaction conditions[J]. Food & Agricultural Immunology, 2010, 21(2): 143-156.
- [16] 薛海燕,樊娇娇,贺宝元,等. 热处理羊乳酪蛋白结构与抗原性的变化规律[J]. 现代食品科技, 2021, 37(2): 94-102.
- [17] Tiwari R, Wolber F M. Effect of heat treatment on stability and allergenicity of cow milk and goat milk proteins[J]. Journal of Allergy & Clinical Immunology, 2010, 125(2): AB53.
- [18] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 2020版. 北京:中国医药科技出版社, 2020.
- [19] 张毅,张丽,蔡进,等. 西咪替丁在人工模拟胃肠液的稳定性研究[J]. 广州化工, 2017, 45(20): 65-67, 105.
- [20] Ellman G L. Tissue sulfhydryl groups[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1959, 82(1): 70-77.
- [21] Chelh I, Gatellier P, Sante' Lhoutellier V. Technical note: A simplified procedure for myofibril hydrophobicity determination[J]. Meat Science, 2006, 74(4): 681-687.
- [22] 刘微,李萌,任皓威,等. 荧光、紫外和红外光谱分析人乳和牛乳 β -酪蛋白的功能和构象差异[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(12): 3 281-3 287.
- [23] 刘海燕. 液态乳热处理和贮藏对乳蛋白的稳定性及氧化作用研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
- [24] Dalsgaard T K, Otzen D, Nielsen J H, et al. Changes in structures of milk proteins upon photo-oxidation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(26): 10 968-10 976.
- [25] 李萌,王娟,魏子凯,等. 圆二色光谱、红外光谱法解析羊乳和牛乳 β -酪蛋白结构及性质差异[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(3): 770-776.
- [26] 华欣春,曲鹏,王彩云. 牛乳加工中热稳定性的研究进展[J]. 中国乳品工业, 2018, 46(10): 27-31, 54.
- [27] 宋春丽,陈佳鹏,任健. 糖基化酪蛋白乳液的流变性质及稳定性研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(9): 28-30.
- [28] Li X Y, Cheng M, Li J, et al. Change in the structural and functional properties of goat milk protein due to pH and heat[J]. Journal of Dairy Science, 2020, 103(2): 1 337-1 351.
- [29] Xi J, Yao L L, Li S. Identification of β -conglycinin α' subunit antigenic epitopes destroyed by thermal treatments[J]. Food Research International, 2020, 139(4): 109 806.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0052-10

低共熔溶剂在油脂改性中的应用研究进展

李道明, 钟小荣, 易玖宏, 张佳浩

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:低共熔溶剂是一种新型的绿色溶剂. 与传统的有机溶剂相比,低共熔溶剂具有低成本、环保、安全等显著优势. 目前,低共熔溶剂在天然产物的萃取分离、医药、油脂改性和生物催化等方面已成为研究热点. 本文首先对低共熔溶剂的定义、分类及制备进行了介绍;随后对低共熔溶剂的物理化学性质进行了阐述;最后对其在油脂改性领域中的应用进行了归纳总结和展望,特别是对低共熔溶剂制备生物柴油、提取反应副产物、提高脂肪酶的反应活性及选择性、提高反应产率等方面进行了系统的归纳和总结. 以为未来低共熔溶剂在油脂改性中的应用提供理论参考.

关键词:低共熔溶剂; 性质; 油脂改性; 脂肪酶

中图分类号:TS229

文献标志码:A

Research progress on application of deep eutectic solvent in oil and fat modification

LI Dao-ming, ZHONG Xiao-rong, YI Jiu-hong, ZHANG Jia-hao

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

Abstract: Deep eutectic solvent is a new type of green solvent. Compared with traditional organic solvents, deep eutectic solvent has a number of advantages such as low cost, environmentally friendliness, and safety. At present, deep eutectic solvent has become the research hotspot in the field of extraction and separation of natural products, medicine, oil and fat modification, biocatalysis, et al. In this review, the definition, classification and preparation of deep eutectic solvent are firstly introduced. Subsequently, the physical and chemical properties of deep eutectic solvent are clarified. Finally, the application of deep eutectic solvent in oil and fat modification is summarized and prospected, especially focuses on the production of biodiesel in deep eutectic solvent, extraction of reaction by-product through deep eutectic solvent, improvement of lipase activity and selectivity as well as the reaction yield through deep eutectic solvent. This review would provide theoretical reference for the future application of deep eutectic solvent in oil and fat modification.

Key words: deep eutectic solvent; properties; oil modification; lipase

* 收稿日期:2021-04-19

基金项目:国家自然科学基金项目(32001640);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JM-333)

作者简介:李道明(1990-),男,山东沂南人,副教授,博士,研究方向:酶工程与脂质生物转化

0 引言

自 20 世纪 90 年代就出现了“绿色化学”一词,为推动绿色化学和可持续发展,人们正试图寻找更安全、更清洁、更高效且经济上可行的绿色生产工艺,可持续性的绿色溶剂成为了当前研究的热点.离子液体(ionic liquid solvents, ILs)是一种完全由离子组成的绿色溶剂^[1],与传统的溶剂相比,其具有可设计性、不易挥发、热稳定性好、溶剂化能力强等优点^[2-4].而基于 ILs 的毒性、离子组分降解性差且制备成本较高等缺点,低共熔溶剂(Deep eutectic solvents, DESs)逐渐代替 ILs 成为新一代绿色溶剂^[5,6].

2003 年,Abbott 等^[7,8]首次发现由氯化胆碱和尿素形成的液体混合物具有独特的溶剂性质,这一混合物与 ILs 的性质类似,但是熔点的降低程度小于类似的金属氯化物体系.目前研究表明氢键相互作用是形成 DESs 的主要原因,且氢键的强度直接影响 DESs 的熔点等热力学性质^[9].DESs 作为一种新型绿色溶剂,既具备前述的 ILs 所具有的优势外,又克服了其缺点. DESs 与 ILs 具有相似的应用,但因 DESs 的成分安全且价格低可用于食品与药品领域.目前,DESs 在萃取^[10]、有机合成^[11]、酶催化反应^[12]、二氧化碳吸附^[13]、生物柴油合成^[14]、电化学^[15]、材料制备^[16]等领域都有广泛的应用.目前在油脂改性领域中,DESs 主要用于合成生物柴油、功能性油脂及提取反应副产物等,但 DESs 在油脂改性领域中的应用仍有许多问题需要解决.例如,关于 DESs 的制备和表征方法的统一标准、DESs 的性质与结构的关系及 DESs 对生物催化规律的影响等.

基于已有的研究表明 DESs 在油脂改性领域得到广泛的关注,但目前还没有关于这方面的综述性文章.因此,本文是基于近十年 DESs 在油脂改性领域中的应用,对其进行总结与展望.为推动 DESs 在油脂改性领域中的工业化应用提供参考.

1 DESs 的定义与分类

DESs 是两种或多种固体组分在一定温度下按一定摩尔比制备形成的液体混合物,也可定义为由氢键供体(Hydrogen bond donors, HBDs)和氢键受体(Hydrogen bond receptors, HBAs)按一定摩尔比形成的低共熔混合物^[17].HBAs 一般为季铵盐,HBDs 主要包括酰胺类、有机酸类、氨基类、糖类、醇类等.图 1 为常用的 HBAs 和 HBDs.

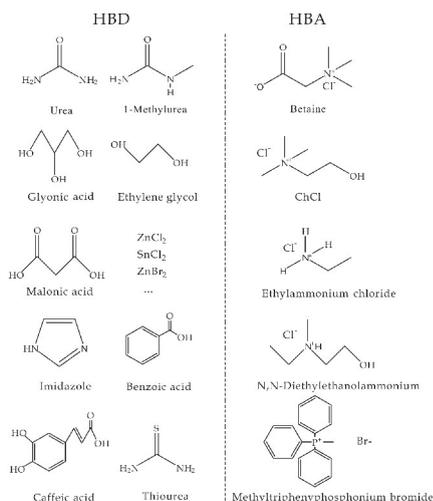


图 1 制备 DESs 的 HBDs 和 HBAs 的结构图

Abbott 等^[8]将 DESs 的通式定义为 $R_1R_2R_3R_4N^+ X^- Y^-$.并根据所用络合剂的性质对 DESs 进行分类,如表 1 所示.主要包括四种类型的 DESs, I 型 DESs 由季铵盐和金属氯化物组成,如氯化胆碱和金属氯化物形成的 DESs. II 型 DESs 由季铵盐和金属氯化物水合物组成.许多水合金属盐的成本相对较低,且对空气和水分的敏感性,使其可应用于工业过程中. III 型 DESs 由季铵盐和羧酸、醇类及胺等组成. IV 型 DESs 由金属氯化物和醇类及酰胺类物质组成^[18].

表 1 DESs 的四种类型

类型	通式	条件	例子
I	$Cat + X^- + zMCl_x$	$M = Zn, In, Sn, Al, Fe$	$ChCl + ZnCl_2$
II	$Cat + X^- + zMCl_x$	$M = Cr, Ni, Cu, Fe, Co$	$ChCl + CoCl_2 \cdot 6H_2O$
III	$Cat + X^- + zRZ$	$Z = OH, COOH, CONH_2$	$ChCl + urea$
IV	$MCl_x + zRZ$	$M = Zn, Al$ and $Z = OH, CONH_2$	$ZnCl_2 + urea$

注:ChCl,氯化胆碱;urea,尿素.

2 DESs 的制备方法

目前 DESs 的实验室制备方法主要包括加热法、研磨法和冷冻干燥法^[11],如表 2 所示.加热法是在确保 DESs 中的水分含量的前提下,将一定比例的 HBDs 和 HBAs 经过干燥预处理后混合.由于 DESs 的吸湿性,需在惰性气体环境下加热(通常在 $60\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$)^[19],后用磁力搅拌器加热搅拌直至出现透明澄清的液体,冷却后立即密封以避免水分吸收,并储存在干燥器中以备日后使用.研磨法主要应用于药学,将化合物干燥后,混合放置在研钵内,室温下进行研磨,直至形成透明均一的液体,随后密封保存.该法制备的溶剂纯度相对加

热法高,且水分含量相对加热法低,其缺点在于长期暴露使溶剂水分难以控制^[20]. 冷冻干燥法制备 DESs,首先精确称量各组分将其混合,并加入少量的水将其溶解后离心,随后在一定温度下冷冻,最

后将加入的水通过冻干除去直至恒重^[21]. 该法制备的溶剂纯度较高,但操作复杂、对设备要求较高. 因加热法操作简单是目前制备 DESs 的主要方法.

表 2 DESs 的制备方法

制备方法	操作步骤	优缺点	参考文献
加热法	(1) 干燥 (2) 混合 (3) 加热 (4) 直至形成澄清液体	(1) 操作简单 (2) 可控制水分含量(加水加热法) (3) 产物中有副产物(如 HCl、相应的酯)	[19]
研磨法	(1) 混合 (2) 室温下在研钵中研磨 (3) 直至形成澄清液体	(1) 纯度较高 (2) 对于易吸湿组分,水分不容易控制	[20]
冷冻干燥法	(1) 混合 (2) 溶解 (3) 离心 (4) 冷冻 (5) 冷冻干燥	(1) 一定程度上可以加速组分的溶解 (2) 容易吸潮,影响溶剂的水分含量 (3) 操作复杂、设备要求高	[21]

3 DESs 的性质

3.1 熔点

DESs 是由两种固体混合通过氢键相互作用在适当的温度下形成的液体,DES 的熔点低于各组分纯物质的熔点. 如当氯化胆碱和尿素以 1 : 2 的摩尔比混合制备的 DESs 的熔点为 12 °C,而氯化胆碱和尿素单独存在时各自的熔点分别为 302 °C 和 133 °C^[8]. 目前报道的大部分 DESs 的熔点低于 150 °C. DESs 的熔点受到多种因素的影响,如 HBAs 与 HBDs 的摩尔比,氯化胆碱和尿素的摩尔比为 1 : 1 时熔点大于 50 °C 而摩尔比为 1 : 2 时熔点为 12 °C. 此外 HBAs 的种类也会影响 DESs 的熔点,如尿素与不同的胆碱阴离子结合形成的 DESs 的熔点依 $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$ 的顺序下降^[8]. Abbott 等^[22]研究表明熔点与有机酸的分子量相关,熔点随分子量的降低而降低. 因 DESs 的熔点受多种因素的影响,根据 DESs 的类型可以总结出一些关于熔点变化的规律:(1) I 型 DESs 是由无水金属卤化物 (ZnCl₂、ZnBr₂、SnCl₂ 等) 和季铵盐中的卤化物阴离子相互作用形成的具有相似生产焓的卤金属酸盐. 这类 DESs 要在环境温度下形成低共熔化合物,金属卤化物的熔点一般需要在 300 °C 左右或更低;(2) II 型 DESs 由水合金属卤化物和 HBDs 形成. 由于金属盐的水化作用降低了晶格能,导致其熔点低于无水盐;(3) III 型 DESs 的熔点取决于氢键相互作用和盐/HBDs 的摩尔比;(4) IV 型 DESs 的熔点均在 10 °C 下^[23].

3.2 黏度

黏度是 DESs 研究的一个重要参数,大部分的

DESs 在室温下粘度相对较大都在 100 cp 以上. DESs 作为一种绿色溶剂在食品、药品等领域具有潜在应用,开发低粘度的 DESs 具有一定实践意义. DESs 的黏度主要受氢键相互作用和范德华力的影响,并与 DESs 组分的性质、摩尔比、温度和含水量等因素有关^[24]. 如 Abbott 等^[25]研究发现氯化胆碱和乙二醇(摩尔比 1 : 4)在 20 °C 黏度为 19 cp,而氯化胆碱和甘油在相同条件下黏度为 503 cp,结果表明 DESs 的黏度与 HBDs 的种类有关. 其次 Gajardo Parra 等^[26]研究发现 DESs 的黏度会随着温度的升高而显著下降. 目前研究表明空穴理论可用于设计低黏度 DESs,为 DESs 的应用提供参考.

3.3 极性

一般来说,分子间的吸引力越大,极性就越大. 因此,极性通常是一种增溶性质. 溶剂的极性可以通过其极性标度 Et(30)来评估,Et(30)是探针染料(如 Reichardt's Dye 30)在溶剂中的电子跃迁能. 通过紫外可见分光光度计进行检测,使用 Reichardt's Dye 30,可以用下列公式(1)计算 ET(30)^[27].

$$ET(30)(\text{kcal mol}^{-1}) = h\nu_{\text{Cu,max}} N_A = (2.8591 \times 10^{-3}) U_{\text{max}}(\text{cm}^{-1}) = 28591/\lambda \quad (1)$$

Abbott 等^[28]使用 Reichardt's Dye 方法测定了不同摩尔比的 DES(氯化胆碱-甘油)的极性,研究表明随着氯化胆碱/甘油摩尔比的增加,DESs 的 ET(30)值增加. 此外,ET(30)随氯化胆碱浓度的增加而增加. 秦晓洁^[29]研究发现 HBA 是氯化胆碱的 DESs 普遍比四甲基氯化铵的 DESs 极性高.

3.4 毒性

DESs 作为一种新型绿色溶剂,其可逐步替代 ILs 主要由于 DESs 具备一定优势,例如基于氯化胆碱的 DESs 具有良好的生物兼容性,在许多研究报告中被认为是低毒性、热稳定性好、可生物降解的优良溶剂^[30]. 2013 年, Hayyan 等^[31]首先研究了基于氯化胆碱和基于季磷盐 DESs 的毒性和细胞毒性, HBDs 为甘油、乙二醇和尿素. 研究发现 DESs 的毒性和细胞毒性随所用成分的结构而异. 基于氯化胆碱的 DESs 毒性小于基于季磷盐的 DESs. 随后,有不同的团队评价了不同类型 DESs 的毒性,某些 DESs 显示出一定程度的毒性. 但由于反应的类型和用途不同,目前关于 DESs 的毒性研究还存在一定的局限性.

4 DESs 在油脂改性领域的应用

4.1 改性油脂生产生物柴油

4.1.1 生物柴油的制备

面对石油供应减少、持续燃烧化石燃料带来的环境和气候问题和基于可再生能源的发展,生物柴油已成为一种可再生、可降解的有吸引力的燃料^[32]. 生物柴油是指由长链烷基酯组成的柴油燃料,通常由脂质与醇发生化学反应生成脂肪酸单酯制成(如图 2 所示). 生物柴油可以从丰富的植物油、动物脂肪、餐饮废油等中制备. 目前制备生物柴油的常规化学方法有许多局限性,如腐蚀仪器、乳化问题及脂肪酸皂化等问题. 与传统化学法相比,酶法具有反应条件温和、反应副产物少和低废物处理等优点,但酶法合成生物柴油也面临着许多困难,其中之一就是缺乏与脂肪酶相容的非水溶剂. 因 DESs 具有廉价、低毒性、可生物降解、和脂肪酶相容的特点,可作为制备生物柴油的催化剂和溶剂(如表 3 所示).

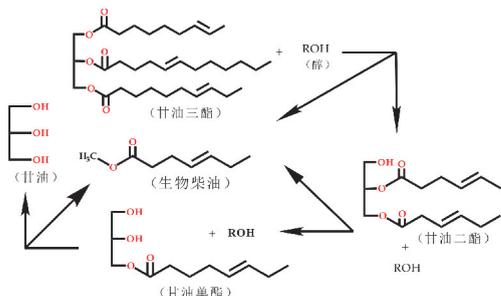


图 2 生物柴油的制备原理

2010 年, Long 等^[33]在研究中采用由 $\text{ChCl}/\text{ZnCl}_2$ (1 : 2, mol/mol) 组成的 DESs 作为路易斯

酸催化剂从大豆油中制备生物柴油,在 70 °C 反应 72 h,酯交换反应的转化率为 54.52%,是制备生物柴油的一种有效的方法. Isahak 等^[34]从棕榈油中制备了生物柴油,当采用 $\text{ChCl}/\text{ZnCl}_2$ (1 : 2, mol/mol) 和 $\text{ChCl}/\text{FeCl}_3$ (1 : 2, mol/mol) 作为催化剂时,产率分别为 70.4% 和 89.5%. 在 $\text{ChCl}/\text{ZnCl}_2$ (1 : 2, mol/mol) 溶剂体系中加入 H_2SO_4 (20 wt%) 催化反应时,产率可提高到 92.0%. 在脂肪酸含量较高的油脂中,DESs 可作为制备生物柴油预处理酯化阶段的催化剂. Hayyan 等^[35]在脂肪酸含量为 9.5% 的低级粗棕榈油 (Low grade crude palm oil, LGCPO) 中,用摩尔比为 1 : 3 的 N,N-二乙醇氯化铵/对甲苯磺酰胺一水化合物组成 DEAC-DES 作为催化剂,在优化条件下, LGCPO 中脂肪酸的含量可降至 1% 以下. DEAC-DES 可作为一种高活性、可循环利用的催化剂. 同年, Hayyan 等^[36]制备了由烯丙基三苯基溴化磷/对甲苯磺酰胺一水化合物 (1 : 3, mol/mol) 组成的 P-DES 作为一种可回收催化剂,在制备生物柴油过程中可将脂肪酸的含量从 9.3% 降到 2% 以下. 此外,基于 DESs 的催化剂可作为多相催化剂的潜在替代品,其可以通过消除过滤和催化剂预处理过程来简化下游操作^[37]. Zhang 等^[38]在 DESs 体系中采用微波辐射的方法从文冠果油中酶法制备生物柴油,该方法在最优条件下转化率可达 95%,研究表明该法可代替传统的酯交换法制备生物柴油.

DESs 也可作为一种低成本、低粘度、高生物降解性和脂肪酶具有良好相容性的绿色溶剂. Zhao 等^[39]发现由 ChOAc/Gly (1 : 1.5, mol/mol) 组成的 DES 与脂肪酶 Novozym 435 具有良好的生物相容性,在该 DES 中 Novozym 435 催化 Miglyol oil 812 制备生物柴油的酯交换转化率可达 97%,研究也表明 DESs 是生物柴油酶法生产的潜在介质. 随后, Zhao 等^[40]又发现 ChCl/Gly (1 : 2, mol/mol) 组成的 DES 与 Novozym 435 也具有良好的生物相容性,催化大豆油酯交换转化率可达 88%,且在 DES 中脂肪酶可重复使用 4 批次后仍具有良好活性. 2014 年, Huang 等^[41]制备了多种 DESs 并研究了其对酶性能的影响,研究表明当 DESs 作为从种籽油中生产生物柴油的反应介质, Novozym 435 比 PEL (Penicillium expansum lipase) 具有更好的转化率,在 ChAc/Gly (1 : 2, mol/mol) 中可获得的最大产率. 2018 年, Merza 等^[42]比较了 DES (ChCl/Gly) 和 IL ([bmim][PF6]) 从废油中酶法制备生物柴油的应用效果.

结果表明在 DES 中的产率及产量更高,反应 4 h 后,在 DES 中的产率比在 [bmim][PF6] 中的产率高 63%。

部分 DESs 可以与金属催化剂结合,在制备生物柴油中起到良好的效果. 2013 年, Huang 等^[43] 制备了一种由 ChCl/Gly(1 : 2, mol/mol) 组成的 DES, 作为 CaO 催化菜籽油酯交换反应制备生物柴油的溶剂. 在反应体系中, 除作为溶剂外, DES 还能通过去除固体催化剂 CaO 表面的 CaCO₃ 和

Ca(OH)₂ 非活性层, 激活 CaO 作为酯交换反应的催化剂. 且研究表明, 添加 DESs 后的脂肪酸甲酯回收率可达 91.9%, 而不添加 DESs 时脂肪酸甲酯回收率仅为 4.0%. 2015 年, Gu 等^[44] 将 DES (ChCl/Gly) 作为 NaOH 催化菜籽油酯交换合成生物柴油的共溶剂, 在优化反应条件下, 脂肪酸甲酯产率可达 98%, 且减少了副反应(如皂化反应), 使生物柴油能够直接分离提纯.

表 3 在制备生物柴油中的应用

反应物 / (mol : mol)	时间 / h	温度 / °C	催化剂	DESs / (mol : mol)	转化率(C) / % 或产率(Y) / %	参考文献
大豆油/甲醇 (1 : 16)	72	70	DES(10 wt%)	ChCl/ZnCl ₂ (1 : 2)	54.52(C)	[33]
棕榈油/甲醇 (1 : 15)	4	65	DES(2.5 wt%)	ChCl/ZnCl ₂ (1 : 2)	70.4(Y)	[34]
			DES(2.5 wt%)	ChCl/FeCl ₃ (1 : 2)	89.5(Y)	
			DES(2.5 wt%) + H ₂ SO ₄ (20 wt%)	ChCl/ZnCl ₂ (1 : 2)	92.0(Y)	
低级粗棕榈油/甲醇 (1 : 8)	0.5	60	DES(0.75 wt%)	N,N-二乙醇氯化铵/对甲苯磺酰胺一水化合物(1 : 3)	97.0(Y)	[35]
低级粗棕榈油/甲醇 (1 : 10)	0.5	60	DES(1.0 wt%)	烯丙基三苯基溴化磷/对甲苯磺酰胺一水化合物(1 : 3)	96.0(Y)	[36]
酸性粗棕榈油/甲醇 (1 : 10)	0.5	60	DES(0.75 wt%)	ChCl/对甲苯磺酰胺一水化合物(1 : 3)	97.0(Y)	[37]
文冠果油/甲醇	2	50	Novozym 435 (8% wt%)	ChCl/Gly(1 : 2)	95(C)	[38]
Miglyol® oil 812/ 甲醇	3	50	Novozym 435 (27.3wt%)	ChOAc/Gly(1 : 1.5)	97.0(C)	[39]
大豆油/甲醇	24	50	Novozym 435 (40.0 wt%)	ChCl/Gly(1 : 2)	88.0(C)	[40]
			PEL(1.0 wt%)		7.6(C)	
海棠籽油/甲醇	48	50	Novozym 435(1.0 wt%)	ChOAc/Gly(1 : 2)	54.8(C)	[41]
			Lipozyme TLIM(1.0 wt%)		44.8(C)	
废弃油/甲醇 (1 : 6)	4	45	Novozym 435	ChCl/Gly(1 : 2)	71.4(Y)	[42]
菜籽油/甲醇 (1 : 14.28)	3	65	CaO(8.07 wt%)	ChCl/Gly(1 : 2)	91.9(Y)	[43]
菜籽油/甲醇 (1 : 6.95)	2	65	NaOH(1.34 wt%)	ChCl/Gly(1 : 2)	98(Y)	[44]
棕榈油泥浆/乙醇 (1 : 9)	1	70	NaOH(1.0 wt%)	ChCl/Gly(1:2)	83.19(Y)	[45]

注: ChCl, 氯化胆碱; ChOAc, 醋酸胆碱; Gly, 甘油.

4.1.2 生物柴油的提纯

生物柴油作为一种清洁燃料已引起学术界和工业界的关注, 而生产过程会产生大量甘油, 从而降低柴油品质. 目前已经制定了相关国际标准, 如 ASTM 标准要求甘油和总甘油的含量必须分别小于 0.02 wt% 和 0.24 wt%^[46]. DESs 作为一种低毒性、低成本且具有良好生物相容性的溶剂正被广泛地研究和应用于生物柴油的提纯, 表 4 总结了部分使用 DESs 提取甘油的研究.

2007 年, Abbott 等^[47] 比较了不同种类、摩尔

比的 DESs 从生物柴油中提取甘油的能力. 研究发现 EtNH₃Cl/Gly (1 : 1, mol/mol) 和 ClEt-Me₃NCl/Gly(1 : 1, mol/mol) 作为提取溶剂时, 生物柴油中甘油的残余率可从 0.15% 降到 0.00%. 并且这一研究成功的证明了 DESs 能够从生物柴油中提取甘油, 但甘油和盐类的各自回收值需进一步探索. 2009 年, Hayyan 等^[48] 研究了棕榈油生物柴油中甘油分离的技术, 研究表明甘油提取速率与 DESs 与生物柴油的比例及 DESs 的组成有关, 当 DESs 与生物柴油的摩尔比为 1 : 1 时, 萃取率最

高可达 51.25 wt%。2010 年,Shahbaz 等^[49]使用 ChCl:乙二醇(1:2.5)和 ChCl:2,2,2-三氟乙酰胺(1:7.5)组成的 DESs 提取甘油,配制的 DESs 与生物柴油摩尔比分别为 2.5:1 和 3:1 时,能有效地从生物柴油中萃取甘油。2011 年,Shahbaz 等^[50]研究发现 DES4(三苯基甲基溴化磷/乙二醇(1:3, mol/mol))和 DES8(三苯基甲基溴化磷/三甘醇(1:4, mol/mol))是降低总甘油含量最有效的溶剂,去除率分别达 40%和 50%。随后,Shahbaz 等^[51]研究了以氯化胆碱和三苯基甲基溴化磷为原料合成了不同类型的 DESs,并利用人工智能技术(基于神经网络的模型,ANN)预测基于铵盐和磷盐的 DESs 脱除生物柴油中甘油的效果。一方面研究表明基于磷盐的 DESs 具有更好的甘油脱除效果,另一方面将模型预测的甘油脱除量与实验结果进行比较,平均绝对偏差为 6.46%,表明了 ANN 模型的可靠性。2013 年其又研究了基于非甘油的 DESs 消除游离甘油和减少总甘油的效果。研究表明,铵盐-非甘油的 DESs 均能成功去除基于棕榈油生物柴油中的甘油^[52]。2017 年,Homan 等^[53]研究了一种新型低能耗、环保的生物柴油制造工艺,即使用长链醇(丙醇和丁醇)取代甲醇降低传质阻力,从而获得高纯度的脂肪酸丙酯和脂肪酸丁酯。随后用两种不同类型的 DESs 对其进行纯化,研究发现乙二醇基 DESs 比甘油基 DESs 提纯效率更高。

4.2 在脂肪酶催化油脂改性中的作用

脂肪酶因其具有独特的结构特点及催化特性,而广泛的应用于油脂改性领域。溶剂的选择是脂肪酶催化反应的关键因素之一,目前研究表明,有机溶剂具有强毒性、易挥发的特点;ILs 虽具有不易挥发、热稳定性好、溶剂化能力强的优势,但其毒性

较强、生物降解性差;而 DESs 兼具 ILs 的优点,还具有毒性低、生物降解性好的优势,是一种极具潜力的绿色溶剂。本文将从以下几个小节说明 DESs 对脂肪酶催化反应的作用,表 5 为部分在 DESs 体系中脂肪酶催化反应的研究。

4.2.1 提高脂肪酶的催化活性

2008 年,Kalzauskas 等首次报道了在 DESs 中进行生物催化反应。尽管 DESs 中的部分组分单独存在时会导致酶失活,如 10 mol/L 的尿素或 5 mol/L 的氯化胆碱都会使脂肪酶 CALB(*Candida antarctica* lipase B)失活,并且 DESs 中包含的卤化物成分存在于离子液体中时也会导致酶失活。但 CALB 在 ChCl 和尿素组成的 DESs 中能保持较高活性,且在 DESs 中的稳定性是在单独组分中的 20~35 倍^[54]。研究者也表明这种显著的稳定性主要归因于 DESs 的氢键网络,它降低了 DESs 组分对酶的化学反应活性。Gorke 等^[55]研究发现与典型的离子液体相比,在 DESs 中固定化脂肪酶 CALB 催化酯交换反应的初始活性更高,同时研究发现固定化脂肪酶 CALB 在 DESs 中的氨解反应速率比在离子液体中高出 5 倍。这一研究进一步证明了 DESs 在生物催化反应中的应用潜力。随后,Durand 等^[56]以月桂酸乙烯酯酯交换为反应模型,选择不同链长的醇为反应底物。结果表明,固定化 CALB 的粉碎程度是脂肪酶活性的关键参数,一些来自 DESs 的氢键供体组分可以与醇解反应竞争,导致副产物的生成并破坏了 DESs,但大部分的 DESs 由于氢键网络的作用降低了本身的反应性。且与有机溶剂相比,在 DESs 中醇类的链长对 CALB 的影响较小,对蛋白质结构的破坏性最小,并且保持了其活性。

表 4 DESs 在提取甘油中的应用

原料	DESs /(mol: mol)	(生物柴/DES) /(mol: mol)	提取率(E)/% 或残留率(R)/%	参考文献
大豆油或菜籽油	EtNH ₃ Cl/Gly(1:1)	—	0.00(R)	[47]
	ClEtMe ₃ NCl/Gly(1:1)	—	0.00(R)	
棕榈油	ChCl/Gly(1:1)	1:1	51.25(E)	[48]
棕榈油	ChCl/EG(1:2.5)	1:3	—	[49]
	ChCl/2,2,2-三氟乙酰胺(1:7.5)			
棕榈油	三苯基甲基溴化磷/EG(1:3)	1:3	40(E)	[50]
	三苯基甲基溴化磷/三甘醇(1:4)		50(E)	
棕榈油	ChCl-DESs	—	—	[51]
	三苯基甲基溴化磷-DESs			

续表 4

原料	DESs (mol : mol)	(生物柴/DES) /(mol : mol)	提取率(E)/% 或残留率(R)/%	参考文献
棕榈油	ChCl/EG	1 : 3	游离甘油:100(E) 总甘油:23.85(E)	[52]
	ChCl/2,2,2-三氟乙酰胺	1 : 2.93	游离甘油:100(E) 总甘油:29.29(E)	
大豆油	ChCl/EG(1 : 3)	1 : 3	0.00(R)	[53]
	ChCl/EG(1 : 4)		0.00(R)	
废弃动物油脂	ChCl/EG(1 : 2.5)	1 : 1	0.00(R)	[54]

注:ChCl,氯化胆碱;Gly,甘油;EG,乙二醇。

4.2.2 提高脂肪酶的选择性

DESs 作为一种安全、便宜、生物相容性较好的绿色溶剂,相关研究表明其可有效的提高脂肪酶的选择性,有助于合成 1,3-甘油二酯(1,3-Diacylglycerol, 1,3-DAG)及富含多不饱和脂肪酸的功能性油脂。1,3-DAG 是天然存在的食用油脂中的微量成分,其具有减肥、降低餐后血脂、抑制心血管疾病等功能^[57]。2015 年,Zeng 等^[58]研究了在 DESs 中脂肪酶催化甘油与脂肪酸酯化反应快速有效合成高纯度 1,3-DAG 的方法。研究表明酶的选择性主要取决于季铵盐的种类,添加 ChCl 的 DESs 体系可以提高脂肪酶 Novozym 435 对 1,3-DAG 的选择性,1 h 内 1,3-DAG 的含量可达 42.9 mol%。且随着 ChCl 含量的增加,DAG 选择性和 1,3-DAG 选择性都在逐渐增加。该研究的发现也为寻找更多在 DESs 体系下具有独特位置选择性的脂肪酶提供了思路。富含 n-3 多不饱和脂肪酸(n-3 Polyunsaturated fatty acids, n-3 PUFAs)的功能性油脂对人体具有潜在的保健功能,如减少炎症、心血管疾病、动脉粥样硬化和癌症的风险,而目前的合成方法面临合成效率低、操作复杂、环境污染等缺点^[59,60]。2017 年 Xu 等^[61]报道了甘油与 n-3 PUFAs 在 DESs 中酯化合成富含 n-3 PUFAs 的甘油三酯(Triacylglycerol, TAG)。与无溶剂体系相比,DESs 体系中 TAG 的产率提高了 1.2 倍。在酯化反应过程中,DESs 对水的吸附有助于反应平衡正向进行,从而提高转化效率,在最优条件下产率可达 55%。2021 年,Wang 等^[62]使用固定化脂肪酶 MAS1 在 DESs 体系中催化甘油与 n-3 PUFAs 的酯化反应高效合成 n-3 PUFAs-TAG。研究发现固定化脂肪酶 MAS1 对二十碳五烯酸(C20 : 5n3, EPA)和二十二碳六烯酸(C22 : 6n3, DHA)的选择性较弱,但在 DESs 体系中 n-3 PUFAs-TAG 含量是无溶剂体系的 1.38 倍。有趣的是,固定化脂肪酶 MAS1 在无溶剂和各种 DESs 体系中没有区域特异性,对 1,3-DAG 和 1,2-DAG 具

有相似的选择性。研究发现在 DESs 体系中的酯化反应机理与 Xu 等^[61]的研究结果一致,因 DESs 吸收了产物中的水,使反应正向进行。目前关于 DESs 对脂肪酶位置特异性的研究较少,也是研究者需要研究的方向,为结构脂质的制备提供参考。

4.2.3 提高酶促反应产率

DESs 可有效的提高脂肪酶的活性及选择性,可作为酶的保护剂应用于水解反应^[63]、酯交换反应^[64]、氨解反应^[11]、酯化反应^[58]等催化反应中,且可有效的提高反应产物的产率。研究发现 DESs 的水分含量对脂肪酶催化反应产率有较大影响。例如,Durand 等^[65]发现在纯的或轻微水合的 DESs (2%, v/v)中脂肪酶催化对香豆酸甲酯和阿魏酸甲酯的底物转化率较低,但水分含量达 8% 时其转化率提高了 4 倍。Bubalo 等^[66]以乙酸酐与 1-丁醇反应生成短链乙酸丁酯为反应模型,研究发现使用纯的 DESs 或 ILs 作为绿色溶剂时酯化产率较低(< 5%, w/w),在 DESs 中加入水可以大大提高酶的活性和反应产率。其中以水含量为 5% (w/w) 的 DES(ChCl/EG, 1 : 2) 效果最好,酯化率可达 80%。研究表明 Ping-Pong Bi-Bi 机理可用于描述在 DESs 与水混合物体系中脂肪酶催化的酯化反应。在 DESs 中加入水可提高反应产率可能是由于加入的水可以降低粘度、改善传质和保持酶的良好催化活性。2018 年,Hümmer 等^[67]提出了一个新概念,在薄荷醇和脂肪酸组成的 DES 中合成薄荷醇脂肪酸酯,研究发现皱纹假丝酵母脂肪酶在该体系中具有催化活性,且其表明在 DESs 中加入水可提高反应产率,这可能是由于酶的界面活化。其次,研究者采用 Novozym 435 催化没食子酸丙酯与甲醇在 DESs 与水的混合体系中酯交换制备没食子酸甲酯。在相同的反应条件下,对比有机溶剂与 DESs 的(ChCl/Gly)反应效果,研究发现在 DESs 中具有更高的底物溶解度和产率(提高了 6.4%),底物摩尔比是影响转化率和产率的最关键参数,而 DESs 中水含量和酶浓度对水解也具有决

定性的影响^[68].

表 5 DESs 在脂肪酶催化反应中的应用

催化反应	脂肪酶	DESs/(mol : mol)	转化率(C)/% 或产率(Y)/%	参考文献
酯交换反应	iCALB	ChCl : Gly(1 : 2) ChCl : U(1 : 2)	—	[56]
酯化反应	Novozym 435	ChCl : Gly(1 : 2)	42.9(Y)	[58]
酯化反应	Novozym 435	ChCl : U(1 : 2)	55(Y)	[61]
醇解反应	Novozym 435	ChCl : Gly(1 : 2) ChCl : U(1 : 2)	—	[65]
酯化反应	Novozym 435	ChCl : Gly(1 : 2) ChCl : U(1 : 2) ChCl : EG(1 : 2)	80(Y)	[66]
酯交换反应	Novozym 435	ChCl : Gly(1 : 2) 水 10%(w/w)	60.4(Y)	[67]
酯化反应	<i>Candida rugosa</i> lipase	Ment : OA(55 : 45) Ment : DA(65 : 35) Ment : DDA(75 : 25)	50(C) 83(C) 71(C)	[68]
环氧化反应	lipase G	ChCl : X(1 : 1)	86.7(C)	[69]
酯交换反应	Novozym 435	ChCl : U(1 : 2) ChCl : Glc(1 : 1)	—	[70]

注:iCALB,固定化南极假丝酵母脂肪酶 B;ChCl,氯化胆碱;Gly,甘油;EG,乙二醇;U,尿素;Ment,薄荷醇;OA,辛酸;DA,癸酸;DDA,十二烯酸;X,木糖醇;Glc,葡萄糖

DESs 作为一种新型绿色溶剂在油脂改性领域具有广阔的应用前景,图 3 对其在油脂改性领域的应用进行了总结.

用潜力,目前的研究仍需要进一步深入从而使其能够更好的满足现实应用的需要.如 DESs 的水分含量对于反应体系的粘度、传质速率及脂肪酶的催化活性具有较大影响,需研究者对其进行精准调控.目前在脂肪酶催化反应中研究较多的 DESs 体系是氯化胆碱和甘油、氯化胆碱和尿素及添加一定量水分的体系,因此需开发更多适用于生物催化的 DESs 体系.

参考文献

[1] Rogers R D,Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future? [J]. Science,2003,302(5 646):792-793.
 [2] Pu Y Q,Jiang N,Ragauskas A J. Ionic liquid as a green solvent for lignin[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology,2007,27(1):23-33.
 [3] Wilkes J S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis [J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2004,214 (1):11-17.
 [4] Johnson K E. What's an ionic liquid? [J]. The Electrochemical Society Interface,2007,16(1):38.
 [5] Deetlefs M,Seddon K R. Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations [J]. Green Chemistry,2010,12:17-30.
 [6] Vanda H,Dai Y T,Erica G, et al. Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents[J]. Comptes Rendus Chimie, 2018, 21(6): 628-638.
 [7] Smith E L,Abbott A P,Ryder K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications [J]. Chemical Reviews,

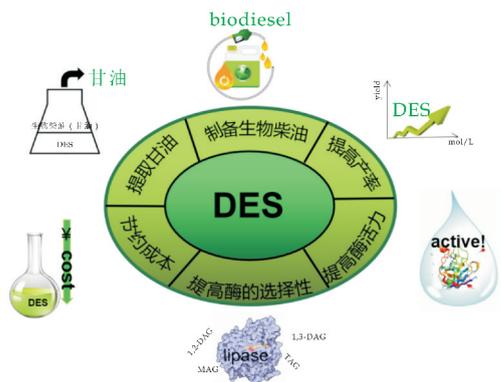


图 3 DESs 在油脂改性领域的应用

5 结论

DESs 因其具备低毒性、制备简单、可设计性强、可生物降解性和生物相容性好等特点,已逐步代替传统有机溶剂及离子液体成为新一代绿色溶剂. DESs 在油脂改性领域已获得广泛关注,本综述主要从油脂改性的角度论述 DESs 的特点及作用,其可作为制备生物柴油时的催化剂及反应溶剂并且能够除去其中的副产物甘油,提高产率并简化反应步骤. 在脂肪酶催化反应中,DESs 能够提高酶的活性和选择性,从而能够更加精准高效的合成结构脂质.

尽管在油脂改性领域 DESs 展现了巨大的应

- 2014,114(21):11 060-11 082.
- [8] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003 (1):70-71.
- [9] Francisco M, Bruinhorst A, Kroon M C. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52:3 074-3 085.
- [10] Tang B K, Zhang H, Row K H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(6):1 053-1 064.
- [11] Qin H, Hu X T, Wang J W, et al. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications [J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(1):8-21.
- [12] Durand E, Lecomte J, Villeneuve P. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2013, 115(4):379-385.
- [13] Trivedi T J, Ji H L, Lee H J, et al. Deep eutectic solvents as attractive media for CO₂ capture[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(9):2 834-2 842.
- [14] Zhao H, Baker G A. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(1):3-12.
- [15] Cojocaru P, Magagnin L, Gomez E, et al. Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires[J]. *Materials Letters*, 2011, 65 (23):3 597-3 600.
- [16] Liao H G, Jiang Y X, Zhou Z Y, et al. Shape controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure functionality relationships in electrocatalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47:9 100-9 103.
- [17] Martins M A R, Pinho S P, Coutinho J A P. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2019, 48(7):962-982.
- [18] Kalhor P, Ghandi K, Atilhan M, et al. Deep eutectic solvents for pretreatment, extraction, and catalysis of biomass and food waste [J]. *Molecules*, 2019, 24 (22):4 012.
- [19] Gurkan B, Squire H, Pentzer E. Metal-free deep eutectic solvents: Preparation, physical properties and significance [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10 (24):7 956-7 964.
- [20] 赵冰怡. 深度共熔溶剂的制备、性质及其应用于芦丁萃取的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2016.
- [21] Gutierrez M C, Ferrer M L, Yuste L, et al. Bacteria incorporation in deep-eutectic solvents through freeze-drying [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49 (12):2 158-2 162.
- [22] Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29):9 142-9 147.
- [23] Zhang Q, Karine D, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21):7 108-7 146.
- [24] 宣婧婧, 武喜营, 戚建平, 等. 天然低共熔溶剂在药剂学中的应用[J]. *药学报*, 2021, 56(1):146-157.
- [25] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111 (18):4 910.
- [26] Gajardo Parra N F, Lubben M J, Winnert J M, et al. Physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and excess properties of their pseudo-binary mixtures with 1-butanol[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 133:272-284.
- [27] Liu Y, Friesen J B, Mcalpine J B, et al. Natural deep eutectic solvents: Properties, applications, and perspectives [J]. *Journal of Natural Products*, 2018, 81(3):679-690.
- [28] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S, et al. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13:82-90.
- [29] 秦晓洁. 低共熔溶剂在硒多糖制备中的应用研究[D]. 兰州:西北师范大学, 2020.
- [30] 谭 婷. 低共熔溶剂的制备及其在一些食品和中药分析中的应用研究[D]. 南昌:南昌大学, 2016.
- [31] Hayyan M, Hashim M A, Al Saadi M A, et al. Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents [J]. *Chemosphere*, 2013, 93 (2):455-459.
- [32] 车建平. 胆碱类低共熔溶剂催化酯化反应及生物柴油的合成[D]. 鞍山:辽宁科技大学, 2015.
- [33] Long T, Deng Y F, Gan S C, et al. Application of choline chloride xZnCl₂ ionic liquids for preparation of biodiesel [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18 (2):322-327.
- [34] Isahak W, Ismail M, Jahim J M, et al. Transesterification of palm oil by using ionic liquids as a new potential catalyst [J]. *Trends in Applied Sciences Research*, 2011, 6 (9):1 055-1 062.
- [35] Hayyan A, Hashim M A, Hayyan M, et al. A novel ammonium based eutectic solvent for the treatment of free fatty acid and synthesis of biodiesel fuel [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 46:392-398.
- [36] Hayyan A, Hashim M A, Mjalli F S, et al. A novel phosphonium-based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 92:81-88.
- [37] Hayyan A, Hashim M A, Hayyan M, et al. A new processing route for cleaner production of biodiesel fuel using a choline chloride based deep eutectic solvent [J].

- Journal of Cleaner Production, 2014, 65: 246-251.
- [38] Zhang Y H, Xia X X, Duan M H, et al. Green deep eutectic solvent assisted enzymatic preparation of biodiesel from yellow horn seed oil with microwave irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2016, 123: 35-40.
- [39] Zhao H, Baker G A, Holmes S. New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel[J]. Organic & biomolecular chemistry, 2011, 9(6): 1 908-1 916.
- [40] Zhao H, Zhang C, Crittle T D. Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013, 85: 243-247.
- [41] Huang Z L, Wu B P, Wen Q, et al. Deep eutectic solvents can be viable enzyme activators and stabilizers[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(12): 1 975-1 981.
- [42] Merza F, Fawzy A, AlNashef I, et al. Effectiveness of using deep eutectic solvents as an alternative to conventional solvents in enzymatic biodiesel production from waste oils[J]. Energy Reports, 2018, 4: 77-83.
- [43] Huang W, Tang S K, Zhao H, et al. Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(34): 11 943-11 947.
- [44] Gu L, Huang W, Tang S K, et al. A novel deep eutectic solvent for biodiesel preparation using a homogeneous base catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 647-652.
- [45] Hayyan A, Rashid S N, Hayyan M, et al. Synthesis of novel eutectic catalyst for the esterification of crude palm oil mixed with sludge palm oil[J]. Journal of Oil Palm Research, 2017, 29(3): 373-379.
- [46] Hass M J, Adawi N, Berry W W. Butter as a feedstock for biodiesel production[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(13): 7 680-7 684.
- [47] Abbott A P, Cullis P M, Gibson M J, et al. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid [J]. Green Chemistry, 2007, 9(8): 868-872.
- [48] Hayyan M, Mjalli F S, Hashim M A, et al. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(1): 116-120.
- [49] Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Using deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel[J]. Journal of Applied Sciences, 2010, 10(24): 3 349-3 354.
- [50] Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Using deep eutectic solvents based on methyl triphenyl phosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(6): 2 671-2 678.
- [51] Shahbaz K, Baroutian S, Mjalli F S, et al. Prediction of glycerol removal from biodiesel using ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents using artificial intelligence techniques[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012, 118: 193-199.
- [52] Shahbaz K, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Elimination of all free glycerol and reduction of total glycerol from palm oil-based biodiesel using non-glycerol based deep eutectic solvents[J]. Separation Science and Technology, 2013, 48(8): 1 184-1 193.
- [53] Homan T, Shahbaz K, Farid M M. Improving the production of propyl and butyl ester-based biodiesel by purification using deep eutectic solvents[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 174: 570-576.
- [54] Gorke J T, Srien F, Kazlauskas R J. Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents[J]. Chemical Communications, 2008(10): 1 235-1 237.
- [55] Gorke J T, Kazlauskas R J, Srien F. Enzymatic processing in deep eutectic solvents[P]. US: 8247198, 2012-08-21.
- [56] Durand E, Lecomte J, Baréa B, et al. Evaluation of deep eutectic solvents as new media for Candida antarctica B lipase catalyzed reactions [J]. Process Biochemistry, 2012, 47(12): 2 081-2 089.
- [57] Phuah E T, Tang T K, Lee Y Y, et al. Review on the current state of diacylglycerol production using enzymatic approach[J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(6): 1 169-1 186.
- [58] Zeng C X, Qi S J, Xin R P, et al. Enzymatic selective synthesis of 1,3-DAG based on deep eutectic solvent acting as substrate and solvent[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2015, 38(11): 2 053-2 061.
- [59] 曾朝喜. 天然低共熔溶剂理化性质及其在脂肪酶催化转化应用中的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [60] Fard S G, Wang F L, Sinclair A J, et al. How does high DHA fish oil affect health: A systematic review of evidence[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 59(11): 1 684-1 727.
- [61] Xu L, Zhang L, Li D, et al. Deep eutectic solvents enable the enhanced production of n-3 PUFA-enriched triacylglycerols[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2017, 119(12): 201700300. 1-201700300. 6.
- [62] Wang X M, Zhao X X, Qin X L, et al. Immobilized MAS1 lipase-catalyzed synthesis of n-3 PUFA-rich triacylglycerols in deep eutectic solvents[J]. Journal of Oleo Science, 2021, 70(2): 227-236.
- [63] Kim S H, Park S, Yu H, et al. Effect of deep eutectic solvent mixtures on lipase activity and stability[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2016, 128: 65-72.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0062-07

黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌 致龋毒力因子的抑制作用

杨若琪^{1,2}, 李 泉³, 王 涛¹, 刘 东^{1*}

(1. 胜利油田中心医院 口腔科, 山东东营 257029; 2. 山东中医药大学 药学院, 山东 济南 250355; 3. 潍坊医学院附属医院 中医科, 山东 潍坊 261000)

摘要:本研究旨在评估黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌致龋毒力因子的影响. 首先通过生长曲线和流式细胞术测定了黄腐酚与异黄腐酚对浮游细菌生长的影响, 此外还研究了这两种化合物对细菌产酸性和耐酸性的影响, 最后使用结晶紫染色法和扫描电子显微镜(SEM)来定量和观察生物被膜的结构. 结果表明, 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌浮游细胞的最低抑菌浓度(MIC)为 32 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1 024 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 亚 MIC 浓度的两种化合物还显著降低了变形链球菌的产酸性和耐酸性, 同时黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌生物被膜的形成也具有一定的抑制作用.

关键词:黄腐酚; 异黄腐酚; 变形链球菌; 致龋毒力因子

中图分类号:R248.2

文献标志码:A

Inhibitory effects of xanthohumol and isoxanthohumol on cariogenic virulence factors of *Streptococcus mutans*

YANG Ruo-qi^{1,2}, LI Quan³, WANG Tao¹, LIU Dong^{1*}

(1. Department of Stomatology, Shengli Oilfield Central Hospital, Dongying 257029, China; 2. College of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China; 3. Department of Traditional Chinese Medicine of Affiliated Hospital, Weifang Medical College, Weifang 261000, China)

Abstract: This study aims to evaluate the effects of xanthohumol and isoxanthohumol on the cariogenic virulence factor of *Streptococcus mutans*. The effects of xanthohumol and isoxanthohumol on the growth of the planktonic bacteria were measured by growth curve and flow cytometry. In addition, the effects of these two compounds on the acid production and acid tolerance of the bacteria were also studied. Finally, the structure of the biofilm was quantitated and observed by crystal violet staining and scanning electron microscopy (SEM). The minimum inhibitory concentrations (MIC) of xanthohumol and isoxanthohumol against *Streptococcus mutans* were 32 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 1 024 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The sub-MIC concentration of these two compounds also significantly reduced the acid production and acid tolerance of *Streptococcus mutans*. Meanwhile, xanthohumol and isoxanthohumol also had certain inhibitory effects on the formation of the biofilm of *Streptococcus mutans*.

* 收稿日期:2021-04-29

基金项目:山东省中医药科技发展计划项目(2019-0440)

作者简介:杨若琪(1996-),男,湖北咸宁人,在读硕士研究生,研究方向:中药抗细菌生物被膜

通讯作者:刘 东(1971-),男,辽宁大连人,主任医师,研究方向:口腔临床正畸学,18905460909@163.com

Key words: xanthohumol; isoxanthohumol; *Streptococcus mutans*; cariogenic virulence factors

0 引言

龋齿是由口腔细菌引起的一种常见的慢性感染性疾病,其特征在于牙釉质被逐渐破坏^[1]. 变形链球菌(*Streptococcus mutans*)是口腔中常见的革兰氏阳性兼性厌氧细菌,因其在不同培养基中生长时形态发生变化而得名^[2]. 变形链球菌在龋齿发病机理中的作用已有充分的文献记载,它的致龋能力强于其它口腔链球菌,通常以生物被膜(Biofilm)的形式存在^[3]. 与单细胞浮游状态的微生物不同,生物被膜状态的微生物表现出一系列新的生物学特征,并具有更强的适应外界环境的能力^[4]. 牙菌斑生物被膜是一个以细菌为主定植于牙齿表面的微生态环境,是龋病发生的始动因子^[5].

人类使用天然药物预防和治疗口腔疾病最早可以追溯到几千年前. 尽管目前对于龋齿的病因学研究取得了长足的进步,但用于控制牙菌斑生物被膜的化学制剂仍以广谱抗菌剂为主^[6]. 口腔生态学的观点认为:长期使用广谱抗菌药物反而会导致口腔生态失衡. 大多数市售的口腔护理产品都含有洗必泰,但是长时间使用高浓度的洗必泰具有明显的副作用,例如牙渍,形成牙结石以及暂时性的味觉障碍^[7].

近年来,随着中草药研究的不断深入,中药单体以其良好的生物学特性成为了研究的热点. 许多中药单体化合物表现出了对口腔病原微生物的抗龋活性^[8]. 黄腐酚和异黄腐酚是桑科植物啤酒花(*Humulus lupulus* Linn.)中含量最高的黄酮类化合物. 研究显示这两种化合物对金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、粪肠球菌(*Enterococcus faecalis*)等革兰氏阳性菌具有不同程度的抑菌活性,然而关于它们在口腔疾病防治领域的报道却相对较少^[9,10]. 因此,本研究旨在探讨黄腐酚和异黄腐酚对口腔主要致龋细菌——变形链球菌的生长、产酸性、耐酸性以及生物被膜形成的影响,为新型抗龋药物的研发和临床应用提供参考.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

黄腐酚(批号 6754-58-1)、异黄腐酚(批号 70872-29-6),购于成都瑞芬思生物科技有限公司;变形链球菌(*S. mutans*)UA159,由山东中医药大学微生物教研室提供;BHI培养基(批号 B8130),

购于北京索莱宝生物科技有限公司;2.5%戊二醛固定液(批号 DF0156),购于北京雷根生物技术有限公司;DNM-9602 酶标仪(北京普朗新技术有限公司);PHS-3C 型 pH 计(上海虹益仪器仪表有限公司);E200 厌氧培养箱(美国 GeneScience 公司);ImageStreamX MarkII 量化成像分析流式细胞仪(美国 Merck 公司);Quanta 250 FEG 场发射扫描电子显微镜(美国 FEI 公司).

1.2 实验方法

1.2.1 药液以及菌液的制备

将实验组药物黄腐酚、异黄腐酚用无水乙醇配置成 10 mg/mL 的母液,用 BHI 培养基进行梯度二倍稀释. 用接种环将变形链球菌 UA159 接种于 BHI 液体培养基中,37 °C 过夜厌氧培养.

1.2.2 生长曲线和最低抑菌浓度的测定

在 37 °C 厌氧条件下,将处于对数生长期的变形链球菌 UA159(初始接种量为 5×10^5 CFU/mL)与不同浓度的实验组药物在 BHI 培养基中共同孵育 12 h,在此过程中每隔 2 h 用酶标仪测量 600 nm 处的吸光度. 孵育结束后,肉眼观察细菌的生长情况,将完全抑制细菌可见生长的最低浓度定义为药物的最低抑菌浓度(minimum inhibition concentration, MIC).

1.2.3 流式细胞术

将变形链球菌 UA159 的终浓度在 BHI 培养基中稀释至 5×10^5 CFU/mL. 将菌悬液与不同浓度的实验组药物共同厌氧孵育 12 h,在用无菌蒸馏水洗涤后,将细菌重悬于 1 mL NaCl 溶液中. 将稀释 2 500 倍的荧光染料 SYTO 9 和 PI 加入菌悬液中,并在黑暗环境下孵育 15 min,随后立即进行流式细胞术分析.

1.2.4 产酸实验

在含有 1% (w/v) 蔗糖的 BHI 培养基中加入初始菌浓为 5×10^5 CFU/mL 的变形链球菌 UA159 和亚 MIC 浓度的实验组药物,起始 pH 值均被调节至 7.1. 在 37 °C 厌氧孵育 12 h 的过程中,每隔 2 h 测定 pH 值的变化情况.

1.2.5 耐酸实验

将变形链球菌 UA159 在 BHI 培养基中培养至对数生长期(初始菌浓为 1×10^7 CFU/mL),然后加入到含有不同浓度实验组药物的 TYEG 液体培养基中(10% 胰蛋白胍、5% 酵母提取物、3% K_2HPO_4 和 1% 葡萄糖, pH 5.0). 在 37 °C 厌氧条

件下孵育 2 h 后,将菌悬液稀释并涂布在 BHI 固体平板上,24 h 后对存活细菌进行计数.

1.2.6 结晶紫染色法

将过夜培养的变形链球菌 UA159 的初始菌浓稀释至 1×10^7 CFU/mL,然后接种到含有 1% (w/v)蔗糖的 BHI 培养基中.将黄腐酚和异黄腐酚以不同的浓度加入到上述培养基中,37 °C 厌氧孵育 12 h.孵育完成后,丢弃浮游细胞,并用无菌蒸馏水冲洗,随后用 0.4% 的结晶紫溶液染色 10 min.用无菌蒸馏水再次冲洗后,加入 33% 的冰醋酸溶液.通过酶标仪测定 590 nm 处的吸光度以定量生物被膜的形成情况.

1.2.7 扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)

将无菌盖玻片($\phi 10$ mm)放置到 24 孔板中,随后如 1.2.6 所述将不同浓度的实验组药物和变形链球菌 UA159 加入每个到孔中,并在 37 °C 厌氧条件下孵育 12 h.孵育完成后,用无菌蒸馏水轻轻洗涤盖玻片上形成的变形链球菌生物膜,并用 2.5% 戊二醛固定,最后用不同浓度的乙醇溶液依次进行脱水.将处理好的盖玻片镀金并通过 SEM 以 5 000 和 20 000 倍的放大倍数进行观察.

1.2.8 统计学方法

数据采用 SPSS 统计软件(IBM SPSS Statistics 25,USA)进行单因素方差分析(ANOVA).所有实验重复 3 次,结果以均数 \pm 标准差(SD)表示.当 $P < 0.05$ 时认为差异有统计学意义.

2 结果与讨论

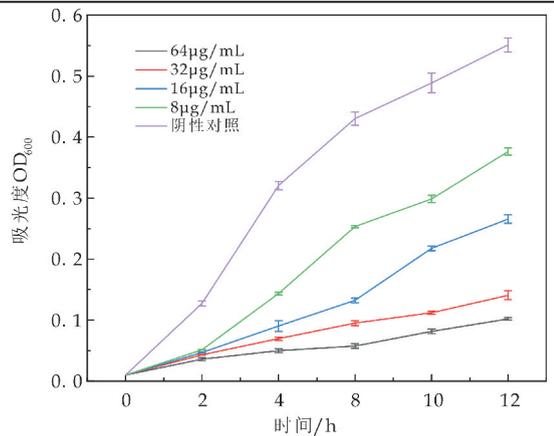
2.1 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌浮游细胞生长的影响

黄腐酚和异黄腐酚对变形链球菌的 MIC 值分别为 $32 \mu\text{g/mL}$ 和 $1\,024 \mu\text{g/mL}$ (如表 1 所示).生长曲线显示(如图 1(a)、(b)所示),与未经处理的对照组相比,黄腐酚和异黄腐酚在 MIC 浓度下明显抑制了变形链球菌浮游细胞的生长.通过流式细胞术结合荧光染料 SYTO 9 和 PI 来分析黄腐酚和异黄腐酚处理后变形链球菌浮游细胞的存活比例.与未处理的对照组相比(如图 2(e)所示),随着黄腐酚和异黄腐酚浓度的提高,Q2 区域的活菌比例逐渐增加,而 Q3 区域的活菌比例则逐渐下降. $32 \mu\text{g/mL}$ 和 $16 \mu\text{g/mL}$ 的黄腐酚处理后存活细菌的百分比为 30%~50%(如图 2(a)、(b)所示),而 $1\,024 \mu\text{g/mL}$ 和 $512 \mu\text{g/mL}$ 的异黄腐酚处理后存活细菌的百分比为 25%~60%(如图 2(c)、(d)所示).

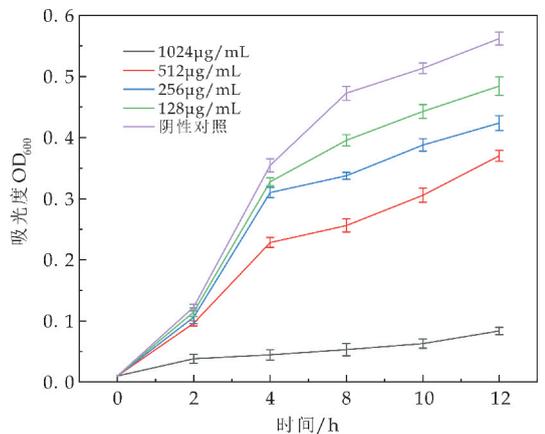
目前,关于天然药物在龋齿防治领域的研究主要集中在对口腔细菌(特别是变形链球菌)的生长抑制方面^[7].由于龋齿是一种细菌感染性疾病,因此抗菌活性实验是筛选抗龋药物的重要途径之一.本研究通过 MIC 和生长曲线测定了黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌浮游细胞生长的抑制作用(如图 1 所示).结果表明,当黄腐酚与异黄腐酚的浓度低于 MIC 时,二者对浮游细胞生长的抑制效果逐渐减弱.对比来说,黄腐酚的抑菌活性强于异黄腐酚.此外,还采用流式细胞术来确定黄腐酚与异黄腐酚处理后活/死细菌的分布情况(如图 2 所示).SYTO 9 是一种绿色荧光染料,可以穿透活细胞和死细胞,而红色荧光染料 PI 只能穿透死细胞.流式细胞术的结果显示黄腐酚与异黄腐酚处理后 PI 染色或双染色的细菌细胞比例较高.以上结果共同证实了黄腐酚与异黄腐酚能够抑制变形链球菌浮游细胞的生长.

表 1 黄腐酚和异黄腐酚的 MIC 值

药物名称	MIC/($\mu\text{g/mL}$)
黄腐酚	32
异黄腐酚	1 024

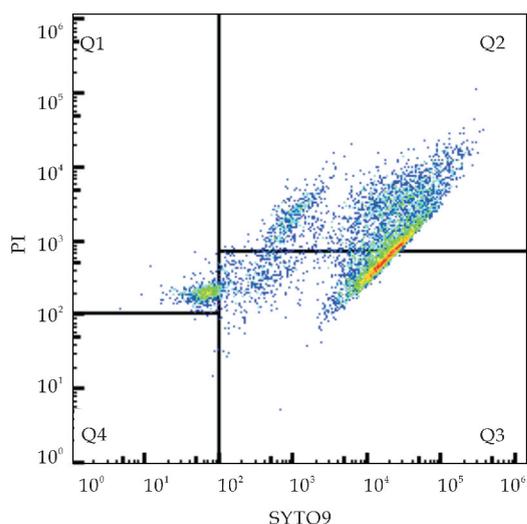


(a)黄腐酚处理后变形链球菌的生长曲线

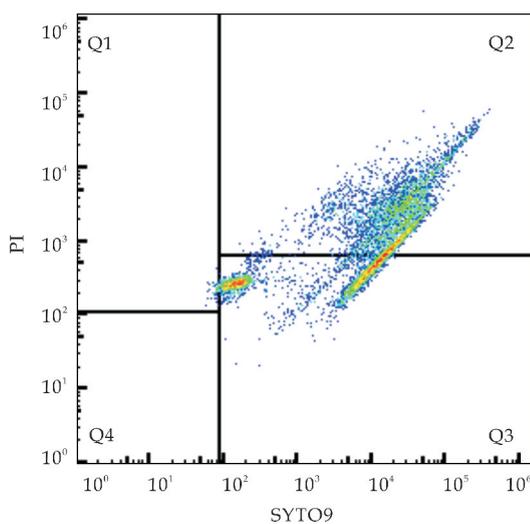


(b)异黄腐酚处理后变形链球菌的生长曲线

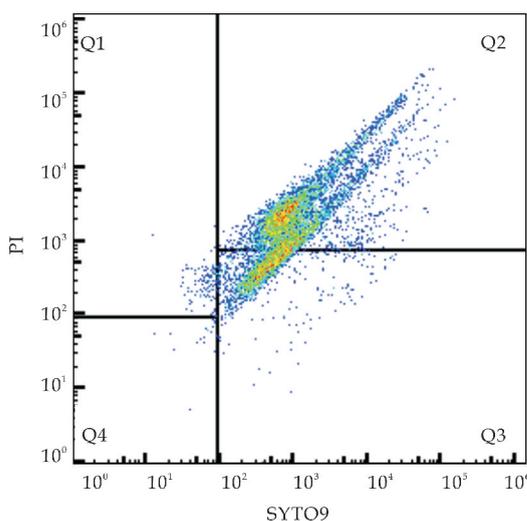
图 1 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌浮游细胞生长的影响



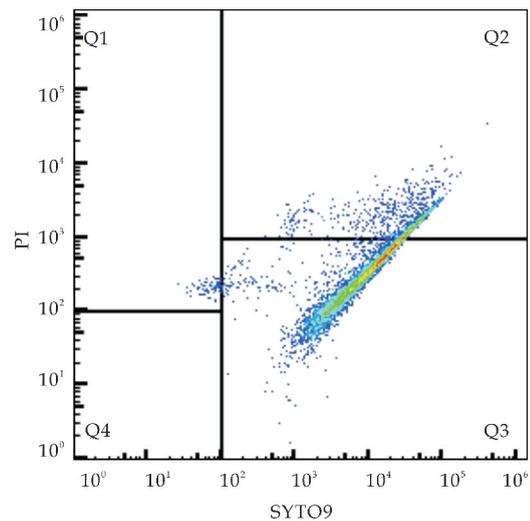
(a) 16 $\mu\text{g/mL}$ 黄腐酚处理组活/死细胞分布



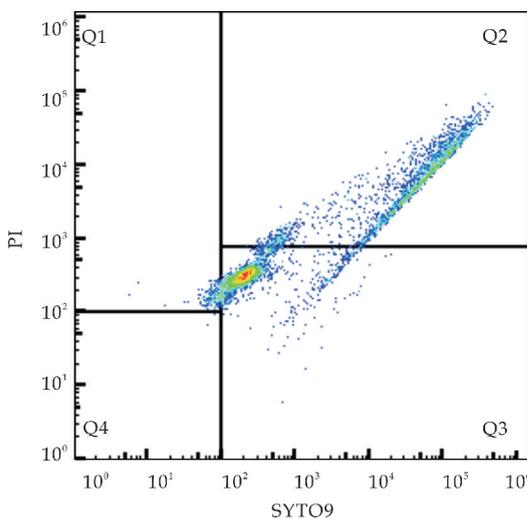
(d) 1 024 $\mu\text{g/mL}$ 异黄腐酚处理组活/死细胞分布



(b) 32 $\mu\text{g/mL}$ 黄腐酚处理组活/死细胞分布



(e) 阴性对照组活/死细胞分布

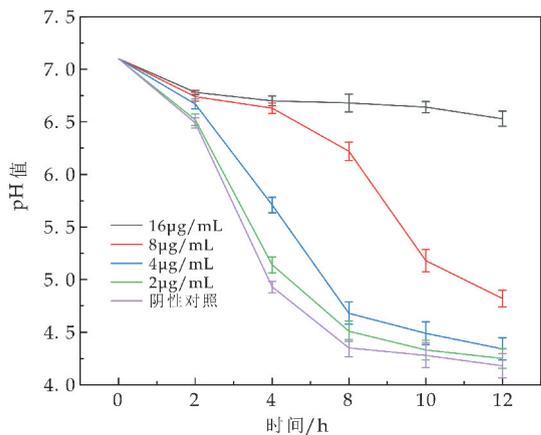


(c) 512 $\mu\text{g/mL}$ 异黄腐酚处理组活/死细胞分布

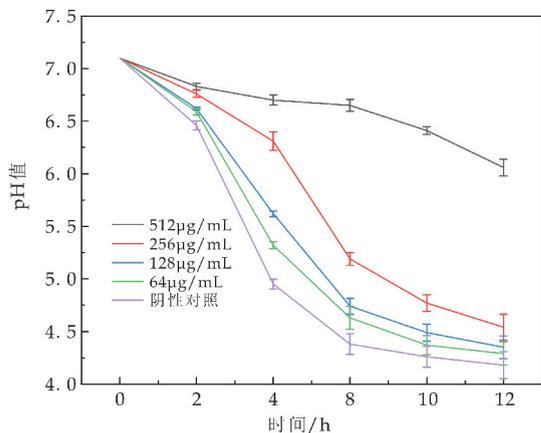
图 2 流式细胞术结果(Q1 代表仅被 PI 染色的细菌细胞, Q2 代表同时被 SYTO9 和 PI 染色的细菌细胞, Q3 代表仅被 SYTO9 染色的细菌细胞, Q4 代表未被 SYTO9 和 PI 染色的细菌细胞)

2.2 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌产酸性的影响

通过测定 pH 值的变化来确定亚 MIC 浓度的黄腐酚和异黄腐酚是否抑制了变形链球菌的产酸性,结果如图 3 所示. 孵育 12 h 后,未处理对照组的 pH 值从 7.1 降低到 4.2. 1/2MIC 浓度的黄腐酚(16 $\mu\text{g/mL}$)和异黄腐酚(512 $\mu\text{g/mL}$)对 pH 值的下降具有显著的抑制作用(最终 pH 为 6.0~6.5). 但是这两种化合物在 1/4MIC 及更低的浓度下对变形链球菌的产酸性几乎没有影响.



(a) 黄腐酚处理后 pH 值的变化



(b) 异黄腐酚处理后 pH 值的变化

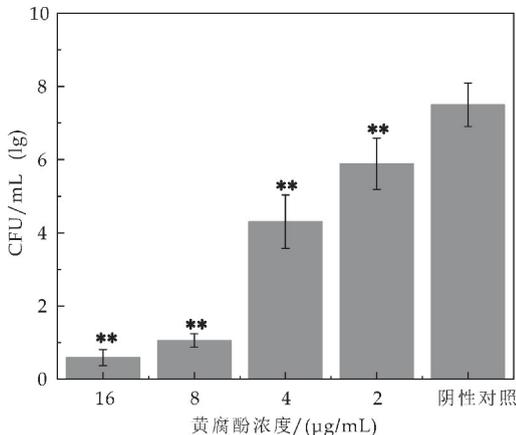
图 3 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌产酸性的影响

2.3 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌耐酸性的影响

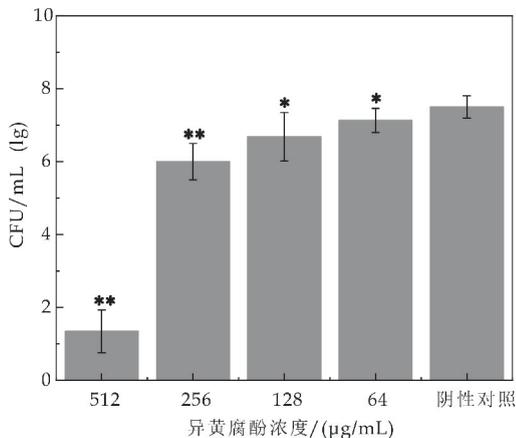
如图 4 所示,与未处理的对照组相比,用 1/2MIC 和 1/4MIC 浓度的黄腐酚(16 μg/mL 和 8 μg/mL)处理 2 h 后变形链球菌在酸性条件下的存活率降低了 85%~95%。同样地,1/2MIC 浓度的异黄腐酚(512 μg/mL)处理后也使变形链球菌的存活率降低了 85%。以上结果表明亚 MIC 浓度的黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌的耐酸性也有一定的影响。

在牙菌斑生物被膜形成的过程中,pH 值是最主要的影响因素之一。当临界 pH 值达到 5.0~5.5 时,牙釉质表面的脱矿化率就超过再矿化率,进而导致牙釉质的硬度明显降低^[11]。变形链球菌可以通过快速发酵食物中的糖类产生有机酸(例如乳酸、甲酸、乙酸等),这些酸性物质会使牙菌斑的 pH 降低至 5.0 以下(产酸性)^[12,13]。同时变形链球菌具有在酸性条件下生长并代谢碳水化合物的能力(耐酸性)^[14]。变形链球菌的产酸性及耐酸性有利于其在牙齿生物被膜中的持续存活和定植,是变形链球菌致龋性的关键毒力因子^[15]。

天然药物对变形链球菌产酸性和耐酸性的影响已有相关的报道^[16]。然而,许多化合物抑制变形链球菌产酸性和耐酸性的能力主要与其对浮游细胞生长的抑制作用有关。在本研究中,使用亚 MIC 浓度的黄腐酚与异黄腐酚以消除因其抗菌活性而导致的假阳性结果。糖酵解 pH 下降实验的结果显示,黄腐酚与异黄腐酚通过抑制细菌的糖酵解途径,在 1/2MIC 浓度下减少了变形链球菌有机酸的产生,但在其他浓度下的抑制作用并不明显(如图 3 所示)。耐酸实验的结果显示,亚 MIC 浓度的黄腐酚与异黄腐酚可以显著减少 pH5.0 时存活的变形链球菌的数量(如图 4 所示)。



(a) 黄腐酚处理后变形链球菌在酸性环境中的存活情况



(b) 异黄腐酚处理后变形链球菌在酸性环境中的存活情况

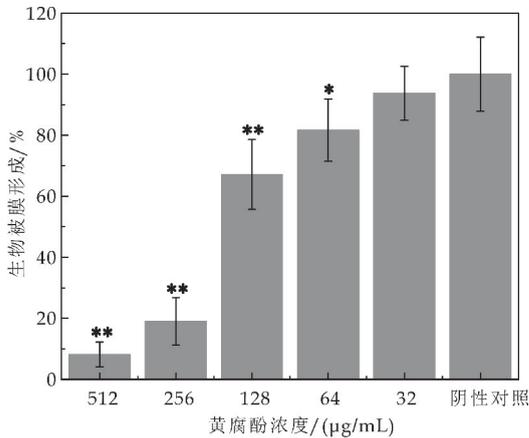
图 4 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌耐酸性的影响(与对照组比较,*表示 $p < 0.05$; **表示 $p < 0.01$)

2.4 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌生物被膜形成的影响

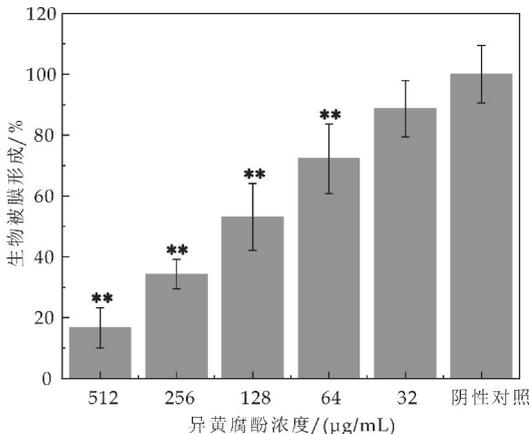
结晶紫染色的结果表明(如图 5 所示),黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌生物被膜的形成具有抑制作用。具体来说,512 μg/mL 和 256 μg/mL 的黄腐酚处理 12 h 后,细菌生物被膜的形成减少了 80%~90%。相同浓度的异黄腐酚对生物被膜形成的抑制作用稍弱,处理 12 h 后细菌生物被膜的形

成减少了 65%~85%。通过 SEM 观察黄腐酚与异黄腐酚处理后变形链球菌生物被膜的结构,对照组中生物被膜的外观相对均匀,细胞排列紧密(如图 6(c1)、(c2)所示)。128 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的黄腐酚与异黄腐酚处理后盖玻片上形成的生物被膜减少,但是细胞形态没有发生明显的变化(如图 6(a3)、(a4)、(b3)和(b4)所示)。值得注意的是,512 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的黄腐酚与异黄腐酚处理后,变形链球菌的数量显著减少,生物被膜的结构也被严重破坏(如图 6(a1)、(a2)、(b1)和(b2)所示)。

由于具有定植在牙齿坚硬表面上的能力,变形链球菌在口腔中大多以生物被膜而不是浮游细胞的状态生存^[4]。考虑到牙菌斑生物被膜在变形链球菌致龋性中的重要作用,本研究分析了黄腐酚与异黄腐酚对生物被膜形成的影响。结晶紫染色的结果显示,两种化合物都可以有效减少变形链球菌生物被膜细胞的数量(如图 5 所示)。此外,通过 SEM 观察到对照组中的变形链球菌形成了多层并且覆盖整个表面的生物被膜,而药物处理组中形成的生物被膜完整性遭到了破坏且细胞较为分散(如图 6 所示)。



(a) 黄腐酚处理后变形链球菌生物被膜的形成

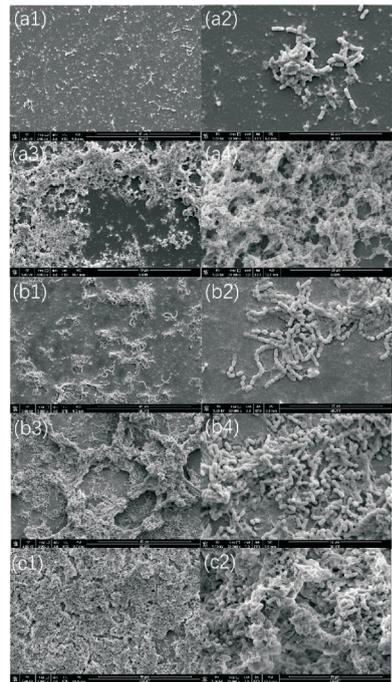


(b) 异黄腐酚处理后变形链球菌生物被膜的形成

图 5 黄腐酚与异黄腐酚对变形链球菌生物被膜形成的影响(与对照组比较,*表示 $p < 0.05$; **表示 $p < 0.01$)

黄腐酚抑制生物被膜形成所需的浓度要远大

于抑制浮游细菌生长所需的浓度,这主要归因于生物被膜基质的有限扩散或者排斥性致使大多数抗菌药物渗透效果较差,从而减少了生物被膜内部细胞与抗菌药物的直接接触^[14]。有趣的是,异黄腐酚在生物被膜实验中所用的浓度对浮游细菌的生长几乎没有影响,这意味着异黄腐酚对变形链球菌生物被膜的影响并不是由于其对浮游细菌生长的抑制作用。结合二者的化学结构,推测黄酮母核结构(2-苯基色原酮)的开环以及 C2-3 位双键的氢化可能是造成二者活性差异主要的原因。未来尚需开展更加深入的研究,揭示这两种化合物发挥作用的关键靶点,并进一步阐明其作用机理,为抗龋天然药物的研发提供新的思路。



(a1)~(a4) 黄腐酚处理组照片 (b1)~(b4) 异黄腐酚处理组照片 (c1)、(c2) 阴性对照组照片

图 6 扫描电镜观察结果

3 结论

黄腐酚与异黄腐酚是从植物中发现的天然化合物,在亚 MIC 浓度时对变形链球菌的多种致龋毒力因子具有抑制作用。本研究为这两种化合物作为可抑制致龋细菌生理活性的新型天然产物奠定了基础。但是,目前尚未研究其在口腔中的毒性,这在临床应用之前是非常有必要的。此外龋齿的形成并不是单由某一种特殊细菌引起的,牙菌斑生物被膜内的不同细菌之间通常存在复杂的相互作用^[17]。未来需要使用多菌种生物被膜模型尽可能的拟合真实口腔内微生物群落之间的生态关系,同时进一步的研究将有助于了解这两种化合物治疗和预防龋齿的具体分子机制。

参考文献

- [1] Valm A M. The structure of dental plaque microbial communities in the transition from health to dental caries and periodontal disease [J]. *Journal of Molecular Biology*, 2019, 431(16): 2 957-2 969.
- [2] Listl S, Galloway J, Mossey P A, et al. Global economic impact of dental diseases[J]. *Journal of Dental Research*, 2015, 94(10): 1 355-1 361.
- [3] Lemos J A, Palmer S R, Zeng L, et al. The biology of *Streptococcus mutans*[J]. *Microbiology Spectrum*, 2019, 7(1): 435-448.
- [4] Song Y, Zhou H, Wu Y, et al. In vitro evaluation of the antibacterial properties of tea tree oil on planktonic and biofilm-forming *Streptococcus mutans* [J]. *AAPS Pharm-SciTech*, 2020, 21(6): 290-298.
- [5] Nyvad B, Crielaard W, Mira A, et al. Dental caries from a molecular microbiological perspective [J]. *Caries Research*, 2013, 47(2): 89-102.
- [6] Marsh P D. Microbiological aspects of the chemical control of plaque and gingivitis[J]. *Journal of Dental Research*, 2016, 71(7): 1 431-1 438.
- [7] Li J, Wu T, Peng W, et al. Effects of resveratrol on cariogenic virulence properties of *Streptococcus mutans* [J]. *BMC Microbiology*, 2020, 20(1): 1 267-1 277.
- [8] Ferreira M U. Natural products in drug discovery and human health[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2021, 20(5): 1-4.
- [9] Gasiorowska J, Teisseyre A, Uryga A, et al. Inhibition of Kv1.3 channels in human Jurkat T cells by xanthohumol and isoxanthohumol[J]. *The Journal of Membrane Biology*, 2015, 248(4): 705-711.
- [10] Rozalski M, Micota B, Sadowska B, et al. Antiadherent and antibiofilm activity of humulus lupulus L. derived products: New pharmacological properties [J]. *BioMed Research International*, 2013, 2013: 101 089.
- [11] Niu J, Guo J, Ding R, et al. An electrospun fibrous platform for visualizing the critical pH point inducing tooth demineralization[J]. *Journal of Materials Chemistry B, Materials for Biology and Medicine*, 2019, 7(27): 4 292-4 298.
- [12] Higham S M, Edgar W M. Effects of lactate dehydrogenase and nicotinamide adenine dinucleotide on human dental plaque pH and acid anion concentrations[J]. *Archives of Oral Biology*, 1995, 40(1): 55-59.
- [13] 李 蓝, 张博文, 李继遥. 变异链球菌毒力相关转录调节因子的研究进展[J]. *华西口腔医学杂志*, 2016, 34(6): 643-646.
- [14] Chakraborty B, Burne R A. Effects of arginine on *Streptococcus mutans* growth, virulence gene expression, and stress tolerance[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2017, 83(15): 496-517.
- [15] Huang R, Li M, Gregory R L. Nicotine promotes *Streptococcus mutans* extracellular polysaccharide synthesis, cell aggregation and overall lactate dehydrogenase activity[J]. *Archives of Oral Biology*, 2015, 60(8): 1 083-1 090.
- [16] Priya A, Kumar C B M, Valliammai A, et al. Usnic acid deteriorates acidogenicity, acidurance and glucose metabolism of *Streptococcus mutans* through downregulation of two-component signal transduction systems[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 1 374-1 388.
- [17] Lamont R J, Koo H, Hajishengallis G. The oral microbiota: Dynamic communities and host interactions[J]. *Nat Rev Microbiol*, 2018, 16(12): 745-759.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 61 页)

- [64] Lindberg D, Revenga M, Widersten M. Deep eutectic solvents (DESs) are viable cosolvents for enzyme-catalyzed epoxide hydrolysis[J]. *Journal of Biotechnology*, 2010, 147(3-4): 169-171.
- [65] Durand E, Lecomte J, Baréa B, et al. Evaluation of deep eutectic solvent-water binary mixtures for lipase-catalyzed lipophilization of phenolic acids[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(8): 2 275-2 282.
- [66] Bubalo M C, Tušek A J, Vinkovil M, et al. Cholinium-based deep eutectic solvents and ionic liquids for lipase-catalyzed synthesis of butyl acetate[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2015, 122: 188-198.
- [67] Hümmer M, Kara S, Liese A, et al. Synthesis of (-)-menthol fatty acid esters in and from (-)-menthol and fatty acids—novel concept for lipase catalyzed esterification based on eutectic solvents[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 458: 67-72.
- [68] Ülger C, Takaç S. Kinetics of lipase-catalysed methyl gallate production in the presence of deep eutectic solvent [J]. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2017, 35(6): 407-416.
- [69] 周鹏飞. 酯酶/脂肪酶在天然低共熔溶剂中催化环氧化反应的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [70] Pöhnlein M, Ulrich J, Kirschhöfer F, et al. Lipase-catalyzed synthesis of glucose-6-O-hexanoate in deep eutectic solvents[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2015, 117(2): 161-166.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0069-06

自润滑微胶囊的制备及其聚酰亚胺 复合涂层的摩擦学性能

刘超^{1,2}, 李茜², 刘锐², 薛新², 祝茜¹, 鲍艳³, 张文博¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以溶剂挥发法制备了以氧化石墨烯(GO)和聚亚苯基砜(PPSU)为壁材, 1-(1-氨基乙基)-3-甲基咪唑溴盐离子液体(IL)为芯材的固-液复合润滑微胶囊(GPILM). 并将 GPILM 引入到聚酰亚胺树脂(PI)中, 制得 GPILM/PI 复合涂层. 重点研究了 GPILM 引入量对其 PI 复合涂层摩擦学性能的影响. 结果表明: GPILM 微胶囊成功制备且粒径约为 $(45 \pm 15) \mu\text{m}$. GPILM 的引入, 能够有效降低 PI 涂层的摩擦系数和体积磨损率. 当 GPILM 添加量仅为 5 wt% 时, 其复合涂层的摩擦系数(0.21)和体积磨损率($1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)与 PI 涂层相比, 分别降低了 27.6% 和 78.1%. 这主要是 GPILM 独特的微胶囊结构不仅可有效发挥 GO 和 IL 的固-液协同润滑作用, 而且其在 PI 基体中良好的分散, 能有效提高其复合涂层的耐磨性. 该类结构的复合微胶囊, 有望在无油润滑领域发挥重要的应用价值.

关键词:自润滑; 微胶囊; 氧化石墨烯; 复合材料; 摩擦学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Preparation of self-lubricating microcapsules and tribological properties of their polyimide composite coatings

LIU Chao^{1,2}, LI Xi², LIU Rui², XUE Xin², ZHU Qian¹,
BAO Yan³, ZHANG Wen-bo¹

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

Abstract: In this paper, solid-liquid composite lubricated microcapsules (GPILM) were prepared by solvent volatilization method with graphene oxide (GO) and polyphenylsulfone (PPSU) as wall materials and 1-(1-aminoethyl)-3-methylimidazolium bromide ionic liquid (IL) as core materials. And GPILM was introduced into polyimide resin (PI) to prepare GPILM/PI composite coating. The focus is on the influence of the amount of GPILM introduced on the tribological properties of PI composite coatings. The results showed that GPILM microcapsules were successfully prepared and the particle size was about (45 ± 15)

* 收稿日期: 2021-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(22008145); 中国博士后科学基金项目(2021M692861); 陕西高校新型智库(陕西科技大学化工助剂与新材料发展研究中心)开放基金项目(ACNM-202110); 陕西省教育厅专项科研项目(19JK0150)

作者简介: 刘超(1988—), 男, 陕西乾县人, 讲师, 博士, 研究方向: 聚合物基摩擦材料的构筑、水性功能涂饰材料的设计与应用

μm . The introduction of GPILM can effectively reduce the friction coefficient and volumetric wear rate of PI coating. When the GPILM addition amount is only 5 wt%, the friction coefficient (0.21) and volume wear rate ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) of the composite coating are reduced by 27.6% and 78.1% compared with the PI coating. This is mainly because the unique microcapsule structure of GPILM can not only effectively exert the solid-liquid synergistic lubrication effect of GO and IL, but also its good dispersion in PI matrix can effectively improve the wear resistance of its composite coating. The composite microcapsules with this kind of structure are expected to play an important role in the field of oil-free lubrication.

Key words: self-lubricating; microcapsules; graphene oxide; composite; tribological property

0 引言

聚酰亚胺(PI)是一类主链上含有酰亚胺环(CONHCO)的聚合物.因其具有良好的力学性能、热稳定性、耐辐射且耐腐蚀等优点,已广泛应用于航天航空、汽车和化工等领域^[1-4].然而,纯的PI摩擦系数高、耐磨性差,从而限制其在摩擦学领域的应用.目前,为了提高PI的摩擦学性能,国内外研究者常采用添加润滑剂或润滑填料来改善其摩擦磨损性能^[5-7].然而,通过外部施加液体润滑剂并不适用于对于油品敏感或者无油污染的操作条件,这极大地限制了基体材料PI的应用范围.通过引入固体润滑填料的方法比较普遍,效果也较为显著.但是,因固体润滑填料本身存在着与聚合物基体相容性差的问题,从而难以有效发挥其润滑效果^[8-10].

石墨烯因其具有极佳的机械性能、导热性能和自润滑性能等特点,而被广泛用作固体润滑填料^[9,11,12].但是,纯的石墨烯表面不含活性官能团,导致其在聚合物中分散性较差,难以有效发挥其优异性能^[13-15].

离子液体(ILs)是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的室温熔融盐,其具有低的挥发性、强的表面吸附性以及高的热稳定性等特点^[16-18].相较于润滑油,离子液体不仅能够在金属摩擦副表面形成高效吸附膜和发生摩擦化学反应,从而具有较低的摩擦系数和较好的抗磨损性.但将离子液体直接应用于摩擦界面,并不适用于油敏材料和无油污染的操作条件,且相比于固体润滑填料其具有承载力较差的弱点.

微胶囊具有典型的“核-壳”结构,能够根据需要通过改变其壁材和芯材的结构而赋予其广泛的应用价值.其能有效地将液体润滑剂包覆固定,隔离了芯材与外界环境直接接触,从而提高润滑材料的稳定性^[19].同时,可以有效避免固体润滑填料的团聚现象,增强润滑剂与基体的相容性.

基于以上背景,本文制备了离子液体(IL)为芯材,氧化石墨烯(GO)和聚亚苯基砜(PPSU)为壁

材的微胶囊(GPILM),并将GPILM微胶囊引入到PI基体中,制备了一种含有“固-液”复合润滑填料的PI基复合涂层(GPILM/PI),并系统研究了GPILM微胶囊引入量对其摩擦学性能的影响.结果表明,GPILM/PI复合涂层与纯PI涂层相比,其摩擦学性能得到了显著提升.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要实验材料

氧化石墨烯(GO)参照文献^[20]制备;1-(1-氨基乙基)-3-甲基咪唑溴盐离子液体,购买于青岛奥立科新材料科技有限公司;4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸酐(PMDA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均购于上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇和丙酮,购于国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷(DCM),购于天津市科密欧化学试剂有限公司.以上所用试剂均为分析纯.

聚亚苯基砜(PPSU,工业级,大连聚砜塑料有限公司);聚乙烯醇(PVA,聚合度:1750±50,天津市大茂化学试剂厂).

1.1.2 实验仪器及表征测试

采用ZS90纳米粒度电位分析仪(DLS,英国MALVERN公司)分析材料的粒径;采用德国徕卡的DM2500M型正置式显微镜和日本Hitachi公司的S4800扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌.

摩擦磨损实验均在MMUD-1B型摩擦磨损试验机上对涂层在干摩擦条件下进行测试,测试前摩擦副采用600目砂纸进行打磨并用丙酮擦拭干净.测试条件为载荷100N,转速200r/min,温度20±3℃,湿度40±5%,试验时间60min.摩擦系数曲线可以直接从试验设备上得到.通过分别测试3个平行试样60min后求平均,得到试样的摩擦系数.试样的体积磨损率 ω ($[\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$)可由公式(1)计算求得:

$$\omega = V / (F \times L) \quad (1)$$

式(1)中: L —滑动距离(m); F —载荷(N); V

一磨损量(mm^3),可由公式(2)求得:

$$V = (m_1 - m_2) / \rho \quad (2)$$

式(2)中: m_1 和 m_2 分别表示涂层样品在测试前和测试后的质量(g), ρ —涂层样品在测试温度下的密度(g/mm^3).

1.2 GPILM 的制备

首先,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,将 0.5 g 的 PPSU 和 1 g 的 GO 在 $200\text{ r}/\text{min}$ 的搅拌速度下均匀分散在 30 mL 的 DCM 中,得到溶液 A. 然后,将 0.4 g 的 PVA 和 3 g 的 1-(1-氨基乙基)-3-甲基咪唑溴盐离子液体添加到 40 mL 去离子水中,进行磁力搅拌,均匀分散,得到溶液 B. 接着,将溶液 A 与溶液 B,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ r}/\text{min}$ 下,搅拌 2 h ,使其充分混合. 最后,采用去离子水和无水乙醇分别对上述产物进行离心洗涤 3 次后,采用真空干燥箱在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,得到 GPILM.

为了比较研究,采用上述制备工艺,在不添加 GO 的情况下,制备了 IL 为芯材,PPSU 为壁材的微胶囊(PILM).

1.3 PI 和 GPILM/PI 复合涂层的制备

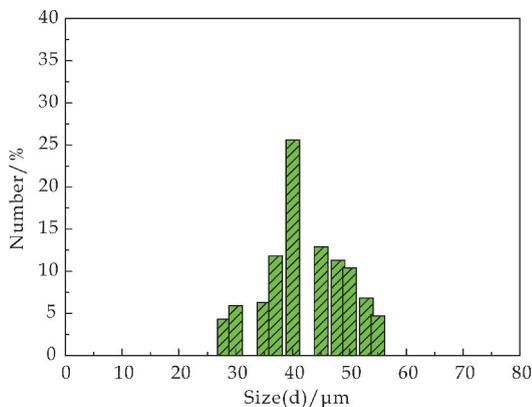
首先,取 0.0025 mol 的 ODA 分散在 7 mL 的丙酮溶液中,进行磁力搅拌. 其次,将 0.0025 mol 的 PMDA 加入上述混合液中,在 $600\text{ rpm}/\text{min}$ 下进行搅拌. 然后,在室温下, N_2 保护气氛中,连续搅拌 20 h ,制备得到聚酰亚胺 PAA 溶液. 接着,将 GPILM 超声分散到 3 mL 的丙酮溶液中,再加入到上述 PAA 溶液中,继续搅拌 2 h . 最后,将所得到的 GPILM/PAA 溶液涂覆在马口铁基材表面,并在高温烘箱中进行热酰亚胺化处理(具体工艺为: $60\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h} + 100\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h} + 150\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h} + 200\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h} + 250\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h} + 300\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$),即得到 GPILM/PI 复合涂层(制备流程如图 1 所示).

同时,根据上述实验制备流程,制备了 PI 和 PILM/PI 复合涂层,且所有涂层的厚度均可以达到 $45 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$.

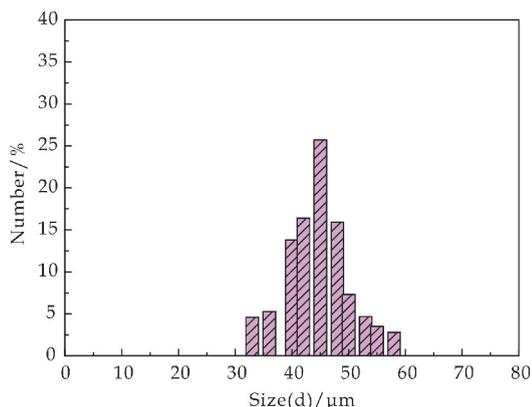
2 结果与讨论

2.1 PILM 和 GPILM 的粒径和形貌表征

采用 DLS 对两种微胶囊的粒径大小进行了测试,如图 2 所示为 PILM 微胶囊和 GPILM 微胶囊的粒径大小分布图. 从图 2 可以观察到,PILM 微胶囊的粒径为 $(40 \pm 15)\text{ }\mu\text{m}$,GPILM 粒径为 $(45 \pm 15)\text{ }\mu\text{m}$. 相比于 PILM 微胶囊,GPILM 微胶囊粒径较大,这可能是由于 GO 成功地覆盖到了 PILM 微胶囊表面导致其粒径变大.



(a) PILM 的粒径大小分布图



(b) GPILM 的粒径大小分布图

图 2 PILM 和 GPILM 的粒径大小分布图

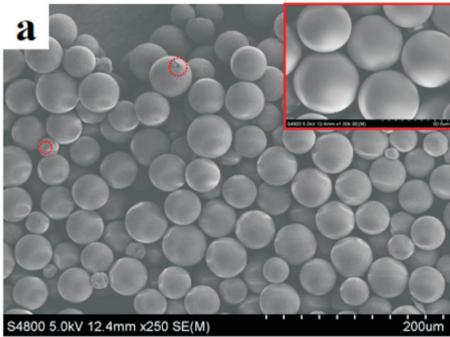
如图 3(a)所示,可以观察到 PILM 微胶囊具有光滑的外表面及球形结构,且其粒径大小为 $(40 \pm 15)\text{ }\mu\text{m}$. 其次,可以从图 3(a)插图中观察到 PILM 微胶囊表面有少量的小孔,这些小孔形成的原因可能是溶剂同时在 PILM 的内外部进行挥发. 但是内部溶剂的挥发由于受 PPSU 的影响,其挥发速度相较于外部稍慢,从而在 PILM 外壁慢慢固化成形时,会阻碍 PILM 内部溶剂的逐渐挥发,导致其内部压强慢慢增大,从而在透过 PILM 囊壁到达外部时,会形成小孔^[21].

图 3(b)是 GPILM 微胶囊的 SEM 图. GPILM 的形貌呈现规则的球形结构,但是其表面较为粗

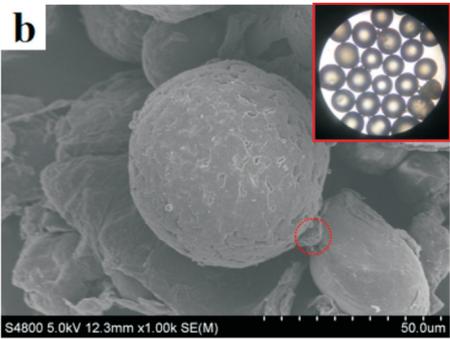


图 1 GPILM/PI 复合涂层的制备流程

糙. 从红色虚线框中可以看到其表面存在大量的片状结构, 这说明石墨烯片被 PPSU 紧密包覆. 此外, 导致 GPILM 微胶囊表面较为粗糙的原因可能是由于 GO 和 PPSU 在微胶囊的外部沉积. 而这种粗糙的形貌结构有利于微胶囊与树脂基体结合. 为了进一步的证实 GPILM 为核-壳结构, 采用了光学显微镜对该微胶囊进行了观察, 由图 3(b) 的嵌入图的光学显微镜照片可以看出, GPILM 呈现典型的“核-壳”中空球状结构, 由此可以证实 GPILM 已成功制备.



(a)PILM 的 SEM 图



(b)GPILM 的 SEM 图(插图为光学显微镜照片)

图 3 PILM 的 SEM 图、GPILM 的 SEM 和光学显微镜图

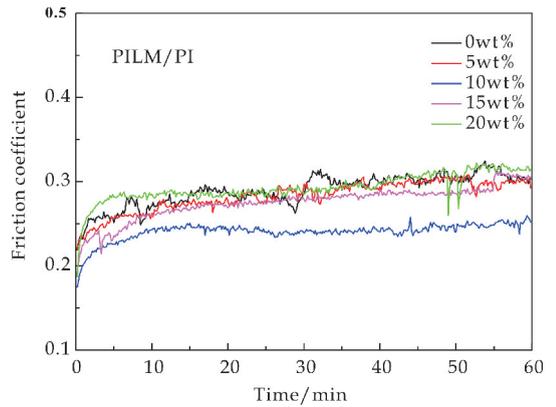
2.2 复合涂层的摩擦学性能研究

为了研究微胶囊的引入对其 PI 复合涂层摩擦学性能的影响, 本文采用 MMUD-1B 型摩擦磨损试验机在干摩擦、载荷 100 N, 转速 200 r/min, 温度 $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, 湿度 $40 \pm 5\%$, 时间为 60 min 条件下对 PILM/PI 和 GPILM/PI 复合涂层的摩擦学性能进行测试.

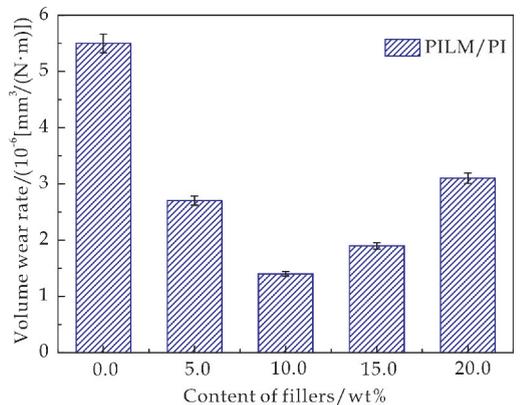
如图 4 所示, 分别为 PILM 和 GPILM 微胶囊的引入量对其 PI 复合涂层摩擦性能的影响. 由图 4(a) 可知 PI 涂层的平均摩擦系数为 0.29, 由图 4(b) 可知 PI 涂层体积磨损率为 $5.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 随着 PILM 微胶囊含量的增加, 其 PI 复合涂层的摩擦系数和体积磨损率均有所下降. 当 PILM 添加量为 10 wt% 时, 涂层的平均摩擦系数及体积磨损率降

至最低, 分别为 0.24 和 $1.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相比于 PI 涂层分别降低了 17.2% 和 74.5%.

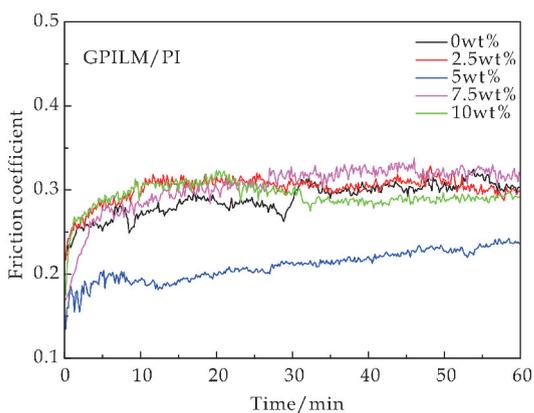
图 4(c) 和 4(d) 分别为 GPILM 微胶囊引入量对其 PI 复合涂层摩擦系数和体积磨损率的影响图. 对于 GPILM/PI 复合涂层, 当 GPILM 添加量为 5 wt% 时, 其复合涂层的平均摩擦系数及体积磨损率降至最低, 分别为 0.21 和 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相比于纯 PI 分别降低了 27.6% 和 78.2%, 与 PILM/PI 复合涂层相比分别降低了 12.5% 和 14.2%. 这是由于摩擦过程中微胶囊破裂, 释放出包裹的液体 IL, 在摩擦界面起到边界润滑作用, 有效降低了复合涂层的摩擦系数. 同时, 壁材中的 GO 在摩擦过程中析出, 在金属摩擦副表面形成自润滑转移膜, 防止金属摩擦副与涂层的直接接触, 从而显著降低其摩擦系数和体积磨损率. 然而, 当 PILM 和 GPILM 含量分别增加至 20 wt% 和 10 wt% 时, 其复合材料平均摩擦系数均增加至 0.29, 比纯 PI 涂层的平均摩擦系数值还高, 这主要是微胶囊的加入对材料的力学性能的影响较大. 当微胶囊含量增加到一定值时, 复合涂层的强度急剧降低, 难以形成有效的自润滑转移膜, 从而导致其摩擦系数和体积磨损率上升.



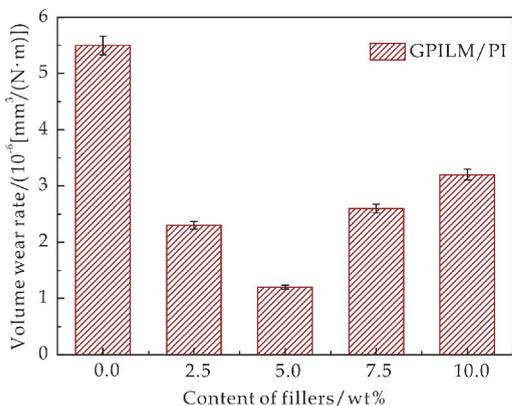
(a)PILM 添加量对其 PI 复合材料摩擦系数的影响



(b)PILM 添加量对其 PI 复合材料体积磨损率的影响



(c) GPILM 添加量对其 PI 复合材料摩擦系数的影响



(d) GPILM 添加量对其 PI 复合材料体积磨损率的影响

图 4 PILM 和 GPILM 添加量对其 PI 复合材料摩擦学性能的影响

2.3 复合涂层的磨损面分析

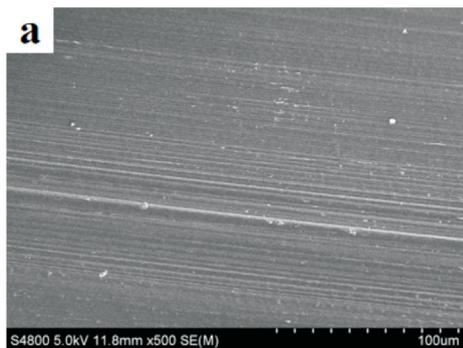
为了研究 GPILM/PI 复合涂层在摩擦过程中的磨损机理,采用 SEM 对复合材料的磨损面进行分析。

如图 5 所示为微胶囊/PI 复合涂层摩擦面的 SEM 图。图 5(a)为 PI 涂层的磨损面 SEM 图,由图中可以看出其摩擦表面粗糙,有较多的划痕和较深的犁沟,磨痕周围存在细小的磨屑,表现出了粘着磨损与疲劳破损破坏特征^[22-24]。

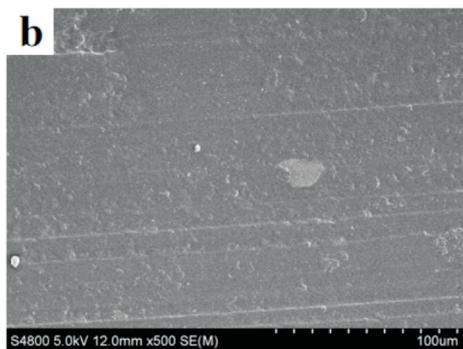
图 5(b)为 10 wt% PILM/PI 复合涂层的摩擦面 SEM 图,其摩擦面相对比较光滑,这是因为在摩擦过程中,微胶囊破裂离子液体流出,在摩擦表面形成了一层边界润滑膜,该润滑膜降低了摩擦副对其涂层表面的破坏,使摩擦系数和磨损率有效降低。

图 5(c)为 5 wt% GPILM/PI 复合涂层的摩擦面 SEM 图,由图中可以看出其摩擦表面较为光滑,且可观察到未磨破的微胶囊,和破裂的微胶囊以及破裂后留下的碎片,是典型的边界润滑和磨粒磨损特征。由此说明,固-液复合润滑 GPILM 微胶囊壁材在金属摩擦副表面磨损过程中,壳层在载荷和转速的双重作用下被磨破,被磨破后使得壁材中的固体润滑填料-GO 与芯材中释放出的液体润滑

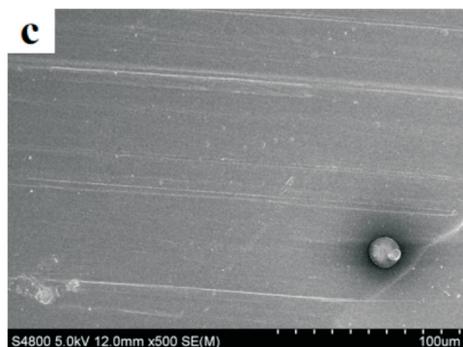
剂-IL,同时发挥优异的协同润滑作用,在摩擦界面生成界面转移膜。这种界面转移膜的存在可以有效防止金属摩擦副与涂层的直接接触,其不仅可以降低其复合涂层摩擦系数,而且可以显著提升其涂层的耐磨性。此外,由 GPILM 微胶囊形成的界面转移膜不仅具有液体润滑剂的边界润滑作用,而且具备了固体润滑剂的润滑与承载功能,因而其复合涂层展现出优异的减摩、耐磨性能。



(a) PI 涂层磨损面的 SEM 图



(b) PILM/PI 复合涂层磨损面的 SEM 图



(c) GPILM/PI 复合涂层磨损面的 SEM 图

图 5 复合涂层磨损面的 SEM 图

3 结论

本文成功制备了以 GO 和 PPSU 为壁材,以 IL 为芯材的固-液复合微胶囊,并将其作为润滑填料引入 PI 涂层中,对其复合涂层的摩擦学性能进行深入研究。最终得出以下结论:

(1)采用溶剂挥发法制备出 PILM 微胶囊粒径大小为(40±15) μm,其表面结构致密,没有裂纹或凹陷,具有规整的球形结构;GPILM 微胶囊粒径

为 $(45 \pm 15) \mu\text{m}$, 呈球形结构, 表面粗糙;

(2) 当 GPILM 微胶囊添加量为 5 wt% 时, GPILM/PI 复合涂层的平均摩擦系数及体积磨损率分别为 0.21 和 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 与纯 PI 相比分别降低了 27.6% 和 78.1%, 与 PILM/PI 复合涂层相比分别降低了 12.5% 和 14.2%;

(3) 微胶囊的结构能够有效发挥固体润滑填料与液体润滑剂的协同作用。

综上所述, 该类结构的微胶囊能够发挥良好的润滑和耐磨效果, 有望在航空航天、化工和电子等领域的摩擦系统中得到实际应用。

参考文献

- [1] Cheng B X, Duan H T, Chen S, et al. Phase morphology and tribological properties of PI/UHMWPE blend composites[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122 658-122 665.
- [2] Li W T, Zhao W J, Mao L S, et al. Investigating the fluorination degree of FG nanosheets on the tribological properties of FG/PI composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105 481-105 490.
- [3] Wu J, Yin X, Mu L W, et al. Hollow iF-MoS₂/r-GO nanocomposite filled polyimide coating with improved mechanical, thermal and tribological properties [J]. *Coatings*, 2021, 11(1): 25-37.
- [4] 胡超, 徐静, 余家欣, 等. 氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料摩擦学行为及机理研究[J]. *摩擦学学报*, 2020, 40(1): 12-19.
- [5] 刘超, 董雨菲, 颜红侠, 等. 纳米 Fe₃O₄ 负载石墨烯/BMI 树脂基复合材料的摩擦学性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(3): 103-111.
- [6] Han Y K, Yang K, Jing P X, et al. Mechanical and tribological properties of NiAl/muscovite composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 765-774.
- [7] Joo B S, Chang Y H, Seo H J, et al. Effects of binder resin on tribological properties and particle emission of brake linings[J]. *Wear*, 2019, 434-435: 202 995.
- [8] Liu C, Yan H X, Chen Z Y, et al. Enhanced tribological properties of bismaleimides filled with aligned graphene nanosheets coated with Fe₃O₄ nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 10 559-10 565.
- [9] Liu C, Dong Y F, Lin Y, et al. Enhanced mechanical and tribological properties of graphene/bismaleimide composites by using reduced graphene oxide with non-covalent functionalization[J]. *Composites Part B*, 2019, 165: 491-499.
- [10] Rodriguez V, Sukumaran J, Schlarb A K, et al. Influence of solid lubricants on tribological properties of polyetheretherketone (PEEK) [J]. *Tribology International*, 2016, 103: 45-57.
- [11] Min Y J, Penkov O V, Khadem M, et al. Effects of molybdenum-based substrate coatings on tribological performance of graphene films[J]. *Carbon*, 2021, 176: 488-499.
- [12] Liu C, Lin Y, Dong Y F, et al. Fabrication and investigation on Ag nanowires/TiO₂ nanosheets/graphene hybrid nanocomposite and its water treatment performance[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, 3(3): 402-414.
- [13] Wu Y L, Zeng X Q, Ren T H, et al. The emulsifying and tribological properties of modified graphene oxide in oil-in-water emulsion [J]. *Tribology International*, 2016, 105: 304-316.
- [14] Zhao B, Bai T. Improving the tribological performance of epoxy coatings by the synergistic effect between dehydrated ethylenediamine modified graphene and polytetrafluoroethylene[J]. *Carbon*, 2018, 144: 481-491.
- [15] Bai T, Lv L, Du W P, et al. Improving the tribological and anticorrosion performance of waterborne polyurethane coating by the synergistic effect between modified graphene oxide and polytetrafluoroethylene[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 137-154.
- [16] Wei X, Zhao Y, Zhang L X, et al. Effects of ionic liquid on the dispersion and tribological property of graphene lubricant[J]. *Lubrication Science*, 2020, 32(8): 415-423.
- [17] Ruan H, Zhang Q, Liao W Q, et al. Enhancing tribological, mechanical, and thermal properties of polyimide composites by the synergistic effect between graphene and ionic liquid[J]. *Materials and Design*, 2020, 189: 108 527-108 536.
- [18] Guarnido I L, Routh A F, Mantle M D, et al. Ionic liquid microcapsules: Formation and application of polystyrene microcapsules with ionic liquid cores[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 1 870-1 874.
- [19] 李鑫, 杨保平, 蔡波, 等. 自润滑微胶囊摩擦学研究进展[J]. *润滑与密封*, 2017, 42(8): 135-140.
- [20] 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 polycations [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(3): 771-778.
- [21] 石楠奇, 马英杰, 李爽, 等. MWCNTs 改性 PSF/润滑油微胶囊的制备及环氧树脂复合材料摩擦学性能研究[J]. *化学工程师*, 2018, 32(6): 78-81.
- [22] Liu C, Yan H X, Chen Z Y, et al. Enhanced tribological properties of bismaleimides filled with aligned graphene nanosheets coated with Fe₃O₄ nanorods[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 10 559-10 565.
- [23] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [24] Pan B I, Peng S G, Song S Y, et al. The adaptive tribological investigation of polycaprolactam/graphene nanocomposites[J]. *Tribology Letters*, 2017, 65: 771-778.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号: 2096-398X(2021)05-0075-06

季胺盐型防膨剂的制备及其性能评价

 王 晨¹, 韩 非¹, 常 峰², 龙学莉³, 梁利东⁴, 代方方¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石化胜利油田分公司 石油工程技术研究院, 山东 东营 257001; 3. 长庆化工集团, 陕西 西安 710021; 4. 中国建筑材料工业地质勘查中心 宁夏总队, 宁夏 银川 750021)

摘 要:为了解决低渗透储层粘土膨胀所带来的负面影响,以三乙烯四胺(TETA)与 3-氯-2-羟丙基三甲氯化铵(CTA)合成了一种季胺盐低聚合物,将其作为防膨剂应用.利用红外光谱和核磁共振氢谱分析确认了产物的结构,结果表明当 TETA 与 CTA 分别按照 1:1、1:2 和 1:4 进行反应后得到了三种不同的低聚物防膨剂.通过采用离心法对不同产物进行不同条件下的防膨性能测试.测试结果表明,当 TETA 与 CTA 的摩尔比为 1:4 时,季胺盐低聚合物(TETA-FP₄)具有优良的防膨性能.当 TETA-FP₄ 用量为 1% 时,防膨率为 92.08%;经过 3 次水洗后,其耐水洗率 91.02%.当温度超过 80 °C 后其防膨率仍可超过 86%.表明该季胺盐低聚合物防膨剂具有优良的耐温耐水洗能力.不同 pH 和矿化度下的防膨性能表明,TETA-FP₄ 具有良好的耐矿化度和耐酸碱能力.可用作耐温耐酸耐高盐压裂液的防膨添加剂.

关键词:季胺盐; 聚合物; 防膨剂; 防膨性能

中图分类号: TE39

文献标志码: A

Preparation and performance evaluation of quaternary ammonium salt anti-swelling agent

 WANG Chen¹, HAN Fei¹, CHANG Feng², LONG Xue-li³,
 LIANG Li-dong⁴, DAI Fang-fang¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Petroleum Engineering Technology Research Institute of Sinopec Shengli Oilfield Company, Dongying 257001, China; 3. Changqing Chemical Group, Xi'an 710021, China; 4. Ningxia Corps, China Building Materials Industry Geological Exploration Center, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to solve the negative effect of clay swelling in low permeability reservoir, a quaternary ammonium salt low polymer was synthesized by triethylenetetramine (TETA) and 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (CTA), which was used as anti-swelling agent. The structure of the product was analyzed by IR and ¹H NMR. The results showed that three kinds of oligomer anti swelling agents were obtained when the ratio of TETA to CTA was 1:1, 1:2 and 1:4 respectively. The anti-swelling properties of different

* 收稿日期: 2021-03-27

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金项目(2019JQ-789)

作者简介: 王 晨(1987-), 女, 陕西三原人, 副教授, 博士, 研究方向: 精细化学品

products under different conditions were tested by centrifugation method. The results showed that when the molar ratio of TETA to CTA was 1 : 4, the anti-swelling properties of different products were improved, TETA-FP₄ has excellent anti-swelling property. When the dosage of TETA-FP₄ is 1%, the anti-swelling rate is 92.08%; after three times of washing, the anti-swelling rate is 91.02%. When the temperature exceeds 80 °C, the anti-swelling rate can still exceed 86%, TETA-FP₄ has good resistance to salinity and acid and alkali. It can be used as an anti-swelling additive for high temperature, acid and salt resistant fracturing fluid.

Key words: quaternary ammonium salt; polymer; anti-swelling agent; properties of anti-swelling

0 引言

粘土矿物广泛存在于油藏储层中,全球超过 95% 的油层中都不同程度的含有粘土矿物^[1,2]. 而目前水力压裂是油田增产的一项重要技术措施. 但是由于粘土矿物具有细分散性、层状结构、可以吸附某些阴阳离子等特点^[2]. 当含有水基的压裂注入到地层中时,粘土的稳定性会发生变化,会因为水化膨胀,分散运移堵塞地层孔隙,从而降低渗透率,使油气井产量下降甚至无法进行二次注水开发. 为解决上述问题,实现油气田的稳产高产,粘土稳定剂被广泛应用^[3-5]. 其中能够防止粘土矿物膨胀的粘土稳定剂称为防粘土膨胀剂(防膨剂),能防止粘土微粒运移的粘土稳定剂称为防粘土微粒运移剂(防运移剂)^[6,7].

防膨剂的种类按其化学主要成分可分为无机盐类、无机阳离子聚合物、有机阳离子表面活性剂、有机阳离子聚合物和 Gemini 双子表面活性剂等^[8,9]. 无机阳离子聚合物能够在水中解离出带有高正电价的、结构与粘土相似的多核羟桥络离子,能够紧紧吸附在粘土表面,处理大面积的储层,处理有效期比无机盐类长. 但是不适合于碳酸盐地层,仅能在弱酸条件下使用,耐酸性差,货源不充分,成本偏高^[10,11]. 因此具有优异的防膨性能与耐水洗性能的防膨剂是目前研究的重点^[11-14]. 有机阳离子聚合物,具有高的正电荷密度,能够在水中产生高正电价的阳离子,能够与多个粘土颗粒同时吸附,能在粘土颗粒表面形成一层保护膜将其保护起来,从而达到防止粘土的水化膨胀^[10,13].

胺类防膨剂因其相对分子质量小,防膨效果好,并且对环境友好而被广泛关注和研究^[15,16]. 张岚^[17]用环氧氯丙烷和二甲胺合成了一种小阳离子粘土稳定剂. 对合成的产品进行性能评价,实验证明该合成产物防膨效果优于其它同类产品. 闫杰等^[18]以环氧氯丙烷和三甲胺为原料,通过季铵盐

烷基化和低聚化反应,选用三氟化硼-乙醚为催化剂,甲醇为增溶剂,合成了低聚季铵盐阳离子粘土稳定剂 CPC. 通过离心法对合成产物进行防膨性能评价,结果表明 CPC 含量不高于 1% 时防膨率可达到 90% 以上. 余娇梅等^[19]用烯丙基氯和三甲胺合成了小阳离子季铵盐三甲基烯丙基氯化铵(TMAAC),相比于其它粘土稳定剂, TMAAC 具有更好的抑制粘土膨胀的性能,而且随着浓度增加对粘土的防膨效果也越好. 由于季铵盐类阳离子聚合物能够进入到粘土分子形成较多的正电荷并且排除水分,同时具有盐类和聚合物类防膨剂的优点,因此防膨效果更佳^[19,20].

本文以三乙烯四胺(TETA)与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)为原料合成产物,并配制为防膨剂. 采用离心法测定其防膨效果. 同时还测定了其耐温、耐水洗、耐矿化度和耐酸碱性的能力.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要试剂

三乙烯四胺(TETA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂; 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA, 65%水溶液),上海麦克林生化科技有限公司; 钠基膨润土,山东优索化工科技有限公司. 其余所用试剂均为分析纯.

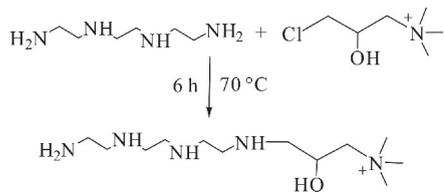
1.1.2 主要仪器

傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX-80),德国布鲁克 Bruker 公司; NMR 核磁共振波谱仪(400MHz, Bruker, Germany),德国布鲁克 Bruker 公司; 离心机(TG1850-WS),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司.

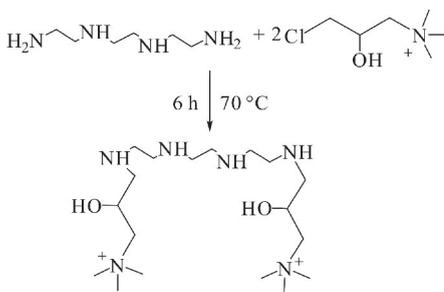
1.2 TETA-FP 的制备

向三口烧瓶中加入 TETA 14.6 g(0.10 mol)在搅拌下升温至 50 °C,缓慢加入 CTA 28.92 g(0.10 mol),

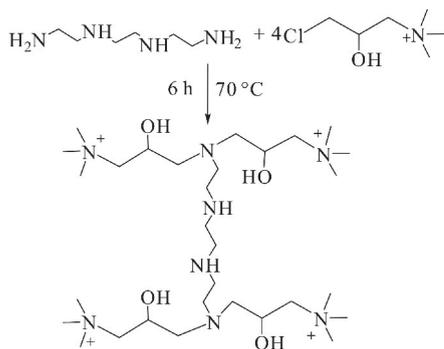
加毕,升温至 70 °C,保温反应 6 h. 停止加热,待冷却到室温后加入甲苯,水和丙三醇进行萃取,保留水相,再将水相进行减压至 20 mmHg,在 180 °C 下减压蒸馏,即得到 TETA-FP₁ 纯度为 62.42%. 通过调整 CTA 的用量,得到 TETA-FP₂ 和 TETA-FP₄. 纯度分别为 68.23% 和 71.14%. 反应的方程式如图 1 所示.



(a) TETA-FP₁ 的合成反应方程式



(b) TETA-FP₂ 的合成反应方程式



(c) TETA-FP₄ 的合成反应方程式

图 1 不同结构产物的合成反应方程式

1.3 产物的表征

1.3.1 FTIR 表征

将合成的三种不同结构产物样品蒸干后得到粘稠状胶体,然后放入真空干燥箱中干燥 24 h. 将得到的样品研磨,KBr 压片,用红外光谱仪测定其红外光谱图.

1.3.2 ¹H NMR 表征

将合成的三种不同结构产物样品蒸干后得到粘稠状胶体,然后放入真空干燥箱中干燥 24 h. 将得到的样品溶于氘代氯仿(CCl₃D)溶液中,用核磁共振波谱仪测定产物的¹H NMR 谱图.

1.4 防膨性能评价

1.4.1 产物纯度的测定

通过测量合成过程中 TETA 的转化率来计算产品中 TETA-FP 的质量和纯度. 这是因为产品中未反应的 TETA 测定容易简便. 以 0.2% 的溴酚蓝乙醇溶液为指示剂,取一定量的反应后液体于烧杯中,加入 30 mL 异丙醇溶液及 10 滴指示剂,搅拌均匀后用 0.1 mol/L 的盐酸异丙醇-乙二醇标准溶液进行滴定,以溶液滴定至颜色为明黄色且 30 s 内不变色为止. 通过式(1)计算未反应的 TETA 的含量^[21].

$$X_1 = \frac{56.1 \times C \times V}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: X_1 —TETA 的含量,%; C —盐酸异丙醇-乙二醇标准溶液的摩尔浓度,mol/L; m —试样质量,g; V —消耗盐酸异丙醇-乙二醇标准溶液的体积,mL;56.1—氢氧化钾的摩尔质量,g/mol.

1.4.2 防膨率的测定

参照 SY/T 591-2016《油气田压裂酸化及注水用粘土稳定剂性能评价方法》中的离心法测定产物的防膨率. 对三种不同产物的防膨性能测试,按式(2)计算防膨率(%):

$$B_1 = \frac{V_2 - V_1}{V_2 - V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: B_1 —防膨率,%; V_2 —钠基膨润土在实验用水中的膨胀体积,mL; V_1 —钠基膨润土在防膨剂中的膨胀体积,mL; V_0 —钠基膨润土在煤油中的膨胀体积,mL.

1.4.3 耐水洗能力测定

参照 Q / SH 0053-2010《粘土稳定剂技术要求》中耐水洗率的测定,按照其中的评价标准计算三种产物的耐水洗率(N_1 ,%)按式(3)计算:

$$N_1 = \frac{V_1}{V_3} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: N_1 —耐水洗率,%; V_1 —洗涤前膨润土的膨胀体积,mL; V_3 —洗涤 3 次后膨润土的膨胀体积,mL.

1.4.4 耐矿化度能力测定

用蒸馏水配置 20 000、40 000、60 000、80 000 和 100 000 矿化度的水,模拟不同矿化度的条件. 用上述水溶液将三种产物分别配制成 1% 的溶液. 将其与膨润土装在离心管内,室温放置 2 h,离心法测定其防膨率.

1.4.5 耐温性能测定

参照上述粘土稳定剂评价方法,测定同一浓度的不同防膨剂溶液在 20 °C、40 °C、60 °C、80 °C 和 100 °C 条件下的防膨率. 具体步骤是将装有膨润

土和 1% 防膨剂溶液的离心管放置在实验要求的评价温度的水浴中静置 3 h, 冷却, 离心法测定其防膨率。

1.4.6 耐酸碱性能测定

为了测试合成的防膨剂是否能适应不同工况, 对其耐酸碱性能做出测定. 使用盐酸和氢氧化钠溶液稀释成不同的 pH 值水溶液, 使用该水样将不同的防膨剂配置成质量分数为 1% 的防膨剂溶液, 离心法测定其防膨率。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

对合成的三种产物和原料分别进行红外分析, 红外光谱图见图 2 所示. 由图 2 可知, 原料 TETA, 945 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动吸收峰, 1 601 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰, 2 972 cm^{-1} 处的为 —NH₂— 的伸缩吸收峰, 3 565 cm^{-1} 处的峰为水峰, 3 651 cm^{-1} 处的吸收峰为 N—H 的伸缩振动吸收峰。

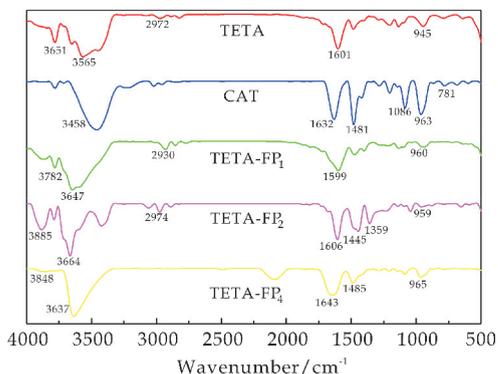


图 2 不同结构产物和原料的 IR 谱图

原料 CTA, 781 cm^{-1} 处为 C—Cl 键的伸缩振动吸收峰, 963 cm^{-1} 处为季铵盐的特征吸收峰, 1 086 cm^{-1} 处为 CH—OH 的 C—O 的伸缩振动峰, 1 481 cm^{-1} 处为 —CH₂— 的弯曲振动吸收峰, 1 632 cm^{-1} 处为 C—C 的弯曲振动吸收峰, 3 458 cm^{-1} 处为羟基的 O—H 伸缩振动吸收峰。

对于三种不同产物, 959~965 cm^{-1} 处为季铵盐的特征吸收峰, 1 359 cm^{-1} 、1 445 cm^{-1} 和 1 485 cm^{-1} 处为 —CH₂— 的弯曲振动吸收峰, 1 599 cm^{-1} 和 1 606 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰, 1 643 cm^{-1} 处为 C—C 的弯曲振动吸收峰, 2 930 cm^{-1} 处为 —CH₂— 的伸缩吸收峰, 2 974 cm^{-1} 处为 —NH₂— 的伸缩吸收峰, 3 647 cm^{-1} 、3 664 cm^{-1} 和 3 637 cm^{-1} 处为羟基的 O—H 伸缩振动吸收峰, 3 782 cm^{-1} 、3 885 cm^{-1} 和 3 848 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动吸收峰。

随着 CTA 投料占比的增加, 3 850 cm^{-1} 处附近的峰逐渐减弱和 3 650 cm^{-1} 处附近的峰逐渐增强, 产物中并没有在 781 cm^{-1} 处出峰. 这说明 CTA 成功接在了 TETA 分子上. 综上所述, 最终得到的产物与所设计的分子结构基本保持一致。

2.2 核磁共振氢谱测试

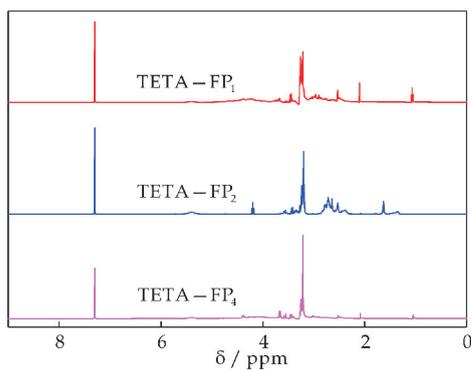
为了对产物结构进行进一步的确定, 对三种产物分别进行了核磁共振氢谱分析, 结果见图 3 所示. 在图 3 中, $\delta=7.31$ 处为氘代氯仿的溶剂峰。

在图 3 所示的 TETA-FP₁ 曲线中, $\delta=1.06$ 处为 TETA 中未与 CTA 分子相连接的 4 个 N—H 键上的共 4 个 H 的质子吸收峰; $\delta=3.69$ 处为 TETA 中与 CTA 分子相连接的 N—H 键的 1 个 H 的之质子吸收峰; $\delta=2.09$ 、2.52、2.67、2.77、2.81、3.43 和 3.50 处为与 N 原子相连的 —CH₂— 上的 14 个 H 的质子吸收峰; $\delta=3.20$ 处为甲基上的 9 个 H 的质子吸收峰; $\delta=4.27$ 处为与羟基相连的 C—H 键上的 1 个 H 的质子吸收峰; $\delta=5.40$ 处为羟基上的 1 个 H 的质子吸收峰。

在图 3 所示的 TETA-FP₂ 曲线中, $\delta=1.63$ 处为 TETA 中未与 CTA 分子相连接的 2 个 N—H 键上的共 2 个 H 的质子吸收峰, 由于结构中存在两个吸电子的羟基, 致使 N—H 键的电子云密度降低, 化学位移发生了偏移; $\delta=3.55$ 处为 TETA 中与 CTA 分子相连接的 2 个 N—H 键的共 2 个 H 的之质子吸收峰; $\delta=2.40$ 、2.53、2.56、2.72、2.77、3.22 和 3.41 处为与 N 原子相连的 —CH₂— 上的 16 个 H 的质子吸收峰; $\delta=3.19$ 处为甲基上的 9 个 H 的质子吸收峰; $\delta=4.20$ 处为与 2 个羟基相连的 2 个 C—H 键上的共 2 个 H 的质子吸收峰; $\delta=5.37$ 处为 2 个羟基上的共 2 个 H 的质子吸收峰。

在图 3 所示的 TETA-FP₄ 曲线中, $\delta=1.06$ 处为 TETA 中未与 CTA 分子相连接的 2 个 N—H 键上的共 2 个 H 的质子吸收峰; $\delta=2.09$ 、2.37、2.48、2.50、2.62、3.52 和 3.66 处为与 N 原子相连的 —CH₂— 上的 20 个 H 的质子吸收峰; $\delta=3.21$ 处为甲基上的 9 个 H 的质子吸收峰; $\delta=4.17$ 处为与 4 个羟基相连的 4 个 C—H 键上共 4 个 H 的质子吸收峰; $\delta=5.44$ 处为 4 个羟基上共 4 个 H 的质子吸收峰。

对比产物的 ¹H NMR 谱图, 进一步说明当 TETA : CTA 为 1 : 1、1 : 2 和 1 : 4 时均成功制备出了具有预期目标结构的产物。

图 3 不同结构产物的¹H NMR 谱图

2.3 防膨性能

2.3.1 防膨剂用量对防膨性能的影响

将反应合成的三种不同结构的产物用去离子水配置成不同质量分数的水溶液,用离心法测定在 25 ℃下质量分数分别为 0.2%、0.5%、0.8%、1% 和 2% 时的防膨效果,得到防膨剂用量与防膨率关系,其结果见图 4 所示。

由图 4 可知,随着防膨剂用量的增加三种结构产物制备的防膨剂的防膨效果均有所增强,但当浓度超过 1% 后,随着浓度的增加,防膨效果增长有限,所以确定防膨剂的最佳用量为 1%。其中 TETA-FP₄ 的防膨率明显高于其他两种,这是因为 TETA-FP₄ 分子中含有较多的季胺基团,其在水溶液中能够电离出比其它两种防膨剂更多的高正电价的季胺阳离子,可以取代粘土矿物表面的无机金属离子(K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等),这一优点可使其与粘土颗粒可以更紧密的结合,从而在粘土颗粒表面形成一层吸附保护膜,可更有效的抑制粘土的水化膨胀^[22-24]。

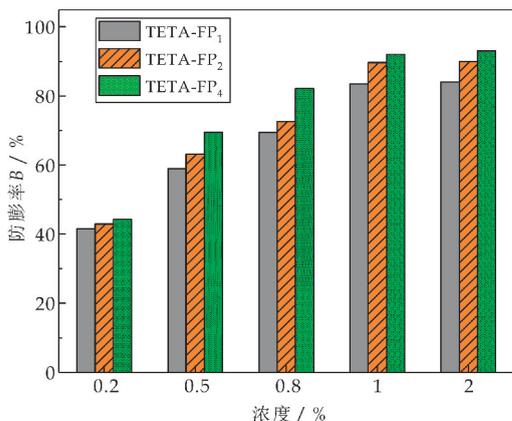


图 4 防膨剂用量对防膨率的影响

2.3.2 耐水洗能力评价

将 1% 含量防膨剂离心后的上层清液倒出,加入 10 mL 的去离子水,充分摇匀,静置 2 h,离心分离,重复上述操作 2 次,共进行 3 次水洗,测定钠基

膨润土膨胀后的体积 V₃,与洗涤前钠基膨润土膨胀体积进行对比,得到不同防膨剂的耐水洗性能见表 1 所示。

由表 1 可看出,经过 3 次水洗后,三种产物制备的防膨剂的耐水洗性均高于 85%,说明合成的三种防膨剂的耐水洗性都较好,尤其是 TETA-FP₄ 的耐水洗性能更优。原因是该分子结构中含有较多的羟基和阳离子基团,能够更容易的进入粘土晶层间,与粘土晶层形成更紧密牢固的吸附^[24,25]。

表 1 不同防膨剂的耐水洗性

防膨剂种类	一次耐水洗率	二次耐水洗率	三次耐水洗率
	/%	/%	/%
TETA-FP ₁	89.87	88.53	86.79
TETA-FP ₂	91.93	90.52	89.43
TETA-FP ₄	93.08	92.15	91.02

2.3.3 耐矿化度能力评价

图 5 为三种不同防膨剂质量分数均为 1% 温度在 25 ℃下的耐矿化度性能,从图 5 可知,随着矿化度的增大,三种防膨剂的防膨率均有所下降,TETA-FP₁ 的防膨率由 80.05% 下降到 73.24%,下降率为 8.5%,TETA-FP₂ 的防膨率由 86.28% 下降到 79.29%,下降率为 8.1%,TETA-FP₄ 的防膨率由 88.79% 下降到 83.56%,下降率为 5.9%,表明合成的三种防膨剂对盐有一定的耐受程度。这可能由于其分子中的季胺基在水溶液中能够电离出高正电价的季胺阳离子,除了可以取代粘土矿物表面的无机金属离子外还可以与盐水中的金属阳离子产生排斥作用,阻碍了金属阳离子对低聚物分子链的进攻,使之具有一定的耐盐性^[26]。

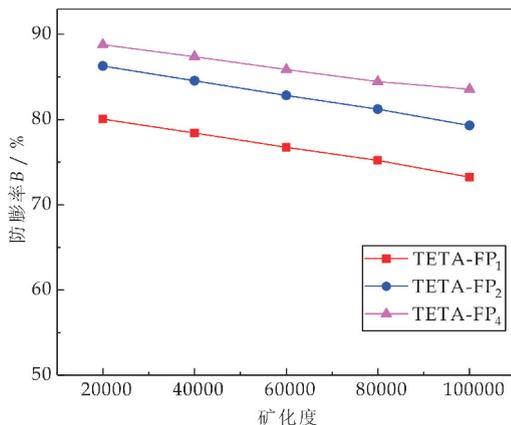


图 5 矿化度对防膨率的影响

2.3.4 耐高温能力评价

图 6 为质量分数为 1% 产物配制的防膨剂在 20 ℃、40 ℃、60 ℃、80 ℃ 和 100 ℃ 条件下的防膨性能结果,由图 6 可知,随着温度增高,三种产物配制的防膨剂的防膨率都会逐渐降低,当温度高达

100 ℃, 三者的防膨率均仍高于 71%, 证明合成的三种防膨剂具有很好的耐温性能. 尤其是 TETA-FP₄ 仍高于 86.28%, 保持了良好的防膨效果. 但温度升高时, 由于分子热运动加快, 增大了粘土的水化膨胀, 导致防膨性能下降^[27,28].

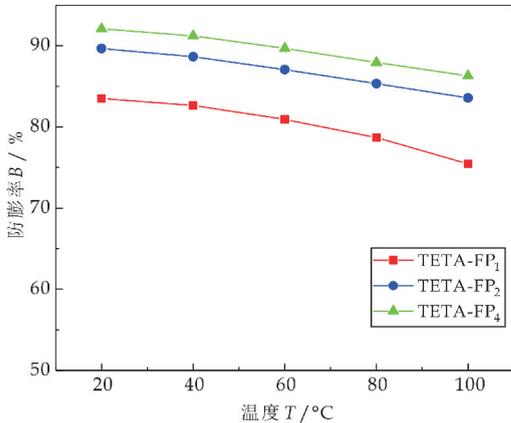


图 6 温度对防膨率的影响

2.3.5 耐酸碱能力评价

图 7 为三种不同防膨剂质量分数均为 1% 时在 25 ℃ 下的耐酸碱的性能. 从图 7 可知, 当 TETA-FP₁、TETA-FP₂ 和 TETA-FP₄ 质量分数一定时, 防膨剂随着 pH 值的增大有所下降, 其中 pH 为 2 时, 酸性最强, 防膨率最大, pH 为 12 时碱性最强, 防膨率最小, TETA-FP₁ 的防膨率变化范围为 82.65%~84.05%, TETA-FP₂ 的防膨率变化范围为 88.34%~90.08%, TETA-FP₄ 的防膨率变化范围为 91.63%~92.46%, 总之, 无论是酸性还是碱性, 防膨率整体变化幅度不大, 说明合成的三种防膨剂都具有很好的耐酸碱性能. 其中以 TETA-FP₄ 的效果最好.

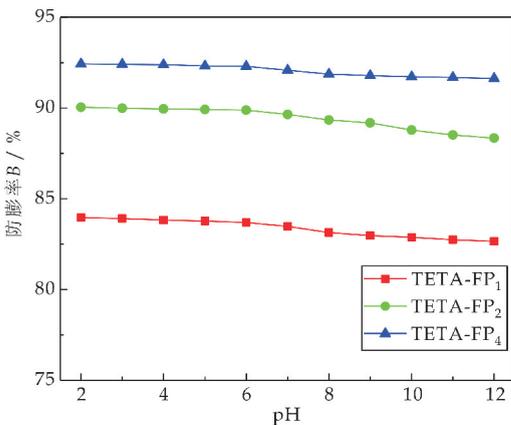


图 7 pH 对防膨率的影响

3 结论

(1) 以不同摩尔比投料的三乙烯四胺(TETA)

与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CTA)反应制得了三种不同结构的季胺盐防膨剂(TETA-FP₁、TETA-FP₂、TETA-FP₄). 通过对产物进行的红外光谱和核磁共振氢谱分析, 证明得到了目标产物.

(2) 防膨剂用量为 1% 时具有良好的防膨效果, 尤其是 TETA-FP₄ 防膨率可高达 91.45%, 具有优异的粘土防膨胀效果; 经过水洗后防膨性能下降幅度不大, 证明该结构的产物对粘土的防膨作用具有长效性.

(3) 通过测试不同矿化度、不同温度以及不同 pH 值下的防膨效果, 在高温高矿化度条件下防膨率仍然能达到 71% 以上; pH 在 2~12 进行变化时, 防膨效果变化幅度在 2% 以内, 证明产物具有良好的耐盐、耐高温以及耐酸碱性能.

参考文献

- [1] 宋杨柳. 有机胺类防膨剂的合成及其性能评价[D]. 西安: 西安石油大学, 2012.
- [2] 张 星, 毕义泉, 汪庐山, 等. 黏土矿物膨胀机理及防膨研究现状[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(5): 39-43.
- [3] 李治衡, 董平华, 岳 明, 等. 一种超支化阳离子聚合物的制备及其防膨性能[J]. 合成化学, 2019, 27(10): 788-792.
- [4] 刘 帅, 潘凤英, 张嵩岭, 等. 一种新型高效压裂用粘土防膨剂的性能研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(21): 123-124.
- [5] 薛新房, 刘 磊, 黄 侠, 等. 合成低分子胺类抑制剂的评价与应用[J]. 精细石油化工进展, 2018, 19(1): 25-28, 31.
- [6] Feng Q, Liu H, Peng Z, et al. Preparation of a cationic hyperbranched polymer for inhibiting clay hydration swelling in the process of oilfield waterflooding[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(12): 202-212.
- [7] 宁廷伟. 胜利油田开发和应用的粘土稳定剂[J]. 油田化学, 1999, 16(1): 78-81.
- [8] 李丛妮, 龚 瑶, 李芬芬, 等. 油气田用粘土稳定剂的发展及制备研究[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1 256-1 260, 1 265.
- [9] 董 乐, 葛秀娟, 高文超, 等. m-n-m 型 Gemini 季铵盐表面活性剂的合成及性能研究[J]. 日用化学工业, 2018, 48(9): 495-499.
- [10] 曹方起, 尹先清. 粘土稳定剂的研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2009, 35(18): 125-128.
- [11] 韩志昌. 粘土稳定剂合成技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [12] I. A. El Monier, H. A. Nasr El Din. A new environmentally friendly clay stabilizer[J]. SPE Production & Operations, 2013, 28(2): 145-153.
- [13] 董 军. 阳离子聚合物和双季铵盐粘土稳定剂的合成及性能[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.

(下转第 89 页)



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0081-09

二乙烯三胺-*N,N*-双(4-羟基苯基)乙酸的合成及缓蚀性能

郭 睿, 赵云飞, 李平安, 马 辑

(陕西科技大学 中国轻工业轻工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:通过亲核加成反应合成出有机中间体二乙烯三胺-*N,N*-双(4-羟基苯基)乙酸(PHB-DETA), 并对其进行了红外(FITR)、氢谱(^1H NMR)、高分辨质谱(HRMS)、元素分析等表征; 通过静态失重法、电化学测试、接触角的测定以及 AFM 测试对产物缓蚀性能进行了测试. 探究了反应温度、醛胺比、反应时间以及催化剂用量等四个因素对产率的影响. 同时, 通过响应面设计对 PHB-DETA 的合成工艺进行了优化, 得到其最佳合成工艺参数 n (对羟基苯甲醛): n (二乙烯三胺)=2.0:1.0, 反应温度为 60 °C, 溶剂用量 30 mL, 反应时间为 120 min. 在此反应条件下, PHB-DETA 的产率可达 82%.

关键词:席夫碱; 响应面设计; 精细化工中间体; 电化学; 缓蚀剂

中图分类号:O625.6

文献标志码:A

Synthesis and corrosion inhibition performance of diethylenetriamine-*N,N*-bis(4-hydroxyphenyl)acetic acid

GUO Rui, ZHAO Yun-fei, LI Ping-an, Ma Ji

(Key Laboratory of Chemical Additives for China National Light Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The organic intermediate diethylenetriamine-*N,N*-bis(4-hydroxyphenyl)acetic acid (PHB-DETA) was synthesized by nucleophilic addition reaction. The products were characterized by IR (FITR), NMR spectroscopy (^1H NMR), HRMS and elemental analysis, and their corrosion inhibition properties were tested by static weight loss method, electrochemical test, contact angle measurement and AFM test. The effects of reaction temperature, aldehydes-amines ratio, reaction time and catalyst dosage on the optimum yield were investigated. At the same time, the synthesis process of PHB-DETA was optimized by response surface design, and the optimum synthesis parameters were obtained as follows: n (*p*-hydroxybenzaldehyde): n (diethylenetriamine) = 2.0:1.0, reaction temperature 60 °C, solvent 30 mL, reaction time 120 min. Under these conditions, the yield of PHB-DETA can reach 82%.

Key words: schiff base; response surface design; fine chemical intermediates; electrochemistry; corrosion inhibitor

* 收稿日期:2021-04-08

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2020CGXNG-017)

作者简介:郭睿(1959-),男,陕西西安人,教授,研究方向:油田化学品

0 引言

油气开采的过程中,工业上会加入酸液来提高采油率^[1],但是由于酸液的加入,会造成输送管道以及采油设备的腐蚀,严重危及生产安全以及设备安全^[2].现在常用防腐的有效措施是在腐蚀介质中加入缓蚀剂,这些缓蚀剂大多含有杂原子(N、O、S等)以及不饱和键^[3,4].常见的缓蚀剂有席夫碱类、咪唑啉类、吡啶类、曼尼希碱类等.其中席夫碱类缓蚀剂具有优良的缓蚀性能,合成简便,已被广泛应用于防腐蚀领域.目前,提高缓蚀性能有采用引入不饱和键和苯环结构的方法^[5],本课题组之前发现引入多苯环结构与杂原子相结合可提高疏水性、吸附性和缓蚀性能^[6].席夫碱 C=N 与苯环形成多共轭体系用于提高缓蚀性能.N 原子上的孤对电子和苯环的不饱和键可以与铁原子空 d 轨道配位结合,形成完整的配合物吸附于金属表面,阻止金属与酸液的接触,抑制金属电化学腐蚀的阴极过程,降低腐蚀速率,起到保护的作用^[7-9].

基于以上,本文以对羟基苯甲醛与二乙烯三胺为原料合成出席夫碱 PHB-DETA,选取对羟基苯甲醛,可以与二乙烯三胺的伯胺反应引入苯环结构,它具有不饱和键、双苯环共轭 C=N 结构和电子离域广的特征,与金属的吸附性强,疏水性好,缓释性能良好,保证疏水性的同时可以保证 PHB-DETA 的溶解性;此外,合成过程中保留了二乙烯三胺中的仲胺结构,这可以作为合成曼尼希碱的原料.本文通过静态失重试验、电化学测试、接触角测试和 AFM 测试等技术手段研究了 PHB-DETA 分子在 Q235 钢表面的缓蚀性能,探讨了 PHB-DETA 最佳合成工艺参数.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

对羟基苯甲醛(AR),麦克林化学试剂有限公司;二乙烯三胺(AR),麦克林化学试剂有限公司;正己烷(AR),麦克林化学试剂有限公司;无水乙醇、丙酮(AR),国药集团化学试剂有限公司.

1.1.2 主要仪器

VERTEX-80 型傅里叶变换红外光谱仪、ADVANCE-III 400MHz 核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司;FS-5 型荧光光谱仪,日本岛津公司;PARSTATMC 型电化学工作站,美国 Princeton 科技公司;SPI3800N/SPA400 型原子力显微镜,日本精工公司;光学接触角测量仪,德国 Kruss

公司.

1.2 实验方法

1.2.1 PHB-DETA 的合成

在一个带有球形冷凝器的三口烧瓶中加入 2.442 4 g(0.02 mol)对羟基苯甲醛,加入 20 mL 乙醇溶解,振荡至完全溶解,称取 1.031 7 g(0.01 mol)二乙烯三胺,量取 10 mL 乙醇,将乙醇和二乙烯三胺依次加入漏斗,再将漏斗架在烧瓶支口处,缓缓加入三口烧瓶.待温度升至 60 ℃时,有黄白色固体出现,反应 2 h 后,将烧瓶中固体用正己烷洗涤抽滤,重复洗涤抽滤三次,直至滤液透明无色.将洗涤后的黄白色固体置于真空干燥箱中烘干,称重,得到目标产物 PHB-DETA.其具体的合成路线如图 1 所示.

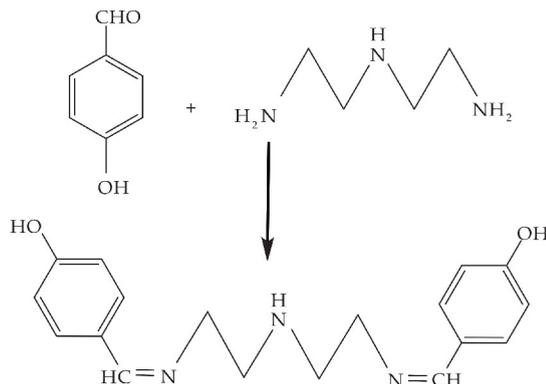


图 1 PHB-DETA 的合成原理

1.2.2 测试与表征

(1) FTIR 的测定

采取溴化钾压片法,对 PHB-DETA 进行红外光谱测试,测试范围 4 000~500 cm^{-1} .

(2) ¹H NMR 的测定

采用 DMSO 为试剂,TMS 为内标,对 PHB-DETA 进行核磁氢谱测试.

(3) HRMS 的测定

以甲醇为溶剂在安捷伦 7250 质谱仪上(ESI),对 PHB-DETA 进行质谱测定.

(4) 元素分析

采用元素分析仪对 PHB-DETA 进行测试.

(5) 荧光分析

以甲醇和二甲基亚砜为溶剂,分别配制浓度 1×10^{-4} mol/L、 1×10^{-5} mol/L 的溶液,采用荧光光谱仪测试 PHB-DETA 荧光性能.

(6) 失重测试

依据 GB10124-88 进行静态失重试验,选择质量分数为 10% 的 HCl 溶液作为腐蚀介质,在试验开始前用 200 目、400 目、600 目、800 目、1 200 目金相砂纸逐级打磨,然后用丙酮、去离子水、无水乙

醇依次对钢片进行清洗,冷风吹干称重备用^[10,11].将处理好的钢片分别浸入含有不同浓度 PHB-DETA 的 1 mol/L 的 HCl 溶液中,腐蚀 12 h,考察不同浓度 PHB-DETA 对 Q235 钢的缓蚀性能影响.试验结束后将钢片取出,然后用去离子水清洗干净,冷风吹干称重.腐蚀速率及腐蚀效率计算按式(1)、(2)进行:

$$v = \Delta m / (At) \quad (1)$$

式(1)中: $\Delta m(\text{mg})$ 是钢片腐蚀前后的质量差, $A(\text{m}^2)$ 是钢片的表面积, $t(\text{h})$ 是钢片腐蚀的时间.

$$\eta(\%) = (v_0 - v) / v_0 \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: v_0 和 $v(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 分别是未加入 PHB-DETA 和加入 PHB-DETA 的对 Q235 钢片腐蚀速率.

(7) 电化学测试

电化学测试采用三电极体系对其进行测试,其中铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,Q235 钢为工作电极,有效工作面积是 1 cm^2 ,测试前将 Q235 钢片用砂纸逐级打磨,然后用丙酮、无水乙醇、去离子水依次洗涤干净^[12,13].干燥之后放入待测溶液中.电化学测试在电化学工作站(PARSTATNMC)上进行,极化曲线扫描起始终止电位为 $-650 \sim -300 \text{ mV}$,扫描频率设为 0.1 mV/s ,交流阻抗(EIS)采用正弦波为激励信号,振幅为 10 mV ,频率范围为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Hz}$ ^[14].

(8) 接触角测定

将打磨、洗涤、干燥后的钢片依次放入未添加 PHB-DETA 和添加不同浓度 PHB-DETA 的 1 mol/L 的盐酸溶液中腐蚀 12 h,然后取出用去离子水洗涤,冷风吹干备用.将处理后的样品置于接触角仪器测试,观察分析得出 Q235 钢片的亲水疏水性能^[15].

(9) AFM 测试

将未腐蚀的 Q235 钢片、加入 PHB-DETA 腐蚀后的 Q235 钢片以及未加入 PHB-DETA 腐蚀后的 Q235 钢片清洗干净、冷风吹干,然后用原子力显微镜观察钢片表面的形貌,观察 Q235 钢片表面的变化^[10].

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 PHB-DETA 的红外光谱

由图 2 可知, 3028 cm^{-1} 为苯环 $-\text{C}-\text{H}-$ 的伸缩振动吸收峰、 2842 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰、 1626 cm^{-1} 为 $-\text{C}=\text{N}-$ 的特征吸收峰、

1498 cm^{-1} 为芳环 $-\text{C}-\text{H}$ 的骨架振动吸收峰、 836 cm^{-1} 为对位取代苯环上 $-\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动峰.证明所合成 PHB-DETA 席夫碱的准确性.

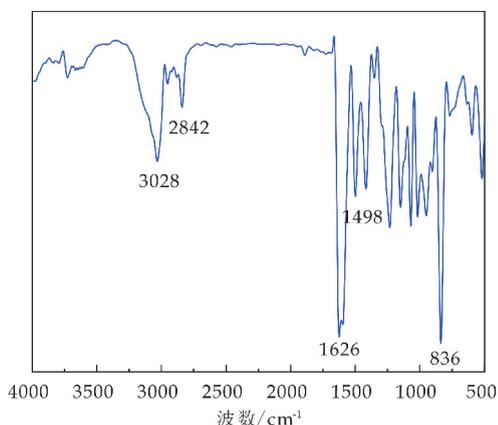


图 2 PHB-DETA 的红外光谱图

2.1.2 PHB-DETA 的核磁氢谱

由图 3 可知, $\delta=8.13 \text{ ppm}$ 为 $-\text{C}=\text{N}-$ 上的氢质子共振峰, $\delta=7.48 \text{ ppm}$ 、 $\delta=6.78 \text{ ppm}$ 为苯环上的氢质子共振峰, $\delta=3.56 \text{ ppm}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 上的氢质子共振峰, $\delta=2.32 \text{ ppm}$ 为 $-\text{NH}-$ 上的氢质子共振峰,证明所合成席夫碱 PHB-DETA 的准确性.

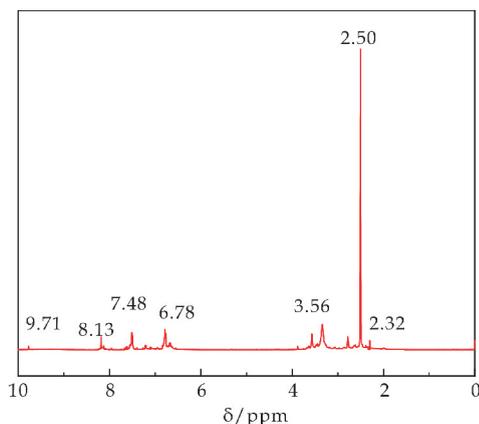


图 3 PHB-DETA 的核磁共振氢谱图

2.1.3 PHB-DETA 的质谱

由图 4 可知, $m/z=312.1698[M+1]^+$,与 PHB-DETA 的相对分子质量 311.16 相近,证明所合成 PHB-DETA 席夫碱的准确性.

2.1.4 PHB-DETA 的元素分析

将 PHB-DETA 分子通过元素分析法进行对比分析,其结果如表 1 所示.由表 1 可以观察到,C、H、O、N 元素测试含量与理论含量相差分别为 0.5% 、 0.3% 、 0.13% 、 0.07% ,证明所合成 PHB-DETA 席夫碱的准确性.

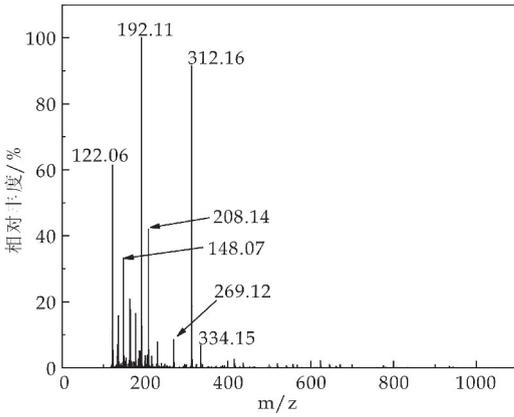


图 4 PHB-DETA 的 HRMS

表 1 PHB-DETA 的元素分析

	PHB-DETA 元素分析/%			
	C	H	O	N
理论值	69.43	6.8	10.28	13.49
测量值	68.93	6.5	11.15	13.42

2.1.5 PHB-DETA 的荧光发射光谱分析

分别以甲醇和二甲基亚砜作为溶剂依次配制 1×10^{-4} mol/L、 1×10^{-5} mol/L、 1×10^{-4} mol/L、 1×10^{-5} mol/L 的 PHB-DETA 的溶液,测试其荧光发射光谱,其结果如图 5 所示.由图 5 可知,在 385 nm 波长的激发下,PHB-DETA 的最大发射波长为 420 nm,随着浓度的增加,荧光强度逐渐增加,最大吸收波长为 9338.68,表明 PHB-DETA 具有荧光性能,在光学应用具有潜在价值.

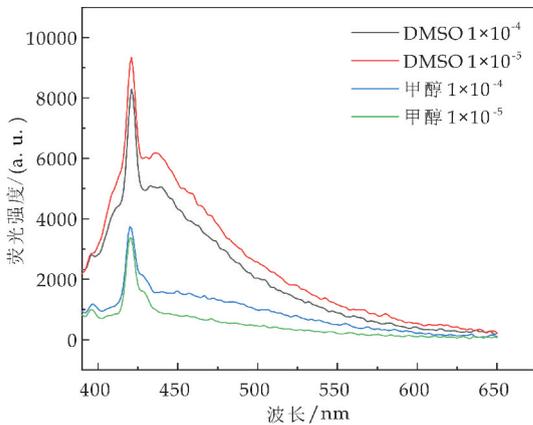


图 5 PHB-DETA 的荧光发射光谱

2.2 失重试验

表 2 列出失重试验的参数:缓蚀效率(η)和表面覆盖度(θ)以及腐蚀速率(v).由图 6 和表 2 可知,由于 PHB-DETA 的加入,PHB-DETA 开始吸附于 Q235 钢表面,可以有效降低 H^+ 与金属的直接接触面积;当 PHB-DETA 的浓度逐渐增大,Q235 钢表面吸附的 PHB-DETA 分子增多,吸附面积和吸附厚度均增加,可以更长时间地将 H^+ 与

Q235 钢隔开,提高缓蚀剂的作用时间,降低腐蚀速率,有效的提高缓蚀效率.当 PHB-DETA 浓度为 40 mg/L 时,吸附趋于饱和,缓蚀效率可达 78.3%.分子中引入的多苯环结构能有效减少分子的脱附;这表明 PHB-DETA 结构设计时多苯环的合理性.

表 2 Q235 钢在不同浓度下的腐蚀参数

$C_{(PHB-DETA)}$ /(mg/L)	v /(mg/(cm ² ·h))	θ	$\eta/\%$
0	3.435 1	—	—
5	1.286 4	0.553	55.3
10	1.086 7	0.686	68.6
20	0.963 7	0.742	74.2
30	0.865 1	0.778	77.8
40	0.824 5	0.783	78.3

注:“—”表示没有此数据

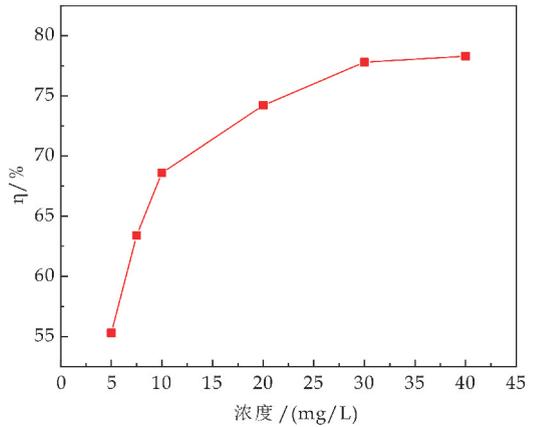


图 6 Q235 钢在不同浓度下的缓蚀率

2.3 电化学试验

在 40 °C 条件下,Q235 钢在不同的质量浓度 PHB-DETA 缓蚀剂的腐蚀介质的极化曲线如图 7 所示,相关参数如表 3 所示.

由图 7 和表 3 可以看出,随着 PHB-DETA 的加入会导致腐蚀速率变小,这是由于阳极和阴极的 Tafel 曲线向降低电流密度的方向移动^[9].同时,这也表明腐蚀的抑制是因为 DTHA 分子降低阳极的金属溶解和阴极的析氢反应,即对阳极与阴极反应均有抑制作用.加入 PHB-DETA 之后,阴极区的斜率 β 增加,表明此缓蚀剂是以抑制阴极为为主的混合型腐蚀抑制剂^[16],而且抑制的效率与 PHB-DETA 分子的浓度呈现出正相关,这是由于浓度增加,PHB-DETA 分子中的芳环和不饱和键可以更多地吸附于 Q235 钢表面,与铁原子中 d-轨道上的空电子形成配合物,吸附于金属表面,阻止腐蚀介质与金属的接触,提高抑制腐蚀的效率.

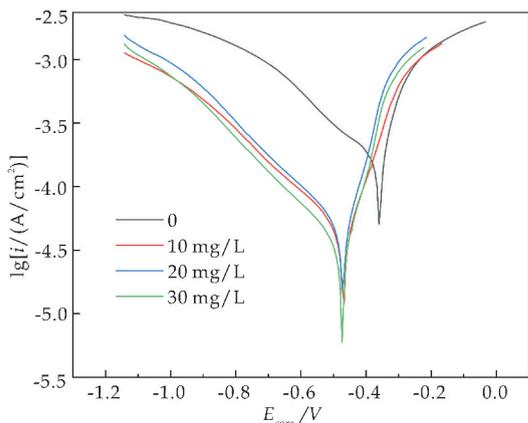


图 7 Q235 钢在不同质量浓度 PHB-DETA 溶液中的极化曲线图

表 3 Q235 钢在不同质量浓度 PHB-DETA 溶液中的极化曲线参数

$\rho/$ (mg/L)	$\beta_c/$ (V/dec)	$\beta_a/$ (V/dec)	$E_{corr}/$ (mV/SCE)	$I_{corr}/$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\eta/$ %
0	-120.5	96.8	-360.38	2.59	—
10	-124.6	99.2	-467.77	3.58	68.6
20	-129.1	106.4	-471.68	3.71	74.2
30	-132.4	109.8	-473.98	3.52	77.8

注:“—”表示没有此数据

在室温下,采用电化学阻抗谱(EIS)对 Q235 钢在不同 PHB-DETA 浓度下进行了分析,阻抗数据使用 ZSimpWin 软件进行拟合.采取图 8 所示电化学阻抗谱的等效电路图进行拟合,相关拟合参数如表 4 所示.其中, R_s 为溶液的电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻,CPE 为双电层电容.

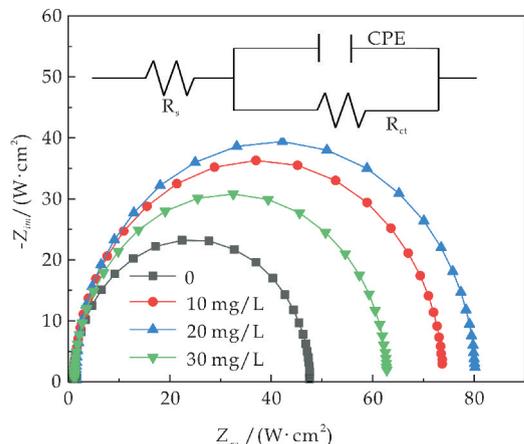


图 8 Q235 钢在不同质量浓度 PHB-DETA 溶液中的交流阻抗曲线图

表 4 Q235 钢在不同浓度 PHB-DETA 溶液中的阻抗拟合参数

$\rho/$ (mg/L)	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n	$C_{dl}/$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	$\eta/$ %
0	0.97	43.31	0.80	330.1	—
10	1.17	61.66	0.79	167.4	68.6
20	1.25	72.59	0.82	155.8	74.2
30	1.47	78.76	0.81	130.9	77.8

注:“—”表示没有此数据

图 8 中的全部曲线都呈现出凹陷的、单一的电容半圆弧,且所有的实心位处于实轴下方,这表明 Q235 的表面是粗糙不均匀的;加入 PHB-DETA 后,电容半圆形状没有改变^[17-19],这说明 Q235 钢的腐蚀过程主要是由于电极/溶液界面处的电荷转移所控制;同时,随着加入的 PHB-DETA 浓度增大,电容半圆弧半径明显增大,这说明 PHB-DETA 分子在金属表面形成一层保护薄膜,膜的厚度与浓度呈正相关.由表 4 中数据可知,加入 PHB-DETA 之后,溶液电阻(R_s)变化不大,随着加入的浓度增加,电荷转移电阻(R_{ct})明显的增加,而双电层电容(C_{dl})逐步减小,这是由于 PHB-DETA 分子在金属表面吸附牢固,这与失重测试结果一致.

2.4 接触角测试

图 9 为在 40 °C 时含有不同浓度 PHB-DETA 的 1 mol/L 的盐酸溶液腐蚀 12 h 后的 Q235 钢表面的接触角.由图 9 可知,接触角随着 PHB-DETA 的浓度的增大而逐渐增大,这说明加入 PHB-DETA 之后,Q235 钢表面的疏水性明显增强,可以将腐蚀介质与 Q235 钢隔开^[20],减少与 Q235 钢的接触面积;当 PHB-DETA 的浓度达到 40 mg/L 时,接触角约为 126.13°,这说明 PHB-DETA 已经在金属表面形成一层具有致密疏水性的保护膜,可以有效隔绝 H^+ 与金属的接触,归因于 PHB-DETA 分子中具有双苯环结构,可以与铁原子的 d-轨道电子进行配合作用,吸附于金属表面,降低腐蚀速率,提高缓蚀效率,这与电化学测试结果一致.

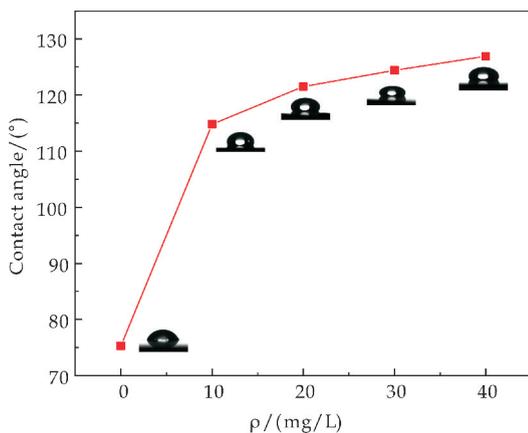
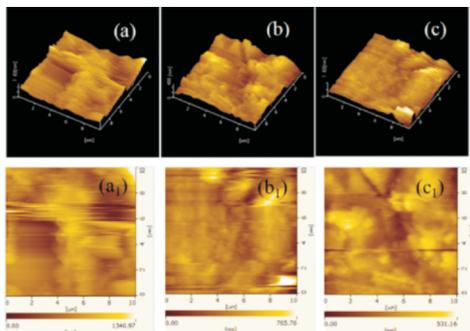


图 9 Q235 钢在不同质量浓度 PHB-DETA 溶液中的浸泡 12 h 后的接触角图

2.5 AFM 测试

图 10 为 40 °C 下 Q235 钢在含和不含 40 mg/L PHB-DETA 的 1 mol/L 盐酸中腐蚀 12 h 后的 AFM 测试结果图.图 10(a)、(a₁)是未腐蚀的

Q235 钢表面,可以看到砂纸打磨过的划痕,表面较为平整,其对应表面粗糙度 8.19 nm;图 10(b)、(b₁)是 Q235 钢在未添加 PHB-DETA 的盐酸中腐蚀后,与图 10(a)、(a₁)相比,粗糙度明显增大,高低起伏状明显^[16,20]表面粗糙度为 85.6 nm.图 10(c)、(c₁)是 Q235 钢在添加之后的三维形貌图,表面粗糙度为 21.4 nm.此数值比未腐蚀的钢片表面粗糙度略有增加.故加入 PHB-DETA 之后可以有效的在金属表面形成一层致密的疏水保护膜,阻碍 H⁺ 与 Q235 钢的接触,加入 PHB-DETA 表现出较好的缓蚀性能.



(a)、(a₁) 打磨后的 Q235 钢 (b)、(b₁)未添加 PHB-DETA 的 Q235 钢 (c)、(c₁)添加 PHB-DETA 的 Q235 钢

图 10 Q235 钢的 AFM 形貌图

2.6 反应条件对 PHB-DETA 的产率的影响

2.6.1 反应温度对 PHB-DETA 产率的影响

由图 11 可知,PHB-DETA 的产率随着温度的升高呈现出先增大后减小.当温度低于 60 °C 时,产物的产率随着温度的升高而增加,在 60 °C 时产率达到最大;在 60 °C 以后,产率随温度有下降趋势,这是由于席夫碱自身是放热反应,温度过高不利于反应,同时,温度过高,易造成副反应的增加,导致产率下降.

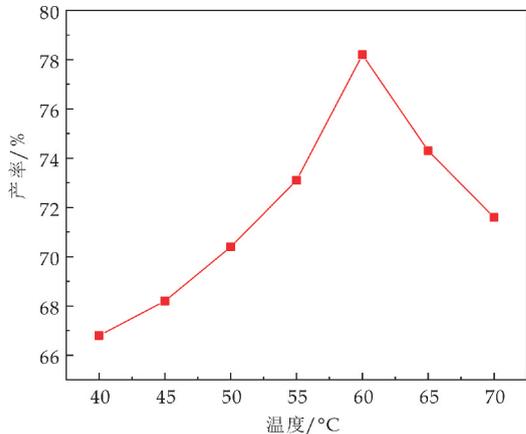


图 11 反应温度对 PHB-DETA 产率的影响

2.6.2 反应时间对 PHB-DETA 产率的影响

由图 12 可知,PHB-DETA 的产率随着时间的变化,呈现出先增大后减小.这是由于刚开始反应物浓度较大,反应有利于正方向进行,故而产率随着时间延长而增加,当反应时间达到 120 min 时,反应趋于平衡,产率不再随时间的增加而增加.反应最佳时间应该控制在 120 min.

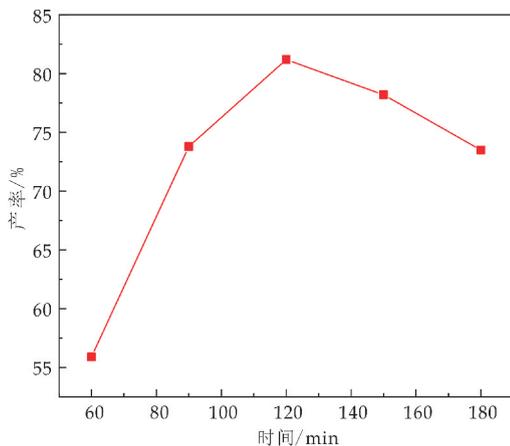


图 12 反应时间对 PHB-DETA 产率的影响

2.6.3 醛胺比用量对 PHB-DETA 产率的影响

由图 13 可知,PHB-DETA 的产率随着醛的用量增加呈现出先升高后降低.当对羟基苯甲醛与二乙烯三胺的物质的量之比小于 2.0 : 1.0 时,随着物质的量之比的增加,PHB-DETA 的产率逐渐提高,在 2.0 : 1.0 时,对羟基苯甲醛可以与二乙烯三胺反应完全,产率最高.这是因为对羟基苯甲醛与二乙烯三胺充分反应,避免了反应物反应不完全而造成原料的浪费而降低了产率.当对羟基苯甲醛与二乙烯三胺的物质的量之比超过为 2.0 : 1.0 时,PHB-DETA 的产率有所下降,这是由于对羟基苯甲醛反应不充分导致的.所以最佳的物料配比应该为对羟基苯甲醛和二乙烯三胺的物质的量为 2.0 : 1.0.

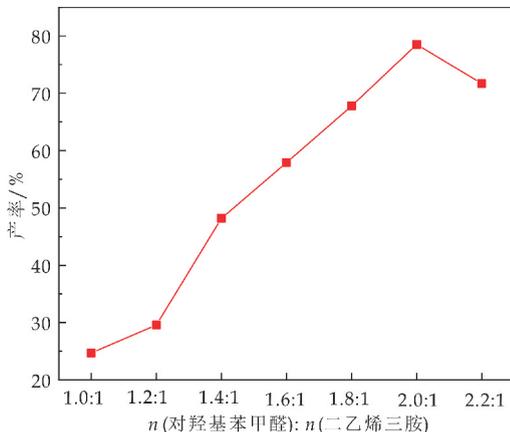


图 13 n(醛) : n(胺)对 PHB-DETA 产率的影响

2.6.4 溶剂用量对 PHB-DETA 产率的影响

由图 14 可知,PHB-DETA 的产率随着溶剂用量的增加呈现出先增加后趋于水平.在溶剂用量达到 30 mL 时,反应产率达到最大.当溶剂用量大于 30 mL 时,随着溶剂用量的增加,PHB-DETA 的产率不再随溶剂用量的增加而增加,这表明反应达到平衡.故反应时溶剂的最佳用量为 30 mL.

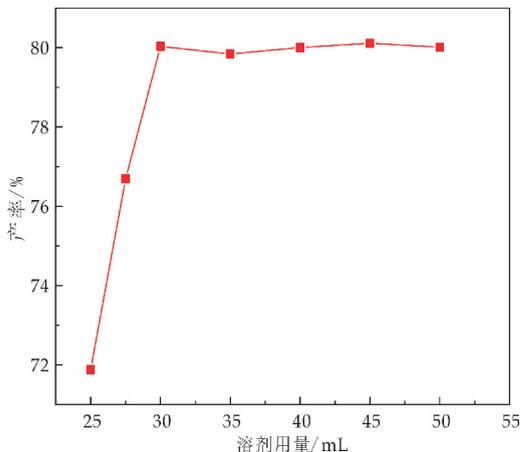


图 14 溶剂对 PHB-DETA 产率的影响

2.7 合成工艺优化

2.7.1 响应面设计

根据章节 2.6 中各因素对 PHB-DETA 产率的影响规律,继续考察 A(反应温度)、B[n(醛) : n(胺)]、C(反应时间)对 PHB-DETA 产率的影响,以产率作为响应值,采用三因素三水平的响应面法对其进行优化,根据 Box-Behnken 设计的基本原理,运用 Design-Expert 8.0.6 软件对数据进行处理,各变量水平编码表设计如表 5 所示.

表 5 Box-Behnken 设计的变量及水平

水平	A/°C	B	C/min
-1	55	1.8:1	90
0	60	2.0:1	120
1	65	2.2:1	150

2.7.2 回归模型建立

采用了响应面设计考察了 A、B、C 三个因素对 PHB-DETA 产率的影响,试验设计及结果如表 6 所示.对表 6 的实验结果进行分析,得出二次回归方程为:

$$\text{产率} = 81.82 + 2.44A - 0.82B - 0.80C - 0.29AB + 1.83AC + 2.33BC - 5.19A^2 - 3.76B^2 - 1.67C^2$$

表 6 Box-Behnken 试验设计及结果

试验	A/°C	B	C/min	产率/%
1	-1	-1	0	71.56
2	1	-1	0	76.26
3	-1	1	0	70.08

续表 6

试验	A/°C	B	C/min	产率/%
4	1	1	0	73.61
5	-1	0	-1	74.61
6	1	0	-1	76.58
7	-1	0	1	69.68
8	1	0	1	78.98
9	0	-1	-1	80.31
10	0	1	-1	74.43
11	0	-1	1	73.69
12	0	1	1	77.14
13	0	0	0	81.17
14	0	0	0	81.24
15	0	0	0	82.43
16	0	0	0	82.51
17	0	0	0	81.74

2.7.3 回归模型分析

对响应面的设计结果进行二次回归拟合,此模型的方差分析表如表 7 所示.由表 7 可以看出,显著性水平 $Pr < 0.0001$ 表明该模型极显著,失拟项 $Pr > 0.05$ 表明失拟不显著.

表 7 产率回归方差分析表

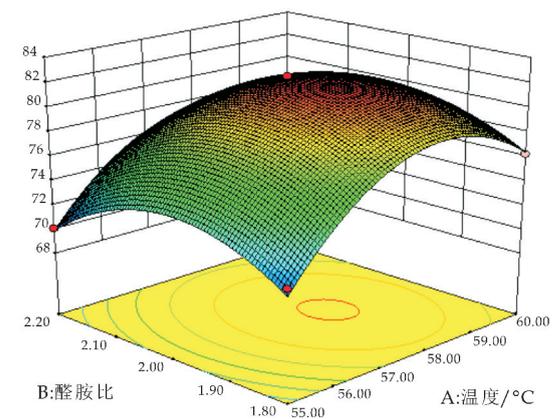
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	295.24	9	32.80	68.18	<0.0001	***
A	47.53	1	47.53	98.79	<0.0001	***
B	5.38	1	5.38	11.18	0.0124	**
C	5.18	1	5.18	10.77	0.0134	**
AB	0.34	1	0.34	0.71	0.0269	**
AC	13.43	1	13.43	27.92	0.0011	**
BC	21.76	1	21.76	45.23	0.0003	***
A ²	113.21	1	113.21	235.29	<0.0001	***
B ²	59.28	1	59.28	123.41	<0.0001	***
C ²	11.75	1	11.75	24.41	0.0017	**
残差	3.37	1	0.48	—	—	—
失拟	1.75	3	0.58	1.45	0.3538	不显著
误差	1.61	4	0.40	—	—	—
总离差	298.60	16	—	—	—	—

注:“***”表示 $Pr > F$ 值小于 0.001 为极显著;“**”表示 $Pr > F$ 值小于 0.01 为高度显著;“*”表示 $Pr > F$ 值小于 0.05 为显著

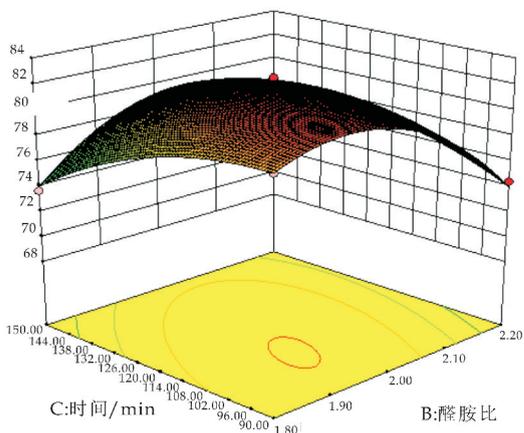
由 F 值可以看出各因素对 PHB-DETA 合成产率的影响顺序依次是:A(反应温度) > B[n(醛) : n(胺)] > C(反应时间);同时,模拟一次项 A、B、C 显著,交互项 BC、和模拟二次项 A²、B² 均极显著,AB、AC、C² 高度显著.所以,回归模型选择合适.

2.7.4 各影响因素的显著性分析

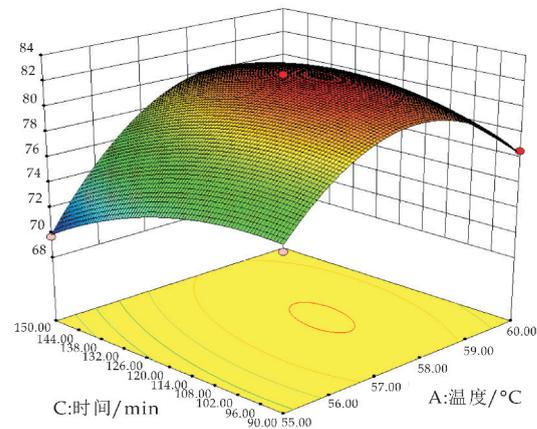
A(反应温度)、B[n(醛) : n(胺)]、C(反应时间)对 PHB-DETA 产率的响应曲面图如图 15 所示.由图 15 可知,对 PHB-DETA 产率的影响最显著的是 A(反应温度),其次是 B[n(醛) : n(胺)],最后是 C(反应时间),这与上述结论符合.



(a) 温度与醛胺比



(b) 时间与醛胺比



(c) 时间与温度

图 15 不同因素对 PHB-DETA 产率的响应面曲面图

2.7.5 回归模型的验证

根据回归模型优化后, 获得其最佳工艺参数为: 反应温度为 57.98 °C, $n(\text{醛}) : n(\text{胺}) = 1.96 : 1.0$, 反应时间为 117.67 min. 在此条件下方程预测 PHB-DETA 产率可达 84.24%, 根据实际操作选取反应温度为 60 °C, 醛胺比为 2.0 : 1.0, 反应时间为 120 min. 在此条件下进行 3 次平行实验,

测得产率为 82%, 相对误差为 1.96%, 在实验误差允许范围内, 理论预测值与实际测量值基本相符, 表明此回归方程拟合度高, 故所选模型和各因素水平准确合适.

3 结论

(1) 1 626 cm^{-1} 为 -C=N- 的特征吸收峰、氢谱 $\delta = 8.13$ ppm 表明对称双苯环席夫碱 PHB-DETA 成功合成, 质荷比 312.169 8 为 PHB-DETA 的 $[\text{M}+1]^+$, 元素分析测得 C、H、O、N 元素测试含量与理论含量相差分别为 0.5%、0.3%、0.13%、0.07%, 荧光测试表明最大吸收波长为 9 338.68, 在光学方面具有应用价值; 同时 PHB-DETA 分子保留了二乙烯三胺的仲胺结构, 可作为合成曼尼希碱的原料, 提高缓蚀剂种类, 拓展应用环境;

(2) 电化学表明 PHB-DETA 是以抑制阴极为主的混合型缓蚀剂, 而且随着浓度的增加, 金属的抑制效率愈高; 接触角测试表明随着浓度的增加, 疏水性愈强, 阻止了腐蚀介质与钢片的接触; 腐蚀表面形貌图可以清楚看到加入 PHB-DETA 的钢片表面较平整, 这表明腐蚀明显减缓, 能有效降低腐蚀速率, 这与失重测试结果一致;

(3) PHB-DETA 的合成较佳条件为: 反应温度 60 °C, 反应时间 120 min, 醛与胺的最佳用量比 2.0 : 1.0, 在此工艺下, PHB-DETA 的产率为 82%.

参考文献

[1] 郭睿, 李云鹏, 土瑞香, 等. Q235 钢中 HCl 溶液中 3-丁基-5,5-二甲基海硝咪唑季铵盐的缓蚀性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(5): 1 018-1 025.

[2] N D Nam, A Somers, M Mathesh, et al. The behaviour of praseodymium 4-hydroxycinnamate as an inhibitor for carbon dioxide corrosion and oxygen corrosion of steel in NaCl solutions[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 128-138.

[3] 张光华, 刘晶, 董秋辰, 等. 两种甲基丙烯酸二甲氨基乙酯季铵盐的合成及缓蚀性能[J]. 精细化工, 2020, 37(5): 1 056-1 064.

[4] 杨永飞, 赵修太, 邱广敏. 高温酸化缓蚀剂 YSH-05 的研制[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(5): 231-234.

[5] 李建波, 符罗坪, 叶正荣, 等. Synthesis and performance of Mannich base CO₂ brine corrosion inhibitor[J]. 精细化工, 2018, 35(5): 872-878.

[6] M A Hegazy, A Y El Etre, M El Shafaie, et al. Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 214: 347-356.

- [7] D Daoud, T Douadi, S Issaadi, et al. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 50-58.
- [8] Z Chen, R Fu, W Chai, et al. An ecobenign and highly efficient procedure for N-acylation catalyzed by heteropolyanion-based ionic liquids using carboxylic acid under solvent-free conditions [J]. Tetrahedron, 2014, 70(13): 2 237-2 245.
- [9] S Malkondu, A Kocak. Novel liquid crystal trimers with a wide mesophase range[J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 188: 167-172.
- [10] Talebian M, Raeissi K, Atapour M, et al. Pitting corrosion inhibition of 304 stainless steel in NaCl solution by three newly synthesized carboxylic Schiff bases[J]. Corrosion Science, 2019, 160(11): 108130. 1-108130. 15.
- [11] D Kumar Singh, S Kumar, G. Udayabhanu, et al. 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: An experimental and theoretical study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 216: 738-746.
- [12] A O Ayeni, O F Akinyele, E C Hosten, et al. Synthesis, crystal structure, experimental and theoretical studies of corrosion inhibition of 2-((4-(2-hydroxy-4-methylbenzyl)piperazin-1-yl)methyl)-5-methylphenol -A Mannich base [J]. Journal of Molecular Structure, 2020 (1 219): 128 539-128 548.
- [13] 郭睿,程敏,杨江月,等. 硫酸月桂咪唑啉硫酸盐缓蚀剂在 A3 钢表面的吸附和成膜行为[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 336-342.
- [14] 张光华,董秋辰,张万斌,等. 咪唑型双季铵盐缓蚀剂的实验及理论分析[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(10): 2 195-2 204.
- [15] 杜燕,吕雷,尹志福,等. 席夫碱缓蚀剂的制备及性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 1 921-1 925.
- [16] 郑香云,王向鹏,宗丽娜,等. 对称二季铵盐在 15% 盐酸中对 N80 钢的缓蚀作用[J]. 当代化工, 2020, 49(7): 1 316-1 320.
- [17] Giddaerappa, M Nemakal, I Mohammed, et al. Mannich reaction derived phthalocyanine polymer for electrochemical detection of salicylic acid[J]. Inorganica Chimica Acta, 2020, 512: 119 895-119 905.
- [18] 刘晶,张光华,郭杜凯,等. 三嗪基聚醚双咪唑啉的合成及缓蚀性能[J]. 精细化工, 2021, 38(2): 419-425, 432.
- [19] 周兰,兴鑫. 酸性溶液中两种席夫碱对碳钢的缓蚀作用研究[J]. 现代盐化工, 2018, 45(4): 12-13.
- [20] A Farhadian, A Rahimi, N Safaei, et al. A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108 871-108 886.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 80 页)

- [14] 董雯,孙铭勤,陈兰. 油田酸化用粘土防膨剂的发展及应用研究[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2007, 9(4): 1-4.
- [15] 张力帆,韩杰鹏. 油田酸化用粘土防膨剂的应用与发展[J]. 石化技术, 2015, 22(6): 49.
- [16] Liu P, Zhou L, Yang C, et al. A complex based on imidazole ionic liquid and copolymer of acrylamide and phenoxyacetamide modification for clay stabilizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(9): 41 536-41 546.
- [17] 张岚. 小阳离子粘土稳定剂的研制及评价[J]. 化学与生物工程, 2005, 22(11): 52-53.
- [18] 闫杰,马喜平,孙川,等. 新型低聚季铵盐阳离子粘土稳定剂的研制及评价[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(3): 16-20.
- [19] 余娇梅,张亚博,胡三清. 小阳离子粘土稳定剂的合成与性能评价[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2008, 5(2): 26-28.
- [20] 焦智奕,师永民,陈佳辉,等. 一种阳离子聚合物型粘土稳定剂的制备及评价[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2 851-2 855.
- [21] 刘红翼. 几种多胺化合物总胺值测定方法的研究[J]. 染料与染色, 2019, 56(1): 47-49, 62.
- [22] Chen G, Yan J, Li L, et al. Preparation and performance of amine-tartaric salt as potential clay swelling inhibitor [J]. Applied Clay Science, 2017, 138: 12-16.
- [23] Nima Gholizadeh-Doonechal, Koroush Tahmasbi, Ehsan Davani. Development of high-performance water-based mud formulation based on amine derivatives[R]. Woodlands: SPE, 2009: 1-8.
- [24] 冯浦涌,王贵,胡红福,等. 新型双季铵盐抑砂防膨剂性能评价及作用机理探讨[J]. 中国海上油气, 2017, 29(3): 73-77.
- [25] 景云天,朱宝忠,都伟超,等. 有机铵盐黏土稳定剂制备与抑制性研究[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(10): 1-5, 9.
- [26] 刘燕. 耐温抗盐型粘土稳定剂的研制与性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2011.
- [27] 斯容,李杏,仇芝勇,等. 耐温型粘土稳定剂的制备及评价[J]. 内江科技, 2012, 33(4): 25.
- [28] 戎旭峰,王彦玲,张传保,等. MCS 黏土防膨剂的合成[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(30): 134-139.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0090-07

固化剂对 PANI/SiO₂ 环氧涂层防腐性能的影响

曹金安¹, 王景平^{1*}, 董鑫², 冯江波¹, 邵亮¹, 李翔³

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 山东玉皇新能源科技有限公司, 山东 菏泽 274002; 3. 陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用原位聚合,在 400 目的 SiO₂ 表面包覆了聚苯胺(PANI),制备了 PANI/SiO₂ 颗粒,将其添加在环氧防腐涂层中.分别使用酚醛胺 T-31、腰果酚以及聚酰胺 650 作为固化剂固化环氧涂层.采用扫描电子显微镜发现,聚酰胺 650 固化的环氧涂层结构致密,腰果酚固化的环氧涂层次之,而酚醛胺 T-31 固化的环氧涂层表面有明显的微孔.环氧涂层的结构对其力学性能和防腐性能有至关重要的影响.在力学性能测试中,聚酰胺 650 固化的环氧涂层附着力、耐磨性和硬度均比较好.电化学测试结果表明,使用聚酰胺 650 固化的环氧涂层防腐性能最佳,腐蚀电位 E_{corr} 为 -0.567 V ,腐蚀电流密度 I_{corr} 为 $1.890 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$;将其浸泡在 3.5 wt% NaCl 水溶液中,30 天后依然能够发挥很好的防腐作用.

关键词:环氧树脂;防腐涂层;聚苯胺;固化剂;二氧化硅

中图分类号: TU56+1.67

文献标志码: A

Effect of curing agent on anti-corrosion performance of PANI/SiO₂ epoxy coating

CAO Jin-an¹, WANG Jing-ping^{1*}, DONG Xin², FENG Jiang-bo¹,
SHAO Liang¹, LI Xiang³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shandong Yuhuang New Energy Technology Co., Ltd., Heze 274002, China; 3. School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: By in-situ polymerization, the SiO₂ of 400 mesh was coated with polyaniline (PANI) to prepare PANI/SiO₂ particles. The T-31, cardanol and polyamide 650 were used to curing epoxy resin. The SEM results indicated that the epoxy coating cured by polyamide 650 has a compact structure, followed by the epoxy coating cured by cardanol, while the epoxy coating cured by T-31 has obvious micropores on the coating surface. The structure of epoxy coating has a vital influence on its mechanical and anti-corrosion properties. The results of mechanical performance tests show that the epoxy coating cured by polyamide 650 has the best adhesion, wear resistance and hardness; The results of electrochemical tests show that the epoxy coating cured by polyamide 650 has the best anti-corrosion properties. The corrosion potential E_{corr} is -0.567 V , and the corrosion current density I_{corr}

* 收稿日期:2021-05-11

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2021GY-238); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-10)

作者简介:曹金安(1997-),男,陕西咸阳市,在读硕士研究生,研究方向:功能高分子材料

通讯作者:王景平(1973-),男,陕西白水人,副教授,博士,研究方向:高分子成型加工, wangjingping@sust.edu.cn

is 1.890×10^{-8} A/cm². The epoxy coating cured by polyamide 650 still has a good anti-corrosion effect when it is immersed in 3.5 wt% NaCl aqueous solution after 30 days.

Key words: epoxy resin; anticorrosive coating; polyaniline; curing agent; silicon

0 引言

金属腐蚀对国民经济造成重大损失,在金属表面制备涂层是重要的金属抗腐蚀的方法.环氧涂层具有出色的附着力、防腐性、耐化学性、耐磨性、热稳定性和电绝缘性,并且成本较低,因此在金属保护方面表现出极大的前景^[1-4].但环氧防腐涂层中存在微孔、气泡等缺陷,为侵蚀性离子的扩散提供了路径,故需通过添加各种抗腐蚀填料来改善这些缺陷,从而提高环氧涂层的耐腐蚀性.

聚苯胺(PANI)作为高分子材料,具有良好的导电性,在金属防腐涂料中已被广泛用^[5-8].Wessling^[9]首先发现在酸性介质中利用电化学聚合法制备的 PANI 膜,可以使金属表面活性钝化而起到防腐作用.但纯的 PANI 在环氧树脂中的分散性不好,本研究以 SiO₂ 作为骨架,将 PANI 包覆在 SiO₂ 表面,形成 PANI/SiO₂ 颗粒;再将 PANI/SiO₂ 颗粒分散在环氧树脂中,获得了不错的分散效果.在进一步的研究中发现,环氧树脂涂层的力学性能和防腐性能与环氧树脂所用固化剂密切相关.基于此,本文主要研究了环氧树脂所用固化剂对涂层的力学和防腐性能的影响.

本研究采用原位聚合,在 SiO₂ 表面包覆 PANI 层,将其与双酚 A 型环氧树脂(E-51)均匀混合,使用三种固化剂(T-31 酚醛胺、腰果酚和聚酰胺 650)固化制备环氧防腐涂层.研究了固化剂对环氧防腐涂层的形貌、热稳定性、力学性能和防腐性能的影响.

1 实验部分

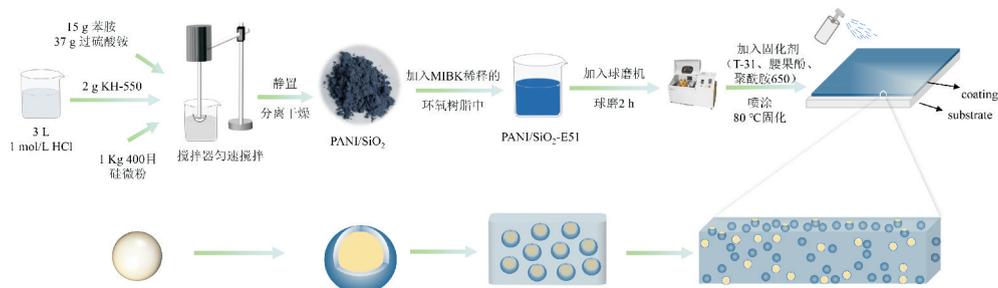


图 1 环氧涂层的制备

1.4 涂层的表征与测试

采用日本 HITACHI 公司的 SU8100 型扫描电子显微镜和 FEI 公司的 Talos-F200X 洛伦兹场发射透射电镜对制备样品进行形貌分析;采用德国 Bruker VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪获得样品的红

1.1 实验试剂与药品

双酚 A 型环氧树脂 E-51(台湾,南亚);苯胺、过硫酸铵、四甲基二戊酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硅烷偶联剂(KH-550,南京曙光);T-31 酚醛胺(胺值 460~480 mgKOH/g);腰果酚(间十五烷基酚,松滋市华邦绝缘材料股份有限公司);聚酰胺 650(胺值 220 ± 20 mgKOH/g,江西宜春金诚化工厂);粒径 400 目 SiO₂ 颗粒(湖州万能硅微粉厂);马口铁板.

1.2 PANI/SiO₂ 颗粒的制备

配置浓度为 1 mol/L 的盐酸 3 L,倒入反应容器.称取 2 g 硅烷偶联剂,加入上述反应容器匀速搅拌,再依次加入 15 g 苯胺、1 kg 硅微粉,搅拌 10 min.将 37 g 过硫酸铵溶解在 1 mol/L 的盐酸中,然后继续加入上述反应容器中反应 2.5 h.使用氨水调溶液 pH 于 7~8 之间,最后于 80 °C 烘干,得到 PANI/SiO₂ 颗粒,备用.

1.3 环氧涂层的制备

采用四甲基二戊酮稀释环氧树脂,在稀释后的混合物中添加 PANI/SiO₂ 颗粒,搅拌均匀,其中环氧树脂、PANI/SiO₂ 颗粒、四甲基二戊酮质量比为 1:1:2.在混合物中进一步添加不同固化剂 T-31、腰果酚和聚酰胺 650,固化剂和环氧树脂质量比分别为(1:0.25、1:0.4、1:0.4),将最终的混合物倒入行星式球磨机球磨罐,以 90 r/min 的转速球磨 2 h.将球磨好的环氧涂层喷涂于马口铁板上,并于 80 °C 下固化 2 h.环氧涂层的制备过程如图 1 所示.

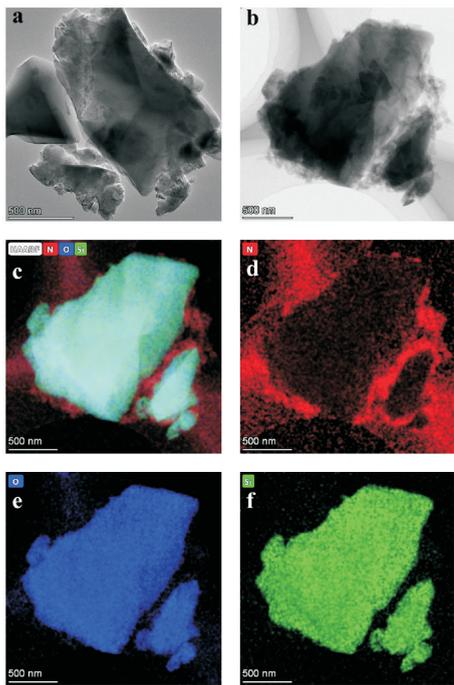
外(FT-IR)谱图,测试波长范围 4 000~500 cm⁻¹;通过日本日立公司 STA7200RV 型热重-差热同步分析仪,在空气气氛下,温度范围为 30 °C~800 °C,升温速率为 20 °C·min⁻¹,测量样品的热重曲线;采用划格法,按照国标 GB/T 9286-1998 测试标准

评价涂层的脱离抗性;利用广州科域新材料科技有限公司的 JM-V 型耐磨试验机,按照 GB/T 1768-2006 测试标准,评价涂层耐磨性;利用天津科信有限公司的 QHD 型摆杆阻尼试验仪按照 GB/T 1730-1993 测试标准,评价涂层硬度;采用美国普利斯顿应用研究所 PARSTAT MC 型电化学工作站,通过三电极测试系统获得涂层的极化曲线及阻抗图谱;使用苏瑞电子设备有限公司的 W/R-150 型盐雾耐腐蚀试验箱对涂层板进行耐腐蚀性研究.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 颗粒和 PANI/SiO₂ 颗粒的形貌分析

图 2 为纯 SiO₂ 颗粒及 PANI/SiO₂ 颗粒的 TEM 照片及 PANI/SiO₂ 颗粒的 EDS 照片. 从图 2 可以看出,未包覆 PANI 的纯 SiO₂ 为直径 1 μm 左右的不规则形状颗粒(图 2(a)). 图 2(b)中的颗粒为 PANI 包覆后的 SiO₂ 颗粒,可以看出 SiO₂ 颗粒表面具有一层明显的 PANI 薄膜. EDS 的结果(图 2(d))显示了 PANI/SiO₂ 颗粒表面含有大量的氮元素,这主要是包覆在 SiO₂ 颗粒表面的 PANI 所致,也表明 PANI 成功包覆在 SiO₂ 颗粒表面^[10].



(a) SiO₂ 颗粒 (b) PANI/SiO₂ 颗粒 (c) N、O 和 Si 元素 (d) N 元素 (e) O 元素 (f) Si 元素

图 2 SiO₂ 颗粒、PANI/SiO₂ 颗粒的 TEM 照片及 PANI/SiO₂ 颗粒的 EDS 照片

2.2 环氧涂层的 FT-IR 光谱和热重曲线

三种固化剂固化的 PANI/SiO₂ 环氧涂层及纯 SiO₂ 颗粒的 FT-IR 光谱如图 3 所示. 由图 3 可知, 3 439 cm⁻¹ 处为羟基的特征吸收峰, 2 943 cm⁻¹ 和

2 868 cm⁻¹ 分别为 PANI 中的甲基和亚甲基的 C-H 伸缩振动峰^[11]. 1 616 cm⁻¹ 处为 PANI 的醌式结构 N=Q=N 的吸收振动峰, 1 516 cm⁻¹ 处为 PANI 的苯式结构 N-B-N 的特征吸收振动峰, 1 084 cm⁻¹、779 cm⁻¹ 和 470 cm⁻¹ 处分别显示了 Si-O-Si 结构中的非对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动峰^[12-17]. 纯 SiO₂ 颗粒在 1 616 cm⁻¹ 及 1 516 cm⁻¹ 处未见 PANI 的特征吸收峰, 进一步佐证了在三种固化剂固化的环氧涂层中的 PANI/SiO₂ 颗粒, PANI 已经包覆在 SiO₂ 颗粒的表面.

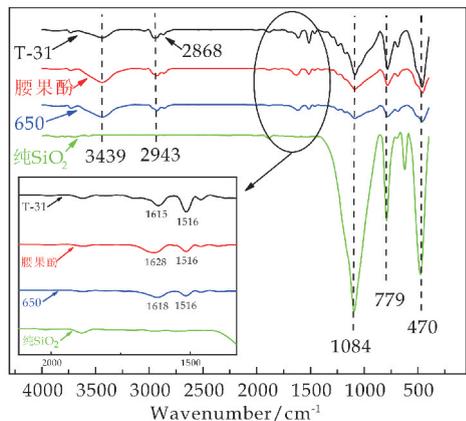


图 3 三种固化剂固化的 PANI/SiO₂ 环氧涂层的 FT-IR 光谱

PANI/SiO₂ 环氧涂层的热重曲线如图 4 所示. 由图 4 可知, 使用腰果酚和聚酰胺 650 作为固化剂的 PANI/SiO₂ 环氧涂层的剩余质量均少于 T-31 固化的环氧涂层, 这是由于同等环氧涂层质量的情况下, T-31 固化的环氧涂层中 PANI/SiO₂ 颗粒的量比腰果酚与聚酰胺 650 固化的环氧涂层中 PANI/SiO₂ 颗粒的量更多.

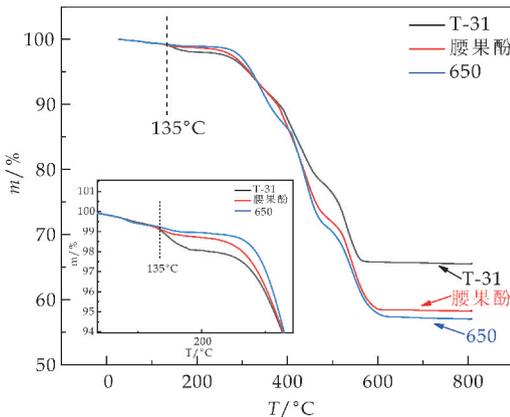


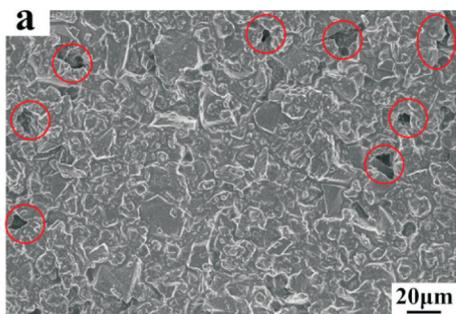
图 4 三种固化剂固化的 PANI/SiO₂ 环氧涂层的热重曲线

在空气气氛下, 由于空气的氧化作用, PANI/SiO₂ 环氧涂层的失重为四个阶段: 第一个失重阶段为环氧涂层中未反应完全的小分子物质的释放过程^[18]. T-31 固化的 PANI/SiO₂ 环氧涂层在 135 °C 即开始释放小分子, 质量损失程度最大, 表明固化物的

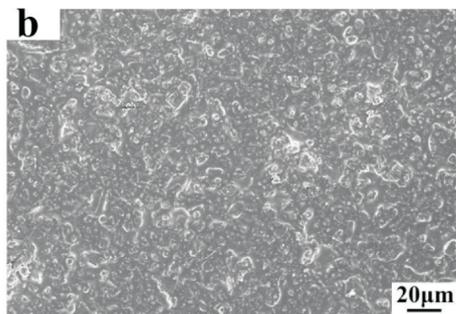
固化程度较低,热稳定性较差;第二个失重阶段在 200 °C~340 °C 之间,为固化的环氧大分子网络断裂,分子链中键能较小的 C—N 键、酯键、醚键等弱键断裂过程^[19]. T-31 与腰果酚固化的 PANI/SiO₂ 环氧涂层最先开始分解;第三个失重阶段在 360 °C~430 °C 之间,为 PANI 热分解及环氧树脂链段断裂过程^[20,21];第四个失重阶段在 450 °C~600 °C 之间,为链段的彻底氧化分解过程.因此 T-31 固化的 PANI/SiO₂ 环氧涂层热稳定性最差,而聚酰胺 650 固化的环氧涂层热稳定性最好.

2.3 环氧涂层的表面形貌

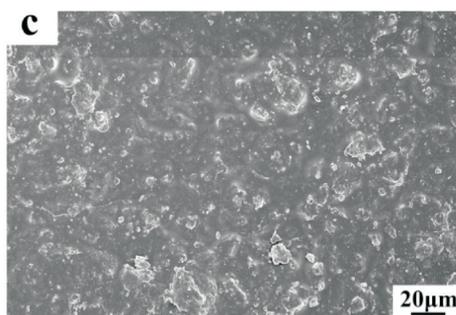
图 5 为不同固化剂的 PANI/SiO₂ 环氧涂层表面微观形貌.由图 5 可知,使用腰果酚和聚酰胺 650 作为固化剂的 PANI/SiO₂ 环氧涂层表面结构致密;T-31 固化后的环氧涂层表面出现一些孔洞,这很可能为水气进入涂层内部甚至金属表面提供了通道,从而降低了涂层的防腐性,在后面的耐腐蚀测试中也得到进一步的证明.



(a) T-31



(b) 腰果酚



(c) 聚酰胺 650

图 5 固化剂固化后的环氧涂层形貌

2.4 环氧涂层的力学性能

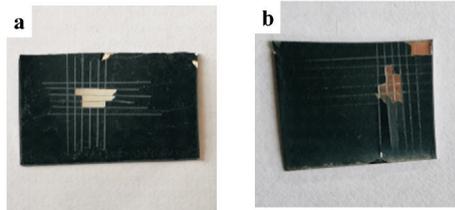
涂层的力学性能对其使用的稳定性和寿命有非常重要的影响,在研究涂层性能的过程中一般要测试涂层的附着力、耐磨性及摆杆阻尼特性.

2.4.1 环氧涂层的附着力

涂层基体表面附着性能是一项非常重要的技术指标,它的好坏直接影响着环氧涂层对基材的保护寿命^[22].测试结果表明(表 1 和图 6),聚酰胺 650 固化后的环氧涂层附着力等级为 2 级,涂层面剥落面积达到 15% 以内.聚酰胺 650 因其结构中较长的脂肪酸碳链和氨基,可使固化产物具有强的韧性、粘接力,具有更高的附着力.而腰果酚、T-31 固化后的环氧涂层附着等级依次降低.图 5 中 T-31 固化的环氧涂层表面存在微孔,导致环氧涂层与钢基体表面之间留有缺陷,附着力较低.

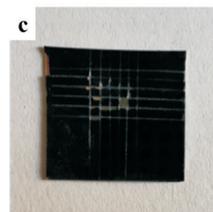
表 1 环氧涂层的附着力

固化剂	等级
T-31	4 级
腰果酚	3 级
聚酰胺 650	2 级



(a) T-31

(b) 腰果酚



(c) 聚酰胺 650

图 6 环氧涂层的附着力测试照片

2.4.2 环氧涂层的耐磨性测试

耐磨性是指涂层对摩擦机械作用的抵抗能力^[23].图 7 显示了涂层耐磨性测试的结果.图 7 表明使用聚酰胺 650 作为固化剂的环氧涂层,在不同压力下,其损失质量均最小. T-31 与腰果酚固化的环氧涂层随压力的增加其失重量呈依次增加趋势,即 T-31 与腰果酚固化的环氧涂层耐磨性相对较差.这可能是由于聚酰胺 650 固化的环氧涂层致密,耐磨性较好.

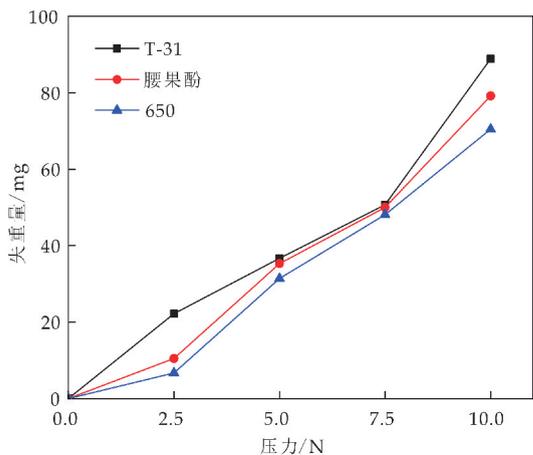


图 7 环氧涂层的磨耗量

图 8 显示了经过磨耗仪磨耗后的环氧涂层表面形貌,聚酰胺 650 固化的环氧涂层表面保存的相对完好,腰果酚固化的环氧涂层表面次之,而 T-31 固化的环氧涂层表面破损严重.这与图 5 所得结论相一致.

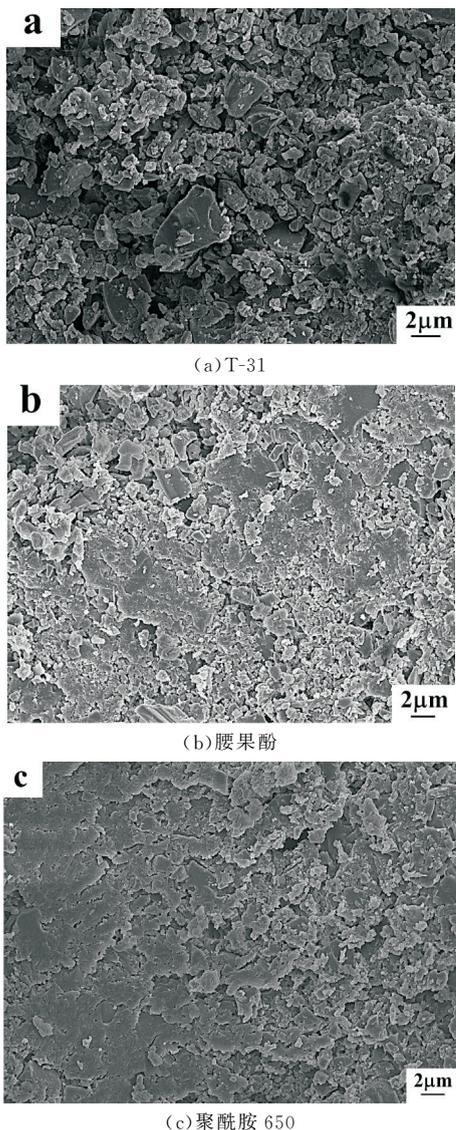


图 8 环氧涂层磨耗后的表面形貌

2.4.3 环氧涂层的摆杆阻尼测试

硬度作为表示漆膜机械性能的重要指标之一,反映其抗变形的张力大小.三种固化剂对环氧涂层硬度的影响如表 2 所示.由表 2 可知,聚酰胺 650 固化后的环氧涂层硬度最大,而 T-31 固化后的环氧涂层硬度最小.这可能是因为 T-31 固化后的环氧涂层有微孔的存在,结构较为疏松,降低了硬度.聚酰胺 650 固化后的环氧涂层表面致密,硬度最高.

表 2 环氧涂层的摆杆阻尼测试

固化剂	硬度
T-31	0.663
腰果酚	0.778
聚酰胺 650	0.781

2.5 环氧涂层的防腐性能

图 9 为马口铁板在喷涂了不同防腐涂层后,在 3.5 wt% NaCl 的溶液中浸泡 10 h 的极化曲线.采用 Tafel 外推法拟合计算四种涂层的腐蚀电位 (E_{corr})和腐蚀电流密度 (I_{corr}),其结果如表 3 所示.添加聚酰胺 650 固化后的环氧涂层的腐蚀电位最高 (-0.567 V),腐蚀电流也最小,表明涂层的防腐性能最好;腰果酚固化后的环氧涂层的防腐性能次之;相反,T-31 固化的环氧涂层的腐蚀电位最低 (-0.666 V),腐蚀电流最大.聚酰胺 650 固化的环氧涂层的致密性最高,这也有利于改善涂层的防腐效果.

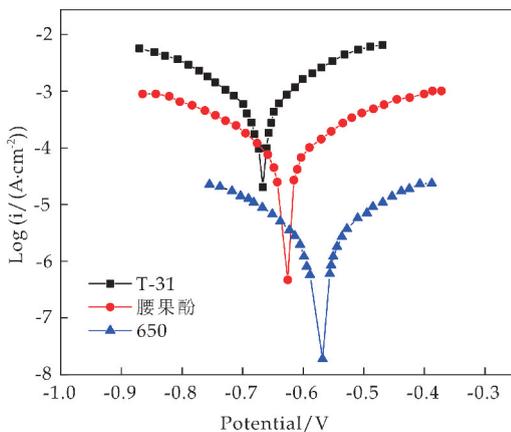


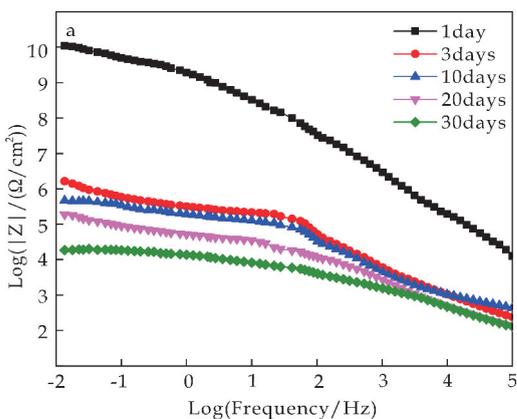
图 9 环氧涂层的 Tafel 图

表 3 环氧涂层的塔菲尔曲线的腐蚀参数

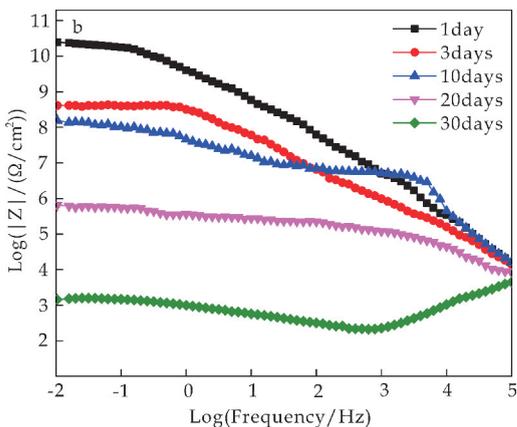
固化剂	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A/cm^2)$
T-31	-0.666	2.037×10^{-5}
腰果酚	-0.625	4.609×10^{-7}
聚酰胺 650	-0.567	1.890×10^{-8}

电化学阻抗谱(EIS)是腐蚀科学中一种重要的频率域研究测试方法,是研究金属电化学腐蚀动力学、金属和涂层的腐蚀机制及耐蚀性能的重要方法之一^[24],Park 等^[25]认为,当 $|Z|_{0.1 Hz} > 10^6 \Omega \cdot cm^{-2}$ 时,涂层具有较好的防腐能力.反之,涂层则失去防腐能力.

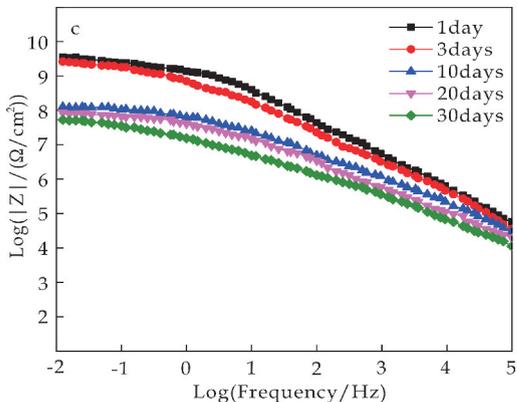
图 10 给出了不同防腐涂层在 3.5 wt% NaCl 水溶液中(pH=6.1)中浸泡不同时间的 Bode 阻抗图。由图 10 可知,在浸泡的第 1 天,所有的环氧涂层为基层的马口铁提供了优异的阻隔作用;浸泡 3 天后, T-31 固化的环氧涂层阻抗值下降 4 个数量级;在 20 天后, T-31 与腰果酚固化的环氧涂层在 0.1 Hz 处的电阻均小于 10⁶ Ω·cm⁻²,而聚酰胺 650 固化的环氧涂层在浸泡 30 天阻抗值依然接近 10⁸ Ω·cm⁻² 表现出良好的防腐性能。



(a) T-31



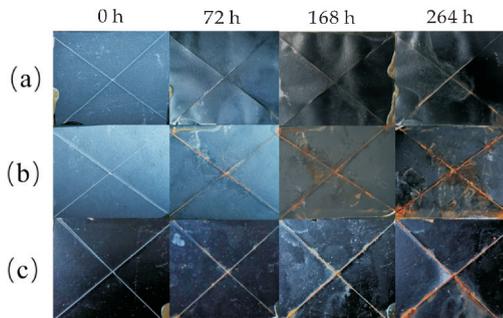
(b) 腰果酚



(c) 聚酰胺 650

图 10 环氧涂层的 Bode 图

图 11 显示了不同环氧涂层在中性盐雾试验后的不同抗腐蚀效果。由图可知, T-31 固化后的环氧涂层因其表面有微孔存在,为腐蚀介质传输通路,使金属基底腐蚀严重,涂层附着力明显下降,导致盐雾试验后期出现局部漆膜与基底剥离现象,因此其耐腐蚀能力最差。腰果酚固化后的环氧涂层,在划叉处有流锈现象,且扩散趋势明显,涂层的剥离现象不明显。聚酰胺 650 固化后的环氧涂层流锈现象不明显,也未出现扩散趋势和明显剥离现象,说明聚酰胺 650 固化的环氧涂层的抗盐雾性能更好,这与极化曲线的研究结果一致。



(a) T-31 (b) 腰果酚 (c) 聚酰胺 650

图 11 环氧涂层的盐雾实验照片

3 结论

本研究首先制备了 PANI 包覆的 SiO₂ 颗粒,将其均匀分散在环氧树脂中,使用 T-31 酚醛胺、腰果酚和聚酰胺 650 三种固化剂固化制备了涂层,并研究其力学和防腐性能。

研究表明,涂层的致密性对其力学性能和防腐性有至关重要的影响。可能由于聚酰胺 650 结构中较长的脂肪酸碳链和氨基,使固化产物具有强的韧性、粘接力,具有更高的附着力。因此采用聚酰胺 650 固化的环氧涂层,结构致密,附着力、耐磨性以及硬度表现均比较好,涂层的防腐性能表现最佳,聚酰胺 650 固化的环氧涂层在浸泡 30 天阻抗值依然接近 10⁸ Ω·cm⁻²。腰果酚固化的环氧涂层的力学性能以及防腐性能次之。T-31 固化的环氧涂层因其表面存在微孔,降低涂层的附着力、耐磨性以及硬度,其防腐性能也最差。

参考文献

[1] Zhu X, Yan Q, Cheng L, et al. Self-alignment of cationic graphene oxide nanosheets for anticorrosive reinforcement of epoxy coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124-135.

- [2] Ma Y, Zhang Y, Liu J, et al. GO-modified doublewalled polyurea microcapsules/epoxy composites for marine anticorrosive self-healing coating[J]. *Materials & Design*, 2020, 189:108-119.
- [3] Pour Ali S, Dehghanian C, Kosari A. In situ synthesis of polyaniline-camphor sulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85:204-214.
- [4] Chatterjee S, Wang J W, Kuo W S, et al. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 531:6-10.
- [5] Navarchian A H, Joulazadeh M, Karimi F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2):347-353.
- [6] Gonzalez Rodriguez J G, Lucio Garcia M A, Nicho M E, et al. Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(1):184-190.
- [7] Bandeira R M, van Drunen J, Garcia A C, et al. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240:215-224.
- [8] Bhanvase B A, Sonawane S H. New approach for simultaneous enhancement of anticorrosive and mechanical properties of coatings: Application of water repellent nano CaCO_3 -PANI emulsion nanocomposite in alkyd resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1):177-183.
- [9] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes[J]. *Advanced Materials*, 1994, 6(3):226-228.
- [10] 井新利, 王杨勇, 张东华. 二氧化硅/聚苯胺复合粒子的制备与性能[J]. *材料工程*, 2004(1):20-24.
- [11] 雷西萍, 刘钟余, 王 翀, 等. 固化剂对有机改性凹凸棒石/聚苯胺环氧树脂复合涂层性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(3):910-915, 919.
- [12] 王 琳, 张艳慧, 阿孜古丽·木尔赛力木, 等. 以 PS-b-P2VP 为模板剂诱导调控聚苯胺形貌、尺寸及电化学性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(8):1748-1756.
- [13] 高 磊, 廖 奕, 张小华, 等. 聚苯胺纳米刺/掺氮空心碳球复合材料的制备及电容性能[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(12):2845-2849.
- [14] 李 泽, 王建江, 高海涛, 等. 多孔碳基铁/CoFe₂O₄/聚苯胺复合材料的制备及吸波机理[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(8):1784-1792.
- [15] 任 文, 张国立, 闫 涵, 等. 超疏水聚苯胺/聚四氟乙烯复合膜的制备及油-水乳液分离性能[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(4):846-854.
- [16] 王俊婷, 钟志梅. 氨基化壳聚糖/二氧化硅气凝胶对甲醛的吸附研究[J]. *化工管理*, 2018(16):50-54.
- [17] Liu C, Wang S, Shi J, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(2):761-765.
- [18] 汪 澎, 隋 刚, 杨小平. 环氧树脂与胺类固化剂当量比对固化物性能的影响[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(2):22-27.
- [19] Lu Y C, Wang X L, Wintle A G. A new OSL chronology for dust accumulation in the last 130,000 yr for the Chinese Loess Plateau[J]. *Quaternary Research*, 2007, 67(1):152-160.
- [20] Pielichowski K. Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 104(1-2):123-132.
- [21] Levchik S V, Weil E D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins: a review of the recent literature[J]. *Polymer International*, 2004, 53(12):1901-1929.
- [22] 郝 朋, 闫林森, 东继莲. 环氧粉末涂层对金属基材附着力的影响因素[J]. *涂料工业*, 2020, 50(4):26-30.
- [23] 王 亮, 张军营, 史 翎. 纳米 Al₂O₃ 的表面改性及其对水性聚氨酯涂膜耐磨性的影响[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(11):65-66.
- [24] 吕耀辉, 刘玉欣, 何东昱, 等. 电化学阻抗技术在金属腐蚀及涂层防护中的研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(6):22-28.
- [25] Park J H, Lee G D, Nishikata A, et al. Anticorrosive behavior of hydroxyapatite as an environmentally friendly pigment[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(5):1087-1095.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0097-08

BiOBr/ NaNbO_3 复合光催化剂的制备及其性能研究

樊国栋¹, 李楠¹, 潘谦宏², 张晗¹, 苏肖彦¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要:以 Nb_2O_5 为原料制备了纳米块状 NaNbO_3 , 采用沉淀法制备了不同摩尔比的 BiOBr/ NaNbO_3 (BNN) 复合材料, 其中 BNN-10 ($n(\text{Bi}) : n(\text{Nb}) = 10 : 1$) 对 RhB 的降解率为 87.8%, 分别是单一 BiOBr 和 NaNbO_3 的 2.4 倍和 4.1 倍. BNN-10 经过 5 个周期降解 RhB, 其光催化性能没有明显下降, 表明 BNN-10 具有较高的可重复利用性和稳定性. 利用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对 BNN-10 的晶体结构进行了表征, 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 对催化剂化学态的分析, 催化剂的光电特性及捕获实验验证 BNN 为直接 Z 型异质结构. 该构型有效地阻止了光生电子空穴复合, 并最大程度保留了各自单一半导体较高的氧化和还原能力, 因此其光催化降解 RhB 效率得到显著提高.

关键词: NaNbO_3 ; BiOBr; 直接 Z 型异质结; 光催化降解

中图分类号: O643.36; O644.1

文献标志码: A

Study on preparation and performance of BiOBr/ NaNbO_3 composite photocatalyst

FAN Guo-dong¹, LI Nan¹, PAN Qian-hong², ZHANG Han¹, SU Xiao-yan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: Nanoblock NaNbO_3 was prepared from Nb_2O_5 , and BiOBr/ NaNbO_3 (BNN) composites with different molar ratios were prepared by precipitation method, in which BNN-10 ($n(\text{Bi}) : n(\text{Nb}) = 10 : 1$) degraded RhB by 87.8%, which was 2.4 and 4.1 times higher than that of single BiOBr and NaNbO_3 , respectively. The photocatalytic performance of BNN-10 did not decrease significantly after 5 cycles of RhB degradation, indicating that BNN-10 has high reusability and stability. The crystal structure of BNN-10 was characterized by X-ray powder diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM), and the analysis of the chemical state of the catalyst by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the photoelectric properties of the catalyst and the capture experiments verified that BNN is a Z-scheme heterostructure. This configuration effectively hinders the photogenerated electron-hole complex and maximizes the retention of the higher oxidation and reduction capacity of the respec-

* 收稿日期: 2021-03-21

基金项目: 陕西省科技厅科技攻关计划项目 (016GY-142); 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室开放基金项目 (KFKT2019-11)

作者简介: 樊国栋 (1964—), 男, 山西永济人, 教授, 博士, 研究方向: 光致发光材料、光催化材料

tive single semiconductor, thus its photocatalytic degradation efficiency of RhB is significantly improved.

Key words: NaNbO_3 ; BiOBr ; Z-scheme heterostructure; photocatalytic degradation

0 引言

日益严重的环境污染严重威胁着人类社会的发展,因此科研工作者开发了多种技术来去除环境中的污染物,其中半导体光催化技术以其绿色、高效的特点,在环境修复中受到广泛关注^[1].然而,最早的半导体 TiO_2 只能被紫外光激发,限制了其实际应用,这给探索新型可见光驱动半导体器件带来了挑战^[2].

近年来, Bi 基 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 、 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_2$ 等半导体材料因其高效的光催化性能、无毒性和化学稳定性而受到广泛关注. BiOBr 作为光催化剂的一个新兴半导体,由于其在降解有机污染物方面的优异性能,近年来引起了广泛的研究兴趣.然而,由于电荷的快速复合, BiOBr 原有的光催化效率不尽人意.将 BiOBr 和其他半导体复合,在二者之间构建异质结来作为一种有效的策略,有利于提高载流子分离效率.其中,基于 BiOBr 的直接 Z 型异质结的构建被证明是提高光催化活性的有效策略, Wang 等^[3]报道了通过两步制备具有显著增强的可见光光催化性能的直接 Z 型光催化剂,由于 Z 型异质结的构建,约 66.7% 的有机碳 (TOC) 可以被去除,表现出显著的光催化性能.

钙钛矿铌酸盐的应用前景广阔,其中铌酸钠 (NaNbO_3) 是一种典型的简单钙钛矿结构,由于其低密度、良好的光催化和光折变特性而具有相当高的研究价值^[4].然而, NaNbO_3 大的带隙 (3.4 eV) 不利于可见光的有效利用,其光生电子-空穴对的快速复合限制了其光催化活性.为了解决这一问题,人们采取了各种方法来缩小带隙,加速分离电子-空穴对,提高其光催化活性,包括偶联、自掺杂或与其它元素掺杂^[5].其中将 NaNbO_3 与其它材料相结合^[6].开发复合光催化剂是提高其光催化活性的有效途径.

本研究采用 BiOBr 和 NaNbO_3 作为构建 $\text{BiOBr}/\text{NaNbO}_3$ (BNN) 复合光催化剂的候选物,将 BiOBr 均匀地分布在 NaNbO_3 的表面上,期望在二者的相界面构建具有特定结构的异质结,其主要目的是提高 BiOBr 的光催化活性,达到有效降解污染物的目的.这项工作首次通过简便的一步沉淀法制备了新型 $\text{BiOBr}/\text{NaNbO}_3$ 复合半导体光催化剂,对光催化性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1.1.1 主要原料

硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 溴化钾 (KBr, 天津市福晨化学试剂厂); 氢氧化钠 (NaOH, 山西同界化学试剂有限公司); 乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 国药集团化学试剂有限公司); 氧化铌 (Ni_2O_5 , 麦克林试剂公司); 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 天津市富宇精细化工有限公司); 罗丹明 B (RhB, 上海阿拉丁试剂股份有限公司). 以上所有试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水.

1.1.2 主要仪器

X 射线衍射仪 (XRD), RigalcuD/Max-3c 型, 日本理学公司, 对样品进行物相分析; 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM), SU8100 型, 日本日立公司, 对样品形貌表征; 可见分光光度计, 7230G 型, 上海精密科学仪器有限公司, 用测定吸光度; X 射线光电子能谱 (XPS), AXIS Supra 型, 英国 Kratos 公司, 用来分析样品的化学态; 紫外可见漫反射 (Uv-vis), Cary 5000 型, 美国安捷伦公司, 用来分析样品的紫外可见吸收及计算禁带宽度; 光化学反应仪, GHX-II 型, 上海嘉鹏科技有限公司, 用来光降解 RhB; 电化学工作站, CHI66E 型, 上海辰化有限公司, 用来测试样品的光电性能.

1.2 实验方法

1.2.1 铌酸钠的制备

采用水热法, 首先将 2 g Nb_2O_5 粉末加入 30 mL 的 NaOH (8.4 mol/L) 溶液中并搅拌 30 min, 将形成的悬浮液被转移到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 然后在 200 °C 真空干燥箱中加热反应 10 h, 高压釜自然冷却到室温, 离心过滤得到的粉末用蒸馏水离心洗涤 6 次, 在真空干燥箱中 80 °C 下干燥 10 h, 得到 NaNbO_3 纳米材料.

1.2.2 $\text{BiOBr}/\text{NaNbO}_3$ 复合催化剂的制备

将 10 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mmol 的 KBr 分别溶解在 20 mL 的乙二醇中形成溶液 A 和溶液 B, 以上述 BiOBr 摩尔占比 100% 为计算依据, 称取摩尔比分别为 5%、10%、15% 和 20% 的系列 NaNbO_3 粉末, 将其超声分散在 10 mL 的乙二醇中得到溶液 C, 然后将溶液 C 缓慢滴加到溶液 A 中, 再将溶液 B 加到上述混合溶液中, 搅拌 3 h 后静置得到白色沉淀, 用无水乙醇和去离子水洗涤 3~4 次, 最终获得含有 5%、10%、15% 和 20% 的 $\text{NaNbO}_3/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂, 将所得

到的复合光催化剂简称为 BNN. 单一的 BiOBr 在上述不添加 NaNbO₃ 粉末的条件下制备得到.

1.3 光催化性能评价

取 20 mg 制备的催化剂置于装有 30 mL、60 mg/L 的罗丹明 B 溶液的石英管中, 放置到光化学反应仪中, 先进行 30 min 暗反应, 使其达到吸附解吸平衡, 然后在 500 W 的汞灯下进行光降解反应, 每隔 5 min 取 1.5 mL 样品, 离心分离, 取 1 mL 上清液后在波长 554 nm 下的可见分光光度计, 测定初始浓度为 C_0 时的吸光度和光照一定时间的吸光度, 换算为浓度 C_t , 采用公式(1)计算降解率 η :

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: C_0 为吸附平衡后 RhB 的浓度值 mg/L; C_t 为反应 t 时的 RhB 的浓度值, mg/L.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示了具有不同摩尔百分比的 BiOBr/NaNbO₃ 复合材料与纯的 NaNbO₃ 和 BiOBr 的 XRD 图谱. 单一 BiOBr 在 (001)、(101)、(102)、(110)、(112)、(200) 和 (212) 晶面显示出对应的特征衍射峰, 2θ 角分别为 10.9°、25.1°、31.7°、32.2°、39.4°、46.2° 和 57.1°, 根据标准卡片索引到 BiOBr 的四边形相 (JCPDS 09-393)^[3]. NaNbO₃ 粉末与 (JCPDS 33-1270) 的数据索引的 NaNbO₃ 晶相吻合^[7]. BNN-5 的特征峰较弱可能是由于 NaNbO₃ 的含量较低的缘故, 随着 NaNbO₃ 的含量增加, BNN-10 和 BNN-15 复合物中 NaNbO₃ 的单一特征峰 22.89° 处强度增大, 其中 BNN-10 在 22.89° 处的特征峰最尖锐. 不同比例的 BNN 复合材料, 都具有与单一 NaNbO₃ 和 BiOBr 所对应的特征峰, 这表明 BNN 复合材料已成功制备.

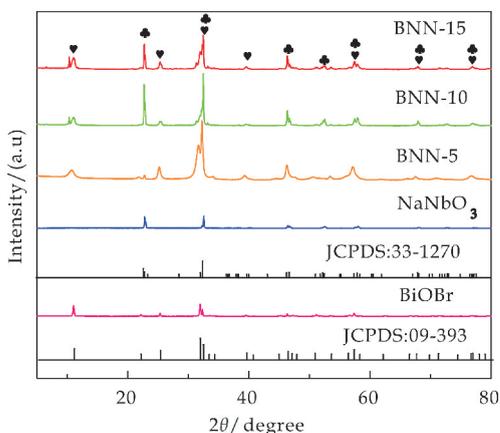


图 1 不同催化剂的 XRD 图

2.2 结构与形貌表征

图 2 是 BiOBr、NaNbO₃ 及 BNN-10 复合光催

化剂的 SEM 图. 纯 BiOBr (如图 2(a) 所示) 形貌呈现不规则的纳米片状结构, 其表面光滑, 大小各异; 纯 NaNbO₃ (如图 2(b) 所示) 立方体结构呈不规则的堆积状态, 形状各异, 棱角分明; 从图 2(c) 可以清楚看到, BNN-10 复合光催化剂的立方体表面是粗糙的纳米片, 说明纳米板状的 BiOBr 紧密包裹在 NaNbO₃ 立方体结构的表面, 堆积形成 BNN 复合光催化剂. 形成的 BiOBr 和 NaNbO₃ 紧密的相互作用, 推测可能是形成异质结构型^[8], 使 BNN 复合材料光降解能力提高.

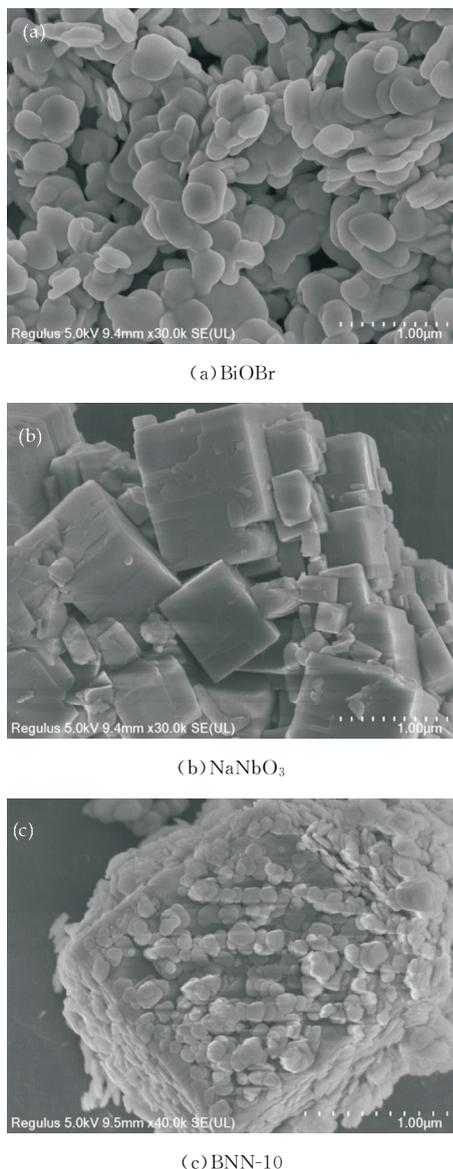


图 2 不同光催化剂的 SEM 图

2.3 化学态分析

图 3 为 BiOBr、NaNbO₃ 和 BNN-10 光催化剂的 XPS 分析谱图. 图 3(a) 宽谱表明单体 BiOBr 含有 Bi、O 和 Br 三种元素, 单体 NaNbO₃ 含有 Na、Nb 和 O 三种元素, 而复合物 BNN-10 中含有 Bi、Br、Na、Nb 和 O 五种元素, 表明催化剂表面形

成了 BiOBr/NaNbO₃ 复合结构;图 3(b) 中单一 BiOBr 在结合能为 164.16 和 158.86 eV 处分别对应 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 能级分裂峰,这是 Bi³⁺ 的特征峰;图 3(c) 所示的 Br 3d_{3/2} 和 Br 3d_{5/2} 特征峰对应结合能分别为 69.06 和 67.98 eV,表明催化剂中 Br 是以 Br⁻ 形式存在,说明 BiOBr 成功制备. BNN-10 与纯 BiOBr 对比,所有元素特征峰向高结合能方向移动,可能是由于 BiOBr 和 NaNbO₃ 之间形成了某种异质结,当光照时,复合催化剂 BNN-10 中 BiOBr 半导体单元中产生的光生电子(e⁻)会发生转移,实现了光生电子和空穴的高效分离,因此在价带上有更高密度的空穴(h⁺)形成,光催化氧化能力明显增强^[9,10],正电荷的增加表现在 XPS 谱图中向高结合能方向移动.

图 3(d)、(e) 分别为纯 NaNbO₃ 和 BNN-10 的 Na 1s 和 Nb 3d 的特征峰,BNN-10 在结合能 1071.59 eV 的单峰位置为 NaNbO₃ 的 Na 1s 特征峰^[11]. 图 3e 中 209.51 和 206.74 eV 处的特征峰分别归因于 Nb 3d_{3/2} 和 Nb 3d_{5/2} 自旋分裂轨道,表明 Nb 是以 Nb⁵⁺ 氧化态形式存在,这与文献中报道一致^[12];图 3(f) 表明 BNN-10 中存在 3 种化学态的氧,其中 529.75 eV 归因于 NaNbO₃ 中的晶格氧^[13],531.39 eV 归因于 BiOBr 中的晶格氧,532.64 eV 归因于其表面吸附的氧^[14].

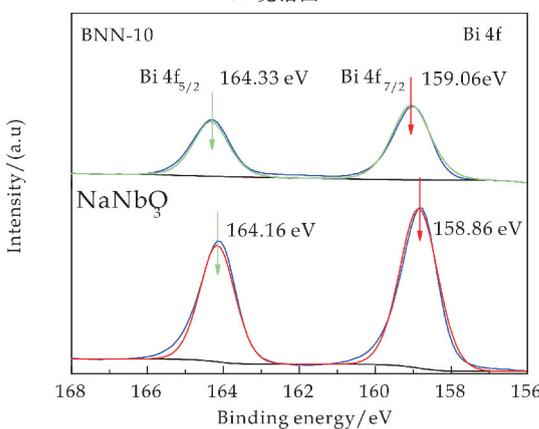
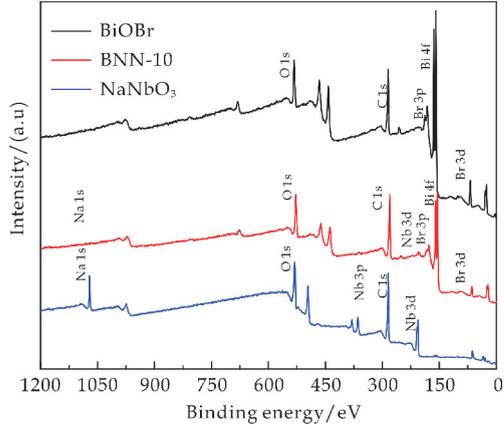
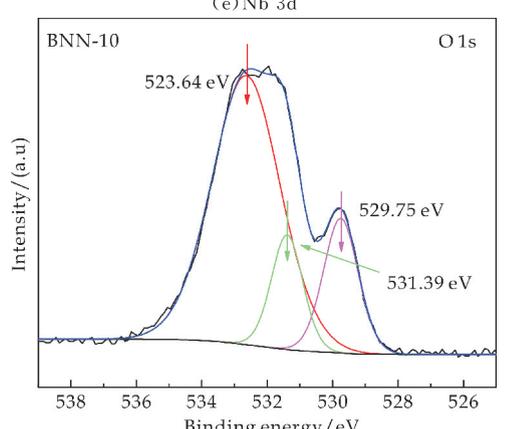
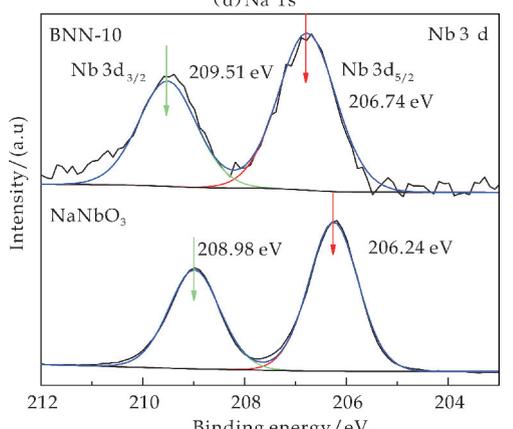
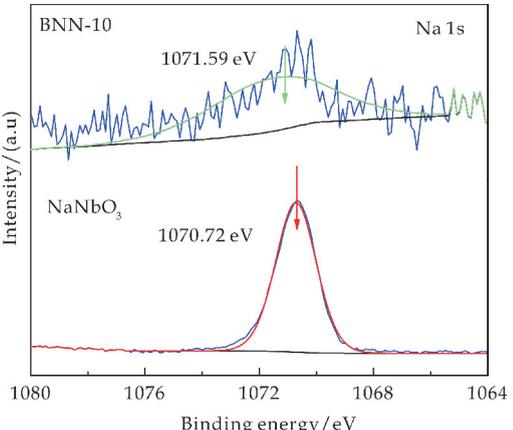
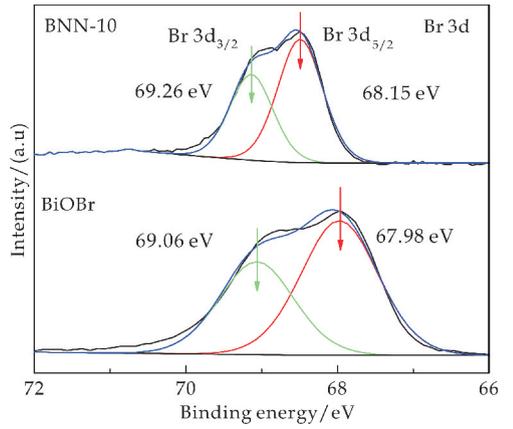


图 3 不同催化剂的 XPS 谱图

2.4 紫外可见漫反射分析

从图 4 可以看出, BiOBr 和 NaNbO₃ 的吸收边分别为 455 和 406 nm, 而 BNN-10 复合材料的吸收边缘为 473 nm, 与单一的 BiOBr 和 NaNbO₃ 相比 BNN-10 吸收边缘发生红移, 其可见光区吸收能力提高. 可能是由于 BNN 间异质结的形成提高了单一样品的可见光吸收, 这将导致催化剂的光生电子-空穴对的产生更有效, 从而在可见光照射下催化降解性能增强^[15].

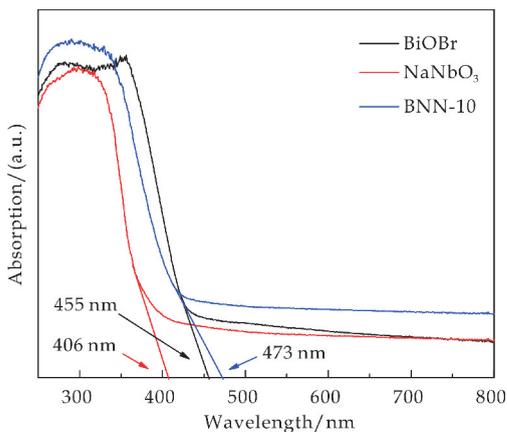


图 4 不同催化剂的紫外可见漫反射曲线

BiOBr 和 NaNbO₃ 半导体的禁带宽度用公式 Kubelka-Munk 函数来计算:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (2)$$

式(2)中: a —吸光系数; ν —频率; h —普朗克常数; n —直接半导体 $n=2$; 间接半导体 $n=4$; E_g —带隙值; A —常数.

由图 5 可知, 得到 BiOBr 和 NaNbO₃ 的带隙值分别为 2.76^[16] 和 3.28 eV^[17], 这与文献^[16, 17]报道的一致.

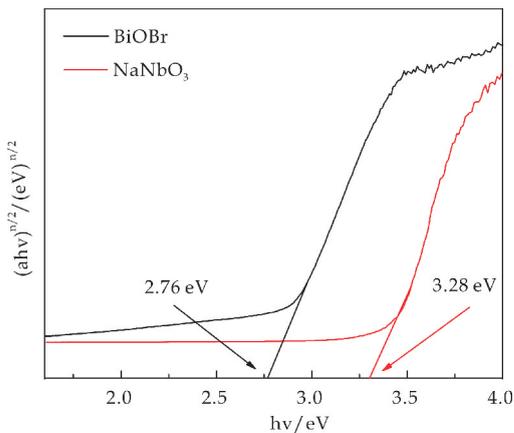


图 5 纯 BiOBr 和 NaNbO₃ $(ah\nu)^{n/2}$ 与能量 $(h\nu)$ 关系曲线

图 6 为 BiOBr 和 NaNbO₃ 的莫特肖特基曲线. 正斜率表明它们都是 n 型半导体^[9], 对于 n 型

半导体而言, 其平带电势大致等于其导带值^[18]. BiOBr 和 NaNbO₃ 的平带电位 (E_{fb}) 相对于 NHE 约为 0.26 和 -0.55 eV. 因此, BiOBr 和 NaNbO₃ 相对于 NHE 对应的 E_{VB} 分别 0.26 和 -0.55 eV. 基于 UV-Vis 计算的带隙值结果(如图 5 所示), 根据公式(3)计算得到 BiOBr 和 NaNbO₃ 相对于 NHE 的 E_{VB} 分别为 3.02 和 2.73 eV. 二者具有匹配的能带结构, 具备形成直接 Z 型异质结的条件.

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (3)$$

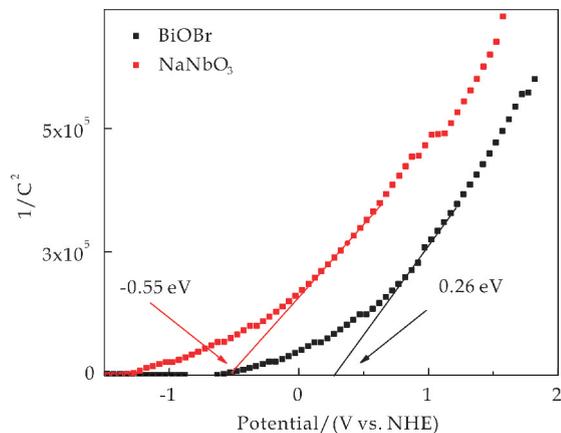


图 6 不同催化剂的莫特肖特基曲线

2.5 光催化性能分析

图 7 是在可见光照射下所制备的光催化剂样品对 RhB 降解的光催化活性实验曲线. 由图 7 可知, 在不添加光催化剂时, 约 5% 的 RhB 被降解, 这主要归因于在光照后的自光解作用^[3]. 纯 NaNbO₃ 在 30 min 内表现出较差的降解率, 仅为 21.5%, 对于纯 BiOBr, 在相同的反应时间内降解率约 36.6%. BNN 复合光催化剂的光催化活性分别优于单一 NaNbO₃ 和 BiOBr, 随着 BNN 复合材料中 NaNbO₃ 含量的增加, RhB 的光催化降解效率先提高, 后降低. 其中 BNN-10 降解率最大, 30 min 内降解率达到 87.8%, 分别是单一的 NaNbO₃ 和 BiOBr 的 4.1 和 2.4 倍. 可能是由于复合后光催化剂异质结的形成, 从而改善了可见光吸收并提高了光生电子-空穴对的分离效率^[19].

为了更好地了解 RhB 的光降解性能, 通过准一级动力学方程(4)对光降解数据进行拟合:

$$\ln(C_t/C_0) = kt \quad (4)$$

式(4)中: k —反应速率常数 (min^{-1}); t —辐照时间 (min); C_t 和 C_0 —辐照时间 t 和 0 时的 RhB 浓度 (mg/L).

图 8 所示的准一级动力学拟合结果表明, NaNbO₃ 反应动力学常数 k 为 0.008 05 min^{-1} , 反

应速率最慢, BiOBr 反应动力学常数 k 为 $0.015\ 01\ \text{min}^{-1}$, BNN-10 反应动力学常数 k 为 $0.041\ 37\ \text{min}^{-1}$. 所有的 BNN 复合材料都表现出比单相 BiOBr 和 NaNbO_3 更高的光催化活性, 即非均相结合有利于促进光生电子-空穴的分离^[20].

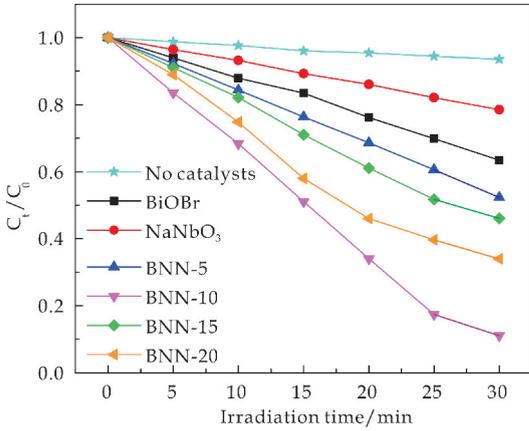


图 7 不同光催化剂降解 RhB 曲线

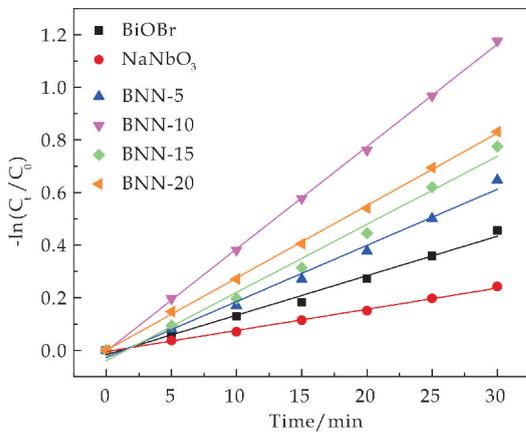


图 8 光催化剂降解 RhB 的准一级动力学曲线

稳定性是光催化剂实际应用的关键, 通过循环降解实验研究了 BNN-10 复合材料的可重复使用性. 由图 9 可知, BNN-10 在五个循环后仍保持较高的降解作用, 表明其具有较好的稳定性.

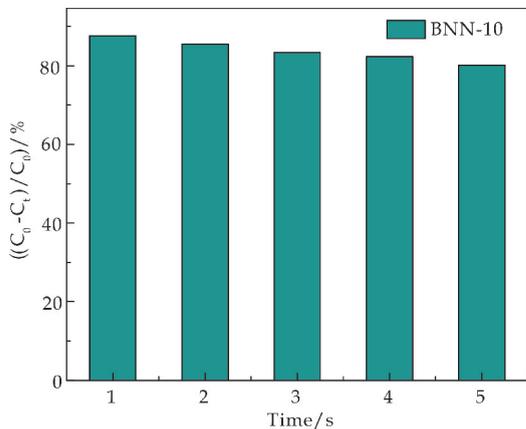


图 9 BNN-10 循环 5 次降解 RhB 的柱状图

2.6 光电性能分析

为了进一步阐明以上讨论的结果, 对样品进行了光电流响应, 电化学阻抗谱 (EIS) 和光致发光 (PL) 的表征. 光催化剂的电荷分离效果可以通过瞬时光电流响应得到证实, 在可见光照射下开关几个周期的瞬态光电流响应如图 10 所示. 由图可知, 关灯时电流接近于零, 但开灯光照时, 电流密度急剧增加, 光催化剂的光电流密度遵循 $\text{BNN-10} > \text{BNN-20} > \text{BiOBr} > \text{NaNbO}_3$ 的顺序, 可能由于 BNN 之间形成异质结, 所有复合物 BNN 光催化剂均显示出更高的光电流密度, 光生空穴和电子的转移效率变高, 寿命增加, 光催化效果也增强.

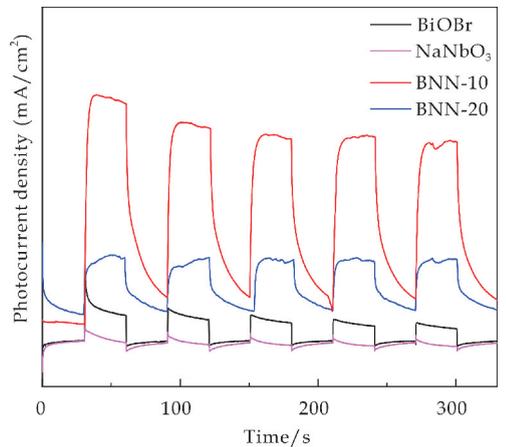


图 10 不同光催化剂的光电流曲线

通常, 奈奎斯特图的电弧曲线反应的是电子转移过程中受到的阻抗大小相关, 与光生电子和空穴的分离效率有关. 由图 11 可知, BNN-10 具有最低的电阻, 在电荷分离和电子转移方面的效率最高. 这可能是由于 BiOBr 和 NaNbO_3 之间的异质结构造成的.

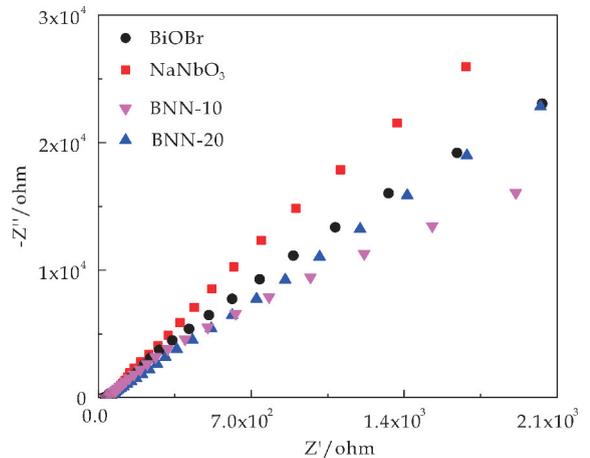


图 11 不同光催化剂的 EIS 曲线

图 12 显示了不同催化剂的 PL 光谱图用于研究半导体中光激发电子与空穴的复合程度. 由图可知, 在 350 nm 激发波长下, 光催化剂均表现出相

似的发射曲线,发射峰集中在 465 nm 附近,主要由于 NaNbO₃ 的局部状态和缺陷引起的^[20]. 较低的 PL 强度表明激发电子和空穴的重组率较低,从而具有较高的光催化性能. 与纯 NaNbO₃ 和 BiO-Br 相比, BNN-10 的光致发光强度明显最低,弱的 PL 强度表明光催化电子-空穴对的有效分离,具有较好的光催化能力. 这一结果与光电流和 EIS 测试结果吻合.

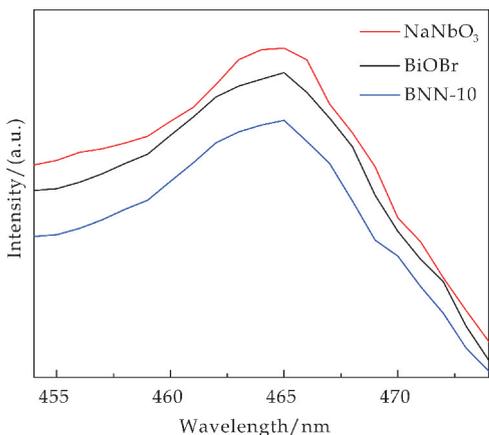


图 12 不同光催化剂的 PL 曲线

2.7 光催化反应机理

对不同光催化剂进行活性物种捕获实验来探究光催化机理,将异丙醇(IPA)、草酸铵(AO)和 1,4 苯醌(BQ)分别用作 ·OH、h⁺ 和 ·O₂⁻ 的猝灭剂,分别加入含有催化剂的溶液中. 由图 13 可以看出,加入 AO 后,光照后, BNN-10 的降解率从 87.8% 显著降低至 33.21%, 这表明 h⁺ 在光催化过程中起着至关重要的作用. 当加入 BQ 时,降解率降低到 50.31%, 这表明 ·O₂⁻ 是有助于光降解过程中的次要活性物质. 另外,当加入 IPA 作为 ·OH 的猝灭剂时,降解的抑制作用不明显,表明只有少数 ·OH 自由基参与光降解反应.

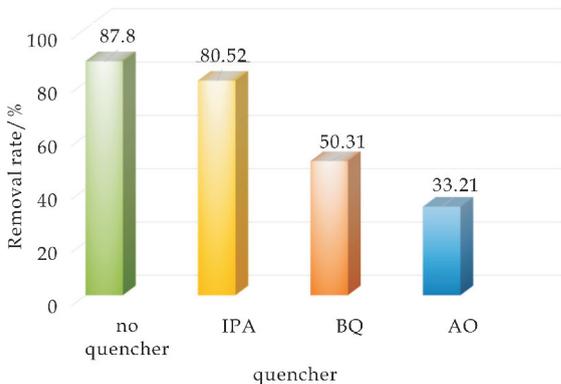


图 13 BiOBr 和 NaNbO₃ 捕获活性物种实验

基于以上讨论,提出了 BNN 复合光催化材料降解 RhB 的两种可能机理^[21]. 光照后,纯 BiOBr

和 NaNbO₃ 可以被激发产生光生电子和空穴. 图 14(a)中描述了传统 Type-II 型异质结载流子转移机制,若 NaNbO₃ 的 C_B 中光生电子转移到 BiOBr 的 C_B 中,由于 BiOBr 的 C_B 电势(0.26 eV)比 E_(O₂·/·O₂⁻) = 0.33 eV/NHE 的电势低,因此溶解的 O₂ 不能被 e⁻ 还原形成 ·O₂⁻. 当光生空穴从 BiOBr 的 V_B 转移到 NaNbO₃ 的 V_B 中后,由于 NaNbO₃ 的 V_B 电势(2.73 eV)与 E_(H₂O/·OH) = 2.72 eV 相近,只能勉强氧化少量 ·OH 自由基,但捕获实验中 ·O₂⁻ 和 ·OH 是参与降解的主要活性物质,所以排除了传统 Type-II 型异质结载流子转移机制.

该构型可能是另一种直接 Z 型异质结,如图 14(b)所示,光照后 BiOBr 的 C_B 中的光生电子转移到 NaNbO₃ 的 V_B 中,实现了载流子的高效分离,NaNbO₃ 的 C_B 和 BiOBr 的 V_B 中积累了丰富的电子和空穴参与氧化还原反应. 由于 BiOBr 的 V_B 具有比 H₂O/·OH(2.72 eV)更大的正电势,NaNbO₃ 的 C_B 的电势(-0.55 eV)比 O₂/·O₂⁻ = -0.33 eV 具有更高的负电势,因此 ·OH 和 ·O₂⁻ 自由基均易产生,这些活性物种具有较高的氧化还原能力来降解 RhB,与捕获实验结论一致. 故 BNN 复合材料的高效降解能力依赖于形成的直接 Z 型异质结体系的形成,该体系有效地提高了电荷分离效率,并最大程度保留了各自单一半导体较高的氧化和还原能力,提高了光催化活性.

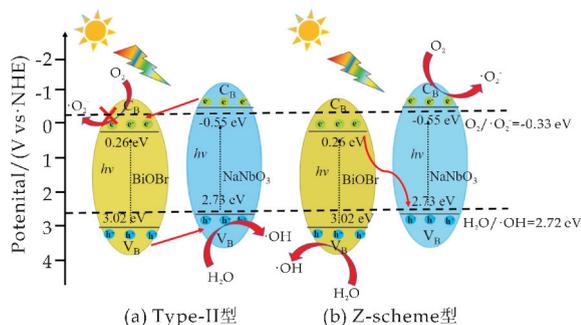


图 14 BiOBr/NaNbO₃ 复合催化剂机理图

3 结论

本研究采用简便的共沉淀方法成功的制备出一种新型 BiOBr/NaNbO₃ (BNN) 异质结纳米复合材料. BNN 复合纳米材料比纯 BiOBr 和 NaNbO₃ 表现出对降解 RhB 更优异的光催化活性. BNN 优异的光催化活性可归因于 BiOBr 和 NaNbO₃ 之间形成的直接 Z 型异质结,从而增强了光的捕获能力,拓宽了光吸收波长范围,加快了光生载流子的

传输速率,并提高了氧化还原能力.捕获实验表明, h^+ 和 O_2^- 均可导致有机污染物的有效降解和矿化.

此外,制备的BiOBr/ $NaNbO_3$ 光催化剂在经过五次循环运行后,表现出了较高的光催化稳定性.这些发现可能会为可见光驱动的铋基半导体异质结复合材料的构建提供新的思路和技巧.该复合材料可用于水环境中有机污染物的光降解.

参考文献

- [1] Rochkind M, Pasternak S, Paz Y. Using dyes forevaluating photocatalytic properties: A critical review[J]. *Molecular Catalysis*, 2015, 20(1): 88-110.
- [2] Fujishima A, Zhang X, Tryk D. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena[J]. *Surface Science Reports*, 2008, 63(12): 515-582.
- [3] Wang S, Yang X, Zhang X, et al. A plate-on-plate sandwiched Z-scheme heterojunction photocatalyst: BiOBr- Bi_2MoO_6 with enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 194-201.
- [4] Shifu C, Lei J, Wenming T, et al. Fabrication, characterization and mechanism of a novel Z-scheme photocatalyst $NaNbO_3/WO_3$ with enhanced photocatalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(30): 10 759-10 768.
- [5] Kumar D, Singh S, Khare N. Plasmonic Ag nanoparticles decorated $NaNbO_3$ nanorods for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(17): 8 198-8 205.
- [6] Kumar S, Parthasarathy R, Singh A P, et al. Dominant {100} facet selectivity for enhanced photocatalytic activity of $NaNbO_3$ in $NaNbO_3/CdS$ core/shell heterostructures[J]. *Catalysis Science Technology*, 2017, 7(2): 481-495.
- [7] Chen S, Hu Y, Ji L, et al. Preparation and characterization of direct Z-scheme photocatalyst $Bi_2O_3/NaNbO_3$ and its reaction mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 357-366.
- [8] Sun M, Yan Q, Shao Y, et al. Facile fabrication of BiOI decorated $NaNbO_3$ cubes: A p-n junction photocatalyst with improved visible-light activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 288-295.
- [9] Chen J, Xiao X, Wang Y, et al. Novel AgI/BiOBr/reduced graphene oxide Z-scheme photocatalytic system for efficient degradation of tetracycline[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 800: 88-98.
- [10] 樊苗苗, 樊国栋, 郑少芳, 等. AgBr- Ag_3PO_4 -CSs 三元复合光催化剂的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 458-465.
- [11] Xu H, Liu C, Li H, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $NaNbO_3/ZnO$ heterojunction photocatalysts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(37): 9 157-9 163.
- [12] Li S, Liu Z, Qu Z, et al. An all-solid-state Z-scheme $NaNbO_3-Au-Sn_3O_4$ photocatalyst for effective degradation of carbofuran under sunlight irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 389: 6-7.
- [13] Garbassi F, Bart J C J, Petrini G. XPS study of tellurium-niobium and tellurium-tantalum oxide systems[J]. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 1981, 22(2): 95-107.
- [14] Zhang J, Zhang L, Shen X, et al. Synthesis of BiOBr/ WO_3 p-n heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(21): 3 856-3 865.
- [15] Zhang Z, Zhao C, Lin S, et al. Oxygen vacancy modified Bi_2MoO_6/WO_3 electrode with enhanced photoelectrocatalytic degradation activity toward RhB[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119 171.
- [16] Ling Y, Dai Y. Direct Z-scheme hierarchical $WO_3/BiOBr$ with enhanced photocatalytic degradation performance under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 14 521.
- [17] Li P, Ouyang S, Xi G, et al. The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H_2 evolution and CO_2 reduction over two phases of perovskite-structured $NaNbO_3$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 7 621-7 628.
- [18] Zhu C, Liu C A, Fu Y, et al. Construction of CDs/CdS photocatalysts for stable and efficient hydrogen production in water and seawater[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 178-185.
- [19] Yu H, Huang B, Wang H, et al. Facile construction of novel direct solid-state Z-scheme AgI/BiOBr photocatalysts for highly effective removal of ciprofloxacin under visible light exposure: Mineralization efficiency and mechanisms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 522: 82-94.
- [20] Yang F, Zhang Q, Zhang L, et al. Facile synthesis of highly efficient Pt/N-rGO/N- $NaNbO_3$ nanorods toward photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 7-8.
- [21] 葛玉杰, 吴 娇, 何志强, 等. $g-C_3N_4$ 基异质耦合光催化剂制备及在环境污染物去除领域的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(4): 24-25.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0105-06

重原子掺杂对碳量子点室温磷光性能的影响及其在防伪加密中的应用

介燕妮^{1,2}, 马鹏浩¹, 王 董¹, 乔荫颇¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 南京邮电大学 江苏省有机电子与信息显示重点实验室(省部共建国家重点实验室培育基地), 江苏 南京 210023)

摘要:室温磷光(RTP)碳量子点(CQDs)因其在生物成像、光电器件、防伪加密等领域的广泛应用,而受到了研究者的关注.由于单线态激子到三线态激子的自旋禁阻跃迁,系间窜跃(ISC)速率常数较低,使得CQDs很难观察到磷光,严重限制了其在实际中的应用.本文提出了一种通过“重原子效应”提高CQDs系间窜跃速率常数的新方法.以溴化苒为重原子掺杂剂,将其混入柠檬酸、丙烯酰胺、尿素的前驱体中,在200℃下采用水热法制备出了RTP碳量子点,并研究了溴化苒掺杂对CQDs光学性能的影响.实验结果表明,由于溴化苒的引入,使得CQDs的磷光寿命由112 ms提高到了493 ms,且肉眼可识别的时间长达7 s.随后,采用丝网印刷制备了基于BrNCDs的防伪印刷图片,展示了重原子掺杂RTP碳量子点在防伪印刷领域的潜在应用前景.

关键词:BrNCDs; NCDs; 碳量子点; 室温磷光

中图分类号:O644

文献标志码:A

Effect of heavy atom doping on the performance of phosphorescent carbon quantum dots and its application in anti-counterfeiting encryption

JIE Yan-ni^{1,2}, MA Peng-hao¹, WANG Dong¹, QIAO Yin-po¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: Room temperature phosphorescent (RTP) carbon quantum dots (CQDs) have attracted extensive attention due to their applications in biological imaging, optoelectronic devices, anti-counterfeiting encryption and other fields. Due to the spin-forbidden transition from singlet exciton to triplet exciton, the rate constant of intersystem crossing transition (ISC) is low, which makes it difficult to observe phosphor and severely limits the development of CQDs. Here, we propose a new method to increase the rate constant of carbon quantum dots ISC by the "heavy atom effect". In this study, RTP carbon quantum dots doped

* 收稿日期:2021-05-28

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2020JM-508);江苏省有机电子与信息显示重点实验室(省部共建国家重点实验室培育基地)开放基金资助课题(KL20190004);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-06)

作者简介:介燕妮(1976—),女,陕西西安人,讲师,博士后,研究方向:功能薄膜及纳米材料

with heavy atoms were prepared by hydrothermal method at 200 °C using benzyl bromide as reactant and mixed with the precursor of citric acid, acrylamide and urea. The effects of benzyl bromide doping on the optical properties of CQDs were studied. The experimental results show that the phosphorescence lifetime of CQDs is increased from 112 ms to 493 ms due to the introduction of benzyl bromide, and the visual recognition time is up to 7 s. Then, we further show the application prospect of RTP carbon quantum dots doped with heavy atoms in the field of anti-counterfeiting printing.

Key words: BrNCDs; NCDs; CQDs; room temperature phosphorescence

0 引言

余辉材料包括磷光材料、持续发光材料、延迟荧光材料等, 由于其在发光器件、传感、生物医学、安全系统等领域的广泛应用, 引起了人们的密切关注. 目前余辉材料主要局限于含稀土的无机材料、含贵金属的配合物和纯有机化合物^[1-3]. 这些材料成本昂贵, 制备过程复杂, 具有较高的细胞毒性, 对氧敏感^[4]. 因为肉眼可识别余辉发光需要几十毫秒, 大多数文献报道的余辉材料的发光寿命都比较短(从几微秒到几毫秒)^[5], 短发光寿命材料无法满足持续发光, 且目前这些余辉材料在产生有效的余辉发射方面存在非常大的内在局限性. 例如, 通常需要在氢键作用下, 通过结晶或复合到固体基体中来固定和增加发色团的分子刚性, 从而限制发色团的震动和旋转, 以防止激发三重态的非辐射跃迁, 并抑制空气中氧对三重态激子的猝灭, 这使得短余辉材料在某些领域的应用显得尤为艰难. 因此, 开发廉价、制备方便、低细胞毒性、无贵金属和稀土元素且在某些领域能够有效应用的新型长余辉材料是目前研究的热点.

碳量子点(carbon quantum dots, CQDs)是一种新型的零维碳纳米发光材料, 其粒径一般小于 10 nm, 由类似球状的分散碳纳米颗粒组成, 主要含有碳、氢、氧等元素, 在碳量子点的制备过程中, 为了使其在有机溶剂以及水中有良好的分散性, 通常会掺杂一些基团(羟基、羧基、磷酸基团等)对其进行表面修饰, 所以碳量子点中常常会存在含量较少的其他元素, 如氮、磷、硫等^[6-8]. 自从 2006 年碳量子点首次被发现以来^[9], 因其良好的水溶性、低毒性、环境友好、原料来源广、成本低、生物相容性好等诸多优点, 得到了研究者的广泛关注.

与传统有机发光材料和无机半导体量子点相比较而言, CQDs 除了拥有优异的光电性能(较高的电子迁移率、较长的热电子寿命、宽的光学吸收)还具有高的荧光量子产率、耐光漂白、化学性质稳

定、发光颜色和带隙宽度可调等^[10-13].

碳量子点不仅在荧光材料领域发挥着重要作用, 其在余辉材料的应用领域也占有一席之地. 室温磷光(RTP)材料, 即在室温条件下可以发出磷光(即光照停止后, 仍能持续发光, 发光速率较慢, 约为 10^{-4} s~10 s)的材料, 其作为余辉材料家族中的一员, 具有较高的研究价值. 将 CQDs 应用于 RTP 材料是近年来新兴的研究课题, 相比于传统余辉材料^[14-16], 室温磷光碳量子点由于低的细胞毒性, 良好的生物相容性, 以及优异的光学性能和潜在的应用, 特别是在光电器件、传感、光催化、生物成像、数据加密等方面^[17-20]的应用, 近年来得到了迅速的发展, 并引起了人们的广泛兴趣.

然而, 由于三重态激子的自旋禁阻跃迁导致系间窜跃(ISC)速率常数较低, 使得 CQDs 几乎很难观察到磷光, 且磷光寿命较短, 因而只能将其复合到一些固体基质中以延长发光寿命, 如明矾^[21]、聚乙烯醇(PVA)^[22]、聚氨酯^[23]、层状双氢氧化物(LDH)^[24]、胶体纳米二氧化硅^[25]和沸石^[26]等. 这严重限制了 RTP 碳量子点在实际中的应用. 为了解决这一问题, 本文提出了一种通过引入重原子 Br 来提高 ISC 速率常数的新方法, Br 能够增强自旋-轨道耦合作用, 从而提高 ISC 速率常数, 延长 CDs 的磷光寿命.

近些年来, 有部分商家缺乏必要的社会诚信, 导致很多假冒伪劣产品流入市场, 严重侵害消费者权益, 加密防伪技术无疑是一种维护消费者利益的有效方法. 随着加密防伪技术产品的特殊作用逐渐被社会认可并广泛应用于各个领域, 尤其是在证券、货币、印章、证件照、医药、音像品、食品、化妆品、软件电脑芯片等出现造假、侵权较多的领域. 目前采用的措施主要是荧光防伪, 但其功能比较单一, 背景干扰较大, 信息量较小. 本文制备的 BrNCDs 室温磷光碳量子点具有多种寿命相关的信息通道, 可应用于信息加密、高级防伪、以及安全墨水等安全领域, 有望革新现有加密防伪措施.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验中采用的原材料有:溴化苄(C_7H_7Br ,分析纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;丙烯酰胺(C_3H_5NO ,分析纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;柠檬酸($C_6H_8O_7$,分析纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;尿素(CH_4N_2O ,分析纯)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 室温磷光碳量子点的制备

本实验采用水热法制备了室温磷光碳量子点,以丙烯酰胺、柠檬酸、尿素为前驱体^[27],以溴化苄为重原子掺杂剂,按照不同的比例配置溶液,使用磁力搅拌器将溶液搅拌均匀,随后将溶液转移至以聚四氟乙烯为内衬的水热釜中,然后放入烘箱,温度设置为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,时间设置为 36 h ,待水热完成后,将产物用滤纸进行一次粗滤,除去产物中的大分子颗粒,随后再用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜对产物进行二次过滤,接下来将过滤完的产物装入截留分子量为 $1\text{ }000\text{ Da}$ 的透析袋中,透析 24 h ,透析完成后,将产物放入冷冻干燥机中冷冻干燥 24 h ,干燥完成后得到淡黄色的碳量子点粉末(BrNCDs)。此外,作为对比,采用同样的方法制备了一组不掺杂溴化苄的碳量子点(NCDs)

1.3 表征与测试

1.3.1 形貌表征

使用透射电子显微镜(Tecni G2 F20 S-TWIN型透射电子显微镜,美国TA公司)表征碳量子点的形貌和尺寸。

1.3.2 结构表征

(1)采用傅里叶红外光谱仪(VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司)获得样品的红外(FT-IR)谱图,对样品的表面官能团展开分析,测试波长范围为 $500\sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2)采用x射线光电子能谱仪(Axis SUPRA型X光电子能谱,英国Kratos公司)对产物的表面状态、元素组成和含量进行分析。

1.3.3 光学性能测试

(1)采用紫外分光光度计(上海嘉鹏723型紫外-可见分光光度计)获得样品的紫外吸收谱图。

(2)采用荧光光谱仪(F-7000FL型荧光光谱仪,日本Hitachi公司)获得样品的磷光发射、激发和寿命谱图。

2 结果与讨论

2.1 BrNCDs 碳量子点的形貌表征

以丙烯酰胺、柠檬酸、尿素为前驱体,以溴化苄为重原子掺杂剂,通过一步水热法,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 36 h 的条件下合成了BrNCDs,随后研究了其形貌,如图1所示。TEM图片显示所制备的BrNCDs分布均匀,粒径大小约为 $4\sim 5\text{ nm}$,可以看出所制备的碳点具有良好的分散性,没有团聚。此外,图2为BrNCDs的HRTEM图,BrNCDs的晶格间距为 0.21 nm ,与石墨烯(100晶面)的晶格间距相匹配。

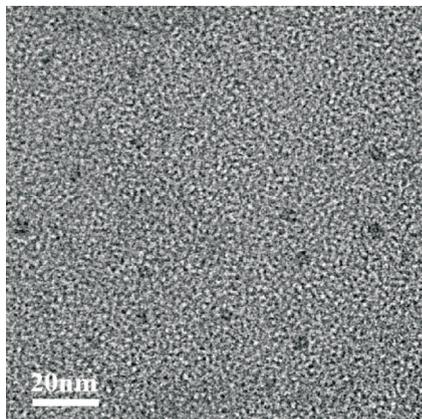


图1 BrNCDs的TEM图

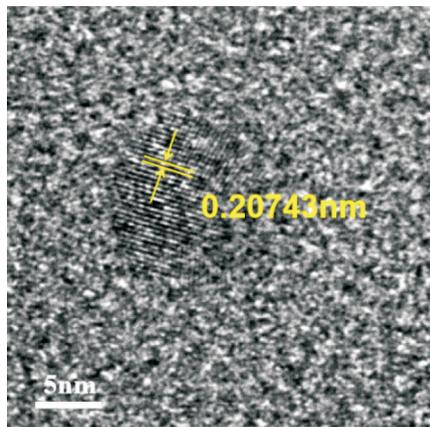


图2 BrNCDs的HRTEM图

2.2 BrNCDs 碳量子点的结构表征

使用傅里叶红外光谱仪与XPS对BrNCDs进行了表征,以确定其结构、元素组成。碳点的FT-IR光谱如图3所示,在 $\sim 3\text{ }417\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应—OH伸缩振动,中心位于 $\sim 3\text{ }188\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于—NH₂的伸缩振动,不对称亚甲基(—CH₂—)和对称亚甲基(—CH₂—)的伸缩振动分别位于 $2\text{ }974$ 和 $2\text{ }926\text{ cm}^{-1}$ 处, $1\text{ }658\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于酰胺键的C=O拉伸,在 $1\text{ }606\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\text{ }642\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\text{ }400\text{ cm}^{-1}$

和 1552 cm^{-1} 处的吸收峰分别属于 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 的弯曲振动和 $\text{C}=\text{N}$ 的拉伸振动, 在 1064 cm^{-1} 处的峰值对应于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动. 上述结果表明, BrNCDs 中含有羟基以及酰胺基等官能团. 此外, 可以看到在 $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 区间内存在明显的特征衍射峰, 且 BrNCDs 的衍射峰相比于 NCDs 有明显的右移, 这是由于 Br 具有较弱的吸电子能力, $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 基团可以和 Br 形成较弱的 $\text{Br}\cdots\text{H}$ 分子间作用力, 导致衍射峰右移.

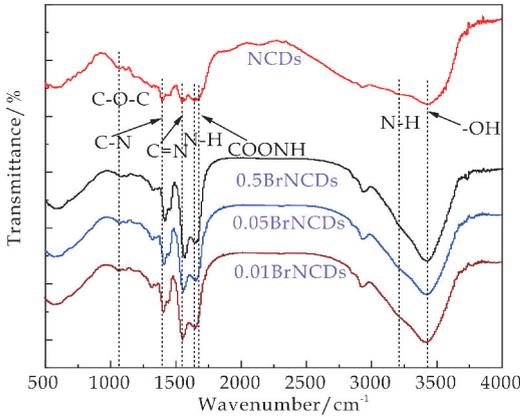
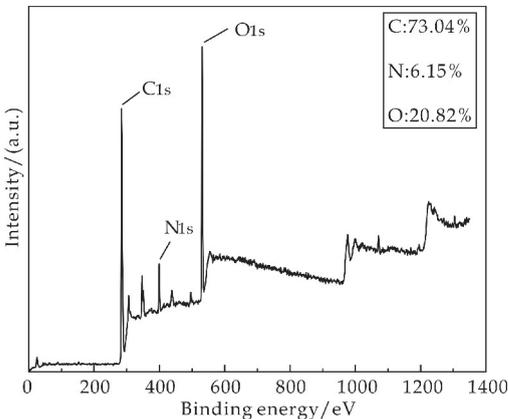
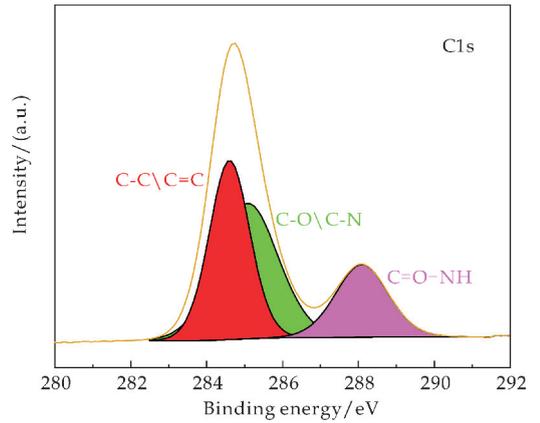


图 3 BrNCDs 的红外光谱图

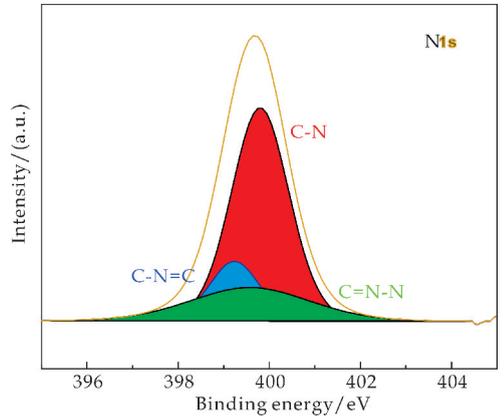
为了进一步验证上述 FTIR 分析结果, 对产物进行了 XPS 测试, 图 4 为 BrNCDs 的 XPS 谱图, 图 4(a) 为 BrNCDs 的 XPS 全扫描光谱. 从图中可以看出, BrNCDs 主要由碳、氧和氮组成, 其含量分别为 65.3% 、 25.2% 和 9.5% . 接下来, 分别对 C 、 N 、 O 、 Br 元素的超分辨光谱进行拟合, 如图 4(b) 所示, 由拟合分析结果可知, C 元素的存在形式有 $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ (284.5 eV), $\text{C}-\text{O}\backslash\text{C}-\text{N}$ (285 eV). N 元素的存在形式有 $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ (399 eV), $\text{C}-\text{N}$ (400 eV) 和 $\text{C}=\text{N}-\text{N}$ (399.5 eV). O 元素的存在形式有 $\text{Si}-\text{O}$ (530.7 eV), $\text{C}-\text{N}$ (531 eV) 和 $\text{C}=\text{O}$ (531.5 eV)^[27].



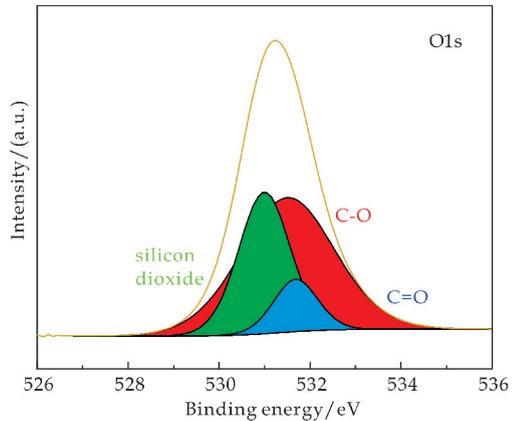
(a) XPS 宽谱图



(b) C1s 高分辨图谱



(c) N1s 高分辨图谱



(d) O1s 高分辨图谱

图 4 BrNCDs 的 XPS 谱图

2.3 BrNCDs 碳量子点的光学性能

2.3.1 紫外吸收曲线

图 5 为 NCDs 与 BrNCDs 的紫外吸收图. 由图 5 可知, 位于 260 nm 左右的吸收峰是源于 $\text{C}=\text{C}$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 位于 360 nm 左右的吸收是源于 $\text{C}=\text{N}\backslash\text{C}=\text{O}$ 的 $n-\pi^*$ 跃迁. FTIR 与 XPS 的分析结果表明 BrNCDs 的潜在发光中心为 $\text{C}=\text{N}\backslash\text{C}=\text{O}$, 这与紫外吸收光谱的结果是相一致的.

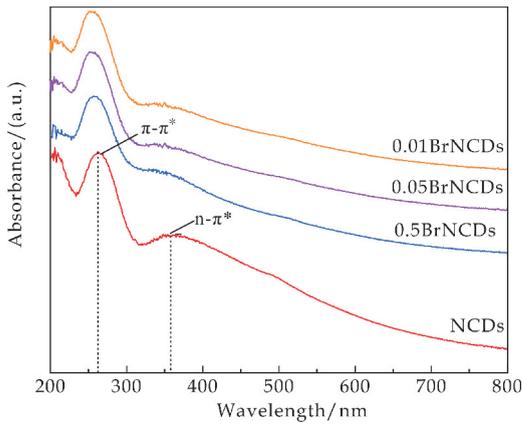


图 5 BrNCDs 紫外吸收谱图

2.3.2 磷光发射图谱与磷光激发图谱

图 6 和图 7 为 NCDs 与 BrNCDs 的磷光发射图谱以及磷光激发图谱. 可以看出, 随着重原子 Br 含量的逐渐增加, BrNCDs 磷光最佳发射波长以及磷光激发波长与 NCDs 相比较, 并没有发生较为明显的变化. 因此, Br 原子的引入不能改变碳点的吸收波长, BrNCDs 的发光颜色不会产生改变.

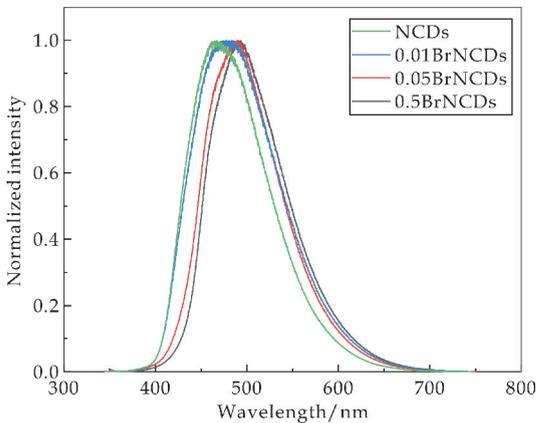


图 6 BrNCDs 磷光发射谱图

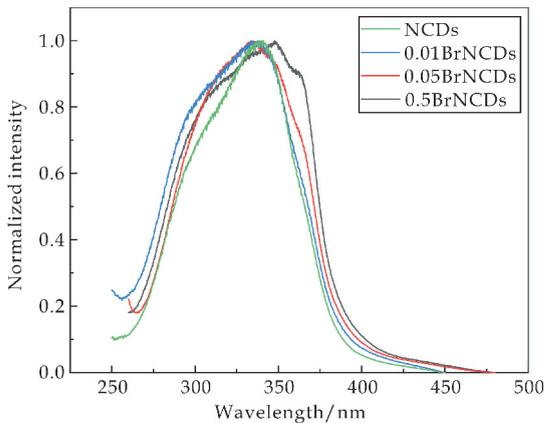


图 7 BrNCDs 磷光激发谱图

2.3.3 磷光寿命

图 8 为 0.01~0.5 g 溴掺杂 BrNCDs 的磷光寿命衰减图谱. 其曲线符合三指数拟合, 根据公式

(1) 可得曲线拟合相关数值.

$$i(t) = \sum \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (i=1,2,3) \quad (1)$$

式(1)中: $i(t)$ 为不同通道的寿命; α_i 为不同通道寿命衰减时间所占比重; t_i 为不同通道寿命衰减时间; τ_i 为不同通道寿命衰减时间.

以 0.01 g BrNCDs 为例, 不同通道寿命分别为 $t_1 \approx 27.82$ ms ($\alpha_1 \approx 1798.35$), $t_2 \approx 230.24$ ms ($\alpha_2 \approx 1220.77$), $t_3 \approx 822.09$ ms ($\alpha_3 \approx 360.69$). 然后, 通过拟合的相关数值, 由公式(2)可计算 0.01 BrNCDs 的平均寿命为 493 ms.

$$t_{avg} = \sum \alpha_i t_i^2 / \alpha_i t_i \quad (i=1,2,3) \quad (2)$$

式(2)中: α_i 为不同通道寿命衰减时间所占比重; t_i 为不同通道寿命衰减时间; t_{avg} 为磷光发光寿命.

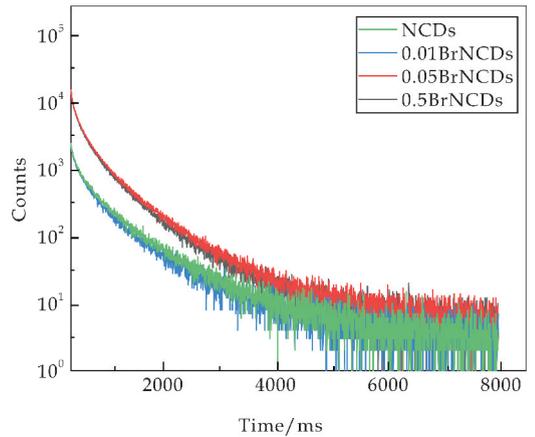


图 8 BrNCDs 磷光寿命谱图

表 1 是通过公式(1)计算的不同 Br 掺杂量碳量子点的磷光寿命. 由表 1 可以看出 Br 原子的引入使得 CQDs 的磷光寿命得到了显著的提升, 经过分析认为, 由于系间窜跃(ISC)的过程中伴随着电子自旋方向的改变, 而电子自旋方向的改变, 系有强烈的磁场作用诱导所引起的, 在原子核附近, 尤其像 Br 这样的重原子核附近, 存在着强烈的磁场, Br 原子的引入可以在碳点中产生重原子效应, 这是因为重原子的高核电荷引起或增强了溶质分子的自旋-轨道耦合作用, 从而提高处于激发单重态 S_1 的电子通过系间窜跃过程(ISC)跃迁到激发三重态 T_1 的速率常数, 从而使得处于单重激发态 S_1 的多数电子通过 Br 原子核的磁场诱导作用转变为三重激发态电子, 从而使得磷光增强.

此外, 随着 Br 掺杂量的提高, 使得 BrNCDs 的磷光寿命呈现出了下降的趋势, 经过分析认为, 虽然 Br 原子的引入会提高处于激发单重态 S_1 的电子通过系间窜跃过程(ISC)跃迁到激发三重态 T_1 的速率常数, 从而使得处于单重激发态 S_1 的多数电子通过 Br 原子核的磁场诱导作用转变为三重激

发态电子,但是,随着 Br 原子含量的增加,同时也使得处于 T_1 的三重激发态电子回到基态 S_0 的速率提高,因而,随着 Br 的掺杂量的升高,使得 BrNCDs 的磷光寿命呈现出了下降的趋势。

表 1 不同 Br 掺杂量碳量子点的磷光寿命

样品	0 g NCDs	0.01 g BrNCDs	0.05 g BrNCDs	0.5 g BrNCDs
磷光寿命/ms	112	493	435	406

2.3.4 BrNCDs 碳量子点在防伪技术中的应用

将制备的 BrNCDs 粉末与芦荟胶按照一定的比例混合,将其搅拌均匀,采取丝网印刷的方法,将 BrNCDs 与芦荟胶的混合物涂在制有“陕西科技大学徽”图案的网版上,然后用刮刀进行刮涂,如图 9 所示,在可见光下,肉眼几乎观察不到任何图案;而在紫外灯下,呈现出了整体清晰可见,且为蓝色荧光的图案;当紫外灯关闭后,图案整体由蓝色荧光变为绿色磷光,肉眼观察 7~8 秒后,绿色磷光图案消失。



图 9 基于 BrNCDs 的防伪印刷照片

3 结论

综上所述,本实验以丙烯酰胺、柠檬酸、尿素为前驱体,以溴化苜为重原子掺杂剂,成功的制备出了室温磷光 BrNCDs,产物展现出了优异的水溶性,良好的分散性以及明亮的蓝色荧光和绿色磷光特性。

结果表明,因 Br 的引入产生的重原子效应对碳量子点的磷光寿命具有显著的提升,BrNCDs 的磷光寿命高达 493 ms. 本文制备的溴掺杂碳量子点可应用于信息加密、高级防伪以及安全墨水等领域,研究结果为室温磷光碳量子点的应用拓宽了道路。

参考文献

[1] Xu H, Chen R, Sun Q, et al. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(10): 3 259-3 302.
 [2] Zhen X, Tao Y, An Z, et al. Ultralong phosphorescence of water-soluble organic nanoparticles for in vivo afterglow imaging[J]. Advanced Materials, 2017, 29(33): 1 606 665. 1-1 606 665. 7.
 [3] Min S K, Lee D, Seo S, et al. Tailoring intermolecular interac-

tions for efficient room-temperature phosphorescence from purely organic materials in amorphous polymer matrices[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(42): 11 566-11 566.

- [4] Li W, Zhou W, Zhou Z, et al. A universal strategy for activating the multi-color room-temperature afterglow of carbon dots in a boric acid matrix. [J]. Angewandte Chemie, 2019, 58(22): 7 278-7 283.
 [5] Yang X G, Yan D. Long-afterglow metal-organic frameworks: Reversible guest-induced phosphorescence tunability[J]. Chemical Science, 2016, 7: 4 519-4 526.
 [6] 许并社, 许佳聪, 郑静霞, 等. 碳量子点在光电器件中的应用进展[J]. 科学通报, 2019, 64(14): 1 441-1 455.
 [7] Li Q, Ming Z, Yang M, et al. Induction of long-lived room temperature phosphorescence of carbon dots by water in hydrogen-bonded matrices[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 734-736.
 [8] 贺平, 袁方龙, 王子飞, 等. 基于碳量子点的光电器件应用新进展[J]. 物理化学学报, 2018, 34(11): 1 250-1 263.
 [9] Ponomarenko L A, F Schedin, Katsnelson M I, et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots[J]. Science, 2008, 320(5 874): 356-358.
 [10] Zhu J, Bai X, Chen X, et al. Spectrally tunable solid state fluorescence and room-temperature phosphorescence of carbon dots synthesized via seeded growth method[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(9): 1 801 599. 1-1 801 599. 7.
 [11] Wang L, Li W, Yin L, et al. Full-color fluorescent carbon quantum dots[J]. Science Advances, 2020, 6(40): 8 688-8 713.
 [12] Akansha, Mehta, Amit, et al. Band gap tuning and surface modification of carbon dots for sustainable environmental remediation and photocatalytic hydrogen production: A review-Science Direct[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 15(250): 109 486-109 486.
 [13] Atchudan R, Jebakumar T N, Edison I, et al. Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging [J]. Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2021, 1(126): 114 417.
 [14] Lin Y, Tang Z, Zhang Z, et al. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $Sr_2MgSi_2O_7$ -based photoluminescent phosphor[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(16): 1 505-1 506.
 [15] Zhang P, Ming Xia X U, Zheng Z T, et al. Microwave synthesis and characterization of new red long afterglow phosphor $Sr_3Al_2O_6:Eu$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(S1): s423-s425.
 [16] Zhang J, Zhang Z, Wang T, et al. Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Nd, Eu$ [J]. Materials Letters, 2003, 57(26/27): 4 315-4 318.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0111-08

碳含量对新型 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 吸锂性能的影响

于成龙¹, 程 航¹, 金党波², 宋 杰¹, 杨晨光¹,
李 海¹, 文 毓¹, 华建梅¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西金灏科技有限公司, 陕西 西安 710000)

摘 要:粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 具有高平衡吸附容量、平衡吸附速率和低的溶损率, 是一种性能优异的锂离子筛。但在实际应用中存在回收困难、流损大的问题, 通常采用成型的方法解决。借鉴核聚变工程领域中 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 小球制备工艺, 制备了以多孔碳材料为基体的新型 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛, 研究了不同 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附容量, C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 Li^+ 吸附容量最大, 为 53.46 mg/g。对其吸附动力学进行了研究, 各 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛均适用伪二级动力学解释。用 SEM 分析 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛形貌, 发现成型后大尺寸和小尺寸的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛颗粒尺寸均减小, 团聚现象消失, 均匀的分布在 C 膜上。用 XRD 测试分析 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的物相, 发现吸附后 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 三强特征衍射峰位置向高角度方向偏移, 平均晶粒尺寸减小, 会导致吸附容量提高。用 Raman 测试分析 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的键合关系, 位于 153 cm^{-1} 、 374 cm^{-1} 和 611 cm^{-1} 处振动峰向低波数方向偏移, 201 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 处振动峰向高波数方向偏移, 对吸附容量的提升有明显促进作用。

关键词: $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$; 新型锂离子筛; 吸锂性能**中图分类号:** TF11 **文献标志码:** A

Effect of carbon content on lithium absorption performance of a novel $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ lithium ion sieve

YU Cheng-long¹, CHENG Hang¹, JIN Dang-bo², SONG Jie¹,
YANG Chen-guang¹, LI Hai¹, WEN Yu¹, HUA Jian-mei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Jinfeng Science and Technology Co., Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: $\text{TiO}(\text{OH})_2$ lithium ion sieves have excellent performance as higher equilibrium adsorption capacity, higher equilibrium adsorption rate and lower dissolution loss rate. Yet in the actual application, there arises problems such as decreased recycling ability and larger flow loss, for which forming is the way to solve them. In this article, referring the preparation method of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ pebbles in nuclear fusion engineering, the novel $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ lithium ion sieves on porous carbon material are prepared. The adsorption capacity of the TiO

* 收稿日期:2021-05-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51302159); 陕西科技大学先进能源材料实验室冬季大创新计划项目(GTWT-2021-01)

作者简介:于成龙(1979—),男,江苏盐城人,副教授,博士,研究方向:先进能源材料

(OH)₂/C lithium ion sieves with different carbon content is explored. When the carbon content is 1 : 0.25, the adsorption capacity can reach 53.46 mg/g. The adsorption kinetics of TiO(OH)₂/C lithium ion sieves with different carbon content are explored by the pseudo-second order kinetics model. The morphology of TiO(OH)₂/C lithium ion sieves is observed by SEM, in which the TiO(OH)₂ particles are uniformly distributed on the carbon membrane. The phase of TiO(OH)₂/C lithium ion sieves is analyzed by XRD. It is found that the position of characteristic diffraction peak of TiO(OH)₂ shifts to a higher angle after adsorption, and the average grain size decreases, which can cause the increase of the adsorption capacity. Raman test is used to analyze the bonding relationship of TiO(OH)₂/C lithium ion sieves. After adsorption, the vibration peaks at 153 cm⁻¹, 374 cm⁻¹ and 611 cm⁻¹ are shifted to lower wavenumber, while these at 201 cm⁻¹ and 490 cm⁻¹ are shifted to higher wavenumbers, which can serve as the evidence for cause of the increased adsorption capacity.

Key words: TiO(OH)₂/C; novel lithium ion sieve; Li⁺ adsorption performance

0 引言

锂是重要的战略金属资源,受先进能源材料产业的拉动,在国民经济和国防建设中具有重要的战略地位,被誉为“21 世纪的能源金属”^[1]. 锂主要来源于矿石资源和锂水资源,其中超过 60% 的锂存在于盐湖卤水和海水中. 目前,常用的提锂方法中离子筛吸附法因具有高选择性、高循环稳定性、高饱和吸附容量的特点,是最有前景的提锂方法之一^[2,3]. 锂离子筛的类型主要有锰氧化物、钛氧化物、铝酸盐、铈酸盐、铈酸盐、复合金属氧化物等^[4],其中锰氧化物和钛氧化物是研究热点. 锰氧化物型锂离子筛具有较高的吸附容量、吸附速率和良好的吸附选择性^[5,6]. 但是,在酸洗过程中存在 Mn³⁺ 的歧化反应和 Jahn-Teller 效应,较高的 Mn²⁺ 溶损率不利于长期循环使用^[7,8]. 而层状 TiO(OH)₂ (也常写作 H₂TiO₃) 锂离子筛中的 Ti⁴⁺ 具有高度稳定性,溶损率远远低于 Mn²⁺,解决了锂离子筛的溶损问题,还兼具良好的化学稳定性和较高的吸附容量^[9,10]. 但超细的 TiO(OH)₂ 粉体锂离子筛在工业应用中,存在着回收困难、流损大的问题,不能直接应用于盐湖卤水或海水的提锂.

目前,通常采用成形的方法解决粉体 TiO(OH)₂ 锂离子筛在溶液中的回收困难问题. Liyuan Zhang 等^[11]将 H₂TiO₃ 颗粒负载在多孔 α-Al₂O₃ 泡沫陶瓷上,解决了锂离子筛的回收问题,但与粉体锂离子筛相比,其平衡吸附容量下降了 49.8%. Lawrence A Limjoco 等^[12]将 Li₂TiO₃ 负载在 PVA 泡沫上,制备出便于回收的块状锂离子筛,但当 Li₂TiO₃ 加载量低时,PVA 泡沫表现出较差的选择性吸附性能. Chosel P Lawagon 等^[13]用静电纺丝法制备了纤维状的锂离子筛,但锂离子筛的加载量较小,基体材料占据的体积较大,存在较大的浪费. 在成形过程中,基体材料对吸附容量、吸

附速率、选择性吸附、循环稳定性等影响极大. 多孔碳膜具有高渗透性、高稳定性、高比表面积、高机械强度和化学惰性等优点,被广泛应用于吸附分离领域^[14]. Yu 等^[15]采用 C₆H₈O₇ · H₂O 和 Li₂TiO₃ 混合,合成了 TiO(OH)₂/C 锂离子筛,具有优异的选择性吸附性能和循环稳定性.

本文借鉴于核聚变工程领域中 β-Li₂TiO₃ 小球制备工艺,以多孔碳材料为基体,制备 TiO(OH)₂/C 锂离子筛^[16]. 研究了不同 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛对锂离子吸附容量的影响,并对其吸附动力学进行了研究. 采用 SEM 测试分析 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的形貌. 采用 XRD 测试分析 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附前后的物相,采用 Raman 测试分析 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附前后的键合关系,研究 C 含量对吸附容量影响的主要原因.

1 实验部分

1.1 主要材料

锐钛矿相二氧化钛 TiO₂ (分析纯,纯度 ≥ 98%, 国药集团化学试剂有限公司,中国),一水合氢氧化锂 LiOH · H₂O (分析纯,纯度 ≥ 98%, 国药集团化学试剂有限公司,中国),一水合柠檬酸 C₆H₈O₇ · H₂O (分析纯,纯度 ≥ 98%, 国药集团化学试剂有限公司,中国),1-辛醇 C₈H₁₈O (分析纯,纯度 ≥ 98%, 国药集团化学试剂有限公司,中国),浓盐酸 HCl (分析纯,纯度 ≥ 98%, 国药集团化学试剂有限公司,中国). 所有的试剂都是购买后直接使用,未经过进一步提纯.

1.2 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的制备

首先采用水热法制备 Li₂TiO₃ 前驱体. 称取 Li : Ti 比为 2 : 1 的 LiOH · H₂O 和锐钛矿相 TiO₂ 粉体置于水热釜中,加入 70% 填充比的蒸馏

水,其中 Li⁺ 浓度为 2 mol/L. 超声处理 15 min 后密封置于烘箱中,在 120 °C 反应 2 h. 将反应结束后的样品 50 °C 烘干,研磨后将样品置于瓷舟中在箱式电阻炉内 700 °C 煅烧 12 h,得到 Li₂TiO₃ 前驱体^[17].

用所制得的 Li₂TiO₃ 前驱体和 C₆H₈O₇ · H₂O 制备 Li₂TiO₃/C 凝胶块. 称取摩尔比为 1 : 0.25、1 : 0.50、1 : 0.75、1 : 1.00、1 : 1.25 和 1 : 1.50 的 Li₂TiO₃ 和 C₆H₈O₇ · H₂O 并混合均匀. 加入一定量的浓度为 30% 的 H₂O₂, 将 Li₂TiO₃ 在悬浮液中的浓度控制为 25%. 在 60 °C 水浴中超声 1.5 h 并持续搅拌. 加入与 Li₂TiO₃ 的质量比为 0.33% 的 1-辛醇再超声处理 15 min 得到浆料. 将浆料置于丙酮中固化 3 天后再经 50 °C 干燥 2 天,得到 Li₂TiO₃/C 干凝胶块. 将干凝胶块在 N₂ 气氛下,900 °C 煅烧 4 h,得到 Li₂TiO₃/C^[15].

将 Li₂TiO₃/C 和 0.2 mol/L 的 HCl 溶液混合,120 °C 下酸洗 24 h. 用去离子水反复清洗直至上清液为中性,在空气气氛下干燥,得到 TiO(OH)₂/C 锂离子筛. 按照合成过程中 Li₂TiO₃ 和 C₆H₈O₇ · H₂O 的混合比例,将最终制得的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛编号为 C 含量 1 : x(x=0.00、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 和 1.50) 的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛.

1.3 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附实验

配制 pH 值为 11.73, Li⁺ 浓度为 350 mg/L 的 LiOH 标准溶液. 按照液固比为 1 000 : 1(mL/g) 称取 TiO(OH)₂/C 锂离子筛加入 LiOH 标准溶液中. 在温控磁力搅拌机上搅拌 4 h 进行吸附实验,依次在吸附开始后的 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、3 h 和 4 h 取样. 将所取得的样品置于离心机中进行离心,取上清液保存,并将沉淀物倒回继续搅拌.

1.4 吸附动力学

由式(1)和式(2)可以计算平衡吸附容量(q_e)和各时刻的吸附容量(q_t).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

式(1)、(2)中: q_e (mg/g) 为 TiO(OH)₂/C 锂离子筛在吸附平衡时 Li⁺ 的吸附容量; q_t (mg/g) 为 TiO(OH)₂/C 锂离子筛在 t 时 Li⁺ 的吸附容量; C_0 为吸附前溶液中 Li⁺ 浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡时溶液中 Li⁺ 浓度(mg/L); C_t 为 t 时刻溶液中 Li⁺ 浓度(mg/L); m 为 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的质量(g); V 为溶液的体积(mL).

用伪二级动力学研究 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的吸附动力学. 式(3)为伪二级动力学方程,通过对

各时刻的吸附容量进行拟合,可以计算得出 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的平衡吸附容量 q_e 和吸附速率常数 k_2 .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t_2 \quad (3)$$

式(3)中: q_e (mg/g) 为 TiO(OH)₂/C 锂离子筛在吸附平衡时 Li⁺ 的吸附容量; q_t (mg/g) 为 TiO(OH)₂/C 锂离子筛在 t 时 Li⁺ 的吸附容量; k_2 (g/(mg · h)) 为伪二级动力学方程的吸附速率常数; t_2 (h) 为吸附时间.

1.5 测试与表征

用日本理学公司生产的 X 射线衍射仪($\lambda = 0.1540$ nm, D/max2200PC) 对吸附 Li⁺ 前后的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛进行物相分析,加速电压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描范围为 15 °~70 °. 用英国 Renishaw 公司生产的 Invia 型显微共焦激光 Raman 光谱仪对纯 C、粉体 TiO(OH)₂ 及吸附 Li⁺ 前后的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛进行 Raman 光谱测试,激光束波长为 532 nm. 用日本日立公司生产的扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800) 对其进行微观形貌观察. 用美国 Thermofisher 公司生产的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, IRIS Interpid II) 测试各取样时刻溶液中 Li⁺ 浓度.

2 结果与讨论

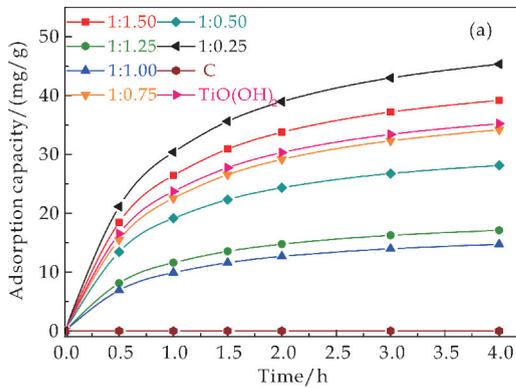
2.1 吸锂性能及吸附动力学研究

图 1(a) 为不同 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附容量随吸附时间变化图,图 1(b) 为伪二级动力学拟合图. 表 1 为不同 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛利用伪二级动力学拟合得到的平衡吸附容量、平衡吸附速率和拟合相关系数参数表.

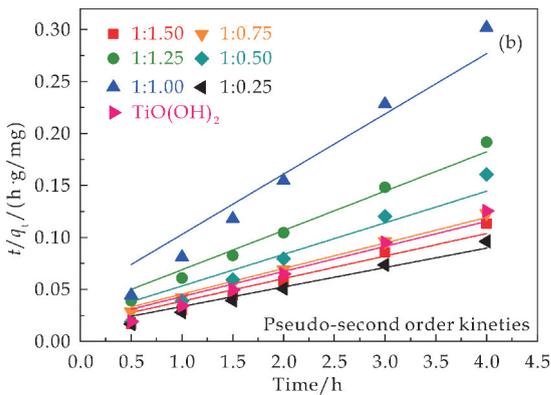
从图 1(a) 可以看出,纯 C 经 4 h 吸附后, Li⁺ 吸附容量始终保持为 0 mg/g, 表明 C 对 Li⁺ 没有吸附. 各 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的吸附容量均呈现先快速增长后趋于平衡的趋势. 在吸附最开始的 1 h 吸附容量快速增长,随后吸附容量缓慢增加,当吸附达到 4 h 时,各 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛的吸附容量均达到或接近平衡. 但不同 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附容量各不相同,差异显著,表明 C 含量对吸附容量有显著影响. TiO(OH)₂ 粉体的 Li⁺ 吸附容量为 41.39 mg/g. C 含量为 1 : 0.25 的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附容量最高,为 53.46 mg/g, 吸附容量提高了 29.16%.

结合表 1 可知,各 C 含量的 TiO(OH)₂/C 锂离子筛吸附速率均大于 0.02 g/(mg · h), 均具有

较快的平衡吸附速率. 平衡吸附速率 k_2 与平衡吸附容量 q_e 呈反比, 平衡吸附容量 q_e 越大, 平衡吸附速率 k_2 越小, 平衡吸附容量最大的 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的平衡吸附速率 k_2 仍有 0.023 50 g/(mg · h), 具有较高的平衡吸附速率.



(a) 吸附容量随吸附时间变化图



(b) 伪二级动力学拟合图

图 1 不同 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附容量随吸附时间变化图和伪二级动力学拟合图

表 1 不同 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛利用伪二级动力学拟合得到的平衡吸附容量、平衡吸附速率和拟合相关系数参数表

Carbon content	Pseudo-second order		
	q_e /(mg/g)	k_2 /(g/(mg · h))	R^2
1 : 0.00	41.39	0.030 92	0.953 98
1 : 0.25	53.46	0.023 50	0.964 95
1 : 0.50	32.92	0.040 32	0.929 86
1 : 0.75	40.63	0.029 17	0.991 38
1 : 1.00	17.26	0.074 60	0.949 99
1 : 1.25	26.45	0.046 07	0.980 50
1 : 1.50	46.03	0.027 95	0.950 66

结合图 1(b) 和表 1 可以看出, 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛和各 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的伪二级动力学拟合参数 R^2 均接近于 1, 表明线性关系强, 各 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附均适合用伪二级动力学解释.

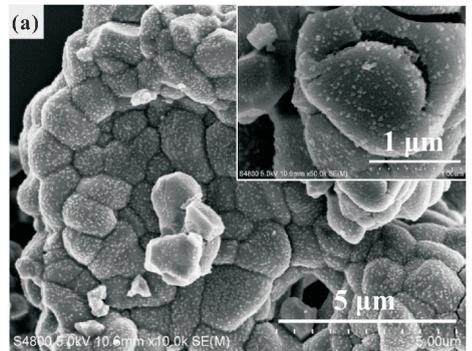
2.2 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 形貌分析

图 2(a) 为粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图谱, 图 2(b) 为对应的大尺寸和小尺寸 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的粒径

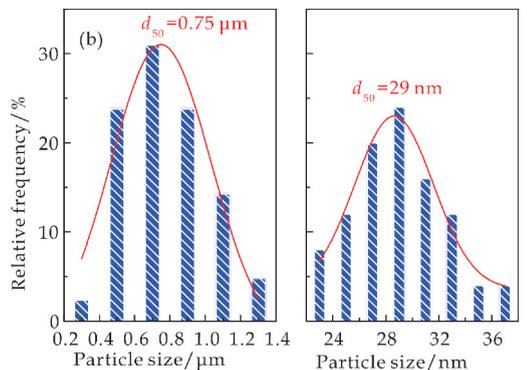
分布直方图, 图 2(c) 为 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的 SEM 图谱, 图 2(d) 为对应的大尺寸和小尺寸 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的粒径分布直方图.

结合图 2(a) 和 (b) 可以看出, 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 呈密集分布的椭球状, 出现明显的团聚现象, 分散性差. $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 颗粒粒径最小值为 0.38 μm 、最大值为 1.22 μm 、中值粒径为 0.75 μm . 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的颗粒上, 均匀分布有小尺寸的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 颗粒, 粒径最小值为 23 nm、最大值为 37 nm、中值粒径为 29 nm.

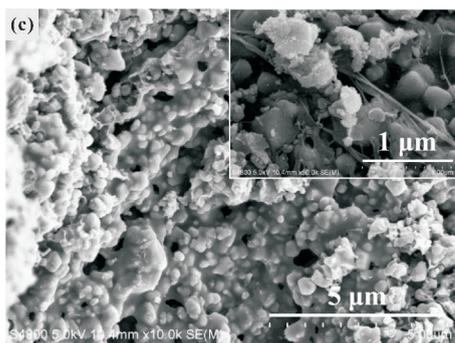
由图 2(c) 和 (d) 可以看出, C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛呈现出与粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 完全不同的形貌. $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 的颗粒尺寸相较粉体有较大程度减小, 粒径最小值为 0.10 μm 、最大值为 0.43 μm 、中值粒径为 0.21 μm . C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛上也分布有小尺寸的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 颗粒, 粒径最小值为 21 nm、最大值为 34 nm、中值粒径为 27 nm. C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛大尺寸颗粒和小尺寸颗粒的尺寸都有一定程度减小, $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 间的团聚现象消失, 均匀散落分布在基体 C 膜上, 构成多维有序的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 结构, 更有利于实际工业应用.



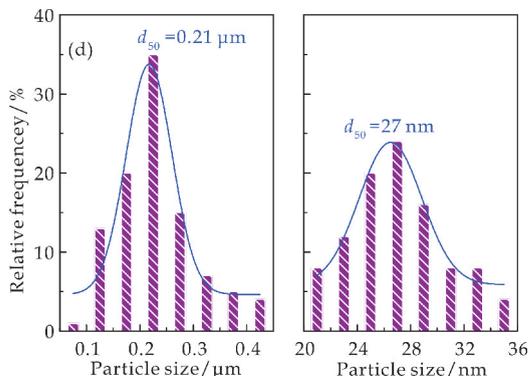
(a) 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ SEM 图谱



(b) 大尺寸和小尺寸 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的粒径分布统计直方图



(c) C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 SEM 图谱



(d) 大尺寸和小尺寸 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的粒径分布统计直方图

图 2 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 和 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的 SEM 图谱和粒径分布统计直方图

2.3 吸附前后物相分析

C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛有最佳的吸附容量, 以下将通过吸附前后物相和键合关系的变化分析其吸附容量提升的原因. 图 3 (a) 为粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛吸附 Li^+ 前后的 XRD 图谱, 图 3 (b) 为 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附 Li^+ 前后的 XRD 图谱. 表 2 列出了粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 和 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附前后 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的三强峰所对应的位置、强度及晶粒尺寸. 结合图 3 和表 2 可以看出, 吸附前后 XRD 图谱的主要峰位置、强度和根据德拜-谢乐公式计算的晶粒尺寸有显著不同, 吸附前后 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的结构发生了变化.

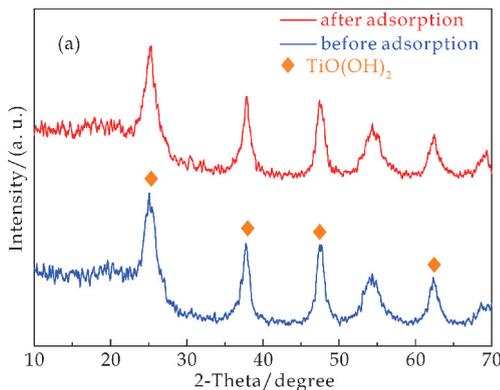
由图 3 (a) 可以看出, 吸附前粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛三强峰分别位于 25.51° 、 37.91° 和 47.36° , 根据德拜-谢乐公式计算得到的三强峰对应的晶粒尺寸分别为 54 nm、71 nm 和 98 nm, 平均晶粒尺寸为 74 nm. 吸附 Li^+ 后, 三强峰依次向低角度方向偏移了 0.34° 、 0.03° 和向高角度方向偏移了 0.14° ; 三强峰的强度依次发生了减弱、相当和增强; 根据德拜-谢乐公式计算, 吸附 Li^+ 后三强峰所对应的晶粒尺寸依次增大了 1 nm、5 nm 和

减小了 22 nm.

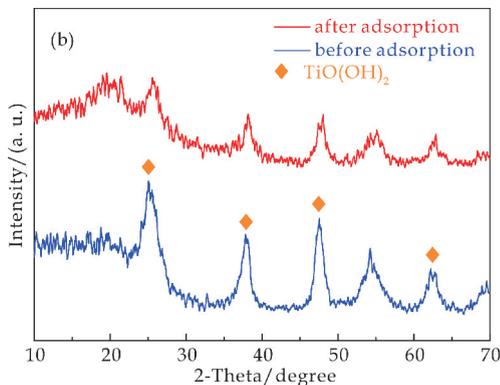
$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附 Li^+ 后, Li^+ 与 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 中的 H^+ 发生交换, Li^+ 进入晶体中. 由于 H^+ 和 Li^+ 的原子半径不同, 原子半径较大的 Li^+ 使周围的晶体场发生畸变, 导致各特征衍射峰位置和计算得到的晶粒尺寸发生变化. 吸附 Li^+ 后其特征峰所对应的强度也发生了明显变化, 表明锂离子筛吸附的 Li^+ 进入 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 晶体后还引起特征峰所对应晶面上的原子排列发生变化.

C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛三强峰位置均向高角度方向偏移, 这是由于成形过程中 C 对 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛影响使 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 三特征衍射峰对应晶面间的结合能减小造成的.

C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附 Li^+ 前后三强峰的位置、强度和计算得到的晶粒尺寸有不同的变化规律. 吸附 Li^+ 后位于 25.56° 、 38.05° 和 47.45° 的特征衍射峰均向高角度方向偏移, 依次偏移的角度为 0.25° 、 0.14° 和 0.24° ; 同时, 三强衍射峰强度均发生了减弱. 根据德拜-谢乐公式计算, 吸附 Li^+ 后, 三强峰所对应的晶粒尺寸依次减小了 3 nm、增大了 103 nm 和 12 nm. 由于 C 的引入导致变化规律不同.



(a) 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的 XRD 图谱



(b) C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的 XRD 图谱

图 3 不同 C 含量的锂离子筛的 XRD 图谱

由表 2 还可看出,粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 和 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 XRD 图谱中三强峰对应晶面的平均晶粒尺寸分别为 74 nm 和 61 nm, C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛平均晶粒尺寸减小,推测其比表面积增大,

晶粒表面的吸附交换位点增多,更有利于吸附,吸附容量将增加,与 2.1 节中 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 Li^+ 平衡吸附容量高于粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛相符.

表 2 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 和 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附前后 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的三强峰所对应的位置、强度及晶粒尺寸表

	$\text{TiO}(\text{OH})_2$ powder			$\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ with carbon contents of 1 : 0.25		
	Position/ (°)	Intensity/Counts	Grain Size/nm	Position/ (°)	Intensity/Counts	Grain Size/nm
Before adsorption	25.51	1 637	54	25.56	648	39
After adsorption	25.17	1 002	55	25.81	348	36
Change	-0.34	-635	+1	+0.25	-300	-3
Before adsorption	37.91	679	71	38.05	371	70
After adsorption	37.88	697	76	38.19	114	173
Change	-0.03	+18	+5	+0.14	-257	+103
Before adsorption	47.36	462	98	47.45	544	75
After adsorption	47.50	781	76	47.69	101	87
Change	+0.14	+319	-22	+0.24	-443	+12

2.4 吸附前后 Raman 光谱分析

图 4(a)、(b)分别为粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛和 C 吸附 Li^+ 前后的 Raman 光谱,图 5 为 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附前后的 Raman 光谱.

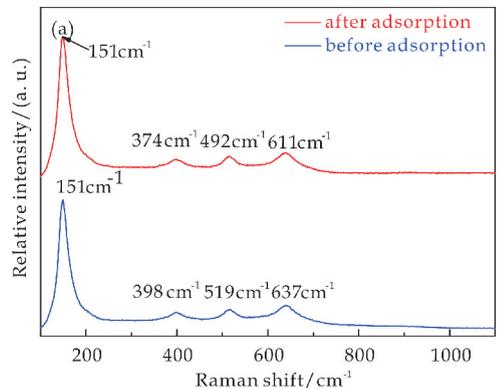
从图 4 可以看出,吸附前粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛在 151 cm^{-1} 、 398 cm^{-1} 、 519 cm^{-1} 和 637 cm^{-1} 处出现振动峰,吸附 Li^+ 后,位于 151 cm^{-1} 处的振动峰位置未发生变化,而位于 398 cm^{-1} 、 519 cm^{-1} 和 637 cm^{-1} 分别向低波数方向偏移 24 cm^{-1} 、 27 cm^{-1} 和 26 cm^{-1} . 振动峰位置的偏移是由于吸附 Li^+ 后, Li^+ 取代 H^+ 导致周围晶体场发生畸变,键合关系发生改变造成的. 而 C 在 $1\ 345\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 588\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 678\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 916\text{ cm}^{-1}$ 处出现振动峰,吸附前后各振动峰的位置均没有发生偏移,由此也可证明在吸附前后 C 没有参与吸附,与 2.1 节中的吸锂性能一致.

从图 5 可以看出, C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附 Li^+ 前出现位于 153 cm^{-1} 、 201 cm^{-1} 、 374 cm^{-1} 、 490 cm^{-1} 、 611 cm^{-1} $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的振动峰;和位于 $1\ 349\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 588\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 683\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ C 的振动峰. 位于 153 cm^{-1} 、 374 cm^{-1} 和 611 cm^{-1} 处 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的振动峰分别向低波数偏移 4 cm^{-1} 、 4 cm^{-1} 和 12 cm^{-1} . 而与粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛振动不同的是,位于 490 cm^{-1} 处和新出现的位于 201 cm^{-1} 处的振动峰向高波数分别偏移了 1 cm^{-1} 和 17 cm^{-1} . 属于 C 的振动峰也发生了偏移,位于 $1\ 349\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 588\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰分别向高波数方向偏移了 9 cm^{-1} 、 4 cm^{-1} , 而位于 $2\ 683\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰分别向低波数方向偏移了 9 cm^{-1} 、 23

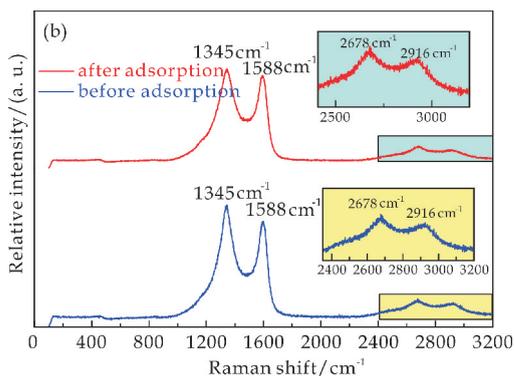
cm^{-1} .

在成形后,粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 位于 151 cm^{-1} 、 398 cm^{-1} 、 519 cm^{-1} 和 637 cm^{-1} 处的振动峰发生了偏移,位于 151 cm^{-1} 处的振动峰向高波数方向偏移了 2 cm^{-1} , 而 398 cm^{-1} 、 519 cm^{-1} 和 637 cm^{-1} 处的振动峰分别向低波数方向偏移 24 cm^{-1} 、 20 cm^{-1} 和 26 cm^{-1} . 位于 201 cm^{-1} 处的振动峰是 $[\text{Li1-O6}]$ 八面体中的 Li1-O 键伸缩振动所致的. 加入的 C 增强了 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛中 Li1-O6 的振动,导致在 201 cm^{-1} 处出现了新的振动峰. 这是 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸附容量提高的主要原因.

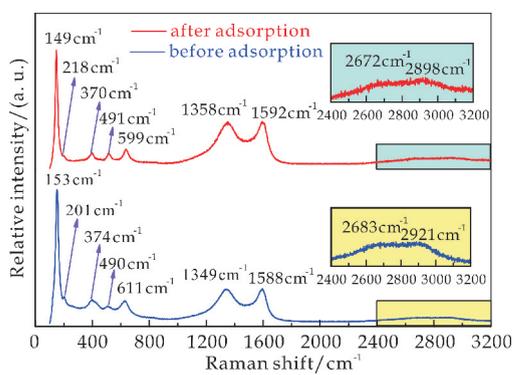
C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛成形后,吸附前后 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 振动峰的不同变化规律,也是由于 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 与 C 结合后键合关系发生改变造成的. 由于 C 不吸附 Li^+ , 因此 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛中 C 振动峰的变化,是 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 吸附 Li^+ 后结构改变所导致的.



(a) 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛的 Raman 光谱



(b) C 的 Raman 光谱

图 4 粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛和 C 的 Raman 光谱图 5 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 Raman 光谱

3 结论

为解决 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 锂离子筛的回收利用困难问题,借鉴核聚变工程领域中 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 小球制备工艺,创新采用多孔碳作为基体材料,制备了不同 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛,研究了不同 C 含量的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛对 Li^+ 的吸附容量,表征了 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的结构,并分析了 C 含量对吸附容量影响的主要原因,得到以下 3 点结论:

(1) C 含量对 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛吸锂性能有显著影响, C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛 Li^+ 吸附容量最大,为 53.46 mg/g;平衡吸附速率与平衡吸附容量成反比, C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛平衡吸附速率为 0.023 50 g/(mg · h),具有较高的平衡吸附速率; C 含量对吸附过程没有影响,均适用伪二级动力学解释。

(2) SEM 测试表明 C 含量为 1 : 0.25 的 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛相较粉体 $\text{TiO}(\text{OH})_2$,大尺寸和小尺寸的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 颗粒尺寸均减小, $\text{TiO}(\text{OH})_2$

的团聚现象消失,均匀分布在 C 膜上,更有利实际工业应用。

(3) XRD 测试表明,吸附后 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 三强峰对应晶面间的结合能减小,三强峰位置向高角度方向偏移, $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛平均晶粒尺寸减小,导致吸附容量提高. Raman 测试表明 $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{C}$ 锂离子筛的键合关系受到 C 的影响,位于 153 cm^{-1} 、 374 cm^{-1} 、 611 cm^{-1} 处振动峰向低波数方向偏移, 201 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 处振动峰向高波数方向偏移,对吸附容量的提升有明显促进作用。

参考文献

- [1] Ying Sun, Qi Wang, Yunhao Wang, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117-807.
- [2] 丁涛, 郑绵平, 彭苏萍, 等. 盐湖提锂工艺—高镁锂比盐湖锂盐吸附剂研发进展[J]. 科技导报, 2020, 38(14): 94-101.
- [3] 刁维柏, 潘建明. 选择性吸附提锂材料的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2 206-2 217.
- [4] Xin Xu, Yongmei Chen, Pingyu Wan, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. Progress in Materials Science, 2016, 84: 276-313.
- [5] Guotai Zhang, Jingze Zhang, Yuan Zhou, et al. Practical synthesis of manganese oxide $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ for an advanced and applicable lithium ion-sieve[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 293: 121-768.
- [6] Qiang Wang, Xiao Du, Fengfeng Gao, et al. A novel $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ /reduced graphene oxide composite film for selective electrochemical capturing lithium ions with low concentration[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 59-67.
- [7] Minmin Chen, Ruyun Wu, Shengui Ju, et al. Improved performance of Al-doped LiMn_2O_4 ion-sieves for Li^+ adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 261: 29-34.
- [8] 于成龙, 宋杰, 宁青菊, 等. H_2TiO_3 新型锂离子筛研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(1): 140-152.
- [9] Liyuan Zhang, Dali Zhou, Qianqian Yao, et al. Preparation of H_2TiO_3 -lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance[J]. Applied Surface Science, 2016, 368: 82-87.
- [10] Shangqing Chen, Zishen Chen, Zhenwei Wei, et al. Titanium-based ion sieve enhanced post-separation ability for high performance lithium recovery from geothermal water[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128-320.
- [11] Liyuan Zhang, Dali Zhou, Gang He, et al. Synthesis of

- H₂TiO₃-lithium adsorbent loaded on ceramic foams[J]. *Materials Letters*, 2015, 145: 351-354.
- [12] Lawrence A Limjuco, Grace M Nisola, Chosel P Lawagon, et al. H₂TiO₃ composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li⁺ from liquid resources[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 504: 267-279.
- [13] Chosel P Lawagon, Grace M Nisola, Rosemarie Ann I Cuevas, et al. Development of high capacity Li⁺ adsorbents from H₂TiO₃/polymer nanofiber composites: Systematic polymer screening, characterization and evaluation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 70: 124-135.
- [14] Wei Xiao, Xingpeng Jiang, Xi Liu, et al. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124 773.
- [15] Cheng Long Yu, Jie Song, Qing Ju Ning, et al. Peculiar shuttle-like nano-sized TiO(OH)₂/C lithium ion sieve with improved adsorption rate and cycling reliability: Preparation and kinetics [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 203: 105 627.
- [16] Cheng Long Yu, Fei Wang, Ai Lin Zhang, et al. Preparation of β-Li₂TiO₃ pebbles by a modified indirect wet chemistry method[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2015, 101: 73-79.
- [17] Cheng Long Yu, Wei Liu, Long Tao Yang, et al. Additives affection properties of β-Li₂TiO₃ pebbles in a modified indirect wet chemistry process[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 480: 310-313.

【责任编辑:陈 佳】

—————
 (上接第 110 页)

- [17] Murru F, Romero F J, Sanchez Mudarra R, et al. Portable instrument for hemoglobin determination using room-temperature phosphorescent carbon dots[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 825.
- [18] Miao Yanming. Detection of glucose with room-temperature phosphorescent quantum dots without conjugation[J]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2015, 5: 112-116.
- [19] Miao Y, X Sun, Lv J, et al. Preparation of single-stranded DNA-templated room-temperature phosphorescent quantum dots and their application for mercury II detection in environmental and biological fluids[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(8): 5 036-5 042.
- [20] Wang F, Peng Q, Hu J, et al. Construction of ratiometric phosphorescent assay with long-lived carbon quantum dots and inorganic nanoparticles for its application in environmental and biological system[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(31): 12 410-12 416.
- [21] Dong X, Wei L, Su Y, et al. Efficient long lifetime room temperature phosphorescence of carbon dots in a potash alum matrix[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(12): 2 798-2 801.
- [22] Tian Z, Li D, Ushakova E V, et al. Multilevel data encryption using thermal-treatment controlled room temperature phosphorescence of carbon dot/polyvinylalcohol composites[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1 800 795.
- [23] Jing T, Rui Z, Jie Z, et al. Large-scale synthesis of N-doped carbon quantum dots and their phosphorescence properties in a polyurethane matrix[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(8): 4 742-4 747.
- [24] Tan J, Zhang J, Li W, et al. Synthesis of amphiphilic carbon quantum dots with phosphorescence properties and their multifunctional applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 42(4): 10 146-10 153.
- [25] Kai J, Wang Y, Cai C, et al. Activating room temperature long afterglow of carbon dots via covalent fixation[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(11): 50-43.
- [26] Liu J, Ning W, Yue Y, et al. Carbon dots in zeolites: A new class of thermally activated delayed fluorescence materials with ultralong lifetimes[J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): e1 603 171.
- [27] Hao Li, Shuai Ye, Jiaqing Guo, et al. The design of room temperature phosphorescent carbon dots and their application as a security ink[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(34): 10 605-10 612.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0119-07

In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的电子结构和光催化特性研究

薛丽丽¹, 李洪亮¹, 窦慧¹, 卢金铎¹, 高静¹, 信天¹, 王强^{2*}

(1. 山东省产品质量检验研究院, 山东 济南 250102; 2. 山东大学微电子学院, 山东 济南 250101)

摘要:为了减小 GaN/ZnO/GaN 异质结的带隙宽度,提高对可见光的吸收,采用第一性原理研究了 In 掺杂对 GaN/ZnO/GaN 异质结形成能、电子结构、光学性质和带边位置的影响. 计算结果表明:In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 异质结界面处的形成能更低,因此容易在界面处形成;In 置换 Zn 和 Ga 使得带隙宽度由 3.03 eV 分别减小到 2.02 eV 和 2.88 eV;掺杂后的吸收系数和光导产生红移,且吸收系数在 2.1 eV 处有吸收峰,与带隙的变化规律一致;掺杂后在可见光区间的折射率实部增大,虚部产生红移;最后 In 取代 Ga 和 Zn 的导带边位置分别为 -0.47 eV、-0.58 eV,价带边位置为 2.41 eV、1.44 eV,满足光催化制氢的条件.

关键词:范德瓦尔斯异质结; 结构稳定性; 光催化特性; 第一性原理

中图分类号:O472⁺.3

文献标志码:A

Study on the electronic structure and photocatalytic performance of In doped GaN/ZnO/GaN van der Waals heterostructure

XUE Li-li¹, LI Hong-liang¹, DOU Hui¹, LU Jin-duo¹,
GAO Jing¹, XIN Tian¹, WANG Qiang^{2*}

(1. Shandong Product Quality Inspection Research Institute, Jinan 250102, China; 2. School of Microelectronics, Shandong University, Jinan 250101, China)

Abstract:In order to reduce the band gap of GaN/ZnO/GaN heterojunction and improve the absorption of visible light, the effects of In-doping on the formation energy, electronic structures, optical properties, and band edge positions of GaN/ZnO/GaN heterojunction were studied by first principles. The results reveal that the formation energy of In doped GaN/ZnO/GaN heterojunction is lower at the interface, so it is easy to form at the interface. In substitution of Zn and Ga reduces the band gap from 3.03 eV to 2.02 eV and 2.88 eV, respectively. Red-shift phenomenon appears in absorption coefficient and optical conductivity after doping, and the absorption coefficient has an absorption peak at 2.1 eV, which is consistent with the variation of band gap. In the visible region, The real part of the refractive index increases and the imaginary part moved to lower energy direction (red shift) after doping. Finally, the conduction band edges of in substituting Ga and Zn are -0.47 eV, -0.58 eV, and the valence band edges are 2.41 eV and 1.44 eV, respectively, which satisfy the con-

* 收稿日期:2021-05-04

基金项目:山东省自然科学基金项目(51903205,41855374); 山东省产品质量检验研究院标准化项目(2019ZJKY028)

作者简介:薛丽丽(1984—),女,山东济南人,工程师,硕士,研究方向:半导体材料

通讯作者:王强(1984—),男,山东济南人,高级工程师,博士,研究方向:半导体材料,275536089@qq.com

ditions of photocatalytic hydrogen production.

Key words: van der Waals heterostructure; structural stability; photocatalytic performance; first principle

0 引言

太阳能电池是指将太阳光转换成电能(包括电压、电流等)的装置. 第一代太阳能电池是 Si、Ga 半导体, 第二代太阳能电池则是由第一代衍生出来的薄膜电池. 前两代太阳能电池基本材料都是半导体, 所以又称为半导体电池^[1-3]. 但是半导体电池能量转换效率不是很高, 为了提高光的转换效率, 1991 年, Regan 和 Gratzel^[1] 提出了染料电池的概念, 并首先用 TiO₂ 作为接收板, 以酞菁染料为光催化剂制作成了首个染料电池. 由于染料电池的光转换效率高, 制作成本低, 光催化染料分子易获得且无污染, 因此该电池成为了第三代光伏电池, 而 GaN、SnO₂、SiC、ZnO 等由于特定的能带结构被选为光生载流子接收板. 其中 ZnO 由于具有优良的半导体光学效应以及化学稳定性等一系列的优点, 在光催化领域得到广泛的应用^[4,5]. 但是纤锌矿 ZnO 带隙宽度过宽(3.2 eV)^[6], 只对紫外光有活性, 光吸收效率低, 另外和其他半导体一样光生载流子复合率高, 导致了光生载流子损失严重^[7], 降低了导带中的电子浓度以及光电流的产生. 因此减少光生载流子复合, 提高对光的吸收率是需要解决的两个问题.

常见的减少光生载流子复合、提高对可见光的吸收的方法包括掺杂^[8,9]、复合半导体等^[10,11]. 复合半导体由于是由不同的半导体材料叠加在一起构成的结构, 而两种不同的半导体的费米能级不同, 结合后电子由费米能级高的一端流向费米能级低的一端, 在界面处构建起微电场, 能够有效阻止载流子复合. 纤锌矿结构的 GaN 也是常见的半导体材料, 与 ZnO 具有类似的结构, 都属于六方晶体, 晶格失配度仅为 1.8%^[12], 容易结合形成稳定的异质结, 因此 GaN/ZnO 异质结被广泛应用于光催化材料领域^[13,14]. 虽然 GaN/ZnO 异质结能够有效分离光生电子和空穴但是对于带隙的减小却比较有限, 因此对于可见光的吸收不是很理想. 为了进一步减小带隙宽度, 提高对可见光的吸收, 各类金属和非金属掺杂 GaN 和 ZnO 半导体得到广泛的研究. 在元素周期表中 In 与 Ga、Zn 原子序数相近, 因此 In 掺杂 GaN 和 ZnO 得到广泛的关注: Alamdari 等^[15] 研究发现 Al-In 共掺杂使得 ZnO 的带隙宽度由 3.75 eV 减小到 3.7 eV, 相应的吸收边也发生了红移; Mourad 等^[16] 发现 In 掺杂能

够减小 ZnO 的带隙宽度, 促进对可见光的吸收; Mimouni 等^[17] 发现 Cr-In 共掺杂使 ZnO 带隙宽度由 3.3 eV 减小到 3.1 eV, 提高了光催化效率; Liau 等^[18] 发现 In-Ga 共掺杂 ZnO 能同时降低价带和导带的位置, 减小带隙宽度; Yu 等^[19] 发现 In 掺杂 GaN/ZnO 异质结后带隙减小, 发光谱红移; Ganesh 等^[20] 发现 In 掺杂 InGaN/GaN 多层量子阱结构能明显增强光电流. 虽然 In 掺杂 ZnO 和 GaN 后能够减小带隙的宽度, 提高可见光的吸收效率, 但是 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 双层异质结对可见光吸收的研究还未见报道. 鉴于此, 采用第一性原理研究 In 元素对 GaN/ZnO/GaN 双层异质结的稳定性、电子结构以及光学特性的影响, 为设计新型可见光催化剂提供理论依据.

1 计算方法与模型构建

为了得到准确的计算结果, 采用了基于密度泛函理论的第一性原理对结构进行了优化, 广义梯度近似采用的是 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函, 考虑到异质结长程作用力很小, 计算过程中采用了 DFT-D2 方法^[21], 采用超软赝势 (Ultra-soft pseudo potential, USPP)^[22] 来描述价电子间的相互作用. 自洽场中的结构优化和能量计算选取的 Monkhorst-Pack^[23] k 点网络为 5×5×2. 考虑到密度泛函理论在计算能带结构时由于库伦屏蔽导致的数据偏小, 采用了杂化泛函 HSE06^[24,25] 对能带、电子结构以及光学性质进行计算. 结构优化收敛标准为: 截断能 450 eV, 最大 Hellmann-Feynman 力偏差小于 0.01 eV/atom, 最大应力偏差低于 0.05 Gpa, 总能量小于 1.0×10⁻⁵ eV/atom.

为验证计算方法的有效性, 文章分别对 GaN、ZnO 单胞进行了优化, 得到 GaN 的晶格常数 $a=b=3.191 \text{ \AA}$, $c=5.19 \text{ \AA}$, ZnO 的晶格常数 $a=b=3.252 \text{ \AA}$, $c=5.312 \text{ \AA}$; Mose 等^[26] 通过密度泛函理论计算得到的 GaN 的晶格常数 $a=b=3.21 \text{ \AA}$, $c=5.23 \text{ \AA}$, 董明慧等^[27] 通过第一性原理得到的 GaN 的晶格常数 $a=b=3.12 \text{ \AA}$, $c=5.13 \text{ \AA}$, ZnO 的晶格常数 $a=b=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.29 \text{ \AA}$, 可以看出文章计算结果和他人得到的非常一致, 因此计算方法可靠.

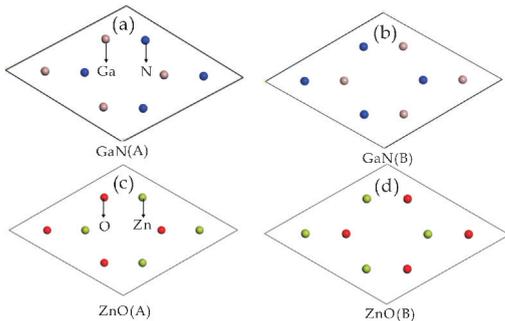
以 GaN 为基底生长 ZnO 薄膜通常沿着密排面(0001)进行, 另外通过上面的计算可知在(0001)面上两种不同晶格常数 a 的错配度只有 1.85%左

右,因此容易形成异质结.所以 GaN/ZnO/GaN 双层异质结也是在(0001)密排面上搭建的.纤锌矿结构的 GaN 与 ZnO 具有类似的结构,都属于六方晶体,在 c 轴方向上按照...ABABAB...方式排列,因此 GaN 有两个不同的原子面 GaN(A)和 GaN(B),图 1(a)、(b)即为 GaN 两个不同的原子面,同理 ZnO 也有两个不同的原子面 ZnO(A)和 ZnO(B),图 1(c)、(d)即为 ZnO 两个不同的原子面,所以 GaN/ZnO 异质结共有 4 种不同的结合方式.为了分析不同原子面之间的结合情况,分别计算了原子层面的结合能、层间距以及原子间距.异质结的结合能

$$E_b = E_{\text{GaN/ZnO}} - E_{\text{GaN}} - E_{\text{ZnO}} \quad (1)$$

方程(1)中: $E_{\text{GaN/ZnO}}$ 、 E_{GaN} 、 E_{ZnO} 分别为 GaN/ZnO、GaN、ZnO 的总能量.

表 1 给出了原子层面的结合能、层间距以及原子间距.可以看出 GaN(A)/ZnO(A)结合能最小($-65.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$),异质结原子层间距最小($d = 2.54 \text{\AA}$),因此 GaN(A)/ZnO(A)结合最稳定.另外比较层内的 Ga-N、Zn-O 键可知,键长基本在 $1.895 \sim 1.897 \text{\AA}$,层内原子键变化不是很明显,本文所有的计算都是在 GaN(A)/ZnO(A)/GaN(A)模型基础上展开的.



(a)GaN(A)面 (b)GaN(B)面 (c)ZnO(A)面 (d)ZnO(B)

图 1 GaN 和 ZnO 不同的原子面

表 1 不同原子层面的结合能、层间距以及原子间距

	GaN(A) /ZnO(A)	GaN(A) /ZnO(B)	GaN(B) /ZnO(A)	GaN(B) /ZnO(B)
$E_b / (\text{meV}/\text{\AA}^2)$	-65.8	-12.3	-15.4	-43.6
$d / \text{\AA}$	2.54	3.62	3.78	3.21
$B_{\text{Zn-O}} / \text{\AA}$	1.897	1.896	1.896	1.894
$B_{\text{Ga-N}} / \text{\AA}$	1.897	1.895	1.896	1.896

图 2 即为 GaN/ZnO/GaN 双层异质结,两侧为 GaN,中间部分为 ZnO.为了分析 In 原子取代不同位置的 Ga 和 Zn 的稳定性,分别选取了异质结附近的 Ga、Zn 原子,即 Ga(near1)、Ga(near2)、Zn(near)以及远离异质结的 Ga、Zn 原子,即 Ga(far1)、Ga(far2)、Zn(far)作为被取代的原子进行

建模.为了研究单个异质结的光学性质,阻止临近异质结的相互影响,在(0001)平面上设置了 20\AA 的真空层.

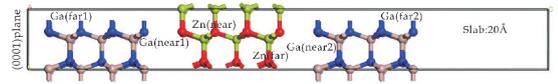


图 2 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结

2 结果与讨论

2.1 优化结果

Yu 等^[19]发现 In 掺杂 GaN/ZnO 异质结后浓度为 6.5wt% 时带隙最小;Ganesh 等^[20]发现以 5wt% 的 In 掺杂 InGaN/GaN 多层量子阱结构后能明显增强光电流.查找相图发现纤锌矿结构的 GaN 与 In 能够形成 InGa_3N_4 的结构,即 In 在纤锌矿结构 GaN 最高能占到 12.5at%,纤锌矿结构的 ZnO 与 In 能够形成 $\text{In}_2\text{Zn}_4\text{O}_6$ 的结构,即 In 在纤锌矿结构 ZnO 最高能占到 16.6at%.考虑到 In 在 GaN 和 ZnO 中的固溶度,超晶胞选取的是 2×2 结构,对应的 In 在 GaN 和 ZnO 中的含量为 7at%.为了研究 In 原子取代 Ga、Zn 的难易,本文计算了掺杂后的形成能,形成能越小越容易形成.

表 2 是计算得到的形成能 E_{form} ^[27],其中 E_{doped} 是掺杂后的能量, E_{pristine} 是未掺杂前的能量, μ_{In} 是 In 原子的化学势, μ_{X} 是被替换原子的化学势.

$$E_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pristine}} - \mu_{\text{In}} + \mu_{\text{X}} \quad (2)$$

从表 2 可以看出,异质结附近的 Ga、Zn 原子,即 Ga(near1)、Ga(near2)、Zn(near)被 In 取代后的形成能分别为 -3.68 eV 、 -3.72 eV 、 -4.25 eV ,而远离异质结的 Ga、Zn 原子,即 Ga(far1)、Ga(far2)、Zn(far)被 In 取代后的能量分别为 -3.35 eV 、 -3.42 eV 、 -4.01 eV .可以看出,在界面处的形成能相对较低,因此更容易形成,这主要是因为界面处的原子层面间距较大,因此掺杂原子在界面处引起的晶格畸变比较小,所以能量较低.另外比较表 1 中 GaN(A)/ZnO(A)原子层面间距与掺杂后的原子层面间距可知,在界面处掺杂后原子层面间距约为 2.4\AA ,而未掺杂前约为 2.5\AA ,减小了约 4%,主要是由于掺杂原子与基体原子存在库伦吸引作用,但是由于层面距离较大,因此作用非常有限,而基体内部区域的掺杂对于异质结基本没有影响.由于 In 更容易在界面处形成,故关于光学和催化性质的计算都是 In 取代界面处的 Ga 和 Zn 原子展开的.

表 2 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结不同点阵位置的形成本、层间距以及原子间距

	Ga (near1)	Ga (near2)	Zn (near)	Ga (far1)	Ga (far2)	Zn (far)
E_{form}/eV	-3.68	-3.72	-4.25	-3.35	-3.42	-4.01
$d/\text{\AA}$	2.43	2.42	2.38	2.56	2.56	2.45
$B_{\text{Zn-O}}/\text{\AA}$	1.886	1.897	2.105	1.896	1.902	2.112
$B_{\text{Ga-N}}/\text{\AA}$	2.025	2.131	1.923	2.131	2.124	1.867

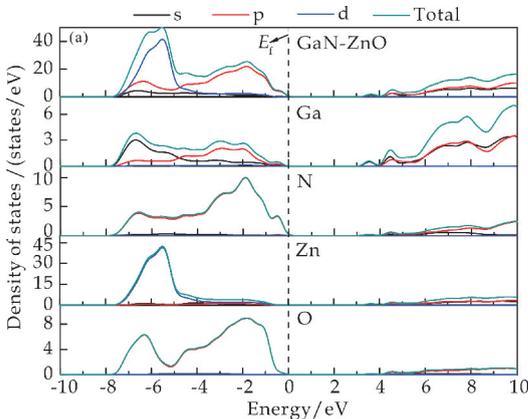
2.2 态密度

图 3 是 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的态密度图,图中虚线位置为费米能级 E_f . 图 3(a)是纯净的 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的态密度图,可以看出价带主要由 Ga-4s、Ga-4p、Zn-3d、O-2p、N-2p 态组成,导带主要由 Ga-4s、Ga-4p、Zn-3p、O-2p、N-2p 态组成.

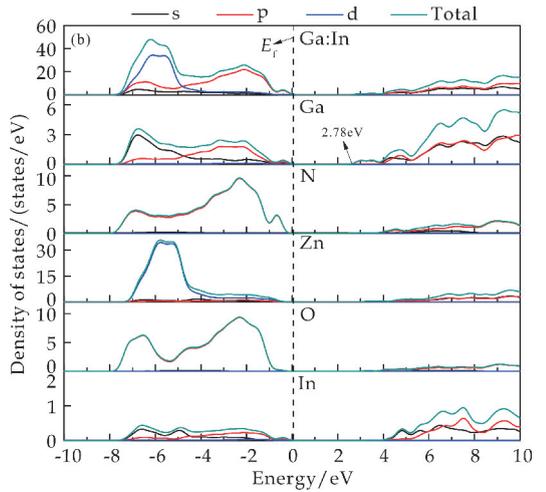
图 3(b)是 In 取代 Ga 之后的态密度图,可以看出 Ga 的导带底 4p 态由 3.2 eV 向下移动到 2.78 eV 处,而价带顶几乎没变化,因此带隙宽度由 3.03 eV 减小到 2.88 eV. 这主要是由于 In 的导带部分和 Ga 的导带电子云存在重叠,根据能带理论可知,电子云重叠产生的重叠积分会导致能带展宽,所以 Ga 原子的导带向两侧展开,最终压缩带隙减小.

图 3(c)是 In 取代 Zn 之后的态密度图,可以看出 In 取代 Zn 之后 Zn 的价带顶 3d 态向上移动到 0.13 eV 处,而 Ga 的导带底 4p 态由 3.2 eV 向下移动到 2.15 eV 处,最终导致带隙宽度减小到 2.02 eV. In 的价带部分和 Zn 的价带也有很大区域重叠,导致价带顶向高能级方向移动,减小了带隙宽度.

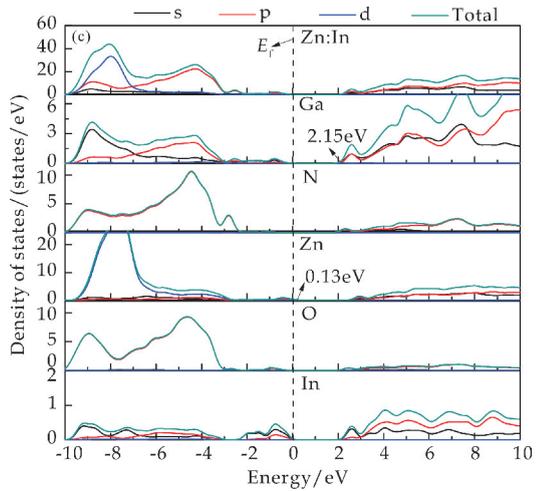
图 3(d)是 In 同时取代 Ga 和 Zn 之后的态密度图,In 同时取代 Ga 和 Zn 之后 Ga 的价带顶和导带底已经融合在一起,半导体性质消失. 从图 3 可以看出 In 取代 Ga 和 Zn 都能够减小带隙宽度,而 In 取代 Zn 效果更加明显. 由于 In 同时取代 Ga 和 Zn 之后异质结带隙消失,不再具有半导体性,因此对于光学性质的计算没有考虑 In 同时取代 Ga 和 Zn 的情况.



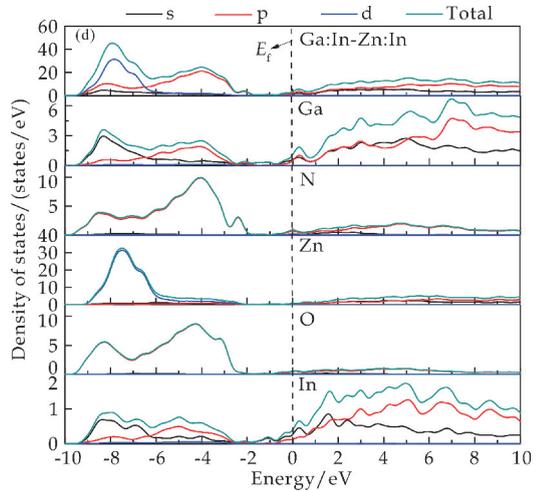
(a) 纯净的 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结电子态



(b) In 置换 Zn 后的电子态



(c) In 置换 Ga 后的电子态



(d) In 同时置换 Zn 和 Ga 后的电子态

图 3 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的电子态 (E_f 为费米能级)

2.3 吸收系数

在计算光学吸收的过程中应该清楚介电常数方程的含义,介电常数方程包括实部(ϵ_1)和虚部(ϵ_2)两部分, ϵ_1 、 ϵ_2 和价带以及导带的关系由方程

(3)、(4)给出^[28]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{VC} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|e \cdot M_{CV}(k)|^2}{[E_C(k) - E_V(k)]^2} \frac{h^3}{[E_C(k) - E_V(k)]^2 \omega^2} \quad (3)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{VC} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(k)|^2 \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega] \quad (4)$$

方程(3)、(4)中: ω 是圆频率, e 是一个电子电量, C 是导带, V 是价带, BZ 为第一布里渊区间.吸收系数 I 和 ϵ_1 、 ϵ_2 的关系可由方程(5)给出^[27]

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} [\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1]^{1/2} \quad (5)$$

图 4 是 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的吸收系数.未掺杂的 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结吸收边基本都大于 3 eV,而在可见光区域(1.64~3.19 eV)几乎没有吸收,这主要是由于纯净的 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结带隙过宽造成的. In 取代 Ga 和取代 Zn 的吸收光谱向图的左部(低能级方向)移动,也就是产生了红移,但是 In 取代 Zn 之后红移的效果更加明显,且在 2.1 eV 位置处存在一吸收峰.图 4 吸收系数的变化规律与图 3 中带隙宽度的变化规律一致: In 取代 Ga 和取代 Zn 后都能够减小带隙宽度且取代 Zn 后的带隙宽度减小更为明显.

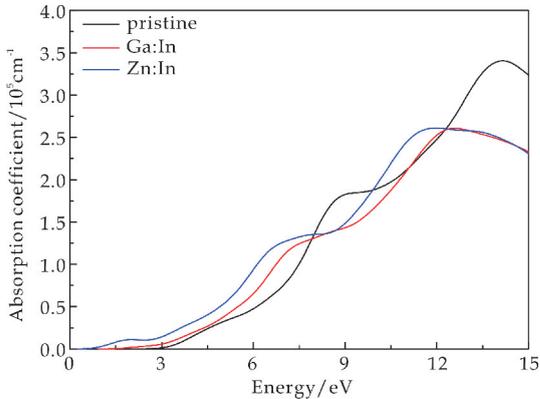


图 4 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的吸收系数

2.4 复折射率

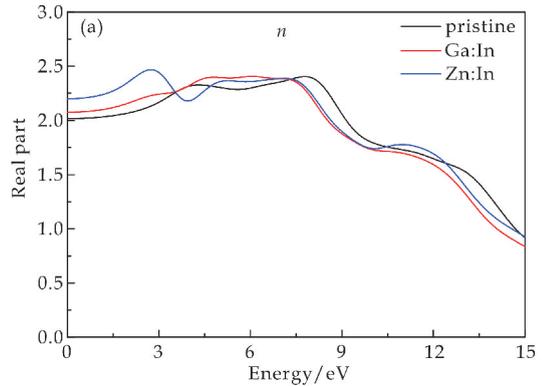
光在介质中的吸收和传播还可以通过折射率来研究,其中实部(n)与光的折射有关,实部越大则折射率越大,虚部(k)与光的吸收有关,又称为消光系数,虚部越大则吸收越强.折射率和介电常数从不同的角度描述了光的介质中的传播和吸收,两者之间的关系可由方程(6)、(7)得到^[29]

$$n(\omega)^2 - k(\omega)^2 = \epsilon_1(\omega) \quad (6)$$

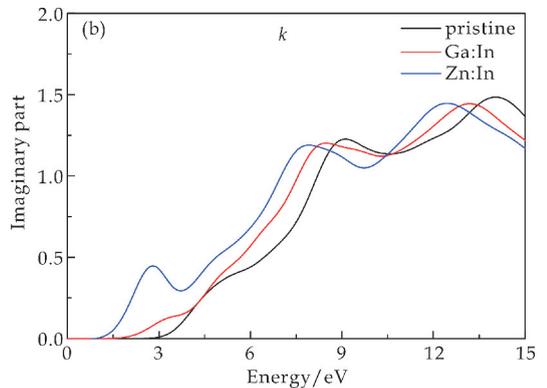
$$2n(\omega)k(\omega) = \epsilon_2(\omega) \quad (7)$$

图 5 是 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯

异质结的折射率,图 5(a)是折射率的实部(n),可以看出,在可见光区间, In 取代 Ga 和 Zn 之后的折射率都要高于纯净的 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的折射率,且 In 取代 Zn 之后的折射率提高的更加明显.图 5(b)是折射率的虚部(k),在可见光区间 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结后导致了折射率虚部(k)向低能级方向移动,即产生红移,与吸收系数的变化规律一致,且 In 取代 Zn 的效果更明显.



(a) 折射率实部



(b) 折射率虚部

图 5 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的折射率

2.5 光电导

半导体材料受到光照后产生的非平衡载流子增大,因此导电性增强.对于掺杂半导体,除了产生本征光电导外,电子还可以从施主激发态跃迁到导带底部,或者空穴从受主激发态跃迁到价带顶部,这是两种形式的杂质光电导.根据半导体理论可知,掺杂半导体的光电导可以由方程(8)得到,其中 σ 为光电导, n_0 为电子浓度, m_e^* 为电子有效质量, τ_e 为弛豫时间, E 为光子能量.从中也可以看出电子浓度 n_0 与光子能量 E 有关,暨光电导与光子能量有关.

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{m_e^*} \tau_e \quad (8)$$

$$n_0 = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\Delta E/k_B T} \left(\frac{E - E_c}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{dE}{1 + e^{(E - E_f)/k_B T}}$$

由于图 6 是 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的光电导,单位为 S/cm,计算过程仅考虑了光生载流子的效应,没有计入载流子迁移率等因素.从图中可以看出,在可见光区间光电导与吸收系数非常相似:In 取代 Ga 和 Zn 之后的光电导发生红移,因此光生载流子浓度增大,有利于吸收可见光,且 In 置换 Zn 元素光电导在 2.7 eV 附近产生了一个峰值,有利于光生载流子的产生和移动.由于没有计入载流子迁移率等因素,比较图 4 吸收系数和图 6 光电导可知:虽然总体变化趋势一致,但是局部存在一定的差别,如 In 取代 Zn 后的光电导在 2.75 eV 处非常强,但是吸收系数不是很明显.

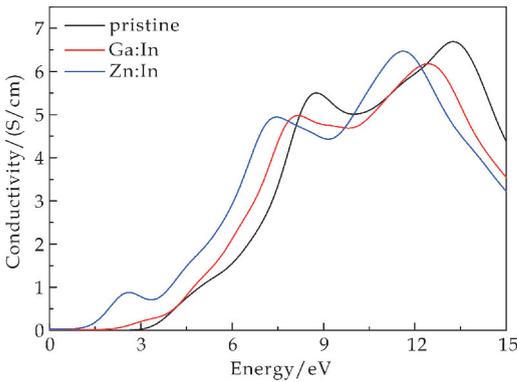


图 6 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的光电导

2.6 光催化特性

为了研究 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结光催化水解制氢的作用,采用了 HSE06 计算了异质结的能带排列. Nethercot^[30] 研究发现半导体存在良好的光催化效果必须满足电化学条件,即:导带边的电势不能高于 H⁺/H₂ 的还原电势 (0 eV),价带边的电势不能低于 O₂/H₂O 的氧化电势 (1.23 eV),只有满足这两方面的条件光生载流子才能产生.带边位置可由方程(9)、(10)计算得到.

$$E_{CB} = X - E_e - \frac{1}{2} E_g \quad (9)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (10)$$

方程(9)、(10)中: E_e 是标准氢电势 (Normal Hydrogen Electrode, NHE) 约为 4.5 eV, X 是研究体系的平均电负性, E_g 是带隙宽度.

图 7 是计算得到的 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结带边位置. 纯净的 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结, In 取代 Ga 和 Zn 的导带边位置分别为 -0.42 eV、-0.47 eV、-0.58 eV, 低于 H⁺/H₂ 的还原电势 (0 eV). 价带边位置分别

2.61 eV、2.41 eV、1.44 eV, 价带边位置上移, 说明氧化性在减弱, 但是仍然大于 O₂/H₂O 的氧化电势. 综上所述, In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结满足光催化制氢条件. 综合图 4 吸收系数和图 7 带边位置可以看出, In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结后能够提高对可见光的吸收, 同时满足催化制氢条件, 因此有利于可见光分解水制氢气.

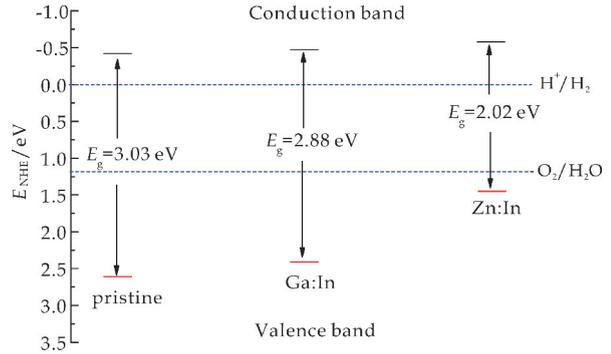


图 7 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结带边位置

3 结论

采用第一性原理计算了 In 掺杂 GaN/ZnO/GaN 范德瓦尔斯异质结的电子结构和光催化特性, 得出以下结论:

- (1) In 取代异质界面处的 Ga 和 Zn 形成能低, 因此容易在界面处团聚.
- (2) In 取代 Ga、Zn 后 Ga 的 4p 态向低能级方向移动, Zn 的 3d 态向高能级方向移动, 最终带隙宽度减小, 尤其是 In 取代 Zn 后更为明显.
- (3) In 取代 Ga、Zn 后吸收系数和光电导都产生红移, 且取代 Zn 后在 2.1 eV 处产生吸收峰, 与带隙的变化规律一致. 掺杂后在可见光区间的折射率实部增大, 虚部产生红移.
- (4) 计算带边位置可知, In 取代 Ga、Zn 的导带边位置分别为 -0.47 eV、-0.58 eV, 价带边位置为 2.41 eV、1.44 eV, 满足光催化制氢的条件.

参考文献

[1] Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353: 737-740.

[2] Haffad S, Kiprono K K. Interfacial structure and electronic properties of TiO₂/ZnO/TiO₂ for photocatalytic and photovoltaic applications: A theoretical study[J]. Surface Science, 2019, 686: 10-16.

[3] Mohamed M M, Bayoumy W A, El Ashkar T Y M, et al. Graphene oxide dispersed in N-TiO₂ nanoplatelets and their implication in wastewater remediation under visible

- light illumination: Photoelectrocatalytic and photocatalytic properties[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7: 102 884-102 896.
- [4] Ong C B, Ng L Y, Mohammad A W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 536-551.
- [5] Mishar Y K, Adelung R. ZnO tetrapod materials for functional applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21(6): 631-651.
- [6] Wang D, Zhang M L, Zhui H J, et al. The photocatalytic properties of hollow $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ composite nanofibers synthesized by electrospinning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 888-896.
- [7] Li Z, Zhang F, Han J, et al. Using Pd as a cocatalyst on GaN-ZnO solid solution for visible-light-driven overall water splitting[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(3): 933-939.
- [8] Wang M, Xu J, Sun T, et al. Facile photochemical synthesis of hierarchical cake-like ZnO/Ag composites with enhanced visible-light photocatalytic activities[J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 236-239.
- [9] Zhong L G, Jia Z, Zhu M, et al. Enhanced electron extraction using ZnO/ZnO-SnO₂ solid double-layer photoanode thin films for efficient dye sensitized solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 684: 1-81.
- [10] Li C L, Chen S R, Wang Y F, et al. ZnO/ZnS heterostructures grown on Zn foil substrate by hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(7): 25 416-25 427.
- [11] Chu S S, Li H, Wang Y Z, et al. Porous NiO/ZnO flower-like heterostructures consisting of interlaced nanosheet/particle framework for enhanced photodegradation of tetracycline[J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 219-222.
- [12] Li C, Hou Q Y. The effects of point defects on the electronic and magnetic properties of GaN/ZnO heterojunction polar interface[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 157: 136-141.
- [13] Peng Y Y, Que M L, Han E L, et al. Achieving high-resolution pressure mapping via flexible GaN/ZnO nanowire LEDs array by piezo-phototronic effect[J]. *Nano Energy*, 2019, 58(4): 633-640.
- [14] Chen L H, Chen R, Hu H F, et al. Enhancement of photocatalytic hydrogen production of semiconductor by plasmonic silver nanocubes under visible light[J]. *Materials Letters*, 2019, 242(5): 47-50.
- [15] Alamdari S, Tafresh M J, Ghamsari M S. Strong yellow-orange emission from aluminum and Indium co-doped ZnO nanostructures with potential for increasing the color gamut of displays[J]. *Applied Physics*, 2019, 125(3): 165-171.
- [16] Mourad S, El G J, Omri K, et al. Indium doping effect on properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(4): 047 701-047 708.
- [17] Mimouni R, Souissi A, Madouri A, et al. High photocatalytic efficiency and stability of chromium-indium codoped ZnO thin films under sunlight irradiation for water purification development purposes[J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(8): 1 058-1 065.
- [18] Liau C K, Huang J S. Effect of indium and gallium-doped ZnO fabricated through sol-gel processing on energy level variations[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 97: 6-12.
- [19] Yu C Y, Li R, Li T B, et al. Effect of Indium doping on the photoelectric properties of n-ZnO nanorods/p-GaN heterojunction light-emitting diodes[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2018, 120: 298-304.
- [20] Ganesh V, Alizadeh M, Shuhaimi A, et al. Correlation between indium content in monolithic InGa_N/Ga_N multi quantum well structures on photoelectrochemical activity for water splitting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706: 629-636.
- [21] Pham K D, Hieu N N, Bui L M, et al. Vertical strain and electric field tunable electronic properties of type-II band alignment C₂N/InSe van der Waals heterostructure[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 716: 155-161.
- [22] Bartok A P, Yates J R. Ultrasoft pseudopotentials with kinetic energy density support: Implementing the modified Becke-Johnson potential[J]. *Physical Review B*, 2019, 99(23): 235 103-235 111.
- [23] Rebaza G A V, Errico L A, Blanca E L P, et al. DFT-based study of the structural, electronic and hyperfine properties of the semiconducting alloys Sn_{1-x}Ti_xO₂: HSE06 and non-regular TB-mBJ approach[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 237: 121 874.
- [24] Duan Y F, Qin L X, Shi L W, et al. More accurate predictions of band gap tuned by pressure in InN using HSE06 and GW approximations[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 101: 56-61.
- [25] Zhang H J, Wu D H, Tang Q, et al. ZnO-GaN heterostructured nanosheets for solar energy harvesting: computational studies based on hybrid density functional theory[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 2 231-2 237.
- [26] Moses P G, Miao M, Yan Q, et al. Hybrid functional investigations of band gaps and band alignments for AlN, GaN, InN, and InGa_N[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(8): 084 703-084 713.
- [27] 董明慧, 杜爱燕, 苑光明, 等. Ag 掺杂 ZnO/GaN 异质结可见光吸收特性的第一性原理[J]. *太赫兹科学与电子信息学报*, 2020, 18(4): 744-749.
- [28] Mao Y, Liang X X, Zhao G J, et al. The structural and optical properties of ternary mixed crystals In_xGa_{1-x}As with zinc-blende structure by first-principle calculations[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, 569(9): 87-95.
- [29] Mosorov V. The Lambert-Beer law in time domain form and its application[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2017, 128(10): 1-5.
- [30] Nethercot A H. Prediction of fermi energies and photoelectric thresholds based on electronegativity concepts[J]. *Physical Review Letters*, 1974, 33(18): 1 088-1 091.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0126-05

锂电池正极材料烧成用匣钵物相的半定量分析

赵彦钊¹, 呼浩¹, 杨崔月¹, 胡智敏², 李晋东¹, 殷海荣¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 大禾陶瓷原料有限公司, 四川 威远 642450)

摘要:在研究匣钵材料时,通常要采用 X 射线衍射对匣钵材料进行物相定量分析,主要的方法有标准曲线法、外推法、K 值法,但是这些方法都需要标准值来比对。本研究对 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系锂电池正极材料烧成用匣钵样品进行了化学组成测试分析并利用 XRD 衍射分析手段进行了样品的晶相分析,在此基础上结合样品的化学组成以及 X 射线衍射图中晶相的种类、化学组成、主次晶相的判定采取一种无需标准值的新方法对锂电池正极材料烧成用匣钵样品的物相进行半定量的分析,并且对结论进行实验验证,给以后类似物相分析提供一个新思路及方法。

关键词:匣钵; 物相; 半定量分析

中图分类号:TQ175

文献标志码:A

Semi-quantitative analysis of saggar phase for firing lithium battery cathode material

ZHAO Yan-zhao¹, HU Hao¹, YANG Cui-yue¹, HU Zhi-min²,
LI Jin-dong¹, YIN Hai-rong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Dahe Ceramic Materials Co., Ltd., Weiyuan 642450, China)

Abstract:In the study of saggar material, X-ray diffraction is usually used to quantitatively analyze the phase of saggar material. The main methods include standard curve method, extrapolation method and K value method, but these methods all need standard value to compare. In this study, the chemical composition of MgO-Al₂O₃-SiO₂ saggar sample of lithium battery cathode material was tested and analyzed, and the crystal phase of the sample was analyzed by XRD diffraction analysis, on the basis combined with the chemical composition of the sample and X-ray diffraction pattern of crystalline phase types, chemical composition, the determination of primary and secondary crystalline phase to take a new method without standard values for lithium battery cathode material firing of saggar the phase of semi-quantitative analysis of the sample, and the conclusion was verified by experiments. It provides a new idea and method for phase analysis of analogue in the future.

Key words:saggar; phase; semi-quantitative analysis

* 收稿日期:2021-05-24

基金项目:国家自然科学基金项目(51472151)

作者简介:赵彦钊(1964—),男,河南灵宝人,教授,研究方向:无机新材料

0 引言

匣钵是窑具之一,主要是为防止气体及有害物质对坯体、釉面的破坏及污损,将陶瓷器和坯体放置在匣钵材料制成的容器中焙烧,这种容器即称匣钵^[1,2]。但伴随着材料工业的发展,匣钵材料的应用范围变得越来越广泛,匣钵也开始用于锂电池材料的烧成,主要在锂离子电池正极材料高温煅烧过程中,用于盛装正极材料,防止其受到污染。特别是最近几年,我国的锂离子电池行业发展十分迅速,随着各种新型锂电池正极材料的出现和发展,使锂电池烧成用匣钵材料的需求量日益加大,同时对匣钵材料的性能也提出了更高的要求^[3-11]。

匣钵材料中的物相及相组成直接影响甚至决定匣钵材料的性能,准确地测定匣钵中的各相及其含量对匣钵性能的研究或改善具有极其重要的意义。X 射线衍射物相定量分析作为一种重要方法已经被广泛应用于锂离子电池烧成用匣钵材料的研究中。X 射线衍射物相定量分析传统的方法有内标法、增量法、绝热法、外标法、无标样法、基体冲洗法(K 值法)、和 Rietveld 方法等。

这些方法各有优缺点。内标法^[12-16]、增量法^[17]、绝热法^[13]需要在待测样品中加入标准物相并绘制标准工作曲线,当样品物相种类较多时,标样反而增加衍射谱线的重叠机会,进一步给定量分析带来困难;外标法^[12,14]虽然不需要在样品中加入标准物相,但需要用纯的待测相物质制作工作曲线,而纯的待测相物质比较难提取或获得,这在实际应用中也是极为不便;而基体冲洗法^[13,14,16]、无标样法和 Rietveld 方法^[18-22]等分析方法不需要配制一系列标样和绘制工作曲线,但需依据特定峰强度及吸收系数等来进行烦琐的数学计算,而且 Rietveld 方法对样品物相组成、结晶程度等要求较严,其实际应用也受到了一定限制。

本文介绍了一种新的方法,该方法不需要标样,也不需要复杂的计算,依据样品的化学成分分析和 XRD 分析就可以对匣钵材料的物相进行半定量分析,并且在得出结论后进行实验验证,使结论准确性大大提高,以期给以后类似物相分析提供一个新的思路及方法。

1 实验部分

1.1 实验样品及原料

本论文实验所用标准样品来自某耐火材料厂的电池匣钵材料(记为标准样品)。验证实验所用原

料堇青石基质玻璃、工业氧化铝、氧化镁、高岭土,原料的化学组成如表 1 所示。

表 1 实验所选原料及其化学组成(wt%)

原料	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
氧化铝	—	98.07	—	0.046	—
氧化镁	100	—	—	—	—
高岭土	—	39.5	46.6	—	13.9

1.2 样品的化学成分分析

对标准样品进行化学成分分析。选取上海菁华科技 722 N 可见分光光度计测定 Fe₂O₃,测量条件:额定电压 220 V±22 V,功率 50 W,额定频率 50 Hz,波长范围 325~1 000 nm,光谱带宽 4 nm,波长精度±2 nm;选取上海欣益 FP6410 火焰光度计测定 K₂O、Na₂O,测量条件:电源电压(110~220±10%)V,频率(50~60±1%)Hz,额定功率 30 W;其余氧化物采取容量滴定法测定。对化学成分系统做简化、归一化处理。

1.3 样品的 XRD 测试

选取日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测试某耐火材料厂的电池匣钵样品的物相组成。测量条件:Cu 靶 K α 线,管电压 40 kV,管电流 35 mA,扫描的角度范围为 10°~70°^[23]。进而得到晶相种类,并根据衍射基线确定样品晶相总含量。

1.4 分析方法

根据标准样品的化学组成以及样品的晶相种类联立方程组,然后求解方程组并进行讨论。

1.5 验证实验的样品制备

堇青石基础玻璃的组成由表 2 所示。将堇青石基质玻璃、氧化镁、高岭土和氧化铝以一定比例混合,混合料按照料:球:水=1:2:1 球磨 30 min 混匀,干燥过 80 目筛得到混合物后,再加入 7% H₂O,混合均匀后过 20 目筛装入样品袋密封陈腐 12 h 得到经过造粒的粉料,再通过模压成型,成型压强为 40 MPa,保压 10 s,试样尺寸为 55 mm×10 mm×8 mm,按照设定的烧成制度烧结后制得。

表 2 堇青石基质玻璃配方的化学组成(wt%)

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
含量	34.9	51.4	13.7

将堇青石基质玻璃、氧化镁、高岭土和氧化铝以一定比例混合,混合料按照料:球:水=1:2:1 球磨 30 min 混匀,干燥过 80 目筛得到混合物后,再加入 4%六偏聚磷酸钠、2%碳酸锂以及 7% H₂O,混合均匀后过 20 目筛装入样品袋密封陈腐 12 h 得到经过造粒的粉料,再通过模压成型,成型压强为 40 MPa,保压 10 s,试样尺寸为 55 mm×10 mm×8 mm,按照设定

的烧成制度烧结后制得。

1.6 烧成制度的设定

烧成制度是根据本课题组前人所做的工作^[24]以及参考文献[2,3,4,7,9]而拟定。首先,选定烧结温度范围为 1 180 °C~1 380 °C,然后,在此温度范围内选定某一温度作烧结温度(如 1 180 °C、1 220 °C、1 260 °C等)、保温 120 min、升温段升温速率为 10 °C/min,进行验证实验。

2 结果与讨论

2.1 样品的化学成分分析

对标准样品进行化学成分分析,分析结果如表 3 所示。由表 3 可知,标准样品中 SiO₂、Al₂O₃、MgO 的含量分别占 24.44%、62.30%、11.50%,占匣钵样品组成的绝大部分,因此,确定此标准样品为 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系匣钵。由于样品中 SiO₂、Al₂O₃、MgO 的总含量为 98.24%,其他成分总含量仅为 1.71%,所以在本研究中将其他成分忽略不计,仅认为样品中含 SiO₂、Al₂O₃、MgO 三种成分。将 SiO₂、Al₂O₃、MgO 的含量做简化、归一化处理,则 SiO₂、Al₂O₃、MgO 各成分占总含量的比例应分别为 24.88%、63.41%、11.71%。

表 3 标准样品的化学分析结果(wt%)

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	总计
含量	24.44	62.30	0.40	0.53	11.50	0.089	0.111	0.58	99.95

2.2 标准样品的 XRD 分析

对标准样品作 XRD 衍射分析,其结果如图 1 所示。经与标准卡图对比,其对应于堇青石(PDF # 82-1541, Mg₂Al₄Si₅O₁₈ Cordierite, syn)、镁铝尖晶石(PDF # 73-1959, MgAl₂O₄ Aluminum Oxide)、刚玉(PDF # 88-0826, Al₂O₃ Aluminum Oxide)、莫来石(PDF # 15-0776, Al₆Si₂O₁₃ Mullite)。从图中可以看出基线平稳,故假定它含有 100%的矿相。

2.3 样品物相的半定量分析

由图 1 可知,标准样品中所含的晶相为堇青石晶相、镁铝尖晶石晶相、刚玉晶相、莫来石晶相。查阅资料可知,堇青石的理论组成中 MgO 含量占 13.78%, Al₂O₃ 含量占 34.86%, SiO₂ 含量占 51.36%。镁铝尖晶石的理论组成中 MgO 含量占 28.33%, Al₂O₃ 含量占 71.67%。刚玉的理论组成中 Al₂O₃ 含量占 100%。莫来石的理论组成中 SiO₂ 含量占 28.21%, Al₂O₃ 含量占 71.79%。

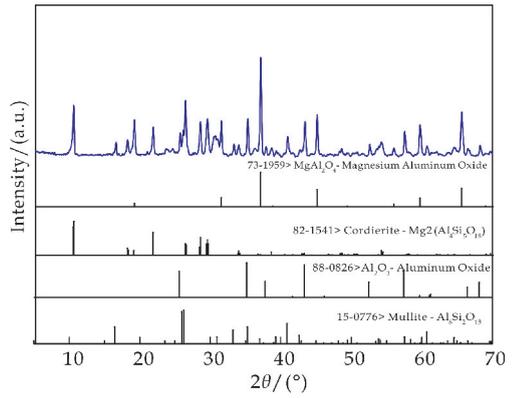


图 1 标准样品的 XRD 图

依据样品中 SiO₂、Al₂O₃、MgO 的含量及堇青石、镁铝尖晶石、刚玉和莫来石的理论组成,得到以下方程式(1)、(2)、(3)、(4)。

$$0.1378W_1 + 0.2833W_2 = 11.71 \quad (1)$$

$$0.3486W_1 + 0.7167W_2 + W_3 + 0.7179W_4 = 63.41 \quad (2)$$

$$0.5136W_1 + 0.2821W_4 = 24.88 \quad (3)$$

$$W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 100 \quad (4)$$

式(1)~(4)中:W₁—匣钵样品中堇青石相的含量;W₂—匣钵样品中镁铝尖晶石相的含量;W₃—匣钵样品中刚玉相的含量;W₄—匣钵样品中莫来石相的含量。

解联立方程组时发现:式(1)、(2)、(3)之和等于式(4),说明其中一个方程和其他方程线性相关,无唯一解。引入其中一变量当参数,可求解。

当 W₁ 为参数时,由式(1)可得:

$$W_2 = 41.33 - 0.4864W_1 \quad (5)$$

由式(3)可得:

$$W_4 = 88.20 - 1.821W_1 \quad (6)$$

由式(4)可得:

$$W_3 = 1.307W_1 - 29.53 \quad (7)$$

根据晶相含量应大于 0 以此就有 W₂、W₃、W₄ 均大于 0,再由式(5)、(6)、(7)计算可得, W₁ < 84.97、W₁ < 48.43、W₁ > 22.59,综合可得, 22.59 < W₁ < 48.43。

当 W₂ 为参数时,同理可得:

$$W_1 = 84.98 - 2.056W_2 \quad (8)$$

$$W_3 = 81.57 - 2.688W_2 \quad (9)$$

$$W_4 = 3.744W_2 - 66.55 \quad (10)$$

同理根据约束条件,再由式(8)、(9)、(10)计算可得, W₂ < 41.33、W₂ < 30.35、W₂ > 17.78,综合可得, 17.78 < W₂ < 30.35。

当 W₃ 为参数时,同理可得:

$$W_1 = 0.7651W_3 + 22.59 \quad (11)$$

$$W_2 = 30.35 - 0.372 1W_3 \quad (12)$$

$$W_4 = 47.06 - 1.393W_3 \quad (13)$$

同理根据约束条件,再由式(11)、(12)、(13)计算可得, $W_3 > -29.53$ 、 $W_3 < 81.56$ 、 $W_3 < 33.78$,综合可得, $0 < W_3 < 33.78$ 。

当 W_4 为参数时,同理可得:

$$W_1 = 48.44 - 0.549 3W_4 \quad (14)$$

$$W_2 = 17.79 + 0.267 2W_4 \quad (15)$$

$$W_3 = 33.77 - 0.717 9W_4 \quad (16)$$

同理根据约束条件,再由式(14)、(15)、(16)计算可得, $W_4 < 88.18$ 、 $W_4 > -66.58$ 、 $W_4 < 47.04$,综合可得, $0 < W_4 < 47.04$ 。

综合以上计算所得的各参数范围,匣钵样品中每个晶相的含量作为参数所计算的各晶相含量的范围如表 4 所示。

表 4 各晶相含量的极值(wt%)

	W_1	W_2	W_3	W_4
最小值	22.59	17.78	0	0
最大值	48.43	30.35	33.78	47.04

此外,由标准样品的 X 射线衍射图分析可以得知,堇青石、镁铝尖晶石、刚玉和莫来石在 X 射线衍射图中衍射峰强度均有一定高度,所以,可以得知匣钵样品中堇青石晶相、镁铝尖晶石晶相、刚玉晶相和莫来石晶相均有一定含量。通过计算得到了堇青石晶相两端极值之间的各个晶相含量(如表 5 所示),其中刚玉晶相和莫来石晶相的最小含量为 0,因此,进而做出假设,刚玉和莫来石的晶相含量分别大于总晶相含量的 5%。

表 5 堇青石晶相含量为 22.59%~48.43% 时各晶相的含量(wt%)

晶相种类	晶相含量									
堇青石	22.59	25.00	26.42	30.00	35.00	40.00	45.00	45.69	48.43	
镁铝尖晶石	30.35	29.17	28.49	26.74	24.32	21.88	19.44	19.13	17.78	
刚玉	0	3.15	5	9.68	16.22	22.75	29.29	30.18	33.78	
莫来石	47.06	42.68	40.10	33.57	24.47	15.36	6.26	5	0	

依据假设综合可以得到各晶相含量的新范围,具体如表 6 所示。从表 6 可以看出,堇青石晶相的含量在 26.42%~45.69%、镁铝尖晶石的晶相含量在 19.13%~28.49%、刚玉的晶相含量在 5%~30.18%、莫来石的晶相含量在 5%~40.10%。对比计算开始得到的各晶相含量的取值范围,各晶相的新取值范围有了很大的缩小,使取值范围更精准,尤其是镁铝尖晶石的含量已经到了很窄的范围(19.13%~28.49%),这对后续进一步研究的进行提供了重要参考。

同时可以得知,如果能通过其他辅助手段得到其中一个晶相的具体含量,那么其他晶相的含量就可以通过计算得到。

表 6 刚玉晶相和莫来石晶相含量均大于 5% 时各晶相的含量(wt%)

晶相种类	晶相含量					
堇青石	26.42	30.00	35.00	40.00	45.00	45.69
镁铝尖晶石	28.49	26.74	24.32	21.88	19.44	19.13
刚玉	5	9.68	16.22	22.75	29.29	30.18
莫来石	40.10	33.57	24.47	15.36	6.26	5

2.4 实验验证

2.4.1 晶相含量取值

经上述理论分析得到匣钵材料 4 种晶相含量的理论范围,现选取理论范围内的晶相含量对理论范围进行验证,晶相含量取值如表 7 所示(为方便计算晶相含量取值为整数)。

表 7 晶相含量的取值(wt%)

晶相种类	堇青石	镁铝尖晶石	刚玉	莫来石	总计
晶相含量	30	27	10	33	100

2.4.2 样品制备

本实验所用的原料为堇青石基质玻璃、氧化镁、高岭土和氧化铝。由表 7 所示的匣钵各晶相含量计算得到堇青石基质玻璃、氧化镁、高岭土和氧化铝所需的含量,如表 8 所示。按章节 1.5 所述方法制样。

表 8 实验配方(wt%)

原料	堇青石基质玻璃	氧化镁	高岭土	氧化铝	总计
含量	30	8	20	45	103

2.4.3 XRD 分析

对无添加剂不同温度烧结的样品作 XRD 衍射分析,结果如图 2 所示。从图 2 可知,在 1 300 °C~1 380 °C 烧成的样品从图谱中可以看到有衍射峰出现,从衍射峰中得到对应的堇青石晶相(PDF # 13-0294, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ Cordierite)、镁铝尖晶石晶相(PDF # 21-1152, $MgAl_2O_4$ Spinel)、刚玉晶相(PDF # 46-1212, Al_2O_3 Corundum)和莫来石晶相(PDF # 15-0776, $Al_6Si_2O_{13}$ Mullite),说明样品从 1 300 °C 开始析出堇青石晶相、镁铝尖晶石晶相、刚玉晶相和莫来石晶相,且随温度变化,各晶相的比例也有所变化。

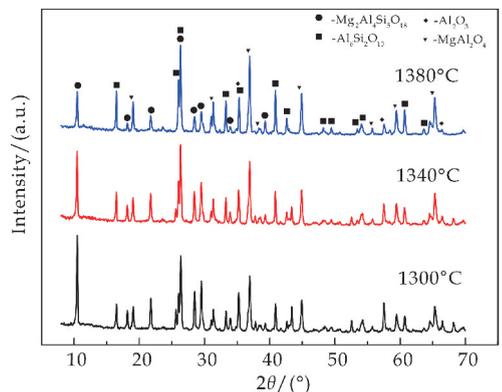


图 2 无添加剂不同温度烧结样品的 XRD 图

对加入 4% 六偏聚磷酸钠和 2% 碳酸锂在不同温度烧结的样品作 XRD 衍射分析, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, 在 1 180 °C ~ 1 260 °C 烧成的样品从图谱中同样可以得到堇青石晶相、镁铝尖晶石晶相、刚玉晶相以及莫来石晶相的衍射峰, 说明加入添加剂的样品中也析出这 4 种晶相, 同样各晶相比例也随温度的变化有所变化。烧成温度的降低主要是由于六偏聚磷酸钠和碳酸锂在烧结过程中起到了晶核剂的作用, 促进样品晶相的析出, 致使各个晶相提前析出。

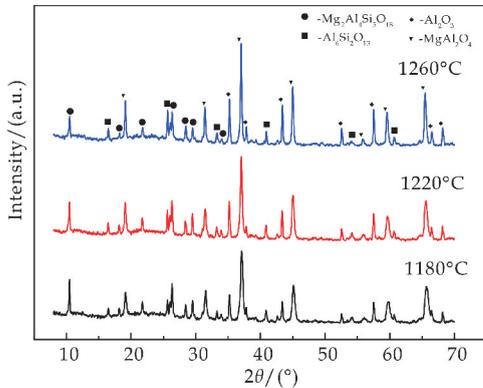


图 3 含添加剂不同温度烧结样品的 XRD 图

通过对比标准样品的 XRD 图谱(图 1)、实验制备得到的无添加剂的样品 XRD 图谱(图 2)以及加入添加剂的样品 XRD 图谱(图 3)可知: 实验制备得到的样品晶相与标准样品的晶相相同, 说明经过半定量分析得到的各晶相的理论范围是准确的; 实验制备得到的样品晶相与标准样品的晶相虽相同, 但各晶相的比例却与标准样品不同, 这是因为实验所选取的晶相值、所用的原料及其比例以及烧成工艺与标准样品不同。

3 结论

(1) 依据化学成分分析和 XRD 分析, 经过推导和计算, 得到了具体的晶相含量的范围, 又考虑到主次晶相的含量范围对所得到的晶相含量范围作出限制, 进一步缩小了各个晶相的含量范围。具体结果为: 堇青石晶相含量为 26.42% ~ 45.69%、镁铝尖晶石晶相含量为 19.13% ~ 28.49%、刚玉晶相含量为 5% ~ 30.18%、莫来石晶相含量为 5% ~ 40.10%, 这对后续进一步研究提供了重要参考;

(2) 通过分析可以得到, 如果能通过其他辅助手段得到其中一个晶相的具体含量, 那么其他晶相的含量就可以通过计算得到;

(3) 经过推导、计算、分析和实验验证, 得到了具体的晶相含量的范围, 晶相含量的取值范围数据

可信、精度尚可, 说明无需标准值依据化学成分分析和 XRD 分析对匣钵材料的物相的半定量分析理论上是可行的, 也为以后类似对匣钵材料的物相分析研究提供了一个新的研究思路与方法。

参考文献

- [1] 白建光. 堇青石-莫来石窑具材料制备与性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2008.
- [2] 陈 宁, 丁颖颖, 李素平. 堇青石-莫来石材料的研究进展及应用前景[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(6): 6-9.
- [3] 刘 波. 锂离子电池正极材料匣钵的应用研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
- [4] 段雪珂, 王新福, 刘国齐, 等. 锂电池正极材料合成用堇青石-莫来石质匣钵研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(2): 172-176.
- [5] Zhai P, Chen L, Hu S, et al. Comparison of interactions of MgO-based refractories with Li-ion battery cathode materials during calcination[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2018, 16(1): 287-293.
- [6] Maoqi J U, Liang Y, Saisai L I, et al. Superior corrosion resistance spinel-containing sagger material for calcining Li-ion battery cathode material[J]. Journal Ceramic Society Japan, 2020, 128(7): 368-374.
- [7] 单峙霖, 赵惠忠, 江文涛, 等. 锂电池正极材料烧成用匣钵材料性能的研究[J]. 耐火材料, 2020, 54(4): 305-309.
- [8] Ding D, Chen L, Liao G, et al. Preparation of andalusite-corundum-KAlSi₂O₆ material for the calcination of Li-ion battery cathode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 798: 367-374.
- [9] 陈 洋, 邓承继, 丁 军, 等. 堇青石-莫来石质匣钵材料抗热震性和抗侵蚀性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(5): 1 550-1 555.
- [10] Zhai P, Chen L, Yin Y, et al. Interactions between mullite sagger refractories and Li-ion battery cathode materials during calcination[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 38(4): 2 145-2 151.
- [11] 解华婧, 任 耘, 肖国庆, 等. 莫来石-堇青石质匣钵的制备及侵蚀机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 149-156.
- [12] 吴建鹏, 杨长安, 贺海燕. X 射线衍射物相定量分析[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2005, 23(5): 60-63.
- [13] 房俊卓, 徐崇福. 三种 X 射线物相定量分析方法对比研究[J]. 煤炭转化, 2010, 33(2): 92-95.
- [14] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1990.
- [15] 林伟伟, 宋友桂. 沉积物中 X 射线衍射物相定量分析中的两种方法对比研究[J]. 地球环境学报, 2017, 8(1): 78-87.
- [16] 朱才镇. 粉末 X 射线衍射定量分析的教学设计与思考[J]. 广东化工, 2013, 40(18): 148-148.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0131-08

(MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷的制备及其与 SiC 配副的摩擦学性能

李 晨, 方 媛*, 冯宇霞, 梁飞飞, 贾均红

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 900 °C~1 000 °C 为烧结温度通过放电等离子烧结制备了 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷, 并对试样的显微形貌及物相组成的影响进行分析. 对室温下 (MgCoNiCuZn)O 与 SiC 进行配副在 4~8 N 载荷下的摩擦学行为进行了研究. 用扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱对不同的磨斑的微观形貌、化学组成及元素价态进行分析. 结果表明: 随着烧结温度的升高, 在 1 000 °C 下烧结的 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷相对密度和维氏硬度最大, 分别为 95.5% 和 570.12. 烧结温度为 950 °C 时制备的 (MgCoNiCuZn)O 与 SiC 球配副在载荷为 4 N 时进行摩擦所表现的摩擦学性能较好, 摩擦系数为 0.52, 磨损率为 $6.81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. 主要磨损机制为磨粒磨损和轻微的黏着磨损.

关键词:(MgCoNiCuZn)O; 放电等离子烧结; 高熵氧化物; 磨损机制

中图分类号: TB34; TB332

文献标志码: A

The preparation of (MgCoNiCuZn)O high-entropy ceramics and their tribological properties with SiC counter balls

LI Chen, FANG Yuan*, FENG Yu-xia, LIANG Fei-fei, JIA Jun-hong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: (MgCoNiCuZn)O high-entropy ceramics were prepared by discharge plasma sintering at 900 °C~1 000 °C. The effects of sintering temperature on the microstructure and phase composition of (MgCoNiCuZn)O high-entropy ceramics were investigated. On this basis, the tribological behavior of (MgCoNiCuZn)O with SiC at room temperature was investigated. The microscopic morphology, chemical composition and elemental valence states of the wear surface under different loads were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the relative density and Vickers hardness of (MgCoNiCuZn)O high-entropy ceramics sintered at 1 000 °C were maximum with the increase of sintering temperature as 95.5% and 570.12. The tribological properties of (Mg-

* 收稿日期:2021-04-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51705300); 中国博士后科学基金项目(2018M643559); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-775); 陕西省教育厅专项科研项目(19JK0152); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-05)

作者简介:李 晨(1997-), 男, 辽宁铁岭人, 在读硕士研究生, 研究方向: 结构/润滑功能一体化陶瓷基复合材料

通讯作者:方 媛(1988-), 女, 陕西宝鸡人, 副教授, 博士, 研究方向: 结构/润滑功能一体化陶瓷基复合材料, fangyuan@sust.edu.cn

CoNiCuZn)O prepared at 950 °C with SiC ball mating at a load of 4 N were better, the friction coefficient was 0.52 and the wear rate was $6.81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. The main wear mechanisms were abrasive wear and slight adhesive wear.

Key words: (MgCoNiCuZn)O; spark plasma sintering; high entropy oxides; wear mechanism

0 引言

“高熵合金”是将多种合金元素以等原子比固溶到一起,在体系内高构型熵的作用下形成单相的固溶体材料.2015年,“高熵陶瓷”在此理论上成功的被验证并迅速发展起来.高熵陶瓷通常是指由5种或以上陶瓷组元形成的多主元固溶体,因其独特的晶格高熵陶瓷结构不仅具有良好的热稳定性,部分还表现出优异的电性能以及力学性能.(MgCoNiCuZn)O高熵陶瓷是由五种等摩尔比的二元金属氧化物组成,在多主元氧化物体系产生的高构型熵的驱动下,具有非岩盐相结构的CuO和ZnO与其他具有岩盐相结构的氧化物相结合,最终形成单一的NaCl结构.

2015年,Rost等^[1]报道了一种被认为是熵稳定、熵驱动形成的氧化物(MgCoNiCuZn)O.该氧化物陶瓷是由五种等摩尔比的二元氧化物组成,并成功地形成单相NaCl结构.

2016年,Berardan等^[2]发现(MgCoNiCuZn)O基体中的+2价阳离子可被+1、+3价的阳离子取代并保持原来的岩盐单相结构,并据此成功制备出了掺入Li⁺、Na⁺、K⁺等离子,由于非等价元素取代而形成氧空位,高熵陶瓷显示出更高的离子传导性.这一发现不仅拓宽了高熵氧化物在离子选择上的自由度,还展示了以高熵氧化物为基体在其他领域的应用巨大潜力与可能性.

2017年,Sarkar等^[3]利用雾化喷雾热解法(NSP)、火焰喷雾热解法(FSP)和反向沉淀法(RCP),成功合成了相变可逆的熵稳定的(MgCoNiCuZn)O的纳米单晶粉,并且发现在补偿温度条件下,四元的(MgCoNiZn)O氧化物也可以形成单相固溶体,这表明在无机非金属领域高熵材料可能并不需要五种以上的物质作为主分数目.同年,Meisenheimer等^[4]利用高熵陶瓷材料主分元素含量的可调性,通过调节(Mg_{0.25(1-x)}Co_xNi_{0.25(x)}Cu_{0.25(1-x)}Zn_{0.25(1-x)})O系列氧化物薄膜中Co²⁺的含量,设计出了具有优异磁性的高熵氧化物.

2018年,洪炜琛^[5]成功的利用场助烧结技术(FAST)制备(MgCoNiCuZn)O体系的高熵氧化物,研究了烧结工艺条件对(MgCoNiCuZn)O体系

的高熵氧化物的相组成及显微结构的影响.并且得知(MgCoNiCuZn)O体系的高熵氧化物在致密度为95.6%时的力学性能较好.2019年,Dupuy等^[6]通过制备了晶粒尺寸为几个纳米数量级的(MgCoNiCuZn)O高熵氧化物,并对其进行了热处理,以证明晶粒尺寸对控制相谱行为的显著影响.

本文选用放电等离子烧结(SPS)方法制备(MgCoNiCuZn)O高熵氧化物,研究烧结温度对(MgCoNiCuZn)O高熵陶瓷的显微形貌及物相组成的影响,探讨了氧化物高熵陶瓷与SiC球配副时在室温下的摩擦学性能,并通过磨斑表面磨斑形貌及物相组成进行分析,探讨(MgCoNiCuZn)O高熵氧化物在不同应用载荷下的摩擦学性能.

1 实验部分

1.1 样品制备

选用MgO(上海麦克林生化科技有限公司,纯度99.0%),CoO(阿拉丁试剂(上海)有限公司,纯度99.5%),NiO(上海麦克林生化科技有限公司,纯度99.9%),CuO(上海麦克林生化科技有限公司,纯度99.9%)和ZnO(上海麦克林生化科技有限公司,纯度99.9%)粉末为原料,通放电等离子烧结制备高纯(MgCoNiCuZn)O高熵氧化物.

将MgO、CoO、NiO、CuO和ZnO五种金属氧化物原料粉按照原子比1:1:1:1:1的比例混合装入氧化锆球磨罐中,并加入氧化锆球磨石,球料比为6:1,加入适量乙醇作为分散介质,以300rpm的旋转速度球磨24h.球磨完成后将混合浆体在70°C下真空干燥48h;干燥后的粉体经过研磨后过80目样品筛,从而获得五种金属氧化物的混合粉末(MO粉体).将过筛后的混合粉末装入氧化铝坩埚中,在箱式炉中900°C下保温0.5h,保温结束后随炉冷却,冷却结束后过200目样品筛.

采用SPS烧结制备(MgCoNiCuZn)O高熵陶瓷.升温速率为50°C/min,烧结温度为900°C~1000°C,烧结压力为25MPa,保温时间5min,保温结束后随炉冷却,样品尺寸约为Φ20mm×7mm.对样品进行表面抛光处理,使其表面的面粗糙度Sa在0.1μm以下.将在900°C、950°C和1000°C的烧结温度下以25MPa为烧结压力通过

SPS 制备的样品样品以烧结方式-烧结温度-烧结压力的形式分别命名为 SPS-900-25, SPS-900-25 及 SPS-950-25.

1.2 摩擦磨损性能测试

摩擦磨损试验采用干滑动摩擦法,在 HSR-2M 型往复摩擦磨损试验机(兰州中科凯华科技发展有限公司)上进行.采用 $\Phi 6.00$ mm 的 SiC 陶瓷球作为对偶材料.摩擦试验在室温下进行.载荷为 4~8 N,摩擦线速率为 0.04 m/s,试验时间为 60 min.每种条件下的摩擦试验重复 2~3 次,摩擦系数取平均值.(MgCoNiCuZn)O 的磨损率通过以下公式计算:

$$W_d = \frac{L \cdot S}{N \cdot V \cdot T} \quad (1)$$

式(1)中: W_d —磨损率/ mm^3/Nm ; L —摩擦路径的长度/mm,本次实验为 5 mm; V —线速度/m/s; T —滑动时间/s; N —载荷/N; S —磨痕的横截面积/ mm^2 ,由 DSX-BSW 计算机程序测量得到.每个试样的磨痕横截面积是在 5 个不同磨痕位置分别测量 4 次以后求得的平均值.样品的磨损率为相同条件下样品磨损率的平均值.

1.3 材料的分析与表征

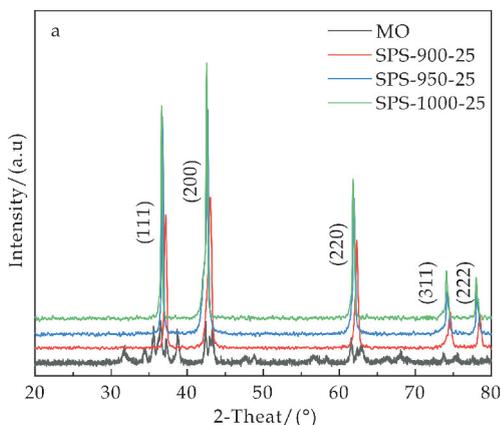
采用日本理学株式会社 D/max2200Pc 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对样品进行物相鉴定和晶胞参数分析.连续扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$,采样宽度为 0.02° ,管流管压为 $40 \text{ mA} \cdot 40 \text{ kv}$.使用的阳极靶型为 Cu 靶,滤波片为石墨单色器.采用 VEGA-III-XMU 型扫描电子显微镜(SEM)进行试样的断面及磨斑形貌分析,用配套的能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)分析试样的微区成分.使用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher, 美国)分析磨斑表面的元素价态.以 Al $K\alpha$ 辐射作为激发源,能量 30.0 eV.通过维氏硬度仪(HV-1000A)测试样品的维氏硬度,每个样品至少选取 10 个测试位置,取平均值.样品的密度通过阿基米德排水法测量.

2 结果和讨论

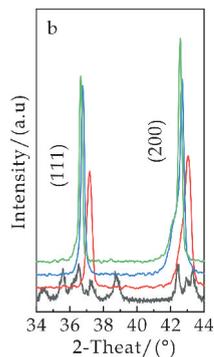
2.1 物相分析和微观结构分析

图 1 为以 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 为烧结温度时所制备样品的 X 衍射图谱.由图可知,经 SPS 烧结后样品的主峰位置均由 MO 粉末的多个小衍射峰转变为面心立方结构的特征衍射峰.随着温度的升高,(200)晶面对应的衍射峰逐渐变得不对称.这种不对称性可归因于 Cu 原子的扭曲配位导致的 Jahn-Teller 效应^[7,8].样品的 X 衍射图谱表明通过放电

等离子烧结成功的制备出了(MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷,并无其它杂相生成.



(a)在不同烧结温度下制备的(MgCoNiCuZn)O 的 XRD 图



(b)(111)晶面和(200)晶面衍射峰的局部放大图

图 1 在不同烧结温度下制备的(MgCoNiCuZn)O 的 XRD 图及其局部放大图

表 1 为在不同烧结温度下制备的样品的密度、相对密度和维氏硬度.由表可知,随着烧结温度的升高,样品的相对密度和维氏硬度均增大.烧结温度为 1000°C 时,相对密度和维氏硬度最大,分别为 95.5% 和 570.12.

表 1 不同烧结温度下制备的(MgCoNiCuZn)O 的密度、相对密度和维氏硬度

烧结温度/ $^\circ\text{C}$	密度/ (g/cm^3)	相对密度/%	维氏硬度
900	5.60	91.2	472.22 ± 34.23
950	5.78	94.2	551.55 ± 14.56
1000	5.86	95.5	570.12 ± 20.55

图 2 为样品 SPS-950-25 的自然断口的 SEM 图和元素分布图.由图可知,(MgCoNiCuZn)O 内部形成了均一结构,样品中均未发现较大尺寸的空隙和裂纹,说明所制备样品的内部结构较为单一且致密度较好.通过元素分布图可以看出在样品内部,五种金属元素分布均匀,EDS 结果表明断面平均化学组成为 $\text{Mg}_{11.3} \text{Co}_{10.0} \text{Ni}_{9.9} \text{Cu}_{9.8} \text{Zn}_{10.1} \text{O}_{49.0}$ (at. %),可见各金属元素的原子比几乎相等,可近似为 1:1:1:1:1.

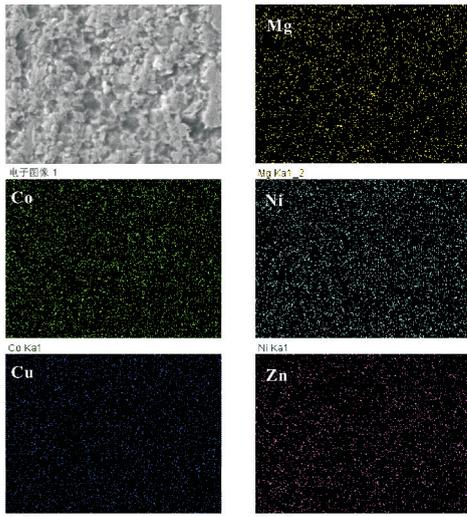
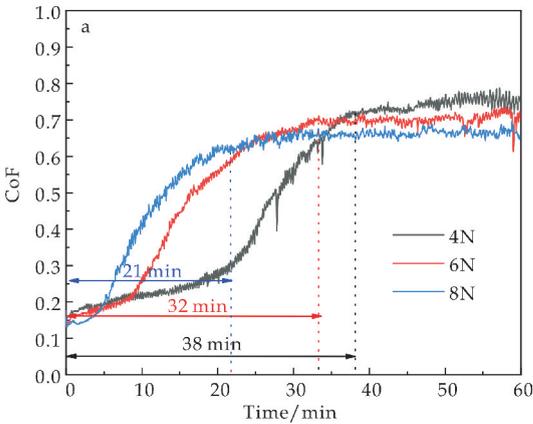


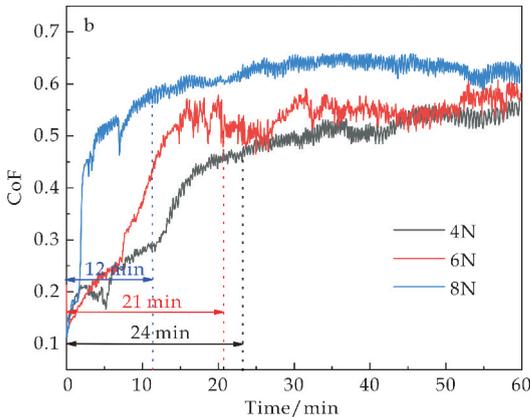
图 2 (MgCoNiCuZn)O 断面的 SEM 图和元素分布图

2.2 (MgCoNiCuZn)O 的摩擦学行为

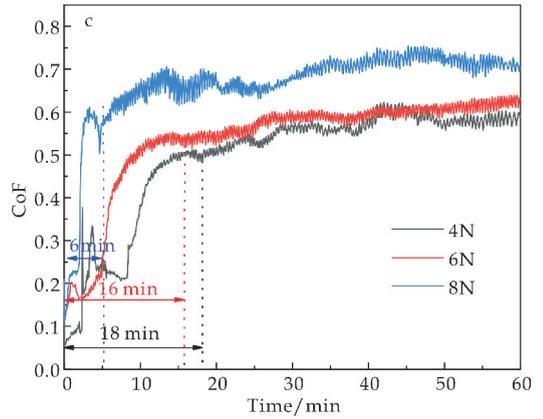
图 3 为三种样品在不同载荷下产生的摩擦曲线及平均摩擦系数. 由摩擦系数曲线可知, 摩擦过程均经过不同时间的跑合阶段后达到摩擦系数相对平稳的阶段, 且跑合时间随着载荷的增大而减少. 由图 3 (d) 中平均摩擦系数可知, 在 900 °C 下烧结的样品摩擦系数随载荷的增大而呈减小趋势, 载荷为 8 N 时摩擦系数最小约为 0.65. 在 950 °C 和 1 000 °C 下烧结的样品摩擦系数随载荷的增大而增大, 摩擦系数在载荷为 4 N 时最小, 分别为 0.52 和 0.56.



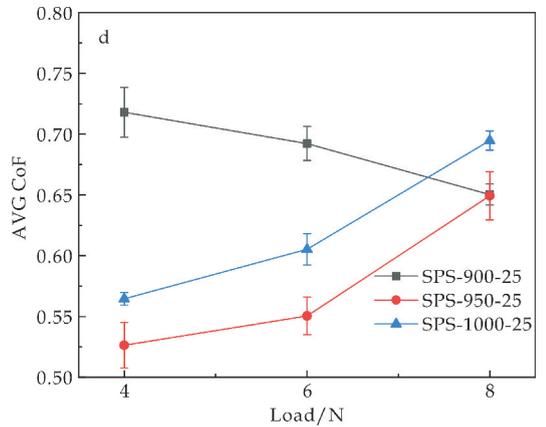
(a) SPS-900-25 的摩擦系数曲线



(b) SPS-950-25 的摩擦系数曲线



(c) SPS-1000-25 的摩擦系数曲线



(d) 不同温度下进行烧结的样品在不同载荷下的平均摩擦系数

图 3 在不同温度下进行烧结的样品在不同载荷条件下的摩擦系数曲线和评价摩擦系数

图 4 为三种样品在不同的载荷下的磨损率. 由图可知, (MgCoNiCuZn)O 的磨损率均随着载荷的增大而增大, 样品 SPS-900-25、SPS-950-25 和 SPS-1000-25 在应用载荷为 4 N 时磨损率最低, 分别为 2.64×10^{-6} 、 6.81×10^{-7} 和 5.49×10^{-7} mm^3/Nm . 相同载荷下, 磨损率随试样烧结温度的升高而呈减小趋势, 对比试样维氏硬度可知, 硬度的增大提高了 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷的耐磨性.

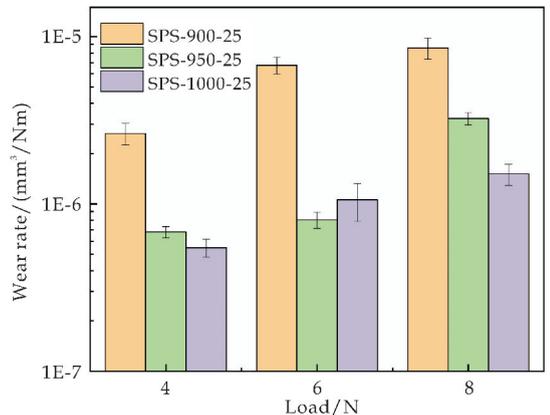


图 4 (MgCoNiCuZn)O 的磨损率

2.3 磨斑表面形貌及成分分析

图 5 为 SPS-900-25 试样在不同载荷下进行摩擦实验后磨斑表面的磨损形貌,表 2 为磨斑表面不同区域的平均化学组成.由图 5 及表 2 可知,在载荷为 4 N、6 N 和 8 N 下产生的摩擦膜上 Si 元素且 Si 的原子比分别为 2.7%、2.4%和 1.5%,而在粗糙表面上并不含有 Si 元素且 Mg、Co、Ni、Cu 和 Zn 的原子比与样品几乎一致.由此可看出 SPS-900-25 在不同载荷下进行摩擦后产生的磨损表面都覆盖了一层疏松的摩擦膜,摩擦膜表面粗糙且有较为严重的塑性变形和犁沟形貌,表现为黏着磨损.随着载荷的增大,磨损表面上的黏着磨损变得更为明显,在磨损表面上的摩擦膜表面产生的犁沟和塑性变形变得较为严重.

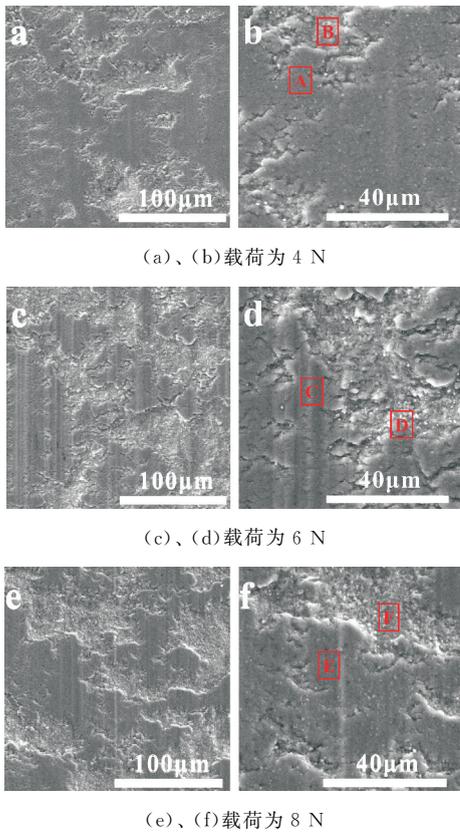


图 5 SPS-900-25 在不同载荷下的磨损形貌

表 2 SPS-900-25 在不同应用载荷下磨斑处表面的化学组成

载荷/N	区域	平均化学组成(at. %)
4	A	Mg _{7.8} Co _{10.8} Ni _{10.4} Cu _{9.8} Zn _{9.6} Si _{2.7} O _{48.9}
	B	Mg _{11.4} Co _{11.4} Ni _{11.26} Cu _{9.4} Zn _{11.5} O _{45.1}
6	C	Mg _{7.6} Co _{8.1} Ni _{7.3} Cu _{7.4} Zn _{7.7} Si _{2.4} O _{59.5}
	D	Mg _{10.0} Co _{12.1} Ni _{11.7} Cu _{12.7} Zn _{11.2} O _{42.4}
8	E	Mg _{9.8} Co _{8.8} Ni _{8.5} Cu _{8.0} Zn _{8.5} Si _{1.5} O _{54.8}
	F	Mg _{12.6} Co _{8.2} Ni _{8.0} Cu _{7.8} Zn _{8.6} O _{54.8}

图 6 为 SPS-950-25 在不同载荷下进行摩擦后磨斑处的磨损形貌,表 3 为磨斑表面不同区域的平均化学组成.由图 6 及表 3 可知,SPS-950-25 在

同载荷下的磨损表面较为平整,在 4 N 和 6 N 的载荷下磨损表面上有轻微的黏着磨损和部分片状的摩擦膜产生,在片状摩擦膜上有明显的塑性变形、犁沟和脆性断裂产生,且在载荷为 4 N 和 6 N 下产生的摩擦膜上含有部分 Si 且 Si 的原子比分别为 13.8%和 16.5%,相对于 SPS-900-25 的磨损表面 Si 含量较高,在平整处没有发现 Si 且 Mg、Co、Ni、Cu 和 Zn 的原子比与样品几乎一致;在载荷为 8 N 时产生的磨损表面的形貌有大量的黏着磨损和疏松的摩擦膜产生,在摩擦膜上具有较为严重的塑性变形和犁沟,在磨损表面上的摩擦膜和撕裂处均含有 Si, Si 的原子比分别为 2.4%和 1.4%.

综上可知,SPS-950-25 在不同载荷下的主要磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损,在应用载荷为 4N 和 6N 的条件下的磨损表面会形成一层 Si 含量较高的片状摩擦膜,在应用载荷为 8N 时会产生一层疏松的摩擦膜且发生的黏着磨损变得更为严重.

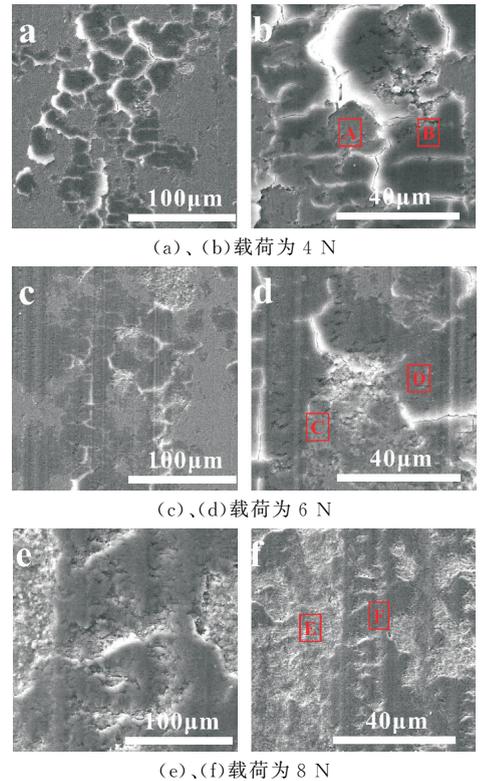


图 6 SPS-950-25 在不同载荷下的磨损形貌

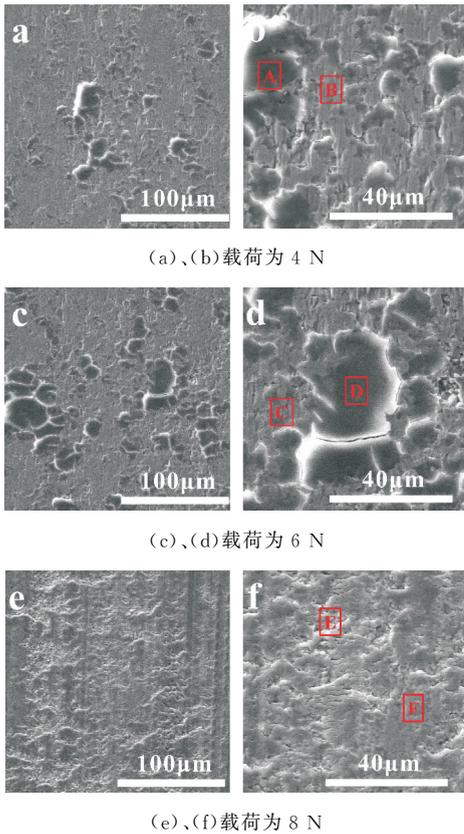
表 3 SPS-950-25 在不同应用载荷下磨斑处表面的化学组成

载荷/N	区域	平均化学组成(at. %)
4	A	Mg _{11.1} Co _{10.7} Ni _{11.6} Cu _{10.3} Zn _{9.5} O _{46.9}
	B	Mg _{6.1} Co _{6.8} Ni _{6.6} Cu _{6.0} Zn _{6.2} Si _{13.8} O _{54.5}
6	C	Mg _{11.4} Co _{10.0} Ni _{10.1} Cu _{8.7} Zn _{8.8} O _{51.0}
	D	Mg _{3.2} Co _{3.2} Ni _{3.3} Cu _{2.6} Zn _{2.8} Si _{16.5} O _{68.4}
8	E	Mg _{7.5} Co _{8.8} Ni _{8.7} Cu _{8.9} Zn _{8.4} Si _{1.4} O _{56.3}
	F	Mg _{6.1} Co _{7.4} Ni _{7.4} Cu _{6.7} Zn _{6.5} Si _{2.4} O _{61.4}

图 7 为 SPS-1000-25 在不同载荷下进行摩擦后磨斑处的磨损形貌,表 4 为磨斑表面不同区域的

平均化学组成. 由图 7 及表 4 可知, 在 4 N 和 6 N 的载荷下磨损表面上只有轻微的擦伤和片状的摩擦膜产生, 片状摩擦膜在摩擦过程中发生断裂, 在载荷为 4 N 和 6 N 下产生的摩擦膜上含有部分 Si 且 Si 的原子比分别为 19.7% 和 17.8%, 在平整处没有发现 Si 且 Mg、Co、Ni、Cu 和 Zn 的原子比与样品几乎一致; 在载荷为 8 N 时产生的磨损表面的形貌有比较连续的疏松的摩擦膜产生, 在摩擦膜上具有较为严重的塑性变形和犁沟, 磨损表面上的摩擦膜和黏着磨损中均含有 Si 且 Si 的原子比分别为 2.0% 和 6.3%.

综上所述: SPS-1000-25 在 4 N 和 6 N 的条件下的磨损机制为轻微的磨粒磨损和少量的黏着磨损, 磨损表面会形成 Si 含量较高的片状摩擦膜, 在应用载荷为 8 N 时会产生疏松的摩擦膜上产生的黏着磨损变得更为严重.



(a)、(b) 载荷为 4 N

(c)、(d) 载荷为 6 N

(e)、(f) 载荷为 8 N

图 7 SPS-1000-25 在不同载荷下的磨损形貌

表 4 SPS-1000-25 在不同应用载荷下磨斑处表面的化学组成

载荷/N	区域	平均化学组成(at. %)
4	A	Mg _{3.2} Co _{3.6} Ni _{4.0} Cu _{3.3} Zn _{3.6} Si _{19.7} O _{63.1}
	B	Mg _{11.4} Co _{11.8} Ni _{11.0} Cu _{10.6} Zn _{11.8} O _{43.4}
6	C	Mg _{11.1} Co _{10.7} Ni _{11.6} Cu _{10.3} Zn _{9.5} O _{46.9}
	D	Mg _{3.3} Co _{3.5} Ni _{3.5} Cu _{2.9} Zn _{3.7} Si _{17.8} O _{65.4}
8	E	Mg _{7.8} Co _{9.2} Ni _{9.6} Cu _{7.7} Zn _{8.6} Si _{2.0} O _{55.1}
	F	Mg _{6.0} Co _{5.7} Ni _{5.7} Cu _{4.3} Zn _{4.8} Si _{6.3} O _{67.3}

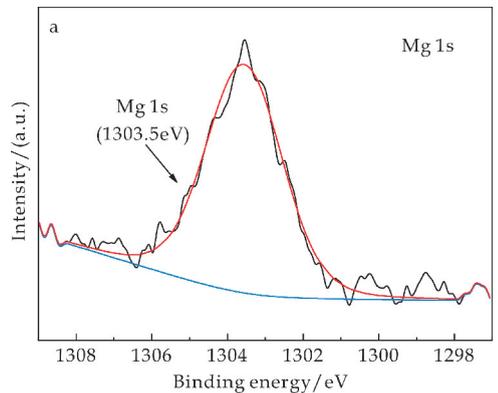
2.4 磨损机理分析

为了进一步了解 (MgCoNiCuZn)O 的磨损机理及磨斑表面片状摩擦膜的形成过程, 本文通过 XPS 对磨斑处的元素价态进行了分析. 由于 SPS-950-25 的整体摩擦学性能相对较好, 且在载荷为 6 N 时的磨斑处存在片状摩擦膜, 所以选择对 SPS-950-25 在载荷为 6 N 时产生的磨斑处进行 XPS 分析. 图 8 为 SPS-950-25 在载荷为 6 N 下进行摩擦得到的磨损表面的 Mg1s、Co2p、Ni2p、Cu2p、Zn2p 和 Si2p 的 XPS 图.

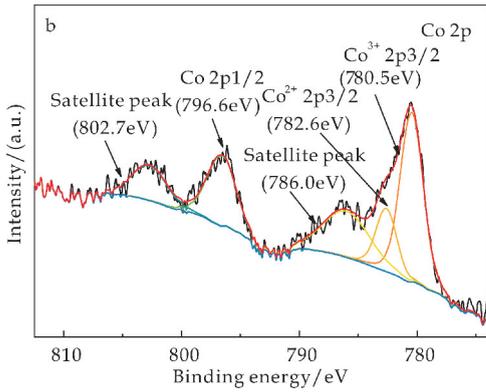
如图 8(a) 所示, Mg1s 在 1 303.5 eV 处有一个主峰为 Mg1s 的结合能^[9,10]. 如图 8(b) 所示, Co2p 光谱在 780.5、782.6 和 796.6 eV 处显示主峰, 分别对应 Co³⁺ 2p_{3/2}、Co²⁺ 2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 的结合能, 卫星峰在 782.6 和 802.7 eV 处^[11,12]. 如图 8(c) 所示, Ni2p 光谱显示主峰分别在 855.2、856.8 和 878.6 eV, 对应于 Ni³⁺ 2p_{3/2}、Ni²⁺ 2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 结合能, 卫星峰在 861.5 和 873.2 eV 处^[13,14]. 推测在摩擦过程中部分基体的 Co 和 Ni 被氧化, 由 +2 价转化为 +3 价.

如图 8(d) 所示, Cu2p 光谱在 933.9 eV 和 958.0 eV 处显示主峰, 对应于 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的结合能, 卫星峰在 942.2 eV 和 953.8 eV 处^[15-17]. 如图 8(e) 所示, Zn2p 光谱在 1 021.7 eV 和 1 050.7 eV 处显示主峰, 对应于 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 的结合能^[18,19]. 如图 8(f) 所示, Si2p 光谱在 101.9 和 102.8 eV 处显示了主峰值可以对应为一种既含有 Si-C 键和 Si-O 键的 Si(C,O)^[20,21] 混合物.

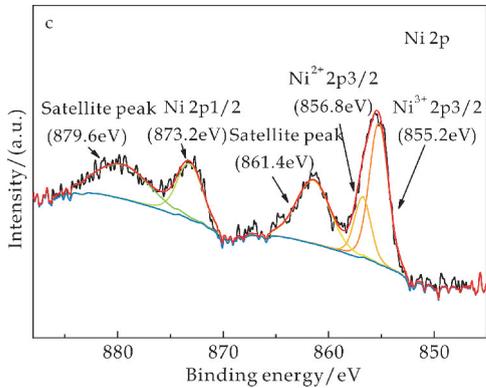
总的来说, 来自 (MgCoNi CuZn)O 的 Co 和 Ni 在摩擦过程中发生了部分氧化使其由 +2 价向 +3 价发生了转变, 部分来自 SiC 的 Si 元素经历了从 SiC 到 Si(C,O) 混合物的转变.



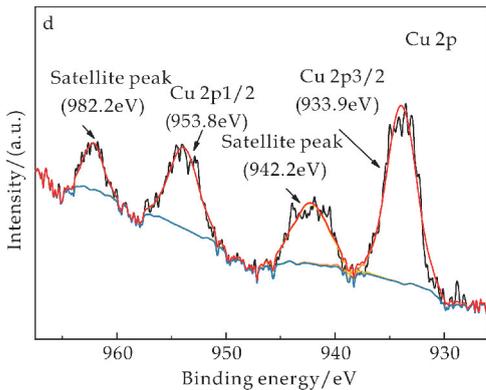
(a) 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Mg 的 XPS



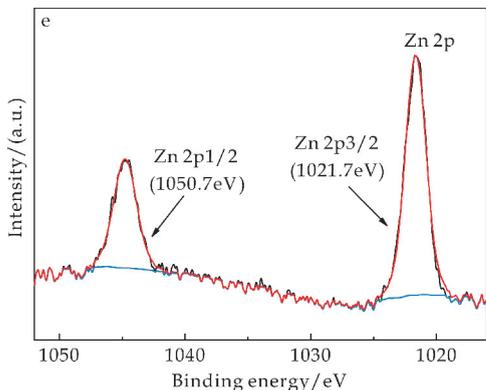
(b) 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Co 的 XPS



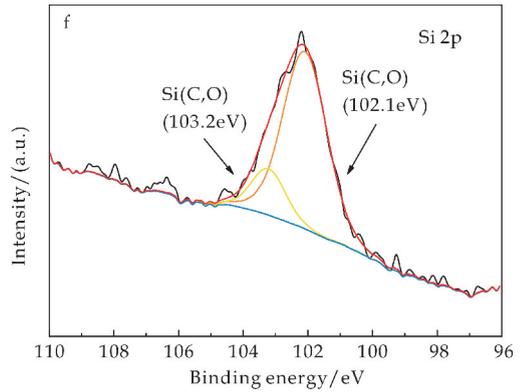
(c) 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Ni 的 XPS



(d) 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Cu 的 XPS



(e) 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Zn 的 XPS



(f) 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Si 的 XPS

图 8 样品 SPS-950-25 在 6 N 的载荷下进行摩擦产生的磨痕处的 Mg、Co、Ni、Cu、Zn 及 Si 的 XPS

综上所述,SPS-900-25 随着载荷的增大在摩擦过程中产生的黏着磨损跟着增多,导致了 SPS-900-25 具有较大的磨损率,在磨斑处产生的摩擦膜较为疏松,容易产生塑性变形和撕裂。

SPS-950-25 和 SPS-1000-25 在载荷为 4 N 和 6 N 时的表面被破坏程度较小,主要以磨粒磨损为主伴随着少量的黏着磨损,在磨斑处会产生一些 Si 含量较高的片状摩擦膜,经过 XPS 分析推断两种试样在低载荷下进行摩擦时产生的片状摩擦膜主要由基体产生的磨屑与 Si(C,O) 混合物结合而成。摩擦膜中的 Si(C,O) 可能是在摩擦过程中由于 SiC 配副球与样品的局部位点发生了点接触并产生了一定的热量,产生的热量使来自 SiC 配副球的 SiC 与空气中的 O_2 结合并向 Si(C,O) 发生了转变所产生的,并且在低载荷下在磨斑处产生的剪切应力较小可以使这层片状摩擦膜依附在磨斑表面继续累积在摩擦过程中产生的来自基体和配副球的磨屑,继续生长。

在摩擦过程中片状的摩擦膜分散了摩擦中产生的局部应力对基体产生了一定的保护作用使得两种试样在低载荷下具有较低的摩擦系数和磨损率,两种试样在载荷为 8 N 的情况下的磨损方式与 SPS-900-25 类似并没有产生片状的摩擦膜而是产生了一层较为疏松的摩擦膜,同时在磨斑处形成了大量的磨粒磨损和黏着磨损。

3 结论

(1) 本文成功地在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下通过放电等离子烧结制备了 (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷,发现其相对密度和表面硬度随着烧结温度的升高而升高,当烧结温度为 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷获得最高的相对密度 95.5% 和维氏硬度

570.12.

(2)在载荷为 4 N 时,以 950 °C 为烧结温度制备的(MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷在 4 N 的载荷下表现出最好的摩擦学性能.摩擦系数为 0.52 磨损率为 $6.81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,磨损机制主要为磨粒磨损和少量的黏着磨损.

(3)对 SPS-950-25 在 6N 的载荷下进行摩擦产生的磨斑处进行 XPS 分析,发现磨斑上的摩擦膜中含有部分 Si(C,O)混合物存在,推测这层片状摩擦膜的存在可能是在烧结温度为 950 °C 和 1 000 °C 下制备的(MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷在低载荷下具有较好的摩擦学性能的原因.

参考文献

- [1] Rost C M, Sachet E, Borman T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8 485.
- [2] D Bérardan, F Ranger S, Meena A K, et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 9 536-9 541.
- [3] Sarkar A, Djenadic R, Usharani N J, et al. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (2): 747-754.
- [4] Meisenheimer P B, Kratofil T J, Heron J T. Giant enhancement of exchange coupling in entropy-stabilized oxide heterostructures[J]. Scientific Reports, 2017, 7 (1): 13 344.
- [5] 洪炜琛. (MgCoNiCuZn)O 高熵陶瓷的场助烧结,物相形成机理及其力学性能[D]. 武汉:武汉理工大学, 2019.
- [6] Dupuy A D, Wang X, Schoenung J M. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides [J]. Materials Research Letters, 2019, 7(2): 60-67.
- [7] Rost C M, Rak Z, Brenner D W, et al. Local structure of the $\text{Mg}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{O}$ ($x = 0.2$) entropy: Stabilized oxide: An EXAFS study[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 2 732-2 738.
- [8] Franger S, Herrero C, Dragoe N, et al. Controlled jahn-teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary, 2017, 704: 693-700.
- [9] Diler E, Lescop B, Rioual S, et al. Initial formation of corrosion products on pure zinc and MgZn_2 examined by XPS[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 83-88.
- [10] Mittal V K, Chandramohan C, Bera S, et al. Cation distribution in $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ studied by XPS and Mossbauer spectroscopy[J]. Solid State Communications, 2006, 137: 6-10.
- [11] Mariappan, Chinnasamy, Ramaraj, et al. High electrochemical performance of 3D highly porous $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_2\text{O}_4$ microspheres as an electrode material for electrochemical energy storage[J]. Crystengcomm, 2018, 20: 2 159-2 168.
- [12] Rui D, Qi L, Jia M, et al. Facile synthesis of mesoporous spinel NiCo_2O_4 nanostructures as highly efficient electrocatalysts for urea electro-oxidation [J]. Nanoscale, 2014, 6: 1 369-1 376.
- [13] Allen G C, Harris S J, Jutson J A, et al. A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Applied Surface Science, 1988, 37(1): 111-134.
- [14] Zheng X, Zhang Y, Liu H, et al. In situ fabrication of heterostructure on nickel foam with tuned composition for enhancing water-splitting performance[J]. Small, 2018, 14: 1 803 666.
- [15] Huang M, Zhang Y, Li F, et al. Merging of kirkendall growth and ostwald ripening: $\text{CuO}@\text{MnO}_2$ core-shell architectures for asymmetric supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4 518.
- [16] Chusuei C C, Brookshier M A, Goodman D W. Correlation of relative X-ray photoelectron spectroscopy shake-up intensity with CuO particle size[J]. Langmuir, 1999, 15(8): 2 806-2 808.
- [17] Wu C K, Yin M, Brien Stephen, et al. Quantitative analysis of copper oxide nanoparticle composition and structure by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(25): 6 054-6 058.
- [18] Flores Carrasco G, Munoz Fernandez L, S Alcántara-Iniesta, et al. Structural and functional properties of ZnO thin films grown on Si substrates by air assisted USP method from non-aqueous solutions at low-temperature [J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(1): 93-100.
- [19] Haldorai Y, Voit W, Shim J J. Nano ZnO@reduced graphene oxide composite for high performance supercapacitor: Green synthesis in supercritical fluid [J]. Electrochimica Acta, 2014, 120: 65-72.
- [20] Xu H, Qi W, Xiao H, et al. In situ preparation of C-SiC_xO_y coatings with controllable composition on continuous oxygen-enriched SiC fibres[J]. RSC Advances, 2019, 9: 1 319-1 326.
- [21] Kaur A, Chahal P, Hogan T. Selective fabrication of SiC/Si diodes by excimer laser under ambient conditions[J]. IEEE Electron Device Letters, 2016, 37(2): 142-145.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0139-07

圆形蜂窝的异面冲击性能研究

孙玉瑾, 孙德强, 安 兴, 焦思涵

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 中国轻工业功能印刷与运输包装重点实验室 3S 包装新科技研究所 轻量化工程国家级实验教学示范中心 陕西省造纸技术与特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:为了探究圆形蜂窝结构材料的异面缓冲性能,研究圆形蜂窝结构的异面冲击力学行为,讨论在不同冲击速度和排列方式下对其变形模式、平台应力和能量吸收性能的影响.利用显式动力学分析软件 ANSYS/LS-DYNA 建立基于圆形蜂窝阵列的异面冲击分析有限元模型,计算并分析其异面冲击力学性能.得到两种排列方式圆形蜂窝的异面变形模式、平台应力和能量吸收的特征,在不同速度的异面冲击载荷作用下,圆形蜂窝结构表现出不同的变形模式,其平台应力和能量吸收能力均随冲击速度和壁厚的增加而增加.在不同载荷和结构参数下,通过数据拟合得到交错排列圆形蜂窝的平台应力是规则排列的 1.23 倍,其比能量吸收能力也明显高于规则排列的,且随着速度的增加二者之差变大.其余结构参数不变的情况下,圆形蜂窝的比能量吸收随着冲击速度和壁厚的增加而升高;壁厚较小时,应变变化对其影响较大.

关键词:圆形蜂窝; 异面; 变形模式; 比能量吸收; 显示动力学

中图分类号: TB484

文献标志码: A

Study on out-of-plane impact properties of circular honeycomb cores

SUN Yu-jin, SUN De-qiang, AN Xing, JIAO Si-han

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Key Laboratory of Functional Printing and Transport Packaging of China National Light Industry, 3S Research Institute of Novel Packaging Science and Technology, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to explore the out-of-plane impact performance of circular honeycombs materials, the out-of-plane impact mechanical behavior of circular honeycomb structure was studied. The effects of different impact velocities and arrangement on deformation mode, platform stress and energy absorption properties were discussed. Using explicit dynamic analysis software ANSYS/LS-DYNA, finite element models for the out-of-plane impact analysis based on circular honeycomb array were established, and their mechanical properties of the out-of-plane impact were calculated and analyzed. The characteristics of different deformation modes, platform stress and energy absorption of the circular honeycombs were obtained. Under the action of different impact loads with different velocities, the circular honeycombs show different deformation modes, and their platform stress and energy absorption ca-

* 收稿日期:2021-05-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51575327); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS014); 陕西省教育厅陕西本科高校专业综合改革试点子项目(陕教高[2014]16号)

作者简介:孙玉瑾(1982—),女,山东临沂人,在读博士研究生,研究方向:二维多孔材料的力学性能

capacity increase with the increase of impact velocities and wall thickness. Under different impact loads and structural parameters, the platform stress of circular honeycombs with staggered arrangement is 1.23 times that of honeycombs with regular arrangement by data fitting, and their specific energy absorption capacities are significantly higher than those of honeycombs with regular arrangement, and the difference between them increases with the increase of velocity. With the other structural parameters unchanged, the specific energy absorption of circular honeycombs increases with the increase of impact velocities and wall thickness, and when the wall thickness is small, the strain change has a great influence on it.

Key words: circular honeycombs; out-of-plane; deformation mode; specific energy absorption; explicit dynamics

0 引言

蜂窝结构作为一种轻量化结构,具有优异的吸能特性,在先进航空航天零部件、包装材料、军事装备、车辆零部件等领域有着重要的应用^[1-3].蜂窝的共面力学行为,包括坍塌模式、压缩强度、能量吸收能力等,蜂窝相对密度、蜂窝壁角度、蜂窝壁厚和冲击速度对六边形蜂窝变形模式和力学性能的影响已经得到了广泛的研究^[4-7].在共面压缩条件下,圆形蜂窝比相对密度相同的六边形蜂窝吸收更多的能量.作为夹芯部分,蜂窝的异面力学性能相比共面,表现出更高的比刚度和更好的比能量吸收特点^[8].因此,研究圆蜂窝结构异面动态力学行为和能量吸收特性,是十分必要的.

多层排列的圆形蜂窝作为二维轻质蜂窝材料,其弹性变形、塑性破坏和能量吸收特性得到了广泛研究.例如,Sun等^[9]给出了多层规则排列圆形蜂窝共面变形模式的临界转换速度、动态致密化应变和动态峰应力的经验公式,并采用简化的能量吸收模型对其能量吸收性能进行了评价;Hu等^[10]分别采用理论和数值方法研究了规则和交错排列圆形蜂窝的动态异面冲击性能,两者结果具有较好的一致性.已有研究表明,结构参数和冲击速度影响着二维蜂窝的动态性能^[11-14];此外,D'Mello等^[15]采用试验方法研究了不同速度下圆形聚碳酸酯蜂窝的异面动力学破碎响应;付春英等^[16]比较了规则排列和交错排列圆形蜂窝共面动态冲击力学性能,得出了两种排列方式的变形模式;何强等^[17]建立了具有固定相对密度的含随机固体填充孔的蜂窝结构的有限元模型,研究了不同孔洞填充比和冲击速度对圆形蜂窝变形模式和吸能特性的影响,得到在高速冲击下含固体填充孔的蜂窝结构比能量吸收高于规则排列的蜂窝结构.

从上述分析可以看出,蜂窝结构受到异面冲击

载荷时,缺少对其能量吸收特性的研究.本文在此基础上,建立了基于阵列的圆形蜂窝显示动力学有限元计算模型,在研究其受异面冲击时的变形模式基础上,重点分析了壁厚、排列方式和冲击速度对其能量吸收特性的影响.

1 圆形蜂窝结构的计算模型

1.1 圆形蜂窝结构

圆形蜂窝由相邻几个空心薄壁圆筒相切组成,如图1所示.常用的圆形蜂窝有两种排列方式:其一,为规则排列,如图1(a)所示,每一个圆筒与周围4个圆筒相切;其二,为交错排列,如图1(b)所示,每一个圆筒与周围6个圆筒相切.图中参数 t 为壁厚, R 为半径, h 为蜂窝深度.异面方向指垂直于 $x-z$ 平面的每个圆筒的轴线方向,即 y 轴方向.

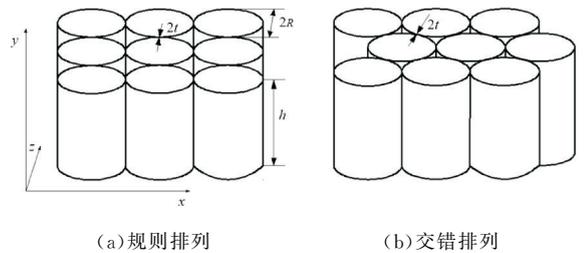
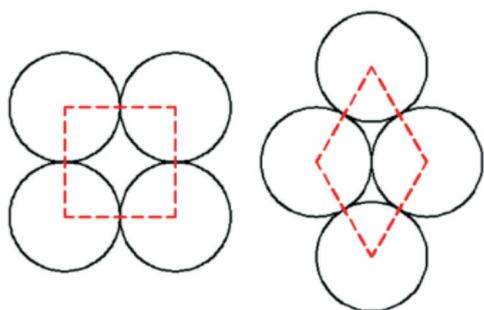


图1 圆形蜂窝结构示意图

假设基材密度为 ρ_s ,圆形蜂窝的密度为 ρ^* ,两者比值 ρ^*/ρ_s 即为蜂窝结构的相对密度 $\Delta\rho$.根据圆形蜂窝结构的构型特征,以图2中框线部分计算相对密度.假设规则排列和交错排列圆形蜂窝的相对密度分别为 $\Delta\rho_R$ 和 $\Delta\rho_c$,则:

$$\Delta\rho_R = \frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{2\pi R t \rho_s}{2R^2 R} = \frac{\pi t}{2R} \quad (1)$$

$$\Delta\rho_c = \frac{\rho^*}{\rho_s} = \frac{2\pi R t \rho_s}{2R\sqrt{3}R} = \frac{\pi t}{\sqrt{3}R} \quad (2)$$



(a) 规则排列 (b) 交错排列

图 2 圆形蜂窝相对密度计算示意图

1.2 有限元模型

采用显式动力学软件 ANSYS/LS-DYNA 建立圆形蜂窝异面冲击分析的有限元模型,具体的异面冲击计算模型如图 3 所示.将圆形蜂窝样品置于两刚性压板之间,上压板有足够大的质量,以恒定的速度 v 向下移动,保证试样绝对塌陷.蜂窝初始深度 $h = 15 \text{ mm}$,基体材料为双线性应变硬化模型,一典型材料为铝合金,其参数如表 1 所示.对蜂窝体采用五个积分点的 Shell163 壳单元进行网格划分,剪切因子为 $5/6$,定义整个模型为单面自动接触,蜂窝体与上下刚性压板之间设为自动面面接触,摩擦系数设为 0.02 .

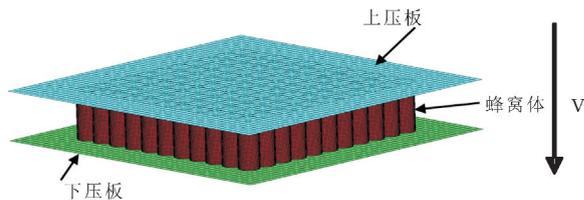


图 3 圆形蜂窝阵列的异面冲击有限元模型

表 1 圆形蜂窝基体材料的参数

材料名称	密度 $\rho_s / (\text{kg}/\text{m}^3)$	弹性模量 E_s / GPa	屈服应力 σ_{ys} / MPa	泊松比 ν_s	正切模量 E_{tan} / MPa
铝合金	2700	68.97	292	0.35	68.97

1.3 模型的可靠性分析

Hu 等^[10]通过动量守恒推导出圆形蜂窝结构在冲击速度 v 下的平台应力 σ ,可采用式(3)进行:

$$\sigma = \sigma_0 = \frac{\pi \left(\frac{t}{2R} \right)}{K \left(1 - C_2 \sqrt{\frac{t}{2R}} \right)} \cdot \rho_s \cdot v^2 \quad (3)$$

式(3)中: K —固定常数,规则排列时 $K = 1$,交错排列时 $K = \frac{\sqrt{3}}{2}$; C_2 —固定常数; σ_0 —准静态压缩下的平台应力(MPa),其计算公式为:

$$\sigma_0 = \frac{C_1}{K} \cdot \left(\frac{t}{2R} \right)^{n_1} \cdot \sigma_{ys} \quad (4)$$

式(4)中: C_1 —固定常数; n_1 —固定常数; σ_{ys} —蜂窝基材的屈服应力.

为了验证有限元计算模型的可靠性,建立规则排列圆形蜂窝结构,其参数设置($v = 10 \text{ m/s}$, $t = 0.018 \text{ mm}$, $R = 1.5 \text{ mm}$)与 Hu 等一致,得到准静态压缩载荷作用下结构的应力-应变曲线,如图 4 所示,应力 σ 为刚性上压板作用在蜂窝芯材上的压缩力 F 与蜂窝体受力面积 A 的比值;应变 $\epsilon = l/h$, l 为异面方向刚性压板的压缩位移.图 4 给出了 Hu 等的平台应力理论计算值.

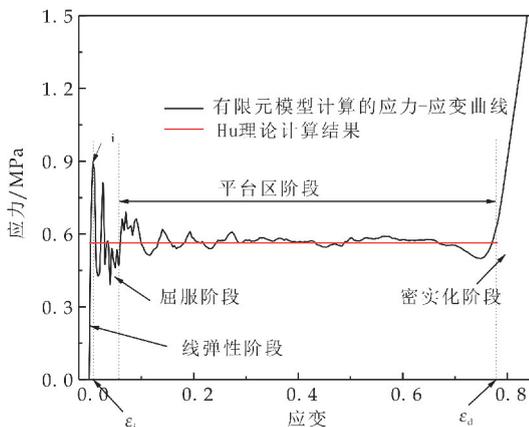


图 4 准静态载荷下规则圆形蜂窝结构的应力应变曲线

从图 4 的应力-应变曲线来看,应力随应变的变化过程分为四个阶段:(1)线弹性阶段,在此阶段,应变很小,但应力急剧增加到局部最高点,称为初始峰应力 σ_i ,对应的应变称为初始应变 ϵ_i ;(2)到达初始峰应力后,应力快速下降并呈现较大波动,这一阶段称为屈服阶段;(3)随着应变的增加,应力趋于平稳,并在小范围内波动,此阶段称为平台区阶段;(4)当应变进一步增加至某一值时,应力快速增加,从而使得曲线进入密实化阶段,此时的应变称为密实化应变,记为 ϵ_d .

该应力-应变曲线与 Hu 文中的曲线变化一致,而且平台区阶段的应力与 Hu 的理论计算值吻合较好,充分证明该计算模型的可靠性.

为了消除尺寸效应对模型的影响,本文创建了 5×7 、 7×7 、 8×9 、 9×11 、 10×11 、 11×11 、 11×12 、 13×15 、 16×16 、 21×21 共 10 种不同单元数目的交错排列圆形蜂窝有限元模型进行运算,通过比较得到,单元数目为 35 的 5×7 阵列与单元数目为 441 的 21×21 阵列的平台区应力变化差距为 4.5%,而单元数目为 121 的 11×11 阵列与其差距仅 0.4%,因此为计算精确并节约时间成本,本文选用 11×11 的阵列.同时,为了保证计算模型的计算精度,计算结果表明当单元边长小于 0.30 mm

时,其关键的力学参数平台应力趋于稳定,因此采用 0.25 mm 作为有限元模型的单元边长.

2 计算结果与分析

本文采用的圆形蜂窝结构参数为: $R=3\text{ mm}$, $h=15\text{ mm}$, $t=0.02\sim 0.06\text{ mm}$, v 有 3 m/s、50 m/s 和 100 m/s 三种,从而研究冲击速度和壁厚对圆形蜂窝结构异面冲击性能的影响规律.

2.1 变形模式及应力-应变曲线

图 5 给出 $t=0.06\text{ mm}$ 的交错排列圆形蜂窝在不同冲击速度下的变形模式. 从变形过程来看, 低速($v=3\text{ m/s}$)冲击时,冲击端首先发生微小屈曲变形,随后在固定端产生较大局部变形;当应变达到 0.2 时,固定端的变形明显大于冲击端变形. 而且,随后随压缩位移的增加,变形均集中到固定端,冲击端变形较小,直至蜂窝被压实. 当冲击速度增加到 50 m/s 时,蜂窝变形首先发生在冲击端,随后固定端才发生变形;当应变为 0.2 时,可见冲击端变形明显大于固定端;但是当应变达 0.4 时,上下两端的变形程度几乎相同,且随着位移的增加,两端的变形同时增加,直至被压实. 冲击速度达到

高速 100 m/s 时,惯性效应增加,变形首先发生在冲击端,并且变形持续增加,固定端变形量较小;当应变达到 0.4 时,固定端才有明显变形,之后变形仍以冲击端为主,直至蜂窝被压实. 此外发现,规则排列圆形蜂窝在不同冲击速度下也发生类似的变形模式. 由此可见,圆形蜂窝受到不同速度冲击时,其变形模式各不相同.

图 6 给出了交错排列圆形蜂窝结构的应力-应变曲线. 从图中可以看出,在不同冲击速度下,其应力-应变曲线也表现不同. 当 $v=3\text{ m/s}$ 时,初始峰应力较小,平台区应力基本恒定,变化较小,直到应变为 0.75 左右时,应力急剧增加,蜂窝发生密实化. 当 $v=50\text{ m/s}$ 时,初始峰应力大幅度增加,平台区应力明显高于低速时的平台应力,但在一定范围内出现波动. 当 $v=100\text{ m/s}$ 时,初始峰应力进一步增大,平台区应力增加明显,且发生较大幅度波动,直至发生密实化. 由此可见,冲击速度对圆形蜂窝结构异面性能的影响较大,速度增加使初始峰应力增加,平台区应力得到提高,密实化应变也发生延迟.

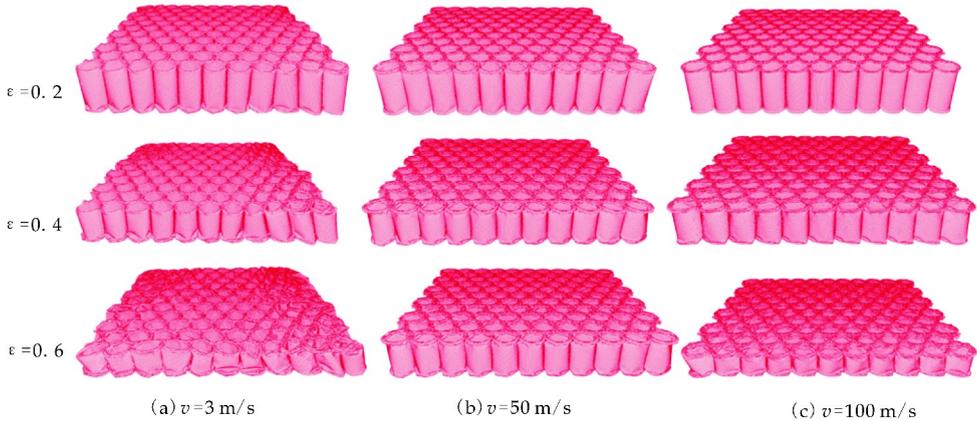


图 5 不同冲击速度下交错排列圆形蜂窝的变形模式

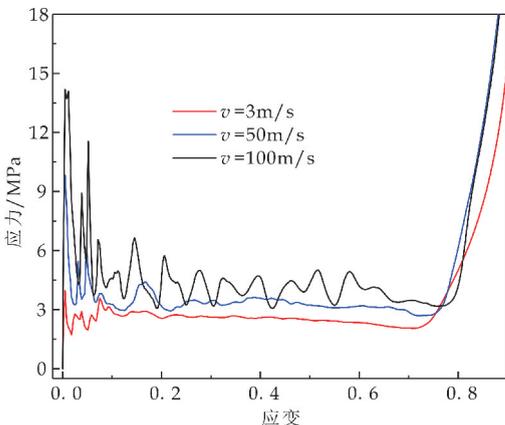


图 6 不同冲击速度下交错排列圆形蜂窝的应力应变曲线($R=3\text{ mm}$, $t=0.06\text{ mm}$)

2.2 圆形蜂窝结构的平台应力分析

平台应力(σ)是描述二维多孔材料或结构能量吸收特性的重要指标. 平台应力越大,其能量吸收能力越强. 将其定义为试样从平台区到密实化发生时的应力平均值,其计算公式^[18]为:

$$\sigma = \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon_i} \int_{\epsilon_i}^{\epsilon_d} \sigma(\epsilon) d\epsilon \tag{5}$$

式(5)中: ϵ_i —初始峰应力(MPa), σ_i —初始应变; ϵ_d —密实化应变. ϵ_d 指发生密实化开始时的应变,是评价材料或结构吸能特性的重要参数. 本文利用能量吸收效率法^[19]来确定,即能量吸收效率取得最大值时所对应的应变.

在此,能量吸收效率 E_{en} 为:

$$E_{ea} = \frac{\int_0^{\epsilon_a} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\sigma_a} \quad (6)$$

式(6)中: ϵ_a —应力-应变曲线中的任一应变, σ_a — ϵ_a 对应的应力(MPa).由下式可得到密实化应变 ϵ_d 为:

$$\left. \frac{dE_{ea}}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_d} = 0 \quad (7)$$

图 7 为交错排列圆形蜂窝一典型的应力-应变曲线及其对应的能量吸收效率-应变曲线.由图可知,能量吸收效率最大值对应的应变即为密实化应变 ϵ_d ,此时的开始应力快速上升引起了能量吸收效率开始下降.

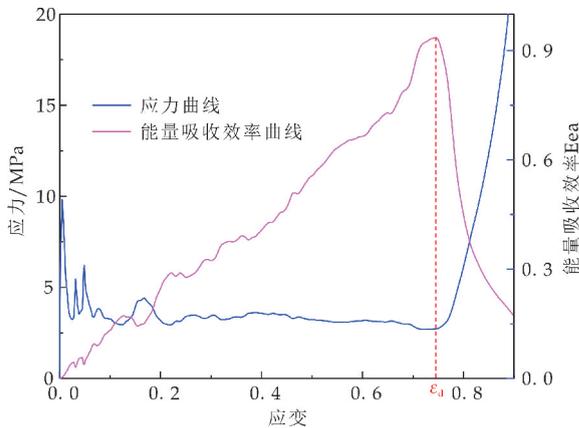


图 7 应力-应变曲线及能量吸收效率曲线
($t=0.06$ mm, $R=3$ mm, $v=50$ m/s)

表 2 给出了两种排列方式的圆形蜂窝在不同壁厚和冲击速度下的平台应力.从表中数据可以看出,在同一冲击速度下,其余结构参数一定时,平台应力随着壁厚的增加而增加,这符合公式(3)的变化规律;而且当结构参数和冲击速度一定时,交错排列圆形蜂窝的平台应力均高于规则排列.

表 2 圆形蜂窝的平台应力值

速度 $v/(m/s)$	壁厚 h/mm	平台应力/MPa	
		规则排列	交错排列
3	0.02	0.306 394	0.403 954
	0.04	0.561 491	0.807 164
	0.05	1.515 049	1.971 751
	0.06	2.103 829	2.545 864
50	0.02	0.555 791	0.708 657
	0.04	0.983 444	1.187 624
	0.05	2.086 999	2.531 154
	0.06	2.677 800	3.420 118
100	0.02	0.819 280	1.031 767
	0.04	1.393 475	1.562 235
	0.05	2.709 801	3.309 141
	0.06	3.518 113	4.406 582

为了定量比较这种增强,图 8 通过数据拟合描述了交错排列和规则排列圆形蜂窝在低、中、高三种冲击速度和四种壁厚情况下的平台应力.结果表

明交错排列圆形蜂窝的平台应力是规则排列的 1.23 倍左右,表明交错排列圆形蜂窝的承载能力比规则排列圆形蜂窝的高.

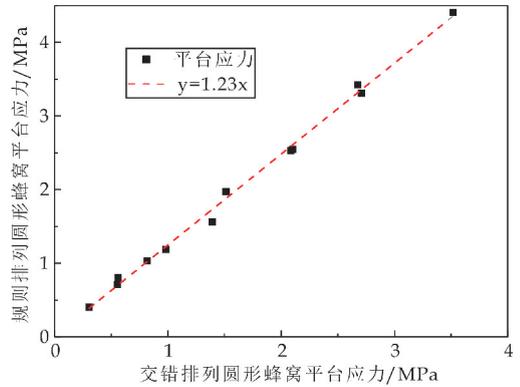


图 8 规则排列和交错排列圆形蜂窝平台应力比较

2.3 圆形蜂窝的能量吸收特性

多孔材料结构比能量吸收是评价其能量吸收能力的另一个重要指标,定义^[14]为:

$$E_m = \frac{E}{\Delta \rho \rho_0} \quad (8)$$

式(8)中: E —结构材料单位体积能量吸收(J/cm³),即应力-应变曲线所围的积分面积.曲线中任一应变下的单位体积能量吸收^[14]为:

$$E(\epsilon_a) = \int_0^{\epsilon_a} \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (9)$$

式(9)中: ϵ_a —应力-应变曲线中任一应变,且 $0 < \epsilon_a \leq \epsilon_d$.

从任一应变下的比能量吸收比率 η ,可以了解材料结构在不同应变下的能量吸收变化特点,从而能够更好的控制材料结构的能量吸收能力,其计算公式如下:

$$\eta(\epsilon_a) = \frac{E_m(\epsilon_a)}{E_m(\epsilon_d)} \times 100\% = \frac{\int_0^{\epsilon_a} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_d} \sigma(\epsilon) d\epsilon} \times 100\% \quad (10)$$

图 9 给出了 $t=0.06$ mm 时,两种排列方式的圆形蜂窝在不同冲击速度下的单位质量能量吸收图.由图可以看出,圆形蜂窝单位质量能量吸收随速度的增加而增加,而且在密实化应变(ϵ_d 为 0.75 左右)之前,与应变呈近似线性增长.在相同结构参数下,交错排列的比能量吸收要高于规则排列的.当应变小于 0.2 时,二者差距较小,当应变大于 0.2 时,二者的差距逐渐变大,密实化应变之后差距再次缩小.当 $v=3$ m/s 时,交错排列圆形蜂窝比规则排列的比能量吸收高 5%,而当 $v=50$ 和 100 m/s 时,二者相差 10%和 8%.由此可见,在动态冲击条

件下,交错排列圆形蜂窝的比能量吸收要高于规则排列的,而且随着冲击速度的增大二者的差距会进一步增加。

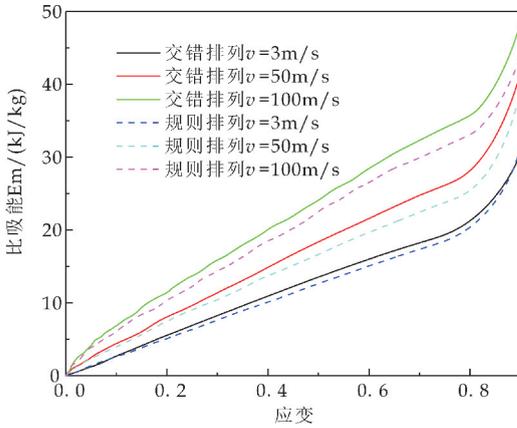


图 9 不同冲击速度下圆形蜂窝结构的比能量吸收($R=3\text{ mm}, t=0.06\text{ mm}$)

图 10 给出了交错排列下两种壁厚的圆形蜂窝在不同冲击速度下的比能量吸收与应变的关系图。从图 10 可以看出,随着壁厚的增加,比能量吸收也在增加,但同时也受到冲击速度的影响,很难确定哪一个因素影响更明显。此时可以通过比能量吸收比率进一步研究圆形蜂窝结构的能量吸收特性,图 11 给出了交错排列下两种壁厚的圆形蜂窝在不同冲击速度下的比能量吸收比率与应变的关系图。

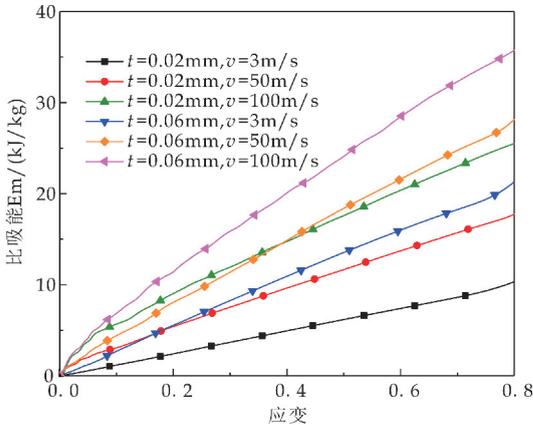


图 10 交错排列圆形蜂窝结构比能量吸收($R=3\text{ mm}$)

从图 11 可以看出,壁厚和冲击速度的增加均使不同应变下比能量吸收比率得到提高。当 $\epsilon=0.2$ 时, $t=0.02\text{ mm}$ 的圆形蜂窝在 $v=3\text{ m/s}, 50\text{ m/s}$ 和 100 m/s 的冲击下的比能量吸收比率分别是 36%、43%和 47%,明显高于 $t=0.06\text{ mm}$ 时的 26%、29%和 32%。但是当应变从 0.2 变化到 0.4 时, $t=0.06\text{ mm}$ 的比能量吸收的比率增长迅速,三种速度下最大增幅为 25%,此时 $t=0.02\text{ mm}$ 的最大增幅仅为 12%。随后的应变中,两者比能量吸收的比率增幅相差不多。

当 $\epsilon=0.7$ 时,两种壁厚的比能量吸收比率在同一冲击速度下几乎无差别。另外,冲击速度的变化对相同壁厚的圆形蜂窝比能量吸收比率影响规律类似。分析表明,比能量吸收比率主要取决于应变的大小,因此可以通过调整不同应变下的能量吸收比率,从而有效的控制材料结构的吸能特性,这可为不同应用条件下缓冲吸能结构的设计提供一定的参考价值。

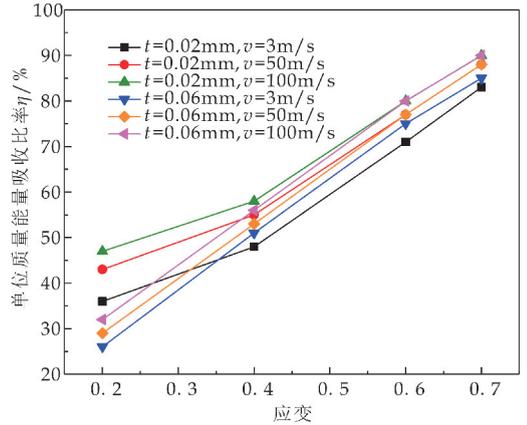


图 11 交错排列圆形蜂窝的比能量吸收比率($R=3\text{ mm}$)

3 结论

本文建立了两种排列方式的圆形蜂窝结构受到异面冲击的有限元模型,并验证其可靠性。通过分析它们的变形模式、平台应力和能量吸收能力,得到圆形蜂窝结构异面力学性能如下:

(1) 圆形蜂窝受到不同速度的异面冲击时,表现出不同的变形模式。受惯性效应的影响,低速时,变形集中于固定端;中速时,冲击端和固定端变形均衡;高速时,变形集中于冲击端。

(2) 圆形蜂窝的平台应力受冲击速度和壁厚的影响。在结构参数固定时,平台应力随着冲击速度增加而增加;在同一冲击速度下,平台应力随着壁厚的增加而增大;冲击速度和参数相同时,交错排列圆形蜂窝的平台应力要高于规则排列的。

(3) 圆形蜂窝比能量吸收同样受冲击速度和壁厚的影响,且随二者的增大而增大。变形应变不同,圆形蜂窝能量吸收比率不同。应变较小时,小壁厚蜂窝结构的能量吸收效率高于大壁厚,但是随着应变的增加大壁厚蜂窝结构的能量吸收比率增长迅速,发生密实化应变时,二者能量吸收比率相差最小。

参考文献

[1] 高德,樊令强,冯军,等. 钙塑瓦楞纸板-蜂窝板复合结构缓冲功能实验分析[J]. 功能材料, 2014, 45(23): 23 016-

- 23 019.
- [2] Sun D Q, Zhang W H, Zhao Y C, et al. In-plane crushing and energy absorption performance of multi-layer regularly arranged circular honeycombs [J]. *Composite Structures*, 2013, 96: 726-735.
- [3] 何强, 马大为, 张震东. 分层屈服强度梯度蜂窝材料的动力学性能研究[J]. *工程力学*, 2015, 32(4): 191-196.
- [4] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular solids: Structure and properties*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [5] Hu L L, You F F, Yu T X. Effect of cell-wall angle on the in-plane crushing behaviour of hexagonal honeycombs[J]. *Materials and Design*, 2013, 46: 511-523.
- [6] Hu L L, You F F, Yu T X. Analyses on the dynamic strength of honeycombs under the Y-directional crushing [J]. *Materials and Design*, 2014, 53: 293-301.
- [7] Ruan D, Lu G, Wang B. In-plane dynamic crushing of honeycombs: A finite element study[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2003, 28: 161-182.
- [8] Qin Q H, Wang T J, Zhao S Z. Large deflections of metallic sandwich and monolithic beams under locally impulsive loading[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2009, 51: 752-773.
- [9] Sun D Q, Li G Z, Sun Y J. The in-plane crashworthiness of multi-layer regularly arranged circular honeycombs [J]. *Science Progress*, 2019, 103(1): 1-28.
- [10] Hu L L, He X L, Wu G P, et al. Dynamic crushing of the circular-celled honeycombs under out-of-plane impact [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2015, 75: 150-161.
- [11] Liu J F, Chen W S, Hao H, et al. Numerical study of low-speed impact response of sandwich panel with tube filled honeycomb core [J]. *Composite Structures*, 2019, 220: 736-748.
- [12] Li X, Zhang P W, Wang Z H, et al. Dynamic behavior of aluminum honeycomb sandwich panels under air blast: Experiment and numerical analysis [J]. *Composite Structures*, 2014, 108: 1 001-1 008.
- [13] Wang Z J, Qin Q H, Chen S J, et al. Compressive crushing of novel aluminum hexagonal honeycombs with perforations: Experimental and numerical investigations [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2017, 126-127: 187-195.
- [14] 张新春, 刘颖. 密度梯度蜂窝材料动力学性能研究 [J]. *工程力学*, 2012, 29(8): 372-377.
- [15] D' mello R J, Guntupalli S, Hansen L R, et al. Dynamic axial crush response of circular cell honeycombs [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2012, 468 (2 146): 2 981-3 005.
- [16] 付春英, 罗显洲, 孙德强. 圆形蜂窝共面冲击力学性能 [J]. *包装工程*, 2016, 37(19): 27-32.
- [17] 何强, 马大为, 张震东. 含随机填充孔圆形蜂窝结构的内面冲击性能 [J]. *爆炸与冲击*, 2015, 35(3): 401-408.
- [18] 孙德强, 李钟波, 李国志, 等. 基于特征单元的三角形蜂窝异面压缩的有限元分析 [J]. *包装工程*, 2019, 40(19): 80-85.
- [19] 张新春, 沈振峰, 吴鹤翔, 等. 多段填充复合蜂窝结构的动态响应特性研究 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(4): 67-75.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 130 页)

- [17] 储刚. 含非晶相样品的 X 射线衍射增量法定量相分析 [J]. *物理学报*, 1998(7): 88-93.
- [18] 宋飞, 肖秋国, 张欣, 等. 《材料测试方法》中 X 射线衍射定量分析的教学探讨 [J]. *广州化工*, 2019, 47(17): 149-151.
- [19] 唐梦奇, 罗明贵, 韦彦强, 等. 铜冶炼炉渣的 X 射线衍射 Rietveld 全谱拟合物相定量分析 [J]. *冶金分析*, 2016, 36(11): 11-16.
- [20] 冉敬, 郭剑锋, 杜谷, 等. X 射线衍射全谱拟合法分析蓝晶石的矿物含量 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 660-667.
- [21] 何茗, 苏桦. 全谱拟合法和分峰法计算 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ - SiO_2 玻璃陶瓷晶相的含量 [J]. *成都工业学院学报*, 2012, 15(4): 6-9.
- [22] 冉敬, 杜谷, 王凤玉. X 射线衍射全谱拟合法快速分析长石矿物含量 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(5): 489-494.
- [23] 周玉. *材料分析方法* [M]. 3 版. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [24] 赵彦岭, 贺云鹏, 胡智敏, 等. 熔融法和固相反应法制备蓝青石及其性能的对比如研究 [J]. *陕西科技大学学报*, 2018, 36(4): 106-110.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0146-07

小电容变频器两相旁路分时切换控制策略

谢仕宏, 梁力, 周强*

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对传统变频器驱动感应电机不能直接旁路的难题,提出了一种基于六边形空间电压矢量的两相旁路分时切换控制方法的变频软起动控制策略。首先分析感应电机系统软起动控制及旁路切换原理,其次,研究旁路分时切换过程中感应电机的供电特性,最后给出 180° 方波逆变旁路分时切换的实现方法。研究表明,通过控制变频器触发脉冲形成的变频器两相持续导通状态最大可达六分之一工频周期,即 3.3 ms ,两相旁路分时切换控制方法可防止切换过程变频器发生短路故障,切换过程感应电机冲击电流较小。

关键词:六边形空间电压矢量;软起动;旁路分时切换;感应电机

中图分类号:TM921

文献标志码:A

Time-sharing control strategy of two-phase bypass for small capacitance inverter

XIE Shi-hong, LIANG Li, ZHOU Qiang*

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

Abstract: Aiming at the problem that the traditional induction motor driven by variable frequency converter cannot be directly bypassed, this paper proposes a variable NB frequency soft starting control strategy based on the hexagonal space voltage vector two-phase bypass time-sharing control method. Firstly, the soft starting control and bypass switching principle of induction motor system are analyzed. Secondly, the current characteristics and power supply characteristics of induction motor in the process of bypass switching are analyzed. Finally, the realization method of the provided control strategy is given. The research shows that the maximum two-phase continuous conduction state of the inverter can reach one sixth of the power frequency cycle by controlling the trigger pulse of the converter, that is 3.3 ms . The two-phase by-pass time-sharing switching control method can prevent the short-circuit fault of the converter during the switching process, and the impulse current of the induction motor is small during the switching process.

Key words: hexagon space voltage vector; soft start; the bypass switch; induction motor

* 收稿日期:2021-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51577110);陕西省科技厅重点研发计划项目(2018TSCXL-G-4-5)

作者简介:谢仕宏(1977—),男,陕西咸阳市,讲师,博士,研究方向:无电解电容功率变换器技术、电机传动控制

通讯作者:周强(1969—),男,重庆潼南人,教授,博士,研究方向:人工智能系统、智能信息处理技术, zhouqiang@sust.edu.cn

0 引言

电机是工业、生产领域广泛应用的基本动力源,它有许多优点,例如简单的结构,强大的环境适应能力.然而,目前的电机起动电流大、起动转矩小,给负载启动带来不便.常用的软起动器所依据的理论是电动机稳态数学模型的调压调速原理,在降低起动电流的同时也降低了起动转矩.因此,具有高起动转矩的软起动设备的研发成为解决问题的关键.

感应电动机的软起动技术是以特定的电路结构及其控制方法为基础.对目前的电路结构采用新的控制方法,或对新的电路研究新的控制理论,是解决现有的软起动技术问题的方向之一.改善触发角度控制策略的感应电动机的软起动技术,会产生转矩下降,转速波动等问题^[1].在现有三相晶闸管改变相位调节电压的基础上引入空间电压矢量理论来分析感应电机的电压波形,利用对空间电压矢量的排列组合,实现高起动转矩的离散变频软起动控制,但是这种方法不易控制并且成本高昂^[2,3].对变频器电路拓扑结构进行改良,研究感应电机变频软起动的旁路切换方法,基于全控器件的斩波调压加离散变频的控制方法,能在一定程度上减小转矩脉动,使电机平稳的运行,提高了电机的启动转矩^[4-6].晶闸管离散变频应用于电机驱动的最佳触发角计算方法,但其离散变频的特点基本没变且谐波含量较高,转矩脉动较大^[7].

目前,对于变频器旁路分时切换的分析较少^[8],本文提出了一种基于六边形空间电压矢量的两相旁路分时切换控制的变频软起动控制策略,研究了180°方波逆变旁路分时切换控制方法,进行Simulink仿真,分析了该控制方法下的旁路切换电流响应.分时切换时电压平衡性较好,转子转速及电磁转矩平稳,极大的减小了电机的冲击电流,防止切换过程变频器发生短路故障.

1 感应电机软起动控制及旁路切换原理

1.1 感应电机软起动控制原理

根据感应电机变频调速原理,感应电机同步转速如式(1)所示.逐渐调整变频器输出电压频率,可以控制感应电机的转速由低到高稳步上升.

$$n_1 = \frac{60f_1}{n_p} \quad (1)$$

式(1)中: f_1 为定子电压频率, n_p 为电机极对数.

感应电机变频软起动具有较大的起动转矩,其基本原理如式(2)所示.在逐步调整变频器输出电压的同时,保持 U_s/f_1 比恒定,可实现感应电机软起动过程气隙磁通恒定.再由式(3)可知,感应电机电磁转矩等于定子电流与气隙磁链的矢量积^[9].因此,感应电机电磁转矩正比于气隙磁链的大小.由式(2)可知,感应电机软起动过程可以保持近似恒定的气隙磁通.

$$\Phi_m \approx \frac{U_g}{4.44f_1 N_s K_{Ns}} \quad (2)$$

式(2)中: Φ_m 为气隙磁通; U_g 为定子电压; N_s 为定子每相绕组串联匝数; k_{Ns} 为定子基波绕组系数^[10].

$$T_e = \mathbf{i} \times \dot{\psi}_m \quad (3)$$

式(3)中: T_e 为电磁转矩; \mathbf{i} 为定子电流空间矢量; $\dot{\psi}_m$ 为气隙磁链空间矢量.

在小电容变频器感应电机变频软起动时,按 U_s/f_1 的值为常数逐步增加变频器输出电压的频率 f_1 ,使电机转速稳步上升,则可实现感应电机以额定转矩起动,使电机转速平稳上升到额定转速,实现起动电路小、起动转矩大的目的^[11].

1.2 感应电机系统旁路切换原理

感应电机系统旁路切换原理如图1所示.定义逆变器开关向量 S 为 (S_1, S_2, S_3) , $S_i=1$ ($i=1, 2, 3$)代表逆变器上桥臂对应开关元件导通、下桥臂开关元件关闭; $S_i=0$ ($i=1, 2, 3$)代表逆变器上桥臂对应开关元件关闭、下桥臂开关元件导通.

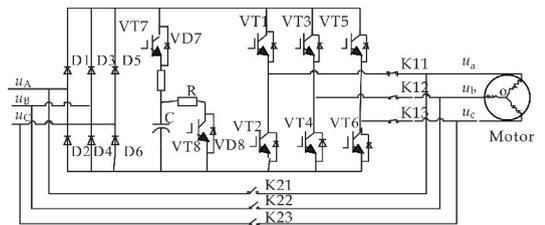


图1 感应电机旁路切换原理

感应电机稳态运行时,变频器直流母线电压近似为整流器输出的六脉波电压.根据三相不可控整流电路工作特性可知,每个六脉波电压波头持续期间,整流器有两个二极管导通,每个电压波头即为对应时刻的输入电源线电压^[12].三相输入相电压和导通二极管及理想状态下变频器直流母线六脉波电压如图2所示.变频器等效电路如图3(a)和(b)所示.

分析图3可知,六脉波电压期间,感应电机都存在两相绕组等效与电网电压直接相连,具备旁路切换操作条件,但第三相不满足旁路切换的条

件^[13].

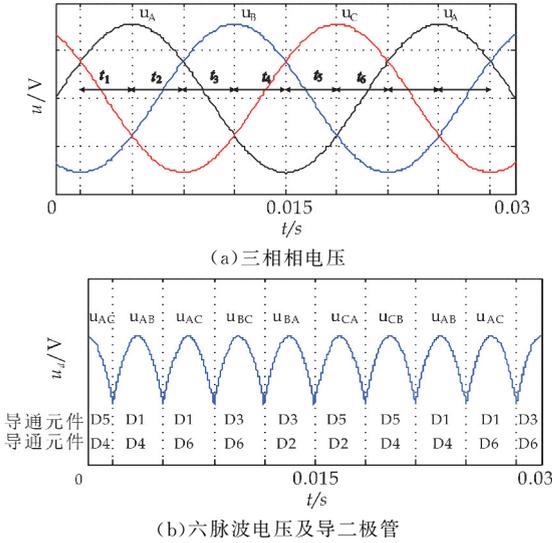


图 2 三相整流器导通时序图

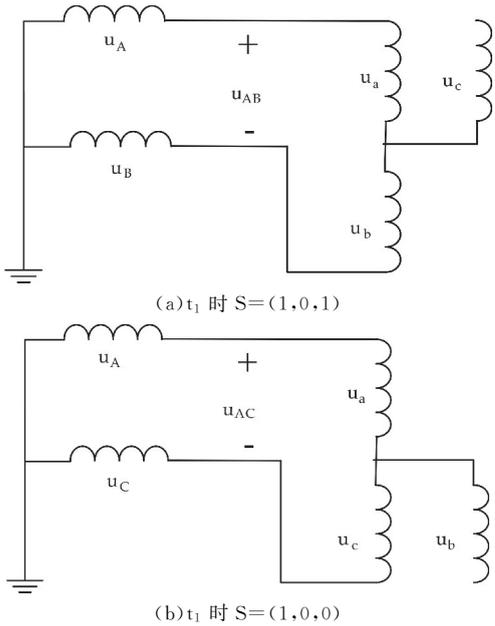


图 3 变频器-感应电机系统瞬时等效电路

因此,本文提出一种两相分时旁路切换操作方法.理论上,图 2(a)所示 t_1 到 t_6 区间都可以实现两相旁路操作,以 t_1 时间内分时旁路切换来说明其操作原理.

第一步 变频器驱动感应电机运行到工频 50 Hz,待电机运行稳定后启动旁路切换操作.

第二步 检测变频器三相输入电压的相位和实际导通的晶闸管,逐步调整逆变器触发脉冲相位,选择符合图 3(a)或(b)所示导通条件的时刻完成感应电机 a、b 相绕组分时旁路切换^[14].即调整逆变器触发脉冲相位,当检测到 D1 和 D4 导通,使逆变器开关向量为(1,0,0)或(1,0,1),闭合图 1 所示开关 KM21 和 KM22.

第三步 检测未进行旁路的电机 c 相电流,待

该电流下降到零时或小到一定数值时断开变频器与感应电机之间开关 KM11、KM12、KM13.根据图 2 所示电压波形可以看出,在 t_1 时间内,电源 C 相电压由正向负过零,若感应电机 c 相电流滞后电压小于 30° 时,则 t_1 时间内存在电流过零,则待电流下降到一定数值,并在 t_1 时间内(3.33 ms)断开变频器与感应电机直接的开关 KM11、KM12、KM13.

第四步 闭合旁路开关 KM23,完成旁路分时切换操作.

2 旁路分时切换过程感应电机两相供电特性分析

旁路分时切换过程感应电机由三相供电运行变换到两相旁路供电运行.为简化分析过程,假定在分时切换到两相供电运行之前感应电机已处于稳态,并取转子角频率近似等于同步角频率^[15].同时假定分时切换过程发生在图 2(a)所示 t_1 区间.

取三相交流电源为

$$\begin{cases} u_A = U_m \sin(\omega_1 t) \\ u_B = U_m \sin\left(\omega_1 t - \frac{2\pi}{3}\right) \\ u_C = U_m \sin\left(\omega_1 t + \frac{2\pi}{3}\right) \end{cases} \quad (4)$$

式(4)中: U_m 为三相电源相电压峰值; ω_1 为三相电源角频率; u_A 为电网 A 相电压; u_B 为电网 B 相电压; u_C 为电网 C 相电压.

假设感应电机在稳态运行时由三相供电切换到两相供电^[16],电机 a、b 相导通、c 相断开,由图 3(a)或(b)建立 $\alpha\beta$ 坐标系下 a、b 两相供电感应电机数学模型,并取 α 轴与 c 相绕组轴线重合,如图 4 所示,则根据正交变换可得:

$$i_{\alpha} = 0 \quad (5)$$

$$i_c = 0 \quad (6)$$

$$i_a = -i_b \quad (7)$$

$$i_{\beta} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} i_a - \frac{\sqrt{3}}{2} i_b \right) = \sqrt{2} i_a \quad (8)$$

$$u_{\beta} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} u_a - \frac{\sqrt{3}}{2} u_b \right) = \sqrt{2} u_{AB} \quad (9)$$

式(9)中: i_{α}, i_{β} 为 $\alpha\beta$ 坐标系下定子 α, β 轴电流; u_{α}, u_{β} 为 $\alpha\beta$ 坐标系下定子 α, β 轴电压; i_a, i_b, i_c 为感应电机 a、b、c 相电流; u_{AB} 为感应电机 a、b 相线电压.再由式(4)可得 a、b 相线电压:

$$u_{AB} = \sqrt{3} U_m \cos(\omega_1 t + \theta_0) \quad (10)$$

静止 $\alpha\beta$ 坐标系下感应电机动态数学模型如下定子电压方程:

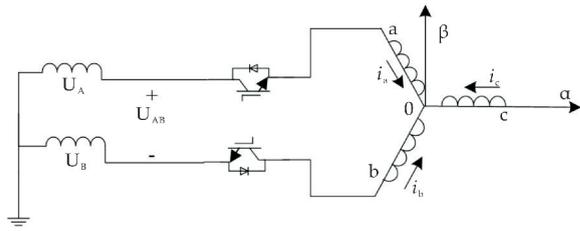


图 4 两相供电等效电路模型

$$\begin{cases} u_{\alpha} = p\Psi_{\alpha} + R_s i_{\alpha} \\ u_{\beta} = p\Psi_{\beta} + R_s i_{\beta} \end{cases} \quad (11)$$

转子电压方程:

$$\begin{cases} 0 = p\Psi_{r\alpha} + \omega_r \Psi_{r\beta} + R_r i_{r\alpha} \\ 0 = p\Psi_{r\beta} - \omega_r \Psi_{r\alpha} + R_r i_{r\beta} \end{cases} \quad (12)$$

磁链方程:

$$\begin{cases} \Psi_{\alpha} = L_s i_{\alpha} + L_m i_{r\alpha} \\ \Psi_{\beta} = L_s i_{\beta} + L_m i_{r\beta} \\ \Psi_{r\alpha} = L_m i_{\alpha} + L_r i_{r\alpha} \\ \Psi_{r\beta} = L_m i_{\beta} + L_r i_{r\beta} \end{cases} \quad (13)$$

式(11)~(13)中: P 为微分算子; $i_{r\alpha}, i_{r\beta}$ 为 $\alpha\beta$ 坐标系下转子 α, β 轴电流; $\Psi_{\alpha}, \Psi_{\beta}$ 为 $\alpha\beta$ 坐标系下定子 α, β 轴磁链; $\Psi_{r\alpha}, \Psi_{r\beta}$ 为 $\alpha\beta$ 坐标系下转子 α, β 轴磁链; L_s 为 $\alpha\beta$ 坐标系下定子绕组电感; L_r 为 $\alpha\beta$ 坐标系下转子绕组电感; L_m 为定、转子绕组互感; R_s 为定子电阻; R_r 为转子电阻; ω_r 为转子角速度。

根据式(4)、(11)、(12)、(13)可得:

$$\begin{cases} u_{\alpha} = L_m p i_{r\alpha} \\ u_{\beta} = p(L_s i_{\beta} + L_m i_{r\beta}) + R_s i_{\beta} \\ 0 = (R_r + pL_r) i_{r\alpha} + \omega_r (L_m i_{\beta} + L_r i_{r\beta}) \\ 0 = p(L_m i_{\beta} + L_r i_{r\beta}) - \omega_r L_r i_{r\alpha} + R_r i_{r\beta} \end{cases} \quad (14)$$

把式(14)做拉普拉斯变换,可得:

$$\begin{cases} U_{\alpha}(s) = sL_m I_{r\alpha}(s) \\ U_{\beta}(s) = (R_s + sL_s) I_{\beta}(s) + sL_m I_{r\beta}(s) \\ 0 = (R_r + sL_r) I_{r\alpha}(s) + \omega_r (L_m I_{\beta}(s) + L_r I_{r\beta}(s)) \\ 0 = (R_r + sL_r) I_{r\alpha}(s) - \omega_r L_r I_{r\alpha}(s) + sL_m I_{\beta}(s) \end{cases} \quad (15)$$

由式(15)后三行求解,并令 $T_r = L_r/R_r, T_s = L_s/R_s$ 可得:

$$\begin{cases} I_{\beta}(s) = \frac{R_r [(T_r s + 1)^2 + \omega_r^2 T_r^2]}{(T_r s + 1) [(T_r T_r' s^2 + (T_r + T_s) s + 1)] + \omega_r^2 T_r (T_r T_r' s + 1)} U_{\beta}(s) \\ I_{r\alpha}(s) = \frac{-L_m \omega_r}{R_r [(T_r s + 1)^2 + \omega_r^2 T_r^2]} I_{\beta}(s) \\ I_{r\beta}(s) = \frac{-L_m (T_r s^2 + s + \omega_r^2 T_r)}{R_r [(T_r s + 1)^2 + \omega_r^2 T_r^2]} I_{\beta}(s) \end{cases} \quad (16)$$

对式(7)、(8)、(9)、(10)做拉普拉斯变换,可得

$$\begin{cases} I_a(s) = -I_b(s) \\ I_{\beta}(s) = \sqrt{2} I_a(s) \\ U_{\beta}(s) = \sqrt{2} U_{AB}(s) \\ U_{AB}(s) = \sqrt{3} U_m \frac{s \cos \theta_0 - \omega_1 \sin \theta_0}{s^2 + \omega_1^2} \end{cases} \quad (17)$$

把式(17)带入式(16),可得 $I_a(s)$:

$$I_a(s) = \frac{\sqrt{3} U_m R_r [(T_r s + 1)^2 + \omega_r^2 T_r^2] (s \cos \theta_0 - \omega_1 \sin \theta_0)}{(T_r s + 1) [T_r T_r' s^2 + (T_r + T_s) s + 1] + \omega_r^2 T_r (T_r T_r' s + 1)} \frac{1}{s^2 + \omega_1^2} \quad (18)$$

由式(18)可以看出,其特征方程共有 5 个根,一个负实根,两对共轭复数根. 负实根对应直流衰减分量,一对共轭复数根 $s_{1,2} = \pm j\omega_1$ 对应定子电压激励的响应,另一对共轭复根受转子旋转角频率影响,即受反电动势激励的响应^[17]. 以表 1 所示的感应电机参数为例,代入式(18),并假定切换前转子转速为额定转速,以图 2(a)中 t_1 起始时刻为计时零点,则 $\theta_0 = -\pi/6$,可得:

$$I_a(s) = \frac{2.254s^3 + 4.154e^5 s^2 + 2.149e^8 s + 3.876e^{10}}{s^5 + 83.54s^4 + 1.937e^5 s^3 + 1.378e^7 s^2 + 9.373e^9 s + 5.458e^{11}} \quad (19)$$

用 MATLAB 命令 $[r, p, k] = \text{residue}(\text{num}, \text{den})$ 对式(19)进行部分分式展开,可得:

$$I_a(s) = \frac{-2.765}{S + 59.23} + \frac{0.823 - 1.677j}{s + 0.69 - 314.15j} + \frac{0.823 + 1.677j}{s + 0.69 + 314.15j} + \frac{-2.2056 - 2.1509j}{s + 11.47 - 305.62j} + \frac{-2.2056 + 2.1509j}{s + 11.47 + 305.62j} \quad (20)$$

对式(20)取拉普拉斯反变换可得 $i_a(t)$:

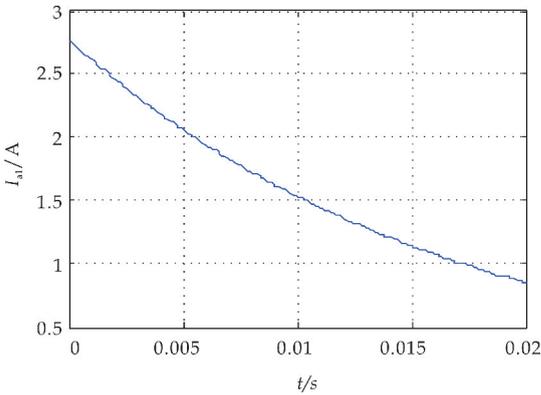
$$i_a(t) = 2.765e^{-59.23t} + 3.763e^{-0.69t} \cos(314.15t - 1.1146) - 6.1615e^{-11.47t} \cos(305.62t + 0.7728) \quad (21)$$

表 1 22 kw 电机参数

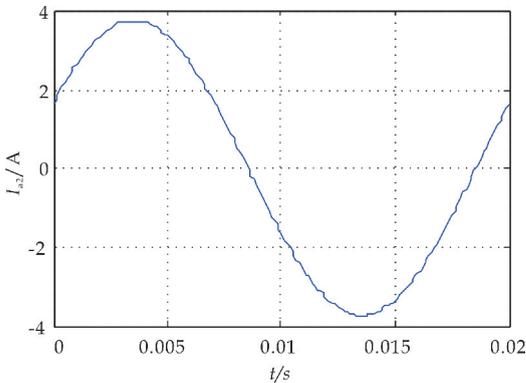
P_N/kW	U_N/V	$n_N/(r/\text{min})$	I_N/A	f_N/Hz	L_m/mH	R_s/Ω	R_r/Ω	L_{σ}/mH	$J/(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$
22	380	1470	42	50	81.3	0.12	0.12	1.44	0.758

式(21)的结果显示,定子 a 相电流包含三个分量. 其中,一个是衰减速度较快的直流分量,仿真结果如图 5(a)所示;另一个是以定子角频率变化的正弦衰减分量,其结果如图 5(b)所示;还有一个是以转子角频率变化的分量,其仿真结果如图 5(c)所示. 总体的电流响应如图 5(d)所示.

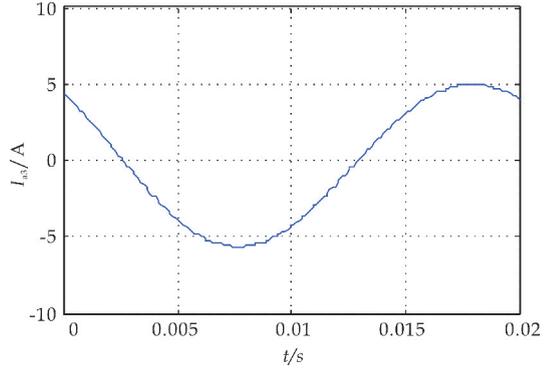
分析原因是在感应电机两相供电时,电机受外部电源激励,响应电流与外部激励频率相同,因此定子电流应包含按定子角频率变化的正弦分量;其次,受感应电机机械惯性较大的影响,在切换过程转子转速变化较小,转子磁链在定子绕组上的感应电势形成回路电流,该电流按转子旋转角频率变化;最后,直流衰减分量主要因为感应电机由三相供电切换到两相供电时定子漏磁场储能衰减所致,其衰减速度与漏磁场时间常数有关,因此根据电机的运行状态来判断分时切换的效果以及可行性^[18].



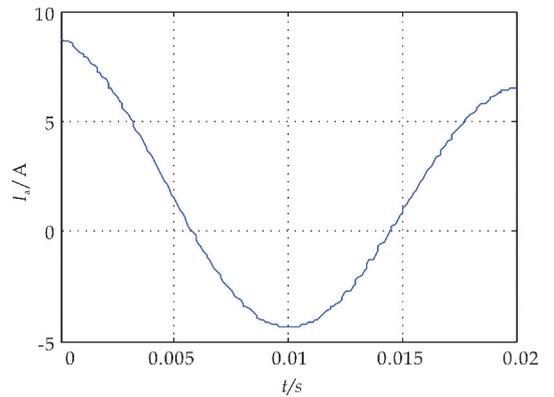
(a) 直流衰减分量



(b) 定子角频率衰减分量



(c) 转子角频率衰减分量



(d) 总体电流响应

图 5 三相到两相切换定子电流响应

3 旁路分时切换控制方法及仿真分析

假定图 1 所示变频器直流母线电压为标准六脉波电压,负载为纯阻性负载,建立如图 6 所示仿真模型. 在图 6 中,开关 KM11、KM12、KM13 以及 KM21、KM22、KM23 是由双向晶闸管构成的快速开关,正反方向控制信号相同. 分时旁路切换控制信号 ctr2 在(1.5+0.02 * 45/360)秒由低电平变为高电平,闭合开关 KM21 和 KM22,使感应电机 a、b 两相旁路. 分时旁路切换控制信号 ctr1 在(0.5+0.02 * 90/360)秒由高电平变为低电平,断开开关 KM11、KM12 和 KM13,感应电机 a、b 相绕组由电源 A、B 相供电,感应电机 c 相绕组开路. 旁路分时切换控制信号 ctr3 在(1.5+0.02 * 105/360)秒由低电平变为高电平,闭合开关 KM23,旁路切换过程结束,选择负载 30% 和空载旁路切换进行对比分析.

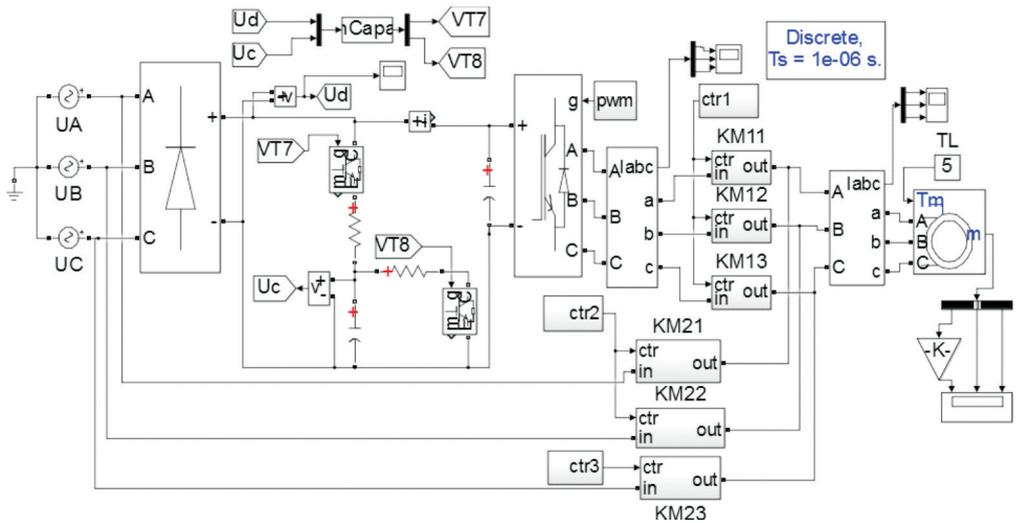


图 6 感应电机旁路分时切换仿真模型

3.1 基于 180°方波逆变的分时旁路切换控制方法

基于 180°方波逆变的分时旁路切换控制方法将脉冲宽度增加到 180°, 逆变器由两相导通变成三相导通, 可有效减小因电压不对称产生的负序分量, 但基于 180°方波逆变的旁路分时切换条件及其持续时间保护不变^[19], 同为 3.33 ms. 如图 7(b) 所示, 可以看出每一时刻逆变器都存在 3 个高电平触发脉冲.

根据上述分析, 制定 180°方波逆变的旁路分时切换控制方法如下^[20]:

第一步 待电机稳态运行后, 检测三相电源电压相位, 逐步调整 180°方波逆变控制脉冲相位如图 7 所示.

第二步 当 D1、D4 导通, u_{g1} 和 u_{g4} 为高电平时旁路图 1 所示的 KM21 和 KM22.

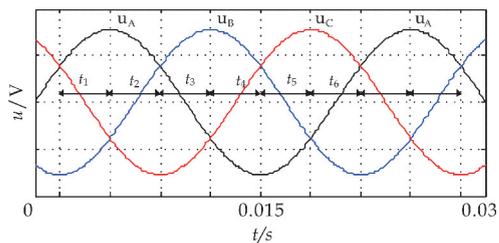
第三步 检测电机 c 相电流, 当 c 相电流下降到零时断开变频器与感应电机之间开关 KM11、KM12、KM13.

第四步 闭合旁路开关 KM23, 完成旁路切换操作.

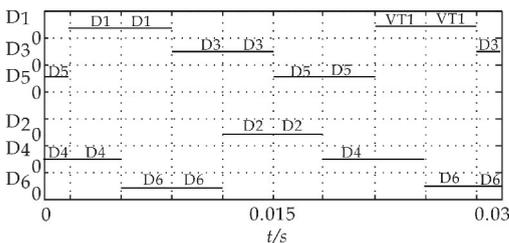
3.2 基于 180°方波逆变的旁路分时切换仿真分析

根据图 7 所示触发脉冲, 建立基于 180°方波逆变控制的小电容变频器感应电机系统旁路分时切换仿真模型, 仿真结果如图 8~13 所示.

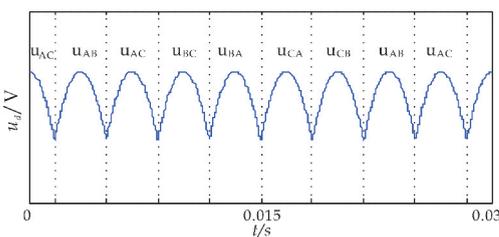
图 8 和图 9 为基于 180°方波逆变控制的感应电机系统空载时和负载 30% 时感应电机定子三相电流. 从图中可直观对比切换冲击电流与起动冲击电流的大小, 切换过程无明显冲击电流^[21], 切换后感应电机由电网供电, 受谐波影响较小, 负载电流幅值较小且最大切换电流不超过切换前电流幅值, 说明切换过程无冲击.



(a) 三相相电压



(b) 三相整流器二极管导通时序



(c) 直流母线六脉波电压

图 7 180°方波逆变触发原理

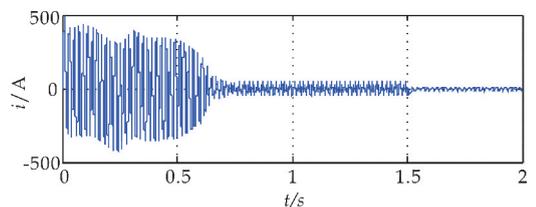


图 8 空载时感应电机定子电流波形

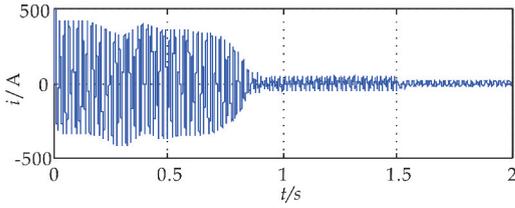


图 9 负载 30% 时感应电机定子电流波形

图 10 和图 11 所示为变频器空载和负载 30% 时输出电流波形. 结果显示, 切换过程变频器输出电流无突变, 没有发生两相短路故障, 切换后变频器输出电流为零, 实现了两相旁路分时切换.

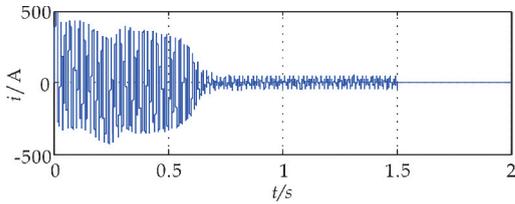


图 10 空载时变频器输出电流波形

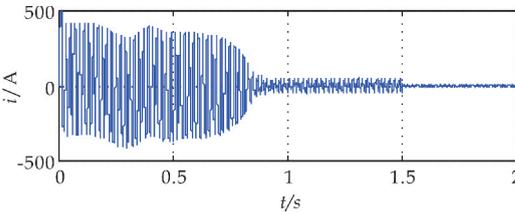
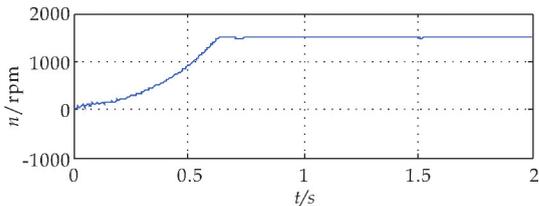
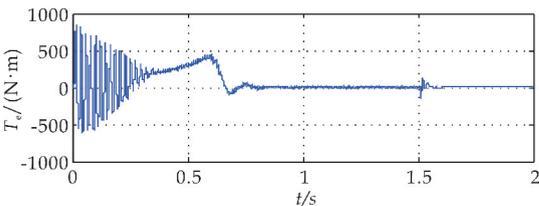


图 11 负载 30% 时变频器输出电流波形

图 12 和图 13 是基于 180° 方波逆变控制的旁路分时切换过程感应电机转子转速和电磁转矩波形. 结果显示, 切换过程电磁转矩只有短时较小变化, 受转子惯性作用转子转速基本无变化. 180° 方波逆变控制下的电磁转矩脉动要小, 转速也更加平稳, 切换过程转速波动也小.

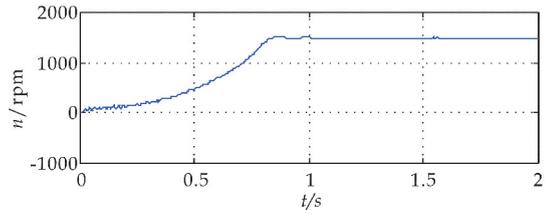


(a) 空载时电机转子转速

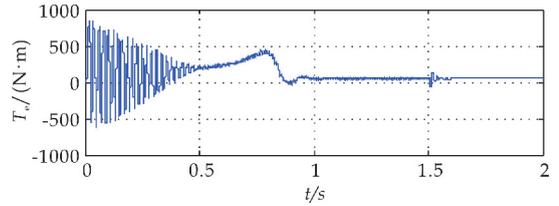


(b) 空载时电机电磁转矩

图 12 空载时电机转子和电磁转矩



(a) 负载 30% 时电机转子转速



(b) 负载 30% 时电机电磁转矩

图 13 负载 30% 时电机转子和电磁转矩

4 结论

本文分析了 180° 方波逆变控制旁路分时切换控制策略. 结果表明, 通过控制变频器触发脉冲形成的变频器两相持续导通状态最大可达六分之一工频周期, 即 3.3 ms, 提出的两相旁路分时切换控制方法可防止切换过程变频器发生短路故障, 感应电机冲击电流较小^[22]. 180° 方波逆变控制下电机为三相对称运行, 电压平衡性较好, 切换冲击电流比电机稳态定子电流要小, 转子转速及电磁转矩平稳.

参考文献

[1] 陈 君, 孟彦京, 段明亮, 等. 一种高起动转矩的感应电机起动方法[J]. 电工技术学报, 2017, 32(9): 32-39.

[2] 孟彦京, 张陈斌, 陈 君, 等. 一种基于正弦波电压空间矢量的新型软起动器[J]. 电力电子技术, 2014, 48(7): 28-31, 35.

[3] 孟彦京, 张陈斌, 陈 君, 等. 一种用于软起动的电压空间矢量控制装置及其控制方法 [P]. 中国专利: CN103633910A, 2014-03-12.

[4] 王东峰, 王旖旎, 于 洁, 等. 异步电机分级离散变频软启动器研究[J]. 电力科学与工程, 2018, 34(7): 7-14.

[5] 孟彦京, 齐鹏策, 高泽宇. 基于空间电压矢量的软起动器变频阶段的优化及仿真[J]. 电机与控制应用, 2018, 45(10): 1-4, 33.

[6] 孟彦京, 李 鸣, 荣为青, 等. 一种新型可旁路变频软启动器的切换控制方法[J]. 微特电机, 2017, 45(11): 67-71.

[7] 周 封, 曹俊雷, 刘 健, 等. 电动机离散变频软启动分频及最优切换相位控制[J]. 电机与控制学报, 2016, 20(3): 13-19, 28.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0153-06

绕组温度约束下导热系数对转矩密度的影响规律研究

王晓光, 汪 兴, 倪子轩, 刘凌云, 陈 鑫

(湖北工业大学 太阳能高效利用及储能运行控制湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068)

摘要:针对高功率密度电机,过高的定子绕组温度是限制电机输出功率进一步提高的重要因素,所以良好的电机散热条件可有效提高电机的输出转矩.为了探寻定子绕组散热条件对电机转矩密度的影响,本文基于热阻网络(TRN)解析法,以绕组温度作为热约束,研究分析了导热系数对绕组铜耗和转矩密度的影响规律.基于有限元分析软件建立了三维求解域模型,对电机的温度场进行了仿真分析.通过数值计算、温度场仿真以及实验对比分析,验证了在绕组温度约束下导热系数与转矩密度之间的关系以及高热导率材料对提高电机输出转矩的有效性.

关键词:热阻网络;绕组温度;导热系数;转矩密度

中图分类号:TM351

文献标志码:A

Research on the influence of thermal conductivity coefficient on torque density under winding temperature constraint

WANG Xiao-guang, WANG Xing, NI Zi-xuan, LIU Ling-yun, CHEN Xin

(Hubei Key Laboratory for High-efficiency Utilization of Solar Energy and Operation Control of Energy Storage System, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: For high-power density motors, too high stator winding temperature is an important factor that limits the further increase of motor output power, so good motor heat dissipation conditions can effectively increase the motor's output torque. In order to explore the influence of the stator winding heat dissipation conditions on the torque density of the motor, this paper uses the thermal resistance network (TRN) analytical method and takes the winding temperature as the thermal constraint to study and analyze the influence of the thermal conductivity on the winding copper loss and torque density. Based on the finite element analysis software, a three-dimensional solution domain model is established, and the temperature field of the motor is simulated and analyzed. Through numerical calculation, temperature field simulation and experimental comparative analysis, the relationship between thermal conductivity and torque density under winding temperature constraints and the effectiveness of materials with high thermal conductivity in improving the output torque of the motor are verified.

Key words: thermal resistance network; winding temperature; thermal conductivity; torque density

* 收稿日期:2021-04-29

基金项目:湖北省教育厅重点科技计划项目(D20201407)

作者简介:王晓光(1984—),男,河北唐山人,副教授,博士,研究方向:永磁电机的设计与控制

0 引言

高铜耗以及恶劣的散热环境会使电机内部升温过快,导致电机温度急剧升高,从而影响电机的运行的可靠性与稳定性^[1,2].在高电流密度下,电机绕组过高的温升制约了电机转矩的输出能力^[3,4].为了提高电机的转矩输出能力,因此对定子绕组的有效散热至关重要.

近几年来,为提升电动机的散热效率,在电机定子绕组和冷却机壳之间增加额外热路强化电机散热效率,获得了广泛的研究和应用^[5].有研究学者在电机端部绕组与机壳之间添加导热树脂^[6,7]、导热胶^[8,9]和导热陶瓷^[10,11]等导热绝缘材料,增强了电机绕组端部和机壳之间的导热率,从而提高电机的散热效率.此外,文献^[12-14]采用铝片、铜棒和热管等高热导率导热器件作为电机额外热路增强型散热措施以降低电机绕组温升,维持电机峰值工况运行状态.由此可以看出,良好的散热效果及高导热率可以有效的降低电机的温升和提高电机的转矩输出能力.因此,有必要深入研究导热率对电机转矩密度的影响规律.

在此基础之上,本文提出一种在绕组间填充高导热系数复合材料的方法,改变定子绕组与机壳之间的热阻,在绕组和定子之间提供有效的低热阻路径,从而实现高效散热.本文以 50 W 小型高速永磁无刷直流电机为例,先利用热阻网络(TRN)的解析法,将绕组温升极限作为热约束条件.探讨导热系数对绕组铜耗和输出转矩的影响规律.再建立了电机模型以及复合材料的等效模型,并进行数值计算和对比仿真分析,并从实验角度验证了高导热复合材料可以增强电机的散热效率,提高电机转矩输出能力.

1 永磁无刷直流电机模型及参数

本文以一台 10 极 12 槽切向内置式永磁电机为研究对象,建立二维模型如图 1 所示.电机的主要参数如表 1 所示.

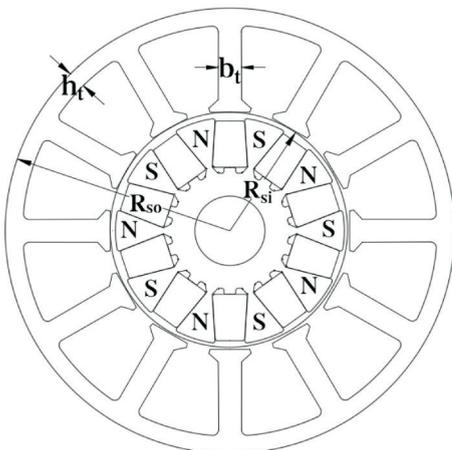


图 1 切向内置式永磁电机

表 1 电机主要参数

参数	数值	参数	数值
额定功率 P/W	50	额定转速 $n/(r \cdot \min^{-1})$	6 080
额定电压 u/V	36	极槽配合	10/12
定子外径/mm	38.5	定子内径/mm	20.5
铁心轴向长度/mm	11.6	绕组类型	集中绕组

由于绕组与铁芯之间存在导热系数低的绝缘纸、绝缘漆及空气等,导致绕组热量无法在短时间内传递到机壳,绕组温度迅速上升.因此本文将高热导率的复合材料与绝缘漆融为一体,可以改变材料的导热性能,提高绕组散热效率.

2 电机热网络模型构建

2.1 热网络模型的等效

根据传热学原理和集中参数热网络法的特点,为简化求解过程,在建模和求解过程中提出以下基本假设^[15]:

- (1)忽略热辐射对电机温度场的影响且假定复合材料均匀的附着在铜线周围.
- (2)没有热量进行轴向传递.
- (3)气隙被认为绝热.
- (4)电机各部分发热均匀.

转子与定子之间存在气隙,空气的导热系数很低,不容易通过空气向定子传热.温升主要集中在绕组部分,而定子直接与导热系数较高的机壳接触,热量易通过机壳向外界传递.因此本文仅讨论电机定子部分的等效热网络模型,由图 2 可知,热传导过程主要存在定子轭部、定子齿部、定子绕组及复合材料,在计算热阻时,通常把导热结构简化等效为圆管与平板两种导热模型,其中平板导热模型的热阻可表示为^[16]:

$$R = \frac{\Delta T}{Q} = \frac{L}{\lambda S} \tag{1}$$

电机定子轭部与机座框架等近似为空心圆柱体的传热结构,所以通常采用圆管型导热模型表示其热阻:

$$R = \frac{\Delta T}{Q} = \int_{r_i}^{r_o} \frac{dr}{2\pi\lambda L} \ln \frac{r_o}{r_i} \tag{2}$$

式(2)中: L 为热传导长度; λ 为导热系数; S 为热传导面积; ΔT 为模型两侧的温度差值; Q 为导热量; r_o 、 r_i 分别为管状等效模型的外径与内径.

在图 2 中, R_1 为空气与机壳之间的热阻; R_2 为定子轭部与机壳之间的热阻; R_3 为绕组与定子轭的热阻; R_4 与 R_5 分别为定子齿部与轭部的热阻

和绕组与定子齿部的热阻; P_{sy} 为定子轭部铁耗; P_{cu} 为绕组铜耗; P_{sf} 为定子齿部损耗; θ_1 为环境温度节点; θ_2 电机轭部温度节点; θ_3 与 θ_4 分别为绕组温度节点与电机齿部温度节点。

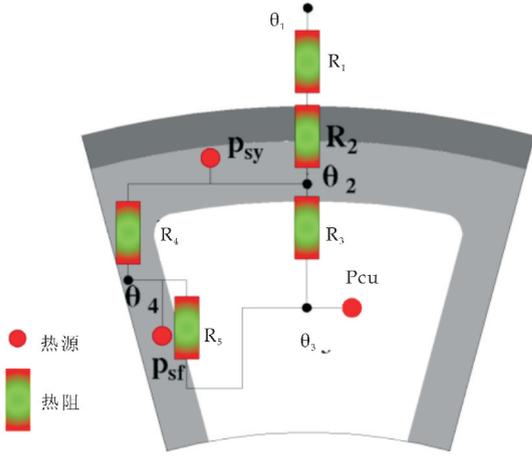


图 2 定子等效热阻网络图

2.2 对流热阻与传导热阻的分析计算

电机定子绕组中存在复合材料层,其热导率和尺寸体积与绕组铜线层不同,若不作等效计算,计算难度将较大.为简单起见,将其建模为复合模型.因此,使用哈辛和施特里克曼的绕组均匀化方法,等效热导率可表示为^[17]:

$$K_{ae} = k_{ce} \frac{(1 + K_f)k_{cu} + (1 - K_f)k_{ce}}{(1 - K_f)k_{cu} + (1 + K_f)k_{ce}} \quad (3)$$

式(3)中: K_{ae} 为复合绕组热导系数, k_{cu} 为铜线热导系数, k_{ce} 为复合材料等效热导率.

由公式(1)~公式(3),图 2 中的热阻可表示为:

$$R_2 = \frac{\ln \frac{D_{sw}}{D_{so}}}{2\pi K_{AL} L_e} + \frac{\ln \left(\frac{D_{so}}{D_{so} - h_t} \right)}{2\pi K_{core} L_e} \quad (4)$$

式(4)中: D_{sw} 为机壳外径; $D_{so} = 2R_{so}$, D_{so} 为定子外径; L_e 为铁心轴长; K_{core} 为铁心导热系数; K_{AL} 为铝的导热系数.

$$R_3 = \frac{\ln \left(\frac{D_{so} - h_t}{D_{si}} \right)}{2\pi K_{ae} L_e (1 - p_1)} + \frac{\ln \left(\frac{D_{so}}{D_{so} - h_t} \right)}{2\pi K_{core} L_e Z} \quad (5)$$

式(5)中: Z 为定子槽数, p_1 为齿占槽面积与总齿面积的比例.

$$R_4 = \frac{D_{so} - \frac{h_t}{2} - D_{si}}{K_{core} b_l L_e Z} + \frac{\ln \left(\frac{D_{so}}{D_{so} - h_t} \right)}{2\pi K_{core} L_e Z} \quad (6)$$

$$R_5 = \frac{\frac{\pi(D_{so} - 2h_t + D_{si}) - b_l}{4Z}}{2K_{ae}(C - h_t)L_e Z} + \frac{b_l}{2K_{core}(C - h_t)L_e Z} \quad (7)$$

式(7)中: 式中 C 为常数, $C = (D_{so} - D_{si})/2$;

$D_{si} = 2R_{si}$, D_{si} 为定子内径.

其中热阻 R_1 可由(8)式表示:

$$R_1 = \frac{1}{hA} \quad (8)$$

式(8)中: h 为对流散热系数, A 为电机机壳表面积.

3 电机热源分析

高速永磁无刷直流电机的损耗主要包括:(1)线圈中热阻发热引起的铜耗;(2)气隙磁场交变引起的定子铁心损耗;(3)机械损耗,包括风摩损耗与摩擦损耗.

3.1 绕组铜耗

当永磁无刷直流电动机工作温度为 t °C 时,可计算得到电机定子绕组的阻值为:

$$R = \rho_{20} [1 + \alpha(t - 20)] \frac{2N_w(L_e + L_s)}{A_s} \quad (9)$$

式(9)中: ρ_{20} 为铜在 20 °C 下的电阻率; α 为绕组温度系数; N_w 为每相绕组串联匝数; L_s 为绕组端部长度; A_s 为铜线截面积. 因此,定子绕组的铜耗 P_{cu} 可以表示为:

$$P_{cu} = 2I_1^2 \rho_{20} [1 + \alpha(t - 20)] \frac{2N_w(L_e + L_s)}{A_s} \quad (10)$$

3.2 铁耗

准确计算高速直流无刷电机定子铁心损耗对高速电机性能和温度场分析非常重要. 目前应用比较广的是 Bertotti 铁耗分离模型^[18]:

$$\begin{cases} P_{Fe} = (K_h f B_m^{kr} + K_c f^2 B_m^2 + K_e f^{1.5} B_m^{1.5})(G_j + G_t) \\ G_j = \pi \sigma_{Fe} L_e (2h_t R_{so} - h_t^2) \\ G_t = b \sigma_{Fe} L_e Z (R_{so} - R_{si} - h_j - h_t) \end{cases} \quad (11)$$

式(11)中: f 为交变磁场的频率; P_{Fe} 为铁芯损耗; B_m 为铁心磁通密度幅值; K_h 为磁滞损耗系数; K_c 为涡流损耗系数; K_e 为附加损耗系数. G_j 与 G_t 分别为定子轭部重量与齿部重量, σ_{Fe} 为定子叠片密度.

由于本文研究是定子部分的热网络模型,风摩损耗与摩擦损耗占总损耗的比例很小,所以本文在分析定子热源时,不作考虑.

4 导热系数的分析与温度计算

线圈温升可以根据基尔霍夫定律求解先前的热阻网络(TRN)来获得^[19],可用公式(12)计算:

$$\Delta T_{cu} = T_{cu} - T_0 = K_1 P_{cu} + K_2 P_{sf} + K_3 P_{sy} \quad (12)$$

式(12)中: K_1 、 K_2 、 K_3 为与绕组温度相关的热阻系数. P_{sy} 为定子轭部铁耗, P_{cu} 为绕组铜耗, P_{sf}

为定子齿部损耗。

$$K_1 = R_1 + R_2 + \frac{R_3(R_4 + R_5)}{R_3 + R_4 + R_5} \quad (13)$$

$$K_2 = R_1 + R_2 + \frac{R_3 R_4}{R_3 + R_4 + R_5} \quad (14)$$

$$K_3 = R_1 + R_2 \quad (15)$$

由于绕组允许温度的升高,发热量的增大,绕组铜耗也会随之变化。在绕组温升限值的情况下,线圈绕组所允许的最大铜耗可表示为公式(16):

$$P_{cu} = \frac{\Delta T_{cu}}{K_1} - \frac{K_2}{K_1} P_{sf} - \frac{K_3}{K_1} P_{sy} \quad (16)$$

另外,输出转矩 T_{out} 可表示为:

$$T_{out} = T_{em} - \frac{P_{Fe}}{\Omega} = \beta I_1 \quad (17)$$

式(17)中: Ω 为转子机械角速度; β 为转矩系数; T_{em} 为电磁转矩。

其中,电磁转矩可由(18)式表示:

$$T_{em} = 2B_\delta L_e D_{si} N_w K_N I_1 \quad (18)$$

式(18)中: B_δ 为气隙磁密基波幅值; L_e 为铁心轴长; D_{si} 为定子内径; N_w 为每相绕组串联匝数; K_N 为绕组系数; I_1 为相电流有效值。

$$\gamma = \frac{T_{out}}{V} = \beta \sqrt{\frac{P_{cu}}{2R}} \quad (19)$$

式(19)中: γ 为电机转矩密度; T_{out} 为电机的输出转矩; V 为电机体积。

结合式(12)~(19)式通过数值仿真计算可以得到在温度约束情况下电机的最大铜耗。当绕组温度限值在 80°C 时,绕组允许最大铜耗与电机转矩密度随复合绕组导热系数变化趋势如图 3 所示。

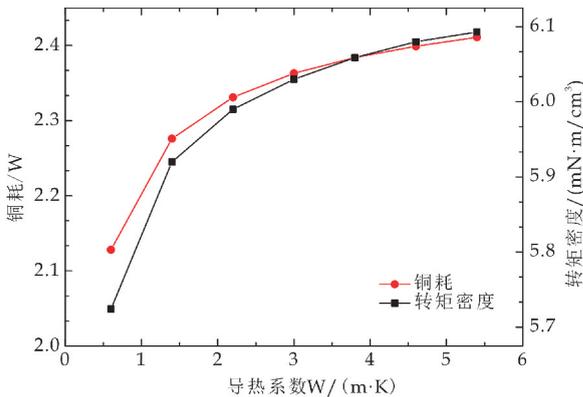


图 3 导热系数对绕组铜耗与转矩密度的影响

图 4 为在不同绕组绝缘温度和导热系数限制下,转矩密度分布情况。如图所示,随着线圈温度的升高和导热系数的增加,电机的输出转矩也随之增大,但随着导热系数的增大,输出转矩也逐渐趋于稳定。

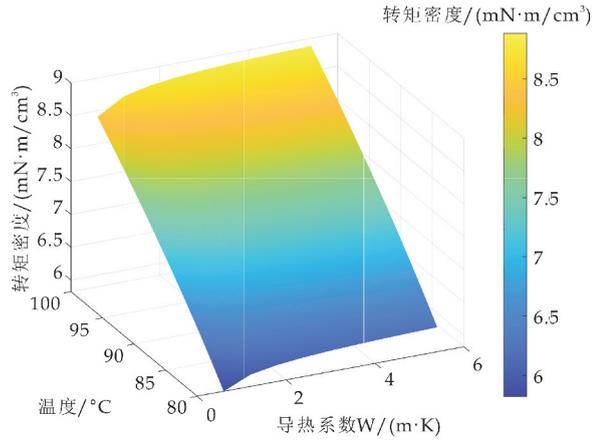


图 4 不同绕组温度与导热系数下的转矩密度分布

5 电机温度场有限元分析及温升实验

5.1 电机定子模型的建立

本文通过在电机定子绕组表面建立一层与线圈贴合的外壳,来模拟实际中复合材料附着在绕组的情况,如图 5 和图 6 所示。

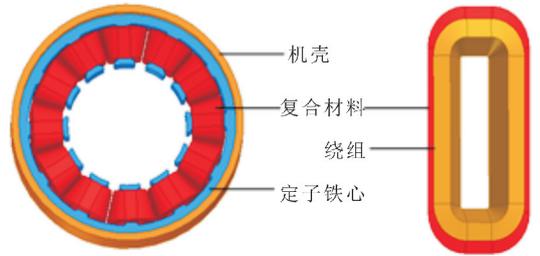


图 5 模型各部分示意图

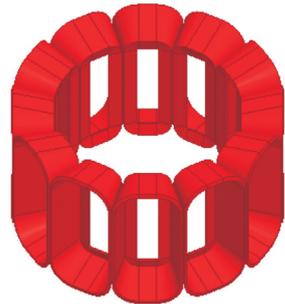


图 6 复合材料等效仿真模型

本文以一台定子绕组添加了高导热复合材料的电机为例进行分析,高导热复合材料有氧化锌(T-ZnOw)、石蜡、埃洛石和绝缘漆进行混合,T-ZnOw 在复合材料内相互连接形成导热通道,热量会优先从导热通道中传导,使热量更加快捷有效得散发出去,多条导热通道之间会形成导热网络,大大提高复合材料的导热性能。

随着电机定子传热条件的改变,为了实现对定

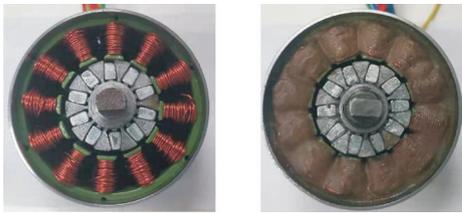
子绕组的温度进行计算与仿真,需要对复合材料的导热系数进行估算.氧化锌、石蜡、埃洛石与绝缘漆的导热系数分别如表 2 所示,图 7 为灌注复合材料前后的电机定子实物图,等效导热系数计算公式为:

$$k_{ce} = \frac{V_1}{V_1 + V_2 + \dots + V_c} \lambda_1 + \dots + \frac{V_c}{V_1 + V_2 + \dots + V_c} \lambda_c \quad (20)$$

式(20)中: V_1, V_2, \dots, V_c 为复合材料导热体积, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_c$ 为对应材料的导热系数, k_{ce} 为等效复合材料的导热系数,根据公式(20)可以得出.

表 2 物质导热系数

物质	导热系数 W/(m·K)
氧化锌	29.98
埃洛石	0.51
绝缘漆	0.2
纯石蜡	0.27



(a) 灌注前电机定子 (b) 灌注复合材料后定子

图 7 复合材料电机实物图

5.2 有限元稳态温度场仿真

为分析添加复合材料的实验组模型在稳态时的温升情况,需要对模型进行稳态温度场分析,对初始温度为 22 °C 的稳态温升进行计算.其中损耗产生的热量以热源密度的形式添加到模型中.图 8 为电机稳态时温度场分布情况.

Steady-State Thermal Temperature
Unit: °C

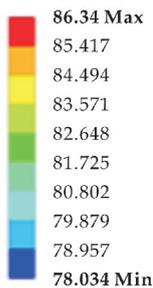


图 8 稳态温度场分布

5.3 温升实验与结果分析

为验证有限元法和热网络法温度场计算结果的正确性、对比复合材料降低绕组温升的效果,采用智能温控器记录样机在 5 980 r/min,负载为 82.4 mN·m 情况下,1 h 内的温升变化,图 9 为样机实验平台.图 10 为电机绕组温升曲线.

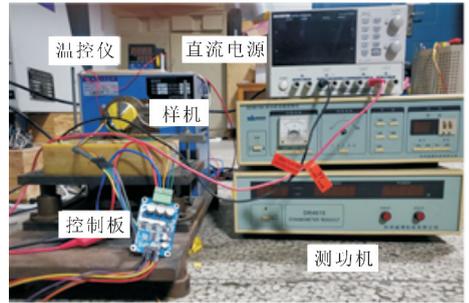


图 9 样机实验平台

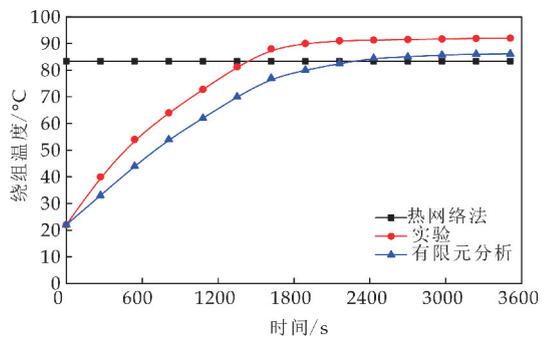


图 10 电机绕组温升曲线

将实验中添加复合材料的实验组的温度与等效热网络法、有限元法进行比较,见表 3 所示.由表格分析可知,两种模型温度场的结果相比于温升实验结果虽然存在一定的偏差,结果误差率分别为 9.3% 和 6.2%,相比之下有限元法的误差率更小.

表 3 温升实验结果对比

实验值 实验结果/°C	等效热网络法		有限元法	
	计算值/°C	误差率/%	计算值/°C	误差率/%
92	83.4	9.3	86.3	6.2

6 结论

本文利用热阻网络(TRN)的解析法,将绕组温升极限作为热约束条件,运用有限元与热网络两种热分析方法,探讨了导热系数对绕组铜耗和输出转矩的影响规律,得出了以下结论:

(1)根据热网络法分析结果看出,电机定子绕组与机壳之间导热系数的改善,可有效提高电机的转矩密度.

(2)通过样机实验,证明了具有高导热系数的复合绝缘材料在实际情况中能有效降低定子绕组温升,提高电机的输出转矩能力。

参考文献

- [1] 孙亚隆. 永磁同步电机热管式散热系统设计与性能分析[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
- [2] 张明慧, 刘卫国. 高空条件下永磁无刷直流电机温度场研究[J]. 微电机, 2017, 50(2): 11-16.
- [3] 李立毅, 张江鹏, 赵国平, 等. 考虑极限热负荷下高过载永磁同步电机的研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(3): 845-852.
- [4] 李争, 史雁鹏, 杜深慧, 等. 永磁电机自然散热及水冷系统分析[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 86-91.
- [5] 汤勇, 孙亚隆, 郭志军, 等. 电机散热系统的研究现状与发展趋势[J]. 中国机械工程, 2021, 32(10): 135-150.
- [6] Crescimbin F, Napoli A D, Solero L, et al. Compact permanent-magnet generator for hybrid vehicle applications[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2005, 41(5): 168-177.
- [7] 李立毅, 张江鹏, 闫海媛, 等. 高功率密度电机三维温度场计算及导热优化研究[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(13): 3642-3650, 3384.
- [8] Sun Y, Zhang S, Yuan W, et al. Applicability study of the potting material based thermal management strategy for permanent magnet synchronous motors[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 149: 1370-1378.
- [9] Li H, Klontz K W, Ferrell V E, et al. Thermal models and electrical machine performance improvement using encapsulation material[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2016, 53(2): 1063-1069.
- [10] Y. Yao, L. Gu, T. Fan, et al. Evaluation of heat transfer characteristic of Aluminum Nitride (AlN) potting compound for the end windings of permanent magnet synchronous machines[C]//2011 International Conference on Electrical and Control Engineering. Yichang, China: IEEE, 2011: 498-501.
- [11] Pyrhönen J, Lindh P, Polikarpova M, et al. Heat-transfer improvements in an axial-flux permanent-magnet synchronous machine[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 76: 245-251.
- [12] Galea M, Gerada C, Raminosoa T, et al. A thermal improvement technique for the phase windings of electrical machines[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2012, 48(1): 79-87.
- [13] Polikarpova M, Lindh P, Gerada C, et al. Thermal effects of stator potting in an axial-flux permanent magnet synchronous generator[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 75: 421-429.
- [14] 王升平, 吴柏禧, 温万显, 等. 基于热管-风冷系统的新能源汽车电机热分析[J]. 电机与控制应用, 2018, 45(8): 91-97, 109.
- [15] 王梦琪. 基于集总参数热网络法的永磁同步电机热研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2016.
- [16] 孙重阳, 冯桂宏. 矿用直驱永磁电机磁热双向耦合分析[J]. 微电机, 2020, 53(12): 10-15.
- [17] 张新彤, 张成明, 李立毅, 等. 基于绕组温度约束的永磁同步电机裂比优化方法[J]. 电工技术学报, 2019, 34(9): 1886-1899.
- [18] Li Q, Dou M, Fang C. Analytical determination of optimal split ratio for high-speed permanent magnet brushless motors[C]//2015 18th International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS). Pattaya, Thailand: IEEE, 2015: 636-640.
- [19] Fan X, Qu R, Zhang B, et al. Split ratio optimization of high-speed permanent magnet synchronous machines based on thermal resistance network[C]//2016 XXII International Conference on Electrical Machines (ICEM). Lausanne, Switzerland: IEEE, 2016: 2059-2065.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0159-08

基于改进型 QPSO-FNN 的电池放电 峰值功率预测

史永胜, 刘博亲, 王 凡, 左玉洁, 符 政

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:峰值功率的精确预测是保障动力电池在电动汽车上安全、高效和可靠应用的基本前提。通过恒功率实验测得三元锂离子电池不同状态下的峰值功率数据,使用统计学方法挖掘变量内在相关性。引入权系数与自适应收缩扩张系数,实现对量子粒子群(QPSO)算法全局寻优性能的提升;利用改进后的量子粒子群算法确定模糊神经网络(FNN)中隶属度函数的中心位置、宽度以及输出层的权值,从而建立改进型 QPSO-FNN 模型,使用 324 组数据对模型进行训练并用 80 组数据验证模型性能,实验结果证明:相比于 FNN 模型与 QPSO-FNN 模型,所提模型预测精度更高,平均相对误差仅为 1.2%,能够更加准确的反映电池峰值功率特性。

关键词:动力电池; 峰值功率; 量子粒子群; 模糊神经网络

中图分类号: TM911

文献标志码: A

Research on discharge peak power prediction of battery based on improved QPSO-FNN

SHI Yong-sheng, LIU Bo-qin, WANG Fan, ZUO Yu-jie, FU Zheng

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

Abstract: Accurate estimation of peak power is the basic premise to ensure the safe, efficient and reliable application of power battery. The peak power data of ternary lithium-ion battery in different states were measured by constant power experiment, and the intrinsic correlation of variables was mined by statistical method. The weight coefficient and contraction-expansion coefficient are introduced to improve the global optimization performance of quantum-behaved particle swarm optimization (QPSO); the center position, width of membership function and the weight of output layer in the fuzzy neural network (FNN) are determined by the improved QPSO algorithm, and the improved QPSO-FNN model is established. 324 pairs of data are used to train the model and 80 pairs of data are used as the test set. The experimental results show that compared with FNN model and QPSO-FNN model, the proposed model has better estimation accuracy, and the average relative error is only 1.2%, which can more accurately reflect the peak power characteristics of the battery.

Key words: power battery; peak power; quantum-behaved particle swarm; fuzzy neural network

* 收稿日期:2021-03-13

基金项目:国家自然科学基金项目(61871259); 陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2019GY-175); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0111)

作者简介:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:特种开关电源与新型电源技术

0 引言

以锂离子电池为动力源的电动汽车,正逐步取代传统燃油汽车,成为交通运输业不可缺少的环节^[1].动力电池的峰值功率状态反映了电池能够提供给车辆的最大放电和充电功率.精确估计峰值功率,既可极大程度提高电动汽车锂电池的使用效率,也可有效地保护电池不受过度使用而引起损伤,对提升电动汽车的动力性能、增加电动汽车电池的使用寿命、保障行驶安全均具有重要意义.此外,在近年兴起的车辆到电网(Vehicle-to-grid, V2G)应用中,同样需要电池功率作为决策参数^[2,3].可见对动力电池峰值功率的估计是十分必要的.

目前对动力锂电池峰值功率的研究,主要分为基于参数模型法和基于数据驱动法两大类.文献[4,5]使用基于等效电路模型的方法估算电池功率,由于没有考虑到电池状态的变化对电池参数的影响,导致模型精度尚有提升空间.文献[6]在建立电池模型时考虑到了温度变化的影响,从而提高了模型精度.王春雨等^[7]建立了动力电池的电热耦合模型,通过准确描述电、热动态特性从而进行峰值功率估算.文献[8]在预测功率时考虑了电池的老化状态.文献[9,10]提出了基于扩展卡尔曼滤波的电池可用功率估计方法,保证了在初始给定参数误差较大时模型仍能具有较好的收敛性,但该方法假定所有的输入噪声均是高斯型白噪声,这与真实情况相悖并且会带来一定误差.Li等^[11]在卡尔曼滤波的基础上加入了滚动窗口预测,Zhou等^[12]在双重自适应扩展卡尔曼滤波的基础上加入多参数约束.文献[13,14]提出了基于电化学模型的电池功率估计方法,电化学模型的精度通常高于等效电路模型,可模型推导复杂且难以实时应用.

近年来随着机器学习的不断发展,越来越多的学者开始使用基于数据驱动的方法进行电池峰值功率的预测.文献[15]使用人工神经网络(Artificial Neural Network, ANN)对电池瞬时功率进行估计.文献[16,17]分别使用自适应神经模糊推理系统(Adaptive Network-based Fuzzy Inference System, ANFIS)与支持向量机(Support Vector Machine, SVM)建立电池峰值功率预测模型.文献[18]使用模拟退火算法结合BP神经网络,通过估算峰值电流进而计算峰值功率,减小了电池欧姆内阻的差异性对估算结果的影响.

不论是ANN、ANFIS亦或是SVM,由于使用反向传播算法对网络结构中的权值与阈值进行寻优,不可避免的存在收敛速度慢、容易陷入局部

最优解等缺点^[19],大大影响了模型的精确度.基于此,本文将改进的量子粒子群算法(Quantum Particle Swarm Optimization, QPSO)与模糊神经网络(Fuzzy Neural Network, FNN)相结合,利用QPSO算法出色的全局寻优能力,对FNN进行训练,获得优化后FNN的参数,构建改进型QPSO-FNN电池峰值功率预测模型,最终实现对电池峰值功率的精确预测.

1 峰值功率实验

根据GBT38661-2020《电动汽车用电池管理系统技术条件》的规定,采用恒功率法作为电池峰值功率测试方法,恒功率测试法以某一固定放电功率 P 对电池进行放电直到电池达到最低工作电压,记录功率 P 与放电时间 t ,之后改变放电功率取值得到若干组 $P-t$ 并绘制成关系曲线,用插值法即可得到10秒下的峰值放电功率($P_{\max}, 10\text{ s}$).

具体实验对象为10节三星公司生产的INR18650-30Q动力锂电池并联的电池组,单体电池最低工作电压2.5V,标称容量为3000mAh.实验平台由上位机、BTS-750V/80A充放电测试仪与CK-800G恒湿恒温箱构成,如图1所示.通过该实验平台获取电池放电时的电压、电流、欧姆内阻、温度、荷电状态(State of Charge, SOC)、峰值功率六大参数,考虑到动力电池工作的实际情况,温度变化范围取 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$,每隔 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 设一个温度点, SOC变化范围取 $0.2\sim 1$,每隔0.01设置一个SOC点.



图1 实验平台

2 改进型QPSO-FNN模型的实现

2.1 确定输入变量

电池放电时的峰值功率是关于电压电流、温

度、内阻与 SOC 的非线性函数,若将影响峰值功率的所有因素均作为输入,则会给数据获取与网络训练模型训练带来巨大的负担,本文从数据与工程实际两个角度考虑,对输入变量进行筛选。

Pearson 相关系数适合对连续变量做相关性分析,符合所得实验数据的特点,计算电池放电电流(I)、放电电压(U)、温度(T)、欧姆内阻(R)、荷电状态(SOC)、峰值功率(P_{\max})之间的皮尔森相关系数,如表 1 所示。

表 1 变量相关系数表

影响因素	相关系数					
	I	U	T	R	SOC	P_{\max}
I	1	0.149	0.062	-0.044	0	0.041
U	0.149	1	0.158	-0.094	0.958	0.332
T	0.062	0.158	1	-0.739	0.001	0.887
R	-0.044	-0.094	-0.739	1	0.076	-0.679
SOC	0	0.958	0.001	0.076	1	0.845
P_{\max}	0.041	0.332	0.887	-0.679	0.845	1

由表 1 所示,峰值功率与温度、欧姆内阻、SOC 的相关性最高,从数据角度证明了应该将温度、内阻与 SOC 作为输入变量。从工程实际角度考虑,电动汽车行驶时电池端电压变化剧烈,并不适合作为输出,在实际应用中 SOC 可以通过 SOC-OCV 曲线在线检测插值得到,欧姆内阻也可以进行实时监测,通过温度传感器即可获得电池温度数据,证明了数据获取的现实性。至此,确定了本文所用预测模型的输入为温度、欧姆内阻、SOC,输出为 10 秒对应的放电峰值功率。

2.2 确定网络结构

模糊推理对不确定事物具有较好的表达能力,但缺乏自学习能力,而神经网络能进行自适应学习,却无法理解模糊知识。模糊神经网络结合了模糊推理与神经网络的优点,使自身具有良好的学习能力以及模糊信息处理能力^[20],由于运行机制具有模糊化的特点,使得容错能力得到显著加强,并且在学习时间、训练步数及计算精度等方面都优于常规的神经网络方法^[21]。典型的模糊神经网络共有 5 层,如图 2 所示。

第一层 输入层。用于信息的传入,输入层的节点数与输入信息维数一致,即 $N_1 = n$ 。

第二层 模糊化层。用于计算输入信息的隶属度函数 $\mu_j^i = (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m)$,其中每一个节点都对应一个模糊分量,即节点个数 m_i 与模糊分级个数 x_i 相等,模糊化层的节点个数为 $N_2 = \sum_{i=1}^n m_i$ 。选取高斯型隶属度函数进行后续计算,其表达式见式(1):

$$\mu_j^i = \exp\left(-\left(\frac{x_i - C_{ij}}{\sigma_{ij}}\right)^2\right) \quad (1)$$

式(1)中: c_{ij} 与 σ_{ij} 是隶属度函数的中心位置与宽度。

第三层 模糊推理层。用于计算模糊规则的适应度,同时将模糊规则与模糊化后的数据进行匹配,适应度计算公式为:

$$a_j = \mu_1^{i_1} \mu_2^{i_2} \cdots \mu_n^{i_n} \quad (2)$$

第四层 归一化层。用于将第三层计算的适应度值进行归一化:

$$\bar{a}_j = \frac{a_j}{\sum_{i=1}^m a_i}, j = 1, 2, 3, \dots, m \quad (3)$$

第五层 输出层。也叫反模糊化层,用于计算模型最终的输出:

$$y_i = \sum_{j=1}^m \omega_{ij} \bar{a}_j, i = 1, 2, 3, \dots, r \quad (4)$$

式(4)中: y_i 为模糊神经网络输出结果, ω_{ij} 为输出层权重。

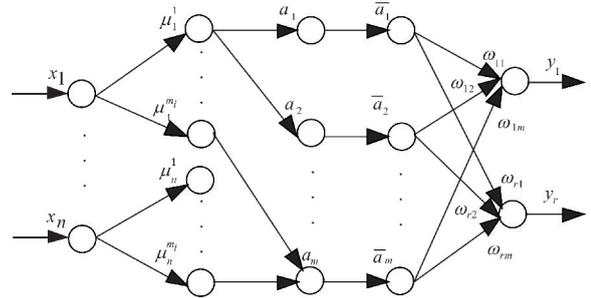


图 2 典型模糊神经网络结构图

2.3 量子粒子群及其改进算法

粒子群算法(Particle Swarm Optimization, PSO)通过模拟鸟群觅食行为而发展起来的一种基于群体协作的随机搜索算法,具有代码实现简单,收敛速度快的优势,但由于粒子群算法以轨道形式进行收敛,且粒子最大速度受到制约,所以不能以概率 1 全局收敛^[22]。为了解决这一问题,江南大学学者孙俊^[23]提出了量子粒子群(QPSO)算法,该算法认为粒子不能同时具有准确的位置与速度信息,并赋予粒子量子行为。

在解空间中,以概率密度表示粒子出现在某一点的概率,满足聚集态性质的粒子可以在整个解空间内进行寻优,由于受到概率密度的约束,粒子并不会发散到无穷远处。QPSO 算法认为每个粒子会不断的收敛于吸引子 p_i ,而吸引力来自于 p_i 点建立的 δ 势阱,吸引子 p_i 的坐标为:

$$p_{i,j}(t) = \varphi_{i,j}(t) \times P_{i,j}(t) + [1 - \varphi_{i,j}(t)] \times G_{i,j}(t) \quad (5)$$

式(5)中: $P_{i,j}(t)$ 与 $G_{i,j}(t)$ 表示粒子个体最优位置与全局最优位置, $\varphi_{i,j}(t) \in U(0, 1)$ 。通过求解粒子在 δ 势阱中的薛定谔方程,可得:

$$\varphi(Y) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(-|Y|/L) \quad (6)$$

式(6)中: L 表示 δ 势阱的特征长度,与普朗克常数以及量子质量有关, $Y=X-p$, p 为吸引子, X 为粒子位置.通过(5)、(6)两式可以得到概率密度函数,对概率密度函数使用蒙特卡洛变换,可以得到:

$$X = p \pm \frac{L}{2} \ln(1/u) \quad (7)$$

引入平均最好位置 $mbest$ 对 L 进行评价:

$$L_{i,j}(t) = 2\alpha \times |mbest - X_{i,j}(t)| \quad (8)$$

则式(7)变为:

$$X_{i,j}(t+1) = p_{i,j}(t) \pm \alpha |mbest - X_{i,j}(t)| \times \ln[1/u(t)] \quad (9)$$

式(9)中: α 为收缩-扩张系数,是 QPSO 算法除去群体规模外唯一的参数, $u(t) \in U(0,1)$.式(9)即为最终推导出的粒子位置方程.

QPSO 算法全局寻优能力强于 PSO 算法,但由于受到粒子聚集程度的随机性和粒子本身记忆性的限制, QPSO 算法与其他群体智能算法一样,并未从根本上解决自身“早熟收敛”的问题.通过对经典 QPSO 算法的分析,本文提出改进型 QPSO 算法,具体改进思路如下:

(1) 权系数的引进

经典的 QPSO 算法在计算 $mbest$ 时,第 i 个粒子的个体最优位置 $P_i(t)$ 前的系数总为 1,也就意味着每个粒子对 $mbest$ 的值的影响是相同的.这里 $mbest$ 决定着群体的搜寻范围,然而一样的权重在实际问题中是不符合的,在此借用精英文化的思想,设计一种新的带权系数的量子粒子群.将精英与粒子的适应度联系起来.适应度越大,粒子越重要.首先根据粒子的适应度值对其进行降序排列.然后给每个粒子分配一个权系数,权系数随粒子的等级递减,即越接近最优解,权系数越大.因此,平均最佳位置 $mbest$ 计算如下:

$$mbest = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M P_i(t) = \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a_{i,1} P_{i,1}(t), \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a_{i,2} P_{i,2}(t), \dots, \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a_{i,n} P_{i,n}(t) \right) \quad (10)$$

将 $P_i(t)$ 按适应度函数排序,之后分配权系数 a_i .适应度为个体最优位置与全局最优位置的距离误差函数,适应度数值越大代表个体最优位置与全局最优位置相差越远,权系数从 1.5~0.5 线性递减.

(2) 收缩扩展系数的优化

收缩扩张系数 α 是 QPSO 算法的核心参数,对全局寻优、局部寻优、收敛速度与精度都起着至

关重要的影响. α 可以理解成搜索的细致程度,在算法寻优初期,由于全局最优位置与粒子个体最优位置相差较大,此时需要较大速度全局寻优,故 α 应取较大数值;而在算法后期,粒子个体最优位置接近全局最优位置后,应该放慢寻优速度,进行局部寻优,故应适当减小 α 的取值以提高算法精度.经典 QPSO 算法的收缩扩张系数线性减小导致其无法根据算法运行情况自动协同全局寻优能力与局部寻优能力,在此提出一种新的收缩扩张系数确定方法,公式为:

$$\alpha(t) = (\alpha_0 - \alpha_e) \times \left[\frac{1}{1 + e^{k \times (f(x_i) - f_{gbest}) / (f_{gworst} - f_{gbest})}} \right] + \alpha_e \quad (11)$$

式(11)中: α_0 与 α_e 为收缩扩张系数的初值与终值, α_0 通常取 1; α_e 通常取 0.5, k 为 α 变化速率调节系数, $f(x_i)$ 为当前粒子的适应函数值, f_{gbest} 为群体最优位置的适应函数值, f_{gworst} 为群体最差位置适应函数值.式(11)所展示方法不仅能根据粒子适应度情况非线性调整收缩扩张系数取值,实现“变速寻优”;还能赋予每一个粒子独立的 α 值,解决了经典 QPSO 算法中,忽略粒子差异性将同一 α 值应用于所有粒子而导致的寻优效率不佳的弊端,实现了每个粒子根据自身距离群内极值点的远近,对其 α 值进行自动调节;最终做到了收缩扩展系数非线性、自适应调整,在提高收敛速度的同时,改善了算法后期容易陷入局部最优的状况.

2.4 改进型 QPSO-FNN 模型

本节介绍如何将改进型的 QPSO 算法与 FNN 相结合.在网络结构确定的情况下,FNN 的预测精度取决于隶属度函数的中心位置 c_{ij} 、宽度 σ_{ij} 以及输出层权值 ω_{ij} ,而传统 FNN 需要根据使用者经验确定 c_{ij} 与 σ_{ij} 的取值,同时通过反向传播与梯度下降算法确定 ω_{ij} 取值.经验取值法在面对全新映射关系时无从参考,难以得到最优解,梯度下降算法在网络层数较多时会出现梯度消失与梯度爆炸,很大程度制约了 FNN 的性能.因此,本文将 c_{ij} 、 σ_{ij} 、 ω_{ij} 取值作为优化对象,通过改进型 QPSO 算法对其寻优,寻优粒子的每一维分量都对应着优化对象中的一个参数,将寻优后的参数赋予 FNN,优化后的模糊神经网络具有较强的学习能力和泛化能力,预测精度也得到提升.改进型 QPSO-FNN 模型的具体实现步骤如下:

(1)模糊神经网络初始化:确定输入输出变量,每个输入变量对应的隶属度函数个数.

(2)改进型 QPSO 的初始化:确定寻优粒子的个数,每个粒子的维数 N ,最大迭代次数,以及粒子个体最优位置 $P(t)$ 与全局最优位置 $G(t)$.其中

粒子维数 N 等于 c_{ij} 、 σ_{ij} 与 ω_{ij} 数量之和, 初始的 $P(t)$ 、 $G(t)$ 均为 N 维 0 向量。

(3) 输入训练集数据用 FNN 进行预测, 使用预测误差 F 作为评价函数, 评价函数用于确定粒子不同位置的优越程度。

$$F = \frac{1}{X} \sum_{i=1}^X (q_{ij} - y_{ij})^2 \quad (12)$$

式(12)中: X 为训练样本数, q_{ij} 为模型的期望输出值, y_{ij} 为网络实际输出值。

(4) 计算当前每个粒子不同位置的评价函数, 误差最小者确定为当前最好位置 $pbest$, 将历史上所有时刻的 $pbest$ 作比较, 误差最小者确定为群体最好位置 $gbest$ 。

(5) 判断是否达到预设的迭代次数或模型精度已满足要求, 如果满足要求则转入步骤(6); 如果不满足要求则按照式(9)改变寻优粒子位置, 之后转入步骤(4)。

(6) 将记录下的群体最好位置 $gbest$ 的各分量值赋与模糊神经网络。

(7) 用训练好的模糊神经网络对未知样本进行预测。

3 电池峰值功率预测

3.1 模型的训练

在 2.1 节中确定了模糊神经网络的输入与输出变量。根据输出变量的值域确定对应的隶属度函数个数: 温度变量、内阻变量、SOC 变量分别为 4、4、5。则模糊推理层节点数为: $4 \times 4 \times 5 = 80$ 个, 模糊神经网络整体结构为: 3-13-80-80-1。由于每个隶属度函数对应 C_{ij} 、 σ_{ij} 两个寻优参数, ω_{ij} 个数等于归一化层节点数, 则寻优参数一共有 $(4+4+5) \times 2 + 80 = 106$ 个, 改进型 QPSO 算法粒子维数 $N = 106$ 。模糊神经网络结构如图 3 所示。

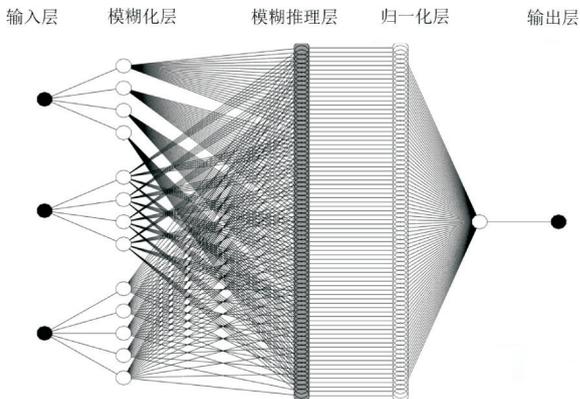


图 3 用于峰值功率预测的 FNN 结构

通过峰值功率实验获得 324 组数据(每个温度梯度下 81 组)作为训练集, 如图 4 所示, SOC 以

1% 为单位, 电池并联后阻值减小, 为展现其变化趋势故以 0.1 mΩ 为单位。

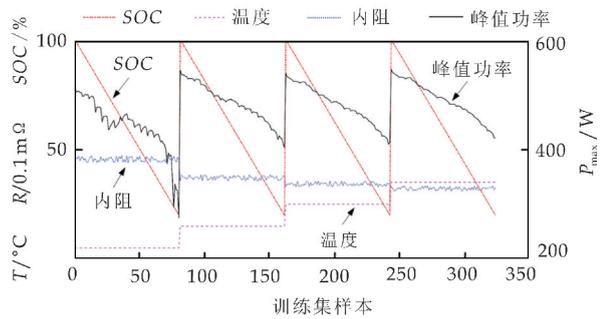


图 4 训练集数据

在训练开始前任意设置初始的隶属度函数参数, 以验证改进型 QPSO 算法对 C_{ij} 与 σ_{ij} 的寻优能力。图 5 展示了训练前后的隶属度函数变化情况, 在随意设置初始隶属度函数的情况下, QPSO 算法仍能根据数据的内在关系, 合理确定各变量的隶属度函数, 由于输入数据的等差关系较强, 训练后的隶属度函数呈现均匀分布, 在实际使用中数据变化情况复杂, 人脑难以判别其规律, 此时 QPSO 算法会发挥出更大的优势。

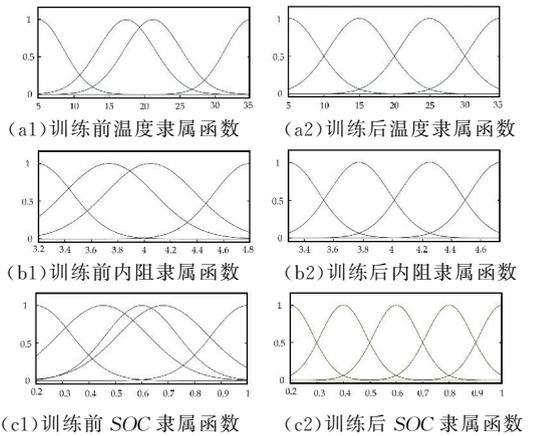


图 5 隶属度函数变化

图 6 与图 7 展示了改进型 QPSO-FNN 模型对训练集数据的预测情况及相对误差。从图 7 可以看出, 预测误差在低温段(5 °C)较高, 最大相对误差超过 6%, 当温度大于 15 °C 时, 相对误差基本保持在 3% 以内, 这是由于低温低 SOC 状态下, 电池峰值功率会产生大幅下降, 影响了预测精度。

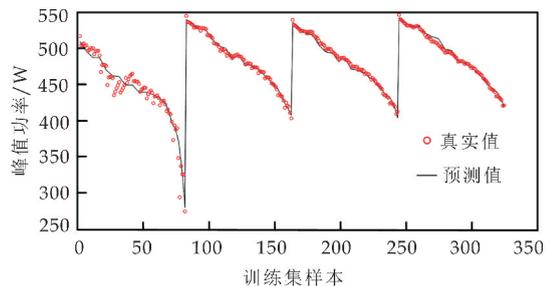


图 6 训练集真实值与模型预测值

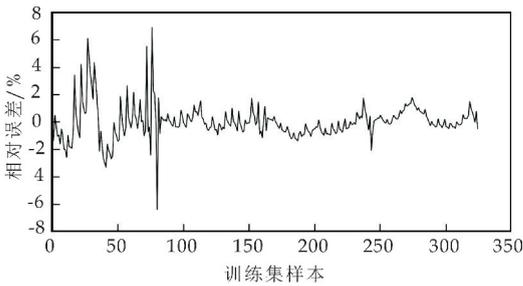
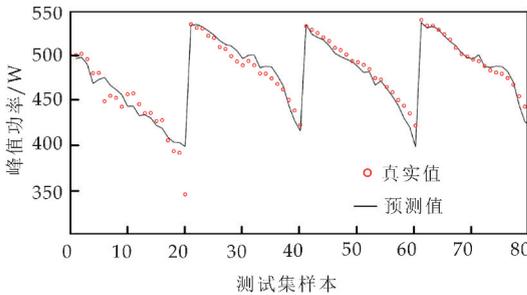


图 7 训练集峰值功率相对误差

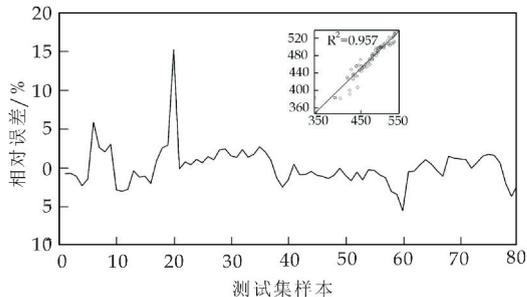
3.2 模型的验证与分析

用同样的测试方法另取 80 组数据作为测试集,其中每个温度梯度下包含 20 组数据以保证样本的均匀性,使用不同的模型进行预测,预测结果如图 8~10 所示.从最大误差、平均绝对误差、平均相对误差、拟合优度(R^2)四个方面对模型进行评价,结果如表 2 所示.

图 8 为使用 FNN 模型的峰值功率预测情况,可以看出对于偏僻点位(第 20 号样本)的预测误差较大,达到 52.49 W,平均相对误差为 2.4%,图 9 为 QP-SO-FNN 模型的预测情况,对偏僻点位预测误差为 39.73 W,平均误差与平均相对误差小于 FNN 模型,拟合优度 $R^2=0.978$,拟合效果优于 FNN 模型.

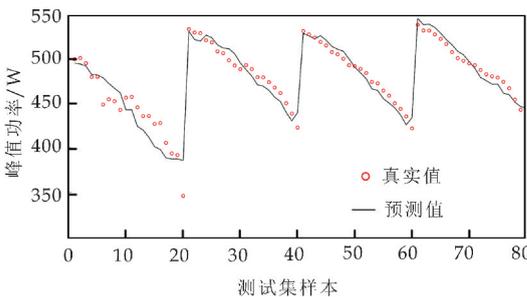


(a)FNN 模型真实值与预测值对比

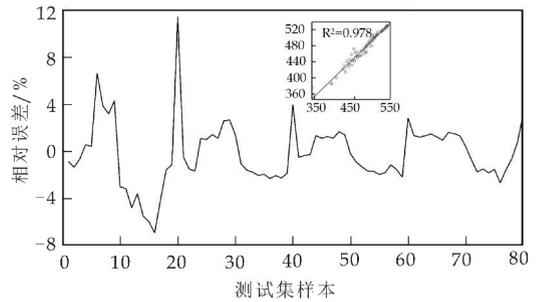


(b)FNN 模型相对误差

图 8 FNN 模型预测情况



(a)QPSO-FNN 模型真实值与预测值对比



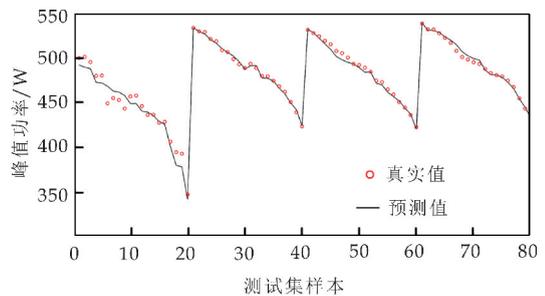
(b)QPSO-FNN 模型相对误差

图 9 QPSO-FNN 模型预测情况

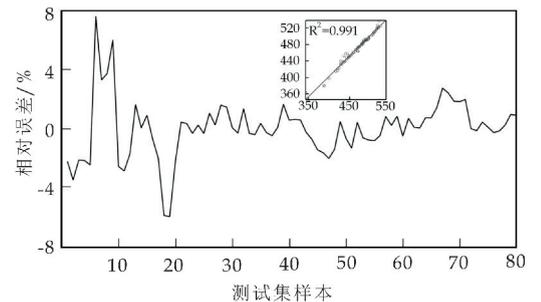
表 2 不同模型的误差比较

	最大误差 /W	平均绝对误差/W	平均相对误差/%	R^2
FNN	52.49	10.29	2.4	0.957
QPSO-FNN	39.73	7.93	1.8	0.978
改进型 QPSO-FNN	19.08	5.14	1.2	0.991

图 10 为使用本文提出的改进型 QPSO-FNN 模型预测情况,拟合优度 R^2 为 0.991,预测值与实际值的跟随程度好,二者曲线基本拟合,对于偏僻点位也能准确估计,通过计算可得最大误差仅为 19.08 W,在大于 15 °C 时相对误差均小于 4%,平均相对误差仅为 1.2%,验证了该模型在高峰功率预测场景下具有较好的精度.在实际使用中,即便是偶发性的预测误差较大,也会对电动汽车的安全行驶带来恶劣影响,QPSO-FNN 模型与 FNN 模型在中高温情况下预测误差尚可,但是在低温情况下显然不能满足安全行驶的要求.由于三种模型的训练均在 10 秒内完成,故在此对其收敛步数与训练时间等进行对比意义不大,不再赘述.



(a)改进型 QPSO-FNN 模型真实值与预测值对比



(b)改进型 QPSO-FNN 模型相对误差

图 10 改进型 QPSO-FNN 模型预测情况

选取 30 组样本对改进型 QPSO-FNN 模型的预测时间进行统计,结果如图 11 所示.其中,最大预测时间为 39.6 ms,最小预测时间为 25.7 ms,平均预测时间为 31.6 ms,均符合电池管理系统的要求,验证了算法的实时性.

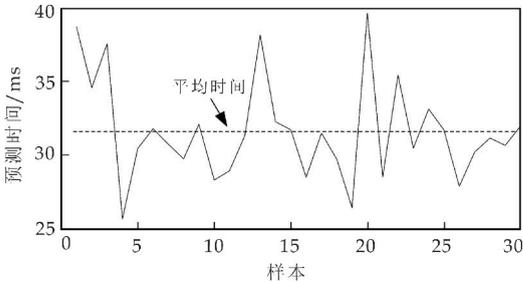


图 11 改进型 QPSO-FNN 模型预测时间

综上所述可以看出,本文所提出的改进型 QPSO-FNN 电池峰值功率预测模型,预测误差明显小于 FNN 模型与 QPSO-FNN 模型,可操作性好,推广应用价值高,可用于电池峰值功率的在线估计,为电池管理系统提供可靠参数.

4 结论

(1)通过统计学方法证明了电池的温度、内阻、SOC 与峰值功率相关性较强,本文所提改进型 QPSO-FNN 模型预测效果优于 FNN 与 QPSO-FNN 模型,验证了改进型 QPSO 算法的可行性和优越性.

(2)改进型 QPSO-FNN 模型从数据驱动角度出发对电池放电峰值功率进行预测,避免了传统电池机理模型参数辨识复杂的弊端,保证了预测的精确性、高效性、实时性,为电动汽车的安全运行提供保障.

(3)由于电池的健康状态(State of Health, SOH)对峰值功率有一定影响,后期研究拟将 SOH 作为输入变量,探究电池 SOH 与峰值功率的关系,进一步提升预测模型的精确度.

参考文献

[1] 王震坡,袁昌贵,李晓宇.新能源汽车动力电池安全管理技术挑战与发展趋势分析[J].汽车工程,2020,42(12):1606-1620.

[2] Hussein A A. Adaptive artificial neural network-based models for instantaneous power estimation enhancement in electric vehicles' li-ion batteries[J]. IEEE Transactions on Industry Applications,2018,55(1):840-849.

[3] Ginigeme K, Wang Z. Distributed optimal vehicle-to-grid approaches with consideration of battery degradation cost

under real-time pricing[J]. IEEE Access,2020,8:5225-5235.

[4] Xiang S, Hu G, Huang R, et al. Lithium-ion battery online rapid state-of-power estimation under multiple constraints [J]. Energies,2018,11(2):283.

[5] Yang L, Cai Y, Yang Y, et al. Supervisory long-term prediction of state of available power for lithium-ion batteries in electric vehicles [J]. Applied Energy,2020,257:114006.

[6] Liu X, He Y, Zeng G, et al. State-of-power estimation of Li-Ion batteries considering the battery surface temperature[J]. Energy Technology,2018,6(7):1352-1360.

[7] 王春雨,崔纳新,李长龙,等.基于电热耦合模型和多参数约束的动力电池峰值功率预测[J].机械工程学报,2019,55(20):28-35.

[8] Esfandyari M J, Esfahanian V, Yazdi M R H, et al. A new approach to consider the influence of aging state on Lithium-ion battery state of power estimation for hybrid electric vehicle[J]. Energy,2019,176:505-520.

[9] 曹铭,黄菊花,杨志平,等.车用锂离子动力电池自适应状态联合估计研究[J].控制理论与应用,2020,37(9):1951-1962.

[10] Wei Z, Meng S, Tseng K J, et al. An adaptive model for vanadium redox flow battery and its application for online peak power estimation [J]. Journal of Power Sources,2017,344:195-207.

[11] Li S, Li K, Xiao E, et al. Real-time peak power prediction for zinc nickel single flow batteries[J]. Journal of Power Sources,2019,448:227-346.

[12] Zhou Z, Kang Y, Shang Y, et al. Peak power prediction for series-connected LiNCM battery pack based on representative cells[J]. Journal of Cleaner Production,2019,230:1061-1073.

[13] Tan Y, Luo M, She L, et al. Joint estimation of ternary lithium-ion battery state of charge and state of power based on dual polarization model[J]. International Journal of Electrochemical Science,2020,15:1128-1147.

[14] Lin P, Wang Z, Jin P, et al. Novel polarization voltage model: Accurate voltage and state of power prediction [J]. IEEE Access,2020,8:92039-92049.

[15] Hussein A A. A neural network based method for instantaneous power estimation in electric vehicles' Li-ion batteries[C]//2017 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition. Tampa: IEEE,2017:3122-3126.

[16] 孙丙香,高科,姜久春,等.基于 ANFIS 和减法聚类的动力电池放电峰值功率预测[J].电工技术学报,2015,30(4):272-280.

[17] 郑方丹,姜久春,陈坤龙,等.基于数据统计特性的 GS-SVM 电池峰值功率预测模型[J].电力自动化设备,2017,37(9):56-61.

[18] 朱浩,张文博,邓元望,等.基于 SA+BP 混合算法的动力电池放电峰值功率估算[J].江苏大学学报(自然科学

- 版),2020,41(2):192-198.
- [19] Xiao Q, Wang R, Zhang S, et al. Prediction of pilling of polyester-cotton blended woven fabric using artificial neural network models[J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2020, 15: 372-379.
- [20] Cao B, Zhao J, Lv Z, et al. Multiobjective evolution of fuzzy rough neural network via distributed parallelism for stock prediction[J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2020, 28(5): 939-952.
- [21] Li J. Research on robot motion control based on variable structure fuzzy neural network based on TS model[C]// IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ancona: IOP Publishing, 2020: 032 090.
- [22] Tharwat A, Hassanien A E. Quantum-behaved particle swarm optimization for parameter optimization of support vector machine[J]. Journal of Classification, 2019, 36(3): 576-598.
- [23] 孙俊. 量子行为粒子群优化算法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 152 页)

- [8] Nied A, De Oliveira J, De Farias C R, et al. Soft starting of induction motor with torque control[J]. IEEE Transactions on Industry Application, 2010, 46(3): 1 002-1 010.
- [9] Omkar V Pawar, Bindu R, Rohit Chandan. Direct torque control of induction motor using four switch three phase inverter[J]. International Journal of Advance Electrical and Electronics Engineering, 2015, 4(2): 49-53.
- [10] 胡书举, 孟岩峰, 李丰林, 等. 电网电压不平衡时逆变器无交流电压传感器控制策略[J]. 电工技术学报, 2017, 32(24): 146-152.
- [11] 张卫江, 党宏社. 空间电压矢量对感应电机软启动控制策略[J]. 山东大学学报(工学版), 2017, 47(6): 70-76, 88.
- [12] 童军, 张臻, 郭昌永. 电动机软启动功率因数角闭环控制技术[J]. 电机与控制学报, 2013, 17(12): 51-56.
- [13] Kim Jong Gyeum, Park Young Jeon. Analysis of soft start characteristics of the induction motor considering the firing angle[J]. Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers, 2016, 65(6): 1 007-1 012.
- [14] 李鸣. 基于空间电压矢量晶闸管软启动器的建模与理论分析[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
- [15] Faizal Mohamed, Subburaj. An innovative extinction angle control technique for soft starting the three phase squirrel cage induction motor[J]. Journal of Electrical Engineering and Technology, 2016, 11(5): 1 179-1 189.
- [16] Siyu Leng. Soft start and voltage control of induction motors using floating capacitor bridge converters[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2016, 52(4): 3 115-3 123.
- [17] 崔学深, 张自力, 李和明, 等. 感应电机电源切换中残压和电压差的研究及最优切换策略[J]. 电工技术学报, 2015, 30(2): 162-171.
- [18] Sundareswaran K, Nayak P S R. Particle swarm optimization based feedback controller design for induction motor soft-starting[J]. Australian Journal of Electrical and Electronics Engineering, 2014, 11(1): 55-63.
- [19] 赵鑫. 矿井乳化液泵变频器切换控制研究[J]. 机械研究与应用, 2019, 32(3): 178-180.
- [20] 王允建, 陈丰, 刘晓东. 基于预测控制的电机变频/工频同步切换[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2014, 33(2): 216-221.
- [21] 张震宇, 吴芸, 胡志涛. 基于高压变频器的新型工/变频无扰切换技术[J]. 变频器世界, 2016(1): 79-83.
- [22] 孟彦京, 李宏涛, 张君燕. 一种新型小电容变频器及其调制技术的研究[J]. 微特电机, 2018, 46(7): 66-70.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0167-07

废液焚烧炉 SCR 脱硝系统的建模 及其预测控制

张 萍¹, 李明辉², 陈 倩³

(1. 陕西邮电职业技术学院 通信工程学院, 陕西 咸阳 712000; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对 SCR 脱硝系统非线性、大惯性等特点,采用基于自适应惯性权重粒子群优化算法(AIWPSO)的模型预测控制实现喷氨量的精准控制.首先,从 SCR 反应机理出发,建立其机理模型,并通过实际数据对模型进行验证;其次,引入 AIWPSO 优化的最小二乘支持向量机(LSSVM)模型,建立更为精确的脱硝系统出口 NO_x 的预测模型.根据所建模型,结合 AIWPSO 优化的模型预测控制,使输出能快速跟踪设定值;最后,进行仿真对比实验.结果表明,相较于传统 PID 控制,这种新型控制策略能够准确地对喷氨量进行调节,在保证脱硝效率的同时能够减少 NH₃ 使用量,实现了脱硝系统稳定经济运行.

关键词:SCR; 烟气脱硝; LSSVM; 预测模型; AIWPSO; 废液焚烧炉

中图分类号:TP273⁺.1

文献标志码:A

Modeling and predictive control of SCR denitrification system in waste liquid incinerator

ZHANG Ping¹, LI Ming-hui², CHEN Qian³

(1. Department of Communication Engineering, Shaanxi Post Vocational and Technical College, Xianyang 712000, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Aiming at the nonlinearity and large inertia of the SCR denitrification system, the model predictive control based on the adaptive inertia weighted particle swarm optimization algorithm (AIWPSO) is used to achieve precise control of the ammonia injection rate. Firstly, starting from the SCR reaction mechanism, establish its mechanism model, and verify the model with actual data. Secondly, the least square support vector machine (LSSVM) model optimized by AIWPSO is introduced to establish a more accurate prediction model of NO_x exports from the denitration system. According to the built model, combined with AIWPSO optimized model predictive control, the output can quickly track the set value. Finally, a simulation comparison experiment shows that compared with the traditional PID control, this

* 收稿日期:2021-05-06

基金项目:陕西科技大学教改研究项目(JG201806)

作者简介:张 萍(1982—),女,陕西渭南人,讲师,硕士,研究方向:电子产品工艺、计算机建模与仿真

new control strategy can accurately adjust the amount of ammonia injection, while ensuring the denitrification efficiency, it can reduce the NH_3 usage, and realize the stable and economic operation of the denitrification system.

Key words: SCR; flue gas denitrification; LSSVM; prediction model; AIWPSO; waste liquid incinerator

0 引言

有机废液在焚烧过程中,为了尽量地减少焚烧污染物的生成,焚烧炉的过空气量系数一般都取相对较大,这样就会形成较多的热力 N;废液中含氮有机物的挥发含量也比较高,经过焚烧处理后最终生成大量 NO_x ^[1]. 故焚烧炉产生的 NO_x 要比其他锅炉要高. 而 NO_x 排放到大气中会对生物体造成严重危害,因此,须对焚烧炉排放烟气进行脱硝处理. 选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术脱硝效率高,且工业条件要求低,已被广泛应用. SCR 脱硝控制的重点在于采用何种控制手段来更加精确地控制喷氨量,从而确保系统出口 NO_x 排放达到排放标准的同时减少氨逃逸量^[2].

常见的控制方式有固定氨氮摩尔比控制和出口 NO_x 定值控制^[3],这两种方式均采用传统的 PID 来实现对出口 NO_x 浓度的控制. 但 SCR 脱硝系统存在大迟滞、大惯性、非线性等特性,已难以取得理想的控制效果. 近几年来,随着先进控制算法的发展,脱硝系统的控制方式有了更多的选择. 其中,模型预测控制(Model Predictive Control, MPC)由于能很好的适应对象的非线性、不确定性以及时变等特性^[4-7],已被广泛地应用于工业过程控制领域.

文献[8]采用广义预测控制(GPC)和线性二次调节(LQR)方法,分别设计串级控制系统的主、副调节器,在一定程度上提升了系统的脱硝控制品质. 文献[9]利用(RBF-ARX)混合结构实现对出口 NO_x 的预测控制,在控制过程中起到了一定的动态调整作用,但控制过程只针对几个固定的负荷点,因而普适性不强. 文献[10]将递归神经网络引入 RBF 神经网络的隐含层中形成混合结构网络(MS-RBFNN),将与喷氨量相关的主要状态作为 MS-RBFNN 的输入,利用出口 NO_x 测量值与设定值的偏差对系统进行修正,实现了对喷氨量的实时修正. 文献[11]利用 CPSO-RBF 神经网络建立 SCR 脱硝系统出口 NO_x 的预测模型,实现了在保证出口 NO_x 达标的情况下,减少喷氨量的控制目

标,但此方法不仅计算量巨大,而且控制规律也比较复杂,很难保证实时性.

以上文献都是针对于燃煤锅炉 SCR 脱硝系统出口 NO_x 浓度的优化控制,目前对于废液焚烧炉烟气 SCR 脱硝系统出口 NO_x 浓度的优化控制研究较少. 为此,笔者通过学习燃煤锅炉 SCR 脱硝系统的优化控制方案,对有机废液焚烧 SCR 系统进行优化控制. 本文将模型预测控制引入其中,通过对 SCR 反应机理进行分析,建立系统机理模型并通过实际数据对模型进行仿真验证. 再利用具有较高预测精度和泛化能力的改进 LSSVM 建立了系统出口 NO_x 的预测模型,并将其用于预测控制中. 仿真结果表明,该方案能实现在出口 NO_x 浓度不超标的情况下,减少喷氨量,降低脱硝成本和氨逃逸的控制目标,能取得良好的控制效果.

1 SCR 脱硝系统

1.1 脱硝反应机理

SCR 脱硝是指在一定温度条件下,还原剂(NH_3)在催化剂的作用下有选择的和烟气中 NO_x 发生化学反应,将 NO_x 还原成 N_2 和 H_2O ^[12,13]. SCR 脱硝系统反应原理如图 1 所示.

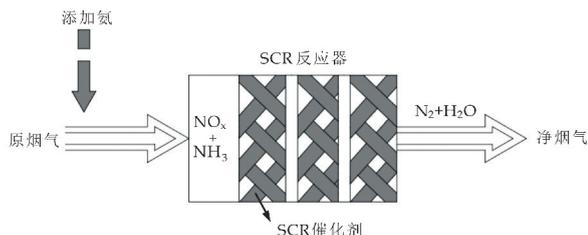
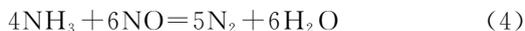
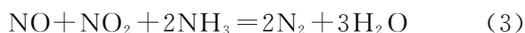
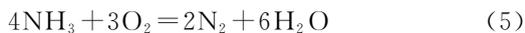


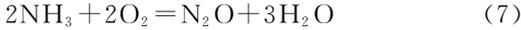
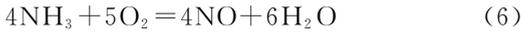
图 1 SCR 脱硝系统反应原理图

其主要涉及的化学反应如式(1)~(4)所示:



其中,式(1)为主反应式^[14]. 由式(1)可以看出,喷氨量越高,反应越完全. 然而,过量喷氨会加速如下副反应的发生,使得 NO_x 重新生成.





因此,针对 SCR 喷氨控制系统有两个重要的目标:一是控制出口 NO_x 浓度低于排放限值;二是避免喷氨过度,减少 NH₃ 的逃逸。

1.2 机理模型的建立及验证

针对 SCR 反应机理,主要遵循的是 Eley-Rideal 机理^[13],其反应的主要动力学方程为:

$$r_a = k_a^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \quad (8)$$

$$r_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} \quad (9)$$

$$r_{\text{NO}} = k_{\text{NO}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{NO}}}{RT}\right) C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3} \quad (10)$$

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{ox}}}{RT}\right) \theta_{\text{NH}_3} \quad (11)$$

$$E_d = E_d^0 (1 - r\theta_{\text{NH}_3}) \quad (12)$$

式(8)~(12)中: r_a —吸附速度(s^{-1}); k_a^0 —吸附反应常数($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$); E_a —NH₃ 吸附活化能(cal/mol); R —理想气体常数($R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); C_{NH_3} —反应器内 NH₃ 的摩尔浓度(mol/m^3); θ_{NH_3} —NH₃ 在催化剂表面的覆盖率; r_d —脱吸附速度(s^{-1}); k_d^0 —脱吸附反应常数($\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$); E_d —NH₃ 脱吸附活化能(cal/mol); E_d^0 —NH₃ 脱吸附初始活化能(cal/mol); r_{NO} —脱硝反应速度(s^{-1}); k_{NO}^0 —脱硝反应常数($\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$); E_{NO} —脱硝反应活化能(cal/mol); C_{NO} —气相 NO 的 k_{ox}^0 摩尔浓度(mol/m^3); r_{ox} —NH₃ 氧化速度(s^{-1}); k_{ox}^0 —NH₃ 氧化反应常数($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$); E_{ox} —NH₃ 氧化反应活化能(cal/mol); γ —催化剂表面覆盖率系数。

根据上述机理,整个还原过程可用以下公式描述:

$$\frac{d\theta_{\text{NH}_3}}{dt} = r_a - r_d - r_{\text{NO}} - r_{\text{ox}} \quad (13)$$

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = \Omega_{\text{NH}_3} (r_d - r_a) \quad (14)$$

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -\Omega_{\text{NH}_3} r_{\text{NO}} \quad (15)$$

式(14)、(15)中: Ω_{NH_3} —催化剂吸附能力(mol/m^3)。

由于 SCR 反应过程复杂、参数多且彼此关联,因此很难求取参数。此外,反应条件的变化也会导致参数改变,为此,本文采用辨识方法来获取模型参数。需辨识的参数有 $k_{a_i}^0$ 、 $k_{d_i}^0$ 、 $k_{\text{ox}_i}^0$ 、 $k_{\text{NO}_i}^0$ 、 E_{a_i} 、 $E_{d_i}^0$ 、

E_{ox_i} 、 E_{NO_i} 、 $\Omega_{\text{NH}_3 i}^0$ 、 α_i 。

针对某废液焚烧工厂 SCR 脱硝系统, V₂O₅-WO₃/TiO₂ 为其催化剂成分,还原剂为 NH₃。本文采用 PSO 算法,在模型训练的基础上,利用已有的实际数据,对相关参数进行寻优计算。所用数据均为现场采集所得,采样间隔为 1 min,剔除异常数据后,共获得有效数据 700 组,选取 540 组用作训练,剩余数据用于测试。在使用 PSO 算法获取模型参数时,种群数量设置为 40,寻优过程最大迭代次数为 500,根据各参数的实际物理意义选取合适的范围,将模型均方根误差作为适应度函数。寻优过程如图 2 所示。由图 2 可知,模型的计算误差随着迭代次数的增加而减小,迭代近 400 次时,模型的精度不再发生变化。其寻优结果如表 1 所示。

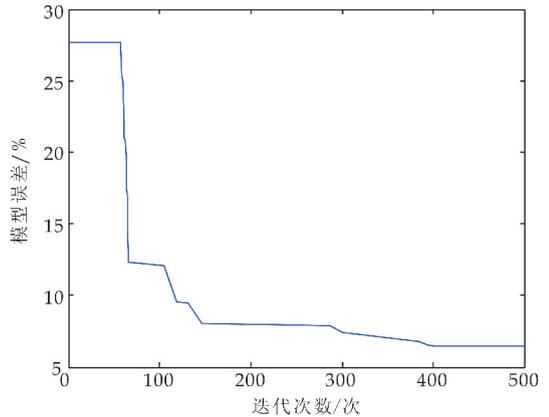


图 2 PSO 参数寻优过程

表 1 机理模型参数

参数	数值
k_a^0	2.3
k_d^0	11.73
k_{ox}^0	0.031 5
k_{NO}^0	2 796
E_a	9 673
E_d^0	23 016
E_{ox}	27 930
E_{NO}	10 650
Ω_{NH_3}	0.17
α	0.417

模型验证结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,该模型精确性较高。为更好的对模型精度进行量化,选择模型的平均绝对百分比误差(MAPE)和均方根误差(MRSE)作为衡量指标:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (16)$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (17)$$

式(16)、(17)中： N —样本个数； y_i 、 \hat{y}_i —第 i 个样本的实际值和预测值。

模型评价结果 $MRSE=5.078 \text{ mg/m}^3$ ， $MAPE=7.63\%$ 。由此可见模型的精度误差在可接受范围内。观察图 3 可知，当系统出现扰动时，模型的输出值与实际数据变化情况能保持一致。总体来说，该模型能够较为准确地对 SCR 脱硝系统运行状态进行描述。

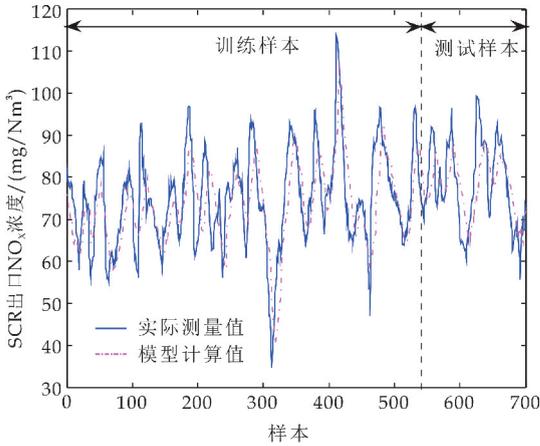


图 3 SCR 机理模型验证

2 SCR 预测控制系统

本文在 SCR 系统出口 NO_x 浓度控制中引入预测控制的思想，通过改进 LSSVM 建立出口 NO_x 浓度的预测模型，将 SCR 机理模型与预测模型相结合，再利用 AIWPSO 算法来求取最优解，最终实现保证出口 NO_x 浓度达标的前提下，减少喷氨量，降低脱硝成本和氨逃逸率。控制系统结构图如图 4 所示。该系统主要由 AIWPSO 滚动优化、预测模型、预测输出和 SCR 烟气脱硝系统 4 个部分组成。

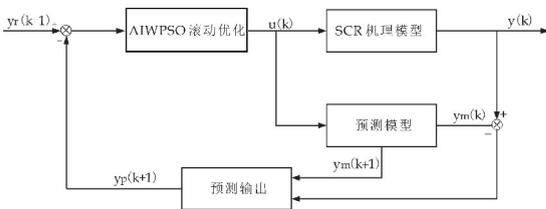


图 4 喷氨量预测控制系统结构图

2.1 基于 AIWPAO-LSSVM 的预测模型的建立

结合章节 1.1 中脱硝反应原理可知，SCR 出口 NO_x 浓度波动的最直接原因是 SCR 入口 NO_x 浓度的波动，尤其当入口 NO_x 浓度波动幅度大且波动较频繁时，必将严重影响出口 NO_x 浓度的控

制效果。入口 NO_x 浓度的准确测量直接影响喷氨量的控制。烟气流量会影响反应器入口 NO_x 流量的变量。而烟气温度决定着催化剂的活性和反应进行的速率。因此，直接影响出口 NO_x 浓度的参数有喷氨量、入口 NO_x 浓度、烟气流量、烟气温度、入口氨氮摩尔比。故选取以上参数作为模型的输入变量，以出口 NO_x 浓度作为输出变量。

2.1.1 LSSVM 算法

LSSVM 是基于支持向量机 (Support Vector Machines, SVM) 的一种改进算法，它的优势相较于 SVM 在于：(1) 将 SVM 中的不等式约束条件利用等式约束条件进行替换；(2) 利用解线性方程组来求解待优化问题。这两个优势使得它在需要较少的计算资源的同时还能较快的求解问题。LSSVM 的基本原理为：

设给定非线性样本数据集为：

$$(x_i, y_i), i = 1, 2, \dots, m, x_i \in R^n$$

式(18)中： x_i —模型中的各输入变量； n —输入样本的维数； m —训练样本个数； y_i —SCR 出口第 i 个 NO_x 实测值。

引入非线性变换映射函数 $\varphi(x)$ ，将训练样本数据从低维空间映射到高维空间；

$$y(x) = \omega^T \varphi(x) + b \quad (19)$$

式(19)中： ω —超平面的权值系数(权矢量)； b —偏置量。

LSSVM 算法采用结构风险最小化原理，并考虑函数复杂度及拟合误差，建立如下目标函数^[15]：

$$\begin{cases} \min J = \frac{1}{2} \omega^T \omega + \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^m e_i \\ s.t. \quad y_i = \omega^T \omega \varphi(x_i) + b + e_i, i = 1, 2, \dots, m \end{cases} \quad (20)$$

式(20)中： e_i —误差变量；一般 $\gamma > 0$ ，作为调整误差的惩罚系数。 $\alpha_i \geq 0$ 拉格朗日乘子，引入拉格朗日函数将约束优化问题转化为无约束优化问题：

$$L(\omega, \xi, \gamma, b, \alpha) = J(\omega, \xi) - \sum_{i=1}^m \alpha_i [\omega^T \varphi(x_i) + b + \xi_i - y_i] \quad (21)$$

分别对 $\omega, \xi, \gamma, b, \alpha$ 求导，令导数=0，则：

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial \omega} = 0 \Rightarrow \omega = \sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi(x_i) \\ \frac{\partial L}{\partial \xi_i} = 0 \Rightarrow \alpha_i = \gamma \xi_i \\ \frac{\partial L}{\partial b} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \alpha_i = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \alpha_i} = 0 \Rightarrow \omega^T \varphi(x_i) + b + \xi_i - y_i = 0 \end{cases} \quad (22)$$

消去 ω, ξ 得:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1^T \\ 1 & \varphi(x_i)\varphi(x_j) + \gamma^{-1}I \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b \\ \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ y \end{bmatrix} \quad (23)$$

其中 $1^T = [1, 1, \dots, 1]^T$; $k(x_i, x_j) = \varphi(x_i)^T \varphi(x_j)$ 是核函数。

用最小二乘法求解式(23),得到 α 和 b , 最终得到用核函数表示的 LSSVM 非线性模型:

$$\hat{y}(x) = \sum_{i=1}^m \alpha_i k(x_i, x_j) + b \quad (24)$$

在常用的核函数中,高斯径向基函数具有良好的泛化能力和全局收敛性,并且函数模型相对简单^[16]。故本文选取其作为模型核函数:

$$k(x_i, x_j) = \exp\left(-\frac{|x_i - x_j|^2}{2\sigma^2}\right) \quad (25)$$

式(25)中: σ —径向基函数的宽度。

图 5 为所建立的 SCR 出口 NO_x 的 LSSVM 模型。

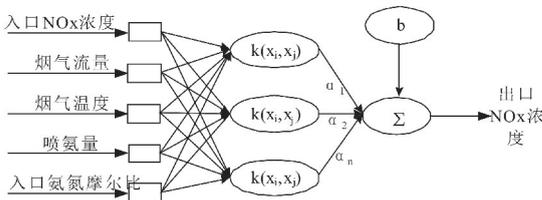


图 5 SCR 出口 NO_x 的 LSSVM 模型结构图

2.1.2 AIWPSO 优化的 LSSVM 模型

利用 LSSVM 建立预测模型的过程中,参数 σ, γ 的选择直接影响着模型的预测精度和泛化能力,这两个参数的不合理选择直接会导致预测结果的可靠性的降低。PSO 算法相比于其他算法在收敛速度和算法实现等方面存在优势,但易于出现早熟、陷入局部极值的问题。为此,本文将文献[17]中的 AIWPSO 算法应用到 LSSVM 的参数寻优过程中,通过动态地寻找最优的核参数和正则化参数,在提高模型的预测精度、泛化能力的同时,建立起最佳的 SCR 出口 NO_x 的 LSSVM 预测模型。

AIWPSO 算法主要对 PSO 算法做出了以下几点改进以促使粒子避免出现局部收敛问题:

(1)由于 PSO 算法的惯性权重 ω 大小对算法的优化起主导作用,所以采取了一种惯性权重非线性变化策略,该策略将迭代时域划分为初、后期,初期通过保持较大的 ω 值一段时间来保证较强的全局搜索性,后期保持较小的 ω 值一段时间来增强局部搜索能力,从而实现算法的全局和局部搜索能力的综合最优。该策略下权重 ω 的计算公式为:

$$\omega = \omega_{\max} - (\omega_{\max} - \omega_{\min}) * (e - e^{-45 * (t/T)^3}) \quad (26)$$

式(26)中: $\omega_{\max}, \omega_{\min}$ —权重的初、终值; t —当前迭代数; T —最大迭代数。

(2)为防止解的计算过程中出现陷入局部极值的可能,将变异的想法引入粒子群算法中。为了更好的判断种群的状态,参考文献[18],引入种群的适应度方差。算法借助种群的适应度方差来判断当前种群的状态,一旦算法出现“早熟”现象,则对 g_{best} 进行如下变异操作:

$$g_{best} = g_{best} \times (1 + \mu \times 0.5) \quad (27)$$

式(27)中: μ 为服从标准正态分布的随机变量。利用式(27)给陷入局部极值的粒子一个随机的扰动操作,使其快速跳出局部极值,向真正的最优解奔袭。

AIWPSO-LSSVM 算法实现过程如图 6 所示。

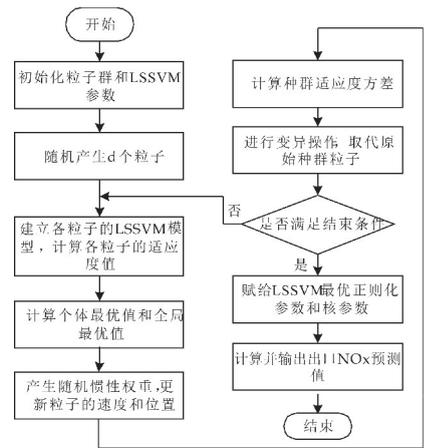


图 6 AIWPSO-LSSVM 的出口 NO_x 预测算法流程图

2.2 基于 AIWPAO-LSSVM 的 SCR 出口 NO_x 预测分析

同章节 1.2 中实际数据,通过利用归一化处理的数据建立模型,再将输出结果经反归一化处理得到实际工程单位的主导变量,最后利用 AIWPSO 算法对 σ, γ 参数进行结果寻优,在 LSSVM 模型中引入最终寻优结果,从而建立 SCR 出口 NO_x 浓度的预测模型。表 2 为 AIWPSO-LSSVM 模型参数。

表 2 AIWPSO-LSSVM 模型参数

参数	数值/范围
数值/范围 d	20
最大迭代次数 G_{\max}	100
局部搜索学习部搜 c_1	1.5
全部搜索学习部搜 c_2	1.7
核参数 σ	[0.1, 1.000]
正则化参 γ	[0.01, 100]

选用测试集的 RMSE 作为对应粒子的适应度值. 算法通过在运行过程中不断地对粒子的位置和速度进行更新, 直至满足设定的最大迭代次数. 得到最优参数值 $\gamma=17.393\ 0, \sigma=0.338\ 6$, 将这两个参数用于改进 LSSVM 的出口 NO_x 浓度的预测. 为了更好地预测模型的性能, 将 MAPE 和 RMSE 作为预测模型性能评判依据. 模型的输出与实际输出如图 7 所示.

预测模型的 $\text{RMSE} = 4.496\ 6$ 、 $\text{MAPE} = 6.46\%$, 结合图 7 的仿真结果可以看出, 该预测模型对非线性系统的辨识度较高, 模型的拟合能力和预测精度高, 综合来说符合作为预测模型的要求. 同时, 该预测模型的计算量较小, 能够满足工程实际应用的要求.

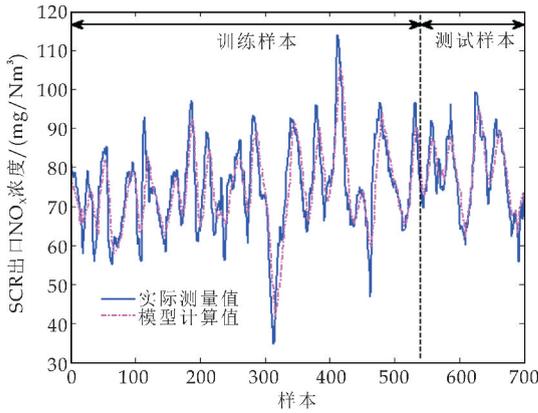


图 7 预测模型计算结果

3 SCR 出口 NO_x 浓度预测控制及仿真

MPC 是根据模型预测输出来对控制量进行调整, 通过极小化目标函数来求解最优控制量. 将 MPC 算法转化为非线性优化问题来解决^[19]:

$$\min J(k) = \sum_{i=1}^N [y_p(k+i) - y_r(k+i)]^2 + \lambda \sum_{i=1}^M [u(k+i)]^2$$

s. t. $u \in [u_{\min}, u_{\max}]$ (28)

式(28)中: y_p —模型输出值; y_r —出口 NO_x 的设定值; u —喷氨量; u_{\max} 、 u_{\min} —喷氨变化量的上、下限; N 、 M —预测、控制长度; λ 为控制量系数. 本文将其设置为默认值 1.

针对以上优化问题, 本文利用 AIWPSO 算法对喷氨量进行滚动优化来求取最优解. 通过将上一时刻的预测误差作为当前时刻的预测误差并加以补偿来进行反馈校正. 图 8 为 MPC 算法步骤.

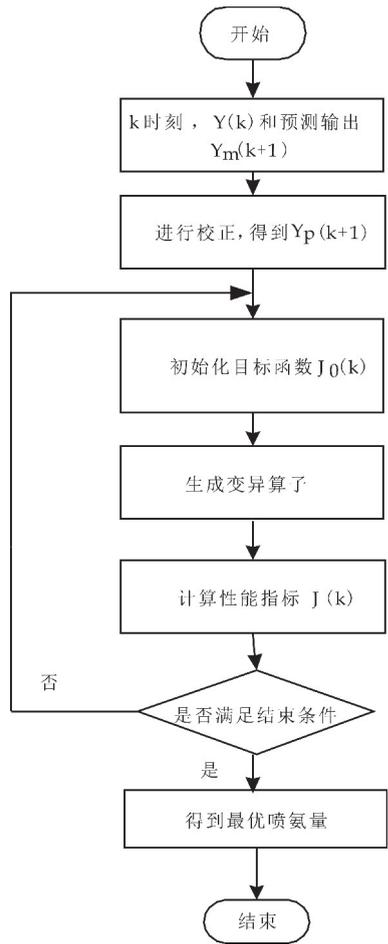


图 8 MPC 算法步骤

为验证 MPC 的控制效果, 利用 MATLAB/Simulink 平台搭建脱硝控制系统并进行仿真测试, 并与传统 PID 控制进行分析对比. 学习因子选取 $c_1=c_2=2$; 根据式(26)计算粒子惯性权重 ω ; 粒子群数为 20, 最大迭代次数为 100. 喷氨量范围为 0~250 kg/h, SCR 出口 NO_x 浓度设定值在 5 min 时降为 50 mg/m^3 . 仿真结果如图 9 所示.

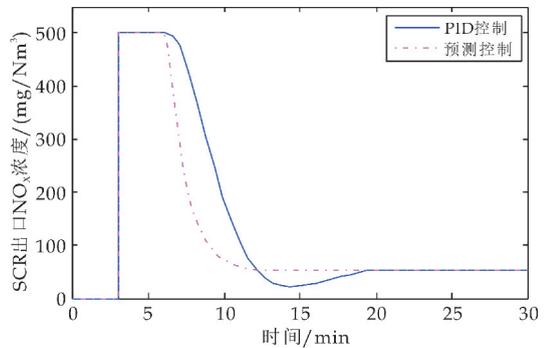


图 9 控制系统响应曲线对比图

由图 9 可以看出, PID 控制在第 26 min 左右才能稳定在设定值附近, 去掉测量延迟后响应时间为 18 min. MPC 约在第 11 min 就能稳定在设定

值,响应时间为 3 min,比 PID 控制降低了约 84%。相对来说,MPC 能够更加快速地跟踪设定值,调节时间更短,静态性能更好。

为进一步验证 MPC 的控制效果,选取图 10 所示测试样本段 SCR 入口 NO_x 浓度作为模型的输入变量,SCR 出口 NO_x 浓度设定值为 50 mg/m³,分析对比这两种控制方案的控制效果及喷氨量情况。

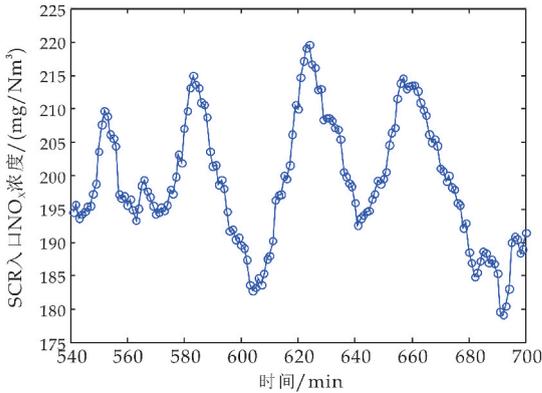


图 10 SCR 入口 NO_x 浓度

由图 11 可知,传统 SCR 控制系统的稳定性较差,稳态控制精度不高,系统的抗干扰性能较弱,出口 NO_x 浓度波动较大,且排放超标。相对来说,优化后的控制系统在运行过程中 SCR 出口 NO_x 浓度相对稳定,虽然在某些时刻有些波动,但大部分时间内出口 NO_x 浓度都低于设定值。通过图 11 和图 12 可以看出,SCR 控制脱硝效率最低为 68%,出口 NO_x 浓度最高为 89 mg/m³,相对来说,MPC 脱硝效率最低为 87%,系统更为稳定,出口 NO_x 浓度最高为 52 mg/m³,脱硝效果显著提升。从图 13 可以看出,与 SCR 控制相比,MPC 喷氨量相对减少,控制器通过减小 NH₃ 投入量的变化实现 NH₃ 的精准投放,减少了氨逃逸量,保护了环境的同时也降低了脱硝成本。

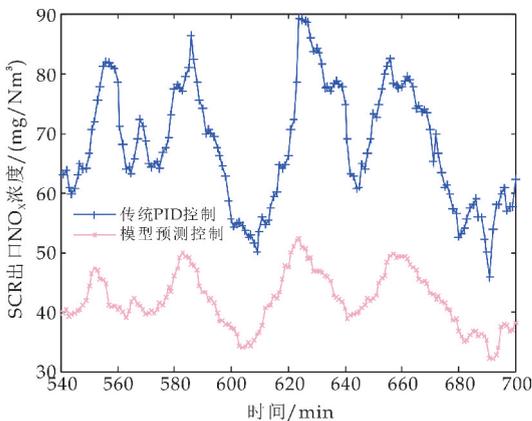


图 11 SCR 出口 NO_x 浓度

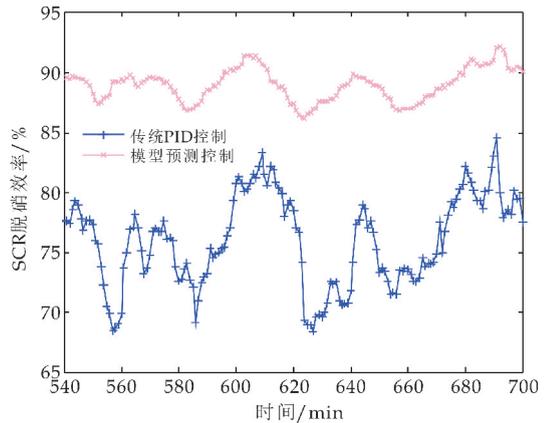


图 12 SCR 脱硝效率

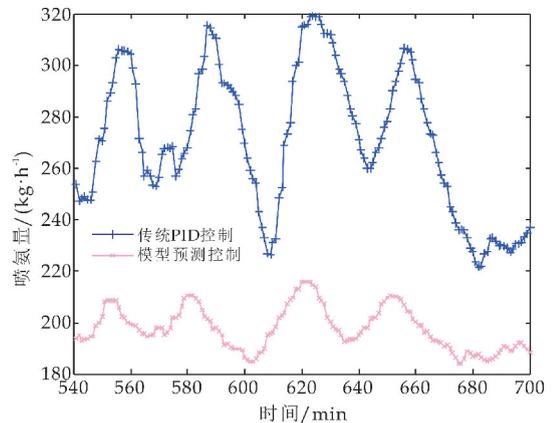


图 13 喷氨量

4 结论

(1)通过分析废液焚烧 SCR 系统脱硝过程的化学反应机理建立 SCR 系统机理模型,并且利用实际运行数据验证了该模型的准确性。

(2)利用 AIWPSO 算法优化的 LSSVM 建立 SCR 出口 NO_x 预测模型,并运用 MAPE 和 RMSE 对该预测模型进行预测能力评估,验证了该模型具有较高的非线性拟合能力、较高的预测精度和泛化性能。

(3)将 SCR 系统机理模型与预测模型相结合,利用 AIWPSO 算法对待优化问题进行求解,并与传统 PID 控制进行仿真对比,实验结果表明:本文所提的 MPC 能够更加精确地控制喷氨量,降低 SCR 出口 NO_x 浓度的同时减小了 NH₃ 的使用量,避免了过量喷氨造成的环境污染和经济损失。

参考文献

[1] 尹洪超,付立欣,陈建标,等.废液焚烧炉内燃烧过程及污染物排放特性数值模拟[J].热科学与技术,2015,14(4): 297-304.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0174-06

一种基于代价参考粒子滤波器组的非线性调频信号估计方法

卢 锦, 陶筱娇

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为提高背景噪声统计特性未知情况下非线性调频信号瞬时频率的估计精度和速度,本文提出一种具有完全并行结构的代价参考粒子滤波算法:代价参考粒子滤波器组.该方法包括以下几个步骤:首先,将非线性调频信号近似为分段线性调频信号,建立状态空间模型;随后,基于状态空间模型和先验信息将状态空间划分为若干较小的子空间;在不同的状态子空间内分别执行代价参考粒子滤波算法;最后,比较各个代价参考粒子滤波算法的累积代价,将累积代价最小的代价参考粒子滤波算法的估计结果作为最终的瞬时频率估计结果.仿真结果表明,与同类的代价参考粒子滤波算法、前后先代价参考粒子滤波算法相比,本文提出的方法估计精度更高,运行时间更短.该方法可用于雷达目标检测与跟踪等领域.

关键词:非线性调频信号估计;非线性滤波器组;代价参考粒子滤波;状态空间模型

中图分类号:TP391.41

文献标志码:A

Cost-reference particle filter bank for nonlinear FM signal estimation

LU Jin, TAO Xiao-jiao

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A nonlinear filter bank based on cost-reference particle filter (CRPF) is proposed for improving the performance of estimating the nonlinear frequency modulated (FM) signal with unknown background. The method named CRPF bank consists of several steps. First, the nonlinear FM signal is approximated as piecewise linear FM signal, and the state-space model with unknown statistics is adopted to state the filtering problem. Second, the state space is divided into subspaces by considering the initial information and state-space model. Third, several CRPFs are applied to subspaces in parallel. Finally, the filtering results of the CRPF with minimum cumulate cost is derived as the output of filter bank. Some simulation results indicate that, compared with the state-of-art such as CRPF, forward-backward CRPF, CRPF bank achieves comparable filtering performance and requires much short runtime. CRPF bank can be used in radar target detection and tracking.

Key words: nonlinear frequency modulated signal estimation; nonlinear filter bank; cost-reference particle filter; state-space model

* 收稿日期:2021-06-01

基金项目:国家自然科学基金项目(61801281);陕西省教育厅专项科研项目(JK170084)

作者简介:卢 锦(1984—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:雷达目标检测与跟踪

0 引言

复杂背景下的非线性调频信号瞬时频率估计是微弱机动目标检测与跟踪的关键^[1-4]。现有的非线性调频信号估计方法一般有两类:非参数方法和参数方法。典型的非参数方法如文献[5,6],采用时间尺度或时频分布的脊能量估计非线性调频信号的瞬时频率曲线。此种方法能够避免信号模型的失配,但其性能高度依赖观测的时频分布。贝叶斯方法是一类典型的参数方法。贝叶斯方法首先将目标状态近似为随时间变化的状态序列,再利用贝叶斯算法,如卡尔曼滤波、粒子滤波等顺序地从观测数据中估计目标状态^[7-12]。此类方法可准确估计目标状态,但贝叶斯方法完全依赖于背景统计信息。因此对于复杂背景噪声下或未知背景噪声下的非线性调频信号估计问题,贝叶斯类方法的性能会下降。

代价参考粒子滤波算法(cost-reference particle filter, CRPF)是一类新的粒子滤波算法^[13-19]。其与粒子滤波结构相似,但采用代价衡量样本。样本代价可根据使用场景定义,不依赖于系统的统计信息。因此,CRPF可估计未知背景下的非线性调频信号。在文献[15]中,我们提出了前-后向CRPF(forward backward CRPF, FB-CRPF),将前向CRPF在最后时刻的估计结果作为后向CRPF的先验信息。该方法大大提高了后向CRPF的先验信息精度,因而后向CRPF的估计性能大幅提高。但FB-CRPF包括前向CRPF和后向CRPF两个过程,其运行时间是常规粒子滤波算法的两倍。

针对FB-CRPF运行时间长的问题,本文提出一种基于CRPF的滤波器组:CRPF bank。CRPF bank具有完全的并行结构,可提高CRPF估计精度,达到与FB-CRPF相当的程度,但运行时间远小于CRPF和FB-CRPF。CRPF bank包括若干并列的CRPF,各CRPF相互独立,在不同的状态空间内估计非线性调频信号的瞬时频率。各个CRPF运行结束后,比较各个算法的累积代价,将累积代价较小的CRPF的输出作为滤波器组的输出。仿真结果表明,与CRPF和FB-CRPF相比,CRPF bank估计精度更高,运行时间更短。

1 状态空间模型

非线性调频信号估计问题可描述如下:假设在观测时间 $[0, T]$ 内,观测信号 $z(t)$ 是未知的非线性调频信号 $s(t)$ 与未知的背景噪声 $w(t)$ 的混合,如式(1)所示,要求从观测信号 $z(t)$ 中估计未知信

号 $s(t)$ 的瞬时频率 $f(t)$, $f(t) = \varphi'(t)$, 先验信息为 $f(t) \in [f_{\min}, f_{\max}]$, $s(t)$ 如式(2)所示。式中, $a(t)$ 表示 $s(t)$ 的幅度, $2\pi\varphi(t)$ 是 $s(t)$ 的相位。

$$z(t) = s(t) + w(t) \quad (1)$$

$$s(t) = a(t) \exp(j2\pi\varphi(t)) \quad (2)$$

由于CRPF bank也是一类粒子滤波算法,因而需要建立状态空间模型来实现算法。本文采用与文献[15]类似的状态空间模型。

将观测时间划分为 K 段等长的子区间,子区间长度 $\Delta T = T/K$ 。每段子区间内的观测信号记为 $z(t_1), z(t_2), \dots, z(t_K)$, $t_k \in [(k-1)\Delta T, k\Delta T]$ 。相应地,第 k 段子区间内的信号和噪声分别记为 $s(t_k)$ 和 $w(t_k)$ 。在第 k 段子区间内,假设信号 $s(t_k)$ 为等幅度的线性调频信号,用幅度 a_k ,左端频率 f_k 和调频率 r_k 描述该段线性调频信号。则观测方程如式(3)所示。

$$\begin{aligned} z(t_k) &= s(t_k) + w(t_k) = \\ &a_k \exp(j2\pi f_k t_k + j\pi r_k t_k^2) + w(t_k) \\ &k = 1, 2, \dots, K \end{aligned} \quad (3)$$

相应的系统方程如式(4)所示,通过将瞬时频率曲线 $f(t)$ 在 $t = \Delta T k$ 泰勒展开获得^[15]。

$$\begin{bmatrix} f_k \\ r_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \Delta T \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{k-1} \\ r_{k-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.5\Delta T \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{k-1}^{(1)} \\ v_{k-1}^{(2)} \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\mathbf{x}_k = \mathbf{A}\mathbf{x}_{k-1} + \mathbf{B}\mathbf{v}_{k-1}$$

式(4)中: $\mathbf{x}_k = [f_k; r_k]$, $v_{k-1}^{(1)}$ 和 $v_{k-1}^{(2)}$ 为0均值、分布未知的系统噪声,转移矩阵 $\mathbf{A} = [1, \Delta T; 0, 1]$, $\mathbf{E} = [0.5\Delta T; 1]$ 。

式(3)和式(4)即是为CRPF bank建立的状态空间模型。在实际应用中,对观测 $z(t)$ 以采样时间 t_s 进行采样,则 $z(t_k)$, $s(t_k)$ 和 $w(t_k)$ 均成为 L 维的向量,分别记为 $\mathbf{z}_k, \mathbf{s}_k, \mathbf{w}_k$, $L = \Delta T/t_s$ 。此时式(3)记为:

$$\begin{aligned} \mathbf{z}_k &= a_k e^{j\varphi_k} \mathbf{h}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{w}_k \\ \mathbf{h}(\mathbf{x}_k) &= \exp(j2\pi f_k t_s \mathbf{L} + j\pi r_k (t_s \mathbf{L})^2) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{式(5)中: } \mathbf{L} = 0, 1, \dots, L-1.$$

基于式(4)和式(5)的状态空间模型,非线性调频信号的瞬时频率估计问题转化为从观测序列 $\mathbf{Z}_K = \{\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_K\}$ 中估计状态序列 $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_K\}$ 。

2 状态空间划分

根据式(4)的系统方程,可推测调频率 r_k 的均值的范围,如式(6)所示。式(6)表明,在分段线性调频信号的假设下,信号在各个时段内的调频率的均值 \bar{r} 相等。

$$\begin{aligned} r_k &= r_{k-1} + v_{k-1}^{(2)} \\ \bar{r} &= E\{r_k\} = E\{r_{k-1} + v_{k-1}^{(2)}\} = \end{aligned}$$

$$E\{r_{k-1}\} + E\{v_{k-1}\} = E\{r_{k-1}\} \quad (6)$$

此外,根据式(4)中各个时刻左端频率 f_k 的转移关系,可得左端频率和调频率的关系如式(7)所示:

$$r_{k-1} = \frac{f_k - f_{k-1}}{\Delta T} - 0.5v_{k-1} \quad (7)$$

对式(7)两边同时取均值,可得:

$$\bar{r} = E(r_{k-1}) = E\left(\frac{f_k - f_{k-1}}{\Delta T} - 0.5v_{k-1}\right) = E\left(\frac{f_k - f_{k-1}}{\Delta T}\right) \quad (8)$$

式(8)表明,信号调频率的均值 \bar{r} 可由相邻时刻的左端频率估计,更进一步,可得:

$$\bar{r} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K E\left(\frac{f_k - f_{k-1}}{\Delta T}\right) = E\left(\frac{(f_1 - f_0) + \dots + (f_K - f_{K-1})}{\Delta TK}\right) = E\left(\frac{f_K - f_0}{T}\right) \quad (9)$$

式(9)表明,可通过目标在初始时刻和最后时刻的调频率来估计目标的调频率的均值 \bar{r} 的可能范围. 根据先验信息,有 $f_K \in [f_{\min}, f_{\max}]$ 和 $f_0 \in [f_{\min}, f_{\max}]$,则调频率的均值 \bar{r} 的可能范围如式(10)所示.

$$\frac{f_{\min} - f_{\max}}{T} \leq \bar{r} \leq \frac{f_{\max} - f_{\min}}{T} \quad (10)$$

实际中,对于状态空间模型(4)-(5)描述的滤波问题,瞬时频率的先验信息 $f(t) \in [f_{\min}, f_{\max}]$ 往往范围较大,则相应的调频率范围也较大,如式(10)所示. 此种情况下常规的 CRPF 需要大量样本,且收敛慢. 这是 CRPF 估计准确性差、运行时间长的主要原因. 针对该问题,FB-CRPF 首先执行一个常规的前向 CRPF,将前向 CRPF 最后一帧的样本作为后向 CRPF 的初始样本. 则后向 CRPF 的先验信息更加精确,因而后向 CRPF 收敛更快,估计准确性更高. 将后向 CRPF 的输出作为 FB-CRPF 的滤波结果,因而 FB-CRPF 的估计准确度远高于常规的 CRPF. 但 FB-CRPF 包括序贯的两个 CRPF,其运行时间是常规 CRPF 的两倍.

FB-CRPF 提示,若能在滤波算法执行前就获得更精确的先验信息,则 CRPF 需要的样本数将极大减少,从而可在提高常规 CRPF 估计精度的同时,极大缩短其运行时间. 本文提出如下的方法获得更精确的先验信息:将第 1 段回波信号 s_1 的左端频率的可能范围划分为较小的子区间. 根据先验信息 $f(t) \in [f_{\min}, f_{\max}]$,则 s_1 左端频率 $f_0 \in [f_{\min}, f_{\max}]$. 将 $[f_{\min}, f_{\max}]$ 划分为 M 个子区间,记为 $[f_{\min}, f_1] \cup [f_1, f_2] \cup \dots \cup [f_{M-1}, f_{\max}]$,如

图 1 所示.

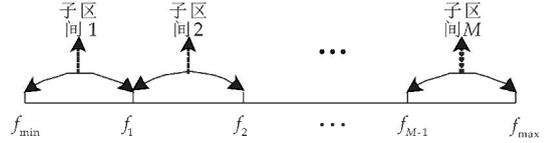


图 1 初始时刻的多普勒频率范围划分为 M 个子区间

以第 m 个子区间 $[f_{m-1}, f_m]$ 为例. 假设 s_1 的左端频率 $f_0 \in [f_{m-1}, f_m]$,可从式(9)推测出对应的调频率的均值应满足:

$$\frac{f_{\min} - f_m}{T} \leq \bar{r}_m \leq \frac{f_{\max} - f_{m-1}}{T} \quad (11)$$

式(11)中: \bar{r}_m 表示由 $f_0 \in [f_{m-1}, f_m]$ 获得的调频率的均值.

图 2 比较了原有的先验信息 $f(t) \in [f_{\min}, f_{\max}]$ 及式(11)表示的瞬时频率的范围. 图 2 中阴影部分对应式(11)的瞬时频率范围,方形区域为先验信息 $f(t) \in [f_{\min}, f_{\max}]$ 确定的瞬时频率的范围. 图 2 表明,将第 1 段子区间内回波信号 s_1 的左端频率的可能范围划分为较小的子区间,可以有效缩小非线性调频信号的瞬时频率的可能范围.

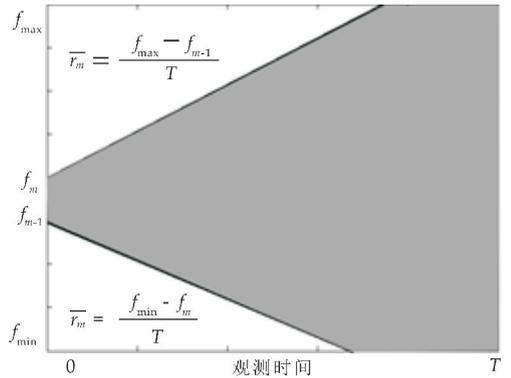


图 2 第 m 个初始子区间 $[f_{m-1}, f_m]$ 对应的子区域

图 1 中的 M 个子区间对应 M 个较小的状态估计范围. 在各个子空间内并行地执行 CRPF,此即为 CRPF bank 的基础.

3 CRPF Bank

基于第 3 部分状态子空间的划分,本节介绍 CRPF bank,其结构如图 3 所示. 在图 3 中,CRPF-1, CRPF-2, ..., CRPF- M 分别表示对应图 1 中 M 个子区间的 CRPF. $C_{sum}^1, C_{sum}^2, \dots, C_{sum}^M$ 分别表示第 1 个,第 2 个, ..., 第 M 个 CRPF 的累积代价. 比较 M 个累积代价,标记累积代价最小的 CRPF,并将该 CRPF 的估计结果作为 CRPF bank 的估计结果.

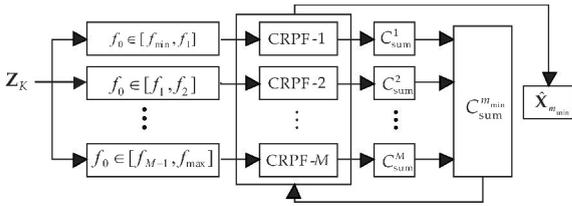


图 3 基于 CRPF 的非线性滤波器组

下面以 CRPF- m 为例,简述第 m 个 CRPF. 先验信息为 $f(t) \in [f_{\min}, f_{\max}]$, 以及 $f_0 \in [f_{m-1}, f_m]$.

(1) 初始化. 初始时刻 $k = 0$. $f_{0,m} \sim U[f_{m-1}, f_m]$; 根据式(11), $r_{0,m}^i \sim U\left[\frac{f_{\min} - f_m}{T}, \frac{f_{\max} - f_{m-1}}{T}\right]$, 则第 m 个 CRPF 在初始时刻的第 i 个样本为 $\mathbf{x}_{0,m}^i = [f_{0,m}; r_{0,m}^i]$. 设初始时刻样本的代价 $C_{0,m}^i = 0$, 则初始时刻的样本 - 代价集合为 $\{(\mathbf{x}_{0,m}^i, C_{0,m}^i = 0), i = 1, 2, \dots, N\}$, N 表示样本数.

(2) 重采样. 在 k 时刻, 从样本 - 代价集合 $\{(\mathbf{x}_{k,m}^i, C_{k,m}^i), i = 1, 2, \dots, N\}$ 中以概率 $\mu(R_{k+1,m}^i)$ 重采样, 得到 k 时刻的重采样样本 - 代价集合 $\{(\tilde{\mathbf{x}}_{k,m}^j, \tilde{C}_{k,m}^j), j = 1, 2, \dots, N\}$. 本文采用常规的系统重采样算法^[9]. 对于 CRPF, 当且仅当 $\tilde{\mathbf{x}}_{k,m}^j = \mathbf{x}_{k,m}^i$ 时 $\tilde{C}_{k,m}^j = C_{k,m}^i$.

$$\begin{aligned} \mu(R_{k+1,m}^i) &= \frac{(\tilde{\mu}(R_{k+1,m}^i))}{\left(\sum_{j=1}^N \tilde{\mu}(R_{k+1,m}^j)\right)} \\ \tilde{\mu}(R_{k+1,m}^i) &= (R_{k+1,m}^i)^{-p} \\ R_{k+1,m}^i &= \lambda C_{k,m}^i + \frac{|\mathbf{z}_k \mathbf{h}^H(\mathbf{A}\mathbf{x}_{k,m}^i)|^2}{\|\mathbf{h}(\mathbf{A}\mathbf{x}_{k,m}^i)\|_2^2} \end{aligned} \quad (12)$$

式(12)中: $0 \leq \lambda \leq 1$ 是遗忘因子, p 取自然数, $\|\cdot\|_2^2$ 表示 2 范数的平方.

(3) 更新. 在 $k + 1$ 时刻, 从正态分布 $\mathbf{N}(\mathbf{A}\mathbf{x}_{k,m}^j, \sigma^2)$ 中采样获得 $k + 1$ 时刻的第 j 个更新样本 $\mathbf{x}_{k+1,m}^j$, 如式(13)所示:

$$\mathbf{x}_{k+1,m}^j \sim \mathbf{N}(\mathbf{A}\mathbf{x}_{k,m}^j, \sigma^2) \quad (13)$$

式(13)中: σ^2 是一个经验参数, 应取较大的值, 以保证样本的多样性. 样本代价的计算如式(14)所示:

$$C_{k+1,m}^j = \lambda \tilde{C}_{k,m}^j + \frac{|\mathbf{z}_k \mathbf{h}^H(\mathbf{A}\mathbf{x}_{k,m}^j)|^2}{\|\mathbf{h}(\mathbf{A}\mathbf{x}_{k,m}^j)\|_2^2} \quad (14)$$

(4) 状态估计. 在 $k + 1$ 时刻, 目标状态估计如式(15)所示:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_{k+1}^m &= \mathbf{x}_{k+1,m}^{j_0} \\ j_0 &= \operatorname{argmin}\{C_{k+1,m}^j\}_{j=1}^N \end{aligned} \quad (15)$$

记第 m 个 CRPF 的滤波结果为: $\hat{\mathbf{X}}_m = \{\hat{\mathbf{x}}_1^m, \hat{\mathbf{x}}_2^m, \dots, \hat{\mathbf{x}}_K^m\}$.

(5) 计算累积代价 C_{sum}^m . 基于第 m 个 CRPF 的滤波结果为 $\hat{\mathbf{X}}_m$, 计算其相应的累积代价, 如式(16)所示:

$$C_{\text{sum}}^m = \sum_{k=1}^K \frac{|\mathbf{z}_k \mathbf{h}^H(\mathbf{A}\hat{\mathbf{x}}_{k+1}^m)|^2}{\|\mathbf{h}(\mathbf{A}\hat{\mathbf{x}}_{k+1}^m)\|_2^2} \quad (16)$$

最后, 比较 $C_{\text{sum}}^1, C_{\text{sum}}^2, \dots, C_{\text{sum}}^M$, CRPF bank 的估计结果 $\hat{\mathbf{X}}$ 为:

$$\hat{\mathbf{X}} = \hat{\mathbf{X}}_{m_{\min}}, m_{\min} = \operatorname{min}_m \{C_{\text{sum}}^m\}_{m=1}^M \quad (17)$$

4 仿真结果及分析

本节通过如下的测试信号 $z(t)$ 来评估 CRPF bank 的性能, $z(t)$ 如式(18)所示. 式中 $s(t)$ 为未知的非线性调频信号, $w(t)$ 为未知的观测噪声. 本节仿真中, 设 $w(t)$ 为服从方差为 1, 形状参数为 0.5 的复广义高斯分布^[20]. $s(t)$ 如式(19)所示, 参数设置为 $b \in (0, 1), v, \mu, \gamma, \vartheta \in [-20, 20], t \in [0, 1]$. $s(t)$ 的多普勒频率 $f(t)$ 如式(20)所示, 调频率 $r(t)$ 如式(21)所示, 观测 $z(t)$ 的信噪比如式(22)所示.

$$z(t) = s(t) + w(t) \quad (18)$$

$$s(t) = a(1 + b \cos(12\pi t)) \quad (19)$$

$$\exp\left\{2\pi j \left(vt + \frac{\mu t^2}{2} + \frac{\gamma t^3}{3} + \frac{\vartheta t^4}{4} \right)\right\} \quad (19)$$

$$f(t) = v + \mu t + \gamma t^2 + \vartheta t^3 \quad (20)$$

$$r(t) = \mu + 2\gamma t + 3\vartheta t^2 \quad (21)$$

$$\text{SNR} = 10 \log \left[a^2 \left(1 + \frac{b^2}{2} \right) \right] \text{ (dB)} \quad (22)$$

本节通过估计 $s(t)$ 的瞬时频率来比较 CRPF、FB-CRPF、CRPF bank 等几种方法, 并分析该 CRPF bank 的性能. CRPF 与常规粒子滤波算法相似; FB-CRPF 是 CRPF 的改进, 包括序贯的前向 CRPF 和后向 CRPF, 将前向 CRPF 在最后时刻估计的样本和代价作为后向 CRPF 的初始信息, 因而后向 CRPF 的估计精度得到很大提高. 但由于 FB-CRPF 包括序贯的前向 CRPF 和后向 CRPF, 因而其运行时间较长. 三种方法均采用式(12)和(14)的风险和代价函数. 在仿真中, 设观测时长 $T = 1$ s, 采样时间 $t_s = \frac{1}{512}$ s, 则观测序列长度为 512, 将其划分为 16 段, 即 $K = 16$.

第一个仿真比较 CRPF, FB-CRPF 和 CRPF bank 的估计性能和运行速度. CRPF、FB-CRPF 的样本数设为 $N = 300$. 对于 CRPF 和 FB-CRPF, 其先验信息为 $f(t) \in [-80, 80]$ Hz. 对于 CRPF bank, 在初始时刻将 $f(t) \in [-80, 80]$ Hz 划分为 16 个子区间, 设置 16 个并行的 CRPF, 每个 CRPF 的样本数设为 $N = 30$. 图 4 是 $\text{SNR} = -10$ dB、信号参数 $b = 0.6$ 时, 三种的估计结果. 采用 $J = 10\,000$ 次仿真的均方根误差衡量 3 种方法的滤波性能. 每个观测时段的均方根误差如式(23)所示. 式中 $\hat{f}_{k,j}, \hat{r}_{k,j}$ 表示第 j 次仿真中第 k 个观测时段的估计多普勒频率和估计调频率, $f_{k,j}, r_{k,j}$ 表示第 j 次仿真中第 k 个观测时段的真实多普勒频率和调频率. 仿真结果表明, FB-CRPF 与 CRPF bank 的收敛速度远高于 CRPF, 即 FB-CRPF 与 CRPF

bank 状态估计性能比 CRPF 有较大提高。

RMSE(k) =

$$\sqrt{\frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \left((\hat{f}_{k,j} - f_{k,j})^2 \Delta T + (\hat{r}_{k,j} - r_{k,j})^2 \frac{(\Delta T)^3}{12} \right)} \quad (23)$$

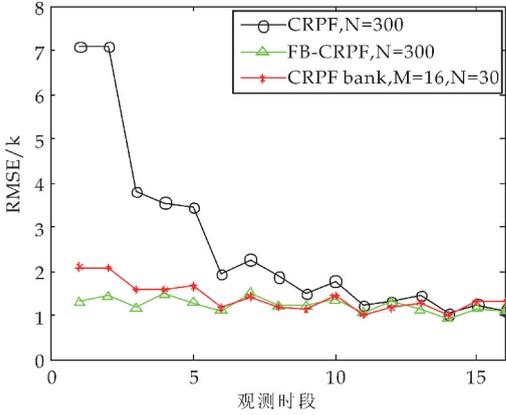


图 4 常规 CRPF、FB-CRPF 与 CRPF bank 的状态估计性能比较(SNR = -10 dB, b = 0.6)

表 1 是 CRPF、FB-CRPF 和 CRPF bank 在同一平台上的平均单次运行时间。CRPF 的单次运行时间为样本数 N = 300 时估计某个 s(t) 的瞬时频率的时间；FB-CRPF 的单次运行时间为样本数 N = 300 时估计某个 s(t) 的瞬时频率的时间，包括前向 CRPF 的运行时间和后向 CRPF 的运行时间；CRPF bank 包括 16 个并行的 CRPF，因此其单次运行时间是样本数 N = 30 时，一个 CRPF 估计某个 s(t) 的瞬时频率的时间。表 1 表明，CRPF bank 的运行速度比 FB-CRPF 快约 20 倍，比 CRPF 快 10 倍。

表 1 CRPF、FB-CRPF 和 CRPF bank 的单次运行时间比较

	算法		
	CRPF	FB-CRPF	CRPF bank
样本数	300	300	30
CRPF 数量	1	2	16
运行时间/s	0.118 0	0.234 0	0.011 5

第二个仿真分析样本数对 CRPF bank 性能的影响。图 5 是 SNR = -10 dB, 信号参数 b = 0.6 时，CRPF、FB-CRPF 的估计误差随样本的变化情况，以及子区间数 M = 16 时 CRPF bank 的估计误差随样本数的变化情况。采用均方根误差在观测时间上的平均来分析 CRPF、FB-CRPF 和 CRPF bank 的滤波性能随样本数的变化情况，如式(24)所示。式(24)中 RMSE(k, j) 的计算如式(23)所示。图 5 中的横坐标为常规 CRPF 和 FB-CRPF 的样本数，CRPF bank 的样本数在图 5 中用箭头标出。仿真结果表明，随着样本数的增加，3 种方法的性能都有所提高。对于 CRPF 和 FB-CRPF，其性能在样本

数 N = 300 左右时基本稳定；对于 CRPF bank，其性能在样本数 N = 30 左右时基本稳定。因此，增加样本数可以一定程度提高 3 种方法的性能，但 3 种方法的滤波性能不会随着样本数一直增加。

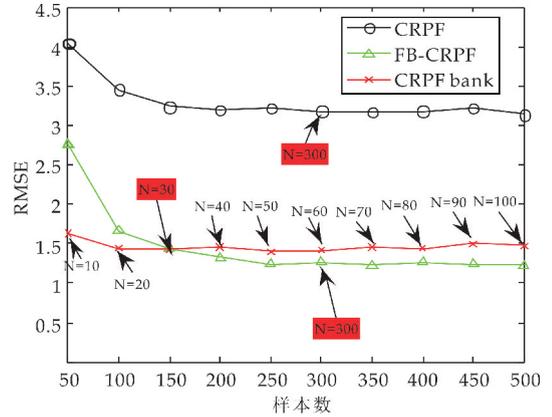


图 5 样本数对常规 CRPF、FB-CRPF 和 CRPF bank 的滤波性能的影响(SNR = -10 dB, b = 0.6)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{JK} \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K RMSE(k, j)^2} \quad (24)$$

第三个仿真分析初始时刻的频率分段情况对 CRPF bank 滤波性能的影响。图 6 是初始频率区间 [-80, 80] Hz 分别划分为 4 个子区间、8 个子区间、16 个子区间、17 个子区间时 CRPF bank 估计误差，误差的计算如式(24)所示，SNR = -10 dB，信号参数仍取 b = 0.6。图 6 表明，初始时刻频率的子区间越多，CRPF bank 的滤波性能越好。此外，图 6 表明，初始多普勒子区间越小，达到稳定性能 CRPF bank 所需的样本数越小。样本数量决定 CRPF bank 中 CRPF 的单次运行速率。样本数越少，CRPF bank 中的 CRPF 单次运行时间越短。

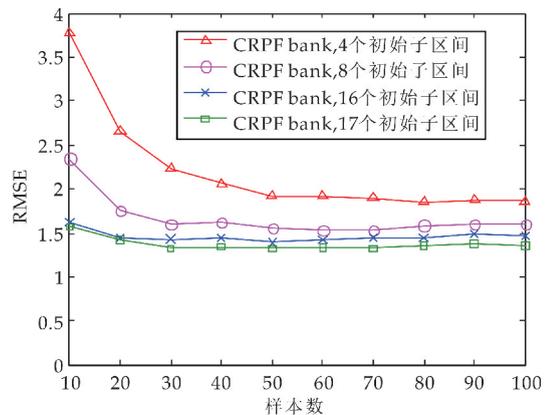


图 6 初始多普勒频率区间分段情况对 CRPF bank 性能的影响(SNR = -10 dB, b = 0.6)

第四个仿真分析观测信号幅度的起伏情况对 CRPF bank 的影响。图 7 所示为式(19)中参数 b = 0.0, 0.1, 0.2, ..., 0.9 时，CRPF、FB-CRPF 和 CRPF

bank 方法的平均均方根误差随 b 的变化情况. 平均均方根误差的计算如式(24)所示, 仿真次数 $J=10\ 000$, CRPF、FB-CRPF 的样本数 $N=300$, CRPF bank 的初始子区间数 $M=16$, 样本数 $N=30$, $\text{SNR}=-10$ dB. 仿真结果表明, 随着回波信号幅度起伏的加剧, 3 种方法的滤波性能都会下降.

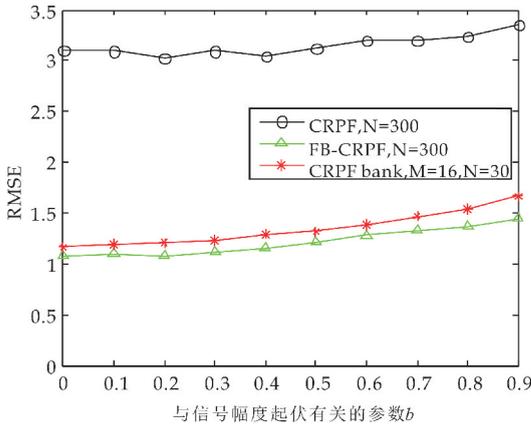


图 7 三种方法的滤波性能随观测信号幅度起伏的变化

5 结论

本文提出了具有完全并行结构的 CRPF 算法, 即 CRPF bank. CRPF bank 包括若干 CRPF, 这些 CRPF 的先验信息由使用者划分的初始子区间确定. 相较原来的先验信息, CRPF bank 中的各个 CRPF 的先验信息更详细. 最后, 比较 CRPF bank 中各个 CRPF 的累积代价, 认为累积代价最小者的先验信息最接近真实的先验信息, 将其对应的估计结果作为 CRPF bank 的最终估计结果. 仿真结果表明, CRPF bank 可达到与 FB-CRPF 相当的状态估计性能, 且运行时间较 FB-CRPF 大幅减少.

参考文献

- [1] 吴顺君, 梅晓春. 雷达信号处理和数据处理技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.
- [2] Wang L, Tang J, Liao Q. A study on radar target detection based on deep neural networks[J]. IEEE Sensors Letters, 2019, 3(3): 1-4.
- [3] Long T, Liang Z, Liu Q. Advanced technology of high-resolution radar: Target detection, tracking, imaging, and recognition[J]. Science China Information Sciences, 2019, 62(4): 1-26.
- [4] 王首永, 万 洋, 刘俊凯, 等. 现代雷达目标检测理论与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [5] Shui P L, Bao Z, Su H T. Nonparametric detection of FM signals using time-frequency ridge energy[J]. IEEE Trans. Signal Process., 2008, 56(5): 1 749-1 760.

- [6] Chen X L, Guan J, Liu N B, et al. Maneuvering target detection via Radon-Fractional Fourier transform-based long-time coherent integration[J]. IEEE Trans. Signal Process., 2014, 62(4): 939-953.
- [7] Zhang T Z, Xu C S, Yang M H. Learning multi-task correlation particle filters for visual tracking[J]. IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell., 2019, 41(2): 365-378.
- [8] Vitetta G, Sirignano E, Viesti P, et al. Marginalized particle filtering and related filtering techniques as message passing[J]. IEEE Trans. Signal Process., 2019, 67(6): 1 522-1 536.
- [9] Zhang T, Xu C, Yang M H. Learning multi-task correlation particle filters for visual tracking[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2018, 41(2): 365-378.
- [10] Demirel ö, Smal I, Niessen W J, et al. PPF-A parallel particle filtering library[C]//IET Conference on Data Fusion & Target Tracking 2014: Algorithms and Applications (DF&TT 2014). Liverpool: IET, 2014: 1-8.
- [11] Luengo D, Martino L, Bugallo M, et al. A survey of Monte Carlo methods for parameter estimation[J]. EURASIP Journal on Advances in Signal Processing, 2020, 2020: 1-62.
- [12] El Laham Y, Bugallo M F. Stochastic gradient population monte carlo[J]. IEEE Signal Processing Letters, 2019, 27: 46-50.
- [13] Míguez J, Bugallo M, Djurić P. A new class of particle filters for random dynamic systems with unknown statistics[J]. EURASIP J. Appl. Signal Process., 2004, 15: 2 278-2 294.
- [14] Míguez J. Analysis of selection methods for cost-reference particle filtering with applications to maneuvering target tracking and dynamic optimization[J]. Digital Signal Process., 2007, 17(4): 787-807.
- [15] Míguez J. Analysis of parallelizable resampling algorithm for particle filtering[J]. Signal Process., 2007, 87(12): 3 155-3 174.
- [16] Míguez J. Analysis of a sequential Monte Carlo method for optimization in dynamical systems[J]. Signal Process., 2010, 90(5): 1 609-1 622.
- [17] Lu J, Shui P L, Su H T. Track-before-detect method based on cost-reference particle filter in non-linear dynamic dynamic systems with unknown statistics[J]. Signal Process., 2014, 8(1): 85-94.
- [18] 卢 锦, 王 鑫, 章为川. 基于代价参考粒子滤波的存在概率检测方法[J]. 电子学报, 2017, 45(6): 1 498-1 505.
- [19] Shui P L, Shi S N, Lu J, et al. Detection of nonlinear FM signals via forward-backward cost-reference particle filter[J]. Digital Signal Processing, 2016, 48: 104-115.
- [20] Novet M, Adali T, Roy A. Correspondence: A complex generalized Gaussian distribution-characterization, generation, and estimation[J]. IEEE Trans. Signal Process., 2010, 58(3): 1 427-1 433.



* 文章编号:2096-398X(2021)05-0180-07

基于超声背散射的骨质评价实验研究

汤 伟, 黄 璜, 丑幸幸

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:随着老龄化进程加剧,骨质疏松已成为一种常见疾病,及时的骨质评价对预防骨质疏松十分重要.基于超声背散射法进行骨质评价,首先根据真实骨样本的 CT 图片重建了不同孔隙结构的松质骨模型,然后模拟超声在骨模型中的传播过程,获得了大量背散射信号,最后将背散射信号输入至改进的 CNN 模型中训练.实验结果显示改进的 CNN 算法对骨样本预测分类的准确率达到 97.3%,对超声背散射的在体应用具有一定帮助.

关键词:骨质疏松; 超声背散射; 骨质评价; CNN

中图分类号:R445.1

文献标志码:A

Experimental research on bone quality evaluation based on ultrasonic backscatter

TANG Wei, HUANG Huang, CHOU Xing-xing

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

Abstract:As the aging process intensifies, osteoporosis has become a common disease, and timely bone quality evaluation is very important to prevent osteoporosis. This paper is based on the ultrasound backscatter method for bone quality evaluation. First, the cancellous bone models with different pore structures are reconstructed based on the CT images of real bone samples, and then the propagation process of ultrasound in the bone model is simulated, and a large number of backscattered signals are obtained. The backscatter signal is input to the improved CNN model for training. The experimental results show that the improved CNN algorithm has an accuracy of 97.3% for the prediction and classification of bone samples, which is helpful to the in-vivo application of ultrasound backscatter.

Key words:osteoporosis; ultrasonic backscatter; bone quality evaluation; CNN

0 引言

近年来,人口老龄化发展形势严峻,骨质疏松症^[1]发病率逐年升高,现已成为人们生活中常见的

代谢性疾病之一.人体骨骼在结构上分为皮质骨和松质骨,而松质骨由大量的骨小梁交错组织而成.骨质疏松症主要表现为松质骨退化,骨密度下降,骨脆性增加^[2].根据中国卫生健康委员会的调查结

* 收稿日期:2021-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(62073206);陕西省技术创新引导专项项目(2020CGHJ-007);陕西省西安市科技计划项目(2020KJRC0146)

作者简介:汤 伟(1971-),男,河南信阳人,教授,博士,研究方向:智能控制算法及超声工程

果显示,我国当下存在骨密度检测率低、低骨量人群年轻化、骨质疏松症认知率低等问题^[3]。临床对于骨质疏松症的建议是预防大于治疗,因此,及时的骨质评价对预防骨质疏松症十分必要。

目前基于射线的骨质检测手段,如 DXA、X 线、定量 CT 等辐射大,不适宜人群定期使用;而基于定量超声的检测方法无辐射、可靠性高,更适用于社区普查、孕妇复检等情景。基于定量超声对松质骨及其骨质疏松的评价方法主要分为透射法和背散射法^[4],其中透射法将信号在骨中的衰减和声速作为骨质评价的主要参数,但是很少反映骨微结构信息,如骨小梁厚度、间距等,而这些微结构信息已被证实与骨质疏松有直接关联^[5]。而背散射法通过骨小梁单元等骨微结构对超声信号的散射作用,使接收的背散射信号包含了丰富的骨密度和骨微结构信息。但是背散射法还需要建立更真实的骨模型和提取骨微结构信息更准确的算法^[6]。

在背散射信号分析算法发展中,多元线性回归模型没有考虑超声参数与骨参数之间的非线性联系^[7],骨质评价准确度低;机器学习算法需要手动提取特征信息,在处理大量数据时操作繁杂^[8];而 CNN 通过最小化预测误差得到超声参数与骨参数之间的非线性关系^[9],可以自主进行特征学习,相比其他算法,评价结果更为准确。

本文基于超声背散射方法,首先对骨样本进行 μ -CT 断层扫描,获得大量骨样本原始图像,对原始数据图像进行处理,导入 Mimics 中重建三维松质骨模型;然后将重建好的不同结构的骨模型导入 Wave3000 Plus 软件中,模拟超声在骨模型中的传播过程,求解波动方程,获得大量背散射信号;最后将获得的背散射信号分为多组数据集输入至改进的 CNN 网络中训练测试,对骨样本进行预测评价。

1 实验部分

1.1 松质骨模型建立

在骨骼结构中,松质骨虽然占骨量的 20%,但构成了 80% 的骨表面。现阶段对松质骨模型的研究,单圆柱模型^[10]和多圆柱模型^[11]与真实骨骼存在较大误差,如表 1 所示。使用计算机仿真技术对骨科领域中的相关问题进行分析研究,避免了传统离体和体试验方法成本高、周期长的问题。Mimics 能够对二维医学影像信息进行数字化三维重建,通过骨样本 CT 图像数据三维重建出的松质骨模型更近似真实骨骼。

表 1 不同骨模型对比

不同骨模型	优点	缺点
单圆柱模型	重建结构简单	误差大
多圆柱模型	重建条件少	误差大
CT 重建模型	误差小	重建操作复杂

本文对松质骨的重建过程包括原始数据处理、数据导入、轮廓提取、区域增长、模型建立。

(1) 原始数据处理

本文原始图像数据来自骨样本断层扫描,扫描仪型号 Micro-CT Skyscan1076,仪器工作参数在电源 75 KV,电流 130 μ A,功率 10 W,松质骨样本取自真实骨骼,在去除皮质骨等预处理之后,根据骨的承重方向切割成表面平整的立方体结构(约为 20 mm * 20 mm * 20 mm)。

对于原始数据图像的预处理操作过程如下:首先 μ -CT 对骨样本扫描得到松质骨 CT 灰度图像,建立松质骨二值图像。然后选取一幅松质骨灰度图像作为原始图像,从任意方向随机对骨小梁表面进行腐蚀,将松质骨二值模型中的 1(骨小梁)替换为 0(骨髓),模拟骨流失过程,松质骨的孔隙度不断增大,最后得到不同孔隙度结构的松质骨图像模型,如图 1 所示。

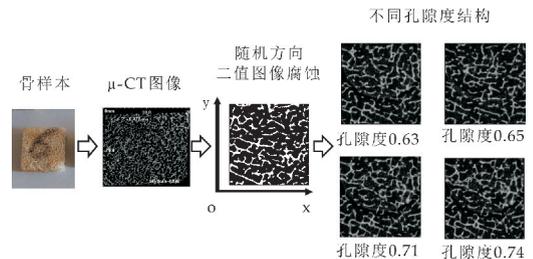


图 1 图像预处理

(2) 数据导入

Mimics 支持 DICOM、TIFF、BMP 等多种图像格式,本文导入处理后的图像数据为 BMP 格式。进入软件界面后点击 File,打开 New Project,导入处理后的 CT 断层扫描图像,层距为 1 mm,在界面窗口中调整影像所示方向,其中冠状位、矢状位、横断位三个位置界面显示的大写字母分别是: A、P 和 L、R 以及 T、B,分别代表重建模型的前面、后面、左侧、右侧、上部、下部,可以通过上述不同视图快速定位。

(3) 轮廓提取

在操作窗口选择阈值工具,设置骨组织 CT 值,阈值单位为 HU,最小值是 226 HU。在设置阈值时,阈值既不能太低,也不能太高。阈值过低会受到软组织干扰,过高则会造成骨组织信息丢失,本文设置阈值为 255 HU 时,分割效果最佳,如图 2

所示。

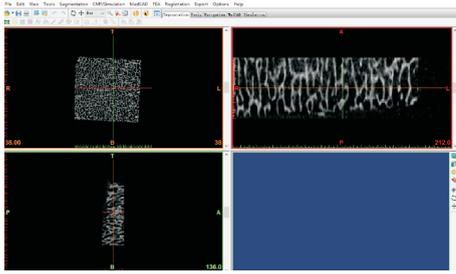


图 2 轮廓分割

(4) 区域增长

选择区域增长按钮, 点击感兴趣区域, 具有近似灰度值的骨骼周围组织将被选中挑选除去, 如图 3 所示。

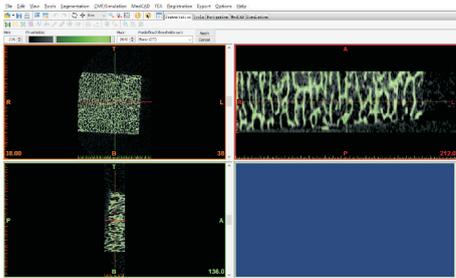


图 3 感兴趣区域选取

(5) 模型建立

选择合适的蒙板, 点击 Calculate 重建按钮, 操作界面生成三维立体骨骼模型, 可以通过平移、缩放、旋转, 直观化展现重建的松质骨模型结构, 如图 4 所示。本文根据正常人群和骨质疏松人群骨骼孔隙度的大小, 重建了正常骨模型和异常骨质疏松模型共四组, 并导出为 STL 格式文件。

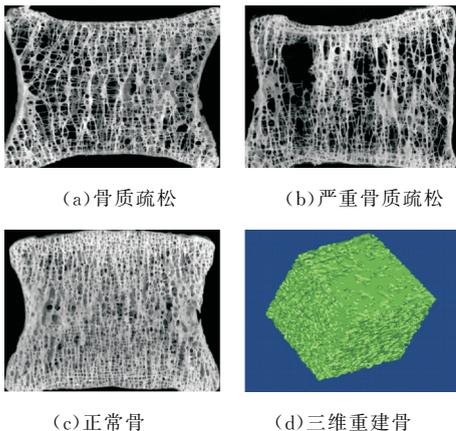


图 4 骨模型三维重建

1.2 超声背散射仿真实验

Wave3000 Plus 是一种超声波仿真软件, 适用于无损测试材料评估和超声医学等研究领域。该软件可以从 STL 文件中导入任何形状的 3D 对象, 采用

时域差分方法^[12] (FDTD) 求解完全的粘弹性波动方程, 求解快速, 一次模型求解可以得到全场波的传播, 有利于大量数据的采集。FDTD 通过对超声背散射信号在松质骨中的传播进行数值仿真, 在考虑粘弹性材料对声波吸收的基础上, 定义吸收边界条件, 模拟超声在重建骨模型中的传播过程。

其中, 波动方程形式如式(1)所示:

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \left[\mu + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right] \nabla^2 w + \left[\lambda + \mu + \phi \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\eta}{3} \frac{\partial}{\partial t} \right] \nabla (\nabla \cdot w) \quad (1)$$

式(1)中: ρ 代表材料密度, 单位 kg/m^3 ; λ 表示第一个 Lamé 波常数, 单位 N/m^2 ; μ 表示第二个 Lamé 波常数, 单位 N/m^2 ; η 表示剪切粘度, ϕ 表示堆积粘度, 单位 $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$; ∇ 表示梯度算子; $\nabla \cdot$ 表示散度算子; ∂ 表示偏微分算子; t 表示时间, 单位 s ; w 可用式(2)计算得到。

$$w = [w_x(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}, t), w_y(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}, t), w_z(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}, t)] \quad (2)$$

式(2)中: $w(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}, t)$ 表示三维列向量, 其分量是在 (x, y, z) 位置上的介质位移的 x, y 和 z 分量。

仿真实验步骤为: 首先导入 STL 格式三维重建好的骨骼模型, 3D 模型边界按照空间坐标分为 $X_{\min}, X_{\max}, Y_{\min}, Y_{\max}, Z_{\min}, Z_{\max}$ 六个平面; 模型导入后, 对模型材料进行定义。

选取库中材料骨骼和血液, 骨模型样本被假定浸在血液中, 并假定血液填充所有孔隙空间, 根据材料库中材料固定参数如表 2 所示。

表 2 骨模型材料参数

材料参数	血液	骨
Density/(kg/m^3)	1 055	1 850
Lambda/Mpa	2 634	9 306
Mu/Mpa	0	3 127
Gray Level	0	100

实验边界条件设置为 X_{\min} 平面为吸收层, $Y_{\min}, Y_{\max}, Z_{\min}, Z_{\max}$ 平面为完全匹配吸收层, 吸收层的作用是吸收传播过程中的干扰信号; 然后定义发射接收源, 背散射法主要通过一个超声探头对信号进行发射接收, 实验在 X_{\max} 平面设置一个 1 MHz 的正弦脉冲信号源, 设置工作条件为 Pluse echo 方式。最后设置工作参数时间为 $30 \mu\text{s}$, 步长比例为 0.8, 分辨波长为 0.5 mm, 周期为 5, 仿真结果如图 5 所示。从仿真结果可以看出, 波面被骨小梁严重散射。

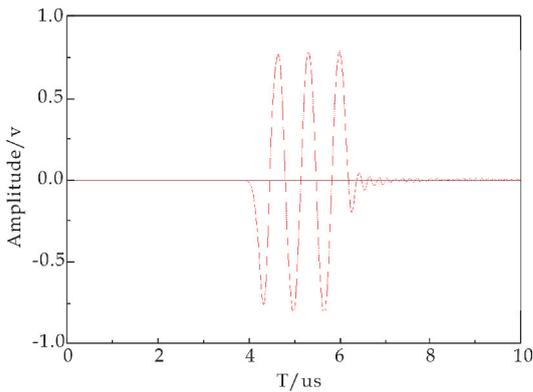


图 5 背散射信号

1.3 背散射信号处理

图 6 是一个背散射信号单周期时域波形示例。在信号起点之后,可以观察到一个明显的强反射回波,这是因为超声在传播过程中遇到液体表面产生较大声阻抗差异时出现的强反射,因此在获得背散射信号后,需要对获得的原始信号进行处理。刘成成^[13,14]在选取背散射信号的有效区间时,取了多组 T1、T2 的值,计算了不同背散射信号有效区间对应的背散射参数,通过分析背散射参数与骨密度之间的相关性,提出了背散射信号提取标准。

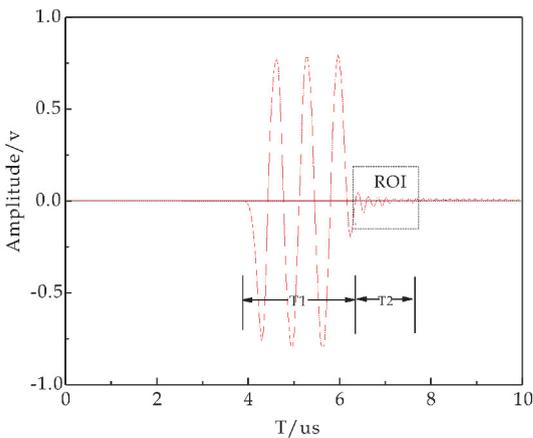


图 6 背散射信号提取示例

该提取标准如下:从信号的起点位置去除时域部分时间长度为 T1 的波段,以去除信号的末端做为新起点,重新选取一段时间长度为 T2 的信号作为有效信号区间(ROI),T2 长度包含的信号区间则是声波在松质骨模型中传播的有效信号。第五强等^[15]在该提取标准下取了相关性较高的背散射有效信号区间作为机器学习模型的输入特征,骨质评价实验的准确率达到了 82.86%。

本文在该提取标准下,对获得的 3 000 组背散射信号进行了相同的预处理。为了适应后续 CNN 的输入,需将预处理后的背散射信号数据进一步进

行格式转换,使背散射信号数据转变为二维数字矩阵,最后将转换的数据切分成 64×64 尺寸大小的图片,并制作成数据集。其次,将数据集中 1 000 组作为训练集,剩余 2 000 组划分为四组测试集,训练集中包含有随机数量正常骨模型^[16]下仿真得到的背散射有效信号。

1.4 背散射信号分析

(1) 背散射信号分析方法

参考人群中骨质疏松的临床判断标准,通过背散射信号分析进行骨质评价时,需要提取骨微结构信息更准确的算法,然而传统的多元线性回归模型并未考虑超声参数与骨参数之间的非线性联系,有监督学习的超声背散射方法和 ANN^[17]等机器学习算法需要手动提取特征,操作繁杂。使用 CNN 可以将超声参数映射到高维空间中,通过最小化预测误差得到超声参数与骨参数之间的非线性关系,在骨质评价中优于传统算法。

ResNet 作为经典的深度 CNN 模型,本身具有很好的非线性表达能力。但是经过预处理和格式转换后的背散射信号数据是二维的数字矩阵,只能从时间和空间维度提取一些特征信息来识别,会导致分类效果变差。因此针对使用数据的特性,对 ResNet18 模型进行改进,提出一种 ResNet16 的改进 CNN 模型。刘银萍等^[18]已经验证 ResNet 模型并不是所有的层都是必要的,较少的层结构更有利于模型识别分类。在数据集数量不大的情况下,不需要多层次的残差网络,否则易出现过拟合等现象^[19]。

(2) 改进网络结构

ResNet18 的模型结构包含了 1 个卷积层,4 个残差块结构,每个残差块包括 4 个卷积层,以及 1 个全连接层,通过平均池化与全连接层相连,池化的结果会使得特征减少和模型参数减少^[20]。平均池化是对邻域内特征点进行平均运算,而最大池化是对邻域内特征点取最大值。在 CNN 模型中,特征提取的误差主要来自两个方面:(1)邻域大小受限造成的估计值方差增大;(2)卷积层参数误差造成估计均值的偏移。因此本文在扩宽网络结构时,使用平均池化和最大池化分别将深度特征信息进行融合,有利于提高模型原始数据的特征信息利用率。若去除其余卷积层,虽然模型的参数会得到减少,但是特征信息却不能得到有效融合,会使特征提取产生误差^[21]。

本文改进的网络结构参数与未改进的 ResNet18 和具有相同层数的 VGG16 结构参数如表 3

所示. 其中卷积层 conv1 的主要作用是通过卷积运算减少输入数据大小, 残差块 conv2_x、conv3_x、conv4_x、conv5_x 由多个卷积层组成, 其作用是对缩减后的数据进行特征提取. 本文首先用背散射信号数据集从头开始训练; 更改输入数据的大小, 减少训练时间; 缩减 ResNet18 网络的深度, 降低冗余参数, 去除一个残差结构 conv5_x, 分解为两个并列的卷积层, 拓宽整体模型的宽度, 所用卷积核都是 3 * 3 大小, 将 conv5_x 卷积层分成两个并列的卷积层有两个好处: 首先拓宽 CNN 模型的宽度有利于在提取深度特征信息时提高信息的利用率, 进而提高模型的准确度; 其次分解过后, 使冗余参数得到了减少, 降低了训练时间. 分解之后的卷积层用最大池化和平均池化可以将得到的特征信息进行深度融合, 使 CNN 模型提取的特征信息更加准确^[22].

表 3 CNN 模型参数

CNN	ResNet18	ResNet16	VGG16
层数	18	16	16
Conv1	7 * 7, 64 stride2	7 * 7, 64 stride2	3 * 3, 64 stride2
Conv2	[3 * 3, 64] * 4	[3 * 3, 64] * 4	[3 * 3, 128] * 2
Conv3	[3 * 3, 128] * 4	[3 * 3, 128] * 4	[3 * 3, 256] * 3
Conv4	[3 * 3, 256] * 4	[3 * 3, 256] * 4	[3 * 3, 512] * 3
Conv5	[3 * 3, 512] * 4	[3 * 3, 512] * 2	[3 * 3, 512] * 3
Pool	Avgpool	Avgpool	Maxpool
Fc	fc	fc	fc * 3
		Softmax	

改进 CNN 模型结构如图 7 所示. 由于 CNN 模型的训练对实验配置要求较高, 本文实验的训练环境采用的是 Windows10 系统, 使用显卡的型号为 RTX2060, 其中计算机最大内存容量为 16 GB, 计算机 CPU 型号为 AMD R7-4800H, 为八核十六线程处理器. 模型的训练和编程软件使用 Python3.7 版本和 Anaconda3, 环境后端框架为 TensorFlow.

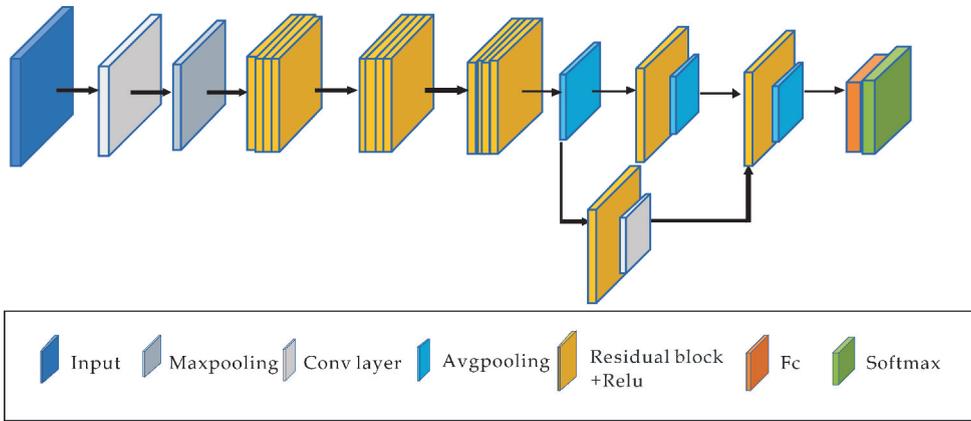


图 7 改进网络结构

2 仿真结果

2.1 训练结果

最后将实现的 16 层 ResNet16 在数据集上训练测试, 并与未改进的 ResNet18 以及具有相同层数的 VGG16 进行简单的性能比较. 如图 8 所示, 改进模型训练效果的误差率对比未改进的 ResNet18 和 VGG16 有明显降低.

由于本实验是为了对骨质状况进行分类, 所以使用的评价指标主要为准确率 (Accuracy) 和特异性 (Specificity), 其中准确率可以由公式 (3) 和公式 (4) 来表示:

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + FP + TN + FN} \quad (3)$$

$$Specificity = \frac{TN}{FP + TN} \quad (4)$$

其中, TP (True Positive) 代表真正例, 即被正

确预测为正例的个数; FN 代表假负例, 即被错误预测为负例的个数; FP 代表假正例, 即被错误预测为正例的个数; TN 代表真负例, 即被正确预测为负例的个数.

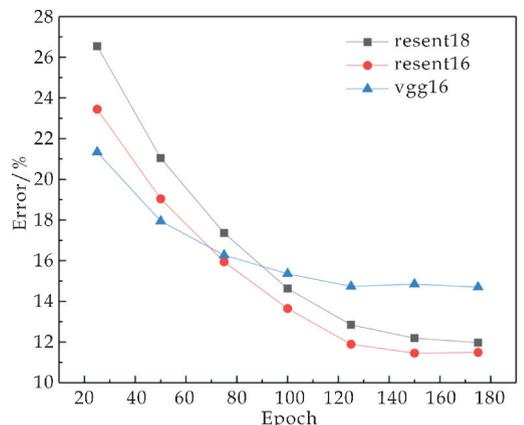
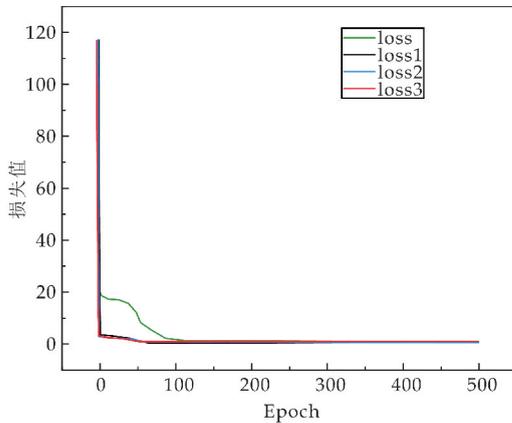


图 8 不同模型训练对比

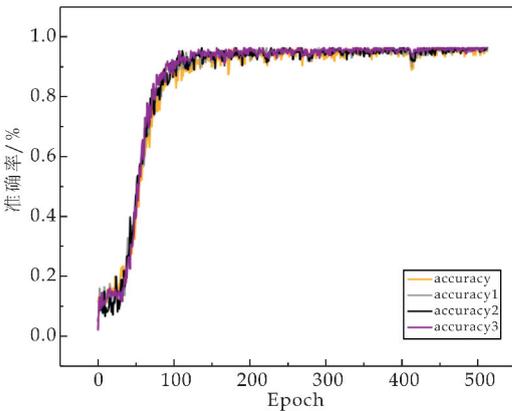
2.2 测试结果

本文使用改进的 CNN 模型对测试集进行测试,在迭代 500 次训练后,改进 CNN 模型收敛效果趋于稳定。

将重建的不同骨模型下获得的四组数据集作为输入,对 CNN 模型进行测试,实验准确率达到 97.3%,其中损失函数变化和准确率变化如图 9 所示。本文改进的 ResNet16 模型的预测分类准确率对比文献 15 中有监督学习算法和文献 17 中 ANN 算法分类准确率结果如表 4 所示。



(a) 损失值



(b) 准确率

图 9 改进模型准确率和损失函数

表 4 不同算法性能对比

不同算法	准确率/%	特异性/%
ResNet16	97.3	98.7
ResNet18	90.6	91.8
VGG16	88.9	89.4
文献 15	82.86	92.6
文献 17	69.59	71.3

通过不同算法之间的对比,实验结果表明 ResNet18 中的层可以进行改进,而相同层数结构下,ResNet 模型基于跳层连接思想比 VGG16 网络和 ANN 等算法能更好的表征特征信息,有利于深层特征的提取,提升模型分类准确率。本文提出的改进 CNN 算法在提取骨微结构信息上鲁棒性

更好,准确度更高,对骨样本有更好的区分能力。

3 结论

本文在重建了不同孔隙结构的松质骨模型后,对超声在骨模型中的背散射过程进行了仿真,获得了大量背散射信号,解决了数据来源少的问题。在分析背散射信号进行骨质评价时提出了一种基于深度学习的超声背散射方法使用改进的 CNN 模型算法对骨样本进行预测分类。

研究结果表明:基于深度学习的超声背散射方法对骨样本的分类准确率达到 97.3%,提取骨微结构信息更加准确,对骨质疏松样本有较强的区分能力。基于深度学习的超声背散射评价效果优于现有的其它定量超声方法,骨质评价更为可靠,对超声背散射在体应用具有参考意义。

本文的研究结果对超声背散射在临床应用、智慧医疗、辅助诊断等方面有一定帮助,在后续模型优化中,可以进一步考虑结合群体信息提升模型的准确率。本次实验由于无法得到离体样本的群体信息,未能研究群体信息对骨质疏松症预测的贡献。

参考文献

- [1] Hosokawa A. Numerical analysis of backscatter properties of fast and slow waves in cancellous bone[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2020, 59(3): 036 504.
- [2] Li Y, Li B, Xu F, et al. Ultrasonic backscatter measurements at the calcaneus: An in vivo study[J]. Measurement, 2018, 122: 128-134.
- [3] 翟渊涛. 超声背向散射的研究[J]. 医疗装备, 2016, 29(12): 39.
- [4] 东蕊, 刘成成, 蔡勋兵, 等. 超声背散射骨质评价中的频散衰减测量与补偿[J]. 物理学报, 2019, 68(18): 150-157.
- [5] 第五强强, 李博艺, 李颖, 等. 空间频率域超声背散射参量用于骨质状况的评价[J]. 应用声学, 2018, 37(1): 145-151.
- [6] Mao W, Du Y, Liu C, et al. A combined ultrasonic backscatter parameter for bone status evaluation in neonates[J]. Computational and Mathematical Methods in Medicine, 2020, 2020: 1-9.
- [7] 周毓青, 白博, 他得安. 超声背散射法评估孕妇松质骨的营养状况[J]. 南京医科大学学报(自然科学版), 2019, 39(9): 1 353-1 355.
- [8] Xingxing C, Feng X, Ying L, et al. Variability in ultrasound backscatter induced by trabecular microstructure deterioration in cancellous bone[J]. Biomed Res Int, 2018, 2018: 4 786 329.
- [9] 徐峰, 许译文, 刘成成, 等. 松质骨超声背散射信号的谱信息熵判断方法[J]. 声学学报, 2016, 41(3): 281-286.

- [10] 苏 奎,赵若晗,刘博强,等.基于 Mimics 的 CT 三维重建应用分析[J].软件,2020,41(3):66-68.
- [11] 刘 永.Mimics 软件三维重建在临床骨科疾病中的应用[J].中医临床研究,2020,12(9):121-124.
- [12] Fang,Chen,Aijun,et al.A method to locate spatial distribution of scattering centers from ultrasonic backscatter signal[J].The Journal of the Acoustical Society of America,2019,145(4):2 453.
- [13] 刘成成,他得安,王威琪.骨小梁材料特性对超声背散射信号的影响[J].声学学报,2013,38(3):382-388.
- [14] Zhang R,Ta D,Liu C,et al.Feasibility of bone assessment with ultrasonic backscatter signals in neonates[J].Ultrasound in Medicine & Biology,2013,39(10):1 751-1 759.
- [15] 第五强强,李博艺,李 颖,等.有监督学习的超声背散射方法在骨质评价中的应用[J].声学学报,2019,44(5):818-825.
- [16] 陈 尧,罗忠兵,张东辉,等.基于 EBSD 技术构建弹性各向异性粗晶材料超声仿真模型的研究[J].机械工程学报,2016,52(18):24-30.
- [17] Iliou T,Anagnostopoulos C N,Anastassopoulos G.Osteoporosis detection using machine learning techniques and feature selection[J].International Journal of Artificial Intelligence Tools,2014,23(5):1 450 014.
- [18] 刘银萍,尹 明,陈 平,等.基于深度学习的疟疾检测[J].实验技术与管理,2020,37(2):67-71.
- [19] 管淑贤,葛万成.基于 ResNet18 的减速带识别及其环境影响研究[J].通信技术,2021,54(3):597-603.
- [20] 蒋明峰,鲁 慧,李 杨,等.基于金字塔卷积结构的深度残差网络心电图信号分类方法研究[J].生物医学工程杂志,2020,37(4):692-698.
- [21] 邓 雄,王洪春.基于深度学习和特征融合的人脸活体检测算法[J].计算机应用,2020,40(4):1 009-1 015.
- [22] 王 浩.基于深度残差网络 ResNet 的废料瓶分类系统[J].科技与创新,2020(14):71-72.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 173 页)

- [2] 俞基安,杜 伟,胡 勇,等.基于阶梯式广义预测控制的脱硝优化控制应用[J].锅炉技术,2020,51(4):7-14.
- [3] 罗子湛,孟立新.燃煤电站 SCR 烟气脱硝喷氨自动控制方式优化[J].电站系统工程,2010,26(4):59-60,63.
- [4] 席裕庚,李德伟.预测控制定性综合理论的基本思路和研究现状[J].自动化学报,2008(10):1 225-1 234.
- [5] 刘向杰,孔小兵.电力工业复杂系统模型预测控制现状与发展[J].中国电机工程学报,2013,33(5):79-85.
- [6] 王 林,高 林,郭亦文,等.离散粒子群寻优径向神经网络模型在脱硝控制中应用[J].热力发电,2019,48(10):22-27,37.
- [7] 王天堃.基于神经网络模型及预测控制 DMC 的火电机组脱硝控制策略[J].中国电力,2019,52(12):140-145.
- [8] Masashi Nakamoto,Takashi Kokubo,Akinori Kamito,et al.Cascade control using GPC and LQR for a NO_x decomposition process of a thermal power plant[J].Transactions of the Society of Instrument and Control Engineers,2000,36(11):962-971.
- [9] Peng Hui,Ozaki T,Toyoda Y,et al.RBF-ARX model based nonlinear system modeling and predictive control with application to a NO_x decomposition process[J].Control Engineering Practice,2004,12(2):191-203.
- [10] 周洪煜,张振华,张 军,等.超临界锅炉烟气脱硝喷氨量混结构-径向基函数神经网络最优控制[J].中国电机工程学报,2011,31(5):108-113.
- [11] 任志玲,赵博雅,赵 星,等.基于 CPSO-RBF 神经网络喷氨量的最优控制[J].测控技术,2018,37(12):38-41,56.
- [12] 秦天牧,尤 默,张瑾哲,等.基于自适应智能前馈的 SCR 脱硝系统优化控制[J].中国电机工程学报,2019,39(S1):186-192.
- [13] 饶德备,谭 鹏,李壮扬,等.燃煤电站 SCR 脱硝系统机理建模[J].热力发电,2019,48(8):36-41.
- [14] Aghihi E M,Shamekhi A H.Development of a neural network model for selective catalytic reduction(SCR) catalytic converter and ammonia dosing optimization using multi objective genetic algorithm[J].Chemical Engineering Journal,2010,165(2):508-516.
- [15] 刘怀远,甄成刚.基于 WOA-LSSVM 的锅炉 NO_x 排放量预测模型[J].华北电力大学学报(自然科学版),2019,46(4):84-91.
- [16] 曹 净,李文云,赵党书,等.基于 PSO-LSSVM 模型的基坑周边建筑倾斜预测[J].计算机工程与应用,2016,52(1):254-259.
- [17] 李 艳,陈 倩.基于惯性权重非线性递减的粒子群优化算法研究[J].陕西科技大学学报,2020,38(3):166-171.
- [18] 周利军,彭 卫,邹 芳,等.自适应变异粒子群算法[J].计算机工程与应用,2016,52(7):50-55.
- [19] 姚 楚,龙东腾,吕 游,等.火电厂 SCR 脱硝系统机理建模与控制研究[J].热能动力工程,2018,33(5):78-84.

【责任编辑:陈 佳】