

- 中国科技论文统计源期刊
- 中国科学引文数据库来源期刊
- 《中国期刊网》、《中国学术期刊（光盘版）》全文收录期刊
- 《中国学术期刊综合评价数据库》全文收录期刊
- 《中文科技期刊全文数据库》收录期刊
- 《中国核心期刊（遴选）数据库》收录期刊
- 《中国科技论文在线》全文收录期刊
- 美国《化学文摘》（CA）收录期刊
- 俄罗斯《文摘杂志》（AJ）收录期刊
- 美国《史蒂芬斯全文数据库》（EBSCOhost）收录期刊
- 美国《乌利希国际期刊指南》（UPD）收录期刊
- 英国《食品科技文摘》（FSTA）收录期刊

陕西科技大学学报

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Shaanxi Keji Daxue Xuebao
(双月刊 1982年创刊) 第38卷 第6期 2020年12月25日出版

(Bimonthly Started in 1982)
Vol. 38 No. 6 Dec. 2020

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

Competent Authorities The Education Department of Shaanxi Province
Sponsor Shaanxi University of Science & Technology

主 编：黄剑锋
副 主 编：杨 军

Chief Editor Huang Jian-feng
Associate Editor Yang Jun

编辑出版：《陕西科技大学学报》编辑部
国内发行：天津市大寺泉集北里别墅17号
联订服务部（邮政编码300385）
国外发行：中国国际图书贸易集团有限公司
北京市海淀区车公庄西路35号
（邮政编码100048）

Edited By Editorial Board of Journal of Shaanxi
University of Science & Technology

Distributed Abroad By China International Book Trading Corporation
35, Chegongzhuang Xilu, P.O. Box 399,
Beijing 100048, China

通信地址：陕西省西安市未央大学园区
邮政编码：710021
电 话：（029）86168067
电子邮箱：xbbjb@sust.edu.cn

Address Weiyang University Park, Xi'an, Shaanxi, China
Postcode 710021
Telephone (029) 86168067
E-mail xbbjb@sust.edu.cn

印 刷：西安创维印务有限公司
国内定价：15.00元
国外定价：15.00美元

Printed By Xi'an Chuangwei Printing Co., Ltd.

中国标准连续出版物号：ISSN 2096-398X
CN 61-1080/TS



陕西科技大学学报

第三十八卷 第六期（总第193期）

二〇二〇年十二月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

CN 61-1080/TS
ISSN 2096-398X
CODEN SKDXAE

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

SHANXI KEJI DAXUE XUEBAO

6 第38卷 第6期
VOL. 38 NO. 6
2020

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 新型聚碳酸酯/木质素复合材料的制备及其性能 梁振华, 赵 伟, 徐永建, 等(1)
- 深度共熔溶剂高效分离纳米木质素及其结构特性研究 ... 娄 瑞, 刘 钰, 周寅轩, 等(6)
- 分形结构银微粒导电纸的制备及其性能研究 张素凤, 华 晨, 贺 斌(11)
- 水热一步法制备硅酸铝钾及其对水稻促生作用的研究 朱 超, 张文婷, 孔新刚, 等(18)
- 凤县某铅锌尾矿库周边土壤镉污染特征及风险评估 任心豪, 贺 飞, 陈 乔, 等(24)

· 食品科学与生物工程 ·

- 限制性酶解-超高压处理对米渣蛋白乳化性的影响 刘 宁, 杨柳怡, 齐雅墨, 等(30)
- 米酒酿造用大米和酒曲的筛选 杨 辉, 赵 敏, 王婷婷, 等(34)
- 高糖胁迫下鲁氏接合酵母细胞膜生理应答机制研究 王虎玄, 代春吉, 孙宏民(40)
- 蓝莓花青素对镉致小鼠心脏损伤的改善作用 龚 频, 高浩天, 杨文娟, 等(48)
- cGMP 和 Ca^{2+} 通过提升 PM H^{+} -ATPase 活性降低 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比维持苔草愈伤组织离子稳态 贾红磊, 马佩云(54)

· 化学与化学工程 ·

- $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 水合氧化物纳米颗粒电催化水氧化机理研究 王 超, 田千红, 柴 乐, 等(60)
- Pd 负载的镁铝水滑石基催化剂的碱性调控及碳烟燃烧研究 代方方, 贾敏杰, 白 哲, 等(69)

吡喃酮类化合物的 3D-QSAR 及分子对接研究	吴鲁阳, 王天浩, 冯 怡, 等(75)
TiO ₂ /Cu-Cu ₂ O 复合粒子的可见光催化活性及“记忆”效应 杜 鑫, 高 慧, 胡亚微, 等(81)
聚苯胺/金纳米粒子复合材料电极的制备及其电化学性能 翟炳燕, 张梦辉, 邵 亮, 等(87)
• 材料科学与工程 •	
刺球状 Nb ₂ O ₅ 的结构调控及其电化学性能	黄剑锋, 王羽偲嘉, 仵婉晨, 等(93)
刻蚀剂对 V ₂ CT _x 电化学性能的影响	刘 毅, 李 涛, 罗 威, 等(99)
构筑 TiO ₂ /碳纤维多级增强树脂基复合材料研究	费 杰, 李 盟, 郑欣慧(105)
Sm ³⁺ 掺杂 TiO ₂ 锂离子电池负极材料的制备及其性能 殷立雄, 白培杰, 霍京浩, 等(112)
锌镁共掺反蛋白石羟基磷灰石的制备及其药物缓释性能 冯丽娜, 王莉丽, 周烨民, 等(118)
膨润土在传统领域及抗菌材料中的应用研究进展	林 涛, 王 俊, 殷学风, 等(124)
• 机械、电气工程与信息技术 •	
一种瓦楞纸箱抗压强度的计算方法	巩桂芬, 刘雨杉, 孙德强(133)
基于改进模型预测控制的三相并网逆变器控制策略研究	王素娥, 刘晨曦, 郝鹏飞(139)
基于定向天线的多时隙能量收集无线通信有效吞吐量分析 王明伟, 王 钊, 谭 欣, 等(146)
基于 SSD 的可回收垃圾检测研究	白 阳, 刘 斌, 李彦彤(152)
基于梯度下降优化的 LSTM 对空气质量预测研究	曹 通, 白艳萍(159)
• 物理与数学科学 •	
基于三能级系统的 He 原子 XUV 光吸收谱	杨增强, 张琰卿(165)
超平坦低色散多孔芯太赫兹波导的优化设计	张亚妮, 李 哲, 井 鑫, 等(171)



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Published on Dec. 25, 2020

Vol. 38

No. 6

Sum No. 193

CONTENTS

Preparation and properties of new polycarbonate/lignin composites	LIANG Zhen-hua , ZHAO Wei , XU Yong-jian , et al (1)
Studies on the highly-effective extraction of lignin nanoparticles by deep eutectic solvent and its structural characteristics	LOU Rui , LIU Yu , ZHOU Yin-xuan , et al (6)
Study on preparation and characteristic of fractal silver particles-containing conductive paper	ZHANG Su-feng , HUA Chen , HE Bin (11)
One-step hydrothermal preparation of potassium aluminum silicate and its effect on rice seedling growth	ZHU Chao , ZHANG Wen-ting , KONG Xin-gang , et al (18)
Cadmium pollution characteristics and risk assessment of soil around a lead-zinc tailings pond in Fengxian County	REN Xin-hao , HE Fei , CHEN Qiao , et al (24)
Effect of controlled enzymolysis and high hydrostatic pressure on the emulsibility of rice residue protein	LIU Ning , YANG Liu-yi , QI Ya-mo , et al (30)
Screening of rice and distiller's yeast for rice wine brewing	YANG Hui , ZHAO Min , WANG Ting-ting , et al (34)
Physiological mechanism of cell membrane response to the high sugar stress in <i>Zygosaccharomyces rouxii</i>	WANG Hu-xuan , DAI Chun-ji , SUN Hong-min (40)
The amelioration effect of <i>Blueberry</i> anthocyanins on cadmium-induced mice heart damage	GONG Pin , GAO Hao-tian , YANG Wen-juan , et al (48)
cGMP and Ca^{2+} maintain ion homeostasis by enhancing PM H^{+} -ATPase activity and reducing $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ ratio in salt-stressed calluses of <i>Carex moorcroftii</i>	JIA Hong-lei , MA Pei-yun (54)
Mechanistic study of $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ and Ir hydrous oxide nanoparticles for water oxidation reaction	WANG Chao , TIAN Qian-hong , CHAI Le , et al (60)
Study on basicity regulation and soot combustion over Pd-supported MgAl hydrotalcite-based catalyst	DAI Fang-fang , JIA Min-jie , BAI Zhe , et al (69)
Study on 3D-QSAR and molecular docking of pyranones	WU Lu-yang , WANG Tian-hao , FENG Yi , et al (75)

Vis-light photocatalytic activity and "memory" effect of TiO ₂ /Cu-Cu ₂ O composite	DU Xin , GAO Hui , HU Ya-wei , et al (81)
Preparation and electrochemical performance of polyaniline/gold nanoparticles composites electrode ...	ZHAI Bing-yan , ZHANG Meng-hui , SHAO Liang , et al (87)
Structural regulation and electrochemical performance of prickly spherical Nb ₂ O ₅	HUANG Jian-feng , WANG Yu-si-jia , WU Wan-chen , et al (93)
Effect of etchants on electrochemical performance of V ₂ CT _x	LIU Yi , LI Tao , LUO Wei , et al (99)
Study on the construction of TiO ₂ /carbon fiber multi-level reinforced resin-based composites	FEI Jie , LI Meng , ZHENG Xin-hui (105)
Synthesis and properties of Sm ³⁺ doped TiO ₂ anode material for lithium ion battery	YIN Li-xiong , BAI Pei-jie , HUO Jing-hao , et al (112)
Preparation of zinc and magnesium doped inverse opal hydroxyapatite and drug delivery properties ...	FENG Li-na , WANG Li-li , ZHOU Ye-min , et al (118)
Research progress on application of bentonite in traditional fields and antibacterial materials	LIN Tao , WANG Jun , YIN Xue-feng , et al (124)
An calculation method of compressive strength of corrugated boxes	GONG Gui-fen , LIU Yu-shan , SUN De-qiang (133)
Research on three-phase grid-connected inverter control strategy based on improved model predictive control	WANG Su-e , LIU Chen-xi , HAO Peng-fei (139)
Effective throughput analysis of multi-slot snergy harvesting wireless communication with directional antenna	WANG Ming-wei , WANG Zhao , TAN Xin , et al (146)
Research on recyclable garbage detection based on SSD algorithm	BAI Yang , LIU Bin , LI Yan-tong (152)
Study on the prediction of air quality based on LSTM with gradient descent optimization	CAO Tong , BAI Yan-ping (159)
XUV photoabsorption spectrum of helium atom based on the three-level model	YANG Zeng-qiang , ZHANG Yan-qing (165)
Optimization design of ultra-flat lower dispersion porous core terahertz waveguide	ZHANG Ya-ni , LI Zhe , JING Xin , et al (171)

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0001-05

新型聚碳酸酯/木质素复合材料的制备及其性能

梁振华, 赵 伟*, 徐永建, 倪永浩

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:聚碳酸酯是一类分子主链中含有碳酸酯基团的人工合成高分子材料,在建筑、医学、包装等领域有着广泛的用途.木质素是由苯丙烷单元通过碳-碳键和醚键连接而成的具有三维网状结构的天然高分子,是植物界中储量仅次于纤维素的第二大生物质资源.本研究以三乙醇胺(TEA)和双(六元环碳酸酯)(BCC)为原料,在无溶剂、无催化剂的条件下合成了一种新型聚碳酸酯,并采用原位聚合技术实现了所得聚碳酸酯与天然生物质资源木质素的高效复合,成功制备出一类新型聚碳酸酯/木质素复合材料,制备工艺简单高效、绿色环保,木质素含量可高达25%.实验结果表明,所合成的新型聚碳酸酯以及聚碳酸酯/木质素复合材料均具有良好的热降解性,可实现材料的降解回收再利用.

关键词:聚碳酸酯;木质素;可降解;复合材料

中图分类号:TQ323.4⁺1 **文献标志码:**A

Preparation and properties of new polycarbonate/lignin composites

LIANG Zhen-hua, ZHAO Wei*, XU Yong-jian, NI Yong-hao

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

Abstract: Polycarbonate is a kind of synthetic polymer with carbonate group in the main chain and possesses a wide range of applications in the fields of architecture, medicine, packaging and so on. Lignin, the second largest biomass resource in the plant world, is a kind of natural biopolymer with three-dimensional network structure, which is composed of phenylpropane unit connected by carbon-carbon bonds and ether bonds. In this study, triethanolamine (TEA) and bis (six membered cyclic carbonate) (BCC) were used to prepare a new type of polycarbonate material via ring opening polymerization in the presence of solvent and catalyst. The resultant polycarbonate was further combined with lignin via in-situ polymerization technology, resulting in a new type of composite material with good mechanical properties. The whole process is simple, environmentally friendly and the lignin content is as high as 25%, which provides a new method for the utilization of natural lignin. The experimental results show that the polycarbonate has good thermal degradation property and the polycarbon-

* 收稿日期:2020-06-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21774071); 国家外专局高端外国专家项目(GDT20186100425); 陕西科技大学青年拔尖人才科研启动基金项目(2017QNBj-07)

作者简介:梁振华(1995—),男,山西原平人,在读硕士研究生,研究方向:生物质化学与材料

通讯作者:赵 伟(1981—),男,山西临汾人,副教授,博士,研究方向:生物质化学与材料,zhwgah1028@126.com

ate/lignin composite can be fully degraded and recycled.

Key words: polycarbonate; lignin; degradation; composite material

0 引言

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)是一类分子主链中含有碳酸酯基团的高分子材料,在建筑、医学、包装等领域有着广泛的用途^[1]. 聚碳酸酯依据分子主链化学结构的不同,一般可以分为脂肪族聚碳酸酯、芳香族聚碳酸酯和脂肪族-芳香族聚碳酸酯三大类型^[2-4].

目前,聚碳酸酯的合成主要采用光气法和熔融酯交换法^[5,6]. 其中光气法需使用光气,光气具有剧毒性且极易挥发,与空气中的微量水分反应后即可生成氯化氢和二氧化碳,可严重损害人的呼吸系统. 此外,光气法制备聚碳酸酯多以溶液聚合方式进行,需要使用大量易挥发的含氯有毒溶剂如二氯甲烷、氯仿等,也会对环境造成危害. 熔融酯交换法虽然不需使用光气和有机溶剂,但反应大多在高温和高真空条件下进行,反应过程中需要借助真空条件及时移除小分子副产物,以提高反应速率和产物的分子量,对反应设备的要求较高. 而且,大多数的熔融酯交换法需要使用金属催化剂进行催化,金属催化剂最终会残留在所得的聚碳酸酯材料中,影响产物的质量,从而限制其在生物医药、微电子等高端领域的广泛应用.

此外,传统的聚碳酸酯中大多含有苯环结构,虽然苯环结构的引入可有效改善聚碳酸酯材料的物理性能,但却使其降解回收变得异常困难^[7-13]. 大量此类材料的使用会使其在环境中快速积累,从而给人类的生存环境带来极大的压力. 因此,开发制备工艺简单、绿色环保、性能优异的新型聚碳酸酯具有重大现实意义.

木质素是由苯丙烷单元通过碳-碳键和醚键连接而成的具有三维网状结构的天然生物高分子. 它与纤维素、半纤维素一起构成植物骨架的主要成分,是植物界中储量仅次于纤维素的第二大生物质资源. 造纸以及生物炼制工业每年会产生大量的木质素副产品,但目前木质素及其衍生物的利用大多以燃烧获取热能为主^[14-18]. 木质素的三维共价键网状结构使其成为一种独特的天然有机刚性增强材料. 木质素中所含的羟基、羧基等极性官能团可有效改善其与其他基体材料复合时的界面结合作用. 将木质素与人工合成高分子相结合,不仅有助于人工合成高分子力学性能的提升,而且可将木质素本身所具有的生物降解性、抗紫外性、阻燃性等集成到传统高分子材料中,促进“结构-功能”一体化新型材料的开发. 更为重要的是木质素来源丰富、廉

价易得,可大大降低新材料的制备成本,促进所得新材料的推广和应用^[19-23].

基于上述背景,本文以三乙醇胺(TEA)和双(六元环碳酸酯)(BCC)为原料,在无溶剂、无催化剂的条件下合成了一种新型聚碳酸酯,并采用原位聚合技术实现了所制备的新型聚碳酸酯与酶解木质素有效复合,成功制备出一类性能优异的新型复合材料. 制备工艺简单、绿色环保,木质素含量高达 25%,且所得聚碳酸酯/木质素复合材料具有优异热降解性能,可实现降解回收再利用,为木质素的有效利用提供了新的方法.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 主要实验试剂

三乙醇胺(TEA), AR, 上海麦克林生化科技有限公司;碳酸二苯酯(DPC), AR, 上海麦克林生化科技有限公司;双(三羟甲基)丙烷(DTMP), AR, 上海麦克林生化科技有限公司;双(六元环碳酸酯)(BCC), 自制;四氢呋喃(THF), AR, 天津大茂化学试剂有限公司;乙醚, AR, 天津大茂化学试剂有限公司;正丁醇, AR, 上海麦克林生化科技有限公司;酶解木质素(EL), AR, 山东龙力生物科技股份有限公司.

1.1.2 主要测试仪器

伺服万能材料拉伸试验机, 高特威尔(东莞)有限公司;磁力搅拌器, 德国 IKA 有限公司;电热恒温鼓风干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪, 德国 Bruker 公司;500 MHz 超导核磁共振谱仪, 德国 Bruker 公司;热压机, 武汉启恩科技发展有限公司.

1.2 双(六元环碳酸酯)单体(BCC)的合成

室温下,将双(三羟甲基)丙烷(10 g, 39.9 mmol)和碳酸二苯酯(85.7 g, 400 mmol)加入到 500 mL 双口烧瓶中,然后缓慢升温至 140 °C,搅拌反应 48 h. 反应结束后,待烧瓶冷却至室温,加入乙醚充分搅拌萃取,抽滤,收集固态粗产物. 所得粗产物进一步用无水四氢呋喃重结晶三次,收集白色晶体,真空干燥 12 h 即可得 BCC 单体^[24].

1.3 聚碳酸酯的合成

室温下,将双(六元环碳酸酯)(1 g, 3.3 mmol)与三乙醇胺(0.33 g, 2.2 mmol)加入称量瓶中,搅拌均匀后放入烘箱,105 °C 下加热反应 3 h 即可得聚碳酸酯,具体反应机理如图 1 所示. 无溶剂、无外加催

化剂的条件下,三乙醇胺中的羟基会首先亲核进攻环状 BCC 单体中的羰基基团,使其发生开环聚合生成线性的聚碳酸酯齐聚物.线性齐聚物中新生成的羟基基团会进一步亲核进攻新生成的碳酸酯基团,发生分子间酯交换反应,形成具有网状分子拓扑结构的聚碳酸酯.三乙醇胺中的叔胺基团可以作为反应的催化剂^[25,26],降低羟基基团亲核进攻碳酸酯基团的活化能,从而使得网状聚碳酸酯能在无溶剂和无外加催化剂的条件下高效生成.

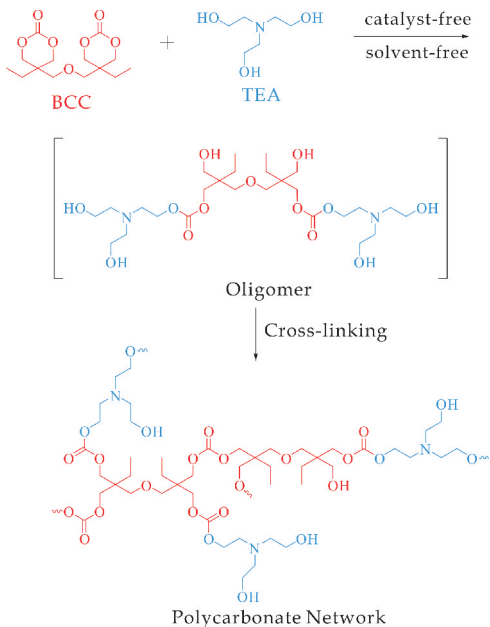


图 1 聚碳酸酯的反应原理

1.4 聚碳酸酯的热降解

将 1.3 节中所制备的聚碳酸酯继续在 120 ℃ 下加热反应 12 h,所得聚碳酸酯可完全降解,得到 BCC 前驱体 DTMP 与单体 TEA 的混合物.将混合物溶于四氢呋喃,然后用正丁醇萃取可得 DTMP 的正丁醇溶液,将 DTMP 的正丁醇溶液和 TEA 的四氢呋喃溶液分别旋转蒸发除去溶剂之后即可得到纯的 DTMP 和 TEA,实现 DTMP 和 TEA 的回收再利用.

1.5 聚碳酸酯/木质素复合材料的制备和降解回收

室温下,将双(六元环碳酸酯)(1 g,3.3 mmol)和三乙醇胺(0.33 g,2.2 mmol)加入玛瑙研钵,然后再加入质量比为 25%的酶解木质素(0.4 g)混合均匀(图 2(a)).经过充分研磨后混合物呈橡皮泥状态,可塑形为小立方体(图 2(b)~(c)).小立方体在室温下放置 12 h 后,手动压成片状(图 2(d)),然后放入热压机中在 150 ℃,4 MPa 下热压 5 min 即可得到质地柔软且可任意弯曲变形的复合材料薄片(图 2(e)~(f)).随后,将所得薄片放入烘箱,105 ℃ 下反应 1~3 h 用于力学性能测试.该薄片在 120 ℃ 下继续加热会发生降解反应,12 h 后可完全降解.降解后

的薄片由于仅剩木质素而质地变脆(图 2(g)~(h)),将其粉碎后,加入四氢呋喃洗涤过滤分离出酶解木质素(图 2(i)~(j)),再将滤液旋转蒸发除去四氢呋喃溶剂后可得到 BCC 前驱体 DTMP 与单体 TEA 的混合物(图 2(k)).将混合物用正丁醇萃取可得到 DTMP(图 2(l)).

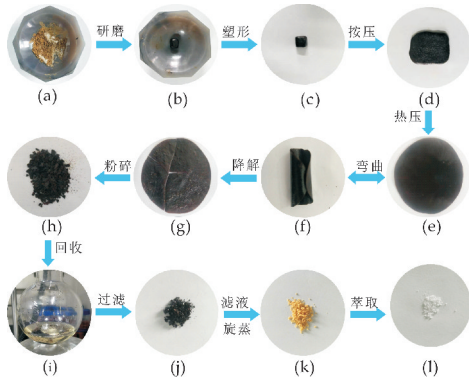


图 2 聚碳酸酯/木质素复合材料的制备及热降解流程图

1.6 性能测试与表征

1.6.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试

被测样品和干燥的 KBr 粉末以 1 : 100 比例混合均匀放入玛瑙研钵中,充分研磨,然后用压片机压制成透明薄片,放入傅里叶变换红外光谱仪中进行测试,波长扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} .

1.6.2 核磁共振氢谱测试

所有样品均采用氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6)作为溶剂,使用 600 MHz 超导核磁共振谱仪对其成分进行检测.

1.6.3 机械性能测试

采用伺服万能材料拉伸试验机进行机械性能测试,测试的拉伸速度为 5 cm/min ,样品尺寸大小为 40 $\text{mm} \times 5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$.

2 结果和讨论

2.1 聚碳酸酯的合成

图 3 是聚碳酸酯合成过程的红外跟踪谱图.双(六元环碳酸酯)(BCC)在 594 cm^{-1} 、1 743 cm^{-1} 处会分别出现 C—H、C=O 的伸缩振动峰.三乙醇胺(TEA)在 1 653 cm^{-1} 处会出现 N—H 的伸缩振动吸收峰.三乙醇胺和双(六元环碳酸酯)在 105 ℃ 下反应 10 min 后,BCC 在 594 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动特征吸收峰会减弱,同时在 1 747 cm^{-1} 和 1 643 cm^{-1} 处会分别出现了新的吸收峰,对应生成的聚碳酸酯中 C=O 和 N—H.随着反应时间的延长,1 747 cm^{-1} 和 1 643 cm^{-1} 处的峰会逐渐增强,BCC 在 592 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动特征吸收峰会完全消失,表明 BCC 和 TEA 成功发生聚合反应.

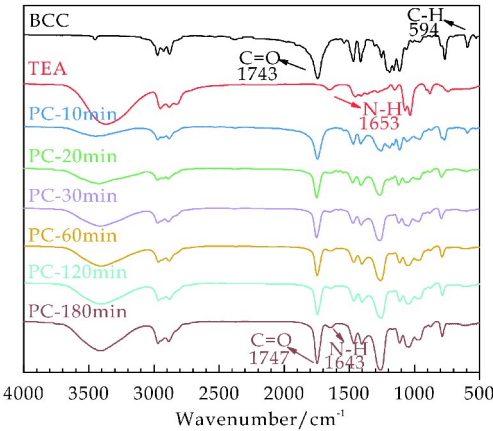


图 3 聚碳酸酯合成过程的红外跟踪谱图

2.2 聚碳酸酯的降解

室温下,双(六元环碳酸酯)与三乙醇胺通过研磨混合均匀后在 105 ℃下加热反应 3 h 即可得聚碳酸酯.通过实验发现将所得聚碳酸酯在 120 ℃下继续加热会发生热降解反应.图 4 为聚碳酸酯降解过程的红外跟踪谱图.120 ℃下随着加热时间的延长,在 1 030 cm⁻¹处和 1 650 cm⁻¹处会出现新的吸收峰,分别对应于合成双(六元环碳酸酯)的前驱体双(三羟甲基)丙烷(DTMP)的 C—H 伸缩振动特征吸收峰和聚合单体三乙醇胺(TEA)的 N—H 伸缩振动特征峰.120 ℃下反应 12 h 后峰值达到最高,表明聚碳酸酯大部分降解,且降解产物为 DTMP 和 TEA.

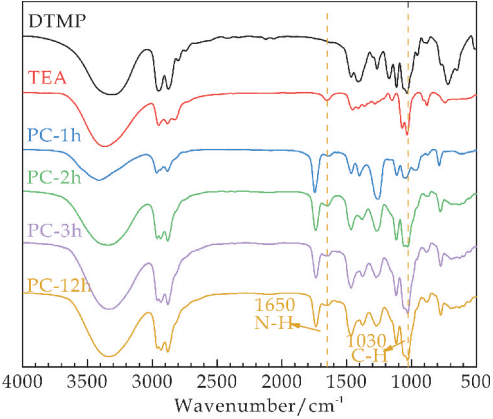


图 4 聚碳酸酯降解过程的红外跟踪谱图

为了进一步明确降解产物,本文对 120 ℃下反应 12 h 后得到的产物进行了核磁表征,其结果如图 5 所示.在聚碳酸酯降解产物的核磁谱图中, $\delta=0.77-0.81$ 处的三重峰对应于 DTMP 中的三重峰(a), $\delta=1.21-1.26$ 处的四重峰对应于 DTMP 中的四重峰(b), $\delta=2.52-2.55$ 处的三重峰对应于 TEA 中的三重峰(h), $\delta=3.15$ 处的单峰对应于 DTMP 中的单峰(c), $\delta=3.26-3.27$ 处的双峰

对应于 DTMP 中的双峰(d), $\delta=3.40-3.42$ 处的三重峰对应于 TEA 中的三重峰(g),降解产物核磁谱图中 TEA 的峰强度较弱是由于热降解过程中 TEA 挥发损耗.聚碳酸酯降解产物的核磁谱图中的峰分别与 DTMP 和 TEA 的核磁谱图中的峰完全对应,这表明聚碳酸酯的降解产物为 DTMP 和 TEA 的混合物.

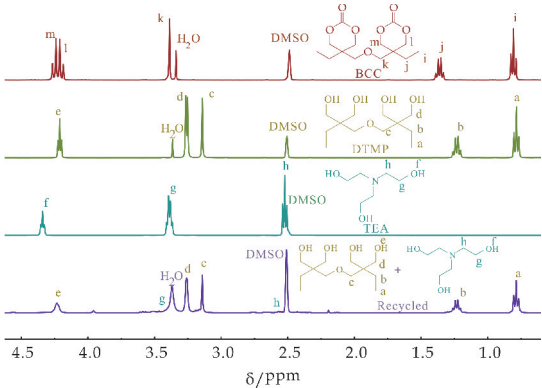


图 5 BCC、DTMP、TEA 及聚碳酸酯降解产物的核磁对比谱图

2.3 聚碳酸酯/木质素复合材料的合成和降解

图 6 中 1 600 cm⁻¹ 处的特征峰为木质素芳香骨架振动,1 748 cm⁻¹ 处为聚碳酸酯的羰基特征峰.将 PC 与 EL 成功复合后,复合物的红外谱图中同时出现了木质素和聚碳酸酯的特征吸收峰.所得复合材料加热降解后,1 739 cm⁻¹ 处的 C=O 吸收峰对应于降解后木质素中含有的 C=O 键,1 653 cm⁻¹ 处的 N—H 吸收峰对应于 TEA 中的 N—H 键,1 030 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 DTMP 中的 C—H 键.因此,复合材料完全降解后产物为 DTMP、TEA 与酶解木质素的混合物.

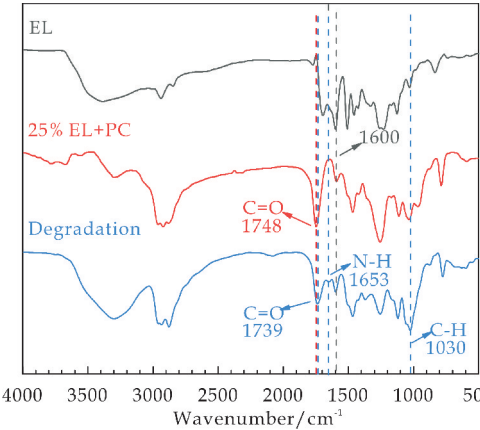


图 6 聚碳酸酯/木质素复合材料的合成和降解红外对比谱图

2.4 聚碳酸酯/木质素复合材料机械性能测试

图 7 是 1.5 节中 150 ℃、4 MPa 下热压 5 min 得到的柔性聚碳酸酯/木质素薄片在不同温度下进一步反应后进行力学性能测试的结果。

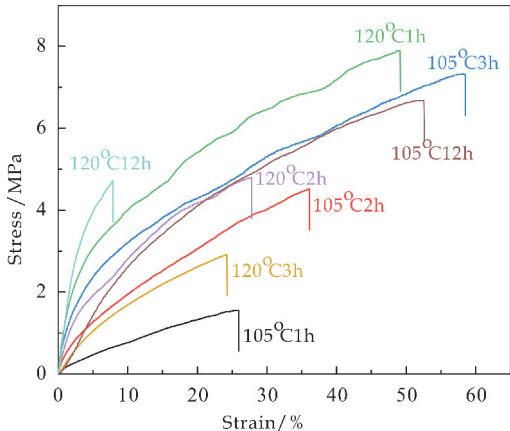


图 7 聚碳酸酯/木质素复合材料的应力应变曲线

当反应温度为 105 ℃，反应时间为 1~3 h 时，随着酯交换反应不断进行，聚碳酸酯网络的交联密度逐渐增加，所得复合材料的力学性能不断提高。在 105 ℃下反应 3 h 后，复合材料的拉伸强度可达 7 MPa，断裂伸长率可达 60%，105 ℃下反应了 12 h 后材料的力学强度稍微有所下降，这是因为 105 ℃长时间的加热会导致聚碳酸酯发生轻微降解。为了研究材料的降解回收性能，在 105 ℃下反应 3 h 后，将反应温度升高到 120 ℃，发现随着反应时间的延长，热降解作用加剧，复合材料的力学强度和断裂伸长率会逐渐降低。120 ℃下反应 12 h 后，由于聚碳酸酯大部分降解，使得复合材料质地变脆。

2.5 聚碳酸酯用作木材粘结剂的初步研究

除了对聚碳酸酯以及聚碳酸酯/木质素复合材料的力学性能和降解性能进行研究外，还发现所合成的聚碳酸酯可以作为木材粘合剂使用。在研钵中加入适量 TEA 与 BCC，充分研磨后将混合物均匀刮涂在两块木片上，然后将两块木片重叠用夹子固定后放入烘箱，105 ℃下反应 3 h，两块木片便可紧密粘接在一起。如图 8 所示，粘结好的木片可以承受大约 2 000 g 的重量而不会发生剥离。这是由于生成的聚碳酸酯中含有大量的羟基，可以与木材的主要组分纤维素形成大量氢键。粘结好的木片放入烘箱中 120 ℃加热 2 h，由于聚碳酸酯发生降解反应，木板可以轻松实现无损剥离。



图 8 聚碳酸酯用于木材粘接展示图

3 结论

本研究在无溶剂、无催化剂的条件下，以三乙醇胺(TEA)和双(六元环碳酸酯)(BCC)为原料通过高效的开环聚合反应合成了一种新型可降解聚碳酸酯材料，并采用原位聚合技术实现了所得聚碳酸酯与酶解木质素高效复合，成功制备出一类性能优良的新型复合材料。该合成方法的反应条件温和，操作过程简单，所合成的聚碳酸酯具有可降解性，并且降解产物可以完全循环利用，符合绿色化学的要求。所制备的聚碳酸酯/木质素复合材料性能良好，不仅提高了聚碳酸酯的应用性能，而且拓展了木质素的应用领域。

参考文献

[1] 王忠华. 我国聚碳酸酯生产工艺及市场前景[J]. 乙醛醋酸化工, 2019(4):13-15.
[2] 赵 军, 李安帮. 聚碳酸酯生产工艺及市场前景研究[J]. 石化技术, 2020, 27(2):227, 231.
[3] 窦立岩, 汪丽梅. 聚碳酸酯在现代塑料工业的应用及研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(23):84-85.
[4] 严 谨, 苏莉莉, 张 明, 等. 聚碳酸酯的高温剪切降解及其稳定化研究[J]. 高分子学报, 2018(4):499-506.
[5] 李 超. 聚碳酸酯合成工艺研究[J]. 河南化工, 2019, 36(10):10-12.
[6] 张廷健, 杨先贵, 李建国, 等. 熔融酯交换法合成聚碳酸酯的研究[J]. 高分子学报, 2012(1):63-69.
[7] M Hong, E Y X Chen. Future directions for sustainable polymers[J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(2):148-151.
[8] Y Zhu, C Romain, C K Williams, et al. Sustainable polymers from renewable resources[J]. Nature: International Weekly Journal of Science, 2016, 540(7 633):354-362.



* 文章编号:2096-398X(2020)06-0006-05

深度共熔溶剂高效分离纳米木质素 及其结构特性研究

娄 瑞¹, 刘 钰¹, 周寅轩¹, 田 杰¹, 罗兰芳¹, 薛香玉¹, 许慧敏²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 山东世纪阳光纸业集团有限公司, 山东 潍坊 262400)

摘 要:以氯化胆碱和乳酸合成的深度共熔溶剂(DES)对木质素具有良好的溶解性,麦草生物质原料经 DES 处理后可直接分离制备出纳米级的木质素(DESL).以 DES 中氯化胆碱和乳酸的摩尔比为调控因数,研究 DES 配比对 DESL 从麦草生物质中溶出特性及其特征结构的影响.实验结果显示,DES 配比对 DESL 的溶出及其结构特性均具有显著影响.随着 DES 中乳酸摩尔量的增加,DESL 的纯度明显降低,麦草生物质组分中的木质素去除率也随之减弱.此外,DESL 分子结构上的芳基醚键随供氢体摩尔比的增加,其断裂程度加剧,且相对分子量也随之减小.

关键词:木质素; 纳米颗粒; 相对分子量; 深度共熔溶剂; β -O-4 醚键
中图分类号:TS727 **文献标志码:**A

Studies on the highly-effective extraction of lignin nanoparticles by deep eutectic solvent and its structural characteristics

LOU Rui¹, LIU Yu¹, ZHOU Yin-xuan¹, TIAN Jie¹, LUO Lan-fang¹,
XUE Xiang-yu¹, XU Hui-min²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shandong Century Sunshine Paper Group Co., Ltd., Weifang 262400, China)

Abstract:Choline chloride and lactic acid based DES is extremely effective in extracting/removing lignin from woody and herbaceous plants biomass. Applying choline chloride DES to biorefinery process, DES-lignin (DESL) nanoparticles was first isolated from biomass fractions. Thus, the effect of DES molar ratio as reaction factor on lignin structure and nanoparticles distribution in DES system was explored. The experimental result shows DES molar ratio has a great influent on DESL extraction and its chemical structure property. As increasing on molar ratio of lactic acid in DES, the purity of DESL significantly decreased that leads to the removal rate of lignin in wheat straw biomass reducing. Moreover, with the increase of the molar ratio of hydrogen donor, the structural fracture of aryl ether bond linkage seems to be increasingly severe, and the molecular weight of DESL conveniently reduces.

Key words:lignin; nanoparticles; molecular weight; deep eutectic solvent; β -O-4 ether bond

* 收稿日期:2020-07-13

基金项目:国家自然科学基金项目(31700512); 陕西高校青年创新团队计划项目(2019); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S201910708059)

作者简介:娄 瑞(1983—),女,河南开封人,副教授,博士,研究方向:木质纤维生物质高值化转化利用

0 引言

木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源,主要包括各类木材和农林业废弃物,具有来源广泛、普遍性和易取性等特点。同时,木质纤维生物质可作为煤、石油和天然气等不可再生资源的替代物来生产生物燃料,也可用在高分子材料和生物医学等领域^[1-3]。每年全球估算可产生约 1 万亿吨木质纤维生物质资源,但其中 89% 尚未被充分利用^[4],其主要原因之一就是不能有效地将生物质组分高效分离分级,造成了资源的浪费以及环境的污染。木质素作为木质纤维素的“三素”之一,具有比纤维素更高的能量密度,是自然界中唯一可以直接提供芳香结构单体的可再生资源,将木质素高能效的转化为有重要价值的芳香族化学品、生物燃料以及生物基新型材料,兼具科学意义和应用前景^[5,6]。然而,木质素的结构复杂紧密、分子组成不均一,导致其分离困难^[7],一般的有机溶剂不能有效地将木质素从生物质中完全分离出来,因此,寻找和开发对木质素具有高度溶解性的绿色新型溶剂成为学者研究的热点。

近年来,由氯化胆碱和乳酸作为氢受体合成的深度共熔溶剂(DES)对木质素具有很好的溶解性能^[8,9],可以选择性的从生物质中分离出高得率和纯度的木质素,分离得到的木质素具有独特的微观形貌和化学结构特点^[10-12]。由于在不同种类的生物质中,木质素与纤维素和半纤维素之间的连接型式和键型存在较大差异,因此,DES 对不同种类生物质的溶解力和组分提取条件的选择性也不同^[10,13]。特别地,当 DES 中氢供受体的摩尔配比改变时,也会对同种生物质处理效果产生不同的影响,因此在前期的实验研究基础上,本研究通过调控 DES 中氢受体的摩尔比来研究 DES 对麦草生物质的选择性溶解,以及对分离制备木质素的结构特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

麦草,产自美国华盛顿州东南地带,风干,粉碎,筛分,留取 20~80 目的部分,常温密封保存。麦草原料的化学成分分析按照参考文献^[14,15]进行,其主要成分的百分含量如表 1 所示。

表 1 麦草生物质的化学组成(%,干基)

葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	糠醛	木质素
42.81	24.51	3.91	0.32	23.83

1.2 实验方法

1.2.1 DES 的配制

分别将氢受体氯化胆碱和乳酸按照摩尔比 1:2、1:5、1:10 进行混合,将混合液置于 60℃ 的烘箱中充分反应 2 h 后,直至呈现透明均一的液体,取出冷却后密封,置于干燥箱中备用。因氯化胆碱具有较强的吸水性,故使用前将其置于 60℃ 烘箱中连续干燥 48 h。

1.2.2 麦草生物质的 DES 处理实验

按照固/液质量比 1:10 进行麦草和 DES 的双相混合,密封后置于烘箱中 150℃ 下反应 6 h。反应完成后冷却,采用真空抽滤对混合液进行两相分离,并用无水乙醇洗涤滤渣 3~5 次至滤液清亮。收集固体残渣(SR),烘干后密封保存。同时,合并所有滤液,使用旋转蒸发将无水乙醇除去后,将浓缩的滤液缓慢搅拌倒入 2 L 去离子水中,随后木质素析出、沉淀。将沉析出的木质素在高速冷冻离心机(5 000 r/min,4℃)上进行固/液分离,并使用无水乙醇/水(1:9,v/v)洗涤 3~5 次,以确保 DES 无残留。将离心得到的固体木质素在-26℃ 的条件下冷冻,经真空冷冻干燥后即可得到 DES-木质素(DES-lignin, DESL)。收集离心后的上清液,浓缩后得到的 DES 混合物(SD)可循环使用。麦草原料的 DES 处理实验具体流程如图 1 所示。

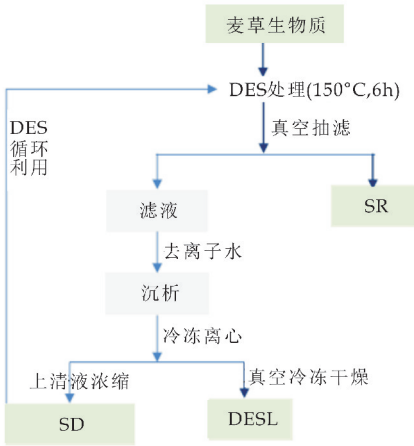


图 1 麦草生物质经 DES 处理的组分分级流程图

1.3 分析方法

木质素的纯度通过测定木质素中酸溶与酸不溶木质素的含量来计算,测定方法参照参考文献^[14]进行。通过木质素质量衡量,由公式(1)和(2)分别计算得到木质素质量百分数和木质素得率(yield),木质素纯度(purity)按照公式(3)进行计算。木质素中芳基醚键和单体含量采用硫代硫酸法测定^[13],溶解后的木质素样品在美国 Agilent 6890-5875 GC-MS 联合 GC-FID 检测器(Cap

Restek12224 XTI-5, 30 m × 0.25 mm) 上进行, 氮气为载气. 运行程序为: 初始温度 100 ℃ 下保持 3 min, 以升温速率 20 ℃ · min⁻¹ 升温至 280 ℃, 进口温度 250 ℃, 电离模式 70 ev. 木质素分子量测定采用凝胶渗透色谱(GPC)依据参考文献中测定与计算方法进行^[13]. DESL 的微观形貌表征在 Quanta SEM (美国, FEI) 上进行, 根据 SEM 图中相对标尺计算统计纳米粒径分布.

DESL 的组分含量 = $\frac{\text{分离得到的木质素质量}}{\text{麦草原料的质量}} \times 100\%$ (1)

yield_{DESL} = $\frac{\text{DESL 的质量分数}}{\text{麦草中木质素的百分含量}} \times 100\%$ (2)

purity_{DESL} = $\frac{\text{酸溶木质素与酸不溶木质素的总质量}}{\text{分离得到的木质素质量}} \times 100\%$ (3)

2 结果与讨论

2.1 DES 配比对木质素溶出的影响

麦草生物质精炼经 DES 处理后分离得到木质素(DESL)、富含纤维素组分的固体残余物(SR)和 DES 混合物(SD). 从图 2 中三种产物的质量分数分布可以看出, 麦草经 DES 在 150 ℃ 处理 6 h 后, 随着 DES 配比的变化, DESL 的组分含量占比从 21.70% 增加到 23.07%, 但是, 固体残余物的得率比较平稳, 基本上均在 45% 左右. 从以上实验结果看出, 麦草生物质在 DES 中的溶解度受控于处理温度和反应时间.

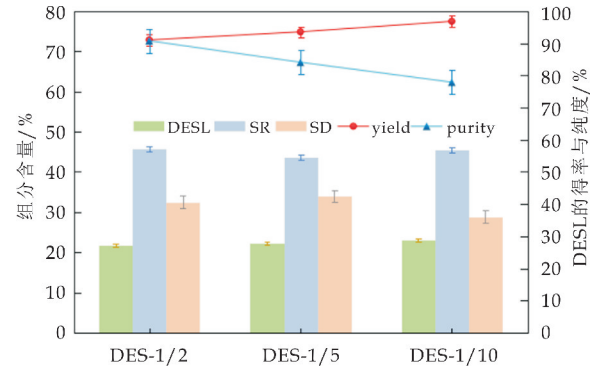


图 2 DES 配比变化对麦草产物 DESL、SR 和 SD 以及 DESL 的得率和纯度的影响

当 DES 中氯化胆碱和乳酸的摩尔比从 1 : 2 增加至 1 : 10 时, 分离所得的 DESL 的得率逐渐增加, 从 91.06% 提高到 96.85%, 但其纯度从 90.78% 降低至 77.91%, 使得木质素实际上去除率从 82.67% 降低至 75.46%. 由此可见, DES 中氢供体乳酸的摩尔量对木质素的纯度和得率有

着重要影响. 当 DES 中氯化胆碱和乳酸的摩尔比为 1 : 2 时, 分离制备出的木质素具有相对较高的纯度, 并且麦草中木质素的去除率也相对较高, 这表明此配比下 DES 对木质素具有较优的溶解选择性, 这与相关文献中研究结果相一致^[9].

麦草在 DES 炼制处理过程中, 氢键丰富的 DES 体系与天然高分子发生交互反应, 随着高分子聚合物间连接键的断裂, 大量半纤维素发生水解反应进行降解^[16]. 同时, 木质素分子伴随与 LCC 间连接醚键的断裂而逐步溶解于 DES 体系, 麦草的组织结构开始发生坍塌. 因此, 麦草经 DES 处理后, 主要化学组成——纤维素、半纤维素和木质素的含量发生显著变化. 正如表 2 中 SR 各组分含量所示, 纤维素组分占比由麦草原料中的 45% 提升至 75% 以上; 同时, 木质素和半纤维素含量下降显著, 经 DES 处理后木质素和半纤维素的去除率均可达 70% 以上, 这与前期研究结果和文献报道相吻合^[13,16]. 因此, 在生物质精炼和制浆造纸生产过程中, DES 能够溶解生物质中大量的木质素和半纤维素组分, 其脱木质素效率远高于生物质稀酸预处理的效果^[17], 较传统方法中稀酸、稀碱及有机溶剂法的使用, 具有操作简便、环境友好、高效能的优势, DES 作为造纸新溶剂有望使造纸业能耗降低 40%^[18]. 因此, DES 应用于生物质精炼和制浆造纸领域具有巨大的发展空间和良好的应用前景.

表 2 麦草固体残余物(SR)的化学组成 (%)

样品	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	木质素
DES-1/2	76.10	2.71	3.79	13.65
DES-1/5	78.99	2.54	3.56	12.01
DES-1/10	78.16	2.75	3.62	10.11

2.2 DESL 的特征结构

作为典型的草本类生物质, 麦草的天然木质素中含有较高的 β-O-4 醚键和相对丰富的香豆酸和阿魏酸, 这些酸以不稳定的醚键和酯键型式连接于木质素和半纤维素间^[19]. DES 与生物质天然高分子发生氢键交互作用时, 这些不稳定的醚键和酯键连接键因键合作用发生断裂, 从而断裂后的木质素碎片溶解于 DES 体系中^[13].

将 DESL 中愈创木基(G 型)、紫丁香基(S)和对羟基苯基(H 型)结构单体与 β-O-4 醚键含量如表 3 所示. 从表 3 可以看出, 分离制备的 DESL 结构中醚键含量极低, 相对于麦草原料中醚键含量的 226.8 mg · g⁻¹ 来说, DESL 分子结构上的芳基醚键几乎全部断裂, G、S 和 H 型结构单体也分别从麦草原料中含量的 119.8 mg · g⁻¹、69.7 mg · g⁻¹ 和 37.2 mg · g⁻¹ 显著减少至 1.23 mg · g⁻¹、1.15

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可知,在反应温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后,DESL 分子结构上几乎不存在 $\beta\text{-O-4}$ 醚键连接键,并随着 DES 中氢供体乳酸摩尔量的增加,木质素分子构型中未检测到 G 和 S 型单体,可见 G 和 S 型结构单元在反应过程中发生了分子解构反应.特别地,在 DES 摩尔比为 1 : 2 时,DESL 中 H 和 G 型结构单体分别来源于对香豆酸和阿魏酸.从以上研究结果中我们发现,不仅 DES 反应温度对木质素的得率和性能有重要影响^[13],同时,改变 DES 中氢受体和氢供体的摩尔比对分离的木质素化学结构和特征连接键也具有重要影响.

表 3 DESL 中 3 种结构单体与醚键含量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品	G	S	H	醚键总量
DES-1/2	1.23	1.15	0.60	2.98
DES-1/5	—	—	0.24	0.24
DES-1/10	—	—	0.25	0.25

2.3 DESL 的相对分子量分布

前期研究显示^[13,20],经过 DES 处理从麦草生物质中提取分离的 DESL 具有相对较低的分子量,且分布均匀.并且,反应温度对木质素的相对分子量分布具有显著的影响,即分离的 DESL 相对分子量随反应温度的增加而降低,这似乎与其分子结构上醚键连接键的断裂程度密切相关.

除此之外,DES 的配比对分离的 DESL 相对分子量分布也具有一定的影响.从图 3 可以看出,随着 DES 中氢供体摩尔比由 1 : 2 增加至 1 : 10,DESL 的相对分子量逐渐降低,峰值相对分子量(M_p)由 $671 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低至 $630 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,重均相对分子量(M_w)由 $831 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低至 $762 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,这一结果也正好与 2.2 节的 DESL 中芳基醚键含量的变化趋势相一致.因此,除去外在的反应温度和 DES 配比等影响因素,决定 DESL 相对分子量大小的本质因数与其分子结构上醚键连接键密切相关.

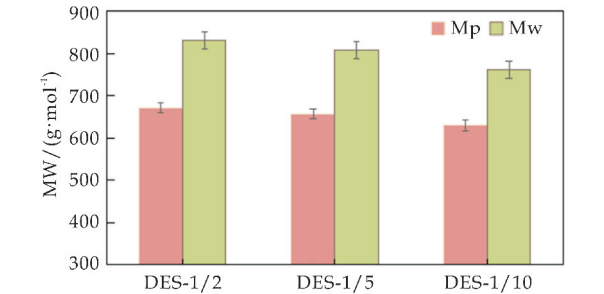


图 3 DESL 的相对分子量分布(M_p -峰值, M_w -重均)

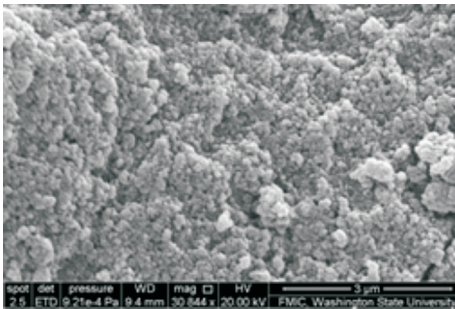
2.4 DESL 的微观粒子结构

采用背散射 SEM 在高倍率下对 DESL 的微观

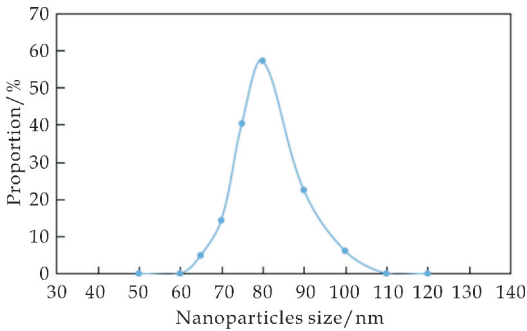
观形貌进行表征,观察到木质素的表面形态(a)和统计得到的纳米粒子分布(b)如图 4 所示.显而易见,麦草经 1 : 2 的 DES 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 6 h 后,分离得到的 DESL 具有致密的纳米粒子球状结构,且木质素纳米颗粒较为均一,集中分布在 $60 \sim 100 \text{ nm}$ (如图 4 所示).

与酶解木质素、碱木质素等相比,DESL 具有独特的性能和结构,即富含高反应活性的酚羟基、分子连接键中芳基醚键断裂、较低的相对分子量分布、均一的球状纳米颗粒^[13,20]. Xiao-Jun Shen 等^[12]将酶解木质素进行 DES 溶解处理后,经过再生也可以获得具有上述性能的纳米木质素.

因此,将生物质原料在合适的温度条件下进行 DES 处理,一步法分离制备纳米木质素并协同制备高品位纤维素,为后续的生物燃料和生物基材料提供稳定的原料来源,具有广阔的应用前景和技术经济性.



(a)SEM 图



(b)纳米粒子分布

图 4 DESL 的微观形貌及其纳米粒子分布

3 结论

(1)本论文借助调控 DES 配比来研究木质素溶出行为及其物化特性,实验结果表明,随着氢供体乳酸摩尔比增加,麦草生物质经 DES 处理后的固体残余物质量均在 45% 左右,木质素的溶出质量逐渐升高.然而,木质素的纯度随乳酸摩尔比增加而降低,导致生物质中实际的木质素去除率降低.

(2) 麦草生物质经 DES 一步法处理后,可直接制备纳米木质素,在 150 ℃ 和 6 h 处理条件下得到的木质素纳米粒子分布在 60~100 nm,并具有较低的相对分子量,DESL 分子结构上芳基醚键几乎全部断裂。此外,随着供氢体乳酸摩尔比的增加,G 和 S 型结构单元发生解聚反应。

(3) 麦草生物质经 DES 处理后,固体残渣中纤维素含量高达 75% 以上,半纤维素含量极少。因此,该生物质精炼方法不仅可以优先分离制备纳米木质素,并可获得后续高值化转化利用的高品质纤维素原料。显示出深度共熔溶剂在纳米木质素分离制备领域有着良好的应用前景。

参考文献

- [1] Baral N R, Sundstrom E R, Das L, et al. Approaches for more efficient biological conversion of lignocellulosic feedstocks to biofuels and bioproducts [J]. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7: 9 062-9 079.
- [2] Gomez Martin A, Martinez Fernandez J, Rutttert M, et al. Porous graphene-like carbon from fast catalytic decomposition of biomass for energy storage applications [J]. ACS Omega, 2019, 4: 21 446-21 458.
- [3] Lin K T, Ma R, Wang P, et al. Deep eutectic solvent assisted facile synthesis of lignin-based cryogel [J]. Macromolecules, 2019, 52: 227-235.
- [4] 陈洪章. 纤维素生物技术-理论与实践 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [5] Huang X, Zhu J, Koranyi T I, et al. Effective release of lignin fragments from lignocellulose by lewis acid metal triflates in the lignin-first approach [J]. Chem Sus Chem, 2016, 9: 3 262-3 267.
- [6] Shen D, Zhao J, Xiao R, et al. Production of aromatic monomers from catalytic pyrolysis of black-liquor lignin [J]. J. Anal. Appl. Pyrol., 2015, 111: 47-54.
- [7] Miyamura, Kyohei, Kuroda, et al. Enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass assisted by a combination of acidic ionic liquids and microwave heating [J]. Chemical Engineering of Japan, 2016, 49(8): 809-813.
- [8] Gunny A A N, Arbain D, Nashef E M, et al. Applicability evaluation of deep eutectic solvents-cellulase system for lignocellulose hydrolysis [J]. Bioresource Technology, 2015, 181: 297-302.
- [9] Vigier K D O D, Chatel, G D Jérôme F. Contribution of deep eutectic solvents for biomass processing: Opportunities, challenges, and limitations [J]. Chem Cat Chem, 2015, 7(8): 1 250-1 260.
- [10] Alvarez Vasco C, Ma R, Quintero M, et al. Unique low-molecular weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization [J]. Green Chem., 2016, 18: 5 133-5 141.
- [11] 常杰, 刘钧, 郭姝君, 等. 新型深度共熔溶剂选择性分离木质素的研究 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2016, 44(6): 14-20.
- [12] Shen X, Chen T, Wang H, et al. Structural and morphological transformations of lignin macromolecules during bio-based deep eutectic solvent (DES) pretreatment [J]. ACS Sustain. Chem. Eng., 2020, 8: 2 130-2 137.
- [13] Lou R, Ma R, Lin K T, et al. Facile extraction of wheat straw by deep eutectic solvent (DES) to produce lignin nanoparticles [J]. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7: 10 248-10 256.
- [14] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, NREL/TP-510-42618 [R]. Golden: Laboratory Analytical Procedure (LAP), 2011.
- [15] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of Sugars, byproducts and degradation products in liquid fraction process samples, NREL/TP-510-42623 [R]. Golden: Laboratory Analytical Procedure (LAP), 2008.
- [16] Xia Q, Liu Y, Meng J, et al. Multiple hydrogen bond coordination in three constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass [J]. Green Chem., 2018, 20: 2 711-2 721.
- [17] Tian D, Chandra P R, Lee J S, et al. A comparison of various lignin-extraction methods to enhance the accessibility and ease of enzymatic hydrolysis of the cellulosic component of steam-pretreated poplar [J]. Biotechnol. Biofuels, 2017, 10: 157-166.
- [18] Kim K H, Dutta T, Sun J, et al. Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols [J]. Green Chem., 2018, 20: 809-815.
- [19] Liu Y, Chen W, Xia Q, et al. Efficient cleavage of lignin-carbohydrate complexes and ultrafast extraction of lignin oligomers from wood biomass by microwave-assisted treatment with deep eutectic solvent [J]. Chem Sus Chem, 2017, 10: 1 692-1 700.
- [20] 张肖肖, 娄瑞, 董继先, 等. 深度共熔溶剂应用于松木类木质素分离的研究 [J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(6): 13-17.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0011-07

分形结构银微粒导电纸的制备及其性能研究

张素风, 华 晨, 贺 斌

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

摘 要:柔性导电材料在信息媒介领域得到广泛的关注. 导电率高、化学性能稳定的导电填料是制备纤维素基柔性导电纸的重要组成部分. 本研究首先采用液相还原法制备了具有三维形貌的分形结构银微粒, 并通过调控制备反应的速率和反应物比例, 制备了具有三种形貌的分形结构银微粒. 将其与棉纤维素溶液混合, 真空抽滤得到导电纸. 结果表明:具有二级结构的分形结构银微粒具有较好的导电性, 同时具有良好的柔韧性和稳定性, 可以应用于柔性电路.

关键词:分形结构银微粒; 棉纤维素; 导电纸

中图分类号:TS761.2 **文献标志码:**A

Study on preparation and characteristic of fractal silver particles-containing conductive paper

ZHANG Su-feng, HUA Chen, HE Bin

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

Abstract:Flexible conductive materials are getting more and more attention in the field of information media. The conductive filler with high conductivity and stable chemical properties is an important part in the preparation of cellulose based flexible conductive paper. In this study, firstly, the fractal silver particles with three-dimensional morphology were prepared by liquid phase reduction method, and by adjusting the reaction rate and reactant ratio, the fractal silver particles with three kinds of morphology were prepared. It was mixed with cotton cellulose solution and vacuumized to obtain conductive paper. Results showed that the secondary structure of the fractal structure of silver particles has good electrical conductivity. At the same time, it has good flexibility and stability, which can be used in flexible circuit.

Key words:silver particle with fractal structure; cotton cellulose; conductive paper

* 收稿日期:2020-07-04
基金项目:陕西省科技厅重点产业创新链科技计划项目(2020ZDLGY11-03); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201910); 陕西省生物质化学与材料国际联合研究中心科研计划项目(2018GHJD-19)
作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:废弃物资源化利用、功能性纤维材料开发

0 引言

随着柔性电子元器件及相关技术的快速发展,柔性可生物降解材料越来越得到广泛的关注.与传统柔性材料(聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[1,2]、聚氨酯(PU)^[3]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[4,5])相比,纤维素不仅具有价格低廉、柔韧性好、可再生、可持续、可生物降解等优势,还能够实现规模化量产^[6,7].根据纤维素的结构特点,结合“绿色”材料的概念制备出更符合柔性产品要求的纸基导电材料,并使其成为柔性电子器件的重要组成部分,将对扩大纸基导电材料在柔性电子器件领域的应用具有十分重要的意义^[8].

提高纤维素纸导电性的方法主要包括:(1)涂布法:是指将导电材料(金属纳米粒子、石墨烯等)加入添加剂溶液中制备导电油墨,然后通过喷墨印刷、丝网印刷等方法将导电涂料均匀涂覆在纸张上,直接赋予纸张导电性能^[9,10].该方法的缺陷是导电性能不稳定,纸张表面的导电涂层容易剥落;(2)粘合法:如将碳纤维等导电纤维在粘合剂的作用下成型,或是与某些热熔性纤维均匀混合,高温下熔合成型.这种方法制备的柔性电子产品可以保持优异的机械性能和导电性,但是操作过程比较繁琐^[11-14];(3)湿法:是根据传统造纸工艺,在纸机湿部将导电材料与纸浆纤维混合,通过真空抽滤的方法将混合溶液抽滤成膜.这种方法易于操作,耗时较短^[15].

在金属纳米粒子中,银纳米粒子因为其相对低廉的价格、高导电性、良好的稳定性被广泛应用于柔性电子产品^[16].其中,具有独特三维分形结构银微粒由于其具有独特的形貌特征、优良的化学特性、抗菌性能和较好的生物相容性,被广泛应有与电子、化工、生物制药、日用品等行业^[9,17,18].

本文选用具有微米级主干和纳米尺寸尖端的分形结构银微粒(FSSPs)作为导电材料.相比于银片、银纳米粒子、银纳米线,分形银微粒在三维空间中具有微米级分支,并且每个分支具有很多纳米级尖端.这意味着相邻的银微粒具有丰富的接触点,使其更容易相互连接形成导电网络,从而有效的降低导电纸张的电阻.

因此,本研究采用液相还原法,通过控制银溶液与胺溶液的摩尔比与反应速度,制备了三种不同形貌的分形结构银微粒.采用棉纤维素为纤维素原料,与分形结构银微粒复合采用真空抽滤的方法制备的成本低、高导电性的柔性导电材料.实验结果表明,具有二级结构的分形结构银微粒具有较好的导电性,在与纤维素质量比为 2:1 时,其电阻率为 11.1 mΩ·cm,电导率为 90.1 S/cm.

1 实验部分

1.1 实验原料

棉纤维素,湖北金环新材料科技有限公司;硝酸银(AgNO₃),天津市大茂化学试剂厂;羟胺溶液(NH₂OH),Alfa Aesar;无水乙醇,科隆化学品有限公司;所有试剂均为分析纯,实验所用水均为去离子水.

1.2 实验仪器与设备

电子天平(BSA2245,北京市赛多利斯仪器有限公司);磁力搅拌器(HJ-6,天津市赛多利斯仪器有限公司);蠕动泵(BS100-1A,保定思诺流体科技有限公司);超声清洗机(KQ5200E,昆山市超声仪器有限公司);循环水式真空泵(SHZ-D,巩义市子华仪器有限公司);真空干燥箱(DZF,力辰科技有限公司).

1.3 实验方法

纤维素溶液的制备:称取一定量的棉纤维素,浸泡打浆后,采用 PFI 磨浆机磨浆至纤维素的打浆度为 50 °SR,测量水分备用.

分形结构银微粒的制备:采用液相还原法制备分形结构银微粒.分别配制不同摩尔比硝酸银溶液与羟胺溶液,采用双通道蠕动泵控制溶液流速制备一级形貌、二级形貌、三级形貌的分形结构银微粒.得到的溶液分别采用无水乙醇和去离子水冲洗两次,放入 60 °C 真空烘箱内干燥.

导电纸的制备:配备一定浓度的纤维素溶液,控制纤维素与分形结构银微粒的质量比分别为 1:1、4:5、2:3、4:7、1:2,将纤维素与分形结构银微粒混合均匀后,真空抽滤得到导电纸.放入真空烘箱内 60 °C 干燥.

1.4 性能检测

(1)形貌表征:采用捷克 TESCAN 公司 TESCAN VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜(SEM)和 Hitachi 公司生产的 SU8100 型扫描电子显微镜进行 SEM 测试观察样品.样品经过喷金处理,采用扫描电子显微镜对纤维及复合材料进行形貌观察,利用高真空模式,二次电子成像,加速电压为 8 kV.

(2)结构表征:采用德国布鲁克 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),在 10 °~90 °的 2θ 范围内记录 Cu Kα 辐射的 X 射线衍射光谱曲线,扫描速度为 0.2 °/s.

(3)强度测试:采用高特威尔(东莞)有限公司 AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验机进行拉伸机械强度测试.

(4)导电性能表征:采用了 RTS-9 型双电测四探针测试仪(广州)进行导电纸电导率和电阻率的测定.

2 结果与讨论

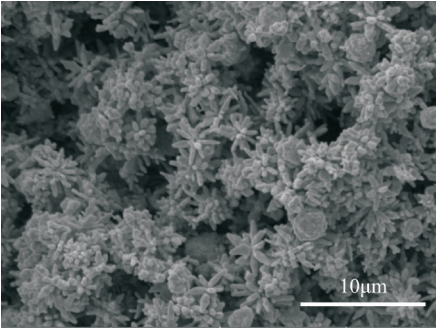
2.1 不同形貌分形结构银微粒的形貌表征

本研究采用液相还原法制备分形结构银微粒,通过调节银溶液与胺溶液的摩尔比及溶液流速制备了不同形貌的分形结构银微粒.图 1 为不同形貌银微粒在去离子水溶液中的分散图.从图 1 可以看出,从左至右溶液颜色变深,这是因为从一级结构至三级结构银微粒,分形结构银微粒的枝晶纳米结构更加完善,有了更为完善的纳米级枝晶.

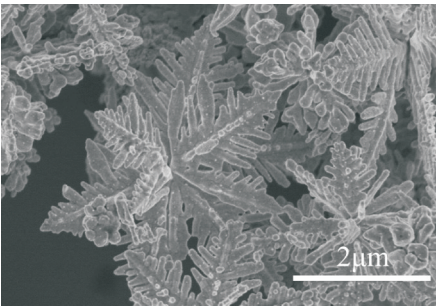


图 1 分形结构银微粒样品图(从左到右分别为一级结构、二级结构、三级结构分形结构银微粒)

为了观察不同形貌分形结构银微粒的形貌,本研究采用 SEM 对其进行了观察.从图 2 可以观察到,在银溶液与胺溶液摩尔浓度比为 1 : 2 时,制备了一级结构分形结构银微粒.这时生成的分形结构银微粒尺寸在 2~3 μm 左右,且部分为球状结构,枝晶结构不完善.



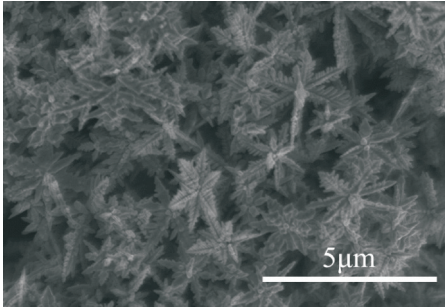
(a)放大倍数:8 000 倍



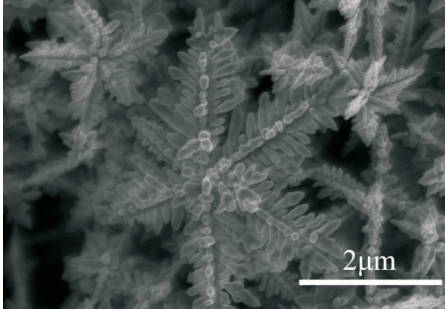
(b)放大倍数:20 000 倍

图 2 一级分形结构银微粒的 SEM 图

图 3 为硝酸银溶液与羟胺溶液摩尔比为 1 : 4 时制备的二级形貌的分形结构银微粒.这时生成的分形结构银微粒具有完善的二级枝晶结构,在一级结构的基础上具有了更多的纳米级枝晶,尺寸在 3~5 μm 左右.



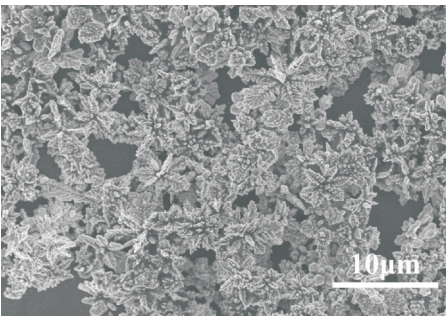
(a)放大倍数:10 000 倍



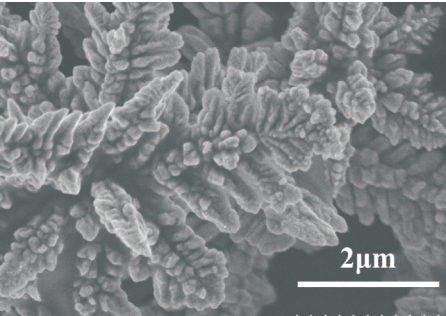
(b)放大倍数:20 000 倍

图 3 二级分形结构银微粒的 SEM 图

图 4 为硝酸银溶液与羟胺溶液摩尔比为 1 : 24 时制备的三级形貌的分形结构银微粒.这时生成的分形结构银微粒的二级结构变得更加密实,二级结构的长度明显增加,枝晶尺寸约为 5~7 μm .



(a)放大倍数:3 000 倍



(b)放大倍数:20 000 倍

图 4 三级分形结构银微粒的 SEM 图

2.2 不同形貌分形结构银微粒的结构表征

通过 XRD 对分形结构银微粒的晶体学结构进行了进一步的表征. 图 5 分别为一级结构、二级结构、三级结构分形结构银微粒的 XRD 衍射图谱. 从图中可以看出, 这三个样品都只存在(111)、(200)、(220)、(311)和(222)五个衍射峰, 与标准的面心立方结构银的衍射峰峰位非常匹配. 这证实了合成得到的分形结构银微粒是面心立方结构, 并且具有很好的结晶性和纯度^[19]. 然而对比不同形貌分形结构银微粒的(111)和(200)衍射峰强度, 二级结构和三级结构的峰强度略高于一级结构衍射峰的强度, 这说明, 分形结构银微粒的生长过程中沿着(111)和(200)晶面生长.

Yang 等^[19]通过密度泛函理论建模表明, (110)、(100)和(111)晶面的结合能分别为 0.47 eV、0.29 eV 和 0.27 eV, 当羟胺溶液与硝酸银溶液的摩尔比增加时, 银的晶面被 NH_2OH 覆盖的几率增加, (110)、(100)和(111)晶面的结合能变为 0.51 eV、0.41 eV 和 0.34 eV. 计算结果说明, NH_2OH 分子倾向于与银纳米晶体的(110)和(100)晶面结合并导致(110)和(100)晶面的钝化, 促进银原子沿(111)晶面的选择性沉积. 因此, 在初始阶段, 银纳米颗粒沿(111)方向生长以形成主干. 随着反应的继续, 生成更多的银纳米颗粒并且主干上出现新的(111)晶面. 生成的颗粒随机游走直到它们达到低能量位置或附着到银主干上. 这些附着的银纳米颗粒的生长也沿(111)方向开始, 以进一步形成二级分支.

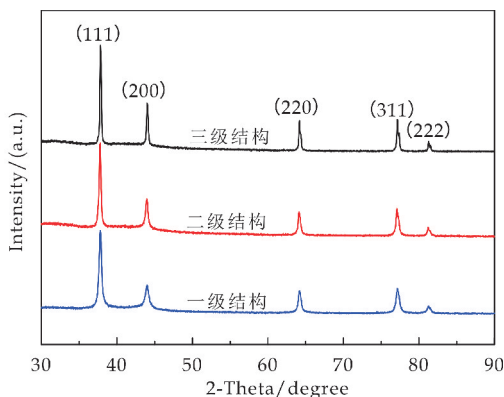


图 5 不同分形结构银微粒的 XRD 图

2.3 导电纸的强度测试

本文将二级结构和三级结构银微粒分别与纤维素溶液混合, 配置了不同质量比的分形结构银微粒/纤维素溶液, 通过真空抽滤成膜后, 对其进行了强度测试.

纸张的强度由多种因素决定, 包括纤维间相互结合力、纤维本身的强度和纤维在纸张中的分布和

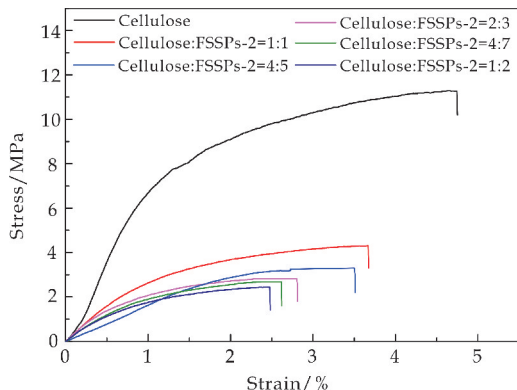
排列方向等, 其中纤维结合力的影响最为重要. 纤维间结合力主要有 4 种: (1) 氢键结合力; (2) 化学主价键力, 即纤维素分子链上基团之间的键力; (3) 极性键吸引力, 及分子之间的范德华吸引力; (4) 表面积交织力.

其中, 氢键结合力与纸张强度关系非常密切. 本实验采用的棉纤维原料经过磨浆增加了纤维的比表面积, 使得纤维表面暴露出大量羟基, 这些羟基易与极性的水分子结合形成胶体膜. 当纸幅在干燥时水分蒸发, 纤维受水的表面张力作用, 使纸幅收缩纤维之间进一步靠拢, 当两根纤维之间的距离缩小到 0.28 nm 以内时, 纤维素分子中羟基的氢原子与相邻羟基中的氧原子产生了氢键结合. 正是这种氢键结合力把纤维与纤维结合起来, 使纸张具有强度.

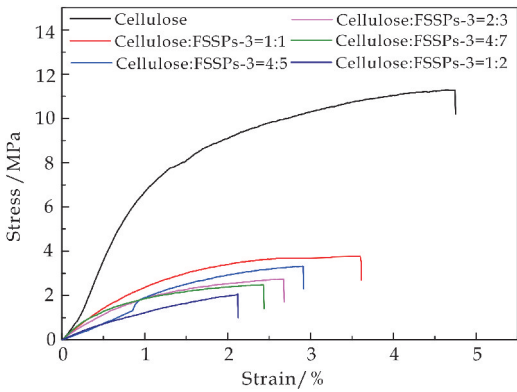
如图 6 所示, 在未添加分形结构银微粒时, 单纯的棉纤维素纸张的强度可以达到 12 MPa 左右. 添加分形结构银微粒后, 纸张的机械性能下降. 由图 6(a) 可以看出, 当纤维素与二级分形结构银微粒的质量比为 1 : 1 时, 导电纸张的机械性能从 12 MPa 降低到 4.2 MPa, 这是因为分形结构银微粒的加入破坏了纤维素本身的氢键连接. 而后面随着分形结构银微粒添加量的进一步增加, 导电纸张的机械性能从 4.2 MPa 降低到 2.4 MPa.

图 6(b) 展示了三级结构银微粒与棉纤维混合后导电纸机械强度的变化. 随着三级结构分形结构银微粒添加量的增加, 显示出了与二级结构分形结构银微粒与纤维素混合后导电纸相同的机械应力变化趋势. 但是, 当纤维素与三级结构银微粒质量比为 2 : 1 时, 其机械应力低于 2.0 MPa, 略低于二级结构银微粒在相同比例下的机械强度. 这是因为三级结构银微粒的粒径较大, 较大的粒径相比于二级结构更不易使纤维之间形成氢键结合力.

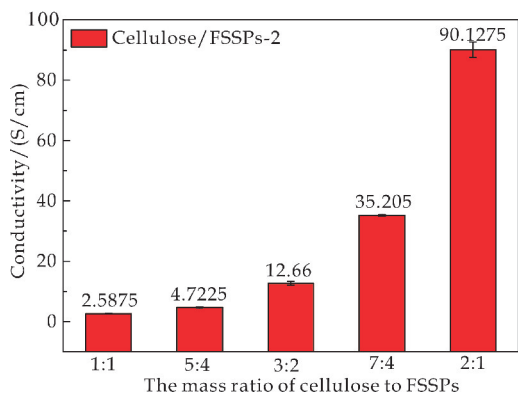
综上所述, 分形结构银微粒的加入使纤维素基导电纸的机械性能降低, 但仍保持着一定的机械性能.



(a) 二级结构分形结构银微粒/棉纤维素导电纸



(b) 三级结构分形结构银微粒/棉纤维素导电纸
图 6 不同导电纸的应力应变曲线



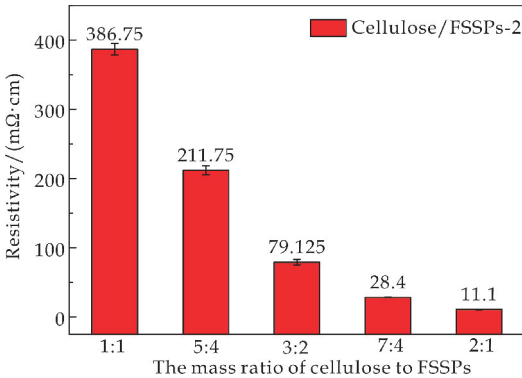
(b) 二级结构银微粒/纤维素导电纸电导率测定
图 7 二级结构银微粒/纤维素导电纸电导率与电阻率测定

2.4 导电纸的导电性能测试

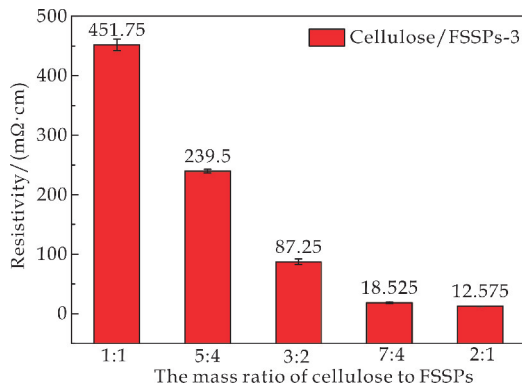
将二级结构和三级结构银微粒分别与纤维素溶液混合,配置了不同质量比的分形结构银微粒/纤维素溶液,通过真空抽滤成膜后,对导电纸张的电导率及电阻率进行了测定.

图 7 展示了二级结构银微粒/棉纤维素导电纸的电导率和电阻率的变化.由图 7 可知,随着二级分形结构银微粒与棉纤维素配比的变化,导电纸的电阻率呈下降趋势,电导率呈上升趋势.而在质量比为 3 : 2 至 7 : 4 时,电阻率大幅下降,电导率大幅上升.这是因为,随着分形结构银微粒添加量的增加,分形结构银微粒枝晶之间相互可以形成接触,从而在纤维中形成了更为完善的导电网络,使得导电性能得到改善.而在二级结构银微粒与棉纤维素配比为 2 : 1 时,电阻率达到 11.1 mΩ · cm,电导率达到 90.1 S/cm,具有优异的导电性能.同时,此时导电纸的机械性能在 2.4 MPa,也具有一定的机械性能^[20].

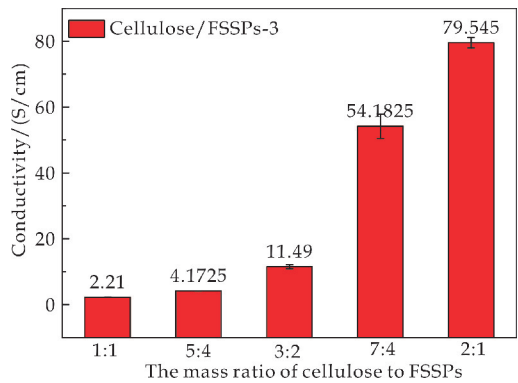
图 8 展示了三级结构银微粒/棉纤维素导电纸的电导率和电阻率的变化.随着三级分形结构银微粒与棉纤维素配比的变化,其电导率与电阻率的变化趋势与二级结构相同.在三级结构银微粒与棉纤维素配比为 2 : 1 时,电阻率达 12.5 mΩ · cm,电导率达到 79.5 S/cm.



(a) 二级结构银微粒/纤维素导电纸电阻率测定



(a) 三级结构银微粒/纤维素导电纸电阻率测定



(b) 三级结构银微粒/纤维素导电纸电导率测定

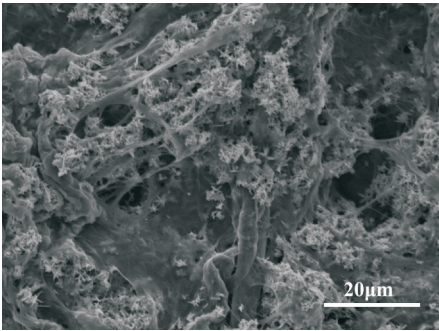
图 8 三级结构银微粒/纤维素导电纸电导率与电阻率测定

相比于二级结构银微粒相同配比下的电阻率与电导率数值,三级结构略低于二级结构.这是由于二级结构的导电纤维网络已经非常致密、完善,而三级结构银填料之间的连结已经出现重复,这种重复的连接对电阻率的降低并没有太大的贡献,反而可能还会使纤维的分散性变差,从而使银填料在导电纤维网络中分布不均匀,影响纤维网络导电性的提高.且过多的二级结构只会增加单个枝晶的质量,而几何构型却基本不变,从而对导电网络的形成贡献并不大,因此过为密集的枝晶结构反而对纸张的电阻率降低不利.

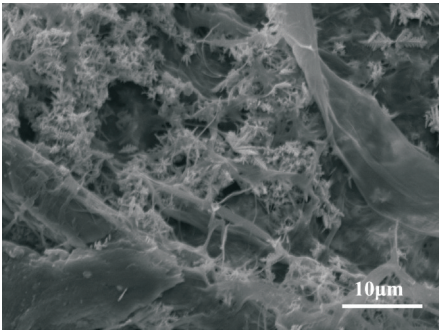
2.5 导电纸的形貌表征

将制备的分形结构银微粒与纤维素溶液混合均匀后,采用真空抽滤法制备了导电纸.图 9 分别展示了二级结构银微粒、三级结构银微粒与纤维素质量比为 4 : 5 时的 SEM 图像.

由于对棉纤维表面进行了磨浆处理,所以纤维分丝帚化,分形结构银微粒在纤维表面分丝帚化处聚集,从而留着在纤维表面.从图 9(a)可以看出,二级分形结构银微粒大多附着在纤维表面分丝帚化处,且分布较为均匀.除此以外,由于二级结构银微粒表面枝晶结构完善,可以形成完善的导电网络,从而使其电阻率较低.图 9(b)为三级结构银微粒与纤维素溶液混合后导电纸表面的 SEM 图.从图中可以看出,三级结构的枝晶结构增多,且聚集分散在纤维表面.

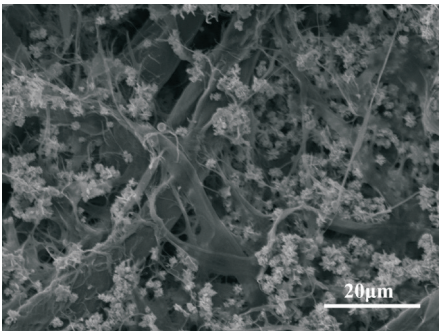


(a1)放大倍数:3 000 倍

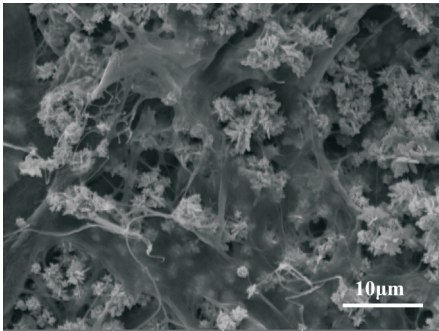


(a2)放大倍数:5 000 倍

(a)二级结构银微粒/纤维素导电纸表面 SEM 图



(b1)放大倍数:3 000 倍



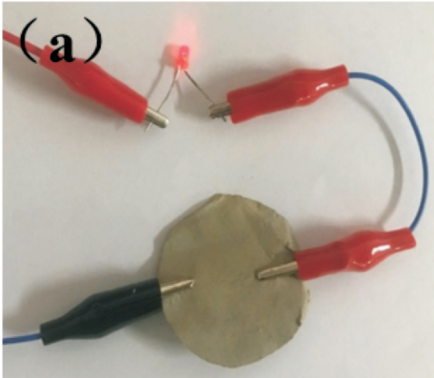
(b2)放大倍数:5 000 倍

(b)三级结构银微粒/纤维素导电纸表面 SEM 图

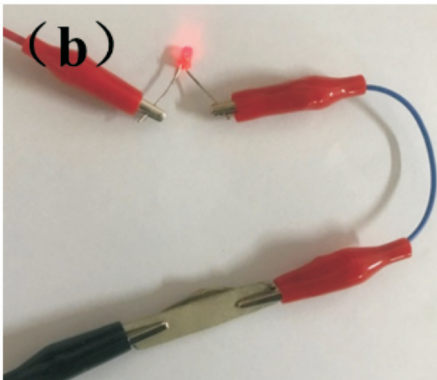
图 9 分形结构银微粒/纤维素导电纸表面 SEM 图

2.6 导电纸在柔性电路中的应用

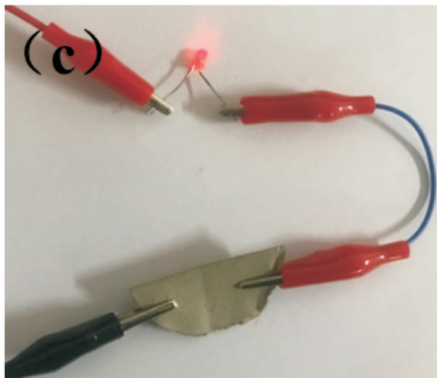
导电纸具有广泛的应用,本文将其做了简单的应用,即导电纸与 LED 连接制作柔性电路,其结果如图 10 所示.从图 10(a)可以看出,在嵌入式柔性电极未受到外力作用时,整个电路是联通状态,LED(发光二极管)能够正常发光.当导电纸处于折叠状态和弯曲状态时,所组成的柔性电路不受影响,LED 仍然可以很好地工作,如图 10(b)、(c)所示.图 10(d)显示:即使在强烈的随机揉捏后,柔性电路中的 LED 仍然能够正常发光 LED 的亮度依旧如初.虽然组成柔性电路只是导电纸的简单应用,并没有完全发挥出其巨大的应用潜力,但是依然能够从中直观地看出导电纸电极具有很好的柔韧性和稳定性.



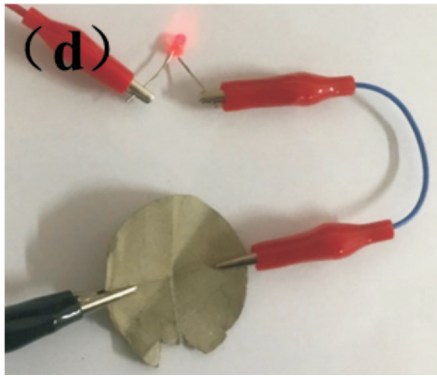
(a)释放状态



(b)折叠状态



(c) 弯曲状态



(d) 揉捏状态

图 10 各种变形条件下导电纸电路的图片

3 结论

本研究使用液相还原法,通过控制硝酸银溶液与羟胺溶液的摩尔配比和反应过程中的溶液流速,成功制备了一级结构、二级结构、三级结构的分形结构银微粒.将其与棉纤维素溶液共混后,通过真空抽滤制备了导电纸,二级结构分形结构银微粒导电纸具有优异的导电性,电导率可以达到 90.1 S/cm,同时机械性能保持在 2.4 MPa.同时,可以应用于柔性电路的组成,具有良好的柔韧性和稳定性.

参考文献

[1] Xu Q., Shen W., Huang Q., et al. Flexible transparent conductive films on PET substrates with an AZO/Ag-NW/AZO sandwich structure [J]. J. Mater. Chem. C, 2014, 2(19): 3 750-3 755.

[2] Hu M., Gao J., Dong Y., et al. Flexible transparent PES/silver nanowires/PET sandwich-structured film for high-efficiency electromagnetic interference shielding[J]. Langmuir, 2012, 28(18): 7 101-7 106.

[3] Li M., Li H., Zhong W., et al. Stretchable conductive polypyrrole/polyurethane (PPy/PU) strain sensor with netlike microcracks for human breath detection[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(2): 1 313-1 319.

[4] Wu C., Jiu J., Araki T., et al. Biaxially stretchable silver nanowire conductive film embedded in a taro leaf-templated

PDMS surface[J]. Nanotechnology, 2017, 28(1): 1-6.

[5] Li C. Y., Liao Y. C. Adhesive stretchable printed conductive thin film patterns on PDMS surface with an atmospheric plasma treatment[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 18(8): 11 868-11 874.

[6] Hajian A., Wang Z., Berglund L. A., et al. Cellulose nanopaper with monolithically integrated conductive micropatterns[J]. Advanced Electronic Materials, 2019, 5(3): 1 800 924.

[7] Chen Z., Yu W., Du Z.. Study of electrothermal properties of silver nanowire/polydopamine/cotton-based nanocomposites[J]. Cellulose, 2019, 26(10): 5 995-6 007.

[8] Yang Y., Huang Q., Payne G. F., et al. A highly conductive, pliable and foldable Cu/cellulose paper electrode enabled by controlled deposition of copper nanoparticles[J]. Nanoscale, 2019, 11(2): 725-732.

[9] Mun S., Zhai L., Min S. K., et al. Flexible and transparent strain sensor made with silver nanowire-coated cellulose[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2015, 27(8): 1 011-1 018.

[10] Montanino M., De Girolamo Del Mauro A., Tesoro M., et al. Gravure-printed PEDOT:PSS on flexible PEN substrate as ITO-free anode for polymer solar cells[J]. Polymer Composites, 2015, 36(6): 1 104-1 109.

[11] 蒋海洋, 曾靖山, 王宜, 等. 碳纤维/芳纶纤维纸基复合材料电导率逾渗阈值的研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(6): 8-14.

[12] 庞志鹏, 孙晓刚, 程晓圆, 等. 碳纤维-碳纳米管复合导电纸的制备及电磁屏蔽性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(5): 1 314-1 319, 1 324.

[13] 唐婷婷, 张园园, 张佳琳, 等. 碳纤维导电纸的制备及性能研究[J]. 中华纸业, 2020, 41(2): 6-12.

[14] 王亚丽, 胡蓉蓉, 华飞果, 等. 高导电、导热碳纸的制备及性能表征[J]. 中国造纸, 2019, 38(7): 21-27.

[15] Zou Z., Zhou W., Zhang Y., et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitor constructed by free-standing cellulose/reduced graphene oxide/silver nanoparticles composite film[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 45-55.

[16] Li Z., Wang L., Chen S., et al. Facile green synthesis of silver nanoparticles into bacterial cellulose[J]. Cellulose, 2014, 22(1): 373-383.

[17] Shi L., Song J., Zhang Y., et al. High performance flexible organic photomultiplication photodetector based on an ultra-thin silver film transparent electrode[J]. Nanotechnology, 2020, 31(31): 314 001.

[18] Ajmal C. M., Bae S., Baik S.. A superior method for constructing electrical percolation network of nanocomposite fibers; In situ thermally reduced silver nanoparticles[J]. Small, 2019, 15(1): e1 803 255.

[19] Yang C., Cui X., Zhang Z., et al. Fractal dendrite-based electrically conductive composites for laser-scribed flexible circuits[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8 150.

[20] Zhang H., Sun X., Hubbe M. A., et al. Highly conductive carbon nanotubes and flexible cellulose nanofibers composite membranes with semi-interpenetrating networks structure [J]. Carbohydr Polym, 2019, 222: 115 013.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0018-06

水热一步法制备硅酸铝钾及其对水稻促生作用的研究

朱 超¹, 张文婷¹, 孔新刚², 贾 柳¹, 岳丹晴¹

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用钾长石在 KOH 碱液作用下极易脱去 SiO₂ 而转变为钾霞石相这一思路,使 K₂O 富集,并通过酸化重组生成硅酸铝钾,实现速释硅钾无机肥的绿色制备,并利用水培和土培法研究所制备的硅酸铝钾溶液对水稻萌发和幼苗生长的影响.结果表明:钾长石在 4 mol/L KOH 水热反应 12 h 即可生成具有块状或棒状钾霞石,钾霞石需在极低酸性条件下才能溶出 K⁺ 而不破坏原有钾霞石形貌;土培条件下水稻的株高、叶绿素含量、植物体内硅含量和植物体内钾含量都有显著增加,水稻的株高和总叶绿素含量相较于空白组分别平均增加 89.4%、359.3%,表明硅酸铝钾溶液对水稻幼苗的生长发育具有促进作用;随处理浓度的增加,土壤中矿物元素含量呈现递增趋势,表示硅酸铝钾溶液对土壤肥力具有改良作用.

关键词:钾长石;硅酸铝钾;水热法;水稻;肥力

中图分类号:X709.5 **文献标志码:**A

One-step hydrothermal preparation of potassium aluminum silicate and its effect on rice seedling growth

ZHU Chao¹, ZHANG Wen-ting¹, KONG Xin-gang², JIA Liu¹, YUE Dan-qing¹

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

Abstract: In this paper, the idea that potassium feldspar can easily remove SiO₂ and transform into potassium nepheline phase under the action of KOH alkali liquor was used to enrich K₂O and to produce aluminium potassium silicate through acidification and reorganization to realize green preparation of quick-release silicon potassium inorganic fertilizer, and the effects of aluminium-potassium silicate solution on rice germination and seedling growth were studied by hydroponic and soil culture methods. The results show that potassium feldspar can form massive or rod-like potassium nepheline after hydrothermal reaction of 4 mol/L KOH for 12 hours, and potassium nepheline needs very low acidity to dissolve K⁺ without destroying the original morphology of potassium nepheline. The plant height, chlorophyll content, silicon content and potassium content in plants were significantly increased under soil culture, the plant height and total chlorophyll content of rice in soil culture increased by 89.4% and 359.3% respectively, which indicated that potassium aluminium silicate solution could pro-

* 收稿日期:2020-05-27
基金项目:国家“十三五”科技专项计划项目(2017ZX07602-001)
作者简介:朱 超(1981—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:污染环境微生物学、环境毒理学

mote the growth and development of rice seedlings; With the increase of treatment concentration, the content of mineral elements in soil showed an increasing trend, indicating that the solution of aluminium and potassium silicate could improve soil fertility.

Key words: potassium feldspar; potassium aluminum silicate; hydrothermal method; rice; fertilit

0 引言

我国钾长石矿资源分布广泛、储量极大^[1]. 因此, 基于钾长石富含硅、钾等多种中微量元素的特点, 以其为主要原料开发制备, 如钾肥等矿质肥料产品, 又因其兼具较好的土壤改良效果, 同时可补充土壤中不断流失的矿质元素, 在农业中得到了较快发展^[2]. 常用来分解钾长石的方法主要有中高温焙烧法、中高温熔浸法、低温酸分解法、低温碱分解法和微生物法, 但这些方法存在能耗高、生产成本低、工艺流程复杂且容易污染环境等问题^[3,4]. 因此, 更高效、节能、环保综合利用钾长石为目前的难点.

近些年来, 通过以钾长石制备钾肥以促进植物生长或从钾长石中提钾制备土壤改良剂的研究较多, 但以钾长石为原料制备硅肥较为少见. 硅是植物的一个重要的矿质成分. 它对冬瓜棉花等作物在促进其生长发育和营养吸收、提高其对非生物逆境胁迫和生物逆境胁迫的抗性等方面都具有重要作用^[5].

蔡德龙^[6]调查表明, 我国有 50% 的耕地面积缺硅, 并且随农作物产量的提高, 缺硅面积呈增大的趋势. 对于嗜硅植物, 土壤硅含量较低还会引起植物在生长过程中产生不良症状. 番茄在缺乏硅营养时不能正常生长, 其缺硅症状主要表现为叶片轻微变黄, 下部叶出现坏死斑, 并逐步向上部叶发展; 新叶畸形, 生长点停止发育, 开花后不能正常授粉, 果实畸形或不结果^[7]. 另外, 实验表明, 在缺硅条件下水稻生长异常, 光合速率下降. 在生育前期表现为叶片下披, 呈垂柳状, 分蘖期植株基部叶片出现由锰毒引起的褐色坏死斑; 生育后期表现为延迟抽穗, 产量下降^[8]. 现有研究表明, 作物对中量元素硅的需求量仅次于对氮、磷、钾的需求量, 是作物生长所必须的第四大元素^[9], 但目前对硅肥的研究较少.

目前, 能提供快速矿物质元素释放的土壤改良剂和植物促剂是目前场地修复领域的热点需求之一. 而自然环境中存在大量的低值矿物质资源可作为此类改良剂的原材料. 虽然我国的可溶性钾资源非常贫乏, 但难溶性钾资源却储量丰富. 本研究拟利用钾长石在 KOH 碱液作用下极易脱去 SiO₂ 而转变为钾霞石相这一特点, 使 K₂O 富集, 通过 KOH-

H₂O 介质中钾长石的水热分解反应(脱硅反应)和酸化重组生成硅酸铝钾, 实现快速释钾和硅元素的复合改良剂的节能制备, 制备出一种硅钾复合肥应用于农业方面, 具有十分重要的环保、经济和现实意义, 研究成果具有潜在广阔的应用前景.

1 实验部分

1.1 钾长石制备钾霞石

用 KOH 和蒸馏水配制浓度为 2 mol/L、4 mol/L、6 mol/L KOH 溶液 30 mL; 分别加入 0.5 g 钾长石粉体, 搅拌均匀, 放入反应釜中在搅拌式水热炉中 200 ℃ 处理 12 h^[10]; 反应完成后取出样品用去离子水洗涤、抽滤、干燥, 获得样品并称量剩余样品质量. 采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对样品进行表征和观察.

1.2 硅酸铝钾溶液制备

用 98% 硫酸和蒸馏水配制浓度为 0.5 mol/L 硫酸溶液 30 mL; 在配制的硫酸溶液烧杯中分别加入制得的钾霞石粉体 0.2 g, 常温下搅拌 4 h; 反应完成后取出样品, 用去离子水洗涤、抽滤、干燥, 获得样品并称量剩余样品质量, 滤液用于制取硅酸铝钾肥料溶液.

1.3 水稻幼苗培养

选取同样大小的饱满水稻种子, 用 5% 的次氯酸钠溶液浸泡 10 min, 再用去离子水在 25 ℃ 条件下避光浸泡 24 h; 将种子均匀铺撒在垫有湿润滤纸的培养皿中, 放于人工气候箱中, 在温度为 28±1 ℃, 相对湿度为 80%, 光照强度 1 000~2 000 lx 的条件下培养 10 天. 选取长势一致的的水稻幼苗移栽至土壤中. 硅酸铝钾溶液水培处理浓度设置为 0、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、70 mg/L、100 mg/L. 每个处理水平设 6 个重复; 由于土培条件下土壤介质会对植物吸收营养物质有阻碍作用, 而水培是根系直接与营养物质接触, 因此整个生长期用 5/4 营养液进行浇灌(硅酸铝钾土壤浓度为对应水培浓度设置, 单位为 mg/kg), 保持淹水层 2~3 cm, 处理 15 天后进行各指标监测.

1.4 植株及土壤铬指标测定

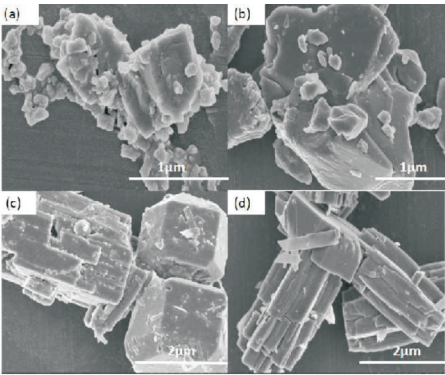
用刻度尺测量植株的株高根长; 用分光光度法

测定植物叶片中叶绿素含量;用 ICP(电感耦合等离子体发射光谱)测定硅、钾元素含量,具体方法参照陈超子等^[11]的具体描述进行;参照鲍士旦主编的《土壤农化分析(第三版)》^[12]中的方法测定土壤中的碱解氮、速效磷、速效钾、有效硅。记录数据,利用 SPSS 18.0 进行统计、显著性检验分析,结果利用 origin8.5 制成柱状图。其中显著性分析选用的是 Duncan's 新复极差检验法。

2 结果与讨论

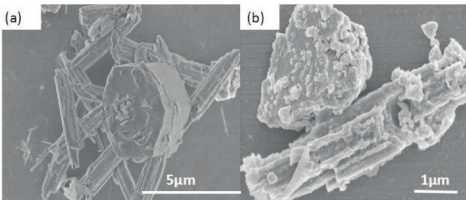
2.1 KOH 浓度对钾长石粉体水热处理的影响

从图 1 可以看出,2 mol/L 的 KOH 处理前后产物的形貌没有明显的变化,都为无规则的颗粒形貌。4 mol/L 和 6 mol/L 的 KOH 处理前后产物的形貌发生明显的变化,生成规则的块状或者棒状形貌。经过 0.5 mol/L 硫酸溶液处理后钾霞石的形貌遭到了破坏,并呈现出无规则形貌,如图 2 所示。



(a)钾长石粉体 (b)2 mol/L 的 KOH 水热 (c)4 mol/L 的 KOH 水热 (d)6 mol/L 的 KOH 水热

图 1 钾长石粉体 KOH 水热处理前后样品的 SEM 照片



(a)钾霞石粉体 (b)0.5 mol/L 的硫酸搅拌

图 2 钾霞石粉体硫酸常温搅拌处理后样品的 SEM 照片

2.2 硅酸铝钾浓度对种子萌发的影响

如图 3 所示,硅酸铝钾溶液处理较之空白,1 mg/L 和 5 mg/L 处理浓度下其对萌发率影响不大,略低于空白,但当处理浓度达到 10 mg/L 时,萌发率显著下降,在 50 mg/L、100 mg/L、300 mg/L 时无萌发行发现,显示出对种子萌发抑制效应。

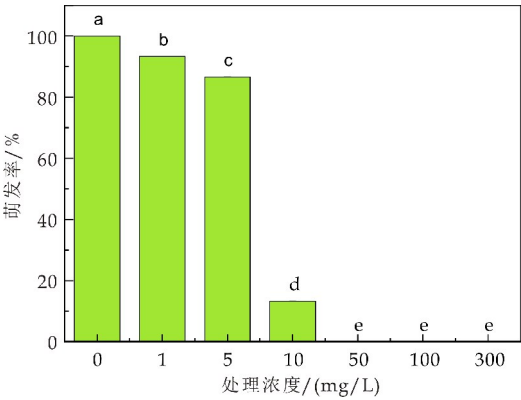


图 3 各浓度硅酸铝钾处理种子萌发率

萌发实验并未体现所制备硅钾矿粉酸溶体系对种子萌发的特殊促进效应,相反较之空白对萌发有一定干扰。

2.3 硅酸铝钾浓度对水稻生长情况的影响

2.3.1 硅酸铝钾浓度对水稻株高的影响

图 4 显示出水稻的株高随处理浓度的增大而增大,各处理组水稻植株株高皆大于空白组。最高值出现在 100 mg/L 处理中,较空白组高出 174.2%。孙星等^[13]研究表明,施用不同用量的水溶性硅肥均可以显著增加水稻的生物量,硅肥处理 S1 比对照的生物量提高了 46.07%,硅肥处理 S2 和 S3 分别比对照生物量高出 30.86%和 32.14%。硅既能促进根系生长,提高根系活力^[14],又能使 R/T 随硅浓度的增加而降低,因此可促进地上部的生长^[15]。

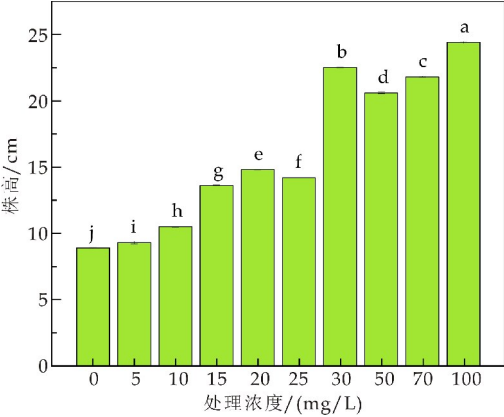


图 4 土培条件下各浓度处理水稻株高

2.3.2 硅酸铝钾浓度对水稻叶绿素的影响

从图 5 可知,硅酸铝钾溶液的处理对土培水稻叶片内色素含量具有显著的影响。水稻叶片中叶绿素 a、叶绿素 b 以及总叶绿素含量均随着处理中硅酸铝钾溶液浓度先减少再增大。在低处理浓度范围内(0~25 mg/kg),水稻叶片中叶绿素 a、叶绿素 b 及总叶绿素含量均随处理浓度的增加而降低,而在高处理浓度范围内(30~100 mg/kg)则正好相反。

70 mg/kg 处理中各色素含量最高,与空白组相比分别增加了 688.9%、520.6%、619%,差异显著.可以表明处理浓度在 70 mg/kg 时光合作用和光能转换效率最大,有利于土培水稻叶片色素的合成.

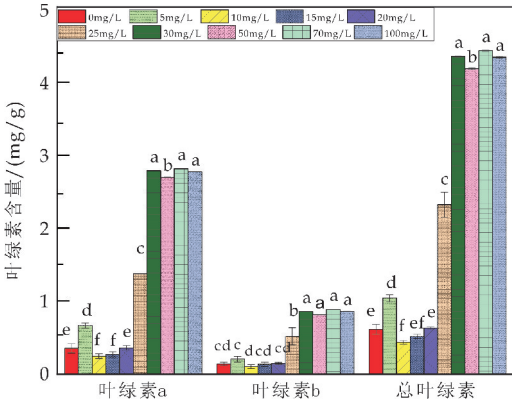


图 5 土培条件下各浓度处理水稻叶绿素含量

2.3.3 水稻体内硅、钾含量

图 6 显示出各浓度处理组水稻植株叶片中的硅含量均低于空白组,在 50 mg/kg 处理中达到最低,较空白组减少了 45.2%;而茎中硅含量均高于空白组,在 20 mg/kg 处理下最高,较空白组增加了 28.33%. 不同处理浓度对水稻叶片、茎、根系内钾含量的影响存在着差异,在低处理浓度范围内(0~20 mg/kg),水稻植株叶片中的硅含量大于茎中的硅含量;在高处理浓度范围内(20~100 mg/kg),水稻植株茎中的硅含量大于叶片中的硅含量.随处理浓度增加,水稻叶片、茎中的硅呈现出不同的变化趋势,可能是由于水稻吸硅后,在导管中会将硅酸输送过程中聚合成硅胶沉积下来,不能再作为硅的给源供植物的其它部分再利用^[16].

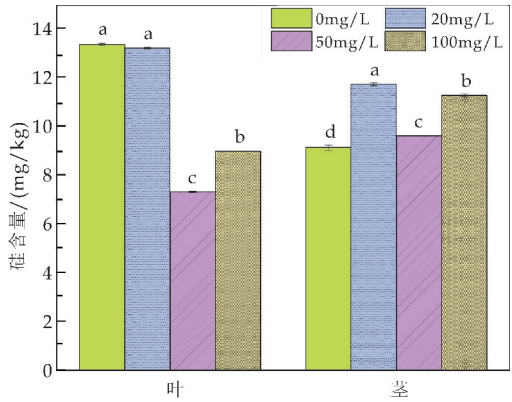


图 6 土培条件下各浓度处理水稻体内硅含量

由图 7 可以看出,水稻植株叶片和茎中的钾含量随着处理浓度的增大而升高,且处理组叶片和茎中的钾含量皆高于空白组,在 50 mg/kg 处理中达到最大值,相较于空白组分别增大了 193.6%, 69.9%. 同时,图 7 还显示出在水稻器官中,茎中的

钾含量高于叶片中的钾含量.钾能促进水稻对氮素的利用,增强抗硫化氢毒害的能力.另外,叶片含钾量与叶片光合效率呈一定的正相关,叶片含钾量越高,光合效率越高,反之,则越低^[17].

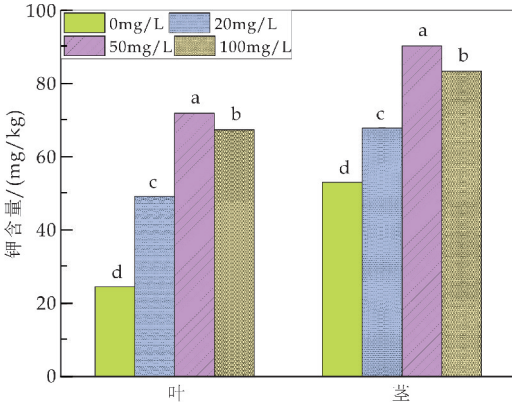


图 7 土培条件下各浓度处理水稻体内钾含量

2.4 硅酸铝钾溶液对土壤养分的影响

2.4.1 土壤碱解氮

由图 8 可知,土壤碱解氮含量随着处理浓度的增大先升高后降低,在 10 mg/kg 处理中土壤碱解氮含量最高,较空白组增长 44.4%. 土壤碱解氮含量出现先增大后减小的趋势,可能由于随着硅酸铝钾溶液浓度的增加,硅肥能促使土壤中的氮元素矿化,导致土壤碱解氮含量增加^[18],促进土培水稻植株对土壤中氮的吸收,又导致土壤中碱解氮含量减少.

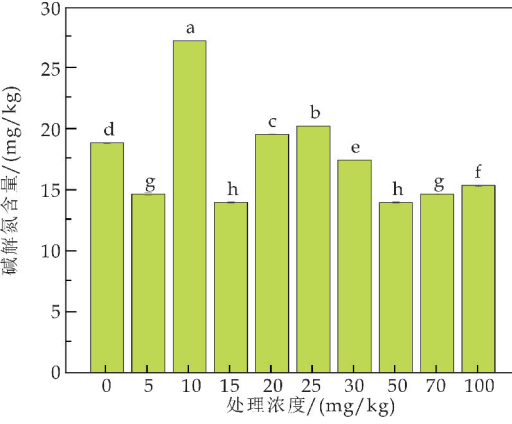


图 8 各浓度处理土壤碱解氮含量

2.4.2 土壤速效磷

本研究测定了不同处理浓度的土壤速效磷含量,其结果如图 9 所示.从图中发现,低处理浓度范围内(0~25 mg/kg)的土壤速效磷均低于空白组,随处理浓度的增大,土壤速效磷含量降低,在 15 mg/kg 处理浓度下的处理组最低,较低于空白组 53.3%;高处理浓度范围内(30~100 mg/kg)的土壤速效磷含量均高于空白组,随处理浓度的增大,土壤速效磷含量递增,在 100 mg/kg 处理浓度下

的处理组最高,较高于空白组 156.8%。

由上述分析可知,硅酸铝钾溶液处理能弥补磷肥不足的状况,提高其使用效率^[19],因为硅素对磷素有强滞留性^[20]。胡克伟等^[21]也证实,硅、磷元素进入到溶液中的方式直接影响到他们的吸附竞争性,当土壤有效磷不足时,由竞争性吸附机制使得磷的含量大幅增多,进而各高浓度处理组的土壤有效磷含量超出空白^[22]。

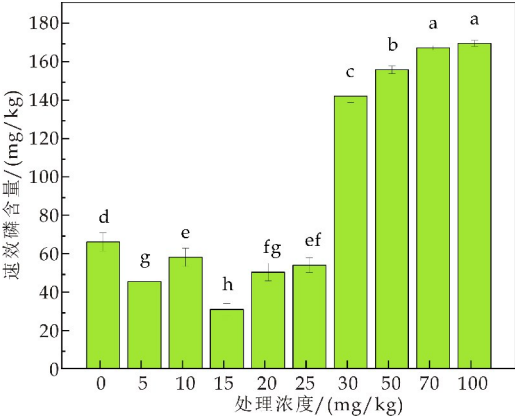


图 9 各浓度处理土壤速效磷含量

2.4.3 土壤速效钾

由图 10 可知,低处理浓度范围内(0~25 mg/kg)只有 20 mg/kg 处理浓度下的土壤速效钾含量高于空白组,其余均低于空白组,20 mg/kg 处理浓度较空白组增加 56.9%;高处理浓度范围内(30~100 mg/kg)土壤速效钾含量均高于空白组,且呈增大趋势,在处理浓度为 100 mg/kg 时达到最大值,较空白组增加 150.8%

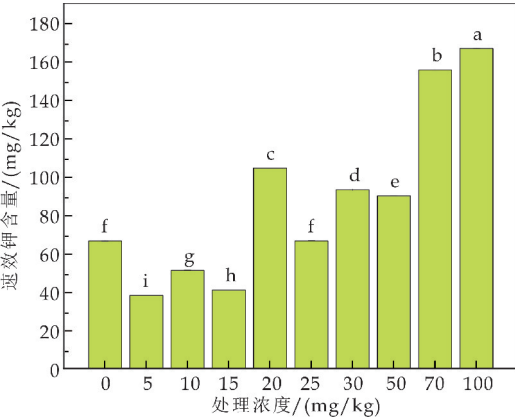


图 10 各浓度处理土壤速效钾含量

2.4.4 土壤有效硅

由图 11 可知,随着处理浓度的增大,水稻土壤有效硅含有量递增。在低处理浓度范围内(0~25 mg/kg),土壤有效硅含量高于空白组,但与空白差异不显著;在高处理浓度范围内(30~100 mg/kg),土壤有效硅含量显著高于空白组。在 100 mg/kg 处理浓度下土壤有效硅含量最高,较于空白组增加了 77%。

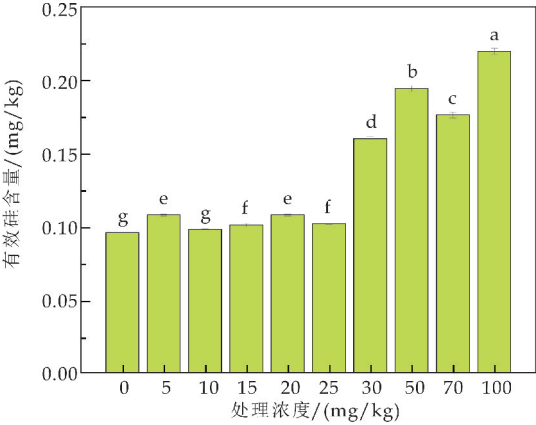


图 11 各浓度处理土壤有效硅含量

硅素能够促使水稻的生物量增长,提升水稻对相关营养元素吸收利用的效率、效果。以上结果表明,硅酸铝钾溶液的土培处理能够促进水稻的生长发育。

李爽^[23]通过水稻施硅实验得出结论,与空白相比硅制剂使土壤碱解氮含量提高 5.96%~32.73%;使土壤速效磷含量提高 7.36%~30.47%;使土壤速效钾含量增加 49.72%~68.41%;有效硅含量增加 7.43%~39.15%。熊丽萍等^[24]通过田间试验得出施硅处理较空白组的土壤碱解氮含量有一定提升但变化差异不显著,最大增加了 6.4%;土壤有效磷含量存在降低的趋势,处理组较空白组分别降低 9.6%~40.7%。

3 结论

(1) 钾长石粉体在碱浓度低于 2 mol/L 时不能完全反应生成钾霞石,在碱浓度为 4 mol/L 时可以生成具有一定形貌的钾霞石。棒状钾霞石在常温下与 0.5 mol/L 的硫酸反应会使钾霞石原有的规则形貌遭到破坏,变成无规则颗粒状;

(2) 萌发实验并未体现所制备的硅酸铝钾溶液对种子萌发的特殊促进效应,相反较之空白对萌发有一定干扰;土培条件下不同浓度硅酸铝钾的施用显著提高了水稻的株高、叶绿素含量、植物体内硅含量和植物体内钾含量,说明土培条件下硅酸铝钾溶液具有快速释放硅钾元素的效能,且生物可给度较高,对水稻幼苗的生长发育具有促进作用;

(3) 处理组营养物质含量几乎都高于空白组,且随使用浓度增加土壤养分含量增加,表示硅酸铝钾溶液对土壤肥力具有改良作用。

参考文献

[1] 宋一涵,李洪枚,马淑花,等. 钾长石提钾及制备复合肥料的研究进展[J]. 过程工程学报,2018,18(2):241-257.
[2] 孙蓟锋,王旭,侯晓娜,等. 我国钾长石土壤调理剂的发展现状与问题分析[J]. 中国土壤与肥料,2018(4):1-7.
[3] 王渭清,潘磊,李龙涛,等. 钾长石资源综合利用研究现状及建议[J]. 中国矿业,2012,21(10):53-57.

[4] Huang K, Meng X W, Wang G L. Research progress of extracting potassium from potassium feldspar[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2011, 26(5): 16-19.

[5] 陈亮, 丁枫, 蔡丽萍, 等. 不同硅浓度对梗稻形态和光合生理机制的影响[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(31): 15 100-15 102, 15 110.

[6] 蔡德龙. 国内外硅肥研究与应用进展[J]. *磷肥与复肥*, 2017, 32(1): 37-39.

[7] 曹逼力, 徐坤, 石健, 等. 硅对番茄生长及光合作用与蒸腾作用的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2013, 19(2): 354-360.

[8] 邢雪荣, 张蕾. 植物的硅营养研究综述[J]. *植物学通报*, 1998, 15(2): 33-40.

[9] 赵风兰, 刘彩玲, 张洁. 硅钾肥对青菜产量品质和土壤养分影响研究[J]. *地域研究与开发*, 2012, 31(6): 161-164.

[10] 茹广川, 伊松涛, 喻璠, 等. 水热法钾长石制取酸溶性硅酸铝钾棒状粒子的研究[J]. *材料科学*, 2017, 7(7): 666-673.

[11] 陈超子, 田晓娅. ICP-AES 同时测定植物中十八种元素的方法研究(灰化法)[J]. *光谱实验室*, 1993(6): 4-8.

[12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2007.

[13] 孙星, 朱克亚, 刘勤, 等. 皖南山区稻田土壤施用硅肥效应研究[J]. *中国农学通报*, 2016, 32(6): 6-10.

[14] 瞿廷广, 施正连, 丁江妹. 硅肥对直播水稻的抗逆性和产量的影响[J]. *土壤肥料*, 2003(5): 26-28.

[15] 邢海燕, 刘云亭. 水稻施硅肥效分析[J]. *新农业*, 2001(8): 30.

[16] 刘景凯. 硅对水培大蒜生长及生理生化特性的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.

[17] 邓瑞灿. 水稻栽培所需营养元素略谈[J]. *农业开发与装备*, 2015(2): 77.

[18] Szulc W, Rutkowska B, Hoch M, et al. Exchangeable silicon content of soil in a long-term fertilization experiment[J]. *Plant Soil & Environment*, 2015, 61(10): 458-461.

[19] Pati S, Pal B, Badole S, et al. Effect of silicon fertilization on growth, yield, and nutrient uptake of rice[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2016, 47(3): 284-290.

[20] 王伟, 徐丹. 改性倍半硅氧烷杂化膜的制备及光学性能研究[J]. *广东化工*, 2016, 43(3): 16-17.

[21] 胡克伟, 颜丽, 关连珠. 土壤硅磷元素交互作用研究进展[J]. *土壤通报*, 2004, 35(2): 230-233.

[22] 张超. 硅制剂对水稻生长及土壤养分有效性的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017.

[23] 李爽. 硅制剂对土壤养分有效性和水稻养分吸收及产量的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.

[24] 熊丽萍, 蔡佳佩, 朱坚, 等. 硅肥对水稻-田面水-土壤氮磷含量的影响[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(4): 1 127-1 134.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 5 页)

[9] A Beharaj, E Z Mc Caslin, W A Blessing, et al. Sustainable polycarbonate adhesives for dry and aqueous conditions with thermoresponsive properties[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 793-811.

[10] A Sangroniz, J Zhu, X Tang, et al. Packaging materials with desired mechanical and barrier properties and full chemical recyclability[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 284-312.

[11] G S Heo, S Cho, K L Wooley, et al. Preparation of degradable polymeric nanoparticles with various sizes and surface charges from polycarbonate block copolymers[J]. *Macromolecular Research*, 2019, 27(11): 1 173-1 178.

[12] Y Liu, H Zhou, J Guo, et al. Completely recyclable monomers and polycarbonate: Approach to sustainable polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(17): 4 940-4 944.

[13] Y Feng, B Wang, Y Chen, et al. A facile strategy for functionalizing silica nanoparticles by polycarbonate degradation and its application in polymer nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 119(8): 295-298.

[14] 白毓黎, 张通, 白富栋, 等. 酶解秸秆残渣中木质素的提取及应用[J]. *精细化工*, 2020, 37(3): 479-485.

[15] 董佳琪, 马晓军. 木质素增强生物塑料的研究进展[J]. *上海包装*, 2019(8): 10-14.

[16] 吕思美, 李佳珠, 杨冬梅, 等. 酶解木质素的分离与研究进展[J]. *云南化工*, 2017, 44(6): 8-12.

[17] 周静, 胡立红, 周永红, 等. 酶解木质素的提取及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(4): 245-246, 251.

[18] 刘晓玲, 程贤胜. 酶解木质素的分离与结构研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2007, 15(3): 41-46, 51.

[19] B Jiang, C Chen, Z Liang, et al. Lignin as a wood-inspired binder enabled strong, water stable, and biodegradable paper for plastic replacement[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(4): 198-204.

[20] J Ni, Y Wu, F Tao, et al. A coenzyme-free biocatalyst for the value-added utilization of lignin derived aromatics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 1 214-1 217.

[21] L Dai, R Liu, C Si. A novel functional lignin-based filler for pyrolysis and feedstock recycling of poly(L-lactide)[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(8): 1 777-1 783.

[22] P Figueiredo, K Lintinen, J T Hirvonen, et al. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 93: 233-269.

[23] A Duval, M Lawoko. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 85: 78-96.

[24] Matsukizono H, Endo T. Reworkable polyhydroxyurethane films with reversible acetal networks obtained from multifunctional six-membered cyclic carbonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 884-887.

[25] 王龙. 叔胺类聚氨酯催化剂的合成工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.

[26] F I Altuna, C E Hoppe, R J J Williams. Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 113: 297-304.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0024-06

凤县某铅锌尾矿库周边土壤镉污染特征及风险评估

任心豪, 贺 飞, 陈 乔, 何佳怡, 杨淑媛

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:选取凤县某铅锌尾矿库周围土壤为研究对象,测定了土壤样品中镉(Cd)含量和形态分布,并利用潜在生态风险指数法和模糊数学综合评价法进行了风险评价.研究结果显示,该区域土壤 pH 为 7.5~8.5,为碱性土壤.土壤中 Cd 含量为 2.19~9.93 mg·kg⁻¹,平均含量为 4.62 mg·kg⁻¹.所有采样点中土壤 Cd 含量均高于农用地土壤污染风险筛选值,超标倍数为 3.65~16.5,而且 56% 的采样点中土壤 Cd 含量超过了农用地土壤污染风险管制值.土壤中 Cd 主要以弱酸提取态和残渣态为主,大部分土壤样品中这两种形态占 50% 以上,其中弱酸提取态 Cd 含量变化为 12.45%~63.23%.潜在生态风险评估结果显示,73% 的采样点 Cd 污染风险为 IV 及以上水平.模糊数学评估结果低于潜在生态风险评估结果,但该区域仍有 80% 的采样点为 III 级及以上水平,两种评估方法均显示出该区域土壤 Cd 污染风险较强,应采取有效措施进行土壤修复,降低 Cd 污染风险.该研究旨在为秦岭生态环境管理和恢复提供数据支撑.

关键词:铅锌尾矿库;土壤;镉;污染特征;潜在生态危害指数法;模糊数学法

中图分类号:X53 **文献标志码:**A

Cadmium pollution characteristics and risk assessment of soil around a lead-zinc tailings pond in Fengxian County

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

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

Abstract: Soil was taken around a lead-zinc tailings pond in Fengxian County as the research object, the content of cadmium (Cd) and species distribution were determined, risk assessment by potential ecological risk and fuzzy comprehensive evaluation were conducted. The results showed that the pH of the soil was 7.5~8.5, and the soil was alkaline. The Cd content in the soil was 2.19~9.93 mg·kg⁻¹, and the average content of Cd was 4.62 mg·kg⁻¹. The Cd content in all the soil samples was higher than the risk screening values for soil contamination of agricultural land, and the exceeding rate multiple to 3.65~16.5. In addition, the Cd content in 56% of the sample sites exceeded the risk intervention values for soil con-

tamination of agricultural land. The Cd in the soil was mainly in the weak acid extracted state and residue state, which account for more than 50% in most soil samples, among which the weak acid extracted state content of Cd varied from 12.45% to 63.23%. The results of potential ecological risk assessment showed that 73% of the soil samples had a pollution risk of Cd above IV level. Although the results of fuzzy comprehensive evaluation were lower than the potential ecological risk assessment, 80% of the soil samples had a pollution risk of Cd above III level. Hence, based on the risk assessment results, the pollution risk of Cd in the soil was strong, and effective remediation strategies should be considered to reduce the risk of Cd pollution. The aim of this study is to provide data support for Qinling eco-environmental management and restoration.

Key words: lead-zinc tailings pond; soil; cadmium; pollution characteristics; potential ecological risk; fuzzy mathematics

0 引言

由于特殊的地理位置和优越的成矿条件,宝鸡市凤县具有丰富的矿产资源,已探明凤县地区的铅锌储存量为 360 万吨,占陕西省铅锌矿储存量的 80%,为我国四大铅锌矿开采地之一^[1]. 矿产资源的开发是一把“双刃剑”,在带来巨大经济利益的同时,也为该地区带来了较为严重的环境问题. 由于铅锌矿多为复合式矿床,单一矿产少,散矿多,富矿少,加之我国矿产开采技术单一,导致铅锌矿开采产生了大量的尾矿. 而尾矿中重金属含量高、组成复杂,导致尾矿资源化利用程度低,大量尾矿被堆积在地表,对环境和社会发展造成巨大负面影响,其中最为突出的为重金属污染^[2,3].

尾矿中含有较多的重金属元素,如汞、镉、铅等,未经处理的尾矿不仅占用土地,而且在雨水冲刷和扬尘作用下重金属进入到周围土壤和地表水,若不合理控制,土壤中重金属一方面可通过食物链传递对人体健康造成危害,另一方面重金属可通过径流作用进入河流或地下水,对饮用水安全造成威胁^[4,5].

秦岭是中华民族的主脉,中华民族的重要象征,同时又是我国的中央水塔. 习总书记强调“把秦岭生态环境保护和修复工作摆在重要位置”,2019 年陕西省修订实施了《陕西省秦岭生态环境保护条例》加强对秦岭生态系统的保护. 凤县地处秦岭腹地,矿区土壤污染状况关系到当地居民粮食安全、用水安全和秦岭生态保护工作的成败. 因此,为保障土壤利用的安全性和秦岭生态环境保护,亟需深入探究秦岭山区矿区土壤污染特征和风险水平. 本研究选取秦岭腹地凤县某铅锌尾矿库周围土壤为研究对象,分析土壤镉(Cd)的污染特征和风险水

平,以期为秦岭生态环境管理和有效治理提供基础数据.

1 实验部分

1.1 研究区域及布点采样

凤县地处北纬 N34°02′28.44″,东经 E106°32′35.28″,位于陕西省西南部,本研究关注的是凤县某铅锌尾矿库下游农田土壤,如图 1 所示. 该尾矿库设计总库容为 546 万 m³,年处理量为 35 万吨,尾矿干容量为 420 万吨. 尾矿库主要采用尾矿干式堆存,即尾矿经脱水处理后干尾砂运至尾矿库干式堆存,再进机械碾压堆填. 研究区域位于该尾矿库下游左右两侧,长约 1 600 m,宽约 160 m,面积约 0.256 km².

土壤样品取自于表层土壤(0~20 cm),利用网格法进行布点,间距为 50 m,采集混合样品,每个采样点由该网格内 5 个点均匀混合而成. 采取的土壤样品在自然条件下风干,去除植物残体与碎石,研磨过 10 mm 筛,利用四分法取部分样品进一步研磨过 100 目筛,置于聚乙烯密封袋中备用.

1.2 Cd 含量及形态分析

准确称取 0.250 0 g 土壤样品于消解管中,采用硝酸-高氯酸-氢氟酸(3:1:1, V/V/V)联合加热消解后,利用原子吸收光谱仪(ZEEnit 700P, Analytik jena)测定,消解过程中每个土样做 3 个平行样,利用国家标准物质(GBW07454)进行质量控制,实验室检出限为 0.01 mg·kg⁻¹,加标回收率控制在 85.0%~105.0%,平行样品间的相对标准偏差均小于 20%. 使用 pH 计(PHS-3C, 雷磁,上海精密科学仪器有限公司)测量土壤 pH 值,固液比为 1:2.5(W/V). 用重铬酸钾氧化-分光光

度法测定土壤有机质的含量.

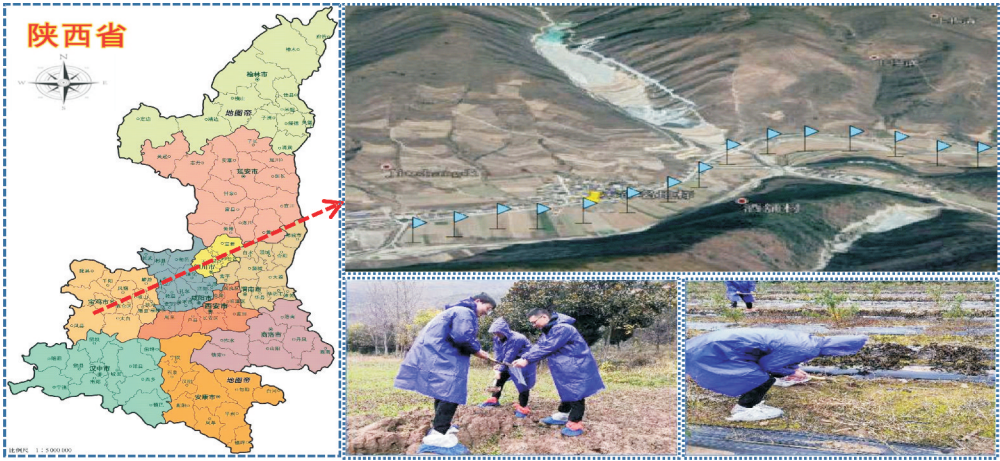


图 1 研究区域和取样点位置

土壤中 Cd 的形态采用 BCR 连续提取法^[6]. 该方法把土壤中的 Cd 形态分为:弱酸提取态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4). 提取过程中利用土壤重金属顺序提取形态标准物质 (GB07437) 进行质量控制.

1.3 Cd 生态风险评估

1.3.1 潜在生态危害指数法

本研究利用瑞典地球化学家 Hakanson 于 1980 年提出的潜在生态危害指数法,对土壤中 Cd 的潜在生态风险进行评价^[7]. 该评估方法将土壤中 Cd 元素总量、生态和环境效应综合进行评价. 具体评价方法参考沈城等^[8]的方法. Cd 的毒性响应系数为 30,参比值参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB15618 -2018)规定的筛选值 $0.6\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH} > 7.5$).

1.3.2 模糊综合评价法

1989 年,Burrough 将模糊集理论首次应用于土壤调查与土地评价^[9],模糊综合评价是通过评价因子权重集(A)和综合评价矩阵(R)复合运算完成. 评价结果根据最大隶属度原则确定.

(1)因素集和权重集

本研究将 Cd 的潜在生态风险和 Cd 生物可利用性两种因素进行模糊综合评价,即因素集 $U = [\text{潜在生态风险}(\text{Risk1}), \text{生物可利用性}(\text{Risk2})]$.

由于重金属的生态毒性效应不仅与其元素总量有关,更大程度上取决于重金属的生物可利用性,因此本研究确定两因素(Risk 和 Risk2)的权重分别为 0.3 和 0.7,即权重集 $A = (0.3, 0.7)$.

(2)建立综合评价矩阵

由于土壤中重金属被生物可用的程度越大,对环境构成的风险也越大,而土壤中弱酸提取态的重金属生物可利用性较强^[10],因此本研究利用土壤 Cd 弱酸提取态的含量表征 Cd 生物可利用性的大小. 采用风险评估指数(RAC)对土壤 Cd 生物可利用性进行评价,计算公式如下:

$$\text{RAC} = \frac{C_i}{C_0} \tag{1}$$

式(1)中:RAC 表示土壤 Cd 生物可利用的风险评估指数值; C_i 表示土壤中 Cd 弱酸提取态的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_0 表示土壤中 Cd 元素总含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). RAC 风险评价准则如表 1 所示. 本研究利用 RAC 指数来表征指标 Risk2.

表 1 RAC 风险评价准则

风险等级	I 级(无风险)	II 级(低风险)	III 级(中等风险)	IV 级(高风险)	V 级(非常高风险)
RAC/%	<1	1~10	11~30	31~50	>50

根据 Risk1 和 Risk2 的分类标准,利用“偏大型”隶属度函数计算采样点 i 对各级标准的隶属度,得到采样点 i 的单因素评价集. 隶属度函数公式如下:

$$\mu(x) = \begin{cases} 0 & x \leq a_1 \\ \frac{x - a_1}{a_2 - a_1} & a_1 < x \leq a_2 \\ 1 & a_2 < x \end{cases} \tag{2}$$

R_i 为采样点 i 的模糊关系矩阵,由单因素评价集组合而成,

即 $R = \begin{pmatrix} H_1 & H_2 & H_3 & H_4 & H_5 \\ B_1 & B_2 & B_3 & B_4 & B_5 \end{pmatrix}$, 其中 H_1, H_2, H_3, H_4, H_5 分别代表待评价土壤 Cd 的 Risk1 对应 5 个等级的隶属度; B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 分别为待评价土壤 Cd 的 Risk2 对应 5 个等级的隶属度。

(3)综合评价

根据 $B_i = A \cdot R = (b_{i1}, b_{i2}, \dots, b_{ij})$, 得出采样点 i 的模糊综合评价集. 根据最大隶属度原则, 选择评价集 B_i 中最大 b_{ij} 所对应的等级作为采样点 i 的综合评价结果.

1.4 数据处理与分析

本研究利用 Excel 2016 软件对数据进行处理, 采用 Origin 8.5 软件进行制图.

2 结果与讨论

2.1 尾矿库周边土壤 Cd 含量分布

研究区域土壤中 Cd 含量测定结果如表 2 和 3 所示. 由表 2 和表 3 可知, 研究区域土壤 pH 为 7.5~8.5, 为碱性土壤. 土壤中 Cd 含量变化范围为 2.19~9.93 mg·kg⁻¹, 中位数为 3.48, 平均值为 4.62 mg·kg⁻¹. 根据《土壤环境质量 农用地土壤污染

风险管控标准》(GB15618-2018), 重金属 Cd 的筛选值和管制值(pH>7.5)分别为 0.6 mg·kg⁻¹和 4 mg·kg⁻¹, 该调查区域土壤 Cd 含量均高于农用地土壤污染风险筛选值, 超标倍数为 3.65~16.5, 56% 采样点土壤中 Cd 含量超过农用地土壤污染风险管制值, 说明该区域土壤环境存在一定风险, 而且大部分土壤风险较大, 难以通过调整作物种植结构或农艺措施调控等方式保障农作物安全生产和利用. Cd 变异系数为 46.5% 属于中等变异, 说明研究区土壤 Cd 受人为活动影响较为强烈.

如图 1 所示, 调查区域土壤紧邻铅锌尾矿库, 这可能是土壤受 Cd 污染的主要原因. 研究表明铅锌矿里富含 Cd 元素^[11,12], 在开采过程中 Cd 被转移到尾矿中, 导致尾矿砂中富含较高含量的重金属, 同时尾矿砂通常粒径较小, 容易随风或水迁移进行到周围土壤, 引起土壤重金属含量升高^[13]. 此外, 尾矿中重金属多以金属硫化物形态存在, 堆放过程中硫化物与空气和水接触产生氧化作用, 释放一定量的 H⁺, 导致尾矿废水 pH 值降低, 促进更多的重金属随废水从尾矿中释放出来, 导致周围土壤和水体污染^[14,15].

表 2 土壤中重金属 Cd 含量测定结果

样品编号	pH	有机质含量/%	Cd/(mg·kg ⁻¹)	样品编号	pH	有机质含量/%	Cd/(mg·kg ⁻¹)
A	8.38	3.08±0.04	7.87±0.21	I	8.12	3.06±0.19	2.19±0.22
B	7.93	10.44±0.56	9.93±0.43	J	8.28	5.07±0.1	3.01±0.15
C	8.05	17.08±0.37	4.99±0.57	K	8.23	3.68±0.73	2.38±0.20
D	8.27	14.10±0	6.3±0.25	L	8.26	4.33±0.02	2.96±0.27
E	8.03	7.86±0.42	5.60±0.02	M	8.22	3.45±0.06	3.3±0.07
F	8.24	6.25±0.32	5.26±0.16	N	8.02	3.54±0.02	3.48±0.18
G	8.07	5.53±0.08	4.23±0.41	O	8.12	5.79±0.04	4.62±0.03
H	8.48	0.64±0.43	3.17±0.13				

表 3 土壤中 Cd 含量统计分析结果

最小值/(mg·kg ⁻¹)	最大值/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	中位数/(mg·kg ⁻¹)	标准差 SD	变异系数 CV
2.19±0.22	9.93±0.43	4.62	3.48±0.18	2.15	46.5%

2.2 土壤 Cd 形态分布特征

研究区域土壤 Cd 形态分布如表 4 和图 2 所示. 土壤中重金属形态一般分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态四种形态^[16]. 由表 4 可知, 研究区域土壤中 Cd 主要以弱酸提取态和残渣态为主, 大部分土壤样品中这两种形态约占总量的 50% 以上, 其中样品 L 中弱酸提取态和残渣态占比达到 90.7%, 但样品 J 这两种形态仅占 35.0%. 不同形态重金属的迁移性和毒性存在较大差异, 弱酸提取态 Cd 主要包括水溶态和碳酸盐结合态, 而由于碳酸盐结合态重金属对土壤 pH 变化较为敏感, 植物可利用的程度较高, 因此弱酸提取态是植

物吸收富集污染物的主要形态; 可还原态重金属一般在低 pH 值或还原条件下才能被释放到土壤溶液中而被生物利用, 植物可利用程度较低; 残渣态重金属一般存在于硅酸盐、原生和次生矿物的土壤晶格内很难被植物利用, 生物可利用性最小^[17-19]. 研究区域土壤弱酸提取态 Cd 含量变化范围为 12.45%~63.23%, 说明该区域土壤 Cd 存在较大风险.

由图 2 可知, 不同土壤样品中 Cd 的四种形态分布差异较显著. 土壤中重金属形态与土壤 pH 值、有机质、碳酸盐及黏土矿物含量有关^[20]. 如表 2 所示, 该区域不同采样点土壤 pH 和有机质含量存在较大差别, 这可能是导致不同采样点土壤 Cd 形

态分布差异显著的原因.

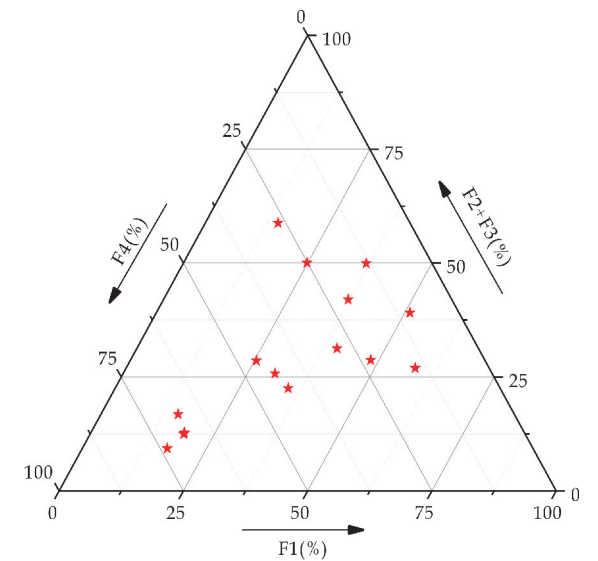


图 2 土壤中重金属 Cd 形态分布三角图

表 4 研究区域土壤 Cd 形态分布

样品	弱酸可溶态 占比/%	可还原态 占比/%	可氧化态 占比/%	残渣态 占比/%
A	40.30	15.10	16.17	28.43
B	51.04	15.66	23.43	9.87
C	36.97	17.70	7.98	37.34
D	37.18	16.44	25.54	20.84
E	25.40	14.39	14.19	46.02
F	34.83	13.54	9.01	42.62
G	30.56	9.92	15.85	43.68
H	63.23	5.17	15.42	16.18
I	12.45	56.70	8.30	22.55
J	18.84	8.54	4.22	68.40
K	17.10	8.19	1.14	73.57
L	15.52	6.05	10.78	67.65
M	49.21	7.83	19.58	23.37
N	38.48	14.88	32.79	13.84
O	18.82	8.60	3.91	68.68

2.3 土壤 Cd 生态风险评价

由于该研究区域为尾矿库周边农田,生产农作物是该土壤的主要功能,因此本研究选用农用地土壤污染风险筛选值作为评价标准($0.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{pH}>7.5$),进行风险评估.为了使评估结果能准确地全面地反映该地区的风险水平,本研究采用了两种评估方法,从不同角度进行评估.潜在生态危害指数是目前常用评价水体沉积物或土壤中重金属对该地区的潜在生态危害程度.该方法综合考虑了重金属含量、生态和环境效应,以定量的方法给出重金属对研究区域的潜在危害程度^[8].图 3 为不同采样点土壤样品对应的潜在生态危害指数,图 4 为依据潜在生态危害指数评价各采样点的污染情况.由图 3 可以看出,该研究区域土壤样品 A 和 B 的潜在生态危害指数大于 400,属于极强风险范围,60%样品点的潜在生态危害指数位于 160~320,属于很强风险范围,仅有三个样品点(样品 I、J 和 K)的潜在生态危害指数小于 160,属于较强风险范围.

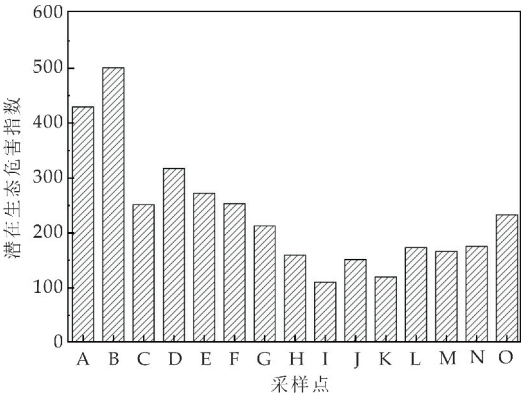


图 3 研究区域土壤 Cd 潜在生态危害指数

从潜在生态危害指数结果(图 4)可以看出,该区域土壤 Cd 污染较为严重,该区域大部分土壤属于 IV 风险水平(很强风险),极个别区域土壤属于 V 级风险水平(极强风险).利用模糊数学综合评价法得出的该研究区域不同采样点土壤 Cd 污染风险等级的隶属度如表 5 所示.

根据最大隶属度原则得出的该区域土壤 Cd 污染风险等级如图 4 所示.评价结果显示研究区域 53.3%的样点为 III 级(较强风险),26.7%的样点为 IV 级(很强风险),仅有 20%的采样点为 II 级(中度风险).因此,基于模糊数学评价结果可以得出该研究区域土壤 Cd 污染风险较严重.

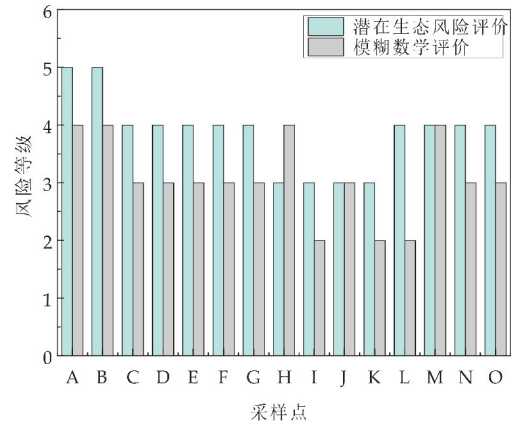


图 4 研究区域土壤 Cd 生态风险评价结果

表 5 研究区域各采样点各等级隶属度

土壤样品	I 级	II 级	III 级	IV 级	V 级
A	0	0	0.343	0.357	0.3
B	0	0	0.093	0.893	0.014
C	0	0	0.686	0.314	0
D	0	0	0.577	0.423	0
E	0	0.161	0.671	0.168	0
F	0	0	0.736	0.264	0
G	0	0	0.688	0.312	0
H	0	0.006	0.294	0.528	0.182
I	0	0.724	0.276	0	0
J	0	0.41	0.59	0	0
K	0	0.601	0.399	0	0
L	0	0.504	0.217	0.279	0

续表 5

土壤样品	I 级	II 级	III 级	IV 级	V 级
M	0	0	0.037	0.963	0
N	0	0	0.433	0.567	0
O	0	0.392	0.476	0.312	0

虽然利用两种评估方法均能得出该研究区域土壤 Cd 污染风险较高,但是不同评估方法得出的风险大小相差较大,如图 4 所示.对于大部分采样点而言,利用潜在生态危害指数法得出的 Cd 污染风险程度高于模糊数学综合评估法,仅有采样点 M 的两种风险评估结果一致,而采样点 H 模糊数学综合评估法得出的风险程度(IV 级)高于潜在生态危害指数法(III 级).潜在生态危害指数法对土壤污染程度进行评估时虽然可以综合考虑重金属含量和毒性系数,但是对于评价一种污染物时,影响评价结果的主要因素为污染物的含量,而且污染物的含量直接影响到风险评估结果.对于农用地来说,农作物是否安全是我们关注的重点,而影响农作物安全与否最重要的因素是土壤中污染物的生物可利用性.基于该研究区域的主要功能,本研究在进行模糊综合评价时,既考虑了土壤污染物的潜在生态风险和污染物的生物有效性,而且加大了污染物生物有效性的评价权重(0.7).

因此,采样点 Cd 生物有效性的大小对模糊数学评估结果影响较大.如表 4 所示,虽然不同采样点 Cd 的弱酸提取态含量相差较大(12.45%~63.23%),但是大部分采样点 Cd 弱酸提取态的含量低于元素总量的 50%.即虽然土壤 Cd 元素含量高,但是农作物可利用的含量较低,带来的风险较低.因此,模糊数学综合评价的风险等级低于基于元素总量进行评价的潜在生态危害指数法结果.但由于采样点 H 中 Cd 弱酸提取态含量较高(55.6%),模糊数学综合评价的风险等级高于潜在生态危害指数法评价等级.

3 结论

- (1)研究区域土壤 Cd 含量均超过农用地土壤污染风险筛选值,56%采样点 Cd 含量超过了农用地土壤污染风险管控值,该地区土壤 Cd 污染严重,而且人为活动为主要污染源.
- (2)研究区域土壤中 Cd 主要以弱酸提取态和残渣态形式存在,其中弱酸提取态 Cd 含量变化范围为 12.45%~63.23%,大部分采样点 Cd 的生物有效性较高.
- (3)研究区域土壤 Cd 元素的生态风险较高,80%采样点 Cd 生态风险达到 III 级(较强风险)以上水平,应对该区域土壤进行修复降低 Cd 污染风险.

参考文献

[1] 马红艳.陕西凤县铅锌尾矿库复垦作物重金属污染研究[D].西安:西安科技大学,2007.

[2] 李海东,沈渭寿,卞正富.西部矿产资源开发的生态环境损害与监管[J].生态与农村环境学报,2016,32(3):345-350.

[3] 陈敏,张大超,朱清江,等.离子型稀土矿山废弃地生态修复研究进展[J].中国稀土学报,2017,35(4):461-468.

[4] Li P,Wu J,Tian R,et al. Geochemistry,hydraulic connectivity and quality appraisal of multilayered groundwater in the Hongdunzi coal mine,northwest China[J]. Mine Water and the Environment,2018,37:222-237.

[5] Li P. Mine water problems and solutions in China[J]. Mine Water and the Environment,2018,37(2):217-221.

[6] Rauret G,Lopez F,Sahuquillo A,et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring,1999,1(1):57-61.

[7] Lars H. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. Water Research,1980,14(8):975-1001.

[8] 沈城,刘霞雯,吴健,等.再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险[J].环境科学,2020,41(11):5125-5132.

[9] Burrough P. Fuzzy mathematical methods for soil survey and land evaluation[J]. Journal of Soil Science,1989,40:477-492.

[10] Hamid Y,Tang L,Sohail M,et al. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. Science of Total Environment,2019,660:80-96.

[11] 司荣军,顾雪祥,谢良鲜,等.云南省富乐分散元素多金属矿床地质特征——一个分散元素超常富集的铅锌矿床[J].地质与勘探,2013,49(2):313-322.

[12] 朱传威,温汉捷,张羽旭,等.铅锌矿床中的 Cd 同位素组成特征及其成因意义初探[C]//中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会论文摘要专辑.南京:中国矿物岩石地球化学学会,2013:510-511.

[13] 卢楠.尾矿砂重金属元素释放迁移特征[J].环境保护前沿,2019,9(3):286-289.

[14] 饶运章,侯运炳,潘建平,等.尾矿库废水 pH 值对重金属污染的影响及治理技术研究[J].中国矿业,2003,12(12):38-39.

[15] 秦燕,徐晓春,谢巧勤,等.铜矿采矿废石重金属环境污染的淋溶实验研究——以安徽铜陵凤凰山矿田药园山铜矿床为例[J].地球学报,2008,29(2):247-252.

[16] 黄光明,周康民,汤志云,等.土壤和沉积物中重金属形态分析[J].土壤,2009,41(2):201-205.

[17] 孙晓艳,罗立强.重金属生物有效性在矿山环境评价中应用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(1):100-108.

[18] 吴新民,潘根兴.影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J].土壤学报,2003,40(6):921-928.

[19] 杨元根.城市土壤中重金属元素的积累及其微生物效应[J].环境科学,2001,22(3):44-48.

[20] 张乃明.重金属污染土壤修复理论与实践[M].北京:化学工业出版社,2017.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0030-04

限制性酶解-超高压处理对米渣蛋白乳化性的影响

刘 宁¹, 杨柳怡¹, 齐雅墨¹, 龙 肇²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中南林业科技大学 食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘 要:米渣是淀粉糖浆生产中的副产物, 含有大量的蛋白质, 由于其功能特性较差, 限制了在食品工业中的应用. 本论文采用不同方法对米渣蛋白进行改性, 结果发现, 限制性酶解-超高压处理对米渣蛋白的改性效果最好, 米渣蛋白的乳化性得到显著提升, 疏水基团暴露, 游离巯基含量增高, 可用于制备水包油型乳液. 经正交实验优化, 得到最优处理工艺为碱性蛋白酶解时间 10 min, 超高压处理压力 400 MPa, 超高压处理时间 10 min.

关键词:米渣蛋白; 限制性酶解; 超高压; 乳化性

中图分类号:TS201.2 **文献标志码:**A

Effect of controlled enzymolysis and high hydrostatic pressure on the emulsibility of rice residue protein

LIU Ning¹, YANG Liu-yi¹, QI Ya-mo¹, LONG Zhao²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Rice residue is the by-product in the production of starch syrup, which contains plenty of protein. Because of its poor functional properties, it is limited for application in food industry. This paper employed different methods to modified rice residue protein. The result showed that the effect of controlled enzymolysis-high hydrostatic pressure processing was the best. The emulsibility of rice residue protein was improved significantly. The hydrophobic groups were exposed, and the content of free sulfhydryl group increased. This protein can be used for the preparation of oil-in-water emulsion. Through orthogonal experiment, the optimal treatment process was alkaline protease enzymolysis time of 10 min, high hydrostatic pressure processing of 400 MPa, and high hydrostatic pressure processing time of 10 min.

Key words: rice residue protein; controlled enzymolysis; high hydrostatic pressure; emulsibility

* 收稿日期:2020-07-02

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0145); 湖南省自然科学基金青年基金项目(2019JJ50997); 湖南省教育厅科学研究计划项目(17C1668); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201942)

作者简介:刘 宁(1984—),男,四川巴中人,副教授,博士,研究方向:粮油食品加工

0 引言

大米在我国不仅是一种主食,也是用于制备糖浆、发酵产业的原料,其下脚料米渣中含有40%~70%的蛋白质。米渣蛋白的保健功能近年来受到广泛关注,具有预防糖尿病、降低胆固醇含量的保健作用,以及抗癌等功效^[1]。但米渣蛋白的乳化性、溶解性等功能特性较差,限制了其在食品工业的应用。因此,通过改性手段提高米渣蛋白的功能特性,具有十分重要的应用价值。

酶解是利用蛋白酶将蛋白转化成较小分子从而使功能性质发生定向改变的方式。由于其作用温和,酶解后的营养物质易被消化吸收而被广泛关注。史洲铭等^[2]利用木瓜蛋白酶酶解南极磷虾蛋白,发现酶解显著改善了南极磷虾蛋白的吸油性、乳化性、起泡性等,提高了南极磷虾蛋白的应用范围。Thaiphanit等^[3]和Li等^[4]采用碱性蛋白酶对椰子蛋白、玉米蛋白进行限制性酶解,所得酶解物具有较好的乳化性和溶解性。

超高压(High hydrostatic pressure, HHP)是一种非热处理技术,如今在食品、医药等领域发展迅速,具有广阔的应用前景^[5,6],相对于热处理来说更为柔和,其压力一般为100~1 000 MPa^[7],可将样品密封袋置于高压腔中,选择水或其他流体作为传压介质。超高压一般不会对蛋白质的一级结构产生影响,但会改变其非共价键和较弱的化学键以及分子间作用力^[8]。一般来说,超高压处理可使食品内部的部分结构、性质以及生物活性发生一定程度的改变。由于其较强的可操作性、可控制性,及其环保绿色的处理方式,成为一项极具潜力的加工处理手段^[9,10]。

本文在限制性酶解的基础上联合超高压改性法,研究不同处理手段对米渣蛋白乳化性的影响,以期为米渣资源的开发利用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

米渣蛋白(蛋白含量为85.2%),无锡金农生物科技有限公司;AP-200A碱性蛋白酶,安琪酵母股份有限公司;大豆油,中粮集团食品有限公司;磷酸氢二钠,天津天力化学试剂有限公司;磷酸二氢钠,天津天力化学试剂有限公司;Tris,北京博奥拓达公司;十二烷基磺酸钠,生工生物工程(上海)有限公司;尿素,北京天力公司;ANS荧光探针,梯希爱化成工业公司。

1.2 仪器与设备

L-600/3型食品高压处理设备,天津市华泰森森超高压设备有限公司;101-2型电鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司;BP211D型电子天平,德国Sartorius公司;微量移液器,德国Eppendorf公司;TDL-40B型台式离心机,上海安亭科学仪器厂;UV2900紫外可见分光光度计,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;T10 Basic高速剪切分散乳化机,德国IKA有限公司;ATS-Basic I高压均质机,加拿大奥维斯汀有限公司;MS2000激光粒度仪,英国马尔文仪器有限公司;ZS40纳米粒度表面电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;DM500高级台式显微镜,德国莱卡微系统有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 米渣蛋白分散液的制备

称取一定质量的米渣蛋白溶于10 mmol/L pH 8.0的磷酸缓冲液中,室温下搅拌3 h,水化过夜,得到蛋白含量为1.0%(w/v)的蛋白分散液。

1.3.2 样品处理

A 未处理。

B 仅超高压^[11]:用真空封口机将配制好的蛋白分散液密封于耐高温高压的10×20 cm聚乙烯袋中(排除气泡)。置于压力腔内,浸没到传压介质水中,设置压力、时间和温度参数后进行超高压处理。处理后样品放置于4℃保存,所有性质于24 h后进行测定,即只考虑不可逆的变化。超高压处理参数为:压力腔夹套温度设置25℃,压力范围200 MPa,处理时间10 min。

C 仅酶解:将米渣蛋白配置成2.0%(w/v)的分散液,加入碱性蛋白酶(酶活为6 000 U/g),在pH为9.0环境下,于50℃水浴磁力搅拌器中酶解10 min。置于90℃水浴灭酶15 min,经8 000 r/min离心10 min,取上清液冻干备用。

D 超高压后酶解:先以B方法处理后,再经C步骤处理(不经冻干),取灭酶后的酶解上清液进行下一步实验。

E 酶解后超高压:取C方法酶解后的冻干粉,制成分散液,再经B步骤超高压处理。

1.3.3 乳化性的测定

对经1.3.2制备的5种样品进行乳化性的测定,采取Pearce等^[12]的方法,稍有改动。取1%(w/v)的蛋白分散液15 mL与0.15 g大豆油混合,放入离心管中,设定高速剪切分散乳化机的转速为

10 000 rpm,处理 1 min. 之后立即用 50 μL 微量进样器吸取离心管底部的液体,与 5 mL 0.1%(w/v) SDS 溶液用涡旋振荡器混匀后测定在 500 nm 波长处的吸光值. 按照公式(1)计算乳化性(EAI):

$$\text{EAI}(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{2 \times 2.303}{C \times (1 - \varphi) \times 10^4} \times A \times \text{Dilution} \tag{1}$$

式(1)中: C —样品浓度(g/mL); φ —乳化液中油相的比例 0.1; A —乳化液最初的吸光值; Dilution —稀释倍数.

1.3.4 表面疏水性的测定

利用 ANS 荧光探针法测定样品疏水性,参考 Kato 等^[13]的方法.

1.3.5 游离巯基含量测定

游离巯基(SH)含量的测定参考刘坚^[11]的方法.

1.3.6 乳液平均粒径的测定

参考 Sandra 等^[14]的方法,以不同处理方式后的米渣蛋白制备水包油型乳液. 乳液的平均粒径采用马尔文激光粒度仪分析测定,以去离子水作为分散剂,设置参数如下:通用模式,颗粒折射率1.520,分散剂折射率 1.330,泵的转速 2 500 r/min.

1.3.7 乳液 Zata-电位的测定

Zata-电位的测定参考孔静^[15]的方法,利用马尔文纳米粒度表面电位测定仪进行测定. 测定前先用 10 mmol/L pH 7.0 的磷酸缓冲液稀释样品 100 倍. 测定温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 1 min.

1.3.8 酶解-超高压处理工艺的正交试验优化

以乳化性为考察指标,利用 SPSS 软件进行正交优化试验,选取碱性蛋白酶酶解时间、超高压处理压力、超高压处理时间,设置 3 因素 3 水平,如表 1 所示.

表 1 正交试验因素水平表

因素水平	A(酶解时间)/min	B(超高压处理压力)/MPa	C(超高压处理时间)/min
1	5	200	5
2	10	400	10
3	15	600	15

1.3.9 数据分析

每组数据重复测定 3 次取平均值,通过 SPSS 16 软件计算数据差异显著性分析($p<0.05$),通过 Origin 8.5 软件作图分析.

2 结果与讨论

2.1 不同处理方法对米渣蛋白乳化性的影响

实验研究了经 5 种方法处理后的米渣蛋白乳

化,结果如图 1 所示. 由图可以看出,样品 B 经超高压处理,比未处理的样品 A 乳化性有所提高. 而经过限制性酶解的样品 C、E 的乳化性也明显提高,分别达到 20.80 m^2/g 和 23.53 m^2/g ,样品 E 的乳化性最大. 这与张晶^[16]的研究结果相近,可能是由于经过超高压或者酶解处理后能使蛋白质结构变得疏松,疏水基团和一些亚基暴露,分子量变小,使得更容易分散到油水界面,从而提高了乳化性.

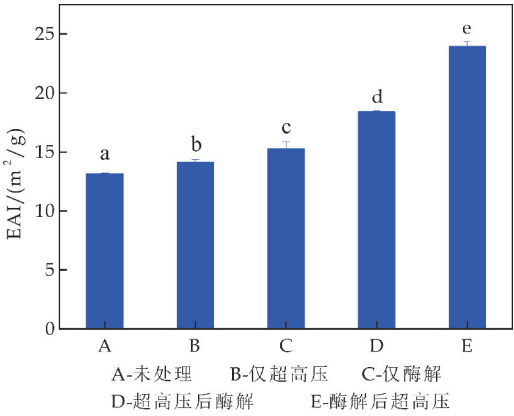


图 1 不同方法处理对蛋白乳化性的影响

2.2 表面疏水性的测定

由图 2 可知,与未处理的样品 A 相比,其他四组的疏水性均有不同程度的提高. 经过超高压处理后,样品 B 的疏水性提高,这是由于在超高压条件下蛋白质结构变得舒展,在展开的过程中使得疏水基团进一步暴露^[17]. 而蛋白经限制性酶解后,肽链的氨基酸序列变得更短,疏水基团更易暴露于蛋白质表面.

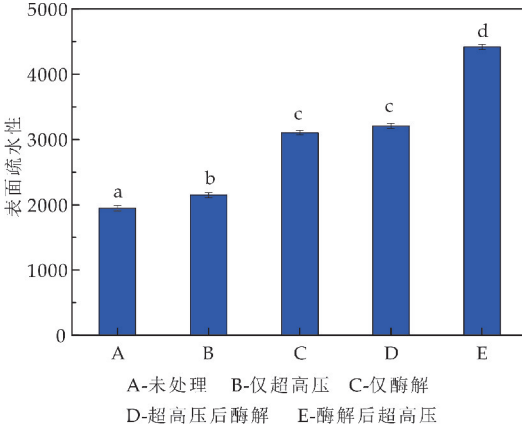


图 2 不同处理方式对表面疏水性的影响

2.3 游离巯基含量的分析

经过不同方式处理样品的游离巯基含量如图 3 所示. 由图 3 可以发现,样品 A 的巯基含量为 6.25 $\mu\text{mol}/\text{g}$,经过超高压的样品 B 游离巯基含量下降,蛋白组分发生解离,其中一部分新产生的游

离巯基会发生重组,重组的巯基基团可能发生二硫键交换反应或被氧化,从而使游离巯基含量减少^[18].而经过酶解处理的样品中的游离巯基含量都有不同程度的上升,样品 E 的上升幅度最高.一般来说,蛋白的游离巯基含量与乳化性呈正相关^[18],因此,样品 E 的乳化性最高.

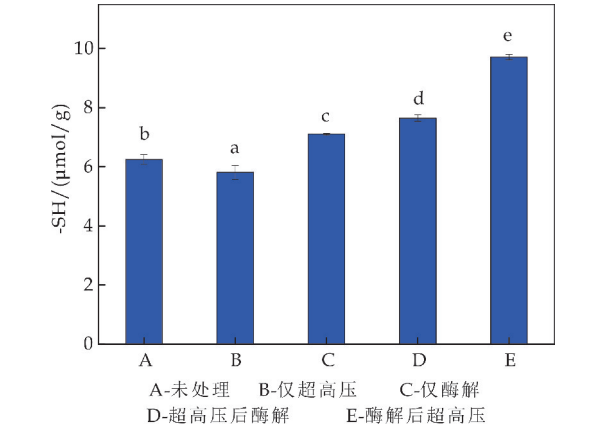


图 3 不同处理方式对游离巯基含量的影响

2.4 乳液的平均粒径测定

实验测定了不同方法处理米渣蛋白所制备水包油型乳液的平均粒径大小,如表 2 所示.从测定结果可知,样品 A 的粒径与其他样品差距较大.经超高压或酶解单一处理后,样品的粒径降低.仅超高压的样品 B 的 D_{43} 从 $13.78\text{ }\mu\text{m}$ 下降到 $1.71\text{ }\mu\text{m}$,这可能是由于超高压的处理使得大分子蛋白被破碎成较小的聚合物,导致其结构松散,从而使粒径减小^[19].仅酶解的样品 C 的 D_{43} 下降到 $0.98\text{ }\mu\text{m}$.样品 E 的 D_{43} 最小,为 $0.35\text{ }\mu\text{m}$,这是由于酶解和超高压联合处理使米渣蛋白的乳化性更好,乳液呈现最小的平均粒径.

表 2 不同处理方式对乳液平均粒径的影响		
样品	$D_{43}/\mu\text{m}$	$D_{32}/\mu\text{m}$
A(未处理)	$13.78\pm0.11^{\text{c}}$	$2.29\pm0.01^{\text{c}}$
B(仅超高压)	$1.71\pm0.02^{\text{b}}$	$0.47\pm0.02^{\text{b}}$
C(仅酶解)	$0.98\pm0.01^{\text{b}}$	$0.27\pm0.01^{\text{a}}$
D(超高压后酶解)	$0.57\pm0.01^{\text{b}}$	$0.19\pm0.01^{\text{b}}$
E(酶解后超高压)	$0.35\pm0.01^{\text{a}}$	$0.15\pm0.02^{\text{b}}$

* 注:同一列的不同字母表示差异显著 ($p<0.05$).

2.5 乳液的 Zeta-电位分析

通常当蛋白质所处的 pH 大于等电点时,蛋白质带负电,反之则带正电.油滴间斥力大小取决于液滴的表面的电荷量的多少,而 Zeta-电位可用来表示液滴的表面电荷量.一般电位的绝对值越大,乳液的稳定性越好^[20].通过图 4 可以看出,所有乳液的电位分布在 $-25\sim-32\text{ mV}$ 之间,并且,未经处理的样品 Zeta-电位绝对值最小,稳定性最差,而经过限制性酶解-超高压处理样品的稳定性得到明

显改善,这与乳液的平均粒径测定结果一致.

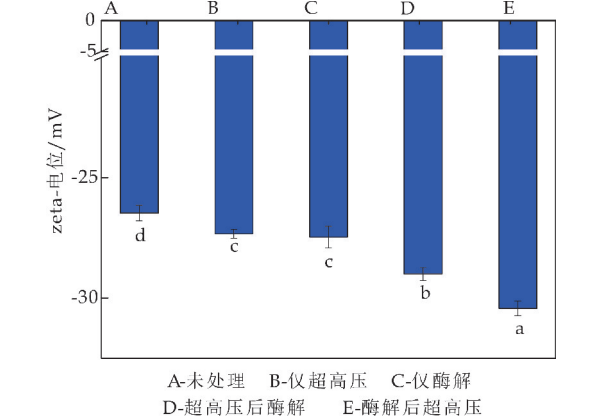


图 4 不同处理方式对乳液 Zeta-电位的影响

2.6 限制性酶解-超高压处理的正交试验优化

以酶解时间、超高压处理压力、超高压处理时间为变量,以蛋白乳化性(EAI)为考察值,通过正交实验对限制性酶解-超高压处理工艺进行了优化,结果如表 3 所示.

表 3 正交试验设计及结果				
实验号	A(酶解时间)/min	B(超高压处理压力)/MPa	C(超高压处理时间)/min	EAI/(m ² /g)
1	1	1	1	14.5
2	1	2	2	23.4
3	1	3	3	17.6
4	2	1	2	18.3
5	2	2	3	22.6
6	2	3	1	16.5
7	3	1	3	11.7
8	3	2	1	13.2
9	3	3	2	12.7
k ₁	18.5	14.8	14.7	
k ₂	19.1	19.7	18.1	
k ₃	12.5	15.6	17.3	
R	6.6	4.9	3.4	
显著性	*	*		
最优组合	A ₂ B ₂ C ₂			

由表 3 中分析结果可以看出,因素 A(酶解时间)、因素 B(超高压处理压力)对米渣蛋白的 EAI 的影响显著 ($p<0.05$),因素 C(超高压处理时间)对 EAI 的影响不显著,各因素影响的大小顺序为: $A>B>C$. 酶解-超高压处理的最佳工艺条件为 $A_2B_2C_2$, 即酶解时间 10 min、超高压处理压力 400 MPa、超高压处理时间 10 min. 在该条件下进行重复性验证试验,结果得到,米渣蛋白的 EAI 为 $23.8\text{ m}^2/\text{g}$.

3 结论

通过不同方式对米渣蛋白进行处理,结果发现限制性酶解-超高压处理的效果最佳,经处理后米渣蛋白的乳化性显著提高,疏水性提高,游离巯基含量

(下转第 39 页)

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0034-06

米酒酿造用大米和酒曲的筛选

杨 辉, 赵 敏, 王婷婷, 苏 文, 董腾达, 黄莎莎

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了酿造高品质米酒,采用酸水解法和分光光度计法分别测定了 3 种大米的淀粉含量和支链淀粉含量,对 5 种酒曲的液化、糖化、发酵特性进行了分析,以淀粉含量和支链淀粉与直链淀粉含量比为考量指标,筛选出米酒用优良大米和酒曲.结果表明:3 种大米的淀粉含量差异不大,均在 75%左右,但糯米的支链淀粉含量最高,且支链淀粉与直链淀粉含量比值达到 45.08,酿酒品质最好;在 5 种酒曲中,广西酒曲的活力最旺盛,糖化力为 162.67 mg/(g·h),液化力为 1.07 g/(g·h),发酵 7 天后酒度达到 17.62% vol,发酵力最强,最适合米酒酿造.

关键词:米酒;大米;酒曲;发酵;淀粉
中图分类号:TS262.4 **文献标志码:**A

Screening of rice and distiller's yeast for rice wine brewing

YANG Hui, ZHAO Min, WANG Ting-ting, SU Wen, DONG Teng-da, HUANG Sha-sha
(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to brew high quality rice wine,the starch content and amylopectin content of three kinds of rice were determined by acid hydrolysis method and spectrophotometer respectively. The fermentation activities of five kinds of distiller's yeast,such as liquefaction,saccharification and fermentation characteristics,were analyzed. Taking the starch content,the ratio of amylose content to amylopectin content and fermentation activity as the consideration index,the optimal rice and distiller's yeast for rice wine fermentation were selected. The results showed that the starch content of the three kinds of rice had little difference,being about 75%,but the ratio of amylose content to amylopectin content of glutinous rice reached the highest value of 45.08,thus the brewing quality was the best. Among the five kinds of distiller's yeast,Guangxi distiller's yeast had the most vigorous activity,the saccharification power was 162.67 mg/(g·h),the liquefying power was 1.07 g/(g·h),fermented for seven days,the alcohol degree reached 17.62% vol and its fermentation power was the strongest,which was the most suitable for rice wine brewing.

Key words:rice wine; rice; distiller's yeast; fermentation; starch

* 收稿日期:2020-08-28
基金项目:陕西省科技厅技术创新引导专项基金项目(2017CG-003)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程、生物工程

0 引言

米酒,又称甜酒酿、醪糟等,是我国的一种传统的低度发酵酒,风味独特.米酒的风味主要来源于酒曲微生物分解大米产生的多种低聚糖、有机酸等滋味物质和醇类、醛类、酯类等香味物质^[1].大米和酒曲作为米酒酿造的主要原料,是酿造香醇米酒的关键.

米酒酿造用米,应选择淀粉含量高且支链淀粉含量高的大米.首先,淀粉含量越高,蛋白质、脂肪含量越低,米酒杂味越少.其次,淀粉由直链淀粉和支链淀粉构成,直链淀粉是 D-葡萄糖以 α -1,4 糖苷键连接而成的线性链状分子^[2],分子间结合力较强,水分子无法轻易地通过排列有序的大分子链渗入颗粒内部,而支链淀粉的分子间作用力小于直链淀粉,水分子更容易进入其中形成黏度较大的胶体^[3].故支链淀粉含量高的大米故更容易糊化,糊化后的淀粉内部结构逐渐被解体,更容易被糖化酶利用,发酵速度更快,出酒率更高^[4-6].

另外,酒曲作为酿酒发酵的动力源泉,含有霉菌、酵母菌、乳酸菌等多种微生物,提供了 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、淀粉-1,4-葡萄糖苷酶、淀粉-1,6-葡萄糖苷酶、蛋白酶、酒化酶、酯化酶等多种酶,共同作用将大米中的淀粉糖化发酵成风味独特的米酒^[7].酒曲活力越高,糖化发酵越快,酿酒品质更好.

目前,大米类型多,支链淀粉含量各异,而酒曲产地多,类目繁杂,产品风格各异,多用于小规模酿造,而适于较大规模生产的大米和酒曲的研究鲜有报道,本研究依据淀粉糖化机理和酒曲发酵原理,以淀粉含量和直链淀粉含量作为大米品质考量标准,以液化、糖化、发酵酒度、发酵酸度的能力、残糖量和可溶性固形物含量等作为酒曲品质的考量标准,对大米和酒曲品种进行筛选,为较大规模的米酒酿造和进一步提高米酒的品质提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

纯净水,西安本地市售;糯米,涑水县金谷粮油食品有限公司;粳米,陕西华润五丰营销有限公司;籼米,湖北楚农家粮油产业股份有限公司;广西酒曲,广西平乐县唐风酒饼小作坊;汉中方曲、汉中圆曲,汉中市售;安琪风味曲、安琪甜味曲,安琪酵母股份有限公司.

1.1.2 试剂

马铃薯直链淀粉、马铃薯支链淀粉,分析纯,上

海源叶生物科技有限公司;石油醚、无水乙醇、盐酸、甲基红指示剂、乙酸铅、硫酸钠、硫酸铜、氢氧化钠、甲醇、可溶性淀粉、次甲基蓝指示剂、碘化钾、碘单质、酚酞指示剂,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;葡萄糖、酒石酸钾钠,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司.

1.2 主要仪器

SP-756P 紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;DSX-280B 型手提式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;MJ-160B 霉菌培养箱,上海佳胜实验设备有限公司;附温比重瓶,上海信谊仪器厂;电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;手持糖度计,成都光学仪器厂;FW100 粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;通风柜,上海轶达实业有限公司;超净工作台,苏州净化设备工作厂.

1.3 实验方法

1.3.1 大米淀粉及直链淀粉含量的测定

(1)大米淀粉含量的测定

试样经除去脂肪及可溶性糖后,淀粉用淀粉酶水解成小分子糖,再用盐酸水解成单糖,最后按还原糖测定,并折算成淀粉含量,参考 GB 5009.9—2016《食品中淀粉的测定》中的酸水解法^[8].

(2)大米直链淀粉含量的测定

将试样脱脂后分散在氢氧化钠溶液中,向一定量的试样分散液中加入碘试剂,用分光光度计于 720 nm 处测定显色复合物的吸光度.考虑到支链淀粉对试样中碘-直链淀粉复合物的影响,利用马铃薯直链淀粉和支链淀粉的混合标样制作校正曲线,从校正曲线中读出样品的直链淀粉含量^[9].

1.3.2 酒曲糖化能力的测定

按照淀粉在一定条件下(淀粉浓度、温度、时间、酶量等),受糖化酶的作用,生成葡萄糖量来计算糖化力的大小.

1.3.3 酒曲液化能力的测定

淀粉 1,4-糊精酶能将淀粉水解产生大量糊精及少量麦芽糖和葡萄糖,使淀粉浓度下降,粘度降低.由于碘液对不同分子量的糊精呈现不同颜色,因此淀粉在水解过程中对碘液的呈色反应依次为蓝色→紫色→红色→无色,常以蓝色消失所需时间作为反应终点.

吸取一定量的酒曲活化液于 30 ℃保温淀粉溶液中,立刻计时,并定时取出一滴于预先充满稀碘液的白瓷板空穴内,观察其颜色变化,当蓝色逐渐

变为红棕色时即为反应终点,记录所需时间.液化力以每克绝干曲在 30℃作用 1 h 能液化淀粉的克数表示^[10].

1.3.4 酒曲发酵酒度的测定

酒精度的检测采用密度瓶法,米酒经过蒸馏以后,用密度瓶来测定馏出液的酒精度^[11].

1.3.5 酒曲发酵酸度的测定

用酸碱中和法对总酸含量进行测定,以酚酞作为指示剂,用碱标准溶液滴定,根据碱的用量计算总酸含量^[11].

1.3.6 发酵酒还原糖含量的测定

利用费林溶液与还原糖共沸生成氧化亚铜的沉淀反应,以次甲基蓝为指示液,以样品滴定煮沸的费林溶液,到达终点时,稍微过量的还原糖将蓝色的次甲基蓝还原为无色,以示终点.根据样品消耗量求还原糖的含量^[12].

1.3.7 发酵酒可溶性固形物含量的测定

可溶固形物的测定方法按照折光计法进行测定^[12].

2 结果与讨论

2.1 不同品种大米的淀粉及直链淀粉含量分析

表 1 不同品种大米的淀粉分析结果

样品	淀粉含量测定值/(g/100g)					平均值	标准差	RSD/%
	1	2	3	4	5			
糯米	74.06	74.49	74.43	74.24	74.12	74.27	0.19	0.26
粳米	75.35	75.73	76.31	76.12	75.80	75.86	0.38	0.51
籼米	75.17	76.13	75.44	75.65	75.37	75.55	0.37	0.49

表 2 三种大米的直链淀粉含量测定结果

	糯米	粳米	籼米
吸光度 A	0.057±0.001	0.273±0.002	0.436±0.002
直链淀粉含量 (干基)/%	2.17±0.29	17.80±0.15	29.64±0.13

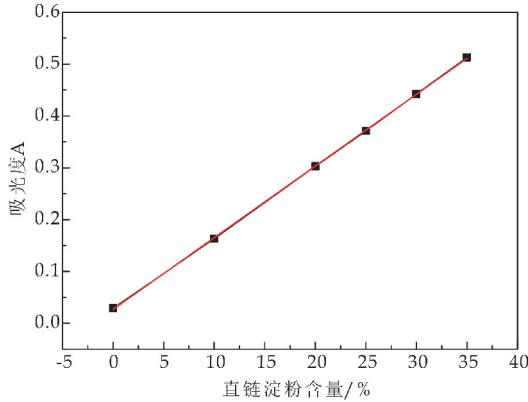


图 1 直链淀粉含量标准曲线

2.2 不同酒曲的糖化能力比较

酒曲的糖化力是指酒曲中糖化酶(β-淀粉酶、

采用酸水解法对不同品种大米的淀粉含量进行测量^[13],结果见表 1 所示.由表可知,大米淀粉含量的测定结果平行性良好,糯米样品、粳米样品、籼米样品的淀粉含量均在 75%左右,品种之间的差异不明显,为筛选米酒优质大米,采用标准曲线法对 3 种大米的直链淀粉含量进行测定^[14,15].直链淀粉含量的标准曲线见图 1 所示,不同品种的大米的直链淀粉含量测定结果见表 2 所示.

结果表明糯米、粳米、籼米样品中的直链淀粉含量存在明显差异,其中,糯米样品中的直链淀粉含量最低,为 2.17±0.29%,支链淀粉含量最高,且支链淀粉与直链淀粉含量之比达到 45.08;粳米样品中的直链淀粉含量为 17.80±0.15%,支链淀粉与直链淀粉含量之比为 4.62;籼米样品中的直链淀粉含量最高,为 29.64±0.13%,支链淀粉与直链淀粉含量之比为 2.37.有研究表明,支链淀粉与直链淀粉含量之比越大,米酒的感官品质越好;支链淀粉与直链淀粉的含量之比达 10.44 以上时,可用作米酒酿造^[16].综上,糯米的酿酒品质最好,最适宜于米酒酿造,将作为接下来酒曲筛选研究的原料.

淀粉-1,4 葡萄糖苷酶、淀粉-1,6 葡萄糖苷酶、麦芽糖酶)将淀粉转化为葡萄糖的能力,是评价酒曲质量的重要指标^[17].β-淀粉酶能将直链淀粉全部分解,并将短链糊精分解成麦芽糖和少量葡萄糖;淀粉-1,4 葡萄糖苷酶能从淀粉链的非还原性末端将 α-1,4 糖苷键一个一个切下,得到葡萄糖分子^[18];淀粉-1,6 葡萄糖苷酶是专一作用于支链淀粉分支点的 α-1,6 糖苷键,最终产物是葡萄糖;麦芽糖酶是将双链的麦芽糖分解成葡萄糖^[19].通常用一定条件下,淀粉糖化酶作用淀粉生成的葡萄糖量来判断糖化力的强弱,糖化力强的酒曲活力高,质量好.对 5 种酒曲的糖化力进行测定,结果如图 2 所示.

对广西酒曲、汉中方曲、汉中圆曲、安琪风味曲、安琪甜味曲分别编号为 1、2、3、4、5.由图 2 可以看出,广西酒曲的糖化力最强,为 162.67 mg/(g·h),汉中圆曲、汉中方曲的糖化能力较强,依次为 105.67 mg/(g·h)、85.33 mg/(g·h),另外两种酒曲的糖化能力较弱,分别为 69.67 mg/(g·h)和 11.33 mg/(g·h).

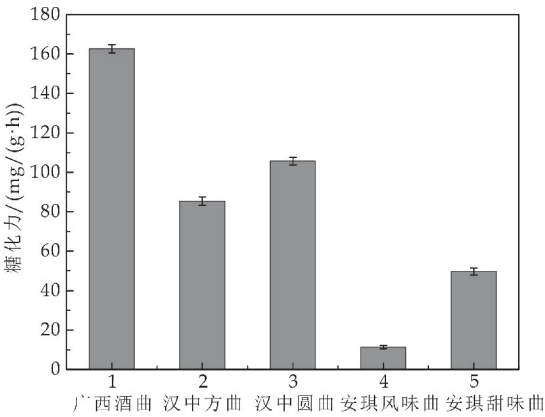


图 2 不同酒曲糖化力的比较

2.3 不同酒曲的液化能力比较

酒曲的液化力是指在霉菌释放的 α -淀粉酶的作用下,使淀粉液化的能力。 α -淀粉酶对直链淀粉中 α -1,4糖苷键任意切割,使淀粉从长链变为短链,生成大量的糊精及少量麦芽糖和葡萄糖。由图3可以看出,广西酒曲的液化力最高,为1.07 g/(g·h),安琪甜味曲的液化力次之,为0.64 g/(g·h),其次分别为汉中方曲,液化力为0.53 g/(g·h),汉中圆曲,液化力为0.42 g/(g·h),安琪风味曲,液化力为0.10 g/(g·h)。

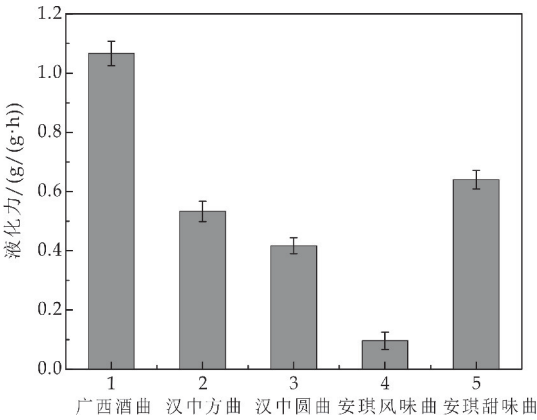


图 3 不同酒曲液化力的比较

2.4 酒曲对米酒酒精度的影响

糖变酒反应主要是依靠酵母菌细胞中酒化酶系统的作用,经过葡萄糖磷酸激酶、氧化还原酶、脱羧酶、脱氢酶及相关辅酶联合作用,葡萄糖转化成乙醇^[20]。米酒酿造是边糖化边发酵的过程,在霉菌作用下,将淀粉转化为葡萄糖与酿酒酵母将葡萄糖转化为酒精的过程几乎是同步进行的。如果霉菌转化葡萄糖的能力不能满足酵母菌的需求,产酒量就很少。故酒曲的产酒精能力不仅与酿酒酵母的繁殖和发酵能力有关,也与霉菌的糖化力、液化力相关,酒曲活性越高,产酒量越大。

由图4可知,5种酒曲随着时间的延长,酒精度均呈现上升趋势,其中汉中方曲和汉中圆曲起酵较快,从第5天开始发酵酒度趋于平缓甚至略有下降,第7天时发酵酒度分别为17.11% vol、14.91% vol。广西酒曲虽然起酵较慢,但发酵至第7天酒度仍在上升,发酵酒度最高,为17.62% vol。安琪风味曲和安琪甜味曲的发酵酒度分别为3.49% vol和12.71% vol。

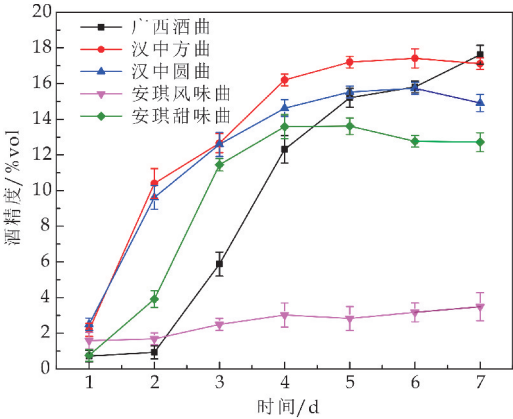


图 4 酒曲对米酒酒精度的影响

2.5 酒曲对米酒酸度的影响

米酒酿造离不开乳酸菌的参与,乳酸菌发酵主要是同型发酵和异型发酵,除了产生乳酸外,还产生少量的乙酸、琥珀酸、富马酸、丙酮酸等有机酸及其他微量的醇和醛^[21]。以乳酸为前体物质可生成米酒的多种香味物质,提高米酒风味的复杂性。故米酒发酵酸度的测定常以乳酸含量计算,乳酸含量高的酒曲品质好。

由图5可知,随着发酵时间的延长,5种酒曲的发酵酸度均呈现上升至平稳的趋势。其中广西酒曲的发酵酸度最高,发酵至第7天时达到16.79 g/L,而汉中方曲、汉中圆曲、安琪风味曲、安琪甜味曲的发酵酸度分别为10.78 g/L、12.56 g/L、3.68 g/L、9.44 g/L。

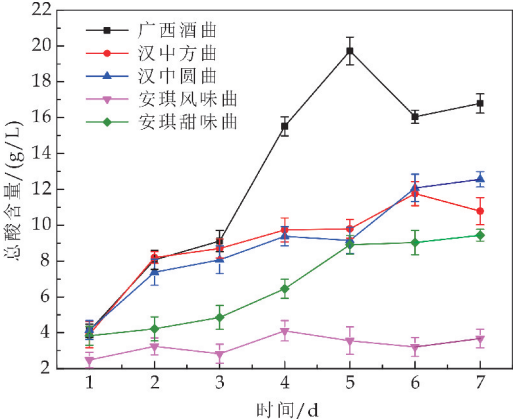


图 5 酒曲对米酒酸度的影响

2.6 酒曲对米酒还原糖含量的影响

在相同发酵条件下,米酒中的还原糖含量可综合判断酒曲的液化、糖化和酒精发酵能力大小,上述研究表明广西酒曲糖化、液化、酒化、产酸能最强,对于原料的利用率高,因此可以推断其酿造的米酒中还原糖含量最低。不同酒曲对发酵酒还原糖含量的影响如图 6 所示。

结果表明,除安琪风味曲外,另外 4 种酒曲发酵米酒的还原糖含量均呈现下降趋势且趋于平稳。发酵至第 7 天时,广西酒曲、汉中方曲、汉中圆曲、安琪甜味曲的还原糖含量分别为 3.69 g/L、6.46 g/L、6.44 g/L、68.2 g/L,其中还原糖最低的是广西酒曲,而安琪风味曲的糖化力、液化力和发酵酒度能力都比较弱,酒曲活性差,还原糖含量较高,与上述分析一致。

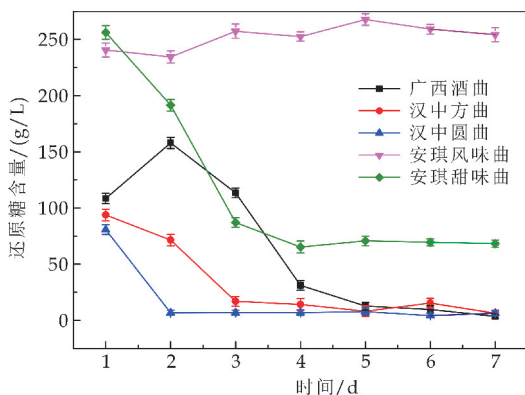


图 6 酒曲对米酒还原糖含量的影响

2.7 酒曲对米酒可溶性固形物含量的影响

可溶性固形物含量的测定体现了米酒中溶于水的化合物的含量,主要包括糖、酸、维生素、矿物质等,体现了酒的口感复杂性和酒体特征。

图 7 给出了不同酒曲发酵过程中可溶性固形物含量的变化。结果表明,随着发酵过程的进行,糖类物质被酒曲中的微生物大量消耗,转化为乙醇、二氧化碳等非可溶性的固形物,可溶性固形物含量呈现逐步下降趋势。其中广西酒曲的可溶性固形物含量下降趋势最明显,下降幅度最大,是因为广西酒曲的糖化力、液化力、产酒能力都较强,先将淀粉分解成了大量的糖类物质又快速消耗掉生成了乙醇,酒曲活力旺盛。而汉中方曲、汉中圆曲、安琪甜味曲的可溶性固形物含量下降速度较慢,下降幅度较小,安琪风味曲的可溶性固形物含量变化不明显,酒曲活力较弱。

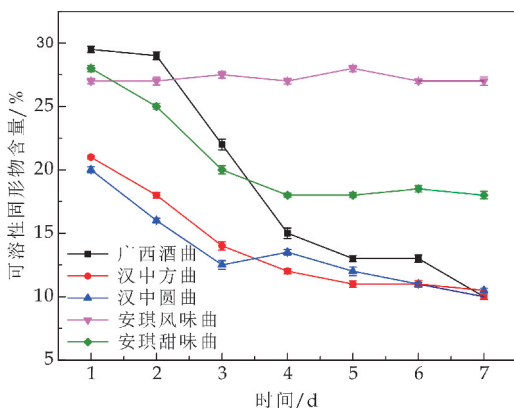


图 7 酒曲对米酒可溶性固形物含量的影响

3 结论

为了选择优质米酒原料和曲种,本文对市售 3 种大米的淀粉含量、支链淀粉与直链淀粉的含量比进行了测定,对市售 5 种酒曲的液化力、糖化力、发酵力等进行了测定,得到以下结论:

(1)在 3 种大米中,糯米的支链淀粉含量最多,且支链淀粉与直链淀粉的含量之比最高,其比值为 45.08,远高于米酒大米的判断标准以上,更适合用于米酒酿造。

(2)广西酒曲是米酒酿造的理想酒曲,其糖化力为 162.67 mg/(g·h),液化力为 1.07 g/(g·h),发酵 7 天后酒度达到 17.62% vol,发酵酸度为 16.79 g/L,并且对还原糖等可溶性固形物的利用较为彻底。

参考文献

- [1] 李华敏,王艺欣,李 林,等.甜米酒发酵工艺条件研究[J].中国酿造,2018,37(7):199-202.
- [2] 李温静,尹玉云.浅谈糯米淀粉的性状及应用[J].粮食与食品工业,2017,24(3):29-34.
- [3] 韩文芳,林亲录,赵思明,等.直链淀粉和支链淀粉分子结构研究进展[J].食品科学,2020,41(13):267-275.
- [4] 何伏娟,林秀芳,童忠东.黄酒生产工艺与技术[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [5] 杨晓蓉,李 歆,凌家煜.不同类别大米糊化特性和直链淀粉含量的差异研究[J].中国粮油学报,2001,17(6):37-42.
- [6] Tomohiko Fukuda, Takahiro Takeda, Shinichi Yoshida. Comparison of volatiles in cooked rice with various amylose contents[J]. Japanese Society for Food Science and Technology, 2014, 20(6): 23-28.
- [7] 王春晓,唐佳代,吴鑫颖,等.酿酒小曲中功能微生物的研究进展[J].食品科学,2019,40(17):309-316.
- [8] GB/T 5009.9-2016,食品安全国家标准食品中淀粉的测定[S].
- [9] GB/T 15683-2008,大米直链淀粉含量的测定[S].

[10] 傅金泉. 黄酒生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[11] GB/T 13662-2018, 黄酒[S].

[12] GB/T 12143-2008, 饮料通用分析方法[S].

[13] 张 越, 付 莉. 酸水解-斐林试剂滴定法测定大米淀粉含量的研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(20): 256-259.

[14] 刘 芸, 王小平. 大米直链淀粉含量测定法的应用与分析[J]. 粮食加工, 2018, 43(3): 28-30.

[15] 黄 伟, 周广斌, 贾继荣. 大米直链淀粉含量快速测定方法[J]. 粮食科技与经济, 2016, 41(3): 41-42.

[16] 蒋世云. 不同淀粉质对米甜酒品质影响的研究[J]. 中国酿造, 2003, 22(3): 23-25.

[17] 刘光鹏, 赵 岩, 葛邦国, 等. 糯米酒优良酒曲的筛选[J]. 中国果菜, 2014, 34(8): 14-17.

[18] 杜 丹, 解修超, 李新生, 等. 微生物及其代谢产物的研究进展[J]. 生物资源, 2019, 41(2): 104-111.

[19] 陈 孝, 温承坤, 巩园园, 等. 酒曲的研究进展[J]. 中国酿造, 2019, 38(10): 7-11.

[20] 张艳慧, 胡文忠, 高红豆, 等. 酒曲与酿酒工艺[C]//中国食品科学技术学会第十五届年会论文摘要集. 青岛: 中国食品科学技术学会, 2018: 577-583.

[21] 谢作蓉, 罗嗣佳妮, 刘江玲. 米酒酒曲中微生物的研究进展[J]. 现代食品, 2018(10): 32-33.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 33 页)

增大. 经正交实验优化, 得到最优处理工艺为碱性蛋白酶酶解时间 10 min, 超高压处理压力 400 MPa, 超高压处理时间 10 min.

参考文献

[1] 郭 艳, 曾 里. 大米蛋白营养价值和提取分离方法的研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2010, 46(1): 31-34.

[2] 史洲铭, 陈雪忠, 刘志东, 等. 酶解工艺优化对南极磷虾蛋白功能特性的影响[J]. 渔业现代化, 2018, 45(6): 67-73.

[3] Thaiphanit S, Gerhard S, Pranee A. Effects of coconut (Cocos nucifera L.) protein hydrolysates obtained from enzymatic hydrolysis on the stability and rheological properties of oil-in-water emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60(2): 252-264.

[4] Li Y, Kong B, Liu Q, et al. Improvement of the emulsifying and oxidative stability of myofibrillar protein prepared oil-in-water emulsions by addition of zein hydrolysates[J]. Process Biochemistry, 2017, 53(2): 116-124.

[5] Knorr D, Heinz V, Buckow R, et al. High pressure application for food biopolymers[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2006, 1764(3): 619-631.

[6] Gomes M R A, Clark R, Ledward D A. Effects of high pressure on amylases and starch in wheat and barley flours[J]. Food Chemistry, 1998, 63(3): 363-372.

[7] 林素丽. 超高压处理对米糠蛋白功能及结构特性的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.

[8] Oey I, Lille M, Loey A V, et al. Effect of high-pressure processing on colour, texture and flavour of fruit and vegetable-based food products: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(6): 320-328.

[9] Boonyaratanakornkit B B, Park C B, Clark D S. Pressure effects on intra- and intermolecular interactions within proteins[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2002, 1595(1): 235-249.

[10] 黄 薇. 超高压对小麦面筋蛋白改性及应用的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.

[11] 刘 坚. 超高压对鹰嘴豆分离蛋白功能性质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2007.

[12] Pearce K N, Kinsella J E. Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1978, 26(3): 716-723.

[13] Kato A, Shuryo N. Hydrophobicity determined by a fluorescence probe method and its correlation with surface properties of proteins[J]. Biochim Biophys Acta, 1980, 624(1): 13-20.

[14] Sandra S, Dagleish D G. Effects of ultra-high-pressure homogenization and heating on structural properties of casein micelles in reconstituted skim milk powder[J]. International Dairy Journal, 2005, 15(11): 1 095-1 104.

[15] 孔 静. 亚麻籽胶对酪蛋白乳浊液稳定性影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.

[16] 张 晶. 均质及酶解对大米蛋白功能特性的影响及机理的初探[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.

[17] Puppo C, Nicolas C, Francisco S, et al. Physicochemical modifications of high-pressure-treated soybean protein isolates[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2004, 52(6): 1 564-1 571.

[18] 吴 溪. 超高压辅助木瓜蛋白酶改善大豆分离蛋白起泡性及其应用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017.

[19] 赵 飞. 物理预处理对大豆分离蛋白结构和理化性质的影响机制[D]. 泰安: 山东农业大学, 2019.

[20] 李 超. 紫苏蛋白 O/W 乳状液的物化特性及稳定性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0040-08

高糖胁迫下鲁氏接合酵母细胞膜 生理应答机制研究

王虎玄, 代春吉, 孙宏民

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:极端耐糖性是鲁氏接合酵母(*Zygosaccharomyces rouxii*)污染浓缩苹果汁等高糖食品的重要原因. 为了解析高糖胁迫下鲁氏接合酵母细胞膜生理应答特性,以来源于浓缩苹果汁的 *Z. rouxii* 及其标准菌株为研究对象,首先研究了高糖胁迫对试验菌株菌落及细胞形态的影响;其次测定高糖胁迫下试验菌株培养液相对电导率的变化,研究高糖胁迫对 *Z. rouxii* 细胞膜通透性的影响;随后测定高糖胁迫下试验菌株培养液中核酸含量,研究高糖胁迫对 *Z. rouxii* 细胞膜完整性的影响;最后测定高糖胁迫下试验菌株细胞膜 ATPase 活力,研究高糖胁迫对 *Z. rouxii* 细胞膜生理活性的影响. 结果显示:随着糖胁迫强度增加,*Z. rouxii* 菌落变小,透明度增加,细胞一定程度萎缩,体积变小;高糖胁迫下,*Z. rouxii* 细胞膜产生生理应答以维持其正常生理活动,表现为细胞膜通透性先增大后减小最终趋于平稳;细胞膜完整性先降低后增加最终也趋于稳定;膜 H^{+} -ATPase、 Na^{+} , K^{+} -ATPase 和 Ca^{2+} , Mg^{2+} -ATPase 活性升高. 研究结果表明高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜发生一系列生理应答以适应高糖环境,结果有望为浓缩苹果汁等高糖食品中 *Z. rouxii* 污染的有效控制提供理论支持.

关键词:高糖胁迫; 鲁氏接合酵母; 细胞膜; 生理应答

中图分类号:TQ926 文献标志码: A

Physiological mechanism of cell membrane response to high sugar stress in *Zygosaccharomyces rouxii*

WANG Hu-xuan, DAI Chun-ji, SUN Hong-min

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

Abstract: Extreme sugar tolerance is an important reason for contamination of high sugar foods such as concentrated apple juice by *Zygosaccharomyces rouxii*. In order to analyze the physiological response characteristics of the cell membrane for *Z. rouxii* under high sugar stress, this study took *Z. rouxii* derived from concentrated apple juice and its standard strains as the research objects. The effect of high sugar stress on the colonies and cell morphology of the test strains was first studied. Secondly, the relative conductivity of the test strain culture

* 收稿日期:2020-06-28
基金项目:国家自然科学基金项目(31801506); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2018JQ3016); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-39)
作者简介:王虎玄(1986—),男,陕西韩城人,副教授,博士,研究方向:食品腐败微生物检测与控制

solution was measured to study the effect of high sugar stress on the membrane permeability of *Z. rouxii* cells. Subsequently, the content of nucleic acid in the culture medium of test strains was determined to study the effect of high sugar stress on the membrane integrity of *Z. rouxii* cells. Finally, the activity of ATPase in the cell membrane of test strains was determined to study the effect of high sugar stress on the physiological activity of *Z. rouxii* cell membrane. As the intensity of sugar stress increased, the colony of *Z. rouxii* became smaller and more transparent, and the cell volume became smaller. In order to maintain normal metabolism, *Z. rouxii* cell membrane produced a physiological response to high sugar stress, which is manifested by cell membrane permeability first increasing and then decreasing and eventually becoming stable, cell membrane integrity first decreasing and then increasing and finally tending to be stable, and the activity of cell membrane H^+ -ATPase, Na^+ , K^+ -ATPase and Ca^{2+} , Mg^{2+} -ATPase increasing. The results showed that a series of physiological responses occurred in *Z. rouxii* cell membrane under high sugar stress, which is expected to provide theoretical support for the effective control of *Z. rouxii* contamination in high-sugar foods such as concentrated apple juice.

Key words: high sugar stress; *Zygosaccharomyces rouxii*; cell membrane; physiological response

0 引言

中国是全球苹果种植面积和产量第一大国,也是世界最大的浓缩苹果汁生产加工和出口国。然而,由于各种不安全因子引起的质量安全问题导致中国浓缩苹果汁在国际贸易竞争中面临严峻的挑战。为了消除浓缩苹果汁中各种不安全因子导致的国际贸易受挫,破解因质量安全不达标引起的大规模退货、索赔等难题,进一步促进中国苹果加工产业的健康发展,对中国浓缩苹果汁产业面临的高渗酵母、脂环酸芽孢杆菌、食源性致病菌、农药、展青霉素、富马酸、重金属等质量安全问题进行深入研究并提出切实可行的控制措施,具有重要的意义^[1]。其中,高渗酵母作为浓缩苹果汁产业中关键质量安全因子,已成为确保果蔬质量安全的必检指标之一,引起相关生产企业和科研工作者的关注^[2,3]。

由于浓缩果汁中高浓度糖类物质等能够显著增强酵母细胞的高温耐受性,浓缩苹果汁生产企业采用的高温巴氏杀菌技术并不能彻底控制高渗酵母的污染^[4,5]。此外,浓缩苹果汁采用无菌袋包装,包装袋内存在一定的氧气,贮存和运输温度为常温,而常温及有氧条件都有利于高渗酵母的繁殖和生长^[6]。作者前期从因质量不达标而被美国大规模退货的陕西某大型果汁加工厂生产的浓缩苹果汁(70 °Brix;pH 3.5)中分离出大量高渗酵母,经鉴定为鲁氏接合酵母(*Zygosaccharomyces rouxii*),

并证实其能够在浓缩苹果汁中生长^[5,7]。浓缩苹果汁主要基于高糖(70 °Brix)和酸(pH 3.5)的胁迫压力维持其微生物稳定性。作者前期研究发现浓缩苹果汁中高浓度糖是胁迫 *Z. rouxii* 生长的主要压力因子^[8]。为了能够在浓缩苹果汁生产中彻底控制鲁氏接合酵母污染,作者前期参与射频(Radio Frequency, RF)对该菌的杀灭作用研究,结果表明在最优工艺条件下该技术并不能彻底杀灭浓缩苹果汁中的鲁氏接合酵母^[9]。从根本来看,深入理解 *Z. rouxii* 耐受高糖胁迫的分子机制,并在此基础上针对关键耐糖因子设计功能干扰措施以消除菌株耐糖性,是彻底控制浓缩苹果汁生产中该菌污染的有效途径。

细胞膜作为酵母与外界环境接触的屏障,具有维持细胞内环境稳态,确保物质正常运输的功能。外界环境胁迫会改变细胞膜脂质组成,影响膜ATPase活性,引起膜通透性、完整性等生理特性发生变化,从而显著增强菌株耐压性^[10],表明酵母细胞膜与酵母耐压性密切相关,那么高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜会产生怎样的生理应答以提高菌株耐糖性,目前尚不清楚。

基于此,本研究在前期相关研究基础上,以无碳源 YPD 培养液为基础培养基,将来源于浓缩苹果汁的鲁氏接合酵母及其标准菌接种于糖浓度分别为 2%、40%、70%(w/v)的 YPD 液体中,观察在不同糖浓度下培养的酵母菌落形态;使用扫描电镜观察酵母细胞的形态,测定细胞大小;测定不同糖

浓度培养下菌液相对电导率变化、菌液核酸含量变化以及细胞膜 ATPase 活力变化;通过以上研究探究高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜生理应答特性. 研究结果对于建立浓缩苹果汁生产中鲁氏接合酵母污染控制措施具有重要的理论价值.

1 材料与方法

1.1 试验菌株与培养基试剂

1.1.1 试验菌株

鲁氏接合酵母 (*Zygosaccharomyces rouxii*) 分离菌株 LB, 分离于浓缩苹果汁;

鲁氏接合酵母标准菌株 ATCC 2623, 购买于美国模式培养物集存库(ATCC).

1.1.2 培养基及试剂

YPD 培养基:10 g 酵母浸粉,20 g 蛋白胨,20 g 葡萄糖,1 000 mL 蒸馏水;如配制固体培养基,加入琼脂 20 g.

2%糖浓度培养基:10 g 酵母浸粉,20 g 蛋白胨,10 g 葡萄糖,10 g 果糖,1 000 mL 蒸馏水;如配制固体培养基,加入琼脂 20 g.

40%糖浓度培养基:10 g 酵母浸粉,20 g 蛋白胨,200 g 葡萄糖,200 g 果糖,1 000 mL 蒸馏水;如配制固体培养基,加入琼脂 20 g.

70%糖浓度培养基:10 g 酵母浸粉,20 g 蛋白胨,350 g 葡萄糖,350 g 果糖,1 000 mL 蒸馏水;如配制固体培养基,加入琼脂 20 g.

生理盐水:氯化钠 9.0 g,少量蒸馏水溶解后补加蒸馏水至 1 000 mL.

5%葡萄糖溶液:称取 50 g 葡萄糖,用蒸馏水定容至 1 000 mL;

磷酸缓冲液 (pH = 7.4): 甲液 (0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$):称取 2.76 g 磷酸二氢钠溶于蒸馏水,稀释定容至 100 mL. 乙液 (0.2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$):称取 5.36 g 磷酸氢二钠溶于蒸馏水,稀释定容至 100 mL. 取 A 液 19.00 mL, B 液 81.00 mL 混合,测定混合液 pH.

磷酸缓冲液 (pH = 7.2): 甲液 (0.05 M Na_2HPO_4):称取 7.099 g 磷酸氢二钠溶于蒸馏水,稀释定容至 1 000 mL. 乙液 (0.05 M KH_2PO_4):称取 6.803 g 磷酸二氢钾溶于蒸馏水,稀释定容至 1 000 mL. 取甲液 70.50 mL, 乙液 29.50 mL 混合,测定混合液 pH.

ATPase 试剂盒购买自南京建成生物工程研

究所.

以上试剂均为国产分析纯.

1.2 主要仪器与设备

本研究所用主要仪器与设备如表 1 所示.

表 1 主要仪器与设备

仪器与设备名称	生产厂家
SP-756P 紫外可见分光光度计	上海光谱仪器有限公司
DDS-307W 电导率仪	上海仪电科学仪器股份有限公司
TDL-40B 型台式离心机	上海安亭科学仪器厂
JM-B20001 型电子天平	余姚市纪铭称重校验设备有限公司
生化培养箱	山东潍坊医疗器械厂
101-2 型电热鼓风干燥箱	北京科伟永兴仪器公司
手提式高压灭菌锅	上海中安医疗器械厂
SW-CJ-2F 超净工作台	苏州安泰空气技术公司
SHA-BA 恒温振荡器	常州澳华仪器有限公司
SEM 扫描电镜	武汉科赛机电有限公司
数显恒温水浴锅	常州天瑞仪器有限公司

1.3 试验方法

1.3.1 试验菌株活化

将冻存于 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的鲁氏接合酵母 LB 和 ATCC 2623 常温解冻后接种到 YPD 液体培养基, $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下摇床(120 rpm)培养 48 h. 重复上述步骤再次培养活化. 各吸取 1 mL 菌液梯度稀释后,取合适浓度菌液 200 μL 接种到 YPD 固体培养基上,并用涂布棒将菌液涂布均匀, $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养 48~60 h. 定期观察菌株生长情况,菌落是否清晰,是否有杂菌污染等. 挑取符合要求单菌落,接种于 YPD 斜面培养基, $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养 48~60 h 后于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存,备用.

1.3.2 高糖胁迫下菌落形态观察

将鲁氏接合酵母 ATCC 2623 和 LB 分别接种在 2%、40%和 70%糖浓度的固体培养基中, $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 培养 72~96 h. 观察不同糖浓度下菌株菌落形态,并进行拍照.

1.3.3 高糖胁迫下细胞表面形态观察及细胞大小测定

采用场发射环境扫描电子显微镜(SEM)观察高糖胁迫下鲁氏接合酵母细胞表面形态变化. 试验菌株分别在 2%、40% 和 70%(w/v)糖浓度条件下培至稳定期,离心($5\text{ }000\times\text{g}$, 10 min)收集菌株细胞,去离子水冲洗后重悬于 2.5%戊二醛溶液中过夜固定. 离心($5\text{ }000\times\text{g}$, 10 min)收集细胞,重悬于磷酸缓冲液(pH 7.2)洗涤后收集细胞,重复洗涤三次. 分别用浓度为 30%、50%、70%、80%、90%、95%和 100%(v/v)的乙醇溶液对菌株细胞进行梯度脱水处理,脱水时间 30 min,为充分脱水

需进行涡旋混匀.脱水后离心($6\,000 \times g$, 10 min)收集细胞.采用 CO_2 临界点干燥法处理菌株细胞后进行喷金,然后通过 SEM 来观察细胞形态并进行细胞大小的测定.在显微镜视野,从每个菌株细胞样本中任意选取 15 个不同的视野进行观察.在每个选定的视野中任意选取 5~10 个细胞进行测定.

利用扫描电镜中的测量工具对酵母细胞的长度(l)、宽度(w)数据进行测量.在测量时,根据酵母细胞的特点将酵母细胞的形状看成一个椭圆球体.并测得细胞的长轴($a=l/2$)、短轴($b=w/2$),依据公式(1)、(2)计算菌株细胞表面积(S)及体积(V):

$$S = 4\pi b[\sin 45^\circ(a-b) + b] \quad (1)$$

$$V = 4\pi ab^2/3 \quad (2)$$

1.3.4 高糖胁迫下细胞膜通透性测定

参考 Wen Rui Diao 等^[11]的方法进行高糖胁迫下菌株细胞膜通透性的测定.以 40%(w/v)浓度糖胁迫为例说明细胞膜测定方法.试验菌株接种于 YPD 液体培养基,28 °C 过夜培养后离心收集细胞($5\,000 \times g$, 10 min).用 40%(w/v)葡萄糖溶液清洗菌体,直至菌体相对电导率与 40%(w/v)葡萄糖溶液的相对电导率相同,此菌称之为等渗菌.等渗菌进行沸水浴 5 min,冷却至室温,测定其相对电导率,记为 L_0 .同时测定 40%葡萄糖溶液相对电导率,记为 L_1 .将试验菌株分别接种于 40%葡萄糖溶液中,隔 1 h 测定其相对电导率,记为 L_2 .

$$\text{相对电导率}(\%) = 100 \times (L_2 - L_1)/L_0 \quad (3)$$

依据上述方法,测定 70%糖浓度胁迫下试验菌株的 L_0 、 L_1 和 L_2 ,计算其相对电导率.

1.3.5 高糖胁迫下细胞膜完整性测定

参考张璞瑜^[12]的方法进行高糖胁迫下菌株细胞膜完整性测定.试验菌株接种于 YPD 液体培养基,28 °C 过夜培养后离心收集细胞($5\,000 \times g$, 10 min).细胞重悬于 PBS 缓冲溶液(pH 7.4)清洗 3 次后分别接种于 2%、40%和 70%糖浓度培养基中.以空白培养液为参比,每隔 2 h 取样进行预处理后用紫外可见分光光度计在 260 nm 处测定其吸光度值.

1.3.6 高糖胁迫下细胞膜 ATPase 活力测定

离心收集($5\,000 \times g$, 10 min)分别在 2%、40%和 70%糖浓度条件下培养的试验菌株细胞.菌体置于研钵中,加入适量液氮后快速研磨至糊状.生理盐水(0.9%)定容糊状菌体至 10 mL 并充

分混匀后 4 °C 离心($9\,000 \times g$, 10 min)收集上清液,此上清液即为粗酶液.之后按照 ATP 酶试剂盒说明书进行 ATP 酶活力测定.ATP 酶可以将 ATP 水解生成 ADP 和无机磷,通过测定粗酶液中无机磷的含量,可以判断其细胞膜上 ATP 活力的高低.将每克菌液分解 ATP 产生 1 μmol 无机磷的量作为 1 个 ATP 酶活力单位.计算公式如(4)所示:

$$\text{ATPase 活力} = (\text{测定 OD 值} - \text{对照 OD 值}) / \text{标准 OD 值} \times \text{标准品浓度}(1 \mu\text{mol} / \text{mL}) \times \text{反应体系中样本稀释倍数} \times 6 / \text{待测样本蛋白浓度} \quad (4)$$

1.3.7 数据处理

上述试验均重复 3 次,试验数据以均值±标准差表示.采用 SPSS 软件对试验数据进行方差分析及多重比较检验($p < 0.05$, 邓肯氏检验).

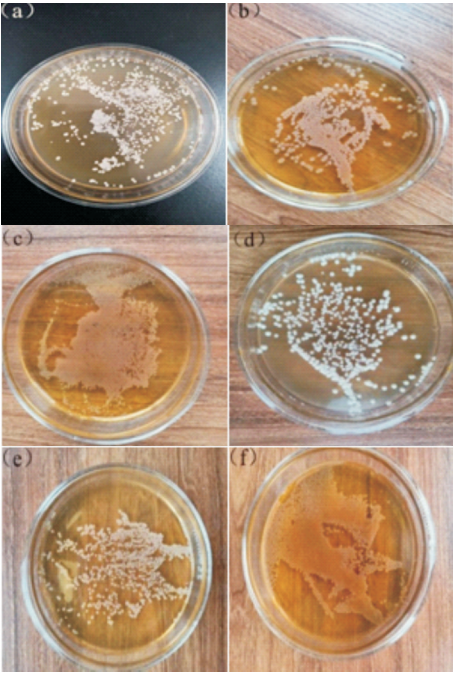
2 结果与讨论

2.1 高糖胁迫下 *Z. rouxii* 菌落形态

高糖胁迫下试验菌株菌落形态如图 1 所示.可以看出:随着培养基糖浓度增加,试验菌株菌落形态发生了明显变化,主要表现为菌落大小和透明度的差异.在低浓度糖(2%, w/v)条件下,试验菌株菌落呈乳白色,不透明,大小适中;随着糖浓度增加(40%~70%, w/v),试验菌株菌落透明度增加,可以透射培养基颜色而呈微黄色,体积相对偏小.根据这一结果初步推测高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞产生了生理应答,细胞代谢网络发生动态调整以抵御外界胁迫,维持正常生理代谢. *Z. rouxii* 从自然环境到污染浓缩苹果汁等高糖食品的过程中,必须克服高糖胁迫压力才能导致食品腐败变质.

目前,已报道的 *Z. rouxii* 耐受高糖胁迫的分子机制主要包括:转运蛋白、相容性溶质、信号转导调控等^[13].本试验发现随着糖胁迫强度的增加, *Z. rouxii* 菌落透明度增加,推测其可能的原因是在高糖胁迫下细胞通过调节代谢途径促使胞内积累了大量的甘油、山梨醇、海藻多糖等相容性溶质以缓解胞外高渗透压,从而引起菌落透明度增加. Dušková 等^[14]的研究发现 *Z. rouxii* 的 *Stl*、*Ffz*、*Fsy* 基因编码能够介导主动吸收胞外甘油或果糖的转运蛋白,从而提高细胞的耐糖性. *Z. rouxii* 的 *Gpd*、*Gpp*、*Dak*、*Gcy* 基因编码催化甘油合成的酶, *Fps* 基因编码甘油转运通道蛋白,细胞对上述基因表达的调控可使胞内累积甘油来抵御高糖胁迫^[15]. *Z. rouxii* 也可合成并累积海藻糖、阿拉伯

醇、甘露醇等相容性溶质来增强细胞的耐受性^[16]. 由此可见,胞内相容性溶质的积累在 *Z. rouxii* 抵御外界高糖胁迫中具有重要作用.

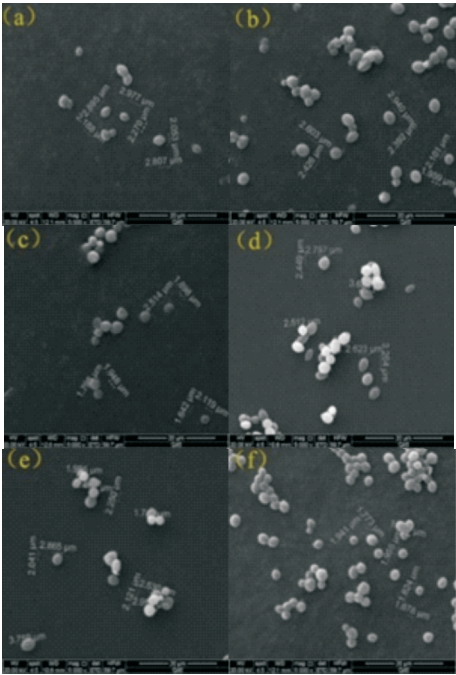


(a)2%糖+LB (b)40%糖+LB (c)70%糖+LB (d)2%糖+ATCC 2623 (e)40%糖+ATCC 2623 (f)70%糖+ATCC 2623

图 1 不同糖浓度胁迫下 *Z. rouxii* 菌落形态

2.2 高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞形态及大小

高糖胁迫下试验菌株细胞形态如图 2 所示. 可以看出:随着糖胁迫强度增加,细胞由椭圆趋向圆形,细胞表面出现一定褶皱,并且细胞趋于聚集. 研究表明外界胁迫因素(高酸、高渗、高温、高醇等)会引起酵母一些生理特性的变化,从而在一定程度上影响酵母细胞的形状和聚集性. 在外界不良环境胁迫下,微生物细胞代谢活性受到一定抑制,引起甘露糖合成酶活力下降,造成细胞壁中甘露糖含量减少,细胞壁不能正常发挥功能. 但微生物细胞为了维持正常的生理活动,启动 HOG 和 CWI 信号传导途径合成大量葡聚糖来修复细胞壁,导致细胞壁层的增厚. 细胞壁层的增厚引起细胞形态发生变化,由椭圆形逐渐趋于圆形. 因此,当酵母菌处于不良外界环境中时,通过调控代谢网络合成大量葡聚糖使细胞壁增厚,从而阻止外界大分子自由进入细胞,是酵母菌进行自我保护的一种代谢调控能力的体现^[17]. 在外界胁迫因素作用下,酵母菌胞壁蛋白的糖基化修饰受到抑制,导致大量蛋白暴露于细胞表面,弱化了细胞表面张力,最终引起酵母菌趋于聚集^[18].



(a)2%糖+LB (b)40%糖+LB (c)70%糖+LB (d)2%糖+ATCC 2623 (e)40%糖+ATCC 2623 (f)70%糖+ATCC 2623

图 2 不同糖浓度胁迫下的 *Z. rouxii* 细胞形态(放大 5 000 倍)

对试验菌株的表面积和体积进行计算,结果如表 2 所示. 由表 2 可以看出,随着糖浓度不断增大,细胞表面积和体积显著减小($p < 0.05$),糖浓度为 70%时,细胞表面积和体积最小. 说明高糖胁迫对 *Z. rouxii* 细胞生长具有抑制作用. 此外,细胞表面出现一定褶皱,一定程度上引起细胞内容物外流也对细胞表面积和体积变化产生一定影响.

表 2 不同糖浓度胁迫下 *Z. rouxii* 细胞表面积与体积

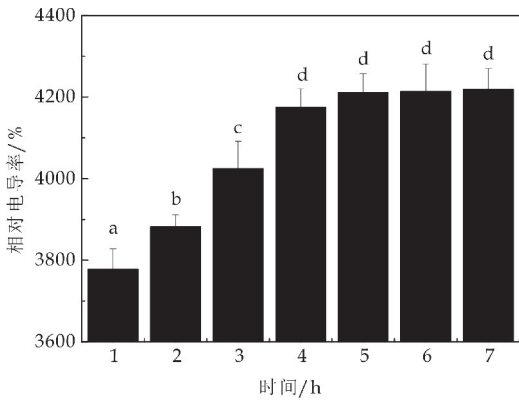
糖浓度(w/v)/%	表面积/ μm^2	体积/ μm^3
LB		
2	79.00±5.08 ^a	67.26±6.02 ^a
40	65.85±4.92 ^b	50.11±8.01 ^b
70	47.79±7.05 ^c	29.37±6.12 ^c
ATCC 2623		
2	99.32±10.70 ^a	86.63±11.65 ^a
40	67.81±1.87 ^b	49.54±1.41 ^b
70	41.17±2.25 ^c	24.23±1.93 ^c

注:不同上标小写字母表示具有显著差异($p < 0.05$, 邓肯氏检验).

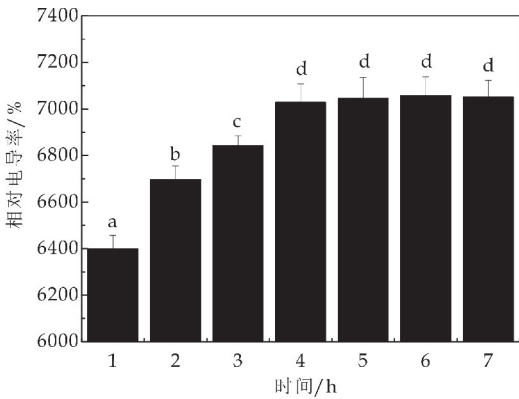
2.3 高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜通透性

从图 3 可以看出,将试验菌株分别接种于 40%和 70%(w/v)糖浓度培养基中,菌液的相对电导率随着胁迫时间会显著升高($p < 0.05$),之后趋

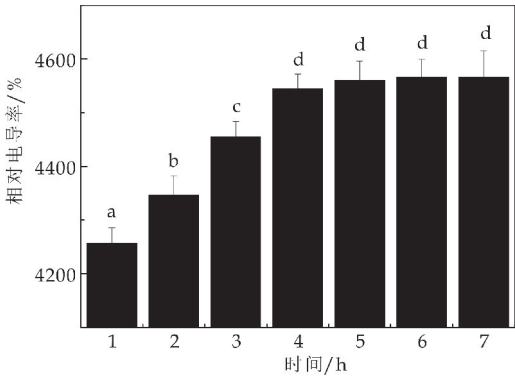
于平稳. 这可能是由于 *Z. rouxii* 细胞对高糖胁迫产生完全应答需要一定时间, 在此其间酵母细胞尚不能适应高糖胁迫环境, 导致细胞膜的屏障作用减弱, 通透性增加, 引发包括电解质在内的细胞内容物外泄, 从而造成菌液相对电导率逐渐增大. 随着高糖胁迫时间的延长, *Z. rouxii* 细胞逐渐完成细胞应答过程, 适应了高糖胁迫环境, 通过调整细胞膜组成与结构恢复了膜通透性, 胞内电解质停止外泄, 因此菌液相对电导率趋于平稳. 酵母细胞膜通透性与酵母抵抗环境胁迫的能力密切相关. 通透性越大, 抗逆能力越弱; 通透性降低, 细胞渗透屏障增强, 可以确保细胞膜的结构和功能完整性, 从而提高酵母细胞抵抗环境胁迫的能力. 酵母细胞膜通透性与膜脂结构组成有关. 在外界压力因子胁迫下, 酵母细胞会通过脂肪酸异构化方式调节细胞膜中顺、反式脂肪酸比例, 逐步恢复细胞膜通透性^[10]. 麦角固醇对于恢复酵母细胞膜通透性也具有重要作用, 其可在细胞膜上形成屏障, 阻碍胞内外物质自由进出细胞^[10]. 此外, 70%糖浓度下菌液相对电导率显著高于 40%糖浓度下的相对电导率 ($p < 0.05$), 说明糖浓度越高, 对细胞的胁迫作用越强, 细胞在高糖浓度的胁迫作用下, 导致电解质在短时间内大量外泄.



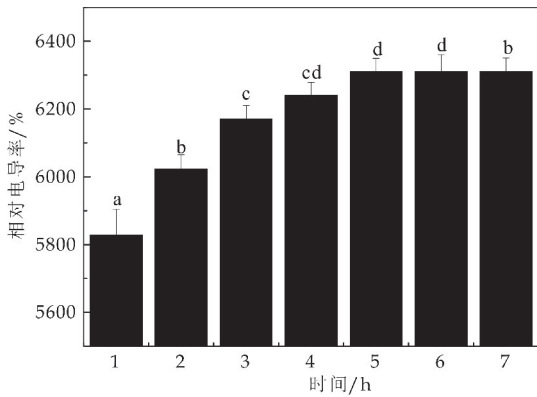
(a) 40% (w/v) 糖胁迫下 LB 菌液电导率



(b) 70% (w/v) 糖胁迫下 LB 菌液电导率



(c) 40% (w/v) 糖胁迫下 ATCC2623 菌液电导率



(d) 70% (w/v) 糖胁迫下 ATCC2623 菌液电导率

图 3 高浓度糖胁迫下 *Z. rouxii* 菌液电导率 (不同上标小写字母表示具有显著差异 ($p < 0.05$ 邓肯氏检验))

2.4 高糖胁迫下 *Z. rouxii* 膜完整性

从图 4 可以看出, 试验菌株在 40% 与 70% 糖胁迫下, 菌液中核酸吸光度随着胁迫时间的延长显著增加, 然后逐渐降低并趋于稳定 ($p < 0.05$). 这可能是由于高浓度糖胁迫下, *Z. rouxii* 菌体细胞膜受到一定损害, 导致核酸等大分子从胞内流出, 从而引发菌液中核酸吸光度增大. 随着 *Z. rouxii* 细胞逐渐适应高糖环境, 细胞膜组成和结构经过动态调节逐渐恢复完整性, 胞内核酸等大分子停止外流, 同时由于菌液酸碱度波动以及酵母细胞可能分泌少量胞外酶等原因导致菌液中部分核酸分子发生水解或降解, 因此菌液中核酸吸光度逐渐降低并趋于稳定.

研究表明环境压力因子胁迫对微生物细胞膜完整性的影响主要表现在对疏水基相互作用的破坏. 疏水基相互作用对于维持细胞膜稳态具有重要作用, 环境压力因子作用于细胞膜后主要对细胞膜中由长链烃基组分依靠疏水基相互作用形成的疏水核心进行破坏, 造成该疏水核心极性化, 从而屏蔽该核心区域对极性物质进出细胞的渗透屏障, 削弱细胞膜的完整性, 引发细胞内容物外泄^[19].

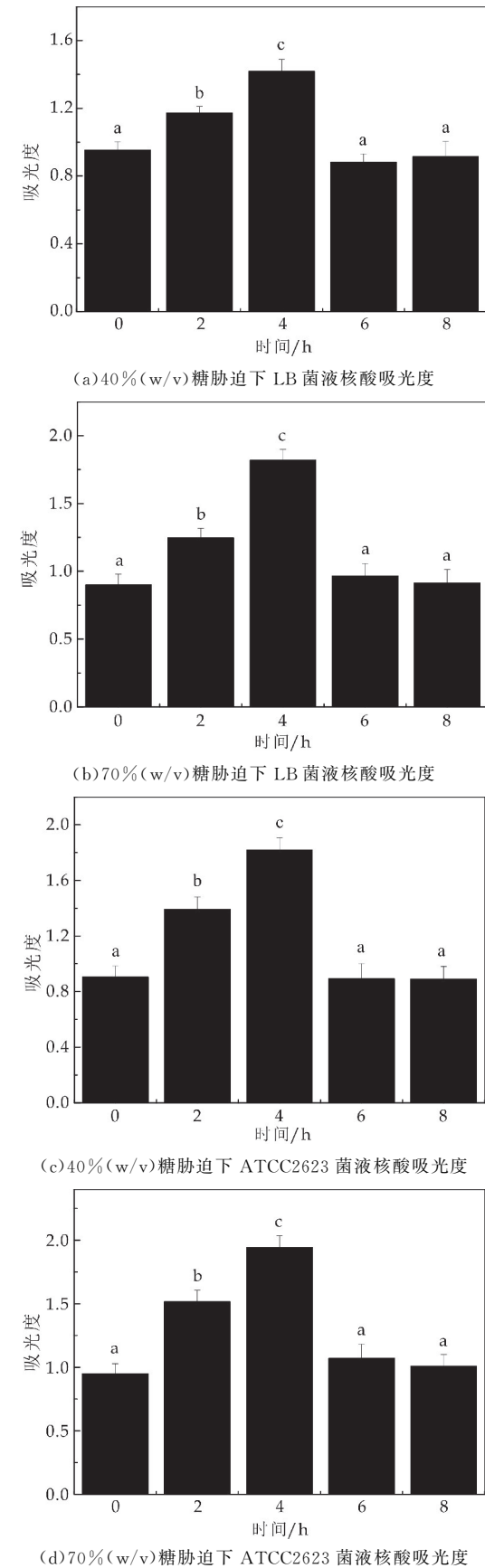


图 4 高浓度糖胁迫下 *Z. rouxii* 菌液核酸吸光度
(不同上标小写字母表示具有显著差异
($p<0.05$, 邓肯氏检验))

2.5 高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜 ATPase 活力

高糖胁迫对 *Z. rouxii* 细胞膜 ATPase 活性的影响如表 3 所示. 从表 3 可以看出, 在高糖胁迫下, 试验菌株细胞膜 H^+ -ATPase、 Na^+ 、 K^+ -ATPase 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} -ATPase 酶活力均显著升高 ($p<0.05$). 这可能是由于一定浓度的糖胁迫下, *Z. rouxii* 细胞启动应答响应, 在一定时间内通过增强膜 ATPase 活性来抵御高浓度糖的胁迫, 是酵母细胞自身应激反应的一种体现.

表 3 糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜
ATPase 活力

糖浓度 (w/v)/%	ATPase1 /mgprot	ATPase2 /mgprot	ATPase3 /mgprot
LB			
2	201.4±11.2 ^a	257.3±15.1 ^a	225.4±10.7 ^a
40	250.7±12.7 ^b	309.7±19.4 ^b	299.2±15.8 ^b
70	397.2±19.9 ^c	477.2±26.8 ^c	451.6±19.3 ^c
ATCC2623			
2	230.5±14.7 ^a	306.5±13.8 ^a	328.1±11.2 ^a
40	276.1±17.0 ^b	348.7±16.6 ^b	360.4±10.3 ^b
70	409.9±17.8 ^c	473.8±21.0 ^c	518.5±23.7 ^c

注: ATPase1 表示 H^+ -ATPase 活力, ATPase2 表示 Na^+ 、 K^+ -ATPase 活力, ATPase3 表示 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} -ATPase 活力; 不同上标小写字母表示具有显著差异 ($p<0.05$, 邓肯氏检验).

ATP 酶对于微生物细胞的生理代谢非常重要, 其在细胞膜和细胞器膜上存在广泛, 参与多种生理代谢活动. H^+ -ATPase、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} -ATP 酶和 Na^+ 、 K^+ -ATP 酶是细胞膜上主要的 ATP 酶, 主要通过调节细胞内外渗透压平衡和细胞膜结构与功能的完整性维持细胞正常的生理活性^[20]. 微生物细胞受到环境压力因子胁迫时, 细胞产生应答, 膜上 ATP 酶活性会产生变化. 细胞膜 H^+ -ATPase 活性升高, 可以弱化胁迫因子对微生物细胞跨膜质子流的影响, 从而强化菌体抗逆性^[21]. 细胞膜 Na^+ 、 K^+ -ATPase 活性升高, 通过逆浓度将胞外 K^+ 转运至胞内并将胞内 Na^+ 转运至胞外来调节细胞内外渗透压平衡^[20]. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} -ATPase 是微生物细胞维持胞内 Ca^{2+} 平衡的一种膜转运蛋白, 其活性升高可将由于受到外界压力胁迫而产生的高浓度胞内 Ca^{2+} 转运出胞外, 从而维持细胞的正常生理代谢^[20].

3 结论

本研究结果表明, 高糖胁迫下 *Z. rouxii* 细胞膜发生一系列生理应答以适应高糖环境, 主要表现为: 菌落透明度增加, 菌体细胞一定程度萎缩, 体积变小; 细胞膜通透性先增大后减小最终趋于平稳; 细胞膜完整性先降低后增加最终也趋于稳定; 细胞

膜 H^{+} -ATPase、 Na^{+} 、 K^{+} -ATPase 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} -ATPase 活力升高,说明高糖胁迫会影响 *Z. rouxii* 膜 ATPase 活力,引起膜通透性、完整性等生理特性发生变化,从而导致细胞耐糖性发生变化。

本研究结果有助于深入理解 *Z. rouxii* 耐受高糖胁迫的细胞膜应答机制,为后续有针对性地建立功能干预措施抑制细胞膜生理应答进程从而降低 *Z. rouxii* 耐糖性,进而弱化其污染能力,实现有效控制浓缩苹果汁等高糖食品生产中 *Z. rouxii* 污染提供基础理论支持。

参考文献

[1] 王虎玄. 浓缩苹果汁全产业链高渗酵母分离鉴定及电子鼻快速检测方法研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2016.

[2] Guo H, Niu C, Liu B, et al. Protein abundance changes of *Zygosaccharomyces rouxii* in different sugar concentrations[J]. International Journal of Food Microbiology, 2016, 233: 44-51.

[3] Cai R, Hu M, Zhang Y, et al. Antifungal activity and mechanism of citral, limonene and eugenol against *Zygosaccharomyces rouxii* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 106: 50-56.

[4] Rojo M C, Torres Palazzolo C, Cuello R, et al. Incidence of osmophilic yeasts and *Zygosaccharomyces rouxii* during the production of concentrate grape juices[J]. Food Microbiology, 2017, 64: 7-14.

[5] Wang H X, Hu Z Q, Long F Y, et al. Characterization of osmotolerant yeasts and yeast-like molds from apple orchards and apple juice processing plants in China and investigation of their spoilage potential [J]. Journal of Food Science, 80(8): M1 850-M1 860.

[6] 李国良. 浓缩苹果汁中耐高渗酵母的检测与控制技术[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2012.

[7] Niu C, Yuan Y H, Hu Z Q, et al. Accessing spoilage features of osmotolerant yeasts identified from kiwifruit plantation and processing environment in Shaanxi, China [J]. International Journal of Food Microbiology, 2016, 232: 126-133.

[8] Wang H X, Hu Z Q, Long F Y, et al. The effects of stress factors on the growth of spoilage yeasts isolated from ap-

ple-related environments in apple juice [J]. Journal of Food Safety, 2016, 36: 162-171.

[9] 白 静, 岳田利, 王虎玄, 等. 射频加热杀灭浓缩苹果汁中鲁氏接合酵母的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2016, 32(2): 273-279.

[10] 张苗苗, 陆 栋, 刘 倩, 等. 细胞膜对酿酒酵母乙醇耐受性影响的研究进展[J]. 中国酿造, 2016, 35(9): 16-19.

[11] Wen Rui Diao, Qing Ping Hu, Hong Zhang, et al. Chemical composition, antibacterial activity and mechanism of action of essential oil from seeds of fennel[J]. Food Control, 2014, 3(1): 109-116.

[12] 张璞瑜. 竹红菌甲素对番茄灰霉病菌细胞膜与几种抗氧化酶的影响[D]. 浙江: 浙江农林大学, 2016.

[13] Dakal T C, Solieri L, Giudici P. Adaptive response and tolerance to sugar and salt stress in the food yeast *Zygosaccharomyces rouxii* [J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 185: 140-157.

[14] Dušková M, Ferreira C, Lucas C, et al. Two glycerol uptake systems contribute to the high osmotolerance of *Zygosaccharomyces rouxii* [J]. Molecular Microbiology, 2015, 97: 541-559.

[15] Tang X M, Kayingo G, Prior B A. Functional analysis of the *Zygosaccharomyces rouxii* Fps1p homologue [J]. Yeast, 2005, 22: 571-581.

[16] 朱宝生, 刘功良, 白卫东, 等. 耐高糖酵母筛选及其高糖胁迫机制的研究进展[J]. 中国酿造, 2016, 35(6): 11-14.

[17] Kwiatkowski S, Thielen U, Glenney P, et al. A study of *Saccharomyces cerevisiae* cell wall glucans [J]. Journal of The Institute of Brewing, 2009, 115(2): 151-158.

[18] Potter G. An examination of cell wall properties affecting brewing yeast flocculation [D]. Dalhousie: Dalhousie University, 2014.

[19] 胡纯铿, 白凤武, 安利佳. 细胞膜磷脂棕榈酸含量对自絮凝酵母耐酒精能力的影响及作用机制[J]. 中国生物工程杂志, 2004, 24(8): 88-92.

[20] 符 安. 全氟辛酸对酿酒酵母的生理毒性作用[D]. 广州: 暨南大学, 2016.

[21] Aguilera F, Peinado R A, Mill N C, et al. Relationship between ethanol tolerance, H^{+} -ATPase activity and the lipid composition of the plasma membrane in different wine yeast strains [J]. International Journal of Food Microbiology, 2006, 110(1): 34-42.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0048-06

蓝莓花青素对镉致小鼠心脏损伤的改善作用

龚 频,高浩天,杨文娟*,常相娜

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:基于 GC-MS 研究蓝莓花青素对镉致小鼠心脏损伤的保护作用并探讨其作用机制.将 40 只雄性昆明小鼠随机分为空白组、模型组及蓝莓花青素低、中、高剂量组(0.3 mg/kg/d,3 mg/kg/d,30 mg/kg/d),每组 8 只.除空白组外,其余各组小鼠腹腔注射 CdCl₂ 构建镉损伤小鼠模型,蓝莓花青素各保护组小鼠灌胃不同剂量蓝莓花青素进行保护,连续处理 14 d.采用 GC-MS 技术分析各组小鼠心脏组织脂质代谢物,运用 SIMCA-P11.0 进行多元统计分析.通过主成分分析(PCA)得分图可以发现各组有一定程度区分,采用偏最小二乘法(PLS)进一步分型,各组区分明显,蓝莓花青素保护效果呈梯度相关.与空白组相比,模型组小鼠心脏组织亚油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸含量下降,其中二十二碳六烯酸含量下降最多,含量仅为空白组的 62%,棕榈酸、硬脂酸、花生四烯酸含量增加,其中硬脂酸含量增加最多,含量为空白组的 3.19 倍,与模型组相比,蓝莓花青素保护组小鼠各项脂肪酸含量趋向正常组.说明蓝莓花青素通过调节脂质代谢紊乱,进而改善镉毒性造成的小鼠心脏损伤.

关键词:蓝莓花青素;镉;心脏损伤;脂质代谢
中图分类号:R285.5 **文献标志码:**A

The amelioration effect of *Blueberry* anthocyanins on cadmium-induced mice heart damage

GONG Pin, GAO Hao-tian, YANG Wen-juan*, CHANG Xiang-na

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

Abstract: The protective effect of blueberry anthocyanin on cadmium-induced heart injury in mice was investigated and its mechanism was discussed based on GC-MS method. Forty male Kunming mice were randomly divided into five groups, including blank group, model group and three blueberry anthocyanin-protective groups with different doses (0.3 mg/kg/d, 3 mg/kg/d, 30 mg/kg/d), 8 mice in each group. Cadmium-exposed mouse model were constructed by intraperitoneally injected with CdCl₂ except in blank group. Meanwhile, different doses of blueberry anthocyanin (0.3 mg/kg/d, 3 mg/kg/d, 30 mg/kg/d) were given to assess the protective effect of blueberry anthocyanin for 14 days. The lipid metabolites profiles in mice heart tissue of each group were analyzed using GC-MS, and multivariate statistical analysis were performed using SIMCA-P11.0. As shown in Principal component analysis (PCA) score map, it can be found

* 收稿日期:2020-08-14
基金项目:国家自然科学基金项目(21407104,21707086,81803698);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JM8079);陕西省教育厅服务地方科学研究计划项目(19JC008);陕西省西安市未央区科研创新基金项目(201827)
作者简介:龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:药理生理
通讯作者:杨文娟(1980—),女,陕西咸阳人,讲师,研究方向:中药有效成分及活性, yangwenjuan@sust.edu.cn

that each group has a certain degree of differentiation. Partial least squares (PLS) was used for further classification. Each group is clearly distinguished, and the protective effect of blueberry anthocyanin is in a dose-dependent manner. Compared with the blank group, the content of linoleic acid, eicosapentaenoic acid, and docosahexaenoic acid was decreased ($P < 0.05$) in the model group, among them, the content of docosahexaenoic decreased the most, and the content was only 62% of the blank group; the content of palmitic acid, stearic acid, and arachidonic acid were increased in the model group, among them, the stearic acid content increased the most, and the content was 3.19 times of the blank group. However, protective with blueberry anthocyanin can ameliorated the change of these lipid levels. Our data showed that blueberry anthocyanins can regulate the disorder of lipid metabolism and then exert certain protective effect against the heart injuries induced by cadmium intoxication.

Key words: Blueberry anthocyanin; cadmium; cardiac injury; lipid metabolism

0 引言

重金属镉是环境中主要的有毒元素和人体致癌物质,是生物浓度因子(BCF)大于 100 的第二大危险金属.世界卫生组织允许饮用水中的镉浓度为 0.005 mg/L,但由于这种金属的工业实用性,实际含量远超此标准^[1].少量的镉暴露就能产生严重损伤^[2],且镉的生物半衰期长达 20~30 年,极易通过食物链在人体中长期蓄积^[3].动物体内的镉暴露会导致代谢紊乱的可怕症状,引发高血压和心脏毒性^[4],镉毒性是造成人体心肌梗塞、外周动脉疾病、高血压和动脉粥样硬化等各种心血管疾病的独立危险因素^[5].

研究表明多种心血管疾病的发生均与脂肪酸代谢的改变有关^[6],脂质代谢异常产生的脂毒性是造成心血管疾病、动脉粥样硬化的原因之一.游离脂肪酸的代谢异常与高血压、冠心病的发生发展及心衰的心肌能量代谢异常有明显的相关性^[7].游离脂肪酸作为机体的一种能量物质,其代谢异常可引起脂质代谢紊乱,是代谢综合症发病的一个十分重要的因素^[8],而脂质代谢紊乱又是引起动脉粥样硬化的重要危险因素^[9].有多项研究表明镉对心脏具有毒性作用^[10],其毒性机制与镉诱导氧化应激、细胞膜脂质过氧化、脂质过氧化物(lipid peroxides, LPO)增加、心肌细胞凋亡和衰老^[2,11]相关.镉暴露还能够导致心脏内皮细胞坏死,进而引起心肌缺血.心肌缺血会使交感肾上腺素能系统的活动增强,血中儿茶酚胺增高,导致蛋白脂酶的活性增加,内生性脂解作用增强,使游离脂肪酸增加,进一步引起“脂毒性”,加剧镉对心脏的损伤作用.

寻找一种能够有效防治镉引起心脏毒性的功效成分迫在眉睫,蓝莓花青素是一种类黄酮的多酚色素,具有抗氧化、抗炎、抗微生物、保护心血管等

作用,可调节各种代谢途径来维持体内稳态^[12],定期食用类黄酮可降低死亡率,食用富含蓝莓花青素的食物可调节血脂血压,降低罹患心血管疾病的风险,蓝莓果实富含蓝莓花青素,健康人群连续一个月每日食用 200 g 蓝莓,能够有效改善血管功能、降低血压,效果可与降压药相媲美^[13].欧洲和亚洲已经将服用蓝莓花青素用于治疗动脉粥样硬化^[14,15].蓝莓花青素具有较强的自由基清除能力,可清除机体中大量的自由基,可以用作抗氧化剂,抑制低密度脂蛋白和高密度脂蛋白被氧化,从而减轻动脉粥样硬化的发生,发挥保护心血管的作用^[16].花青素具有明显的调节脂质代谢和改善动脉粥样硬化的作用,这可能与花青素激活胆固醇 7 α 羟化酶(CYP7A1)而促进胆固醇的代谢有关^[17,18].此外,在内皮细胞中加入花青素可以保护内皮细胞免受氧化应激的损伤^[19,20].花青素还能够增加内皮型一氧化氮合酶的表达^[21,22].因此蓝莓花青素可作为一种治疗镉致心脏损伤的潜在药物.

本研究基于 GC-MS 技术结合代谢组学方法研究蓝莓花青素对镉致小鼠心脏组织脂质代谢物的影响,利用 XCMS 软件对采集得到的总离子流图进行峰识别、峰对齐、峰匹配和峰强度校正等操作,将结果转化为化合物的保留时间和峰面积信息.通过 SIMCA-P11.0 统计软件进行主成分分析(PCA)、偏最小二乘分析(PLS).利用生物学数据库进行生物标志物的鉴定.通过比较其脂质代谢物水平的差异,探讨蓝莓花青素对镉致小鼠心脏损伤的保护作用,并初步阐释其作用机制.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

动物:雄性昆明小鼠(SPF 级),购于西安交通

大学医学实验动物中心,体重(20 ± 2) g,动物生产许可证号 SCXK(陕)2017-003.

药品与试剂:蓝莓花青素,大兴安岭林格贝有机食品有限责任公司;氯化镉,天津市福晨化学制剂厂;十七烷酸,阿法埃莎(天津)化学有限公司;DMP,阿达玛斯试剂有限公司;其他均为分析纯.

仪器:电子天平(型号 TDL-40B),上海精密科学仪器有限公司;GC-MS,美国安捷伦科技公司.

1.2 动物模型的建立及给药

雄性昆明小鼠 40 只,适应性饲养 3 d,自由取食饮水.随机分成空白组、模型组、蓝莓花青素低、中、高剂量组(0.3 mg/kg/d 、 3 mg/kg/d 、 30 mg/kg/d),每组 8 只.除空白组每天注射,灌胃生理盐水外,其余各组小鼠腹腔注射 CdCl_2 水溶液(2 mg/kg/d),其中蓝莓花青素低、中、高剂量组灌胃不同剂量蓝莓花青素溶液,连续处理 14 d.末次给药后禁食 12 h,小鼠断颈处死,迅速取出心脏,于 -80°C 冰箱保存.

1.3 配制内标溶液

称取 1 mg 十七烷酸酯,用甲醇配制成 1 mg/mL 的内标储备液,待用.

1.4 样品的前处理

取心脏组织 10 mg,加入 1 mL DMP 与浓 HCl 的混合溶液(每毫升混合液含 $20 \mu\text{L}$ 浓 HCl),涡旋 3~5 min,制备混悬液.再加十七烷酸内标液 $20 \mu\text{L}$,通氮气 10 s,摇床振荡 20 min(25°C , 150 r/min),反应产物用氮气吹干.向干燥残渣中加 1.5 mL 含 5% 无水 HCl 的甲醇溶液, 80°C 水浴加热 2~4 h,向样品中加等体积去离子水,石油醚萃取,振荡混匀,取石油醚层,加无水 Na_2SO_4 干燥,过滤,真空干燥,通氮气 10 s,样品冷冻待检测.

1.5 分析条件

色谱条件:载气为氦气,流速为 1.5 mL/min ,自动进样 $1 \mu\text{L}$,不分流.进样口温度为 290°C ,初始柱温 60°C ,维持 4 min 后,以 5°C/min 升温至 150°C ,再以 4°C/min 升温至 300°C ,维持 25 min.

质谱条件:EI 离子源,正离子检测,电离能 70 eV,离子源温度 230°C ,检测器温度 150°C ,电子倍增器电压 1 070 V,溶剂延迟 3.75 min,扫描方式为全扫描方式.

1.6 数据采集及分析

采用 GC-MS 对样本进行检测,得到样品总离子流色谱图,利用 XCMS 软件对采集得到的谱图进行峰识别、峰对齐、峰匹配和峰强度校正等操作,将结果转化为化合物的保留时间和峰面积信息,将其导入 SIMCA-P11.0 统计软件进行主成分分析(PCA),

用于观察样本的聚集与离散程度;偏最小二乘法 PLS 能显示组间差异. PCA 结果用散点图来显示,其代表样本的离散程度,离散越接近表示含有相似的代谢组分. PLS 用于鉴定组别. 根据 VIP 值筛选差异代谢物,并利用 SPSS 统计学软件进行 t 检验,显著性水平设为 $P < 0.05$,利用 NIST 代谢物数据库,二级质谱及标准品对照进行生物标志物的鉴定.

2 结果与讨论

2.1 镉暴露小鼠心脏脂肪酸鉴定

对镉暴露小鼠心脏组织样品进行 GC-MS 分析,得到总离子流色谱图,结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出,保留时间 10 min 后开始出峰,15~37 min 检测出较多物质. 通过与标准品保留时间及质谱图对比,可对色谱峰进行鉴定.

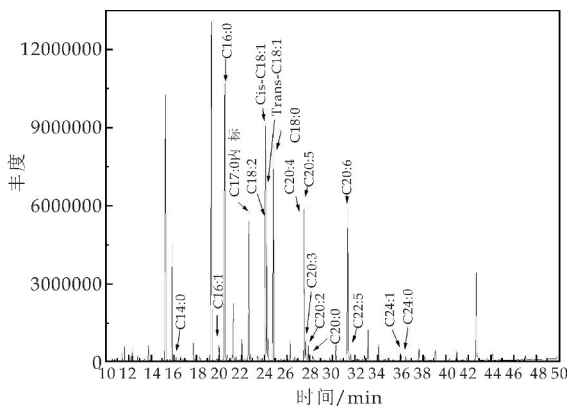


图 1 小鼠心脏脂肪酸总离子流图

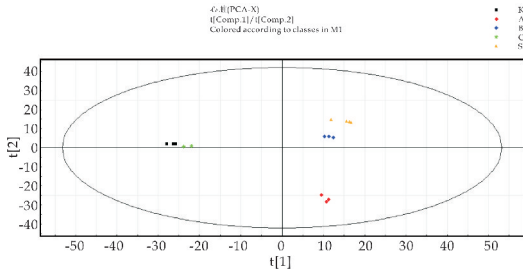
2.2 组间代谢差异分析

PCA 是一种无监督的模式识别分析方法,可在多维空间对样本间差异进行直观显示. 图 2 为小鼠心脏组织 PCA 得分图. 由图 2 可以看出,通过 PCA 分析游离脂肪酸(FFA)的自动标定数据,各组组内样品分布密集,差异很小. 空白组、模型组、蓝莓花青素保护组的代谢表现有一定的区分,说明心脏代谢产物存在差异. 其中,空白组与模型组完全分离,表明 CdCl_2 暴露会损伤小鼠心脏的正常生理功能.

为了更好地对空白组、模型组、蓝莓花青素保护组的心脏组织代谢谱图进行分型,需要借助其他多变量模式识别方法. PLS 是一种有监督的模式识别方法,目的是建立类别间的数学模型,使样本间达到最大分离.

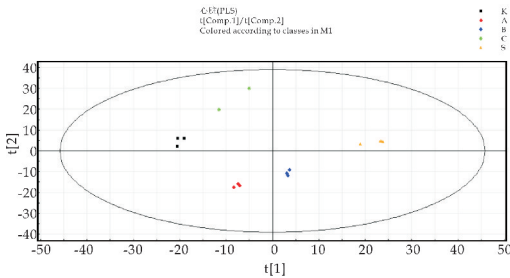
图 3 是小鼠心脏组织的 PLS 图. 由图 3 可知,从空间位置上来看,模型组与空白组组织标本之间分开趋势良好,相互远离,差异明显,且组内样品相对聚集,差异较小,表明模型组小鼠心脏代谢物与空白组

相比发生了明显变化,镉暴露可能对小鼠心脏组织的正常功能产生影响,模型构建成功;再从空间位置上来看,蓝莓花青素各保护组介于空白组和模型组之间,且蓝莓花青素各保护组小鼠心脏样品中的代谢散点趋向空白组,提示蓝莓花青素各剂量对小鼠损伤心脏产生一定程度的保护作用,其中高剂量组距离空白组最近,说明高剂量组的保护效果最明显。



K 为空白组;A、B、C 为低、中、高剂量组;S 为模型组

图 2 小鼠心脏组织 PCA 得分图



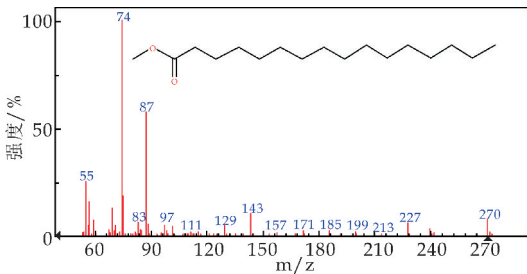
K 为空白组;A、B、C 为低、中、高剂量组;S 为模型组

图 3 小鼠心脏组织 PLS 图

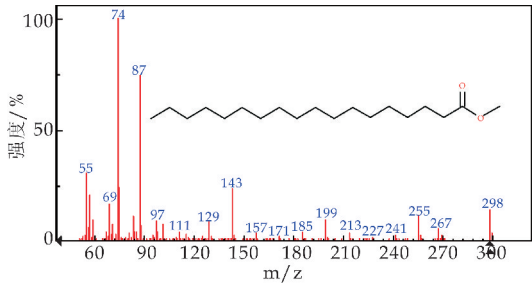
2.3 潜在生物标记物的确定

根据比较模型组与空白组的 GC-MS 结果,获得几种变化显著的脂肪酸,这些变化显著的脂肪酸可能作为镉诱导心脏损伤的潜在生物标志物。这些物质的分子量可以通过图 4 的质谱图确定,通过 NIST08 软件对可能的结构式进行模拟计算,在 NIST 代谢物数据库中进行检索,结合质谱数据分析和标准品对照,确定图 4 中物质的种类。

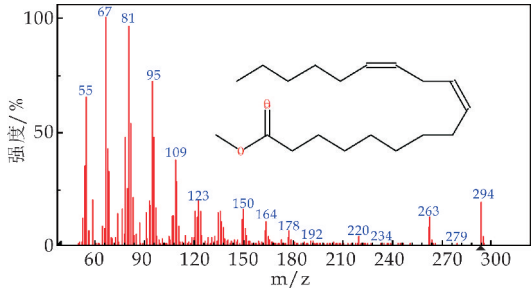
结果显示,脂肪酸生物标记物为图 4(a)棕榈酸、图 4(b)硬脂酸、图 4(c)亚油酸、图 4(d)花生四烯酸、图 4(e)二十碳五烯酸和图 4(f)二十二碳六烯酸。



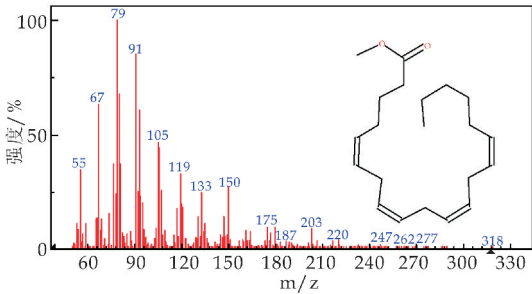
(a)C16 : 0 棕榈酸



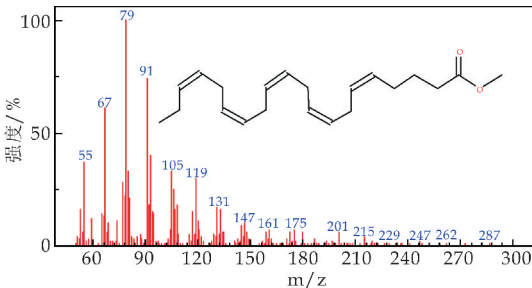
(b)C18 : 0 硬脂酸



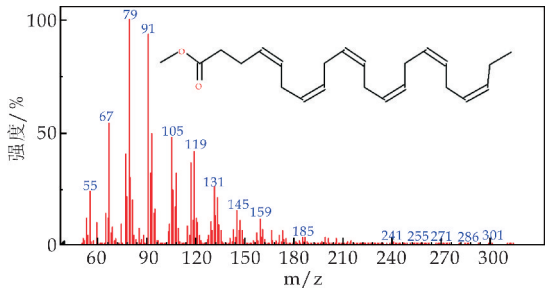
(c)C18 : 2 亚油酸



(d)C20 : 4 花生四烯酸



(e)C20 : 5 二十碳五烯酸



(f)C22 : 6 二十二碳六烯酸

图 4 潜在生物标记物的质谱图

通过检索代谢物数据库,并通过二级质谱和标准品对照确定了变化显著的 6 种脂肪酸,其结果如表 1 所示。由表 1 可知,与空白组相比,模型组小鼠

心脏组织中亚油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸含量减少($P<0.05$),其中二十二碳六烯酸含量下降最多,含量仅为空白组的 62%,亚油酸减少了 29%,二十碳五烯酸减少了 24%;而棕榈酸、硬脂酸、花生四烯酸含量增加($P<0.05$),其中硬脂酸含量增加最多,含量为空白组的 3.19 倍,而棕榈酸增加了 2.03 倍,花生四烯酸增加了 1.85 倍.说明镉的摄入已经严重影响到了小鼠正常的生理功能,引起了小鼠心脏组织严重的代谢紊乱,造成了可怕的脂毒性.已有研究表明,棕榈酸可诱导心肌细胞凋亡,其在人体内含量升高会加剧罹患冠心病的风险^[23,24];硬脂酸能引起低密度脂蛋白含量升高并导致冠心病^[25,26];花生四烯酸在介导炎症反应同时引发动脉粥样硬化^[27,28].镉毒性暴露能够显著增加这三种脂肪酸的含量,表明镉通过紊乱脂质代谢,从而增加了机体心脏的损伤;此外,亚油酸具有降血脂作用^[29];二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸对线粒体的合成、抗氧化酶表达和氧消耗效率有益^[30].这些有益的不饱和脂肪酸的减少,也验证了镉毒性暴露通过干扰正常的脂质代谢水平,导致心脏损伤增加.

在给予蓝莓花青素后,蓝莓花青素能够显著地改善脂质代谢紊乱的状况,其中,下调机体心脏组织中棕榈酸、硬脂酸、花生四烯酸含量,分别减少为模型组的 75%、64%和 91%,同时,对有益的不饱和脂肪酸含量也起到了调节作用,增加了亚油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸含量,分别增加了 1.73、1.29和 1.67 倍,该结果说明蓝莓花青素增加了心脏组织中有益不饱和脂肪酸的比例并减少了饱和脂肪酸的量.进一步说明蓝莓花青素通过改善脂质代谢紊乱、调节心脏组织中镉毒性造成的脂毒性,从而发挥心血管保护作用.Crespo 等^[31]指出蓝莓具有抑制心脏代谢紊乱的潜力,摄入花青素可以降低心血管疾病和高血压的风险.Wu 等^[32]发现喂食蓝莓汁可以减少高脂饮食下小鼠体内的脂肪蓄积.Graf 等^[33]给予大鼠富含花青素的葡萄越橘汁,发现灌胃后大鼠血浆中的不饱和脂肪酸含量增加,同时饱和脂肪酸含量减少,蓝莓花青素能够调节机体的脂质代谢,这与本实验的结果一致.

表 1 心脏组织潜在脂肪酸生物标记物

序号	常用名	缩写	分子量	保留时间 /min	变化倍数 (模型组 /空白组)	变化倍数 (高剂量 保护组 /模型组)
1	棕榈酸	C16:0	256.42	20.42	2.03	0.75
2	硬脂酸	C18:0	284.48	24.74	3.19	0.64
3	亚油酸	C18:2	280.45	24.05	0.71	1.73
4	花生四烯酸	C20:4	304.46	27.48	1.85	0.91
5	二十碳五烯酸	C20:5	302.45	27.61	0.76	1.29
6	二十二碳六烯酸	C22:6	328.49	31.34	0.62	1.67

3 结论

本研究通过建立镉致小鼠心脏损伤模型,基于 GC-MS 技术分析发现镉暴露后小鼠心脏组织脂肪酸代谢异常,并确定了 6 种潜在生物标记物,棕榈酸、硬脂酸、花生四烯酸、亚油酸、二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸.在经蓝莓花青素处理后小鼠心脏各项脂肪酸指标均趋向于正常组别,蓝莓花青素通过改善了脂质代谢紊乱,对镉致心脏损伤起到一定的保护作用.此外,由于镉毒性能够引起脂肪酸的异常变化,因此,某些特殊的脂肪酸可作为镉毒性的特征生物标志物,用于镉中毒的预防及防治.

参考文献

[1] Obiri S, Yeboah P O, Osae S, et al. Human health risk assessment of artisanal miners exposed to toxic chemicals in water and sediments in the prestea huni valley district of ghana[J]. Int J Environ Res Public Health, 2016, 13(1): 139.

[2] 陈福欣, 龚 频, 王 静, 等. 镉损伤小鼠心脏形态学研究及咖啡酸苯乙酯的保护作用[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(9): 1 274-1 276.

[3] Järup L, Akesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem[J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2009, 238(3): 201-208.

[4] Santos Gallego C G, Jialal I. Cadmium and atherosclerosis: Heavy metal or singing the blues? [J]. Atherosclerosis, 2016, 249: 230-232.

[5] Priya L B, Baskaran R, Elangovan P, et al. Tinospora cordifolia extract attenuates cadmium-induced biochemical and histological alterations in the heart of male Wistar rats[J]. Biomed Pharmacother, 2017, 87: 280-287.

[6] Lopaschuk G D. Fatty acid oxidation and its relation with insulin resistance and associated disorders[J]. Ann Nutr Metab, 2016, 68 (Suppl 3): 15-20.

[7] Miedema M D, Maziarz M, Biggs M L, et al. Plasma-free fatty acids, fatty acid-binding protein 4, and mortality in older adults[J]. Am J Cardiol, 2014, 114(6): 843-848.

[8] 姑丽娜扎尔·艾比布拉, 穆叶赛·尼加提, 李国庆. 代谢组学与心力衰竭相关研究及进展[J]. 临床心血管病杂志, 2019, 35(2): 182-186.

[9] Calder P C. Functional roles of fatty acids and their effects on human health[J]. JPEN J Parenter Enteral Nutr, 2015, 39(Suppl 1): 18S-32S.

[10] Chen C Y, Zhang S L, Liu Z Y, et al. Cadmium toxicity induces ER stress and apoptosis via impairing energy homeostasis in cardiomyocytes[J]. Biosci Rep, 2015, 35 (3): e00 214.

[11] Shen J, Wang X, Zhou D, et al. Modelling cadmium-in-

- duced cardiotoxicity using human pluripotent stem cell-derived cardiomyocytes[J]. *J Cell Mol Med*, 2018, 22(9):4 221-4 235.
- [12] Lee Y M, Yoon Y, Yoon H, et al. Dietary anthocyanins against obesity and inflammation[J]. *Nutrients*, 2017, 9(10):1 089.
- [13] 华雨薇. 蓝莓叶多酚抗氧化活性及其降压、降脂、护肝作用的研究[D]. 南京:南京农业大学, 2016.
- [14] Wallace T C, Giusti M M. Anthocyanins[J]. *Adv Nutr*, 2015, 6(5):620-622.
- [15] Fang J. Bioavailability of anthocyanins[J]. *Drug Metab Rev*, 2014, 46(4):508-520.
- [16] Gaiz A A, Mosawy S, Colson N, et al. Potential of anthocyanin to prevent cardiovascular disease in diabetes[J]. *Altern Ther Health Med*, 2018, 24(3):40-47.
- [17] Wang D, Xia M, Gao S, et al. Cyanidin-3-O- β -glucoside upregulates hepatic cholesterol 7 α -hydroxylase expression and reduces hypercholesterolemia in mice[J]. *Mol Nutr Food Res*, 2012, 56(4):610-621.
- [18] Xia X, Ling W, Ma J, et al. An anthocyanin-rich extract from black rice enhances atherosclerotic plaque stabilization in apolipoprotein E-deficient mice[J]. *J Nutr*, 2006, 136(8):2 220-2 225.
- [19] Youdim K A, Martin A, Joseph J A. Incorporation of the elderberry anthocyanins by endothelial cells increases protection against oxidative stress[J]. *Free Radic Biol Med*, 2000, 29(1):51-60.
- [20] Serraino I, Dugo L, Dugo P, et al. Protective effects of cyanidin-3-O-glucoside from blackberry extract against peroxynitrite-induced endothelial dysfunction and vascular failure[J]. *Life Sci*, 2003, 73(9):1 097-1 114.
- [21] Edirisinghe I, Banaszewski K, Cappozzo J, et al. Effect of black currant anthocyanins on the activation of endothelial nitric oxide synthase (eNOS) in vitro in human endothelial cells[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(16):8 616-8 624.
- [22] Xu J W, Ikeda K, Yamori Y. Upregulation of endothelial nitric oxide synthase by cyanidin-3-glucoside, a typical anthocyanin pigment[J]. *Hypertension*, 2004, 44(2):217-222.
- [23] Adrian L, Lenski M, Tödter K, et al. AMPK prevents palmitic acid-induced apoptosis and lipid accumulation in cardiomyocytes[J]. *Lipids*, 2017, 52(9):737-750.
- [24] Drosatos K, Schulze P C. Cardiac lipotoxicity: molecular pathways and therapeutic implications[J]. *Curr Heart Fail Rep*, 2013, 10(2):109-121.
- [25] Berry S E. Triacylglycerol structure and interesterification of palmitic and stearic acid-rich fats: An overview and implications for cardiovascular disease[J]. *Nutr Res Rev*, 2009, 22(1):3-17.
- [26] Fattore E, Bosetti C, Brighenti F, et al. Palm oil and blood lipid-related markers of cardiovascular disease: A systematic review and meta-analysis of dietary intervention trials[J]. *Am J Clin Nutr*, 2014, 99(6):1 331-1 350.
- [27] Chang H, Wang Q, Shi T, et al. Effect of DanQi pill on PPAR α , lipid disorders and arachidonic acid pathway in rat model of coronary heart disease[J]. *BMC Complement Altern Med*, 2016, 16:1-10.
- [28] Shoieb S M, El Sherbeni A A, El Kadi AOS. Subterminal hydroxyeicosatetraenoic acids: Crucial lipid mediators in normal physiology and disease states[J]. *Chem Biol Interact*, 2019, 299:140-150.
- [29] Zhao J V, Schooling C M. Effect of linoleic acid on ischemic heart disease and its risk factors: A mendelian randomization study[J]. *BMC Med*, 2019, 17(1):61.
- [30] Zheng X, Shen J, Liu Q, et al. Plasma fatty acids metabolic profiling analysis of coronary heart disease based on GC-MS and pattern recognition[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2009, 49(2):481-486.
- [31] Crespo M C, Visioli F. A brief review of blue- and bilberries' potential to curb cardio-metabolic perturbations: Focus on diabetes[J]. *Curr Pharm Des*, 2017, 23(7):983-988.
- [32] Wu T, Tang Q, Gao Z, et al. Blueberry and mulberry juice prevent obesity development in C57BL/6 mice[J]. *PLoS One*, 2013, 8(10):e77 585.
- [33] Graf D, Seifert S, Jaudszus A, et al. Anthocyanin-rich juice lowers serum cholesterol, leptin, and resistin and improves plasma fatty acid composition in fischer rats[J]. *PLoS One*, 2013, 8(6):e66 690.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0054-06

cGMP 和 Ca^{2+} 通过提升 PM H^{+} -ATPase 活性降低 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比维持苔草愈伤组织离子稳态

贾红磊, 马佩云

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:两种生态型苔草 *Carex morcroftii* (*C. moorcroftii*) 植物沙生型(DC)和水生型(SC)的愈伤组织对盐度具有不同的敏感性, 本研究对这两种生态类型苔草愈伤组织进行盐胁迫处理. 在 100 mM NaCl 处理下, Na^{+} 百分比显著增加而 K^{+} 百分比降低, 导致 SC 愈伤组织 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比值急剧增加, 但 DC 中 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比值与对照相比无显著性差异. 8-Br-cGMP(cGMP 的一种类似物)以浓度依赖性的方式影响 DC 和 SC 的元素比值. 6-苯胺-5,8-喹啉二酮(Ly83583, cGMP 抑制剂)可降低内源性 cGMP 的浓度, 通过降低 K^{+} 百分比、增加 Na^{+} 百分比和 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比来消除 8-Br-cGMP 的作用. DC 愈伤组织中, Ly83583 能够降低由于 NaCl 导致的 PM H^{+} -ATPase 活性的增加. 然而, 乙二醇-双-(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA, Ca^{2+} 螯合剂)不能改变 cGMP 的内源性浓度. 以上结果表明, Ca^{2+} 作为 cGMP 的下游信号通过降低 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比率和提升 PM H^{+} -ATPase 活性增强苔草愈伤组织的耐盐性.

关键词:cGMP; *Carex morcroftii*; 离子稳态; PM H^{+} -ATPase 活性; 盐胁迫

中图分类号:X173 文献标志码: A

cGMP and Ca^{2+} maintain ion homeostasis by enhancing PM H^{+} -ATPase activity and reducing $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ ratio in salt-stressed calluses of *Carex moorcroftii*

JIA Hong-lei, MA Pei-yun

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

Abstract: Calluses from two ecotypes of *Carex moorcroftii* plant (dune *C. moorcroftii* [DC] and swamp *C. moorcroftii* [SC]) display different sensitivity to salinity. Salt stress treatment of these two ecological types of plants in this study. Under 100 mM NaCl treatment Na^{+} percentage significantly increased and K^{+} percentage decreased leading to a sharp increase in $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ ratio in the SC calluses but $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ ratio showed no significant difference in the DC calluses compared to the control. Application of 8-Br-cGMP (an analog of cGMP) revealed that cGMP affected element ratios in both DC and SC calluses in a concentration-dependent manner. 6-Anilino-5,8-quinolinedione (Ly83583 a guanylate cyclase inhibitor) could decrease the concentration of endogenous cGMP which counteracted the effect of 8-Br-cGMP

* 收稿日期:2020-06-14
基金项目:国家自然科学基金项目(31700445)
作者简介:贾红磊(1985—),女,吉林大安人,副教授,博士,研究方向:植物抗逆性

by decreasing K^{+} percentage increasing Na^{+} percentage and $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ ratio. The increased activity of plasma membrane (PM) H^{+} -ATPase caused by NaCl treatment in the DC callus was reversed by treatment with Ly83583. However Glycol-bis-(2-amino ethyl ether)- N' , N' , N' , N' -tetraacetic acid (EGTA, a Ca^{2+} chelator) could not change endogenous concentration of cGMP. These results indicate that Ca^{2+} as a downstream signal of cGMP enhances salt resistance by decreasing the $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ ratio and increasing PM H^{+} -ATPase activity in *C. moorcroftii* calluses.

Key words: cGMP; *Carex moorcroftii*; Ion homeostasis; PM H^{+} -ATPase activity; salt stress

0 引言

在世界许多地区,土壤盐分过高一直是农业生产的主要制约因素,目前土壤盐碱化和次生盐碱化问题在世界范围内广泛存在,已经成为影响植物生长发育的重要环境因素^[1].当植物暴露于 NaCl 中时,细胞离子稳态可能会受到损害.越来越多的证据表明,耐盐植物在高盐条件下细胞胞浆中通常保持高钾(K^{+})和低钠(Na^{+})^[2].植物细胞离子稳态调节过程是由多个运输系统介导的,如 H^{+} -ATPase、载体(转运蛋白和逆向转运蛋白)及与质膜(PM)和液泡膜相关的通道^[3].

从细胞质和液泡中有效地排除过量的 Na^{+} 是植物适应盐胁迫的主要机制^[4].作为一种初级转运体,PM H^{+} -ATPase 介导 ATP 依赖的 H^{+} 进入细胞外间隙,从而在 PM 之间产生 pH 和电位差^[5].对 PM H^{+} -ATPase 活性的调控可能是提升植物耐盐性的重要调控机制.

环鸟苷酸(cGMP)是一种重要的第二信使分子,通过直接的上下游效应调节复杂的信号传递^[6].研究报道 cGMP 在叶绿体发育、大麦 α 淀粉酶诱导和盐胁迫下维持细胞离子平衡中的作用^[7].cGMP 在生物、非生物胁迫及传递植物激素信号响应植物生理过程起着非常重要的作用^[8].

钙离子(Ca^{2+})是动物和植物中的关键第二信使分子^[9].在植物中, Ca^{2+} 瞬变介导了对环境胁迫的反应,包括盐、干旱、寒冷等^[10]. Ca^{2+} 信号赋予酶活性、细胞结构和基因表达的变化,这些变化共同使植物能够应对不断变化的环境^[11]. Ca^{2+} 还涉及各种信使分子,如环鸟苷酸(cGMP)、(过氧化氢) H_2O_2 等. McAinsh 等^[12]发现,外源性 H_2O_2 诱导了保卫细胞内 Ca^{2+} 的升高,且 cGMP 水平与 Ca^{2+} 水平同步增加,它们协同又独立地发挥作用^[13].

苔属植物是被子植物中最大的属之一,在世界范围内有 2 000 多种^[14],多分布在湿地、北极和高山植被 *Carex moorcroftii* 是一种生长在中国西北部高海拔地区的植物.它在稳定沙丘和为中国西北部的动物提供食物方面也起着非常重要的作用.沙生型(DC)生长在含有一定量的石膏、碳酸钙和盐的土壤中.因此,DC 具有极强的抗旱性和较强的耐盐性^[4].因此,选取它为研究植物适应各种环境条件的理想材料,将另一种全年生长在湿地水生型(SC)作为对照进行研究,探索信号分子 cGMP 和 Ca^{2+} 参与维持盐胁迫下 *C. moorcroftii* 愈伤组织细胞内离子稳态的作用,使人们对耐盐植物有更深入的了解,从而采取相应的策略去利用它们改良盐碱地以及创造良好的经济效益和社会效益,并为在盐碱地苔属植物的种植以及耐盐生理机制的研究提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料及培养

两种生态型 *C. moorcroftii* 植物种子从中国青海省唐古拉县获得(34°16'04"N,92°29'47"E),愈伤组织从成熟的种子中获得.愈伤组织在湿度为 70%和光周期为 16 h、温度保持在 24℃的培养箱中培养 4 个月.称取 0.50±0.05 g 的愈伤组织置于 30 mL 的 MS 固体培养基上进行培养 22 天后,对愈伤组织进行不同处理.

首先,采用 0、100 mM、200 mM、300 mM 的 NaCl 处理愈伤组织 24 h,对不同处理下的离子渗透率、相对含水量及 Na^{+} 、 K^{+} 含量进行测定,确定合适浓度的 NaCl 进行后续实验.其次采用既定 NaCl 浓度与 0.5 μM 、5 μM 、50 μM 、100 μM 的 8-Br-cGMP 处理愈伤组织,测定 Na^{+} 、 K^{+} 含量,以确定最佳 8-Br-cGMP 的浓度.

然后,采用确定浓度的 8-Br-cGMP、cGMP 抑制剂(50 μM Ly83583)、 Ca^{2+} 螯合剂(10 mM EGTA)处理 6 h 后,测定愈伤组织中 Na^{+} 、 K^{+} 含量、cGMP 合成量以及 PM H^{+} ATPase 活性来探究 cGMP 及 Ca^{2+} 在调节盐胁迫中细胞内离子稳态方面的生理作用.

1.2 实验方法

1.2.1 离子渗透率测定

采用 Sairam 等^[15]的方法测定离子渗透率. 用去离子水收集和洗涤愈伤组织三次, 以去除表面粘附的电解质. 然后将洗涤后的样品放置在试管中, 在 25 ℃ 下浸入 10 mL 去离子水中 3 h. 孵育后, 测定浸泡液的电导率(C_1), 并测定去离子水的电导率(C_0). 之后, 在沸水中加热 1 h, 根据公式(1)测定浸泡液电导率(C_2), 相对离子渗透率以电导率的百分比表示.

$$EL = (C_1 - C_0) / (C_2 - C_0) \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 相对含水量(RWC)测定

称取新鲜愈伤组织的鲜重(FW), 在 80 ℃ 下加热 48 h 之后称其干重(DW), 根据公式(2)测定相对含水量.

$$RWC = (FW - DW) / FW \times 100\% \quad (2)$$

1.2.3 Na^+ 、 K^+ 含量测定

元素比测量使用安装 Kevex 能量色散 X 射线探测器的扫描电子显微镜(菲利普斯电子公司, 埃因达伦, 荷兰)采用 X 射线显微分析方法测定 Na^+ 及 K^+ 含量. 愈伤组织用去离子水冲洗 5 次, 然后在 50 ℃ 下干燥 48 h. 将干燥的愈伤组织用研钵粉碎, 每个样本至少检测三个点, 测定组织中 Na^+ 、 K^+ 的含量, Na^+ 、 K^+ 的含量以 Na^+ 、 K^+ 的原子序数百分比表示.

1.2.4 cGMP 提取及测定

样品收集后迅速冷冻在液氮中. 在冷冻组织中加入 5 倍体积 0.1 M HCl. 样品在冰上用多管型匀浆器将其研磨至匀浆, 在 4 000 g 下离心 5 min, 收集上清液进行分析. 用 cGMP 免疫分析试剂盒(Bio Vision, USA)测定 cGMP 含量.

1.2.5 $PM\ H^+$ -ATPase 活性测定

采用 Yang 等^[16]描述的方法提取 PM. 质膜蛋白用于 $PM\ H^+$ -ATPase 活性的测定. 测定 $PM\ H^+$ -ATPase 的活性.

1.2.6 蛋白印迹分析

根据 Laemmli^[17]描述的方法采用十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)进行蛋白印迹分析. 在含 6 M 尿素的 11.5% (w/v) 丙烯酰胺凝胶上负载和分离约 50 mg 总蛋白. 电泳后分离的蛋白质被转移到聚乙烯膜上. 用 5% 脱脂牛奶在 0.5% (w/v) Tween 20、10 mM Tris-HCl (pH = 8.0) 和 150 mM NaCl 封闭 90 min. 加入 $PM\ Na^+/H^+$ 逆向转运蛋白抗体孵育过夜. 洗涤后, 加入碱性磷酸酶偶联的第二抗体, 孵育 2 h, 按照说明书进行测定. 以牛血清白蛋白为标准用 Bradford 法^[18]测定蛋白质含量.

1.3 数据分析

本实验所有指标都重复测定三次, 采用 Origin 8.0 软件进行数据作图, 数据采用单因素方差分

析, 平均值采用 SPSS 统计软件 17.0 进行 Tukey 检验. 图中不同字母代表平均值在 $p < 0.05$ 水平有统计学差异.

2 结果与讨论

2.1 NaCl 对离子渗透率(EL)、相对含水量(RWC)的影响

由于离子渗透率(EL)和相对含水量(RWC)被认为是应诱导细胞损伤的良好指标. 因此, 在盐胁迫下, 测定了水生型(SC)、沙生型(DC)愈伤组织中的 EL 和 RWC. 如图 1(a)所示, 在 100 mM 及 200 mM NaCl 处理下, EL 与未处理的 DC 愈伤组织无显著性差异, 而 SC 愈伤组织则分别增加了 83.7% 和 122.3%. 在较高 NaCl 浓度(300 mM)处理下, DC 愈伤组织 EL 增加 97.8%, SC 愈伤组织增加 133.4%. 如图 1(b)所示, 在 100 mM 至 300 mM NaCl 浓度处理中, SC 和 DC 愈伤组织中的 RWC 分别下降了 11.6%~15.7% 和 6.5%~11.9%. 试验结果表明, DC 愈伤组织在低浓度 NaCl 处理下比 SC 愈伤组织的耐受性强.

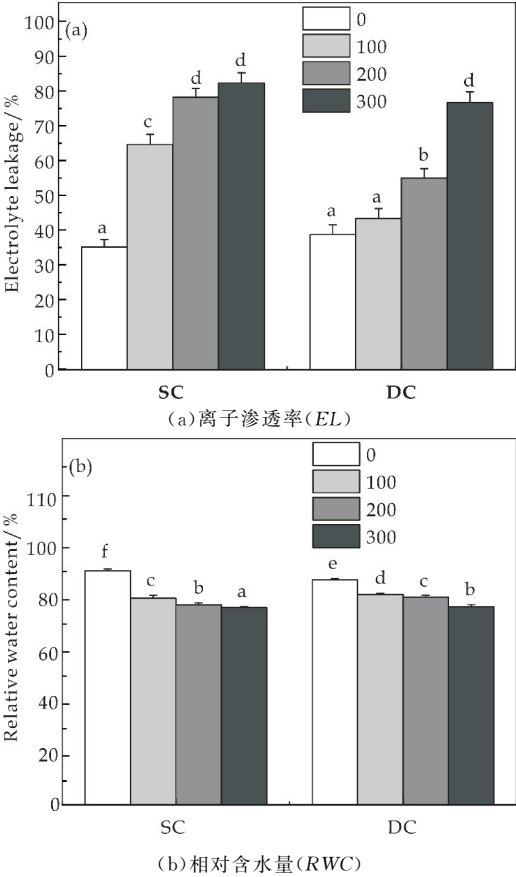


图 1 NaCl 对 DC 及 SC 离子渗透率、相对含水率的影响

2.2 NaCl 提高愈伤组织中 Na^+/K^+ 比值

细胞内离子平衡与植物对盐胁迫的适应密切相关. 控制净 Na^+ 流入并保持细胞质中较低的 Na^+/K^+

比对植物盐耐受性提升具有重要意义^[19]. 在 100 mM 与 200 mM NaCl 处理时,SC 愈伤组织 Na⁺ 百分比分别显著性增加 104. 2% 和 192%,K⁺ 百分比下降 15. 6% 和 31. 1%,导致 SC 愈伤组织 Na⁺/K⁺ 比急剧增加,而在 DC 愈伤组织中 Na⁺/K⁺ 比无显著性变化(图 2(a)~(c)). 当采用 300 mM NaCl 处理时,SC 和 DC 愈伤组织 Na⁺/K⁺ 比均明显增加(图 2(c)). 唐晓倩等^[20] 研究发现,低浓度 NaCl 处理下,西伯利亚白刺可以通过增加根系离子含量提高根系渗透势差来适应盐胁迫,与本研究结果一致.

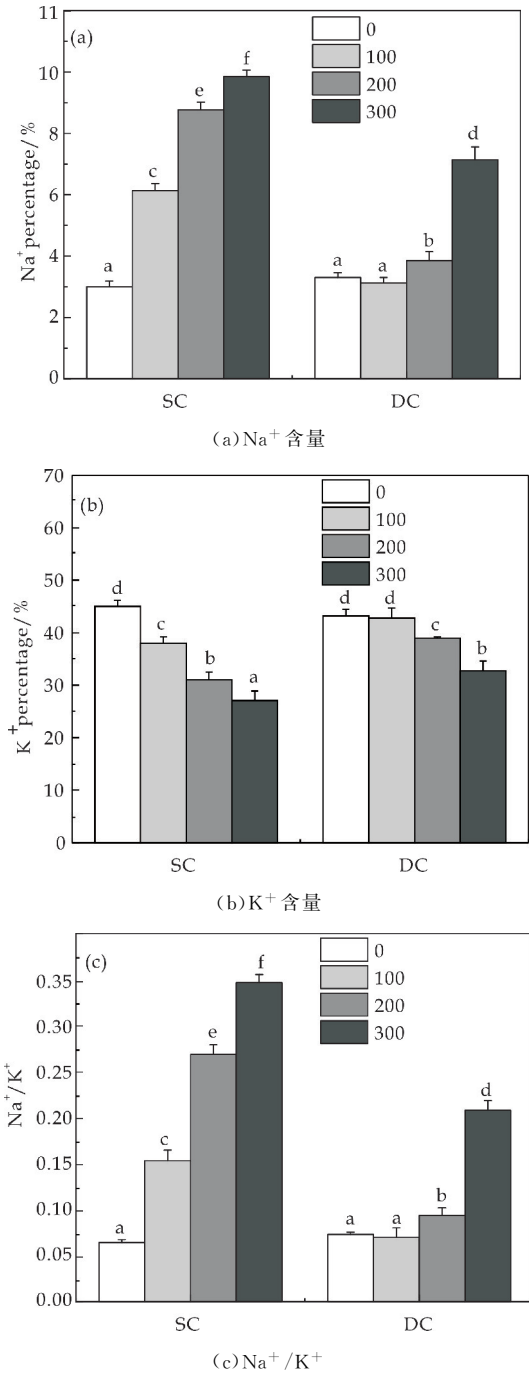
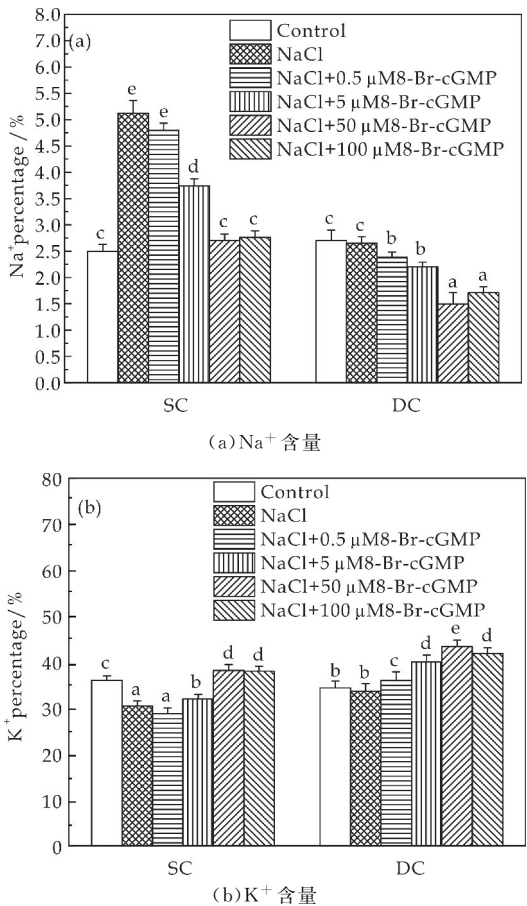


图 2 NaCl 对 DC 和 SC 愈伤组织元素比的影响

以上实验结果表明,与 SC 愈伤组织相比,100 mM 及 200 mM NaCl 处理下 DC 愈伤组织的 EL、RWC 和 Na⁺/K⁺ 比略有变化,说明 DC 愈伤组织比 SC 愈伤组织具有更强的耐盐性. 因此,本研究旨在了解 DC 愈伤组织耐盐性的原因. 综合考虑,本研究采用 100 mM NaCl 处理进行后续实验.

2.3 盐胁迫下 cGMP 和 EGTA 对 Na⁺/K⁺ 比的影响

cGMP 被认为是第二个抗环境胁迫的信使分子^[21],本文研究了 8-Br-cGMP(cGMP 类似物)对盐胁迫下 DC 和 SC 愈伤组织元素比的影响. 在 DC 和 SC 愈伤组织中,8-Br-cGMP 处理可降低 Na⁺ 百分比和 Na⁺/K⁺ 比率,在盐胁迫条件和对照条件下增加 K⁺ 百分比. 用 50 μM 8-Br-cGMP 处理,Na⁺ 百分比达到最小值(SC 愈伤组织中是对照组的 108%,DC 愈伤组织是对照组的 55. 5%),K⁺ 百分比达到最大值(SC 愈伤组织中是对照的 106%,DC 愈伤组织中对对照的 126%),从而在盐胁迫下产生最小的 Na⁺/K⁺ 比(图 3(a)~(c)). 说明 50 μM 8-Br-cGMP 能够显著降低 Na⁺ 含量以及 Na⁺/K⁺ 比. Li 等^[22] 在拟南芥根系中也发现 cGMP 能够维持较低的 Na⁺/K⁺ 比缓解盐胁迫造成的损伤. 从细胞质中有效地排除多余的 Na⁺ 植物适应盐胁迫的主要机制^[23]. 基于以上结果,在后续实验中使用 50 μM 8-Br-cGMP.



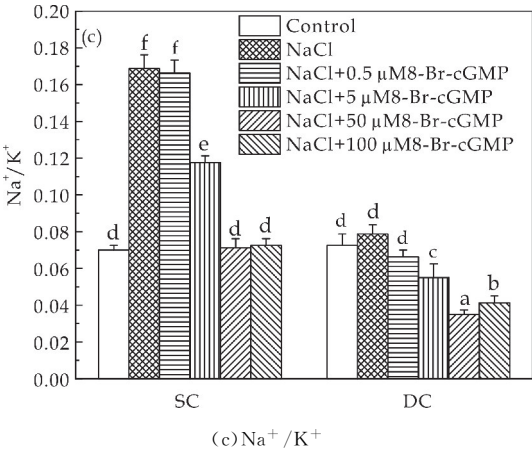


图 3 8-Br-cGMP 对盐胁迫下 DC 和 SC 愈伤组织中元素比的影响

作为一种信号分子,cGMP 在胁迫条件下参与了许多非生物胁迫反应,产生 cGMP 来激活植物的抗性机制^[24]. Ca^{2+} 作为上游或下游成分参与植物抗性防御和许多信号分子功能^[25]. 外源 Ca^{2+} 的应用已被证明能显著缓解盐胁迫对许多物种造成的危害^[26]. 为了阐明 cGMP 及 Ca^{2+} 在耐盐植物的作用,本研究采用 Ly83583 (cGMP 抑制剂) 及 EGTA (Ca^{2+} 螯合剂) 两种试剂对愈伤组织中 Na^+/K^+ 比率进行测定. 如图 4 所示, Ly83583 可显著提高 Na^+ 百分比,降低 K^+ 百分比,从而使 DC 和 SC 愈伤组织在盐胁迫下的 Na^+/K^+ 比急剧增加. 此外还发现, EGTA 处理可以消除 8-Br-cGMP 对 DC 和 SC 愈伤组织盐胁迫下元素比的影响(图 4(c)). 基于以上结果,本研究得出结论, cGMP 的产生是通过影响 DC 愈伤组织的元素比来提高盐耐受性. 相反,在耐盐性较差的 SC 愈伤组织中, Na^+ 不能从植物细胞中排出,离子稳态性能较弱.

2.4 DC 和 SC 愈伤组织中内源 cGMP 的含量

采用不同处理方法,在 DC 和 SC 愈伤组织中检测内源性 cGMP(环鸟苷酸)含量. 由图 5 可知,应用 8-Br-cGMP 可显著提高内源 cGMP 含量(SC 愈伤组织中是对照的 213%, DC 愈伤组织中是对照的 239%). 盐胁迫下 DC 愈伤组织的内源 cGMP 含量增加了 64.1%,而 SC 愈伤组织的内源 cGMP 含量下降了 32.5%. 在 DC 愈伤组织中 8-Br-cGMP+NaCl 处理增强了 NaCl 对内源 cGMP 含量的影响,但消除了 NaCl 对 SC 愈伤组织内源性 cGMP 含量的影响. 相反, Ly83583+NaCl 处理降低了 DC 和 SC 愈伤组织的内源 cGMP 含量.

南文斌^[27] 研究发现, Ly83583 也显著性降低拟南芥根部内源 cGMP 含量,影响了根系生长发育. 说明内源 cGMP 的合成对植物生长至关重要. 然而,在 100 mM NaCl 处理下, EGTA 处理并未改变内源 cGMP 水平. 因此,本研究认为 NaCl 胁迫下 *C. morcroftii* 愈伤组织中 Ca^{2+} 可能作为下游信号被 cGMP 激活.

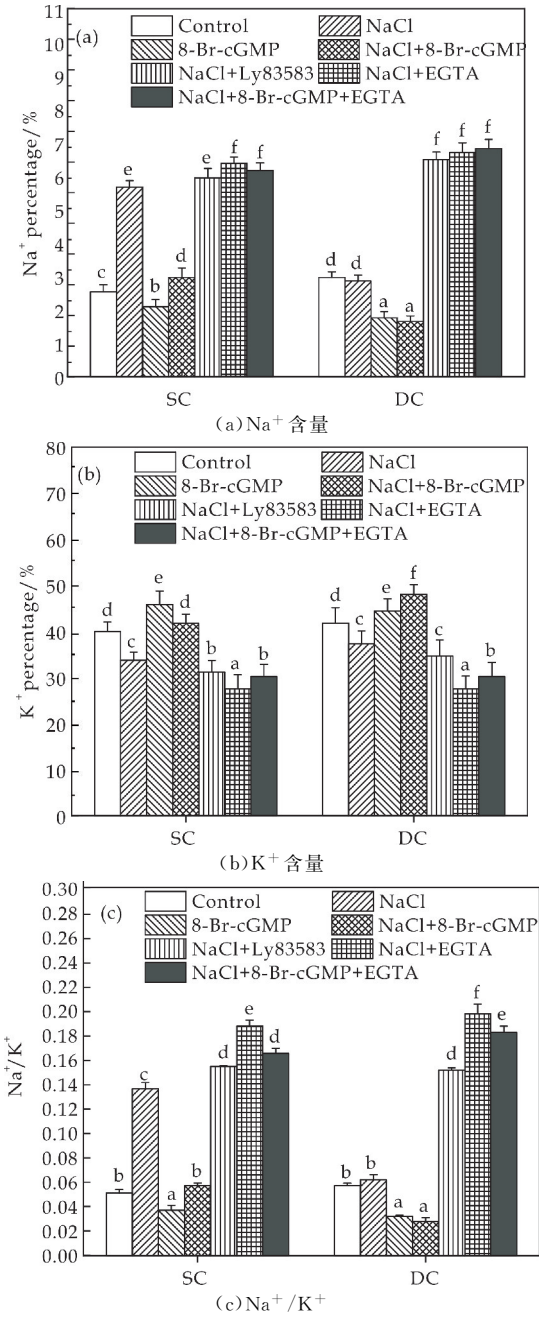


图 4 8-Br-cGMP、Ly83583 和 EGTA 对 DC 和 SC 愈伤组织盐胁迫下元素比的影响

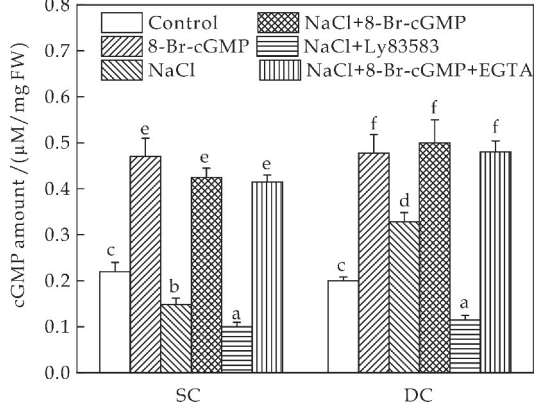


图 5 DC 及 SC 愈伤组织内源 cGMP 的含量

2.5 cGMP 诱导 DC 和 SC 愈伤组织中 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 的活性

本研究发现 8-Br-cGMP 在盐胁迫下能够影响元素比率(图 3),但是否会影响 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性尚不清楚.因此,本文研究了 8-Br-cGMP 在盐胁迫下对 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性的影响.如图 6 所示,在 DC 愈伤组织中, $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 的活性提高了 104.7%,相反,在 100 mM NaCl 处理时,SC 愈伤组织中 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性降低了 32.4%.在盐胁迫下,8-Br-cGMP 处理可使 SC 和 DC 愈伤组织中 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 的活性分别提高 82.1%和 136.5%.然而,Ly83583 使 SC 和 DC 愈伤组织中 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 的活性分别降低了 25.8%和 16.7%.研究还发现,在 DC 和 SC 愈伤组织中,EGTA 显著性降低盐胁迫下 8-Br-cGMP 诱导的 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性,说明 Ca^{2+} 在诱导 cGMP 提高 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 的活性中很关键,且是不可或缺的.Li 等^[24] 研究发现 Ca^{2+} 能够参与 cGMP 介导的信号通路,从而刺激 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 基因表达.以上研究结果表明,cGMP 和 Ca^{2+} 在调节 DC 和 SC 愈伤组织 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 的活性中起着至关重要的作用.

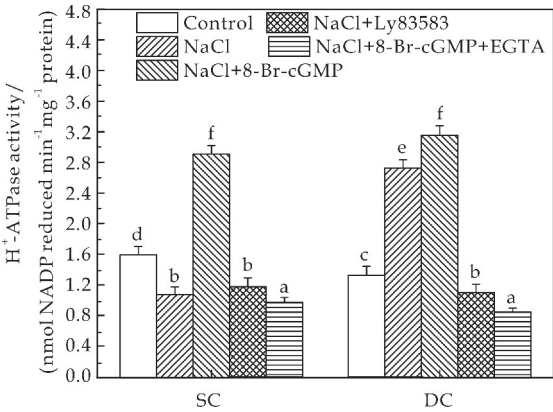


图 6 8-Br-cGMP、Ly83583 和 EGTA 对盐胁迫下 DC 及 SC 愈伤组织中 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性的影响

3 结论

本研究数据表明,cGMP(环鸟苷酸)和 Ca^{2+} 能够响应沙生型(DC)愈伤组织耐盐性的信号网络,并协同调节 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比率维持离子稳态及 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性;在此过程中, Ca^{2+} 作为 cGMP 的下游信号调节 $\text{PM H}^{+}\text{-ATPase}$ 活性,为离子跨膜运输提供驱动力,最终提高 *C. Moorcroftii* 愈伤组织耐盐性; Ca^{2+} 在 cGMP 介导的信号通路中也是一种不可或缺的物质.

本研究为在盐碱地苔属植物的种植以及耐盐生理机制的研究提供一定的科学依据,并期望能够采取相应的策略去利用它们改良盐碱地以及创造良好的经济效益和社会效益.

参考文献

[1] Munns R, Gilliam M. Salinity tolerance of crops-what is the cost? [J]. New Phytologist, 2015, 208(3): 668-673.

[2] Flowers T, Colmer T. Plant salt tolerance: Adaptations in halophytes[J]. Annals of Botany, 2015, 115(3): 327-331.

[3] Niu X, Bressan R, Hasegawa P, et al. Ion homeostasis in NaCl stress environments[J]. Plant Physiology, 1995, 109(3): 735-742.

[4] Li J, Chen G, Wang X, et al. Glucose-6-phosphate dehydrogenase-dependent hydrogen peroxide production is involved in the regulation of plasma membrane $\text{H}^{+}\text{-ATPase}$ and $\text{Na}^{+}/\text{H}^{+}$ antiporter protein in salt-stressed callus from *Carex moorcroftii*[J]. Physiologia Plantarum, 2011, 141(3): 239-250.

[5] Miguel A, Frédéric G, Mohammed O, et al. The plasma membrane proton pump ATPase the significance of gene subfamilies[J]. Planta, 2003, 216(3): 355-365.

[6] Hoffmann, Larson C, Pfeifer A. cGMP and brown adipose tissue[J]. Handbook Experimental Pharmacology Hazard, 2016, 233(3): 283-299.

[7] Wang X, Li J, Liu J, et al. Nitric oxide increases mitochondrial respiration in a cGMP-dependent manner in the callus from *Arabidopsis thaliana* [J]. Nitric Oxide-biology and Chemistry, 2010, 23(3): 242-250.

[8] Isner J, Nühse T, Maathuis F. The cyclic nucleotide cGMP is involved in plant hormone signalling and alters phosphorylation of *Arabidopsis thaliana* root proteins[J]. Journal of Experimental Botany, 2012, 63(8): 3 199-3 205.

[9] Zheng J, Zeng X, Wang S. Calcium ion as cellular messenger[J]. Science China-Life Sciences, 2015, 58(1): 1-5.

[10] Riveras E, Alvarez J, Vidal E. The calcium ion is a second messenger in the nitrate signaling pathway of *arabidopsis* [J]. Plant Physiology, 2015, 169(2): 1 397-1 404.

[11] Neuhaus G, Bowler C, Hiratsuka K. Phytochrome-regulated repression of gene expression requires calcium and cGMP[J]. EMBO Journal, 1997, 16(10): 2 554-2 564.

[12] Mc Ainsh M, Clayton H, Mansfield T. Changes in stomatal behaviour and guard cell cytosolic free calcium in response to oxidative stress[J]. Plant Physiology, 1996, 111(4): 1 031-1 042.

[13] Lara D, Ndiko L, Marc R, et al. Salt and osmotic stress cause rapid increases in *Arabidopsis thaliana* cGMP levels[J]. Febs Letters, 2004, 569(1): 317-320.

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0060-09

Ir_{0.89}Ni_{0.11} 水合氧化物纳米颗粒电 催化水氧化机理研究

王 超, 田千红, 柴 乐, 刘淑玲

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: Ir_{0.89}Ni_{0.11} 水合氧化物纳米颗粒(Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np)可应用于质子交换膜水电解槽. HR-TEM 和 XRD 表明 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 由纳米晶相组成,且这些水合氧化物纳米颗粒与 IrO₂ 结构类似. XPS 表明当 Ni 掺杂到晶格中时,铱的电子密度增加,并且有 Ni-O-Ir 的结构形成. 电化学研究证明在 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 上观察到的水氧化活性的增强是由于 Ir-OH 中间体与表面 Ni-O 的协同作用导致了水氧化反应的活化焓降低. Tafel 分析和动力学同位素效应都表明 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的速率决定步骤是表面—OH 中间体的重排.
关键词: 水氧化; 铱; 镍; 机理
中图分类号: O646.542 **文献标志码:** A

Mechanistic study of Ir_{0.89}Ni_{0.11} and Ir hydrous oxide nanoparticles for water oxidation reaction

WANG Chao, TIAN Qian-hong, CHAI Le, LIU Shu-ling

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

Abstract: Ir_{0.89}Ni_{0.11} hydrous oxide nanoparticles (HO-np) can be applied in polymer electrolyte membrane water electrolyzers. High resolution transmission spectroscopy reveals that the Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np constitutes with small crystalline phases, and X-ray diffraction shows the hydrous nanoparticles has a similar structure with IrO₂. X-ray photoelectron spectroscopy indicates increased electron density at Ir site and the formation Ni-O-Ir motif when doping Ni into the lattice. Electrochemical study implies that the enhanced water oxidation activity observed at Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np are likely attributed to the interaction of Ir-OH intermediates with the Ni-O at the surface, leading to decreased enthalpy of activation for water oxidation reaction. Both Tafel analysis and secondary kinetic isotope effect supported the proposal that the rate determining step on Ir and Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np is the rearrangement of surface hydroxide intermediate.
Key words: water oxidation; iridium; nickel; mechanism

* 收稿日期:2020-03-11
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2018JM2036); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2019QNBT-05)
作者简介:王 超(1992—),男,河北邯郸人,副教授,博士,研究方向:电化学、纳米材料、光电转化及界面修饰

0 引言

由于风能和太阳能等可再生能源的不连续性, 人类亟需大规模储存能量的方法, 如通过水分解成氢气或二氧化碳还原来储存多余的能量^[1-3]. 将水还原为氢气和二氧化碳还原为低碳燃料都发生在设备的阴极, 同时, 在阳极需要电子供体. 因而, 阳极的电催化氧化水是最有前景的方法^[4].

水氧化反应是一个复杂的过程, 涉及 4H^+ 和 4e^- 的转移以及 $\text{O}=\text{O}$ 的形成, 需要极高过电位^[5]. 基于铱的催化剂是目前唯一在酸性条件下具有良好催化活性和稳定性的催化剂^[6,7]. 在氧化铱晶格中掺杂第二种过渡金属 (Ni ^[8,9], Cu ^[10,11], Co ^[12]等) 能有效提高催化活性、降低成本. 其中, Ni 作为一种廉价的掺杂剂可明显提高铱基催化剂的电催化水氧化活性^[13-16], 但其活性提升机理仍有争论. Shuai 等^[17]发现掺杂 Ni 提高了 IrO_x 材料的水氧化活性以及导电性, 但并不改变反应途径. Moghaddam 等^[8]和 Hong^[18]等观察到水氧化活性的增强并不仅仅是由于表面电化学活性位点数目的增加而引起的, 这引发了对改善水氧化活性的结构相关因素的研究. Tobias 等^[13]利用热制备的 Ir-Ni 氧化物膜, 将反应表面 $-\text{OH}$ 基团的覆盖率与水氧化活性相联系, 在实验中, 12 at% 的 Ni 可以稳定在混合氧化物基体中, 并有助于提高水氧化活性. 目前发表的机理研究都是基于热处理后的大块 Ir-Ni 氧化物膜, 没有关于 Ir-Ni 水合氧化物纳米颗粒电催化水氧化的报道. 由于不同的合成方法都会对纳米材料的催化活性产生很大的影响, 因此对 Ir-Ni 水合氧化物纳米颗粒的机理研究将有助于理解掺杂 Ni 对 IrO_x 电催化水氧化活性的影响.

本实验采用了电化学方法, 在接近实际质子交换膜水电解槽的工作条件下, 使用一种简单的水溶液制备方法对比研究 Ir 和 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 水合氧化物纳米颗粒电催化水氧化的动力学过程^[8].

1 实验部分

1.1 原料及药品

高氯酸, 硫酸, 氢氧化钾, 磷酸, 高氯酸钠, 碳纤维纸, 三水合氯化铱, 氯化镍, 叔丁醇, Nafion (5 wt%) 等.

1.2 水合氧化物纳米颗粒的制备

在 20 mL 含有 0.070 6 g $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2

mmol) 和 0.003 2 g (0.025 mmol) NiCl_2 的溶液中加入 3.1 mL 0.8 M KOH . 加入 KOH 溶液后, 在空气中搅拌 3 天, 得到 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11} \text{HO-np}$. 制备 Ir HO-np 过程中不添加 NiCl_2 , 且加入 2.0 mL 0.8 M KOH . $\text{Ir}_{1-x}\text{Ni}_x \text{HO-np}$ 悬浮液用含有适量 Nafion 的水稀释 5 倍, 最终得到 1 wt% Nafion/($\text{Ir} + \text{Ni}$ 的总质量) 的悬浮液. 将 10 μL 的 Ir HO-np /Nafion 悬浮液滴在抛光的玻碳电极 (表面积 0.196 cm^2) 上 (载量 3.4 $\mu\text{g Ir}$)^[8].

制备获得的纳米颗粒加入叔丁醇分离, 干燥后制得 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 水合氧化物纳米颗粒.

1.3 表征

$\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 水合氧化物纳米颗粒直接用于 XRD (X'Pert Pro MPD), XPS (Kratos Axis 165) 和 HRTEM (Titan 80-300 LB) 分析.

通过滴加 1 M KOH 到 0.1 M H_3PO_4 溶液制备不同 pH 值的溶液. 在 Tafel 斜率测量中, 采用 $x \text{ M HClO}_4 + (1-x) \text{ M NaClO}_4$ 来保持离子强度恒定. 参比电极为饱和甘汞电极, 石墨棒为对电极. 将工作电极的电势保持 30 秒得到稳态 Tafel 斜率. 根据式 (1) 计算过电位 (η):

$$\eta = E_{\text{SCE}} + 0.059\text{pH} - 1.23 \quad (1)$$

在变温研究中, 以自制的可逆氢电极为参比电极, 溶液 0.1 M HClO_4 . 根据测量的电势 (E_{RHE}) 和式 (2) 计算不同温度下的过电位:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} \quad (2)$$

式 (2) 中: $n=4$, F 是法拉第常数, 假设 ΔS 和 ΔH 与温度无关, 取 CRC 公布的热力学常数中的值.

利用 Origin 9.0 Pro 软件进行三维回归. 对于动力学同位素效应研究, 在 D_2O 中制备了 0.1 M DClO_4 , 参比电极为自制可逆氢电极. 根据式 (3) 将测量的电势 (E_{RDE}) 转化为在 D_2O 中的水氧化的过电位:

$$\eta = E_{\text{RDE}} - \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} \quad (3)$$

式 (3) 中: ΔS 和 ΔH 为该反应标准熵变和标准焓变.

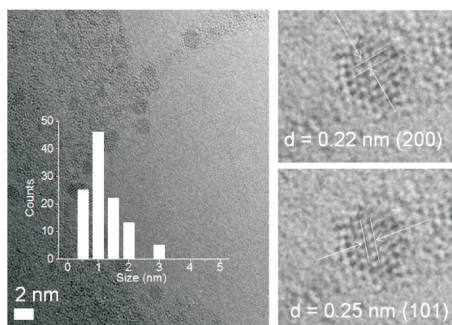


式 (4) 中: $\Delta H = 294.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $\Delta S = 171.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 用交流阻抗测量并进行 iR 补偿.

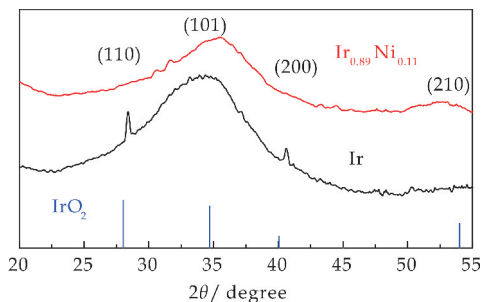
2 结果与讨论

2.1 水合氧化物形貌和晶相分析

图 1(a) 说明 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 平均粒径为 1.33 nm, 与相同方法制备的 Ir HO-np 的晶体粒径分布相似^[8]. $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 的面间距分别为 0.22 和 0.25 nm, 对应于 IrO_2 四方结构的 (200) 和 (101) 面. 图 1(b) 表明 Ir 和 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 与具有 P42/mnm (JCPDS No. 86-0330) 空间群的 IrO_2 有相似的结构^[19]. Ir HO-np 在 $2\theta = 28^\circ$ 和 40° 有两个小峰表明结晶度相对较好, 而 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 中的宽峰表明结晶度低, 这可能是 Ni 掺入 IrO_2 晶格引起结晶度变差所致.



(a) $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 的高分辨透射电子能谱



(b) $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 和 Ir HO-np 的 X 射线衍射图

图 1 高分辨透射电子能谱以及 X 射线衍射图

2.2 XPS

图 2 为 Ir、 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 和 Ni HO-np 的 XPS 谱图. 图 2(a) 中, $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 中的 $4f_{7/2}$ (61.6 eV) 和 $4f_{5/2}$ (64.5 eV) Ir 的结合能以及 Ir HO-np 中的 $4f_{7/2}$ (61.9 eV) 和 $4f_{5/2}$ (65.0 eV) 峰位置表明 Ir 在两者中是 4^+ 氧化态^[20]. $4f$ 峰向低结合能方向移动表明 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 中 Ir 位的电子密度较高. 在 $\text{Ir}_{0.89}\text{Cu}_{0.11}$ HO-np 中的 Ir 4f 结合能中观察到类似的向低结合能方向移动的情形^[10].

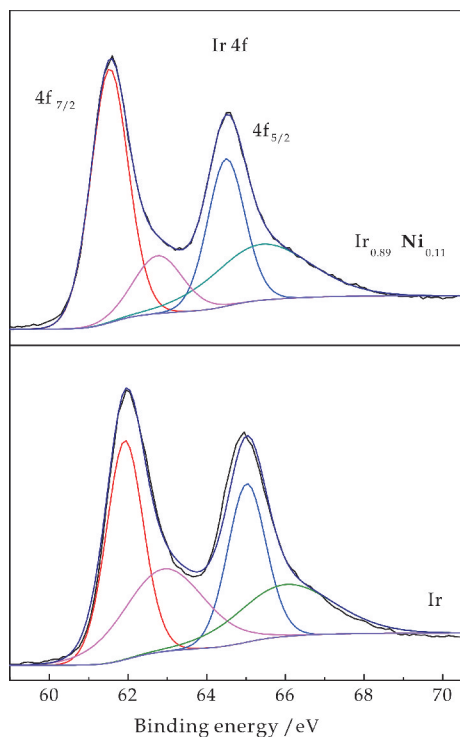
图 2(b) 为 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 的 Ni 2p 区的 Ni HO-np

的 XPS 图谱. $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np ($\text{Ni } 2p_{3/2}$ (855.4 eV) 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ (873.3 eV)) 的结合能高于 Ni HO-np ($\text{Ni } 2p_{3/2}$ (854.9 eV) 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ (872.3 eV))^[21]. 在 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 峰可分为 853.9 eV (NiO , 6%)^[22]、855.3 eV (Ni(OH)_2 , 42%)^[23,24] 和 856.3 eV (52%) 三个组分. 856.3 eV 的峰因为其结合能的增加, 表明 Ni 的电子密度降低. Carley 等^[25] 报道 Ni^{3+} 的结合能为 856.1 eV. 因此, 本实验认为这个峰可能是 Ni^{3+} .

图 2(c) 为 Ir、 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 和 Ni HO-np 的 O 1s 区域谱图. 对于 Ir HO-np, 分别在 530.4 eV、531.3 eV 和 532.5 eV 处出现了三个峰, 分别可归属为晶格氧、-OH 基团和吸附的 H_2O ^[13,22]. 对于 Ni HO-np, 只在 531.0 eV 和 532.3 eV 两个分峰, 表明 Ni HO-np 主要成分为氢氧化物. 然而, O 1s 谱显示 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 在 529.7 eV 处有一个新的 Ir HO-np 没有的峰, 可归属为桥联 Ir 和 Ni 的氧原子^[10,13].

基于 HRTEM、XRD 和 XPS, 本文提出 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 具有与 IrO_2 相似的结构, 其中 11% 的 Ir 被 Ni 取代.

为了理解 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 比 Ir HO-np 电催化水氧化活性高的原因, 本实验进行了循环伏安法、水氧化 Tafel 分析和对 $[\text{H}^+]$ 反应级数的研究.



(a) Ir 4f 区

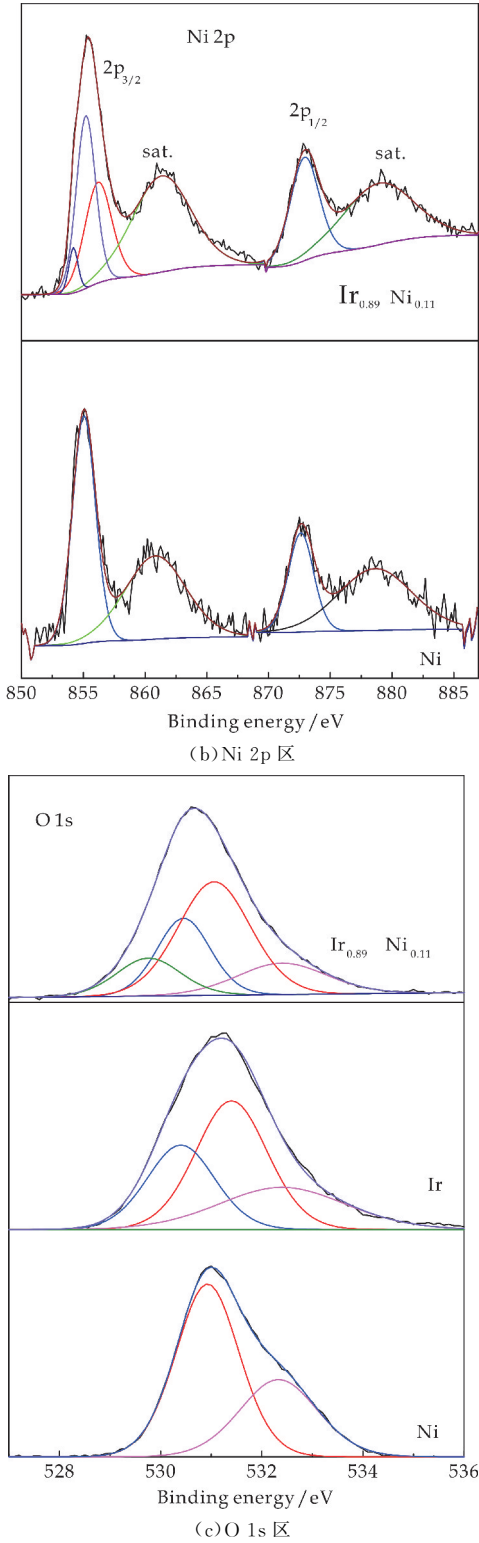
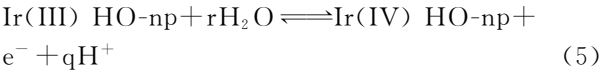


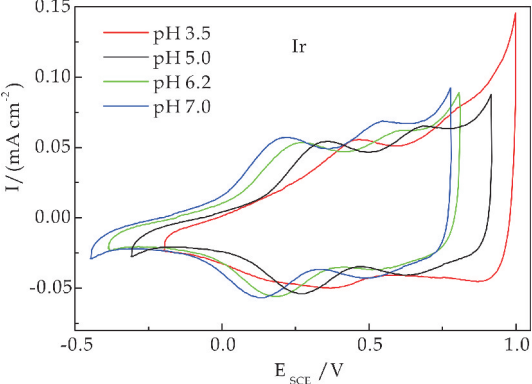
图 2 Ir、Ir_{0.89}Ni_{0.11} 和 Ni HO-np 的高分辨 XPS 谱图

2.3 循环伏安测试

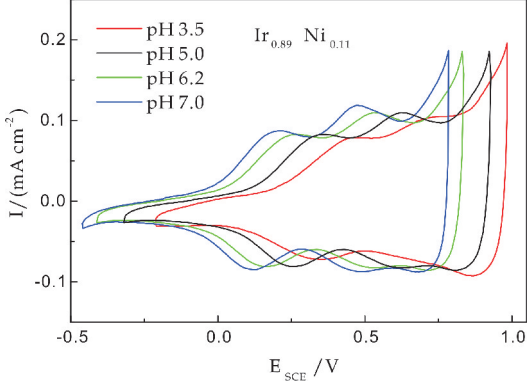
图 3(a)、(b)为 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 在不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图。Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 在所有的 pH 条件下都表现出典型铱水合氧化物的可逆的 Ir^{3+/4+} 和 Ir^{4+/5+} 峰。Ir^{3+/4+} 氧化还原为质子耦合电子转移过程如式(5)所示：



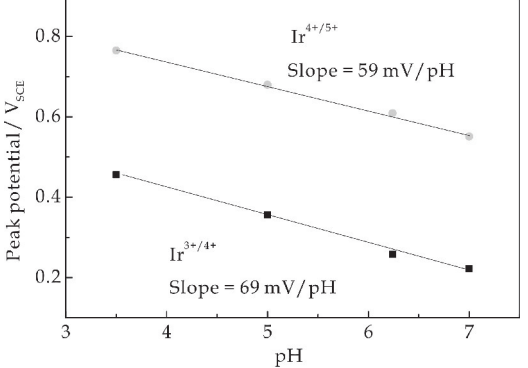
通过绘制 pH 值上的峰值电位可得到对应 2.3 qRT/F 的斜率^[26]。在图 3(c)中, Ir HO-np 的 Ir^{3+/4+} 峰随 pH 的位移为 69 mV, 相对应的 q=1.2, Ir^{4+/5+} 峰随 pH 的位移为 59 mV, 相对应的 q=1。此位移与 Baur 等^[27] 和 Gambardella 等^[28] 所述的文献值一致。在图 3(d)中, Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Ir^{3+/4+} 峰随 pH 的位移为 77 mV, 相对应的 q=1.3。Ir^{4+/5+} 峰随 pH 的位移为 59 mV, 相对应的 q=1.1。Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Ir^{3+/4+} 和 Ir^{4+/5+} 峰对 [H⁺] 都有较高的依赖性。一般来说, 随着中心金属氧化状态的提高, 配体水和 -OH 的酸性增加, pKa 降低, 氧化过程伴随着解离度的增加。基于此, 掺杂 Ni 提高了 Ir HO-np 在高氧化态下的酸性。



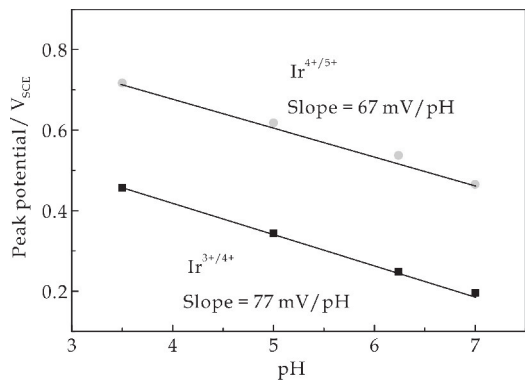
(a) Ir HO-np 在不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图



(b) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 在不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图



(c) Ir HO-np 在不同 pH 下 Ir^{3+/4+} 氧化峰电位(黑方点)和 Ir^{4+/5+} 氧化峰电位(灰色圆点)图



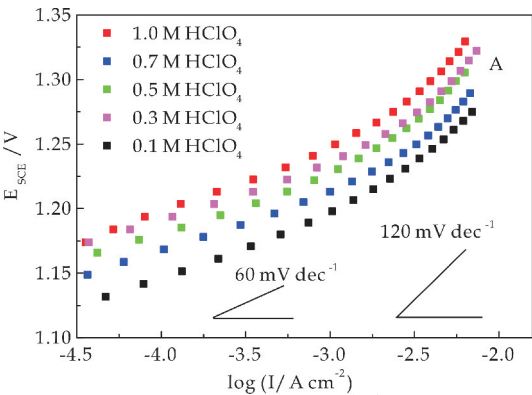
(d) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 在不同 pH 下 Ir^{3+/4+} 氧化峰电位(黑方点)和 Ir^{4+/5+} 氧化峰电位(灰色圆点)图

图 3 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 在不同 pH 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安图(扫描速率 50 mV s⁻¹, N₂)

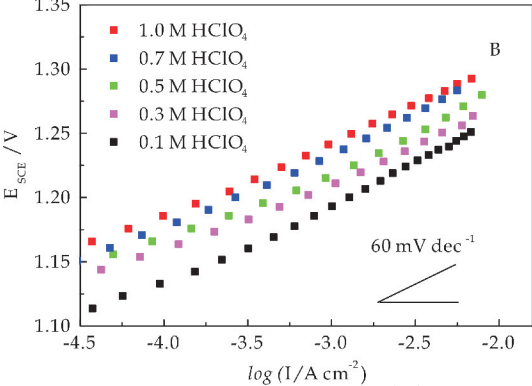
2.4 Tafel 分析以及对 [H⁺] 反应级数分析

图 4(a) 为在不同浓度的 HClO₄ 溶液中 Ir_{0.89}Ni_{0.11} 和 Ir HO-np 的 Tafel 斜率. 在低过电位时, 斜率约 60 mV dec⁻¹, 在高过电位时, 约 120 mV dec⁻¹, 与文献中 IrO₂ 值一致^[29]. 图 4(b) 结果表明, Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率在整个电位范围内为 60 mV dec⁻¹, 说明水氧化过程决速步是在一个快速电子转移平衡步骤之后的化学步骤. Tafel 斜率为 120 mV dec⁻¹ 表明决速步是第一个电子转移步骤(见下文).

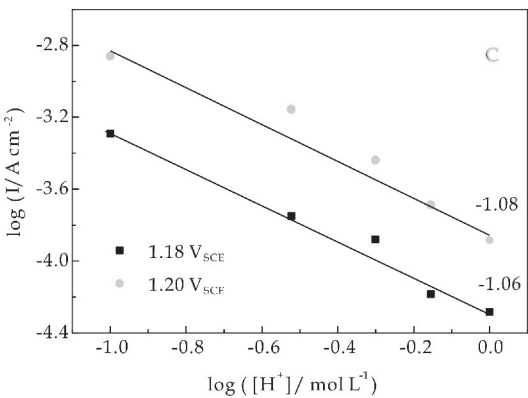
图 4(c)、(d) 为在不同电位下 log*i* 对 log([H⁺]) 作图. 斜率表示其对 [H⁺] 的反应级数 *m*_{H⁺}, *m*_{H⁺} = (d log*i* / d log([H⁺]))_E. 对于 Ir HO-np, *m*_{H⁺} 为 -1.08, 而 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 *m*_{H⁺} 为 -1.18, 与之前观察到的 Ir^{3+/4+} 峰的超能斯特位移一致. 且 *m*_{H⁺} > 1 表明表面阳离子水合基团参与了水氧化过程^[30].



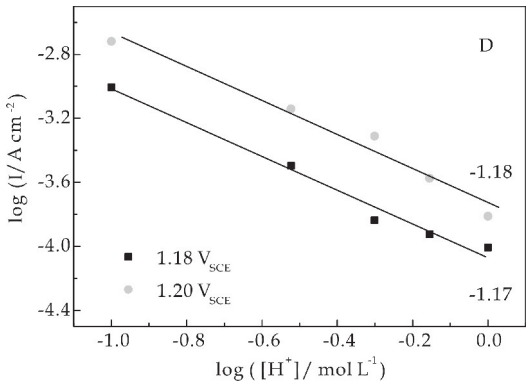
(a) Ir HO-np 的 Tafel 斜率



(b) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率



(c) Ir HO-np 的水氧化电流对于 [H⁺] 反应级数图



(d) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的水氧化电流对于 [H⁺] 反应级数图

图 4 Ir HO-np 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率及在 1.18 V_{SCE} 和 1.20 V_{SCE} 下水氧化电流对于 [H⁺] 反应级数图

2.5 不同温度下的 Tafel 分析

图 5(a)、(b) 为在 0.1 M HClO₄ 中, 在不同温度下, Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率. 图 5(c)、(d) 为 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率的多元正交回归拟合. 拟合结果如表 1 所示.

表 1 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 水氧化参数

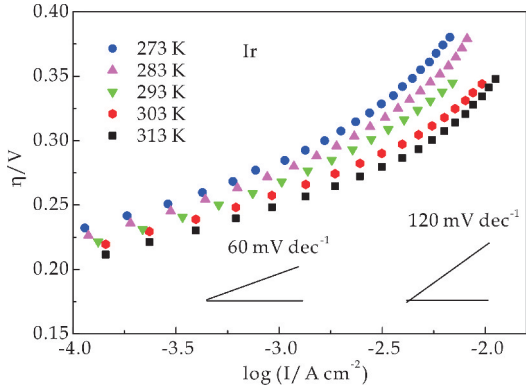
	$\Delta H \neq$ (kJ mol ⁻¹)	$\sigma \Delta H \neq$ (kJ mol ⁻¹)	z_0	σz_0	α	$\sigma \alpha$
Ir HO-np	44.76	0.40	1.75	0.27	0.88	0.008
Ir _{0.89} Ni _{0.11} HO-np	35.82	0.78	2.78	0.28	0.95	0.015

Ir HO-np 的活化焓为 44.76 kJ mol⁻¹. Lettenmeier 等^[31] 报道了 IrO_x-Ir 催化剂的活化焓为 40 kJ mol⁻¹. Ferro 等^[29] 发现 IrO₂-SnO₂ 电极的电催化水氧化活化焓为 51.88 kJ mol⁻¹. Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的活化焓为 35.82 kJ mol⁻¹, 表明其活化能垒较低. Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的活化焓较 Ir HO-np 降低 8.94 kJ mol⁻¹, 这可能与 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 表面 -OH 基团的吸附能以及界面水分子的重组能不同有关.

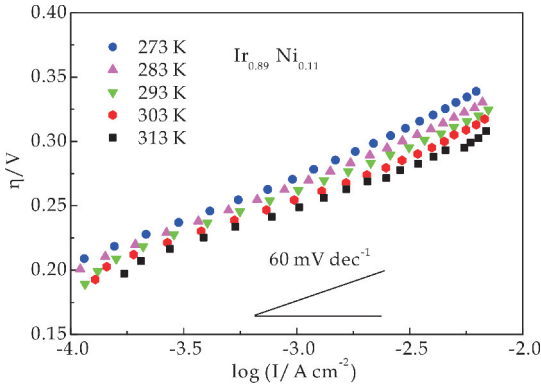
Kuo 等^[32] 提出, Ir^{3+/4+} 的氧化过程可以视为 -OH 的表面吸附过程. 从循环伏安图上看, Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 OH 吸附峰比 Ir HO-np 低 0.050

V, 相当于 0.05 eV (4.85 kJ mol⁻¹) 的能量差. 根据 DFT 计算, Reier 等^[4] 和 Halck 等^[33] 提出表面 Ni 原子会协同 Ru-OH 反应中间体转移 H, 降低过渡态能垒. 水分子在界面处的重组也会引起活化焓差异.

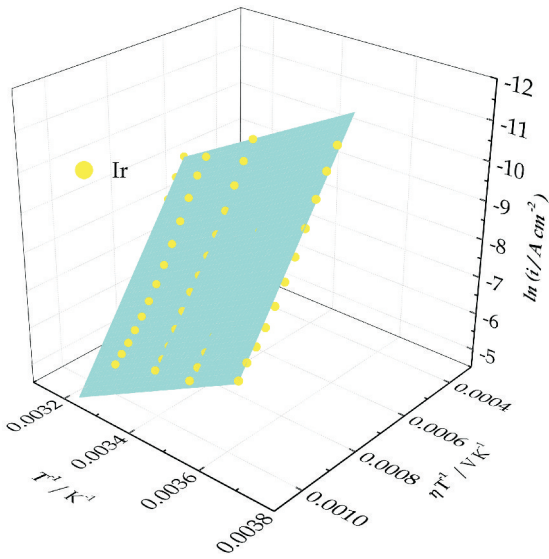
因此, 本实验认为, 在 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 中, 表面的 Ir-OH 基团会与相邻的 Ni-O 基团发生相互作用, 降低电催化水氧化的活化焓.



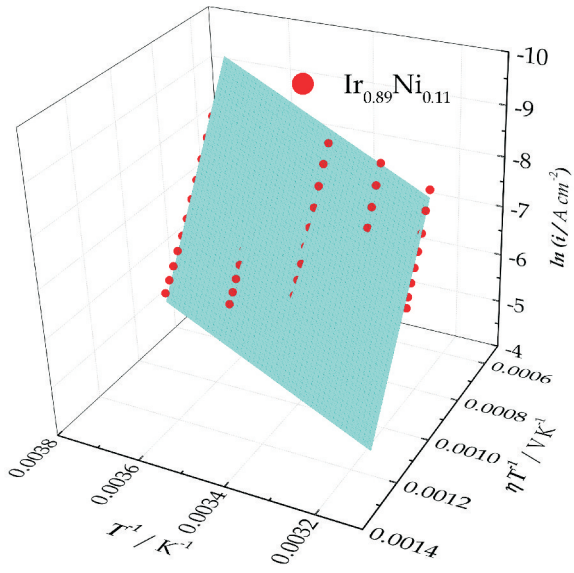
(a) Ir HO-np 的 Tafel 斜率



(b) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率



(c) Ir 的 Tafel 斜率的多元正交回归拟合

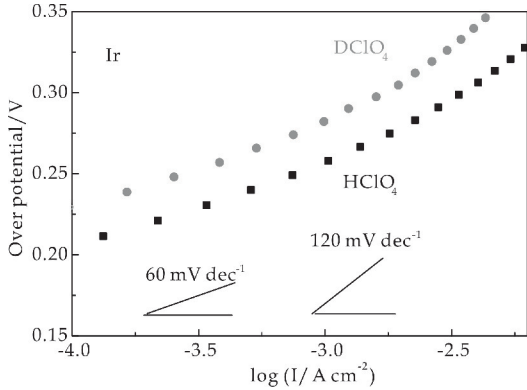


(d) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率的多元正交回归拟合

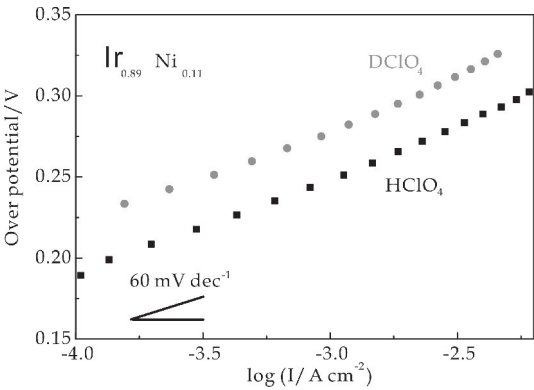
图 5 不同温度下 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率的多维 ODR 拟合

2.6 动力学同位素效应

图 6 为 0.1 M DClO₄ 中电催化水氧化 Tafel 斜率. 在图 6(a)、(b) 中, DClO₄ 中的 Ir 以及 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 行为与在 HClO₄ 中相同, 说明电催化水氧化机理相同. 但在 DClO₄ 中的电流密度低于 HClO₄ 溶液. 在 0.28 V 过电位下, Ir HO-np 动力学同位素效应 (KIE) H/D 为 2.29, 而 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 为 2.86. Blakemore 等^[34] 从氢氧化铱溶液中沉积的 IrO_x 在 0.1 M KNO₃ 中, 1.2 V_{NHE} 的动力学同位素效应为 2.88. 若水氧化过程中包含高价金属离子, 次级同位素效应值一般大于 1^[35]. 次级同位素效应表明 O-H 键在决速步中不发生断裂, 这与 Tafel 分析的决速步一致. Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 上 H/D KIE 值高, 说明相对于反应物, 过渡态的 O-H 键裂解程度较高, 这可能是由于表面 Ni-O 与 Ir-OH 的相互作用所致.



(a) Ir HO-np 的 Tafel 斜率的比较

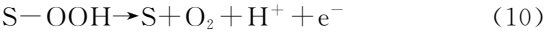
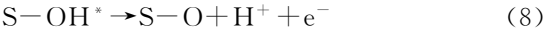


(b) Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率的比较

图 6 0.1 M HClO₄ 和 0.1 M DClO₄ 中 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的 Tafel 斜率的比较

2.7 机理讨论

根据以上讨论和实验数据,水氧化的机理如公式(6)~(10)所示:



式(6)~(10)中:S表示表面活性 Ir 位点.在 Lyon 等^[36]提出的水合分子模型的基础上,本实验提出 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 表面主要由金属为中心含水配位的八面体连接的分散的网状结构组成.

因此,本文提出初始活性位为(-O-)₃Ir(OH)(OH₂).在 Langmuir 吸附条件下,假设多相电子转移速率常数服从 Butler-Volmer 方程,且 S-OH 表面重组(步骤(7))为决速步,通过以下给出电流密度:

$$i = 4Fk_2 \Gamma_{S-OH}$$
 (11)

式(11)中:k₂是步骤(7)正向反应的速率常数,Γ_{S-OH}表示 S-OH 基团的表面覆盖度.将拟稳态近似应用于 S-OH 得到:

$$\frac{d\Gamma_{S-OH}}{dt} = k_1 \Gamma_S a_{H_2O} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}} -$$

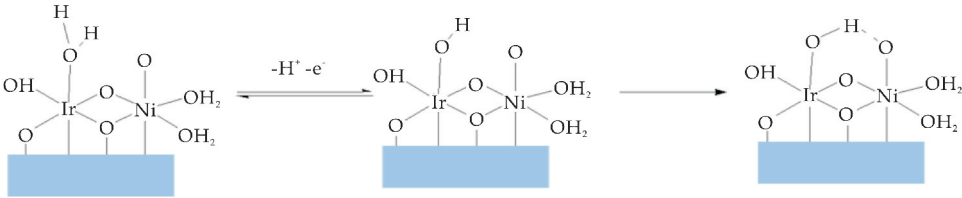


图 7 在决速步之前和决速步的 Ir-OH 和 Ni-O 相互作用

从式(17)可得:

$$\ln i = \ln(4FA\Gamma_{S_{H^+}}^{-1} a_{H_2O} e^{\frac{T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{F\eta}{RT}}) =$$

$$k_{-1} \Gamma_{S-OH} a_H + e^{-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}} -$$

$$k_2 \Gamma_{S-OH} \approx 0$$
 (12)

式(12)中:β是反应的对称因子.

$$\Gamma_{S-OH} = \frac{k_1 \Gamma_S a_{H_2O} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}}}{k_{-1} a_H + e^{-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}} + k_2}$$
 (13)

式(12)、(13)中:Γ_S表示 S 的表面覆盖度.因此,氧化电流可得:

$$i = \frac{4Fk_2 k_1 \Gamma_S a_{H_2O} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}}}{k_{-1} a_H + e^{-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}} + k_2}$$
 (14)

在低过电位下,假设 k₂≪k₋₁,则方程可简化为:

$$i = \frac{4Fk_2 k_1 \Gamma_S a_{H_2O} e^{\frac{\beta F \eta}{RT}}}{k_{-1} a_H + e^{-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}}} =$$

$$4Fk\Gamma_{S_{H^+}}^{-1} a_{H_2O} e^{\frac{F\eta}{RT}} =$$

$$4FAe^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \Gamma_{S_{H^+}}^{-1} a_{H_2O} e^{\frac{F\eta}{RT}}$$
 (15)

式(15)中:k是表观速率常数.因此,Tafel 斜率可得:

$$b = \frac{dE}{d \log i} = 2.303 \frac{RT}{F} = 59 \text{ mV dec}^{-1}$$
 (16)

相对于[H⁺]的反应级数:

$$m_{H^+} = \left(\frac{d \log i}{d \log a_{H^+}} \right)_E = -1$$
 (17)

这与 Ir 和 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的实验值一致.因此,本文认为在 IrO_x 晶格中掺杂 Ni 不会改变水氧化的机理.

式(7)是表面吸附 S-OH 重组为能量不同的表面吸附 S-OH*. 分子模拟表明,相邻表面吸附 S-OH 中的氧原子之间的距离小于水中的氧原子之间的距离^[37].因此,-OH 在表面迁移的速率取决于局部氧环境的重排速率,而非质子传递.表面的初始吸附可以看作是一个快速放电步骤,而后是氢键重组^[38]. Ni-O 基团存在于表面时, Ir-OH 与相邻 Ni-O 基团相互作用生成稳定的表面吸附中间体,从而降低了 Ir_{0.89}Ni_{0.11} HO-np 的活化焓.图 7 说明了上述过程.

$$\ln(4FA\Gamma_{S_{H^+}}^{-1} a_{H_2O}) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{F\eta}{RT}$$
 (18)

对于高过电位的 Ir HO-np, Tafel 斜率为 120 mV dec⁻¹. Tafel 斜率的增加表明决速步变为第一

个电子转移的步骤。在高阳极电位下, $\text{S}-\text{OH}$ 表面覆盖度高。在催化剂表面活性较低的区域, H_2O 的放电速率决定了反应速率。但基于电化学分析和 Tafel 斜率, 本实验无法区分决速步后不同的反应路径。虽然在水氧化过程中, 通过傅里叶变换红外光谱^[39] 和表面增强拉曼光谱^[40] 可以观察到短暂存在的 $\text{M}-\text{OOH}$ 中间体, 但仍不清楚氧气的产生是来源于单个 Ir 位点还是两个 Ir 位点。

3 结论

此次试验研究了由简单水溶液制备合成的 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ 水合氧化物纳米颗粒的电催化水氧化过程, 探讨了水氧化活性增强的原因, 得出了以下重要结论:

(1) $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 中 Ir-O-Ni 基团中的桥联氧原子能从 Ni 中获得电子, 并向 Ir 位给出电子。因此, 改变了一 O 和 -OH 在 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 表面的吸附能, 影响其水氧化活性。

(2) $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 溶液界面内紧密层中的水分子排列更加有序, 提高质子传递速率。

(3) Ir 和 $\text{Ir}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}$ HO-np 的水氧化机理相同。界面 Ni-O 基团与 Ir-OH 基团上的 H 原子的相互作用降低了活化焓, 因此提升了活性。

(4) 次级 H/D KIE 表示水氧化的决速步不涉及直接 O-H 键断裂。

本实验的数据和分析为解释掺杂 Ni 的 Ir HO-np 水氧化活性的提高提供了依据。所得结果和用非纳米材料的金属氧化物电极测得的结果一致。本实验强调了通过简单合成二元含水氧化物纳米粒子可以提高活性。这些结果将对工业应用中类似阳极过程的其他混合氧化物体系的设计有所启发。

参考文献

- [1] Seitz L C, Dickens C F, Nishio K, et al. A highly active and stable $\text{IrO}_x/\text{SrIrO}_3$ catalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Science*, 2016, 353(6 303): 1 011-1 014.
- [2] 李翠艳, 王重阳, 欧阳海波, 等. 多级结构 NiO 纳米材料的合成及电化学性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2017, 35(3): 59-62.
- [3] 李军奇, 王德方, 郭占云. p-n 异质结 TiO_2/NiO 光催化剂的制备及其性能研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2012, 30(4): 27-31.
- [4] Reier T, Nong H N, Teschner D, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments-reaction mechanisms and catalysts[J]. *Advanced Energy Materi-*

als, 2017, 7(1): 1 601-1 275.

- [5] Hammeschiffer S. Theory of proton-coupled electron transfer in energy conversion processes[J]. *Cheminform*, 2010, 41(15): 1 881-1 889.
- [6] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(12): 4 901-4 934.
- [7] Tan X, Shen J, Semagina N, et al. Decoupling structure-sensitive deactivation mechanisms of Ir/ IrO_x electrocatalysts toward oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 371: 57-70.
- [8] Moghaddam R B, Wang C, Sorge J B, et al. Easily prepared, high activity Ir-Ni oxide catalysts for water oxidation[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60: 109-112.
- [9] 李小瑞, 王瑞芳, 费贵强, 等. 聚苯胺/纳米镍复合材料的制备及屏蔽性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2017, 35(5): 92-96.
- [10] Wang C, Moghaddam R B, Bergens S H. Active, simple iridium-copper hydrous oxide electrocatalysts for water oxidation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(10): 5 480-5 486.
- [11] Sun W, Liu J Y, Gong X Q, et al. OER activity manipulated by IrO_6 coordination geometry: An insight from pyrochlore iridates[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 38 429.
- [12] Hu W, Zhong H, Liang W, et al. Ir-Surface enriched porous Ir-Co oxide hierarchical architecture for high performance water oxidation in acidic media[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12 729-12 736.
- [13] Tobias R, Zarina P, Erhiy C, et al. Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(40): 13 031-13 040.
- [14] Zhang K, Deng S, Zhong Y, et al. Rational construction of cross-linked porous nickel arrays for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(7): 1 063-1 069.
- [15] Ledendecker M, Geiger S, Hengge K, et al. Towards maximized utilization of iridium for the acidic oxygen evolution reaction [J]. *Nano Research*, 2019, 12(9): 2 275-2 280.
- [16] Godínez Salomón F, Albiter L, Alia S M, et al. Self-supported hydrous iridium-nickel oxide two-dimensional nanoframes for high activity oxygen evolution electrocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10 498-10 520.
- [17] Shuai X, Yuan L, Tong J, et al. Iridium-nickel composite oxide catalysts for oxygen evolution reaction in acidic water electrolysis[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016, 52(11): 1 021-1 031.
- [18] Hong N N, Oh H U, Reier T, et al. Oxide-supported irinox core-shell particles as efficient, cost-effective, and stable catalysts for electrochemical water splitting[J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (10): 2 975-2 979.
- [19] Ryu W H, Yang W L, Nam Y S, et al. Crystalline IrO₂-decorated TiO₂ nanofiber scaffolds for robust and sustainable solar water oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(16): 5 610-5 615.
- [20] Foti G, Mousty C, Reid V, et al. Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor[J]. Electrochimica Acta, 1998, 44 (5): 398-408.
- [21] Wang C, Moghaddam R B, Brett M J, et al. Simple aqueous preparation of high activity and stability NiFe hydroxide catalysts for water oxidation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5 (1): 1 106-1 112.
- [22] Dupin J C, Gonbeau D, Vinatier P, et al. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 2(6): 1 319-1 324.
- [23] Biesinger M C, Payne B P, Lau L W M, et al. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems[J]. Surface & Interface Analysis, 2010, 41(4): 324-332.
- [24] Ali Löytty H, Louie M W, Singh M R, et al. Ambient-pressure XPS study of a Ni-Fe electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(4): 2 247-2 253.
- [25] Carley A F, Jackson S D, O'Shea J N, et al. The formation and characterisation of Ni³⁺-an X-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium-doped Ni(110) - O[J]. Surface Science, 1999, 440(3): L868-L874.
- [26] Jaworski R K, Cox J A, Strohmeier B R. Characterization of oxide films electrochemically deposited from solutions of palladium chloride and sodium hexachloroiridate[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 325(1-2): 111-123.
- [27] Baur J E, Spaine T W. Electrochemical deposition of iridium (IV) oxide from alkaline solutions of iridium (III) oxide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 443(2): 208-216.
- [28] Gambardella A A, Bjorge N S, Alspaugh V K, et al. Voltammetry of diffusing 2 nm iridium oxide nanoparticles[J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (44): 21 659-21 665.
- [29] Ferro S, Rosestolato D, Martínez Huitle C A, et al. On the oxygen evolution reaction at IrO₂-SnO₂ mixed-oxide electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2014, 146: 257-261.
- [30] Lyons M E, Brandon M P. The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution. Part III-Iron[J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2008, 3: 1 463-1 503.
- [31] Lettenmeier P, Wang L, Golla Schindler U, et al. Nanosized IrO_x-Ir catalyst with relevant activity for anodes of proton exchange membrane electrolysis produced by a cost-effective procedure[J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(2): 752-756.
- [32] Kuo D Y, Kawasaki J K, Nelson J N, et al. Influence of surface adsorption on the oxygen evolution reaction on IrO₂(110)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(9): 3 473-3 479.
- [33] Halck N B, Petrykin V, Krtil P, et al. Beyond the volcano limitations in electrocatalysis-oxygen evolution reaction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16 (27): 13 682-13 688.
- [34] Blakemore J D, Schley N D, Kushner Lenhoff M N, et al. Comparison of amorphous iridium water-oxidation electrocatalysts prepared from soluble precursors[J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(14): 7 749-7 763.
- [35] Yamada H, Siems W F, Koike T, et al. Mechanisms of water oxidation catalyzed by the cis, cis-[(bpy)₂Ru(OH₂)₂O⁴⁺ ion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(31): 9 786-9 795.
- [36] Lyons M E, Floquet S. Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2-Oxygen evolution at RuO₂, IrO₂ and IrxRu1-xO2 electrodes in aqueous acid and alkaline solution[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2011, 13(12): 5 314-5 335.
- [37] Vassilev P, Koper M T M, Santen R A V. Ab initio molecular dynamics of hydroxyl-water coadsorption on Rh(111)[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359(3): 337-342.
- [38] Doyle R L, Lyons M E G. The oxygen evolution reaction: Mechanistic concepts and catalyst design[M]. Switzerland: Springer Cham, 2016.
- [39] Sivasankar N, Weare W W, Frei H. Direct observation of a hydroperoxide surface intermediate upon visible light-driven water oxidation at an Ir oxide nanocluster catalyst by rapid-scan FT-IR spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (33): 12 976-12 979.
- [40] Zou S, Chan H Y H, Williams C T, et al. Formation and stability of oxide films on platinum-group metals in electrochemical and related environments as probed by surface-enhanced raman spectroscopy: Dependence on the chemical oxidant[J]. Langmuir, 2000, 16(2): 754-763.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0069-06

Pd 负载的镁铝水滑石基催化剂的碱性调控及碳烟燃烧研究

代方方, 贾敏杰, 白哲, 范娟

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:利用共沉淀法制备了镁铝水滑石前驱体,在不同温度焙烧后形成碱性位可调控的镁铝水滑石基复合氧化物(记为 MAO 系列样品),并用浸渍法负载贵金属 Pd,形成碱性位与氧化位共存的双功能催化剂,用作碳烟催化燃烧反应. XRD 表征测试表明,不同焙烧温度下形成了结晶度不一的 MgO 和 MgAl_2O_4 相. BET 结果说明高温焙烧后样品具有较大比表面积($>160\text{ m}^2/\text{g}$),可提供更多的催化位点. CO_2 -TPD 和 CO_2 -FTIR 结果说明,不同温度焙烧后的 MAO 载体呈现了弱碱位和强碱位共存的位点. 负载 Pd 后碳烟燃烧活性评价表明贵金属氧化位促进了碳烟低温燃烧,碱性位促进了碳烟高温燃烧,但是二者的协同作用未充分表现.

关键词:水滑石; 载体; 碳烟燃烧; 碱性位
中图分类号:O643. 36 **文献标志码:** A

Study on basicity regulation and soot combustion over Pd-supported MgAl hydrotalcite-based catalyst

DAI Fang-fang, JIA Min-jie, BAI Zhe, FAN Juan

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

Abstract: MgAl hydrotalcite-like compounds (HTlc) were prepared by a co-precipitation method. After calcination at different temperatures, MAO composite oxides with controllable basicity active were formed, and then noble metal Pd was loaded over MAO series samples by impregnation method, forming a dual-function catalyst with coexistence of basicity active and oxidation active. These catalysts were applied for soot combustion reaction. XRD characterization tests showed that MgO and MgAl_2O_4 phases with different crystallinity were formed at different calcination temperatures. BET results showed that the calcined samples had a large specific surface area ($>160\text{ m}^2/\text{g}$) and could provide more catalytic active sites for soot oxidation reaction. The results of CO_2 -TPD and CO_2 -FTIR indicated that active sites of weak base and strong base co-existed in MAO carrier after calcined at different temperatures. The evaluation of the combustion activity over Pd-MAO catalysts showed that the noble metal promoted the low temperature combustion of soot and the carrier promoted the high temperature combustion of soot, but the synergistic effect of the two active sites was not fully demonstrated.

Key words: hydrotalcite; supporter; soot combustion; basic sites

* 收稿日期:2020-05-29
基金项目:国家自然科学基金项目(21706150); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2019JQ-789)
作者简介:代方方(1987—),女,山东邹城人,副教授,博士,研究方向:环境催化与分离工程

0 引言

据生态环境部发布的《中国机动车环境管理年报(2019年)》数据显示:2018年,全国机动车四项污染物排放总量初步核算为4065.3万吨,其中颗粒物(PM)排放44.2万吨,而柴油车排放的PM超过总量90%,远超汽油车排放.因而对柴油车尾气中PM的污染防治是移动源污染防治的重中之重,也是“蓝天保卫战”的关键难题.PM主要成分为碳烟颗粒(soot),其上吸附有多环芳烃等可溶性有机成分,对人类健康和环境危害极大.

近年来,氧化催化器(DOC)+燃油喷射+催化型颗粒捕集器(CDPF)耦合技术是对在用柴油车颗粒物排放治理的可靠方案^[1].该方案采用被动再生与燃油喷射主动再生的方式,对HC、CO的转化效率大于80%,对颗粒物的捕集效率达90%以上.喷油主动再生时,高浓度的HC在DOC中剧烈燃烧,大量放热使排气温度迅速提升至500℃以上,从而颗粒物与氧气发生反应,实现主动再生.被动再生采用先DOC氧化NO为NO₂,后在CDPF中催化剂和强氧化气氛作用下,碳烟颗粒在排气温度(200℃~450℃)燃烧,实现被动再生^[2].CDPF技术的关键在于高性能催化剂的研究与开发,尤其对催化剂高活性和高热稳定性的要求.

目前负载型贵金属、碱金属、以及复合金属氧化物多种类型的催化剂均可用于碳烟催化燃烧^[3-5].一般认为贵金属催化碳烟的机理为间接催化原理,Pt、Pd等负载型贵金属催化剂将尾气中的NO催化氧化为NO₂,由于NO₂的高氧化性,与碳烟燃烧时可有效降低碳烟氧化的反应温度^[6].水滑石基复合氧化物是以层状水滑石为前驱体,经高温焙烧而成.作为一种多孔性、大比表面积和组成均匀的复合氧化物型材料,在催化领域的应用受到了广泛关注,可用于加氢、重整或NO_x消除等反应^[7-9],体现出热稳定性高、催化活性高等优势.

研究表明,由于水滑石前驱体焙烧后氧化物上OH⁻和O²⁻的存在,水滑石基氧化物可呈现强度不同的碱性位,用作碱催化剂^[10,11].镁铝水滑石基氧化物本身可以用作碱催化剂外,还可以作为载体将贵金属催化中心引入碱位附近,作为氧化型催化剂的活性位,形成双功能催化剂^[12].所以,在本文中,采用单因素法,通过调控催化剂焙烧温度的方式制备了碱性位可调的镁铝水滑石基载体,而后在载体上进行贵金属Pd负载,构筑碱性位和氧化位共存的双金属催化剂,研究碱性位的调控对催化剂结构和催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

本文采用简单易行的共沉淀法制备了镁铝水滑石前驱体.首先固定原料中镁铝原子比为3:1,配置Mg(NO₃)₂·6H₂O与Al(NO₃)₃·9H₂O的混合盐液,Na₂CO₃与NaOH的混合碱液.在恒定的pH值10的条件下,机械搅拌过程中同时向烧杯中滴加碱液和盐液.等滴加完毕后,悬浊液在70℃水浴锅中老化10h.之后将沉淀物抽滤、洗涤至滤液pH为7,所得滤饼在120℃的干燥箱中过夜干燥,即得到水滑石前驱体.将所得水滑石前体分别在500℃、600℃、700℃和800℃温度下焙烧4h,得到不同焙烧温度的Mg-Al复合氧化物(MgAlO),命名为MAO-500、MAO-600、MAO-700和MAO-800.而后,采用等体积浸渍法,将贵金属Pd负载到不同温度焙烧的MgAlO上,负载量为1%,浸渍后在80℃的干燥箱中过夜干燥,并在500℃条件下于马弗炉中焙烧2h,得到双功能催化剂,命名为Pd-MAO-500、Pd-MAO-600、Pd-MAO-700和Pd-MAO-800.

1.2 催化剂表征

1.2.1 XRD

XRD测试在德国布鲁克公司的XRD衍射仪上进行的.以Cu Kα(λ=0.154 06 nm)为辐射源,操作管电流为200 mA,管电压为40 kV,2θ扫描范围为8°~80°,采集步长为0.02°,扫描速度为8°/min.

1.2.2 N₂-Adsorption

比表面积测试在康塔公司Quadrasorb SI仪器上进行.测试前样品于300℃脱气预处理3h.在液氮温度下进行氮气吸附/脱附测试.采用BET方程计算样品比表面积.

1.2.3 CO₂-FTIR

CO₂红外光谱实验在德国Bruker公司VECTOR-22型红外光谱仪上进行,分辨率为4 cm⁻¹.首先将样品在固定床反应器上进行CO₂预吸附实验.将样品放置反应管内,在氮气气氛中从室温程序升温至500℃,并保持1h.而后降至50℃,使用1% CO₂/N₂进行吸附,至吸附饱和后,使用氮气吹扫30 min.而后进行压片FTIR实验.同时,对未吸附样品做常规压片FTIR测试作为背底,所得差谱即为样品吸附CO₂后的FTIR谱图.

1.2.4 CO₂-TPD

CO₂程序升温脱附(CO₂-TPD)实验在化学吸附仪上进行(麦克公司,AutoChem1 II 2920).测试

步骤如下:在 500 ℃ N₂ 氛围下吹扫 30 min,降至室温后,吸附 0.1% CO₂/N₂ 的混合气,直至吸附饱和.然后室温下 N₂ 吹扫 30 min 后,以 10 ℃/min 的速率升温至 700 ℃,测得 CO₂ 的脱附曲线.

1.3 活性测试

催化剂活性评价在 TG/DTA 装置(日本精工公司)上进行.首先,将质量比 9 : 1 的催化剂和碳烟颗粒在玛瑙研钵中研磨 5 min,使催化剂和碳烟颗粒达到紧密接触状态.取 8 mg 混合物放于 TG/DTA 样品盘中反应,升温速率 10 ℃/min,升温范围 100 ℃~700 ℃,反应气氛为 600 ppm NO/10% O₂/N₂ 气氛.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

镁铝水滑石前驱体和不同焙烧温后镁铝复合氧化物的 XRD 谱图如图 1 所示,在 2θ=11.6 °、23.2 °和 34.7 °左右出现典型水滑石特征峰,分别对应于水滑石结构的(003)、(006)和(009)晶面,说明成功合成了水滑石层状前驱体^[13].前驱体经高温焙烧后,原有的衍射峰均消失,说明原有的水滑石结构坍塌,最终形成了 MgAl₂O₄ (JCPDS 750712)和 MgO(JCPDS 77-2364)的复合相.随着焙烧温度的增加,衍射峰强度逐渐增加,峰型变得尖锐,说明 MgAl₂O₄ 和 MgO 的结晶度逐渐增大,使得表面暴露的 OH⁻ 和 O²⁻ 数量和位置不同,进而影响载体碱性位的分布^[14].

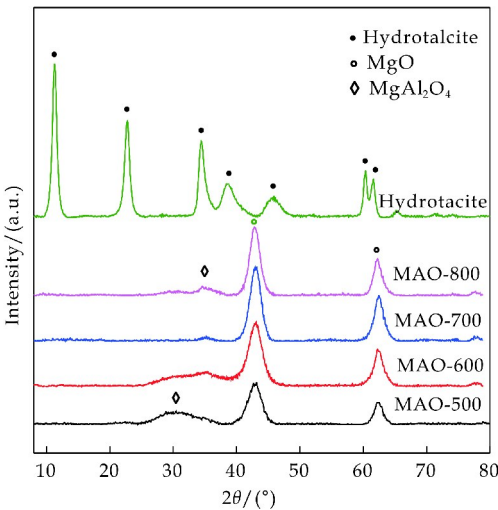


图 1 不同焙烧温度的 MAO 系列样品前驱体和焙烧后的 XRD 图

2.2 BET 结果

图 2 是不同焙烧温度的 MAO 系列样品的氮

气吸脱附等温线图.所有样品呈现出 IV 型等温线,表明样品中有大量介孔结构,但 MAO-600 和 MAO-800 样品在高压段表现出大孔吸附特征,考虑到水滑石前驱体呈现的层状结构,可能是由于焙烧后的复合氧化物呈现了堆积孔结构.

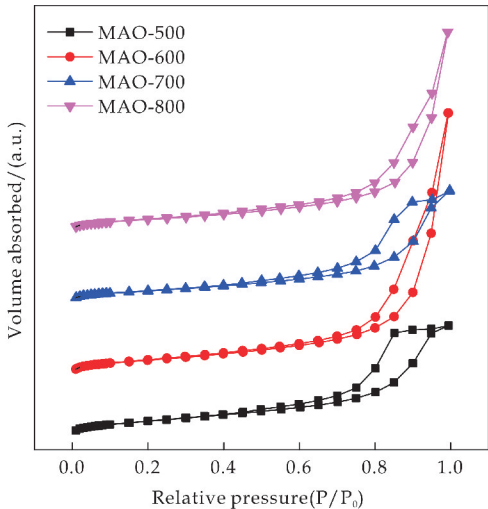


图 2 不同焙烧温度的 MAO 系列样品的吸附脱附等温线图

表 1 给出了各样品的比表面积数据.可以看出,虽然经过高温焙烧,但所有的催化剂的比表面积都大于 160 m²/g,这与前体的水滑石层状结构密不可分^[13].大比表面积能够为碳烟催化反应提供更多的活性位点,利于提高催化剂的碳烟氧化活性^[15].

表 1 MAO 系列样品比表面积

Sample	BET/(m ² /g)
MAO-500	217
MAO-600	201
MAO-700	173
MAO-800	164

2.3 CO₂-FTIR 结果

图 3 为不同焙烧温度的 MAO 系列样品经 CO₂ 吸附处理后的 FTIR 差谱谱图.各样品在 1 000~4 000 cm⁻¹ 波数范围内存在着明显的红外吸收.1 640 cm⁻¹ 处出现 HCO₃⁻ 的吸收峰,主要归因为吸附在弱碱位上的 CO₂ 同 OH⁻ 作用后形成 HCO₃⁻^[16-18].1 422 cm⁻¹ 和 1 475 cm⁻¹ 处为单齿 CO₃²⁻ 中 C-O 不对称伸缩振动的分裂峰,是 CO₂ 在由表面 O²⁻ 构成的强碱位上发生吸附所致^[16-18].由 CO₂-FTIR 可知,MAO 系列样品存在由 OH⁻ 构成的弱碱位和表面 O²⁻ 构成的强碱位,吸附 CO₂ 分别形成 HCO₃⁻ 和单齿 CO₃²⁻.

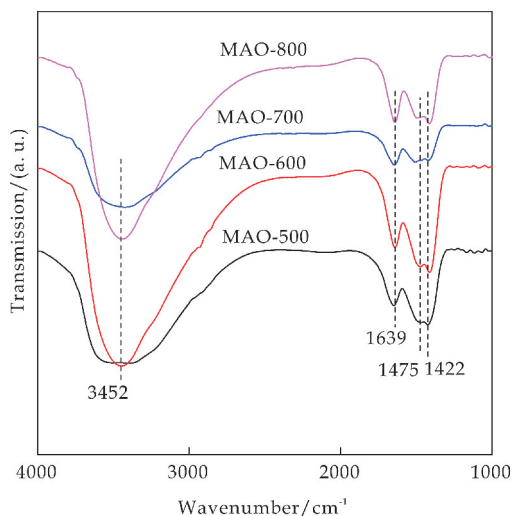


图 3 MAO 系列样品的压片 CO_2 -FTIR 谱图

2.4 CO_2 -TPD 结果

图 4 为不同焙烧温度的 MAO 载体的 CO_2 -TPD 谱图。从图 4 可以看出,所有样品均在 86°C 出现了一个脱附峰,归因于载体表面物理吸附的 CO_2 脱附。在 $200^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ 范围内的脱附峰对应于 OH 构成的弱碱位^[19,20]。随着焙烧温度的升高,低温脱附峰峰面积变小且向低温方向移动,表明样品中弱碱性位的数量和强度有所降低。在 $430^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 间的脱附峰归因于吸附在强碱位 CO_3^{2-} 的脱附^[19,20]。一般认为,焙烧温度的升高,使得表面 O^{2-} 数量增多,即强碱位数量增多,碱性增强^[17]。但对于 MAO-500 和 MAO-600 样品,由于焙烧温度的原因,当脱附温度高于 600°C 时,载体本身可能会发生物相变化,进一步分解,此时 CO_2 脱附曲线包含了碱性位的脱附和物相分解。因此,随着焙烧温度的升高,高温脱附曲线面积变小。

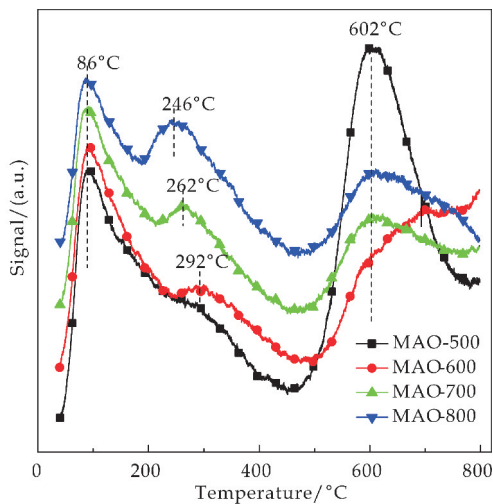


图 4 MAO 系列样品的 CO_2 -TPD 谱图

2.5 碳烟燃烧活性

碳烟催化燃烧反应在热重仪器上进行,采用碳烟的最大燃烧速率时对应的温度(T_m)来表征碳烟燃烧活性,TG 测试温度范围为 $100^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 。根据前文对不同温度焙烧的 MAO 样品研究,考虑到样品的热稳定性和碱性位点,选择 700°C 焙烧样品作为对比载体,研究 Pd 负载的不同焙烧温度的样品催化碳烟燃烧活性。

图 5 是在模拟尾气气氛($600 \text{ ppm NO}/10\% \text{ O}_2/\text{N}_2$)中碳烟催化燃烧的 DTG 谱图。由图 5 可知,在 NO_x 气氛下,MAO-700 样品约在 400°C 起燃, T_m 在 579°C ,比未催化时空白碳烟最大燃烧速率温度(609°C)仅降低了 30°C ,达不到实际应用要求。当负载 $1\% \text{ Pd}$ 后,碳烟燃烧温度显著下降,但是 Pd-MAO 系列样品表现出明显的两个碳烟燃烧温度区间。 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 范围内,碳烟最大燃烧速率温度 T_m 在 278°C ,认为是贵金属氧化位对碳烟燃烧的催化氧化作用,氧化活性位点可将尾气中 NO 氧化为高活性的 NO_2 ,促进碳烟在较低温度下催化燃烧^[6]。 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内,碳烟最大燃烧速率温度 T_m 在 557°C ,认为是载体上碱性位吸附 NO_x 后,储存的硝酸盐或亚硝酸盐的催化氧化作用^[21]。

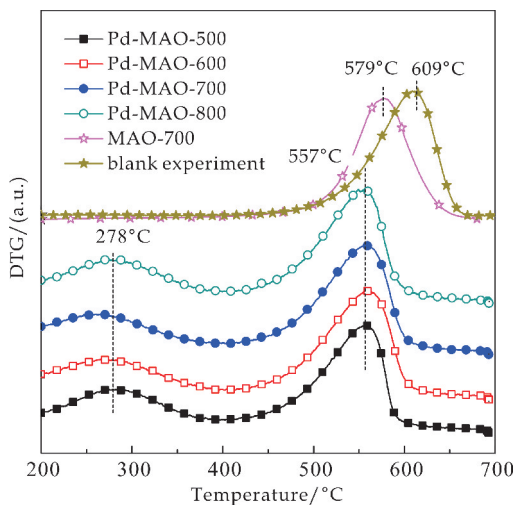


图 5 Pd-MAO 系列样品的 DTG 谱图

对比 MAO-700 载体的碳烟燃烧 DTG 图可知,在负载型 Pd-MAO 催化剂上,碳烟燃烧存在低温区 and 高温区,且分区燃烧明显,没有实现催化剂碱性位与氧化位的协同作用。Yu 等^[22]指出由于镁铝水滑石基复合氧化物缺少氧化位与适当的碱性位,只有与过渡金属掺杂时,才表现出一定的 NO_x 储存活性。同时,与含 K 水滑石基催化剂相比^[23-25],由于不同温度焙烧后的 MAO 载体上,碱

性位的强度和数量仍旧不足, 储存 NO_x 能力有限, 推测不能有效与贵金属氧化位耦合, 继而不能同时实现碳烟燃烧的 NO_2 氧化路径和(亚)硝酸盐氧化路径。但是从 Pd-MAO 系列催化剂的碳烟燃烧谱图中可知, 氧化位点和碱性位点在碳烟燃烧中同时起到催化作用, 因而如何实现二者活性位点的协同作用, 是下一步的研究方向。

3 结论

(1) 不同焙烧温度的镁铝氧水滑石基载体呈现了不同强度和数量的碱性位。随着焙烧温度的提高, 弱碱性位点的数量和强度均减弱。强碱性位点的数量有所增加。

(2) 在 NO_x 气氛中, Pd-MAO 系列催化剂呈现了两个碳烟催化燃烧区域。在低温燃烧区, 贵金属氧化位起催化作用。在高温燃烧区, 载体碱性位起间接催化作用。推测由于载体的碱性位有待增强, 使得氧化位与碱性位协同作用不强。

参考文献

- [1] 陈耀强, 焦毅, 王健礼, 等. 在用车的排放现状与治理[J]. 环境生态学, 2019, 1(2): 59-65.
- [2] Herner J D, Hu S, Robertson W H, et al. Effect of advanced after treatment for PM and NO_x control on heavy-duty diesel truck emissions[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(15): 5 928-5 933.
- [3] Jin B, Wei Y C, Zhao Z, et al. Effects of Au-Ce strong interactions on catalytic activity of Au/CeO₂/3DOM Al₂O₃ catalyst for soot combustion under loose contact conditions[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37 (6): 923-933.
- [4] Liu S, Wu X, Liu W, et al. Soot oxidation over CeO₂ and Ag/CeO₂: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction[J]. Journal of Catalysis, 2016, 337: 188-198.
- [5] Jimenez R, Garcia X, Cellier C, et al. Soot combustion with K/MgO as catalyst; II effect of K-precursor[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 314: 81-88.
- [6] Jeguirim M, Tschamber V, Ehrburger P. Catalytic effect of platinum on the kinetics of carbon oxidation by NO₂ and O₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76: 235-240.
- [7] Kong X, Zheng R X, Zhu Y F, et al. Rational design of Ni-based catalysts derived from hydrotalcite for selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural[J]. Green Chemistry, 2015, 17: 2 504-2 514.
- [8] Chen J H, Tamura M, Nakagawa Y, et al. Promoting effect of trace Pd on hydrotalcite-derived Ni/Mg/Al catalyst in oxidative steam reforming of biomass tar[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 412-421.
- [9] Jablonska M, Palkovits R. Nitrogen oxide removal over hydrotalcite-derived mixed metal oxides[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 49-72.
- [10] Prescott H A, Li Z J, Kemnitz E, et al. Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions; An investigation of catalytic activity and acid-base properties [J]. Journal of Catalysis, 2005, 234: 119-130.
- [11] Diez V K, Apesteguia C R, Di Cosimo J I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAl_{1-x}O_x catalysts for alcohol elimination reactions[J]. Journal of Catalysis, 2003, 215: 220-233.
- [12] Fan G L, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 7 040-7 066.
- [13] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application[J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [14] Liu H C, Yang X Y, Ran G P, et al. Structure and base properties of calcined hydrotalcites[J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(4): 319-330.
- [15] Dai F F, Meng M, Zha Y Q, et al. Performance of Ce substituted hydrotalcite-derived mixed oxide catalysts Co_{2.5}Mg_{0.5}Al_{1-x}%Ce_x%O used for soot combustion and simultaneous NO_x-soot removal[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 104: 43-49.
- [16] Zhang Z L, Zhang Y X, Wang Z P, et al. Catalytic performance and mechanism of potassium-supported Mg-Al hydrotalcite mixed oxides for soot combustion with O₂ [J]. Journal of Catalysis, 2010, 271(1): 12-21.
- [17] Debecker D P, Gaigneaux E M, Busca G. Exploring, tuning and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis[J]. Chemistry A: European Journal, 2009, 15: 3 920-3 935.
- [18] Ewald S, Hinrichsen O. On the interaction of CO₂ with Ni-Al catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 580: 71-80.
- [19] Schweke D, Zalkind S, Attia S, et al. The Interaction of CO₂ with CeO₂ powder explored by correlating adsorption and thermal desorption analyses [J]. Journal of Physics Chemistry C, 2018, 122: 9 947-9 957.
- [20] Zhao L, Duan J, Yang S W, et al. Cu promoted hydrotalcite-based NiAl mixed oxides in adsorption and oxidation of SO₂ reaction: Experimental and theoretical study[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 207: 231-239.
- [21] Ruiz M L, Lick I D, Leguizamón Aparicio M S, et al. No influence on catalytic soot combustion; Lithium nitrate and gold catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 1 150-1 157.

- [22] Yu J J, Wang X P, Tao Y X, et al. Effective NO_x decomposition and storage/reduction over mixed oxides derived from layered double hydroxides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 5 794-5 797.
- [23] Zhang Z L, Zhang Y X, Su Q Y, et al. Determination of intermediates and mechanism for soot combustion with NO_x/O₂ on potassium-supported Mg-Al hydrotalcite mixed oxides by in situ FTIR[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 8 254-8 258.
- [24] Li Q, Meng M, Dai F F, et al. Multifunctional hydrotalcite-derived K/MnMgAlO catalysts used for soot combustion, NO_x storage and simultaneous soot-NO_x removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184: 106-112.
- [25] 张业新. 柴油车尾气四效催化剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 59 页)

- [14] Reznicek A. Evolution in sedges (Carex Cyperaceae)[J]. Canadian Journal of Botany, 1990, 68(7): 1 409-1 432.
- [15] Sairam R, Srivastava G. Changes in antioxidant activity in subcellular fraction of tolerant and susceptible wheat genotypes in response to long term salt stress[J]. Plant Science, 2002, 162(6): 897-904.
- [16] Yang Y, Zhang F, He W, et al. Iron-mediated inhibition of H⁺-ATPase in plasma membrane vesicles isolated from wheat roots[J]. Cellular and Molecular Life Sciences, 2003, 60(3): 1 249-1 257.
- [17] Laemmli U. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4[J]. Nature, 1970, 227(5 259): 680-685.
- [18] Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72(1-2): 248-254.
- [19] Sun J, Wang M, Ding M, et al. H₂O₂ and cytosolic Ca²⁺ signals triggered by the PM H⁺-coupled transport system mediate K⁺/Na⁺ homeostasis in NaCl-stressed Populus euphratica cells[J]. Plant Cell Environment, 2010, 33(6): 943-958.
- [20] 唐晓倩, 李焕勇, 杨秀艳, 等. NaCl 胁迫对西伯利亚白刺根系生长及 K⁺/Na⁺ 平衡的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2019, 47(8): 83-89, 99.
- [21] Maathuis F. cGMP modulates gene transcription and cation transport in Arabidopsis roots[J]. Plant Journal, 2006, 45(5): 700-711.
- [22] Li J, Jia H, Wang J. cGMP and ethylene are involved in maintaining ion homeostasis under salt stress in Arabidopsis roots[J]. Plant Cell Reports, 2014, 33(3): 447-459.
- [23] Sun J, Wang M, Ding M, et al. H₂O₂ and cytosolic Ca²⁺ signals triggered by the PM H⁺-coupled transport system mediate K⁺/Na⁺ homeostasis in NaCl-stressed populus euphratica cells[J]. Plant Cell Environment, 2010, 33(6): 943-958.
- [24] Li J, Wang X, Zhang Y, et al. cGMP regulates hydrogen peroxide accumulation in calcium-dependent salt resistance pathway in Arabidopsis thaliana roots[J]. Planta, 2011, 234(4): 709-722.
- [25] Hu X, Jiang M, Zhang J, et al. Calcium-calmodulin is required for abscisic acid-induced antioxidant defense and functions both upstream and downstream of H₂O₂ production in leaves of maize (Zea mays) plants[J]. New Phytologist, 2007, 173(1): 27-38.
- [26] Cramer G, Lynch J, Lauchli A, et al. Influx of Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ into roots of salt-stressed cotton seedlings[J]. Plant Physiology, 1987, 83(3): 510-516.
- [27] 南文斌. 第二信使 cGMP 参与生长素调节拟南芥根生长发育的作用及机理研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0075-06

吡喃酮类化合物的 3D-QSAR 及分子对接研究

吴鲁阳, 王天浩, 冯 怡, 张 星, 仝建波*

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

摘 要:采用易位体比较分子场(Topomer CoMFA)方法对 18 个吡喃酮类化合物进行三维定量构效关系研究,建立了 3D-QSAR 模型,主要参数分别为 $N=3, F=23.879, r^2=0.888, q^2=0.554, r^2_{sderr}=0.20, q^2_{sderr}=0.40, SEE=0.199$, 结果表明所建模型具有良好的预测能力. 利用 Topomer search 技术在 ZINC 分子数据库中进行虚拟筛选,设计出活性优于模板分子的 7 个化合物. 采用分子对接技术研究了新化合物与大分子蛋白 1EE0 的作用模式,结果表明,配体分子与 1EE0 的 B/ARG274、B/ARG312、B/LYS67 等位点作用显著.

关键词:吡喃酮类化合物; 三维定量构效关系; 易位体比较分子场; 分子设计; 分子对接

中图分类号:O656 **文献标志码:**A

Study on 3D-QSAR and molecular docking of pyranones

WU Lu-yang, WANG Tian-hao, FENG Yi, ZHANG Xing, TONG Jian-bo*

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

Abstract: Topomer CoMFA was used to build a three-dimensional quantitative structure-activity relationship (3D-QSAR) model for 18 pyranones in this paper, with key parameters as follows: $N=3, F=23.879, r^2=0.888, q^2=0.554, r^2_{sderr}=0.20, q^2_{sderr}=0.40, SEE=0.199$, respectively. The results show that this model had a good predictive ability. Topomer search was employed to select in ZINC molecular database, as a result, a total of 7 new compounds with better activity than template molecules were designed. The interaction mode between the new compounds and the macromolecular protein 1EE0 was explored by Surflex-dock, the results showed that the ligand molecules acted obviously with B/ARG274, B/ARG312, B/LYS67 and other sites of 1EE0.

Key words: pyranones; 3D-QSAR; Topomer CoMFA; drug design; molecular docking

0 引言

艾滋病,即获得性免疫缺陷综合症(Acquired Immune Deficiency Syndrome, AIDS)已经成为了当

今时代仍未被攻克医学难题之一^[1]. 目前,在发展中国家,人类免疫缺陷病毒/获得性免疫缺陷综合症(HIV/AIDS)的流行对于公共卫生来说仍是一个巨大的挑战. 根据联合国艾滋病规划署(UNAIDS)的

* 收稿日期:2020-07-22

基金项目:国家自然科学基金项目(21475081); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JM-237)

作者简介:吴鲁阳(1981—),男,陕西汉中,在读博士研究生,研究方向:天然产物构效关系与计算机辅助分子设计

通讯作者:仝建波(1975—),男,山西新绛人,教授,博士,研究方向:计算机辅助药物设计与相关化学信息及计量学、能源化工、食品化学, jianbotong@aliyun.com

报告,2017 年全球有近 3 690 万人感染艾滋病病毒,94 万人死于艾滋病,180 万人新感染艾滋病病毒^[2].我国卫生计生委发布的《2016 年我国卫生和计划生育事业发展统计公报》指出,艾滋病依然占全国甲乙类传染病共报告死亡数的首位,占全部甲乙类传染病共报告死亡数的 78.4%^[3].

人类免疫缺陷病毒(Human Immunodeficiency Virus, HIV)是消灭艾滋病的主要障碍,如何有效地抑制该病毒是当前艾滋病的研究重点之一^[4].人类免疫缺陷病毒可分为两种类型,即 I 型(HIV-1)和 II 型(HIV-2)^[5-7],这两种类型的病毒之间存在一定的联系,而绝大多数 AIDS 都是由 I 型(HIV-1)病毒所引起的^[8,9].目前, HIV 的药物主要有逆转录酶抑制剂、整合酶抑制剂、蛋白酶抑制剂和进入抑制剂 4 种^[10].

吡喃酮类化合物作为一类新型抗艾滋药物,具有良好的生物利用度,同时具备生产成本低、分子量小、结构简单等优点,因此具有良好的研究应用前景.如果能够进一步研究结构、优化设计分子并提高其生物活性,则有望成为一类新型高效抗艾滋药物^[11].

三维定量构效关系^[12]是一种应用广泛的设计药物分子的方法,它可以有效地把分子结构与其理化性质、结构参数、生物活性等结合起来.三维定量构效关系中具代表性的方法有 CoMFA(Copara-tive molecular field analysis)与 CoMSIA(Copara-tive molecular similarity index analysis)^[13].

本文采用第二代 CoMFA 方法,即易位体比较分子场(Topomer CoMFA)^[14]对 18 个吡喃酮类化合物进行 3D-QSAR 研究,建立了 Topomer CoMFA 模型,并通过 Topomer Search 技术^[15]在 ZINC 数据库中进行 R 基团的虚拟筛选,设计出高活性的新分子,并采用分子对接^[16]研究了新设计的分子与蛋白活性位点间的结合方式,在理论上为实际合成该系列新药物提供了理论参考.

1 实验部分

1.1 数据来源与分子结构

本文所研究的 18 个吡喃酮类化合物来源于文献^[11,17].所有选取的 18 个化合物的分子结构骨架见图 1 所示,其结构和生物活性值见表 1 所示.采取隔三选一的方法将整个数据集分为训练集与测试集两部分,其中 13 个化合物作为训练集建立 3D-QSAR 模型,其余 5 个化合物作为测试集检验模型的预测能力.所有化合物的生物活性用 pIC₅₀(-logIC₅₀)表示, IC₅₀ 为抑制剂的半抑制浓度.

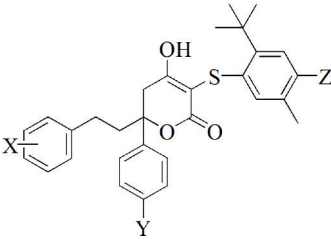


图 1 化合物的结构骨架

表 1 化合物的结构和生物活性值

No.	X	Y	Z	Exp. pIC50	Pred. pIC50	Residual
1*	H	H	H	-1.54	-1.41	-0.13
2	H	H	OH	-1.52	-1.23	-0.29
3	H	H	OCH ₃	-1.18	-1.15	-0.03
4	H	H	CH ₂ OH	-0.82	-0.53	-0.29
5*	H	H	O(CH ₂) ₂ OH	-0.83	-1.51	0.68
6	H	OH	H	-1.60	-1.67	0.07
7	H	NH ₂	H	-1.50	-1.57	0.07
8	H	O(CH ₂) ₂ OH	H	-1.08	-0.97	-0.11
9*	H	O(CH ₂) ₂ OH	O(CH ₂) ₂ OH	-0.81	-1.06	0.25
10	H	O(CH ₂) ₂ OH	CH ₂ OCH ₃	-0.65	-0.59	-0.06
11	H	O(CH ₂) ₂ OH	OH	-0.57	-0.78	0.21
12	H	O(CH ₂) ₂ OH	CH ₂ OH	-0.15	-0.08	-0.07
13*	3-NH ₂	H	CH ₂ OH	-0.60	-0.53	-0.07
14	4-NH ₂	H	H	-1.38	-1.41	0.03
15	4-NH ₂	H	CH ₂ OH	-0.49	-0.53	0.04
16	3-OH	H	CH ₂ OH	-0.40	-0.53	0.13
17*	4-OH	H	H	-1.04	-1.41	0.37
18	4-OH	H	CH ₂ OH	-0.23	-0.53	0.30

注: * Test set (测试集化合物)

1.2 模型的建立

运用 Powell 能量梯度法,施加 Tripos 分子力

场优化化合物分子^[18],通过加载 Gastelger-Huckel 电荷,设定 0.05 kcal/mol 为能量收敛梯度值,

1 000为最大迭代次数,剩余参数为 SYBYL2. 0-X 默认值,取得分子的最低能量构象^[19].

以训练集 pIC_{50} 值最高的 12 号分子作为模板,通过两种方式对吡喃酮类化合物进行切割,并对其周围的立体场和静电场进行计算,利用偏最小二乘回归法(PLSR)对化合物进行建模.

1.3 虚拟筛选

本研究采用 Topomer Search^[20] 技术,通过 ZINC 数据库中,筛选得到高活性贡献值的 R 基团.其中,Topomer CoMFA 距离值为 185. 0,剩余参数为 SYBYL2. 0-X 默认值.

筛选结果由 Topomer CoMFA 距离和 R 基团的活性贡献值体现,从数据库中筛选测出的 R 基团贡献值^[21].一般在分子相似程度范围内,R 基团贡献值越大,表明基团越有价值.

1.4 分子对接

采取 Surflex-dock^[22] 技术进行分子对接,由 PDB 数据库提供对接所用的蛋白酶晶体结构,PDB 数据库 ID 为:1EE0,对接方式为 SFXC.通过 Total-Score、Crash 和 Polar 函数评价分子对接结果^[23];Total-Score 为总打分函数,分值越高表明受体与配体的亲和能力越好;Crash 为碰撞打分函数,绝对值越趋近于零表明受体与配体对接的不适

当程度越小;Polar 为极性函数,结合位点在分子表面时,分值越高越好;结合位点在分子内部时,分值越低越好.

2 结果与讨论

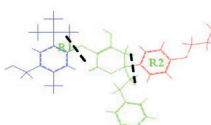
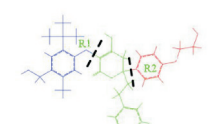
2.1 建模的结果评价

通过 Topomer CoMFA 模型构建及预测化合物活性,以活性值最高的 12 号分子为如表 2 所示对化合物采用两种切割方式.

其中 R1 基团为蓝色,R2 基团为红色,公共骨架为绿色.从表 2 可得出,两个模型的主成分数 N 分别为 2 和 3, F (Fisher 验证值)分别为 19. 799 和 23. 879, r^2 (非交叉相关系数)均大于 0. 6, q^2 (交互验证系数)均大于 0. 5, SEE (标准估计误差)分别为 0. 253和 0. 199,结果表明两种切割方式下构建的 3D-QSAR 模型都具有良好的拟合与预测能力,但模型 2 还较好的保存有化合物公共骨架,有利于 R 基团同公共骨架的选择.基于以上因素,选择模型 2 进行分子设计及对接研究.

图 2 为模型 2 下的 18 个化合物实验和预测活性值的线性回归图.图中各点均匀分布于 45°线两侧,模型 2 的预测和拟合能力较强.

表 2 Topomer CoMFA 建模结果

No.	Cutting mode	N	F	q^2	r^2_{sderr}	q^2_{sderr}	SEE	intercept
1		2	19. 799	0. 524	0. 25	0. 39	0. 253	-1. 49
2		3	23. 879	0. 554	0. 20	0. 40	0. 199	-1. 49

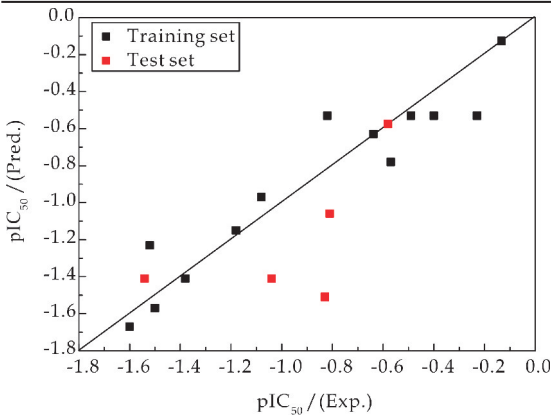


图 2 化合物活性的实验值与预测值的线性回归图

2.2 Topomer CoMFA 三维等势图分析

三维等势图(图 3)是在 12 号分子为模板的基

础上,按模型 2 构建形成的. R1 的立体场等势图和静电场等势图分别为图 3(a)、3(b); R2 立体场等势图和静电场等势图分别为图 3(c)、(d). 图 3(a)、(c)绿色部分表示增大取代基的体积可提高化合物的活性,黄色部分表示减小取代基的体积可提高化合物的活性;图 3(b)、(d)红色区域表明如引入带负电性取代基可提高化合物的活性,蓝色区域表明引入带正电性取代基可提高化合物的活性.

通过对图 3(a)分析可知,R1 取代基的位置上有大片绿色和小块黄色区域,表明绿色区域引入大基团取代基有利于活性的提高;表明黄色区域引入小基团的取代基有利于活性的提高.例如在黄色区域,化合物 10($pIC_{50}=-0. 65$)在 R1 取代基苯环的 Z 处用基团 $-CH_2OCH_3$ 取代了化合物 17、08、14、07、01、06($pIC_{50}=-1. 04,-1. 08,-1. 38,-1. 50,-1. 54,-1. 60$)上

的-H、化合物 04($pIC_{50} = -0.82$)上的-CH₂OH 以及化合物 03($pIC_{50} = -1.18$)上的-OCH₃, 活性有显著提高.

由图 3(c)可以看出, 在 R₂ 取代基的位置上有大片绿色区域, 说明在此处引入体积大的取代基有利于活性的提高, 以及部分少许黄色区域, 说明在此处引入体积小的基团有利于活性的提高. 例如在黄色区域, 化合物 02($pIC_{50} = -1.52$)在 R₂ 取代基的位置上用-H 取代了化合物 06($pIC_{50} = -1.60$)的-OH 取代基, 活性相对提高; 在大片绿色区域, 化合物 08、10、11 和 12($pIC_{50} = -1.08, -0.65, -0.57, -0.15$)在 R₂ 取代基苯环的位置上用-OCH₂CH₂OH 取代了化合物 03、14、02($pIC_{50} = -1.18, -1.38, -1.52$)上的-H、化合物 07($pIC_{50} = -1.50$)上的-NH₂ 和化合物 06($pIC_{50} = -1.60$)上的-OH, 活性明显提高.

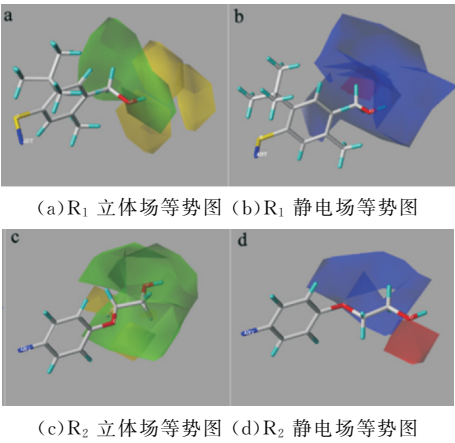


图 3 Topomer CoMFA 三维等势图

2.3 分子设计

采用 Topomer Search 技术对 R1 和 R2 基团进行筛选, 得到 12 个高活性的 R2 基团, 同时选择 12 号分子的 R1 基团作为新分子的 R1 基团, 共设计 12 个新的吡喃酮类化合物. 通过 Sketch Molecule 绘制 12 个新化合物分子结构, 并进行优化, 化合物活性预测采用建立的 Topomer CoMFA 模型进行, 新设计的 12 个化合物结构和预测活性值详见表 3 所示.

通过表 3 可知, 01、02、03、04、05、06、12 号共 7 个新设计的分子活性值高于模板分子. 表明新设计的化合物理论上具有较好的抗艾滋病作用, 可以作为抗艾滋药物的候选化合物.

2.4 分子对接

选择 PDB 数据库中与所研究的吡喃酮类化合物相关联的大分子蛋白 1EE0 作为对接构象, 蛋白酶 1EE0 分类为转移酶(乙酰乙酰辅酶 A 络合的 2-吡喃酮合酶). 对 1EE0 进行预处理, 提取出蛋白配体 B/CAA700, 通过创建形成活性口袋. 如图 4 所示, 表现出活性位点空间内配体小分子与大分子蛋白的相互作用. 通过可行性验证分析, 验证对接的准确性与可靠性. 首先, 导入提取的蛋白配体 B/CAA700, 对其加氢、优化; 接着把配体作为分子直接对接到大分子蛋白 1EE0 上, 对接结果如图 5 所示. 得出配体 B/CAA700 构象(红色)与对接产生的 1EE0 对接构象(绿色)在空间内重叠程度良好, 表明该方法准确可靠.

表 3 设计化合物分子结构与活性预测值

No.	Structure	Pred. pIC_{50}	No.	Structure	Pred. pIC_{50}
01		0.05	07		-0.16
02		-0.02	08		-0.17

续表 3

No.	Structure	Pred. pIC ₅₀	No.	Structure	Pred. pIC ₅₀
03		-0.04	09		-0.15
04		-0.04	10		-0.19
05		-0.06	11		-0.19
06		-0.13	12		-0.14

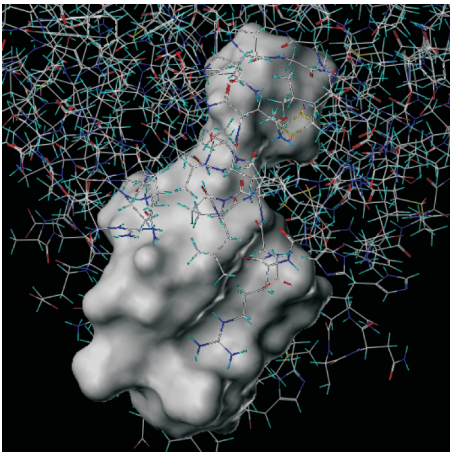


图 4 原型分子生成图(灰色区域为原型分子)

将活性值高于模板分子的 7 个新设计的分子与 1EE0 进行对接,共得到 5 个满足要求的对接模型.其中对接模型对应函数数值见表 4 所示.新设计分子 01、03、04、05、06 对接大分子蛋白活性位点的交互作用如图 6 所示.其中,绿色线状代表氨基酸残基,黄色虚线代表氢键.

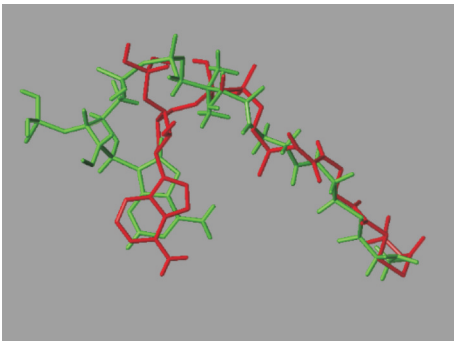


图 5 晶体结构中配体构象与对接构象的对接模式

表 4 分子对接结果

No.	Total-Score	Crash	Polar
01	8.423 7	-2.351 9	1.657 1
03	8.383 6	-2.241 6	1.959 5
04	8.389 0	-1.914 3	2.885 7
05	7.012 9	-2.493 5	1.445 6
06	9.611 3	-3.815 9	2.448 0

由图 6(a)看出,对于 01 号分子,对接构象中 O 原子与 B/ARG312 中的 H 原子形成氢键,距离为 1.927 Å;对接构象中 F 原子与 B/ARG274 中

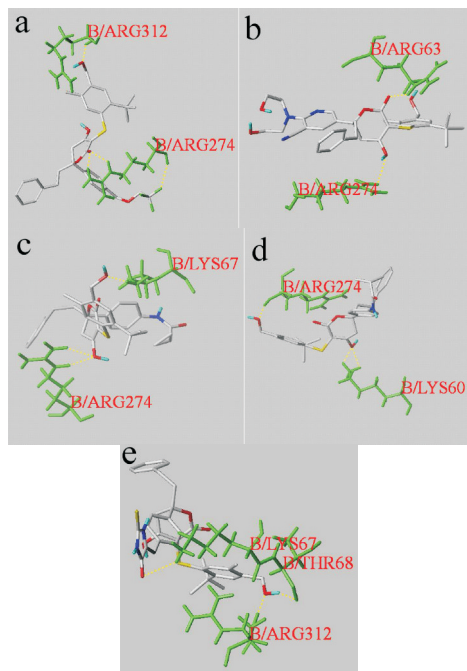
的 H 原子形成氢键,距离为 2.459 Å;对接构象中 O 原子与 B/ARG274 中的 H 原子形成氢键,距离为 1.926 Å,其形成另一个氢键距离为 1.979 Å.

从图 6(b)可知,对于 03 号分子,对接构象中 O 原子与 B/ARG63 中的 H 原子形成氢键,距离为 1.852 Å;对接构象中 O 原子与 B/ARG274 中的 H 原子形成另一个氢键,距离为 2.501 Å.

由图 6(c)看出,对于 04 号分子,对接构象中 O 原子与 B/ARG274 中的 H 原子形成氢键,距离为 2.040 Å,其形成另一个氢键距离为 2.741 Å;对接构象中 O 原子与 B/LYS67 中的 H 原子形成氢键,距离为 1.971 Å.

从图 6(d)可知,对于 05 号分子,对接构象中 O 原子与 B/ARG274 中的 H 原子形成氢键,距离为 1.978 Å;对接构象中 O 原子与 B/LYS60 中的 H 原子形成氢键,距离为 2.153 Å,其形成另一个氢键距离为 2.552 Å.

由图 6(e)看出,对于 06 号分子,对接构象中 O 原子与 B/ARG312 中的 H 原子形成氢键,距离为 1.548 Å;对接构象中 H 原子与 B/THR68 中的 O 原子形成氢键,距离为 2.185 Å;对接构象中 O 原子与 B/LYS67 中的 H 原子形成氢键,距离为 2.633 Å.



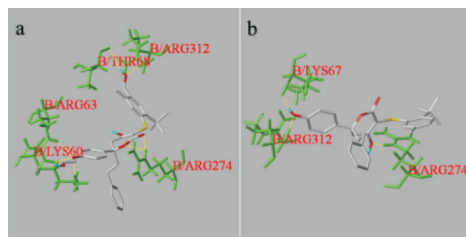
(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别表示新设计分子 01、03、04、05、06 号分子与 1EE0 的氢键作用图

图 6 氢键相互作用图

综上所述表明,一般配体分子与 B/ARG274 残基有氢键作用,如 01、03、04、05 号分子;配体分子与 B/ARG312 残基有氢键作用,如 01、06 号分

子;配体分子与 B/LYS67 残基有氢键作用,如 04、06 号分子.

为了进一步说明这几种氨基酸残基的重要性,选择原数据集中活性最高的 12 号分子与活性最低的 06 号分子分别进行对接研究,其结果如图 7 所示.表明对接标准均符合要求.氨基酸残基 B/ARG312、B/ARG274 均与两个分子形成氢键;对于 12 号分子,还有氨基酸残基 B/THR68、B/ARG63、B/LYS60 与分子作用生成氢键,对于 06 号分子,还有氨基酸残基 B/LYS67 与分子作用生成氢键.



(a)、(b)分别表示 12、06 号分子与 1EE0 的氢键作用图

图 7 氢键相互作用图

3 结论

本文通过 Topomer CoMFA 模型的建立,对 18 个吡喃酮类化合物进行了 3D-QSAR 研究,得到了良好稳定性及预测值的 3D-QSAR 模型.

首先,通过立体场与静电场,分析了不同取代基结构对活性的影响;然后,采用虚拟筛选技术从 ZINC 数据库筛选得到高活性基团,共设计出 12 个具备较高活性的新分子,其中 7 个分子活性高于原数据集分子,1 个分子与模板分子活性相等;最后,利用 Surflex-dock 模块分析了 5 个分子配体及大分子蛋白 1EE0 之间的相互作用模式.

对接结果表明:配体与 B/ARG274、B/ARG312、B/LYS67 等氨基酸残基可以形成强的氢键相互作用,为抗艾滋病药物的进一步设计与合成提供了理论参考.

参考文献

- [1] 李卫华,许旋. HIV 蛋白酶抑制剂吡喃酮类化合物的 QSAR 研究[J]. 计算机与应用化学,2002,19(3):94-96.
- [2] Qiao Y C,Xu Y,Jiang D X, et al. Epidemiological analyses of regional and age differences of HIV/AIDS prevalence in China[J]. Int. J. Infect. Dis. ,2019,81:215-220.
- [3] 王勇,黄匡时. 全球及中国艾滋病人口规模、空间分布和死亡特征[J]. 人口与社会,2018,34(4):215-220.

(下转第 86 页)

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0081-06

TiO₂/Cu-Cu₂O 复合粒子的可见光催化活性及“记忆”效应

杜鑫, 高慧, 胡亚微*, 阮妙

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:黑暗条件下具有催化活性的材料可实现污染物的昼夜连续处理,通过溶剂热法制备 Cu-Cu₂O 颗粒,再将 Cu-Cu₂O 颗粒与 TiO₂ 溶胶通过溶剂热法制备了 TiO₂/Cu-Cu₂O 复合光催化剂.结果表明,TiO₂ 有效提高了 Cu-Cu₂O 的光催化活性,随之 TiO₂ 含量的增加,光催化活性先增强后降低.当 TiO₂ 约为 5% 时,可见光照射 30 min 后,其对甲基橙(MO)溶液的降解率高达 93.7%;可见光预照 5 h 后,TiO₂/Cu-Cu₂O 在黑暗中对 MO 的去除率比未预光照的样品在黑暗中对 MO 的去除率提高了约 28%,说明 TiO₂/Cu-Cu₂O 具有光催化“记忆”效应.

关键词:光催化;“记忆”效应; Cu-Cu₂O; TiO₂

中图分类号:O611.62 **文献标志码:** A

Vis-light photocatalytic activity and "memory" effect of TiO₂/Cu-Cu₂O composite

DU Xin, GAO Hui, HU Ya-wei*, RUAN Miao

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

Abstract: Materials with photocatalytic activity in dark can continuously treat pollutants in wastewater day and night. In this paper, TiO₂/Cu-Cu₂O photocatalysts were prepared through solvothermal method with Cu-Cu₂O particles and TiO₂ sol as precursors. The results show that the photocatalytic efficiency of Cu-Cu₂O was significantly improved after TiO₂ was loaded. However, the photocatalytic activity of Cu-Cu₂O gradually decreased as the content of TiO₂ further increase. The photocatalytic activity of TiO₂/Cu-Cu₂O composite was highest when the mass fraction of TiO₂ was about 5%, and the degradation rate of methyl orange (MO) was up to 93.7% after vis-light illumination for 30 min. Furthermore, the removal rate of MO was increased by 28% in dark after TiO₂/Cu-Cu₂O composite was pre-illuminated for 5 h, which displays that the TiO₂/Cu-Cu₂O sample possesses great the photocatalysis "memory effect".

Key words: photocatalysis; "memory" effect; Cu-Cu₂O; TiO₂

* 收稿日期:2020-06-24

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2020JM-510)

作者简介:杜鑫(1996—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:光催化材料的合成与表征

通讯作者:胡亚微(1980—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:无机纳米材料的可控合成、表面改性及相关性能, huyawei@sust.edu.cn

0 引言

1972 年, Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表了用 TiO_2 作为光阳极进行紫外光照分解 H_2O 为 H_2 和 O_2 的研究论文^[1]. 1976 年, Carey 发现在紫外光照射下, 纳米 TiO_2 可使多氯联苯发生脱氯反应^[2], 之后半导体氧化物光催化材料得到了广泛研究^[3-8].

然而, 现有的光催化材料在光照下才显示出优良的光催化活性, 而在失去外界光源供应后将不能产生电子-空穴对, 也无法生成活性基团, 难以继续对环境中的污染物进行有效处理, 最终使得光催化材料在实际应用中的效率减小. 因此, 开发在黑暗条件下依然具有光催化活性的材料对于高效处理环境污染物及促进节约型社会建设具有重要意义. 这种在黑暗条件下依然具有光催化活性的特性被称为光催化“记忆”效应^[8,9].

然而, 针对此类光催化“记忆”效应的研究却鲜有报道^[10-12]. 文献[8, 12]曾报道过 PdO 纳米颗粒修饰 N 掺杂 TiO_2 材料, PdO 作为储能单元光照下捕获额外的光生电子, 光照关闭后 PdO 释放存储的光生电子而产生活性基团, 实现在黑暗环境下对污染物的有效去除, 显示优良的光催化“记忆”效应. 同样的, TiO_2 光催化材料经 I_2 ^[13]、Ag^[14] 和 Mo^[15] 修饰后也可获得光催化“记忆”效应.

而 Cu_2O 作为一种窄禁带半导体材料具有良好的可见光吸收特性, 成为光催化材料领域的研究热点之一^[16-25]. 同时, 近几年报道的纳米 Cu_2O 光催化材料修饰 SnO_2 ^[26] 后, 显示优良的光催化“记忆”效应. 光照下 SnO_2 作为储能单元有效的存储额外的光生电子, 黑暗条件下 SnO_2 释放存储的电子产生活性基团, 使纳米 Cu_2O 光催化材料在黑暗条件下依然保持光催化活性. 本文以 Cu_2O 为光催化基质材料, 首先通过溶剂热法制备 Cu-Cu₂O 颗粒, 再将获得的 Cu-Cu₂O 颗粒与 TiO_2 复合制备 $\text{TiO}_2/\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 光催化剂, 研究其光催化活性及“记忆”效应.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用化学试剂为: 三水硝酸铜(AR, 天力化学试剂有限公司); 正钛酸四丁酯(TBT, AR, 科密欧化学试剂有限公司); 尿素(AR, 天力化学试剂有限公司); 无水乙醇(AR, 天津市河东区红岩试剂厂); 丙三醇(AR, 科密欧化学试剂有限公司); 甲基橙(AR, 湘中地质实验研究所).

1.2 实验仪器

采用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析样品物相; 采用 Thermos Fisher X2 型电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定样品中 Ti 元素含量; 采用美国 FEI Verios 460 型扫描电子显微镜(FE-SEM)和美国的 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)对样品的微观形貌进行分析; 采用美国安捷伦 Lambda 950 PerkinElmer 测定样品紫外-可见漫反射光谱; 采用英国 AXIS SUPPA 型 X 光电子能谱(XPS)测定样品的元素及化合态; 采用上海嘉鹏 CHX 光化学反应仪对 MO 进行光降解, 其中以 500 W Xe 灯模拟太阳光, 并安装滤光片获得 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 的可见光, 并采用上海嘉鹏 723 型紫外-可见分光光度计测定 462 nm 处 MO 溶液的吸光度.

1.3 实验方法

首先采用溶剂热法制备 Cu-Cu₂O 粒子, 具体实施步骤如下: 将 4.65 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 完全溶于 24 mL 的丙三醇、乙醇和水的混合溶剂(体积比 7 : 7 : 10)中后, 再将 9.30 mmol 尿素溶于上述溶液中. 最后, 将混合溶液转移到 30 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 置于 170 °C 烘箱 9 h. 自然冷却至室温后, 离心收集固体并洗涤, 60 °C 真空干燥 12 h 获得到 Cu-Cu₂O 粒子.

称量 46.5 mg 的 Cu-Cu₂O 样品超声分散于 10 mL 乙醇后, 在冰浴下将 0.1 mol/L 正钛酸四丁酯(TBT)乙醇溶液缓慢滴入并搅拌, 再将 1 mL 乙醇和水的混合液(体积比 4 : 1)滴加到上液中并剧烈搅拌 1 h, 最后加入 10 mL 乙醇稀释后转移至 30 mL 反应釜, 并于 180 °C 下反应 12 h. 待反应结束自然冷却后离心、洗涤、60 °C 真空干燥 12 h 得到 $\text{TiO}_2/\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 复合粒子. 其中 TBT 溶液的滴加体积分别为 0 μL 、200 μL 、243 μL 、300 μL 、413 μL 、650 μL 、1 450 μL , 对应样品分别标记为 a~g. 同样方法不加 Cu-Cu₂O 获得的 TiO_2 样品标记为 h.

以 20 mg/L MO 的光催化降解为模型, 评价光催化活性及“记忆”效应. 光催化活性测试过程为: 将 50 mg 样品浸入到 50 mL MO 溶液中, 在黑暗环境中搅拌 30 min 使之达到吸附/脱附平衡后, 在安装截止波长 420 nm 滤光片的光催化反应仪下搅拌, 每隔 30 min 取 3 mL 悬浮液离心, 取上层澄清液测定 462 nm 处的吸光度. 光催化“记忆”效应测试过程为: 50 mg 样品在模拟可见光照射 5 h 后, 加入 50 mL MO 溶液并黑暗中搅拌, 每隔 15 min 取 3 mL 悬浮液离心后, 取上层澄清液测定 462 nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 成分分析

所得样品的 XRD 结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 样品 a 在 29.6°, 36.4°, 42.3°, 61.3° 和 73.5° 处均出现强而尖的衍射峰, 分别对应赤铜矿 Cu₂O (结构索引卡片 No. 05-0667) 的 (110), (111), (200), (220) 和 (311) 晶面, 在 43.3° 和 50.5° 处出现了 Cu (结构索引卡片 No. 65-9026) 的衍射峰, 说明样品 a 为 Cu-Cu₂O 复合物. 样品 h 为纯锐钛矿 TiO₂, 其峰位与 TiO₂ (结构索引卡片 No. 21-1272) 峰位吻合. 样品 b~e 也显示单质 Cu 和 Cu₂O 的衍射峰, 并未观察到 TiO₂ 的衍射峰, 可能由于 TiO₂ 量较少未能被检测到, 而 TiO₂ 含量较多的样品 f 和 g 出现了微弱的锐钛矿 TiO₂ 衍射峰.

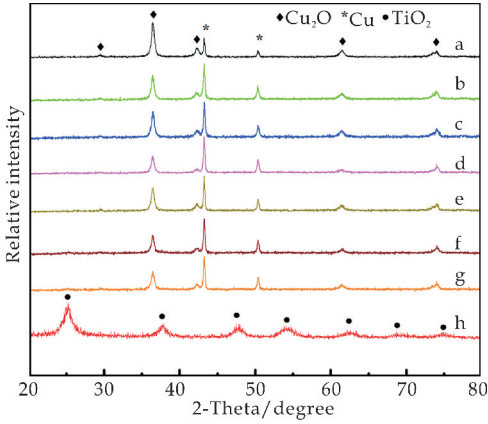


图 1 复合材料的 XRD 谱图

通过 XPS 分析样品的成分, 在样品 b 的 XPS 谱图 2 中出现了元素 Cu、O、Ti 的峰, 说明锐钛矿 TiO₂ 复合到 Cu₂O 粒子表面.

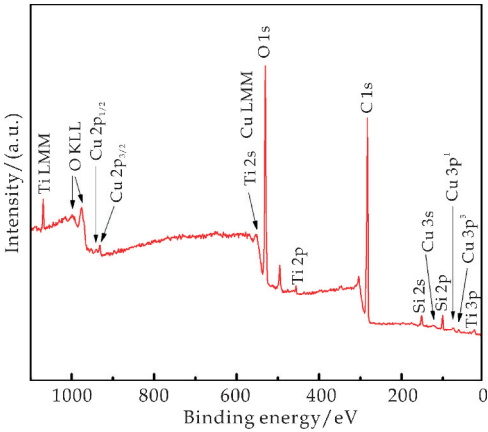


图 2 TiO₂/Cu-Cu₂O 的 XPS 光谱(样品 b)

通过 ICP-MS 测定的 Ti 元素的含量计算出 TiO₂/Cu-Cu₂O 复合粒子中 TiO₂ 的质量分数, 如表 1 所示. 结果表明, 测试所得 TiO₂ 质量分数与理论值保持一致, 且随着 TBT 加入量的增加, TiO₂/Cu-

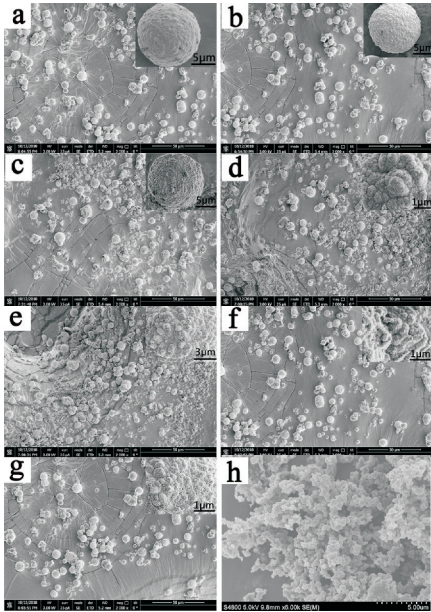
Cu₂O 复合粒子中 TiO₂ 的含量也逐渐增加.

表 1 TiO₂/Cu-Cu₂O 样品中 TiO₂ 的质量百分比

样品	a	b	c	d	e	f	g
计算值/%	0.00	3.33	4.00	4.91	6.63	10.10	19.97
实验值/%	0.00	3.50	4.28	5.05	6.74	10.77	20.34

2.2 形貌分析

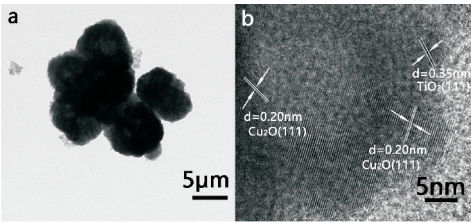
从图 3 所示的 SEM 照片可以看出, 制备的 TiO₂/Cu-Cu₂O 均为微米球状粒子, 粒径约为 10 μm. 未复合 TiO₂ 的 Cu-Cu₂O 样品表面较平整, 复合 TiO₂ 后样品表面变得粗糙, 而且随着 TiO₂ 含量的增加, 表面凸起的小颗粒逐渐增多, 这可能是因为 Cu-Cu₂O 表面负载越来越多 TiO₂ 粒子所致. 图 3(h) 为纯 TiO₂ 电镜图, TiO₂ 为粒径约 250 nm 的球形颗粒.



(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、分别为加入 0 μL、200 μL、243 μL、300 μL、413 μL、650 μL、1 450 μL TBT 的 SEM 图 (h) 纯 TiO₂ 的 SEM 图

图 3 样品 a~h 的 SEM 图像

从样品 d 的 TEM 照片 (如图 4(a) 所示) 可以看出, 样品表面覆盖着一层薄的物质, 从 HRTEM 照片 (如图 4(b) 所示) 测得 0.20 nm 和 0.35 nm 的晶面间距, 分别对应 Cu₂O(111) 晶面和 TiO₂(111) 晶面. 结合 XRD 结果, 这进一步说明 TiO₂ 和 Cu-Cu₂O 成功复合.



(a)TEM 图 (b)HRTEM 图

图 4 样品 d 的 TEM 图和 HRTEM 图

2.3 光催化活性及“记忆”效应

通过 $\text{TiO}_2/\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 复合粒子对 MO 溶液的光降解评价其光催化活性,其结果如图 5 所示. 纯 MO 溶液在光照下几乎不发生降解,在可见光照射下,随着 TiO_2 含量增加,样品 a~d 对 MO 溶液的降解率依次增加,样品 d 对 MO 溶液的降解率最高. 这是由于 TiO_2 的导带低于 Cu_2O 导带位置,光生电子可以直接转移到 TiO_2 上,有效地分离光生电子和空穴,从而增强了光催化活性. 继续增加 TiO_2 含量,样品 e~g 对 MO 溶液的降解率逐渐降低,这是由于过多 TiO_2 覆盖在 Cu_2O 表面,阻碍了 Cu_2O 的光吸收,降低了光生电子的产生,导致光催化活性降低^[25]. 样品 d 在光照 30 min 后对 MO 溶液的降解率为 93.7%,继续光照至 120 min 时对 MO 的降解效果高达 98.9%,几乎使 MO 溶液完全降解,表现出优异的光催化活性.

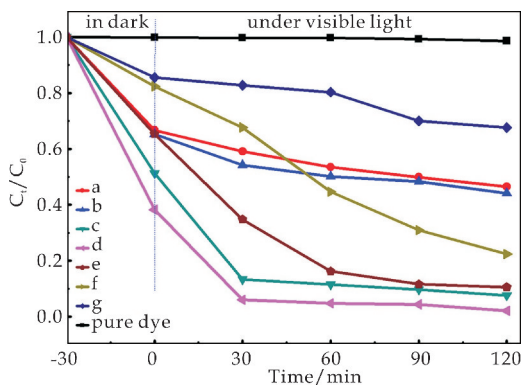


图 5 样品 a~g 对 MO 的降解曲线

为评估 Cu_2O 纳米粒子的光催化稳定性,用样品 d 对 MO 溶液进行重复降解实验,结果如图 6 所示. 结果表明,在降解实验循环 4 个周期后,样品 d 对 MO 溶液的降解率依然维持在 90% 以上,说明样品 d 具有良好的光催化稳定性.

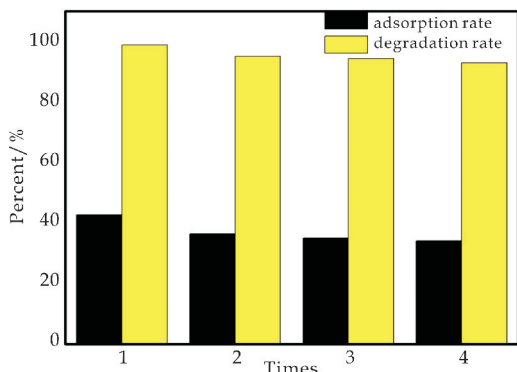


图 6 样品 d 对 MO 进行 4 次光催化降解

样品 d 经光照 5 h 后在黑暗中对 MO 溶液的去除率如图 7 所示. 在黑暗中放置 90 min 后,MO

的去除率约为 96%;而未经过预光照的样品 d 在黑暗中放置 60 min 后对 MO 的去除率约为 68%,这是由样品 d 在黑暗中对 MO 的吸附导致;表明经过 5 h 预光照的样品 d 在黑暗中对 MO 的去除率提高了约 28%,说明经过预光照的样品 d 在黑暗中依然具有催化活性,即样品 d 显示出良好的光催化“记忆”效应. 而经过预光照的样品 a 在黑暗中对 MO 的去除率与未经预光照的样品 a 在黑暗中对 MO 去除率曲线几乎完全重合,说明 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 无光催化“记忆”效应.

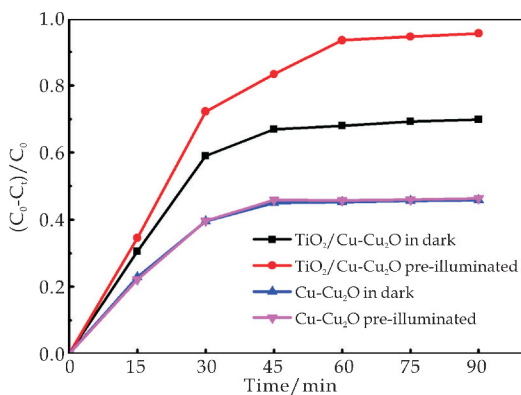


图 7 与没有预光照的样品相比,预光照 5 h 的样品 a 和 d 在黑暗中对 MO 的去除率

光照后样品 d 的 $\text{Ti}2\text{p}$ 高分辨 XPS 光谱如图 8 所示. 结合能 458.4 eV 和 464.2 eV 对应 Ti^{4+} ,而结合能 457.3 eV 和 463.1 eV 对应 Ti^{3+} ,说明光照后部分 Ti^{4+} 获得电子转变为 Ti^{3+} ,将电子存储起来. 熄灭光照,被存储的电子释放,从而使得材料获得光催化“记忆”效应^[27].

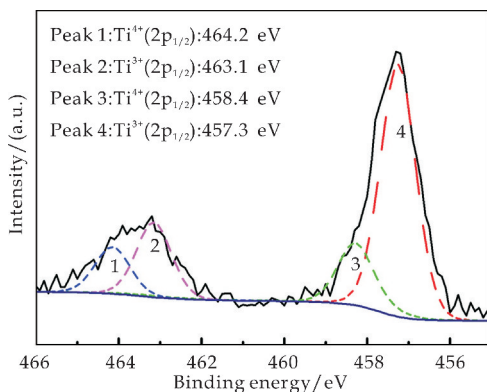


图 8 样品 d 在可见光照明后,高分辨率 XPS 扫描 $\text{Ti}2\text{p}$ 峰

3 结论

本文将 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 微米颗粒与 TiO_2 溶胶混合后,通过溶剂热法制备出 $\text{TiO}_2/\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 复合光催化剂,其具有良好的光催化活性及“记忆”效应.

当 TiO₂/Cu-Cu₂O 复合粒子中 TiO₂ 的质量分数约为 5% 时,在可见光照射 30 min 后,20 mg TiO₂/Cu-Cu₂O 复合粒子对 20 mL MO 溶液(20 mg/L)降解率达 93.7%;在可见光预照射 5 h 后,在黑暗环境中其对 MO 溶液的去除率比 Cu-Cu₂O 颗粒提高了约 28%,使光催化剂在黑暗条件下保持催化活性,为全天候光催化材料的发展提供了实验基础。

参考文献

- [1] Fujishima Akira, Honda Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5 358): 37-38.
- [2] John H Carey, John Lawrence, Helle M. Tosine Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 1976, 16(6): 697-701.
- [3] Jiang Guodong, Lin Zhifen, Chen Chao, et al. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants[J]. *Carbon*, 2011, 49(8): 2 693-2 701.
- [4] Huang Caijin, Ye Weiqing, Liu Qiuwen, et al. Dispersed Cu₂O octahedrons on h-BN nanosheets for p-nitrophenol reduction[J]. *ACS Applied Mater & Interfaces*, 2014, 6(16): 14 469-14 476.
- [5] Kong Xia, Hu Yawei, Pan Wei. Enhancement of photocatalytic activity for fold-like ZnO via hybridisation with graphene[J]. *Micro & Nano Letters*, 2018, 13(2): 232-236.
- [6] Cui Guanwei, Yang Xiuli, Zhang Yujia, et al. Round-the-clock photocatalytic hydrogen production with high efficiency by long-afterglow material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(5): 1 340-1 344.
- [7] Li Caifeng, Zhao Guoqing, Zhang Taiheng, et al. Anovel Ag@TiON/CoAl-layered double hydroxide photocatalyst with enhanced catalytic memory activity for removal of organic pollutants and Cr(VI)[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144 352.
- [8] Li Qi, Li Yinwai, Wu Pinggui, et al. Palladium oxide nanoparticles on nitrogen-doped titanium oxide: Accelerated photocatalytic disinfection and post-illumination catalytic "memory"[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(19): 3 717-3 723.
- [9] Cai Tao, Liu Yutang, Wang Longlu, et al. Recent advances in round-the-clock photocatalytic system: Mechanisms, characterization techniques and applications[J]. *Journal Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews*, 2019, 39: 58-75.
- [10] Tatsuma Tetsu, Takeda Shuichi, Saitoh Shuichi, et al. Bactericidal effect of an energy storage TiO₂-WO₃ photocatalyst in dark[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(9): 793-796.
- [11] Takahashi Yukina, Tatsuma Tetsu. Oxidative energy storage ability of a TiO₂-Ni(OH)₂ bilayer photocatalyst[J]. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12 357-12 361.
- [12] Li Qi, Li Yinwai, Liu Zhiquan, et al. Memory antibacterial effect from photoelectron transfer between nanoparticles and visible light photocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(6): 1 068-1 072.
- [13] Lin Huaxiang, Deng Weihua, Zhou Tanghua, et al. Iodine-modified nanocrystalline titania for photocatalytic antibacterial application under visible light illumination[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 176: 36-43.
- [14] Cai Tao, Liu Yutang, Wang Longlu, et al. Electron storage capacity to boost "memory catalysis" activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25 350-25 359.
- [15] Feng Fan, Yang Weiye, Gao Shuang, et al. Postillumination activity in a single-phase photocatalyst of Mo-doped TiO₂ nanotube array from its photocatalytic "memory"[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6 166-6 174.
- [16] Pan Yanlin, Deng Suzi, Polavarapu Lakshminarayana, et al. Plasmon-enhanced photocatalytic properties of Cu₂O nanowire-Au nanoparticle assemblies[J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12 304-12 310.
- [17] Lin Xiangfeng, Zhou Ruimin, Zhang Jianqiang, et al. A novel one-step electron beam irradiation method for synthesis of Ag/Cu₂O nanocomposites[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(3): 889-893.
- [18] Zhang Longzhou, Jing Dengwei, Guo Liejin, et al. In situ photochemical synthesis of Zn-doped Cu₂O hollow microcubes for high efficient photocatalytic H₂ production[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2014, 2(6): 1 446-1 452.
- [19] Nguyen Dinh, Cung Tien, Oh Won Chun. Ternary self-assembly method of mesoporous silica and Cu₂O combined graphene composite by nonionic surfactant and photocatalytic degradation of cationic-anionic dye pollutants[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 190(3): 77-89.
- [20] Cui Wenquan, An Weijia, Liu Li, et al. Novel Cu₂O quantum dots coupled flower-like BiOBr for enhanced photocatalytic degradation of organic contaminant[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2014, 280(3): 417-427.
- [21] Mavrokefalos Christos K, Hasan Maksudul, Rohan James F, et al. Electrochemically deposited Cu₂O cubic particles on boron doped diamond substrate as efficient photocathode for solar hydrogen generation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 408(18): 125-134.
- [22] Chen Wenqiang, Zhang Weifeng, Chen Lin, et al. Facile

- synthesis of Cu₂O nanorod arrays on Cu foam as a self-supporting anode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys Compounds, 2017, 723(3): 172-178.
- [23] Lou Yongbing, Zhang Yake, Cheng Lin, et al. A stable plasmonic Cu@Cu₂O/ZnO heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11(9): 1 505-1 511.
- [24] Ling Pinghua, Zhang Qiang, Cao Tingting, et al. Versatile three-dimensional porous Cu@Cu₂O aerogel networks as electrocatalysts and mimicking peroxidases[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57 (23): 6 819-6 824.
- [25] 张剑芳, 王 岩, 沈天阔, 等. 脉冲沉积制备 Cu₂O/TiO₂ 纳米管异质结的可见光光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(8): 1 535-1 542.
- [26] Liu Lingmei, Sun Wuzhu, Yang Weiyi, et al. Nanoparticle-decorated Cu₂O nanocubes by H₂O₂ production in dark from photocatalytic "memory" [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20 878.
- [27] Liu Lingmei, Yang Weiyi, Li Qi, et al. Synthesis of Cu₂O nanospheres decorated with TiO₂ nanoislands, their enhanced photoactivity and stability under visible light illumination, and their post-illumination catalytic memory [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 5 629-5 639.
- 【责任编辑:陈佳】**
-
- (上接第 80 页)
- [4] Pauline T, Tiphaine L, Faroudy B, et al. Increasing contribution of integrated forms to total HIV DNA in blood during HIV disease progression from primary infection [J]. Ebiomedicine, 2019, 41: 455-464.
- [5] 姜大娥. 探讨 ELISA 和化学发光法对血清中 HIV-1/HIV-2 抗体、梅毒抗体和丙肝抗体的检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(3): 543-544.
- [6] Wejse C, Patsche C B, Kühle A, et al. Impact of HIV-1, HIV-2, and HIV-1+2 dual infection on the outcome of tuberculosis[J]. Int. J. Infect. Dis., 2015, 32: 128-134.
- [7] Jacob L, Hønge B L, Bertram K, et al. Performance of bio-rad HIV-1/2 confirmatory assay in HIV-1, HIV-2 and HIV-1/2 dually reactive patients-comparison with INNO-LIA and immunocomb discriminatory assays[J]. J. Virol. Methods, 2019, 268: 42-47.
- [8] Gu S X, Lu H H, Liu G Y, et al. Advances in diarylpyrimidines and related analogues as HIV-1 nonnucleoside reverse transcriptase inhibitors [J]. Eur. J. Med. Chem., 2018, 371-392.
- [9] Jordan T, Alessandra R, Francesco A, et al. Comparative analysis and generation of a robust HIV-1 DNA quantification assay[J]. J. Virol. Methods, 2019, 263: 24-31.
- [10] 全建波, 王 平, 李云飞, 等. 咪唑衍生物类抗艾滋病药物 3D-QSAR 研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(1): 41-46.
- [11] 林红卫, 李志良. 抗艾滋病新药吡喃酮类化合物的结构表征及其生物活性的定量预测[J]. 有机化学, 2003, 23(12): 1 370-1 374.
- [12] Zhang W J, Wei Z, Lin C Y, et al. 3D-QSAR study of the phenylsulfamic acid derivatives as HPTPβ inhibitors[J]. J. Mol. Struct., 2019, 1 186: 11-22.
- [13] Zhang S Q, Lin Z C, Pu Y L, et al. Comparative QSAR studies using HQSAR, CoMFA, and CoMSIA methods on cyclic sulfone hydroxyethylamines as BACE1 inhibitors[J]. Comput. Biol. Chem., 2017, 67(1): 38-47.
- [14] Tang H J, Yang L, Li J H, et al. Molecular modelling studies of 3, 5-dipyridyl-1, 2, 4-triazole derivatives as xanthine oxidoreductase inhibitors using 3D-QSAR, Topomer CoMFA, molecular docking and molecular dynamic simulations[J]. J. Taiwan Inst. Chem. E., 2016, 68: 64-73.
- [15] 全建波, 王 洋, 雷 珊, 等. S-DABO 类逆转录酶抑制剂的 Topomer CoMFA 及分子对接[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(6): 63-70.
- [16] 全建波, 雷 珊, 秦尚尚, 等. 基于 Topomer CoMFA 方法的喹唑酮羧酸类衍生物的 QSAR 研究及分子设计[J]. 分析测试学报, 2018, 37(5): 517-524.
- [17] 俞青芬. 吡喃酮类化合物定量构效关系研究 [J]. 江汉大学学报(自然科学版), 2017, 45(3): 225-229.
- [18] Yang X L, Boris A, Zhou Y, et al. Using 3D-QSAR to predict the separation efficiencies of flotation collectors: Implications for rational design of non-polar side chains [J]. Miner. Eng., 2018, 129: 112-119.
- [19] 全建波, 吴英纪, 白 敏. HIV-1 逆转录酶抑制剂的 3D-QSAR 和分子对接研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(2): 134-138.
- [20] Xiang Y H, Song J, Zhang Z Y. Topomer CoMFA and virtual screening studies of azaindole class renin inhibitors[J]. Comb. Chem. High T. Scr., 2014, 17(5): 458-472.
- [21] 白 敏. 抗艾滋病药物分子的 3D-QSAR 及分子对接研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [22] Cleves A E, Jain A N. Knowledge-guided docking: Accurate prospective prediction of bound configurations of novel ligands using Surflex-Dock[J]. J. Comput. Aid. Mol. Des., 2015, 29(6): 485-509.
- [23] Sun J Y, Cai S X, Mei H, et al. Docking and 3D-QSAR study of thiourea analogs as potent inhibitors of influenza virus neuraminidase[J]. J. Mol. Model., 2010, 16(12): 1 809-1 818.
- 【责任编辑:蒋亚儒】**

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0087-06

聚苯胺/金纳米粒子复合材料电极的制备及其电化学性能

翟炳燕, 张梦辉, 邵 亮*, 马忠雷, 王 杰, 黎 星

(陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻化工助剂重点实验室 中国轻工业轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以苯胺(An)和金纳米粒子(AuNPs)为原料,樟脑磺酸(CSA)作为掺杂剂,通过原位化学氧化聚合的方法成功制备了聚苯胺/金纳米粒子复合材料,采用电泳沉积的方法在 ITO 导电玻璃表面制备聚苯胺/金纳米粒子复合材料电极.采用 FT-IR、XRD、UV-Vis、扫描电镜和透射电镜表征材料的结构和形貌,并利用电化学工作站测试了电极的电化学性能.结果表明:当金纳米粒子与苯胺的质量比为 0.3 : 1 时,聚苯胺/金纳米粒子复合材料电极的氧化峰电流达到最大,且电荷转移电阻最小,表现出最佳的电化学性能.
关键词:聚苯胺; 金纳米粒子; 电泳沉积; 电化学性能
中图分类号:TB33;TM53 **文献标志码:** A

Preparation and electrochemical performance of polyaniline/gold nanoparticles composites electrode

ZHAI Bing-yan, ZHANG Meng-hui, SHAO Liang*, MA Zhong-lei, WANG Jie, LI Xing

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

Abstract: Using aniline (An) and gold nanoparticles (AuNPs) as raw materials, camphor sulfonic acid (CSA) as dopant, and polyaniline/gold nanoparticles composites were prepared by in-situ chemical oxidation polymerization. Polyaniline/gold nanoparticles composite electrodes were prepared on the surface of ITO conductive glass by electrophoretic deposition. The structure and morphology of the materials were characterized by FT-IR, XRD, UV-Vis, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The electrochemical performance of the electrodes was tested by electrochemical workstation. The results showed when the mass ratio of gold nanoparticles to aniline is 0.3 : 1, the oxidation peak current of polyaniline/gold nanoparticles composite electrode reaches the maximum and the charge transfer resistance is the lowest, which shows the best electrochemical performance.
Key words: polyaniline; gold nanoparticles; electrophoretic deposition; electrochemical performance

* 收稿日期:2020-09-18
基金项目:陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(19JC003); 陕西省西安市科技计划项目(2019216514GXRC001CG002-GXYD1. 2); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201859)
作者简介:翟炳燕(1997—),女,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:导电高分子材料
通讯作者:邵 亮(1983—),男,辽宁兴城人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料, shaoliang@sust.edu.cn

0 引言

随着科技的发展,电化学传感器因其构建简单、灵敏度高、成本低等特点在临床医学、工业和环境监测、食品检测等领域备受关注^[1-3],而在电化学传感器的研究中,电极材料的选择和制备尤为重要。聚苯胺(PANI)作为具有代表性的导电聚合物之一,因其高导电性、成本低、可逆的氧化还原性和合成简单等特性而被认为是一种理想的电极材料^[4,5]。

近年来,金属纳米粒子由于其粒径可控、独特的电子和光学性能等优点,引起了研究者的广泛关注,尤其是将金属纳米粒子(如金、铂、银、铜、钯等)与聚苯胺复合从而提高聚苯胺的稳定性、电化学活性、电催化活性和传感性能。金纳米粒子是众多金属纳米材料中的一种,其具有优异的导电性、介电特性、高电子密度和催化作用^[6],因此在聚苯胺中引入金纳米粒子,结合有机材料和无机材料的优点,通过聚苯胺与金纳米粒子之间的有效协同作用和特殊的电荷传递性,使得聚苯胺/金纳米粒子复合材料在电化学传感器和超级电容器等方面具有极其广阔的应用前景^[7]。

Yang L 等^[8]采用一步化学氧化聚合法制备了 AuNPs@PANI 复合材料,采用粘结剂将复合材料固定在玻碳电极上制备出 AuNPs@PANI 复合材料修饰电极,其复合材料电极在 pH=6 的 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲液中显示出良好的电化学性能,在 50 mV/s 的扫描速率下,其复合材料电极的氧化电流明显高于纯 PANI 电极。Zafer Ç 等^[9]同样采用一锅法成功地制备了尺寸为 40~60 nm 的金纳米粒子嵌入聚苯胺结构中的 AuNPs-PANI 复合材料,将复合材料与炭黑、PVDF 混合溶于 NMP 中并滴涂于玻碳电极表面而用作超级电容器的电极。制备的 AuNPs-PANI 电极在 0.5 A/g 电流密度下表现出较高的电化学性能,比电容为 292.2 F/g。与 PANI 相比,AuNPs-PANI 纳米复合材料具有更好的电化学活性。然而这些传统制备电极的方法中常常需要用到粘结剂,而粘结剂的高界面电阻和本身的固有电阻会减慢氧化还原过程中离子传输速率,从而影响电极的电化学性能。

因此本文以苯胺和金纳米粒子为原料,制备出不同配比的 PANI/AuNPs 复合材料,探究金纳米粒子与苯胺的最佳配比;并以 ITO 电极为基体,在不使用粘结剂的情况下,采用电泳沉积的方法一步制备 PANI/AuNPs 复合材料电极膜,制备的复合材料电极避免了外加粘结剂的影响,从而具有优于传统方法制备的电极的电化学性能。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 主要原料

苯胺、过硫酸铵(APS)、甲酸、柠檬酸钠均为分析纯,购自天津天力化学试剂有限公司;乙腈为色谱纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司;三水四氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),樟脑磺酸(CSA)为分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司;氧化铟锡(ITO)导电玻璃(10 mm×35 mm),购自深圳华南湘城科技有限公司;无水乙醇、盐酸(HCl)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)均为分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司。聚偏氟乙烯(PVDF)和炭黑购自深圳市丹盛塑胶有限公司。

1.1.2 主要仪器

原位 X-射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司;傅立叶红外光谱仪(FT-IR),Vertex70,德国布鲁克 Bruker 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis),Cary-5000,美国安捷伦科技公司;场发射扫描电镜(SEM),SU8100,日本 HITACHI 公司;透射电子显微镜(TEM),Tecnai-G2 F20 S-TWIN,美国 FEI 公司;电化学工作站,PARSTAT MC,美国阿美特克公司。

1.2 金纳米粒子的制备

采用先前报道的方法^[10]合成金纳米粒子(AuNPs):100 mL 质量分数为 0.01%的四氯金酸水溶液在 120 °C 下加热至沸腾,在回流下继续搅拌 10 min 后快速加入 2 mL 质量分数为 1%的柠檬酸钠水溶液,待溶液由黄色变为酒红色后,在沸腾状态下持续搅拌 15 min,停止加热,待溶液冷却至室温后 10 000 rpm 离心 20 min 并置于 0~4 °C 保存。

1.3 PANI/AuNPs 复合材料的制备

采用原位化学氧化聚合的方法制备 PANI/AuNPs 复合材料。首先制备溶液 A:将 0.02 mol/L 的苯胺单体加入到 0.03 mol/L 的樟脑磺酸溶液中(0.21 g 樟脑磺酸溶解在 20 mL 金纳米粒子胶体中),溶液在冰浴下搅拌 30 min 以获得均一的混合液;其次制备溶液 B:0.02 mol/L 的过硫酸溶液(0.14 g 过硫酸铵加入到 10 mL H_2O 中)在冰浴下预冷 30 min。

在冰浴搅拌下将溶液 B 快速加入到溶液 A 中并继续搅拌 1 min,之后在冰浴下无搅拌反应 24 h。得到的深绿色产品 PANI/AuNPs 复合材料用水和乙醇洗涤数次直至中性并在 60 °C 烘箱干燥。PANI/AuNPs 复合材料的配比如表 1 所示,不同 PANI/AuNPs 复合材料只有金纳米粒子的含量不同,其它条件并未有任何变化。纯 PANI 的制备方法与上述相同,樟脑磺酸溶解在 20 mL H_2O 中。

表 1 PANI/AuNPs 复合材料的配比

PANI-AuNPs	苯胺浓度/(mol/L)	$m_{\text{AuNPs}} : m_{\text{苯胺}}$
PANI/AuNPs-1	0.02	0.01 : 1
PANI/AuNPs-2	0.02	0.02 : 1
PANI/AuNPs-3	0.02	0.03 : 1
PANI/AuNPs-4	0.02	0.04 : 1
PANI/AuNPs-5	0.02	0.05 : 1

1.4 PANI/AuNPs 复合材料电极的制备

将一定质量的 PANI/AuNPs 复合材料粉末溶于甲酸中,超声 5 min 得到 PANI/AuNPs/甲酸溶液,取一定体积的 PANI/AuNPs/甲酸溶液与乙腈混合于小烧杯中,超声处理得到 0.05 mg/mL 的 PANI/AuNPs/甲酸/乙腈胶体悬浮液,将 ITO 电极与铂片电极固定在 25 mL 的小烧杯中,铂片电极连接直流电源正极,ITO 电极连接负极,接通电源,在 40 V 的电压下沉积 5 min 后断开电源,取出电极置于表面皿内在 0℃~4℃ 的冰箱保存备用. PANI、PANI/AuNPs 复合材料电极如图 1 所示,呈现出一层均匀致密的绿色薄膜。

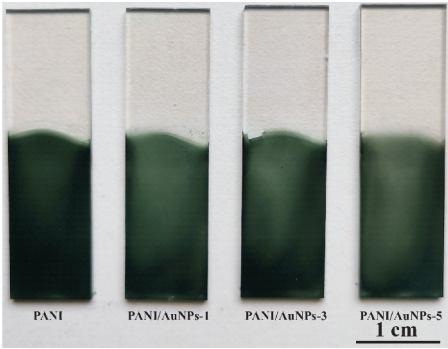


图 1 PANI、PANI/AuNPs 复合材料电极

为了比较电泳沉积制备的电极和传统的使用粘结剂制备的电极的电化学性能,使用 PVDF 作为粘结剂制备 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极. 将 PANI 或者 PANI/AuNPs-3 复合材料(80 wt%)、PVDF(10 wt%)和炭黑(10 wt%)研磨使其混合均匀溶于 NMP 中,超声 30 min 之后涂覆于 ITO 电极上,然后将电极在 70℃ 的真空干燥箱中干燥 3 h 即制得工作电极。

1.5 结构表征与性能测试

1.5.1 结构表征

(1)XRD 测试:采用原位 X-射线衍射仪对制备的材料结构进行表征,辐射源是 Cu α ,扫描范围为 5°~90°(2 θ),扫描速率为 0.1 s/step.

(2)FT-IR 表征:利用傅立叶红外光谱仪对 PANI、PANI/AuNPs 进行结构表征,采用 KBr 压片法制样,扫描波数范围为 400~4 000 cm^{-1} .

(3)UV-Vis 表征:使用 Cary-5000 型紫外-可见

分光光度计测试样品分散在 DMSO 中时从 200~800 nm 范围内的 UV-Vis 吸收光谱。

(4)SEM 和 EDS 测试:采用扫描电子显微镜对 PANI/AuNPs 复合材料及电极的形貌和组成进行观察. 在进行 SEM 和 EDS 测试时,对样品不进行喷金处理。

(5)TEM 测试:采用透射电子显微镜对材料的内部形貌进行表征. 测试时将样品分散在无水乙醇中,配成质量浓度为 0.1% 的分散液,用移样枪取少量滴在铜网上,自然风干待测。

1.5.2 电化学性能测试

采用阿美特克电化学工作站对制备的电极进行循环伏安法(CV)和电化学阻抗(EIS)测试. 所有的测试在三电极体系下进行,饱和甘汞电极作为参比电极,铂金电极(Pt)作为对电极,制备的修饰电极用作工作电极,以 0.1 mol/L 的 HCl 作为电解质溶液,扫描速率为 50 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 为 PANI、PANI/AuNPs 复合材料的 XRD 图. 从图 2 可以看出:纯 PANI 在 $2\theta=18.2^\circ$ 和 26.1° 出现两个宽峰,这两个衍射峰是聚苯胺的特征峰,表明 PANI 存在部分结晶^[11]. 在 PANI/AuNPs 复合材料中,除了聚苯胺的特征衍射峰,在 $2\theta=37.9^\circ$ 、 44.1° 、 64.3° 、 77.5° 、 81.8° 处有尖峰,归因于金纳米粒子的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,这些峰与 Lu Z 等^[12]报道的数据一致,这表明复合材料中存在金纳米粒子,且随着金纳米粒子含量的增加,金纳米粒子的衍射峰强度逐渐增强,聚苯胺的特征衍射峰强度逐渐减弱,这是由于金纳米粒子覆盖在聚苯胺表面所致。

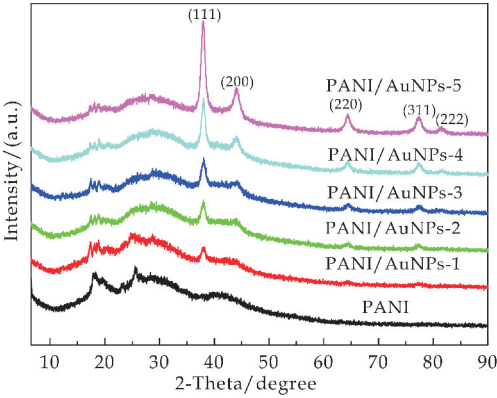


图 2 PANI、PANI/AuNPs 复合材料的 XRD 图

2.2 红外光谱分析

图 3 为 PANI、PANI/AuNPs-3 的红外光谱图. PANI 曲线在 1 585 cm^{-1} 和 1 495 cm^{-1} 处的峰

是由于醌环和苯环的 C=C 伸缩振动导致的, 1 295 cm^{-1} 、1 112 cm^{-1} 和 807 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于苯环中的 C—N 或 C—N⁺ 伸缩振动、醌环中的 C—H 弯曲振动和苯环的 C—H 面外弯曲振动, 这些特征峰的存在证明聚苯胺中间态翠绿亚胺盐的形成^[13]. 1 047 cm^{-1} 、684 cm^{-1} 和 502 cm^{-1} 处的谱带归因于—SO₃H 的吸收^[14], 表明樟脑磺酸成功掺杂聚苯胺. PANI/AuNPs-3 复合材料仍具有 PANI 的特征峰, 当 PANI 与金纳米粒子结合, 醌环与苯环单元的 C=C 伸缩振动的吸收峰从 1 585 cm^{-1} 和 1 495 cm^{-1} 分别移动到了 1 563 cm^{-1} 和 1 486 cm^{-1} 处, 以及苯环中 C—N 或 C—N⁺ 伸缩振动的吸收峰从 1 295 cm^{-1} 移动到 1 286 cm^{-1} 处, 这些峰的移动主要是由于金纳米粒子的加入使 PANI 的电子云更加离域, 表明 PANI 与金纳米粒子之间存在有效的静电相互作用^[15], 证明 PANI/AuNPs 复合材料的成功制备.

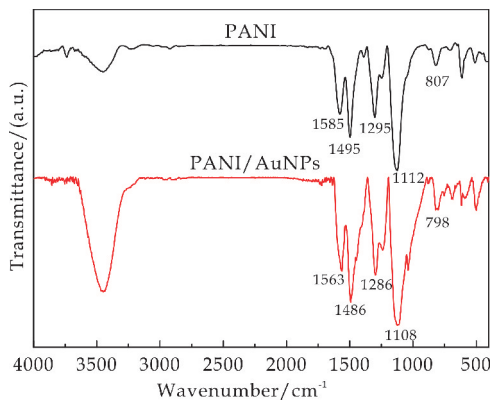


图 3 PANI、PANI/AuNPs 复合材料的 FT-IR 图

2.3 紫外可见吸收光谱分析

图 4 是 AuNPs、PANI 和 PANI/AuNPs 复合材料的紫外可见吸收光谱. 金纳米粒子的特征峰出现在 528 nm 处, 这是由表面等离子体共振引起的, 而金属纳米颗粒的表面等离子体共振对周围环境非常敏感, 因此金纳米粒子与聚苯胺结合后, 二者发生静电相互作用, 金纳米粒子的等离子体激元峰变宽, 光学效应消失, 因此没有观察到其等离子体共振峰^[15,16]. 纯 PANI 和 PANI/AuNPs 复合材料都显示出相似的特征吸收峰, 在 330 nm 和 637 nm 处的吸收峰分别对应于苯环中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和醌式结构的跃迁, 446 nm 的吸收峰是由极化子- π^* 的跃迁引起的^[17], 与聚苯胺的掺杂水平有关, 表明形成了掺杂态的聚苯胺. 与 PANI 相比, PANI/AuNPs 复合材料在 446 nm 处的吸收峰发生微弱的红移, 说明金纳米粒子的加入使聚苯胺分子链上极化子的分布更加均匀, 利于复合材料电化学性能的提升^[18].

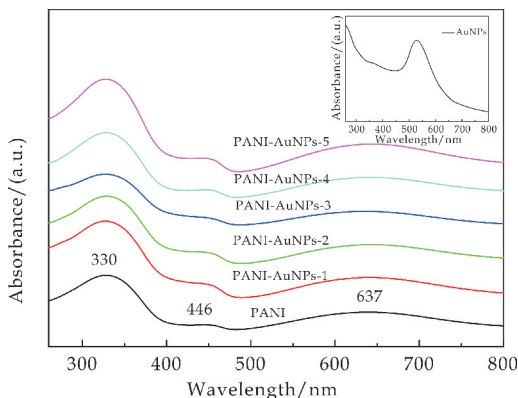
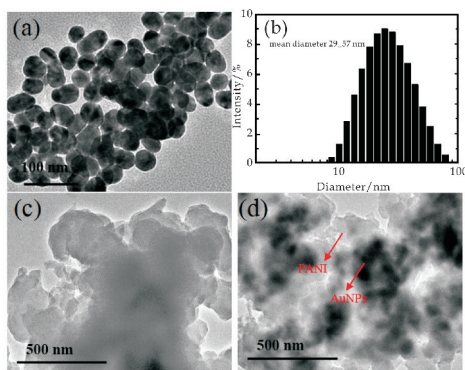


图 4 AuNPs、PANI、PANI/AuNPs 复合材料的 UV-Vis 图(插图是 AuNPs 的 UV-Vis 图)

2.4 透射电镜(TEM)分析

图 5 是 AuNPs、PANI、PANI/AuNPs 复合材料的 TEM 图. 从图 5(a)可以看出金纳米粒子呈现出球形形状, 通过动态光散射测试的金纳米粒子的粒径分布如图 5(b), 金纳米粒子的平均粒径为 29.57 nm. 图 5(c)是 PANI 的形貌图, 呈现为 PANI 典型的无定形结构, 图 5(d)是 PANI/AuNPs-3 的形貌图, 其形貌与 PANI 类似, 金纳米粒子以黑色的粒子存在于聚苯胺表面, 证明了 PANI 与金纳米粒子的成功复合.



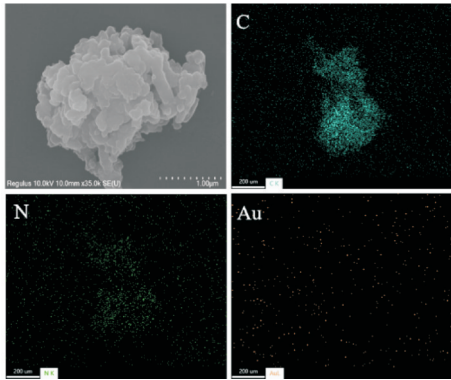
(a) AuNPs 的 TEM 图 (b) AuNPs 的粒径分布图 (c) PANI (d) PANI/AuNPs 的 TEM 图

图 5 AuNPs、PANI 和 PANI/AuNPs 复合材料的 TEM 图

2.5 扫描电镜(SEM)和 EDS 能谱分析

图 6 是 PANI/AuNPs 复合材料和电极的 SEM 和 EDS 图. 从图中可以看出: PANI/AuNPs 复合材料及电极上均呈现为典型的无定形形貌. 由于在这种放大倍数下很难观察到金纳米粒子, 因此通过 EDS 光谱对 PANI/AuNPs 复合材料和 PANI/AuNPs 复合材料电极上的元素进行分析, 从图中可以看出除了属于聚苯胺的 C、N 元素之外, 在材料和电极上均有金元素的存在, 说明通过电泳沉积的方

法成功制得了 PANI/AuNPs 复合材料电极。



(a) PANI/AuNPs 复合材料的 SEM 和 EDS 图

(b) PANI/AuNPs 复合材料电极的 SEM 和 EDS 图

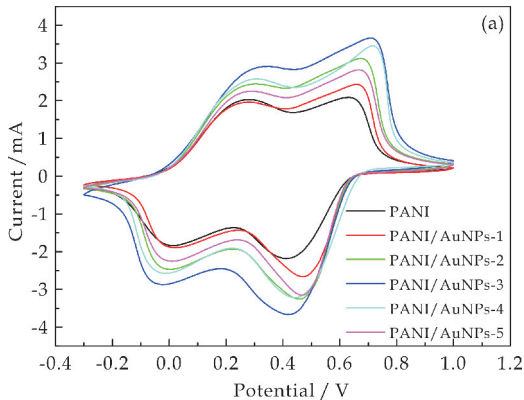
图 6 PANI/AuNPs 复合材料和电极的 SEM 和 EDS 图

2.6 PANI 电极和 PANI/AuNPs 电极的电化学性能研究

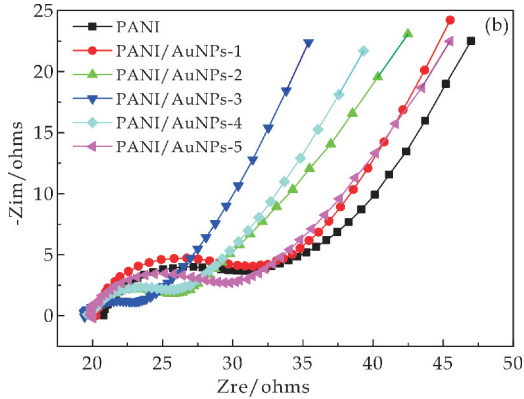
采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱图(EIS)对 PANI 和 PANI/AuNPs 复合材料电极的电化学性能进行研究. 图 7(a)是不同电极的 CV 图,显然,所有电极都存在两对凸起的峰,分别对应于聚苯胺的两个可逆的氧化还原过程,即聚苯胺的还原态(LE)与中间态(ES)、中间态与氧化态(PG)之间的可逆转变^[19]. 与纯 PANI 电极相比,PANI/AuNPs 复合材料电极的氧化电流都高于纯 PANI 电极的氧化电流,这说明金纳米粒子的加入有利增强聚苯胺的电化学性能提升. 随着金纳米粒子含量的增加,PANI/AuNPs 电极的氧化峰电流先增大再减小,当 $m_{AuNPs} : m_{PANI} = 0.3 : 1$ 时,即 PANI/AuNPs-3 电极的氧化电流达到最大,可达 3.85 mA,电化学性能最佳.

电化学阻抗谱图(EIS)是用来研究电极电荷转移性质的,图 7(b)显示出电极典型的尼奎斯特曲线,尼奎斯特谱图被分为两个部分:高频区呈现为半圆形状,半圆的直径表示电荷转移电阻(R_{ct}),半圆的起点代表膜电极的接触电阻;低频区是一条直线,直线的斜率代表扩散电阻,与电极孔中电解质的离子扩散阻

力和主体材料中的质子扩散有关^[20]. 从图中可以发现,PANI 电极与 PANI/AuNPs 复合材料电极在低频区的直线斜率类似,即具有相似的扩散电阻,而不同 PANI/AuNPs 复合材料电极的半圆直径均小于 PANI 电极的半圆直径,说明 PANI/AuNPs 电极具有更小的电荷转移电阻,当金纳米粒子与苯胺的质量比为 0.3 : 1 时,即 PANI/AuNPs-3 电极的半圆直径最小,因而表现出最好的电化学性能. 这主要归因于金纳米粒子具有高导电性,且聚苯胺与金纳米粒子之间有强的静电相互作用,使得电子转移速率会增加,根据加入的金纳米粒子的含量的不同,对复合材料的电子转移速率增加的程度也会不同,表现为电化学性能的提升不同. 同时因为金纳米粒子呈现负电荷,随着金纳米粒子含量的增加,当 $m_{AuNPs} : m_{PANI} > 0.3 : 1$ 时,导致胶体体系中 PANI 正电荷相对减少,使得沉积在 ITO 电极上的 PANI/AuNPs 颗粒减少,即活性物质减少,因此当金纳米粒子含量过多时,电极的电化学性能下降,所以 PANI/AuNPs-3 的性能最佳.



(a) PANI 电极和 PANI/AuNPs 电极的 CV 图

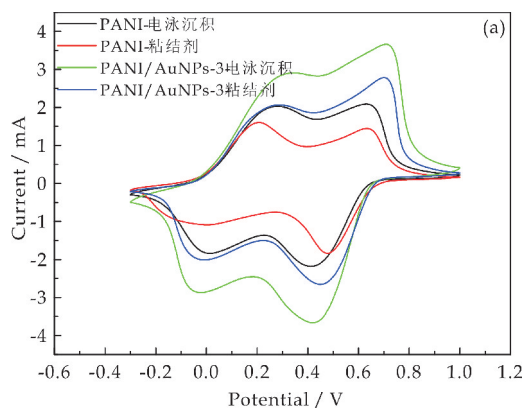


(b) PANI 电极和 PANI/AuNPs 电极的 EIS 图

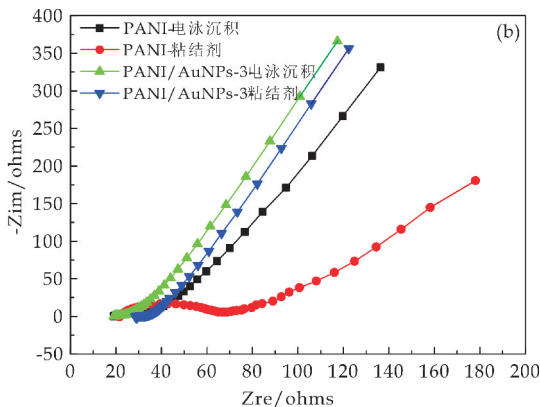
图 7 PANI 电极和 PANI/AuNPs 电极的电化学性能测试图

图 8 是分别采用粘结剂与电泳沉积制备的 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极的 CV 和 EIS 图. 从图 8(a)中可以发现采用粘结剂制备的 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极的氧化峰电流分别小于电泳沉

积制备的 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极的氧化峰电流. 在图 8(b) 的 EIS 图中也可以看出, 采用粘结剂制备的 PANI 电极的电荷转移电阻和扩散电阻均大于电泳沉积制备的 PANI 电极, 采用粘结剂制备的 PANI/AuNPs-3 电极在高频区半圆的起点落后于电泳沉积的电极, 表明采用粘结剂制备的 PANI/AuNPs-3 电极膜接触电阻更大. 因此可以表明采用电泳沉积制备的电极具有优于传统使用粘结剂制备的电极的电化学性能.



(a) 电泳沉积和粘结剂制备的 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极的 CV 图



(b) 电泳沉积和粘结剂制备的 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极的 EIS 图

图 8 电泳沉积和使用粘结剂制备的 PANI 电极和 PANI/AuNPs-3 电极的电化学性能测试图

3 结论

采用原位化学氧化聚合的方法成功制备了不同质量配比的聚苯胺/金纳米粒子复合材料, 利用 XRD、FT-IR、UV-Vis 和 TEM 对复合材料进行表征; 采用电泳沉积法制备了修饰电极, 通过 CV 和 EIS 测试电极的电化学性能, 结果表明: 聚苯胺/金纳米粒子复合材料电极的电化学性能都高于 PANI 电极的电化学性能, 且当 $m_{\text{AuNPs}} : m_{\text{苯胺}} = 0.3 : 1$ 时, 聚苯胺/金纳米粒子复合材料电极的氧化峰电流达到最大, 且电荷转移电阻最小, 表现为最佳的电化学性能.

参考文献

- [1] Adhikari B R, Govindhan M, Chen A. Carbon nanomaterials based electrochemical, sensors/biosensors for the sensitive detection of pharmaceutical and biological compounds[J]. *Sensors*, 2015, 15(9): 22 490-22 508.
- [2] Cho S, Kwon O S, You S A, et al. Shape-controlled polyaniline chemiresistors for high-performance DMMP sensors: Effect of morphologies and charge-transport properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 18(1): 5 679-5 688.
- [3] Kim Y H, Kim K Y, Choi Y R, et al. Ultrasensitive reversible oxygen sensing by using liquid-exfoliated MoS₂ nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 6 070-6 076.
- [4] Shrivastava S, Jadon N, Jain R. Next generation polymer nanocomposites based electrochemical sensors and biosensors: A review[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 82: 55-67.
- [5] 王 霞, 侯 丽, 张代雄, 等. 聚苯胺在防腐方面的研究及应用现状[J]. *表面技术*, 2019, 48(1): 208-215.
- [6] Mondal P, Guo C, Yarger J L. Water soluble gold-polyaniline nanocomposite: A substrate for surface enhanced Raman scattering and catalyst for dye degradation[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(2): 4 009-4 018.
- [7] 杨金爽, 邱健睿, 王宏智. 金属-聚苯胺纳米复合材料在电化学传感器中的应用[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(6): 38-46.
- [8] Yang L, Liu S, Zhang Q, et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid using AuNPs@ polyaniline core-shell nanocomposites modified electrode[J]. *Talanta*, 2012, 89(24): 136-141.
- [9] Zafer Ç, Nuray Y. Polyaniline-Au nanocomposite as electrode material for supercapacitor applications[J]. *Synthetic Metals*, 2019, 256(9): 116 150.
- [10] Chu W, Zhou Q, Li S, et al. Oxidation and sensing of ascorbic acid and dopamine on self-assembled gold nanoparticles incorporated within polyaniline film[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353(30): 425-432.
- [11] Lu X, Wu W, Chen J, et al. Preparation of polyaniline nanofibers by high gravity chemical oxidative polymerization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9): 5 589-5 595.
- [12] Lu Z, Dai W, Liu B, et al. One pot synthesis of dandelion-like polyaniline coated gold nanoparticles composites for electrochemical sensing applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 525: 86-96.
- [13] Shao L, Wang X, Yang B, et al. A highly sensitive ascorbic acid sensor based on hierarchical polyaniline coated halloysite nanotubes prepared by electrophoretic deposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 255: 286-297.

(下转第 138 页)



* 文章编号:2096-398X(2020)06-0093-06

刺球状 Nb_2O_5 的结构调控及其电化学性能

黄剑锋, 王羽偲嘉, 仵婉晨, 李嘉胤, 罗晓敏

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 功能材料湿化学合成及技术国际科技合作基地 西安市陶瓷材料绿色制造重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要: Nb_2O_5 由于其插层反应机制, 充放电过程体积变化小、长循环稳定性和高安全性等优点, 在电极材料领域应用中展现出巨大的发展潜力. 然而 Nb_2O_5 理论容量较低, 导电性较差, 限制了其高速充放电性能的发挥. 本文通过利用乙醇和水为溶剂, 用溶剂热法合成刺球状纳米结构的 Nb_2O_5 , 通过改变溶剂类型调控 Nb_2O_5 结构从而改善其电化学性能. 在体积比为 $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 条件下制备的 Nb_2O_5 电极形貌均匀, 分散性较好, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 圈后容量为 $340.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 五氧化二铌; 刺球状; 锂离子电池

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Structural regulation and electrochemical performance of prickly spherical Nb_2O_5

HUANG Jian-feng, WANG Yu-si-jia, WU Wan-chen, LI Jia-yin, LUO Xiao-min

(School of Materials Science and Engineering, Functional Material Wet Chemical Synthesis and Technology International S & T Cooperation Platform, Xi'an Key Laboratory of Green Manufacture of Ceramic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Due to its intercalation reaction mechanism, small volume change during charging and discharging, long cycle stability and high safety, Nb_2O_5 has shown great development potential in the application of electrode materials. However, Nb_2O_5 has a low theoretical capacity and poor conductivity, which limits its high-speed charge and discharge performance. Herein, by using ethanol and water as solvents, solvothermal method was used to synthesize prickly spherical nanostructured Nb_2O_5 , the structure of Nb_2O_5 was adjusted by changing the solvent type to improve its electrochemical performance. Under the condition that the volume ratio is $V(\text{water}):V(\text{alcohol})=1:1$, the prepared Nb_2O_5 electrode has a uniform morphology and good dispersion. It delivered a larger capacity of $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles.

Key words: Nb_2O_5 ; prickly spherical; lithium ion batteries

* 收稿日期:2020-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51672165); 陕西省国际科技合作重点项目(2020KW-038, 2020GHJD-04); 陕西省科技资源共享平台项目(2020PT-022); 陕西省教育厅科学研究计划项目(20JY001); 陕西省西安市科技计划项目(2020KJRC0009); 西安市陶瓷材料绿色制造重点实验室基金项目(2019220214SYS017CG039)

作者简介: 黄剑锋(1970—), 男, 重庆人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米能源材料

0 引言

锂离子电池(LIBs)作为一种可再生能源发电设备,由于能量密度高,长循环寿命,自放电低和环境友好等优点而备受关注^[1]. 不仅可应用在电动汽车、便携式电子设备和基站等领域,锂离子电池也可用于缓冲可再生绿色能源的供应波动,如太阳能和风能,平衡能源供需之间的差异. 例如,白天产生的额外太阳能可以储存在锂离子电池中,在没有阳光的夜晚供应能源^[2]. 商业化石墨由于其较差的倍率性能和易形成锂枝晶差的安全性不能满足未来阳极的需求^[3-5]. 二维过渡金属氧化物纳米材料由于其高比表面积、高的化学反应活性界面,短的离子传输距离、充放电过程中体积变化较小、良好的安全性等^[6-8]优点,具有优异的电化学性能,已证明其作为 LIB 高性能阳极候选材料的潜力. 如 V_2O_5 ^[9]、 TiO_2 ^[10]、 Co_3O_4 ^[11] 等,这些设计良好的 2D 过渡金属氧化物纳米结构材料已表现出优异的电化学性能.

Nb_2O_5 作为二维过渡金属氧化物的一种,平均工作电压 1.0~1.5 V 相对较低($V_s, Li^+/Li$), (001) 晶面的晶面间距(3.9 Å)较大,有利于锂离子的快速扩散^[12]. 同时 $T-Nb_2O_5$ 具有嵌入式赝电容特性,插层反应机制,氧化还原反应过程中体积膨胀小^[13-15] 等优点成为锂离子电池新一代负极材料候选人. 然而,较低的理论容量,较低的电导率^[16-18] 限制了其在锂离子电池中的实际应用. 研究者已经探索了多种方法来提高其电化学性能,如构筑特殊纳米结构、与碳材料复合等方法来提高其电化学性能^[19-24]. Qu 等^[25] 通过溶剂热法和煅烧法来合成 $T-Nb_2O_5$ /煤基石墨(CBG)复合材料,克服 $T-Nb_2O_5$ 低的离子扩散率和电导率. 在 $0.2 A \cdot g^{-1}$ 的电流密度下, $T-Nb_2O_5$ /CBG 复合材料在 100 次循环后可以保持 $216 mAh \cdot g^{-1}$ 的稳定容量. Liu 等^[26] 通过简便的溶剂热和热处理方法制备了多孔的 Nb_2O_5 微球. 在 $100 mA \cdot g^{-1}$ 的电流密度下在 50 次循环后的放电容量为 $199 mAh \cdot g^{-1}$. 良好的电化学性能主要归因于微球的独特结构,短的离子和电子传输路径和较大的比表面积. 但目前合成的 Nb_2O_5 电极材料容量依然较低,同时与碳等材料复合会消耗更多能源.

本文提出一种无需添加剂、无需复合、无需煅烧,通过一步溶剂热法合成刺球状纳米结构的 Nb_2O_5 . 这种刺球状结构可以提供足够的空间缓冲电化学反应过程中的体积变化,还可以增加电解液和电极之间的接触面积,缩短锂离子的扩散路径. 凭借这些优点, Nb_2O_5 表现出优异的循环和倍率性能. 同时本文进一步调控了水和乙醇的体积比例,探讨了不同乙醇含量对 Nb_2O_5 结构的影响及其结构与电化学性能的关系.

1 实验部分

1.1 刺球状五氧化二铌制备

将 0.85 g $C_{10}H_5NbO_{20}$ 溶解在 30 mL 去离子水中,用磁力搅拌器搅拌均匀. 加入无水乙醇与去离子水的混合溶液,搅拌均匀后转移至聚四氟乙烯水热釜中(100 mL),溶剂热反应 $180^\circ C$ 12 h. 自然冷却到室温后,用去离子水和无水乙醇交替洗涤,离心收集沉淀. 最后将样品放入在真空干燥箱中, $80^\circ C$ 干燥 6 h,得到刺球状的 Nb_2O_5 .

1.2 电池制备

活性电极的制备通过将 80% 活性物质、10% Super P 和 10% PVDF 混合研磨均匀,滴加 1-甲基 2-吡咯烷酮(NMP)研磨均匀,然后将混合后的浆液均匀涂覆在铜箔上, $70^\circ C$ 烘干 24 h,切成直径为 10 mm 的电极片,电极片提供 $\sim 1 mg/cm^2$ 的活性材料负载. CR2032 扣式电池组装在充满氩气的手套箱(LAB-STER)中进行. 锂片为对电极,聚丙烯纤维为隔膜, $1 mol \cdot L^{-1} LiPF_6$ 的 EC+DMC+EMC(体积比为 1:1:1)有机溶剂为电解液.

1.3 样品形貌与性能表征

采用型号为 D/max-2200PC 的日本理学株式会社(Rigaku)的 X 射线衍射仪(XRD)进行五氧化二铌样品物相定性分析. 通过场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800),透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN)分析五氧化二铌的形态和微观结构. 锂离子电池放置 48 h 后在室温下进行电化学性能测试. 采用新威尔(NEWARE)型号为 BST-5 V/50 mA 二次电池测试系统进行恒流充放电测试,电压范围为 0~3 V (相对于 Li/Li^+). 用电化学工作站(CHI 660E)测量循环伏安曲线(CV, 0~3 V, $0.1 mV \cdot s^{-1}$ 的扫描速率)和电化学阻抗谱(EIS, 测试频率范围为 0.1~10 000 Hz).

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂体积比例 Nb_2O_5 结构与形貌分析

图 1 为水和乙醇在不同体积比条件下制备的 Nb_2O_5 的 XRD 图,三个样品水与乙醇体积比分别为 $V(水):V(醇)=2:1$ 、 $V(水):V(醇)=1:1$ 、 $V(水):V(醇)=1:2$. 从 XRD 图谱中可以看出,三个水醇体积比例的样品衍射峰均指向 $T-Nb_2O_5$ (JCPDS 27-1003)PDF 卡片,均为纯相. 同时随着乙醇含量的增加,衍射峰强度逐渐升高. 这是因为乙醇加入量的增加可以增加溶剂热系统的反应压力,促进 Nb_2O_5 晶体的生长,从而导致样品的高结晶体.

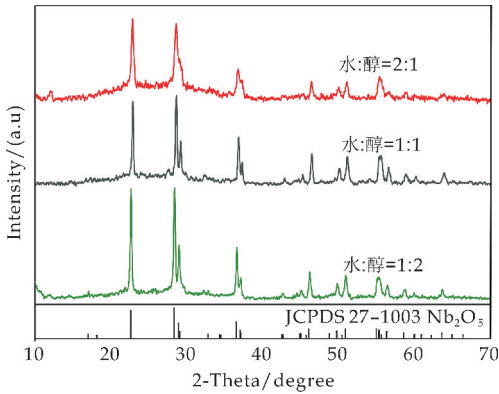
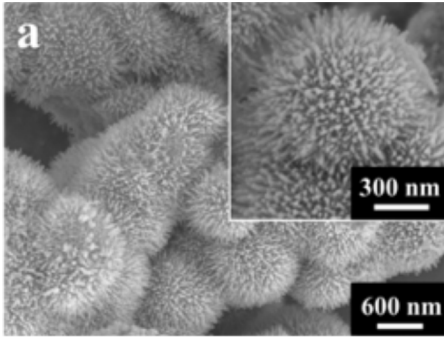
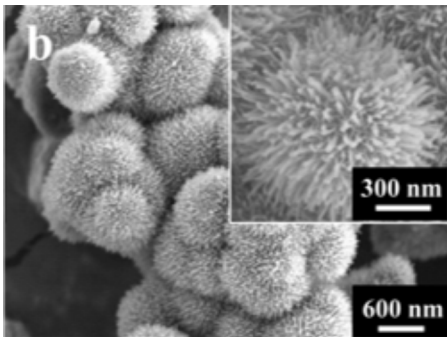


图 1 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb₂O₅ 的 XRD 图

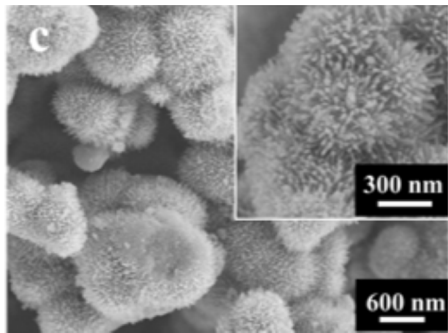
图 2 为水和乙醇在不同体积比条件下制备的 Nb₂O₅ SEM 图. 其中,图 2(a)为 V(水) : V(醇) = 2 : 1,图 2(b)为 V(水) : V(醇) = 1 : 1,图 2(c)为 V(水) : V(醇) = 1 : 2,图 2(a)、(b)、(c)的插图对应相应样品的高倍 SEM 图. 从图中可以看出,所制备的溶剂体积比不同的五氧化二铌均为直径 600~700 nm 的刺球. 体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下刺球状 Nb₂O₅ 均匀分布,而在其他两种水醇体积比下样品的生长和分布不均一,形貌大小不一,出现了堆积和团聚现象. 同时组成每个刺球的单体(刺)也有所变化. 当体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 时,组成刺球的单体分布非常均匀且疏松,当体积比为 V(水) : V(醇) = 2 : 1 时,样品单体分布相对疏松,相比之下体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 2 的样品单体分布是最为紧密的.



(a) V(水) : V(醇) = 2 : 1 的 SEM



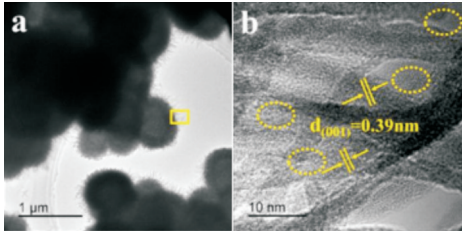
(b) V(水) : V(醇) = 1 : 1 的 SEM



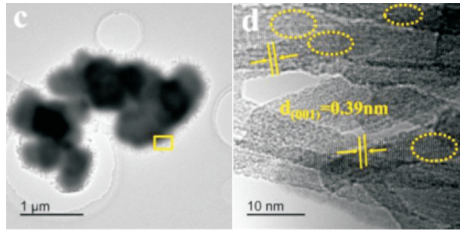
(c) V(水) : V(醇) = 1 : 2 的 SEM

图 2 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb₂O₅ 的 SEM 图

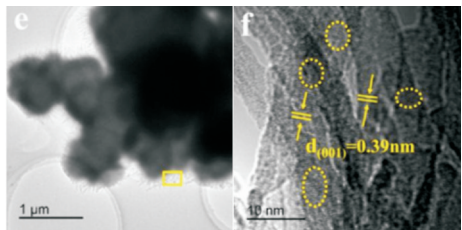
图 3 是水和乙醇不同体积比条件下制备的三个样品的 TEM 图和 HRTEM 图. 其中,图 3(a)、(c)和(e)是低倍数下的 TEM 图,图 3(b)、(d)和(f)是对应高倍数下的 HRTEM 图. 从 TEM 图中可以看出,三个样品均为刺球状结构,图 3(c)中 V(水) : V(醇) = 1 : 1 时刺球分散更均匀,而图 3(a)体积为 V(水) : V(醇) = 2 : 1 和图 3(e)体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 2 的两个样品刺球出现了堆叠和团聚现象.



(a)、(b) 分别为 V(水) : V(醇) = 2 : 1 的 TEM 和 HRTEM



(c)、(d) 分别为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 的 TEM 和 HRTEM



(e)、(f) 分别为 V(水) : V(醇) = 1 : 2 的 TEM 和 HRTEM

图 3 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb₂O₅ 的 TEM 和 HRTEM 图

从图 3(b)、(d)和(f)高倍 HRTEM 图中可以看出三个样品晶格条纹均约为 0.39 nm,对应 T-Nb₂O₅ (001)晶面的晶面间距,结果与 XRD 中的结

果相对应.

2.2 不同溶剂体积比例对电化学性能的影响

为进一步研究水和乙醇在不同体积比条件下制备的 Nb_2O_5 不同结构对电化学性能的影响,图 4 展示了三个样品在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的循环性能图以及具有最佳循环性能样品的库伦效率图($V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$).

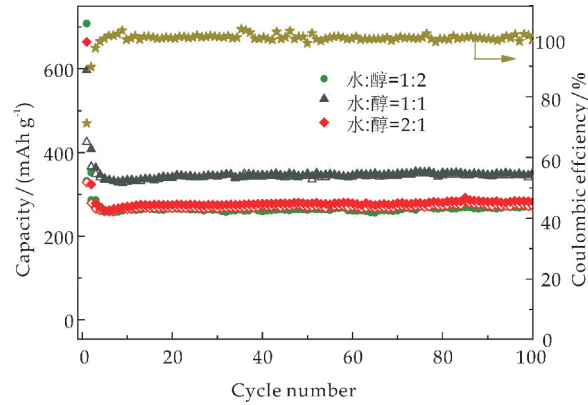


图 4 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb_2O_5 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度条件下的循环性能

从图 4 可以看出, $V(\text{水}):V(\text{醇})=2:1$ 、 $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 和 $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:2$ 三个电极的循环稳定性都非常好, $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 电极容量明显高于其他两个电极,在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 圈后,可以保持 $340.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,而 $V(\text{水}):V(\text{醇})=2:1$ 和 $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:2$ 电极分别保持 $287.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $277.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量.

图 5 为不同水和乙醇体积比条件下制备的电极在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下的倍率性能图.从图中可看出,体积比为 $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 的电极在不同电流密度下的容量均高于其它两个电极,当电流密度为 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,分别传递 $339.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $320.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $275.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $206.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $130.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $59.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,当电流密度返回到 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,其容量依然保持 $320.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,说明该电极良好的循环可逆性.同时, $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 的电极在不同电流密度下的容量相差较小,表明其良好的倍率性能,这可能与其疏松均匀的结构有关.

图 6(a)、(b)和(c)为三个不同水醇体积比下电极在第 1、2、4、8、40、80 圈的恒流充放电曲线图.图 6

(a) $V(\text{水}):V(\text{醇})=2:1$ 条件下电极首圈充放电比容量分别为 $328.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $664.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率为 49.5% .图 6(b) $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 条件下的电极首圈充放电比容量分别为 $425.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $596.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率为 71.3% .图 6(c) $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:2$ 条件下的电极首圈充放电比容量分别为 $332\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $708.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库伦效率为 46.9% . $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 电极首次库伦效率最高,表明其相对优异的循环可逆性.除首次充放电曲线,三个电极容量电压曲线重复性良好,证明电极优异的可逆性.

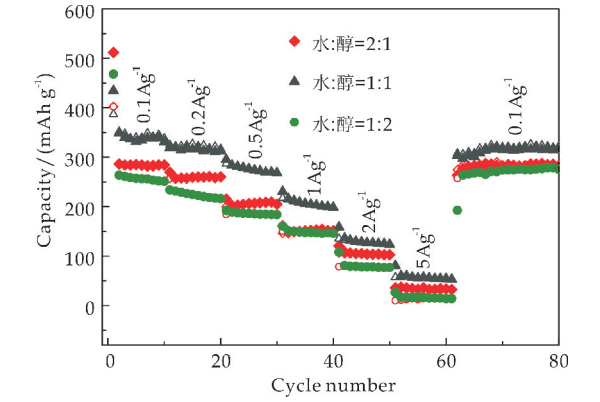
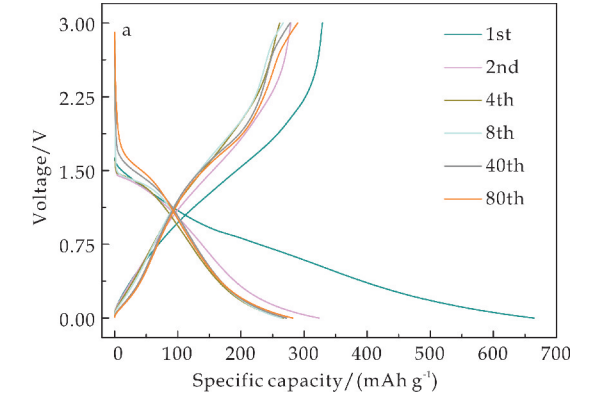
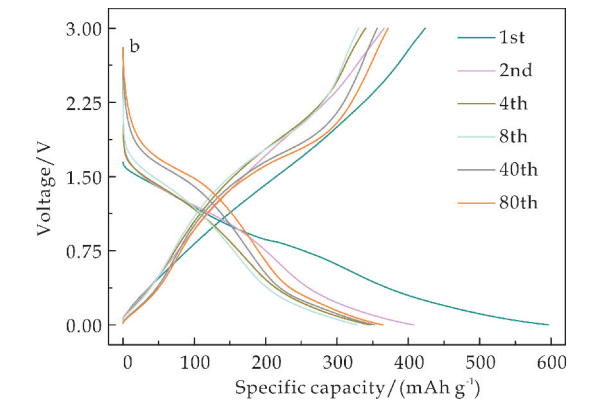


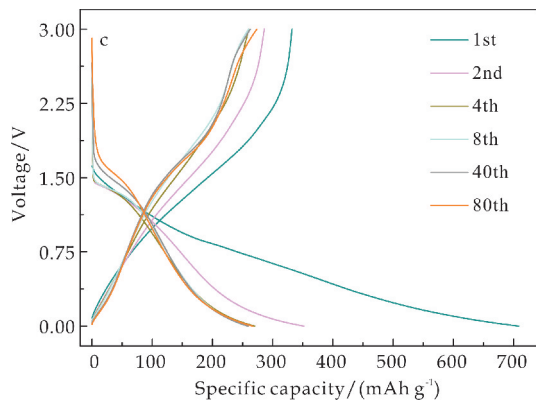
图 5 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb_2O_5 在不同电流密度条件下的倍率性能



(a) $V(\text{水}):V(\text{醇})=2:1$ 的充放电曲线



(b) $V(\text{水}):V(\text{醇})=1:1$ 的充放电曲线



(c) V(水) : V(醇) = 1 : 2 的充放电曲线

图 6 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb₂O₅ 的恒流充放电曲线

为进一步阐明体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的 Nb₂O₅ 电极具有优异电化学性能的原因,在 0~3 V(*V*_s, Li⁺/Li)电压范围下进行了 CV 曲线测试,如图 7 所示.在第一圈循环中 0.75 V 左右的位置有一个显著的还原峰,在第二圈中消失,这可能是由于电解液的分解和固体电介质界面膜(SEI)的形成.在约 1.5 V 的位置有一个微弱的还原峰,对应 Nb⁵⁺ 被还原为 Nb³⁺;在大约 1.9 V 的位置有一个氧化峰,对应 Nb³⁺ 被氧化为 Nb⁵⁺.第二圈和第三圈的 CV 曲线重合度良好,说明电极具有优异的电化学可逆性.同时第二圈和第三圈的 CV 曲线有呈现矩形的趋势,这说明体积比 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的 Nb₂O₅ 电极具有赝电容特征,这也是该电极电化学性能良好的原因.

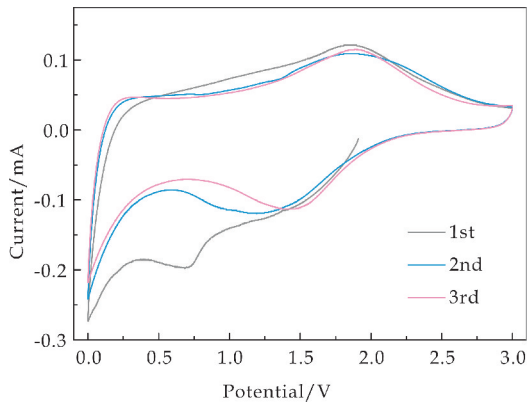


图 7 体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 时所得 Nb₂O₅ 电极的 CV 曲线

为了进一步分析 Nb₂O₅ 电极内部锂离子扩散的动力学原理,图 8 显示了在 100 次循环后三个电极的电化学阻抗谱(EIS).从图中可以清楚地看到,曲线均由高频区的半圆和低频区的斜线组成,其中半圆的直径表示界面内总的电荷转移电阻(*R*_{ct}),斜

线表示扩散电阻(*Z*_w).经计算,V(水) : V(醇) = 1 : 1 电极 *R*_{ct} 约为 150 Ω, V(水) : V(醇) = 2 : 1 电极 *R*_{ct} 约为 250 Ω, V(水) : V(醇) = 1 : 2 电极 *R*_{ct} 约为 370 Ω.通过对比可知,体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的电极 *R*_{ct} 最小,这证明其快速的锂离子传输.

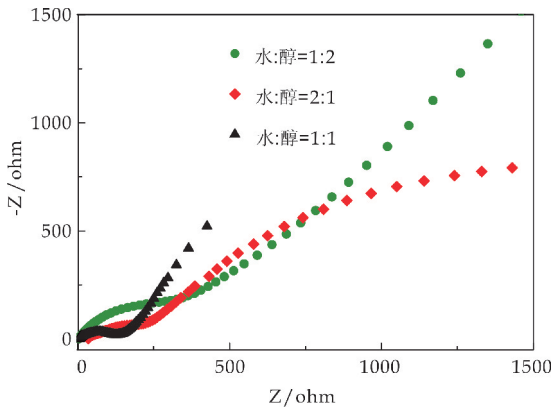


图 8 水与乙醇不同体积比条件下所得 Nb₂O₅ 的 EIS 曲线

同时体积比 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的电极斜率最大,这代表该电极扩散电阻 *Z*_w 最小,意味着 V(水) : V(醇) = 1 : 1 电极更快的锂离子扩散.同时 V(水) : V(醇) = 1 : 1 电极斜率相比于其他两个电极具有相对更垂直的低频区斜线,表明其更显著的电容特性^[27],这与上述分析的性能较好的原因是相符合的,也进一步说明了体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的 Nb₂O₅ 刺球分布均匀,形成刺球的单体排布疏松,这种电极结构有利于锂离子嵌入和脱出.

3 结论

通过改变溶剂类型调控刺球状 Nb₂O₅ 结构从而改善其电化学性能.结果表明,在体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的 Nb₂O₅ 电极的形貌最均匀,组成刺球的单体疏松程度最高.在 0.1 A · g⁻¹ 的电流密度下循环 100 圈后,容量达到 340.0 mAh · g⁻¹.通过分析我们发现体积比为 V(水) : V(醇) = 1 : 1 条件下制备的 Nb₂O₅ 电极刺球状结构更加均匀疏松,有利于锂离子的快速扩散,并且可以提供足够的空间缓冲电化学反应过程中的体积变化,增加电解液和电极之间的接触面积,使得其容量高于其它两个电极.

参考文献

[1] Li M, Lu J, Chen Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries

- [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1 800-561.
- [2] Deng D. Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges [J]. *Energy Science & Engineering*, 2015, 3(5): 385-418.
- [3] Jang B Z, Liu C, Neff D, et al. Graphene surface-enabled lithium-ion exchanging cells: Next-generation high-power energy storage devices [J]. *Nano Letters*, 2011, 11: 3 785-3 791.
- [4] Niu J, Shao R, Liang J J, et al. Biomass-derived mesopore-dominant porous carbons with large specific surface area and high defect density as high performance electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 322-330.
- [5] Amine K, Belharouak I, Chen Z, et al. Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(28): 3 052-3 057.
- [6] Mei J, Liao T, Kou L Z, et al. Two-dimensional metal oxide nanomaterials for next-generation rechargeable batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1 700-1 716.
- [7] Zhang J J, Yu A S. Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries [J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(9): 823-838.
- [8] Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2 682-2 699.
- [9] Rui X H, Lu Z Y, Yu H, et al. Ultrathin V_2O_5 nanosheet cathodes: Realizing ultrafast reversible lithium storage [J]. *Nanoscale*, 2012, 5(2): 556-560.
- [10] Choi S I, Jung E J, Park M, et al. Phase-dependent performance of lotus-root shaped TiO_2 anode for lithium-ion batteries (LIBs) [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145-237.
- [11] Hao Q, Li M H, Jia S Z, et al. Controllable preparation of Co_3O_4 nanosheets and their electrochemical performance for Li-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(21): 7 850.
- [12] Wang Y, Xin F, Yin X, et al. Arginine-assisted hydrothermal synthesis of urchinlike Nb_2O_5 nanostructures composed of nanowires and their application in cyclohexanone ammoxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 2 155-2 164.
- [13] Augustyn V, Come J, Lowe M, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(6): 518-522.
- [14] Yan L, Rui X, Chen G, et al. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 8 443-8 465.
- [15] Lübke M, Sumboja A, D. Johnson I, et al. High power nano- Nb_2O_5 negative electrodes for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 363-369.
- [16] Rahman M, Rani R, Sadek A, et al. A vein-like nanoporous network of Nb_2O_5 with a higher lithium intercalation discharge cut-off voltage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 36(1): 11 019-11 025.
- [17] Wang L, Ruan B, Xu J, et al. Amorphous carbon layer contributing Li storage capacity to $Nb_2O_5@C$ nanosheets [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 36 104-36 107.
- [18] Wang X, Li G, Tjandra R, et al. Fast lithium-ion storage of Nb_2O_5 nanocrystals in situ grown on carbon nanotubes for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 41 179-41 185.
- [19] Kim H, Lim E, Jo C, et al. Ordered-mesoporous Nb_2O_5 /carbon composite as a sodium insertion material [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 62-70.
- [20] Griffith K, Forse A, Griffin J, et al. High-rate intercalation without nanostructuring in metastable Nb_2O_5 bronze phases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8 888-8 899.
- [21] Cheong J, Jung J, Youn D, et al. Mesoporous orthorhombic Nb_2O_5 nanofibers as pseudocapacitive electrodes with ultra-stable Li storage characteristics [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 434-442.
- [22] 李长乐. T 相五氧化二铌锂离子电池负极材料的制备及其电化学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [23] Liu F, Cheng X, Xu R, et al. Binding sulfur-doped Nb_2O_5 hollow nanospheres on sulfur-doped graphene networks for highly reversible sodium storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(18): 1 800-394.
- [24] Yu H, Xu L, Wang H, et al. Nanochannel-confined synthesis of Nb_2O_5 /CNTs nanopeapods for ultrastable lithium storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 829-834.
- [25] Qu X X, Liu Y H, Li B B, et al. Synthesis of high reversibility anode composite materials using T- Nb_2O_5 and coal-based graphite for lithium-ion battery applications [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(3): 3 887-3 894.
- [26] Liu G Y, Jin B, Bao K Y, et al. Facile synthesis of porous Nb_2O_5 microspheres as anodes for lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(9): 6 065-6 071.
- [27] Li W B, Huang J F, Feng L L, et al. Nano-grain dependent 3D hierarchical VS_2 microrods with enhanced intercalation kinetic for sodium storage properties [J]. *J. Power Sources*, 2018, 398: 91-98.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0099-06

刻蚀剂对 V_2CT_x 电化学性能的影响

刘 毅, 李 涛, 罗 威, 王闯业, 郭守武

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:MXene 材料由于其独特的二维结构在储能领域受到了广泛的关注. 通过对 V_2AlC 陶瓷粉体中 Al 层原子的选择性刻蚀可以制备出 V_2CT_x 二维纳米材料, 其作为锂离子电池负极材料具有高的理论比容量, 然而其刻蚀过程较为困难, 且刻蚀产物表面的官能团显著影响其电化学性能. 本论文采用 HF 以及 HCl/NaF 这两种刻蚀剂制备出了 V_2CT_x 二维材料, 利用 XRD、SEM、EDS 和电化学工作站研究了其晶相、形貌结构和电化学性能. 结果表明, 采用 HF 做刻蚀剂得到的 V_2CT_x 在大电流密度下具有较好的循环性能, 在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下循环 100 次, 放电比容量分别为 248 mAh g^{-1} ; 在 1 A g^{-1} 的电流密度下循环 1 000 次, 可逆比容量分别为 94 mAh g^{-1} .

关键词:MXene; V_2CT_x ; 刻蚀; 锂离子电池

中图分类号:TB321 **文献标志码:**A

Effect of etchants on electrochemical performance of V_2CT_x

LIU Yi, LI Tao, LUO Wei, WANG Chuang-ye, GUO Shou-wu

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

Abstract:MXene materials have attracted extensive attention in the field of energy storage because of their unique two-dimensional structure. The V_2CT_x two-dimensional nanomaterials can be prepared by selective etching of the Al layer atoms in the V_2AlC ceramic powders. They have a high theoretical specific capacity as anode materials for lithium-ion batteries. However, their etching process is difficult and the functional groups on the surface of the etching products significantly affect their electrochemical performance. Here V_2CT_x two-dimensional materials were prepared by using HF and HCl/NaF etchants. The crystal phase, morphology and electrochemical properties of V_2CT_x were used by means of XRD, SEM, EDS and electrochemical workstation. The results show that the V_2CT_x obtained by using HF as etcher has better cycling performance under large current density. It circulates 100 times at the current density of 0.1 A g^{-1} , and the specific discharge capacity is 248 mAh g^{-1} respectively. The reversible specific capacity is 94 mAh g^{-1} respectively under the current density of 1 A g^{-1} for 1 000 cycles.

Key words:MXene; V_2CT_x ; etching; lithium-ion battery

0 引言

2011 年 Naguib 等首次从三维 Ti_3AlC_2 剥离得到二维层状 Ti_3C_2 ^[1], 此后多种 MXene 被制备出来, 如 V_2C 、 Ti_2C 、 $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{C}_2$ 、 Ti_3CN 、 Ta_4C_3 、 Nb_2C 等^[2-5]. MXene 主要是通过刻蚀剂去除三元层状碳氮化物 MAX(通式为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, M 是过渡金属元素, A 主要是 III 和 IV 主族元素, X 是碳或氮元素, $n=1, 2$ 或 3) 中 A 层得到的一类表面带有 O/F/OH 官能团的二维过渡族金属碳(氮)化物, 因其结构与石墨烯结构相似, 所以该类材料被命名为 MXene, 其化学表达式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ (T 代表表面官能团 OH、O、F 等)^[6-8]. 新型二维 MXene 具有一些独特的性质(如: 高比表面积、独特的物理化学性质和层状结构等)使其在电化学储能、储氢、催化、吸附和传感器等领域展现出巨大的应用潜力^[9-11].

目前, 关于 V_2AlC MAX 相的刻蚀已有许多报道, 2013 年 Naguib 等^[3]采用 HF 刻蚀 V_2AlC 制备得到新型的 V_2C , 并将 V_2C 用作锂离子电池负极材料进行电化学性能测试, 在 1 C 和 10 C 的电流密度下循环 150 次后可逆比容量仅为 260 mAh g^{-1} 和 125 mAh g^{-1} . Liu 等^[12]采用 HCl/NaF 刻蚀 V_2AlC 粉体, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下刻蚀 7 天制备得到高纯的 V_2C , 将其作为锂离子电池负极, 在 50 mA g^{-1} 的电流密度下比容量仅达 250 mAh g^{-1} ; 在 370 mA g^{-1} 下放电时, 容量可达 260 mAh g^{-1} ; 在 500 mA g^{-1} 下放电时, 容量随充电次数的增加而增加. Zhang 等^[13]也采用 HCl/NaF 作刻蚀剂刻蚀 V_2AlC 粉体, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下刻蚀 3 天制备得到 V_2C , 将其作为锂离子电池负极, 在 50 mA g^{-1} 的电流密度下比容量仅达 241 mAh g^{-1} . 迄今为止, V_2C 的实验容量在 1 C 时只能达到 260 mAh g^{-1} , 10 C 时仅能达到 125 mAh g^{-1} ^[14]. 很显然, 这些实验结果与理论值相差甚远, 可见 V_2C 的制备条件直接影响其在锂离子电池中的应用^[15].

此外, 还有氧化剂辅助刻蚀和碱刻蚀法. Al-habeb 等^[16]通过 HF 和氧化剂从其它含 Si 前驱体 Ti_3SiC_2 中选择性刻蚀制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 这种新的氧化剂辅助的合成方法大大拓宽了合成 MXene 的前驱体的范围. Li 等^[17]报道了碱辅助水热法在 NaOH 溶液浓度为 27.5 mol/L , 水热温度为 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备出纯度为 92 wt. % 的多层无氟的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. 除了上述刻蚀方法外, 还有化学气相沉积法、熔盐刻蚀法和盐模板法也被用来制备 MXenes. 采用自下而上的方法可制备得到较少缺陷的 V_2CT_x MXenes, 这为研究其物理性质提供了可行路线. 这些制备路线还在探索中, 尚未得到广泛使用.

为了探索刻蚀剂对 V_2C 性能的影响, 本文先通过固相烧结的方法得到 V_2AlC MAX 相, 再采

用 HF 以及 HCl/NaF 这两种刻蚀剂制备出了 V_2CT_x 二维材料, 并将其用作锂离子电池负极材料, 研究了其结构形貌和电化学性能.

1 实验部分

1.1 V_2AlC 的制备

V_2AlC 采用固相烧结法制备, V 粉、Al 粉、石墨粉按照摩尔配比 2 : 1.1 : 1.0 的比例混合, 球磨混合料后将其烘干, 并压成圆柱体在 GSL-1700 管式炉中 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 无压烧结 4 h, 烧结过程在 Ar 气氛下进行, 之后球磨破碎并过 300 目筛.

1.2 V_2CT_x 的制备

量取 20 mL 40% HF 和 40 mL 6M HCl 分别置于聚四氟乙烯瓶中(记 20 mL 40% HF 的聚四氟乙烯瓶为 1 号瓶, 40 mL 6M HCl 的聚四氟乙烯瓶为 2 号瓶), 处于搅拌状态, 再向 2 号瓶中加入 2 g NaF 搅拌 15 min 使 NaF 充分溶解. 然后称取 1 g V_2AlC 和 2 g V_2AlC 粉体分别缓慢地加入 1 号瓶和 2 号瓶中, 待反应平静后再次加入. 加料完成后, 将 1 号瓶和 2 号瓶分别置于水浴锅和油浴锅中, 水浴锅和油浴锅温度分别设为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 时间均设为 3、5 和 7 天. 待反应结束后, 先用除氧的去离子水多次离心洗涤至上清液的 pH 接近 7, 再用无水乙醇洗涤两次, 离心转速 3500 r/min , 时间为 5 min, 最后置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h, 密封保存.

1.3 电极的制备以及电池的组装

将活性材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)按 8 : 1 : 1 质量比混合, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 滴加数滴 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 再次研磨均匀, 将浆料涂敷在预先用酒精擦拭干净的 Cu 箔上, 再放入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中, 待样品表面烘干后移入真空干燥箱中, 设置温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 12 h, 待冷却后将其取出裁成圆片, 称重并计算出活性材料质量. 然后在 O_2 、 H_2O 含量小于 0.1 ppm 充满氩气的手套箱中组装电池, 对电极为 Li 片, 隔膜为 Celgard 2500, 电解液为 1 M LiPF₆ 溶解于碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯混合溶液(体积比 1 : 1 : 1), 压力为 50 MPa, 静置 9 h 后开始测试.

1.4 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2200, 日本理学)对样品进行物相测试, 测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 管电压为 40 kV, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 步宽 0.2° ; 使用 SEM(S-4800, 日本日立)观察样品形貌及自带的能量色谱仪(EDS)进行元素分析; 用 CHI660E 型电化学工作站循环性能和倍率性能测试.

2 结果与讨论

2.1 HF 作为刻蚀剂的影响

图 1 是 HF 作为刻蚀剂在不同刻蚀时间下得到的 XRD 图. 从图 1(a)可以看出,采用固相烧结法制备产物是 V_2AlC ,对应 JCPDS 标准卡片号为 29-0101. 此外,可以看到 V_2AlC 刻蚀 5 天后主相仍是 V_2AlC ,但在小角度方向(002)衍射峰附近出现新的微弱的衍射峰,说明 V_2AlC 部分转化为多层 V_2CT_x . 当刻蚀七天后可以在小角度方向看到明显的衍射峰,同时(103)衍射峰强度降低,表明 Al 层元素在减少, V_2AlC 转化为多层 V_2CT_x 的强度在加强.

图 1(b)是图 1(a)的局部放大图. 由图可以清楚地看到,(002)峰由 13.48° 移至 7.48° ,对应的层间距从 6.6 \AA 扩大到 11.8 \AA ,这种层间距的扩张与 V_2AlC 中 Al 的去除以及表面终止官能团($-F/-OH$)的引入有密切联系. 这种变化可以提供更多的存储空间供锂离子插入,有利于提高其整体电化学性能.

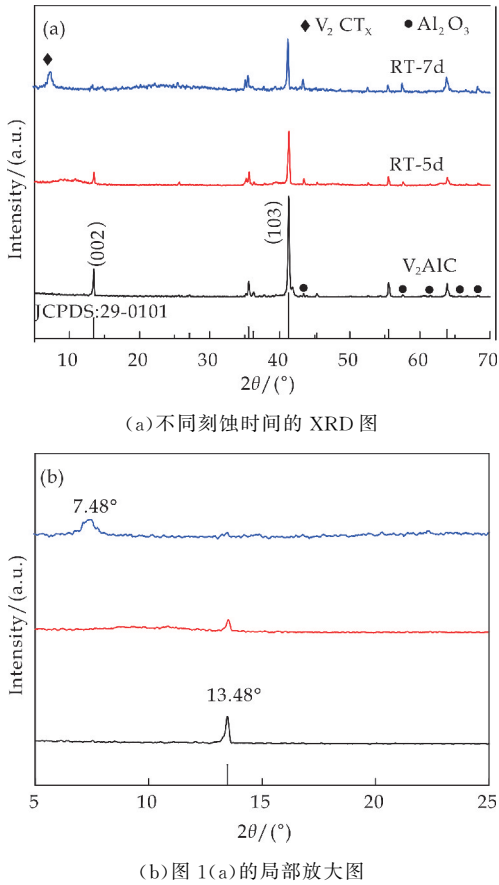


图 1 HF 作为刻蚀剂在不同刻蚀时间的 XRD 图

图 2 为不同刻蚀时间的 SEM 图. 如图 2(a)所示,刻蚀时间为 5 天可以看到明显的层状结构,表明前驱体 V_2AlC 中部分 Al 元素已经被刻蚀. 从图 2(b)可以看出,刻蚀 7 天的样品可以观察到典型的类手风琴结构的 V_2CT_x ,样品表面光滑,分层清晰,这种膨胀的手风琴状结构是由于 HF 和 Al 反

应放热产生大量 H_2 所致. 综上所述,采用 HF 作为刻蚀剂,刻蚀时间为 7 天得到结晶性和形貌良好的 V_2CT_x .

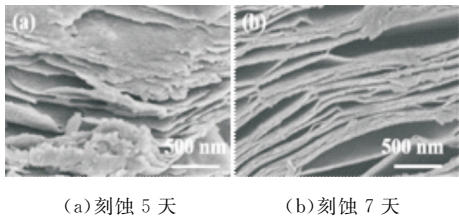


图 2 不同刻蚀时间的 SEM 图

2.2 HCl/NaF 作为刻蚀剂的影响

图 3 是 HCl/NaF 作为刻蚀剂在不同刻蚀时间下得到的 XRD 图. 从图 3(a)可以看出,刻蚀 3 天、5 天和 7 天后在小角度方向(002)出现了新的衍射峰,此外样品中还存在氟铝酸钠($Na_5Al_3F_{14}$)杂质. 图 3(b)是图 3(a)的局部放大图,可以清楚地看到 $2\theta=7.48^\circ$ 左右有峰出现,随着时间的延长,峰的强度显著增大,表明 V_2AlC 向 V_2CT_x 转变持续增强;当延长至 7 天可以看到 V_2AlC 的(002)衍射峰消失,说明在该条件下可以获得高纯的 V_2CT_x .

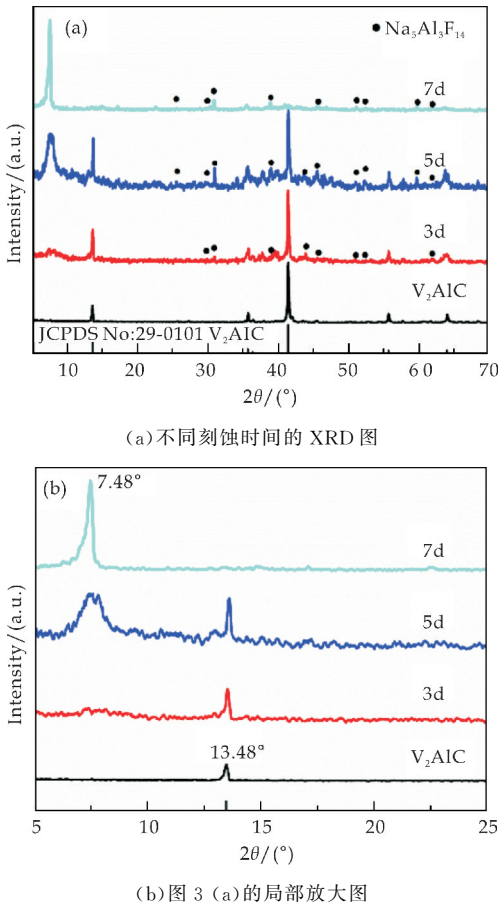


图 3 HCl/NaF 作为刻蚀剂在不同刻蚀时间的 XRD 图

图 4 为不同刻蚀时间的 SEM 图. 从图 4(a)、(b)可以看出,刻蚀 3 天和 5 天的样品具有分层的结构,此外还可以看到大量的块状的或者长条状的颗粒,

依据 XRD 可以推断是杂质氟铝酸钠;刻蚀 7 天(图 4(c))后,相对于刻蚀 3 天和 5 天的样品分层的效果更加理想,但表面也存在碎屑($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$),表明用 HCl/NaF 作为刻蚀剂会产生杂质氟铝酸钠,而且在洗涤过程中难以完全去除。

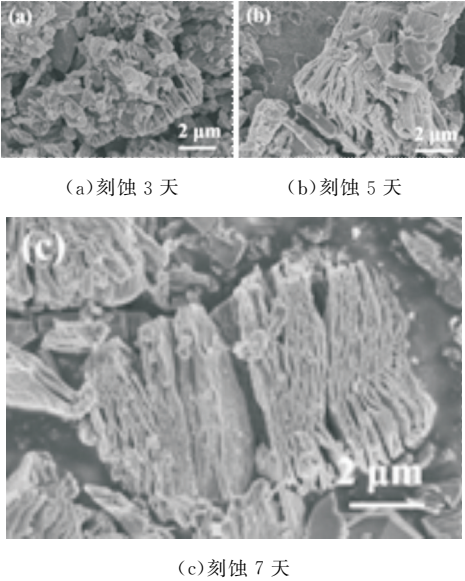
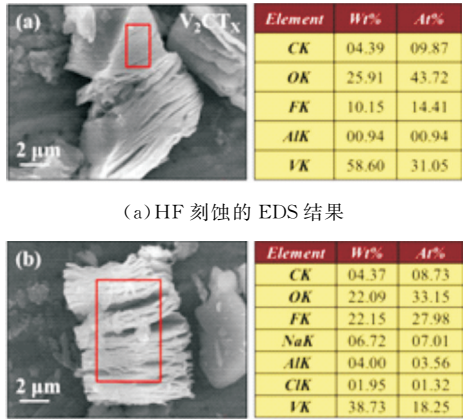
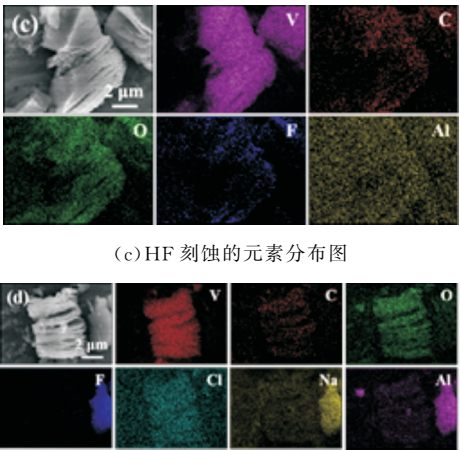


图 4 不同刻蚀时间的 SEM 图

图 5 是不同刻蚀剂刻蚀 V_2AlC 得到 V_2CT_x 各元素的含量及元素分布图。其中 HF 刻蚀样品元素 V : C : O : F : Al 的原子比为 31.05 : 9.87 : 43.72 : 14.41 : 0.94, HCl/NaF 刻蚀样品元素 V : C : O : Cl : Na : Al 原子比例为 18.25 : 8.73 : 33.15 : 1.32 : 7.01 : 3.56,对比发现,采用后者得到的 V_2CT_x 具有较高的氧、氟、铝以及钠含量,这与上述 XRD 和 SEM 的结果是一致的,即 HCl/NaF 作为刻蚀剂得到的样品中会引入少量的杂质氟铝酸钠。前者 V : O 的原子比例为 2 : 2.82, V : F 的原子比例为 2 : 0.93,而后者 V : O 的原子比例为 2 : 3.63, V : F 的原子比例为 2 : 3.07,这表明后者会引入更多的一O,一F 基团。此外,后者具有更丰富的表面组成,可见不同的刻蚀体系可以调控表面的化学组成。



(b) HCl/NaF 刻蚀的 EDS 结果



(c) HF 刻蚀的元素分布图

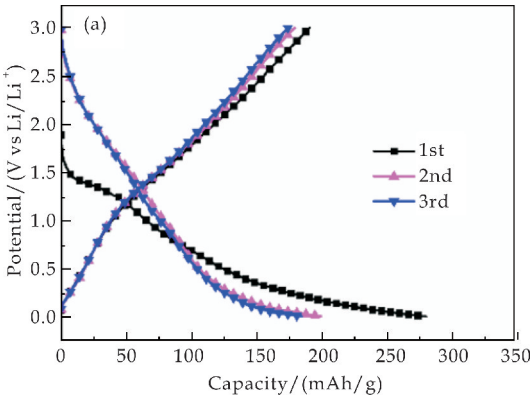
(d) HCl/NaF 刻蚀的元素分布图

图 5 不同刻蚀剂刻蚀 V_2AlC 得到 V_2CT_x 各元素的含量及元素分布图

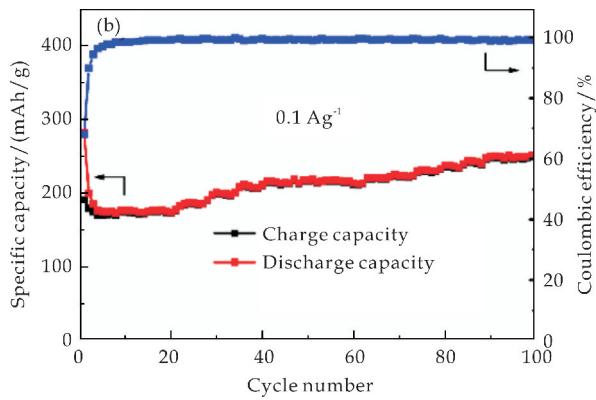
2.3 电化学性能分析

为探索刻蚀剂对 V_2CT_x 的电化学性能,将 V_2CT_x 用作锂离子电池负极,电压窗口为 0.01~3 V. 图 6(a)和图 7(a)分别为 HF 和 HCl/NaF 在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下 V_2CT_x 的充放电曲线,首次放电比容量分别为 280 mAh g^{-1} 和 352 mAh g^{-1} ,可逆比容量分别为 190 mAh g^{-1} 和 234 mAh g^{-1} ,第二次放电比容量分别为 199 mAh g^{-1} 和 231 mAh g^{-1} ,第三次放电比容量分别为 184 mAh g^{-1} 和 220 mAh g^{-1} . 首次库伦效率值非常接近,分别为 67.9%和 66.5%,循环 100 次后,可逆比容量分别为 248 mAh g^{-1} 和 266 mAh g^{-1} (图 6(b)和图 7(b)),与目前已报道的 V_2CT_x 材料相比性能非常接近(见表 1). 这种不可逆容量的损失归因于 SEI 膜的形成以及与表面官能团之间的不可逆反应。

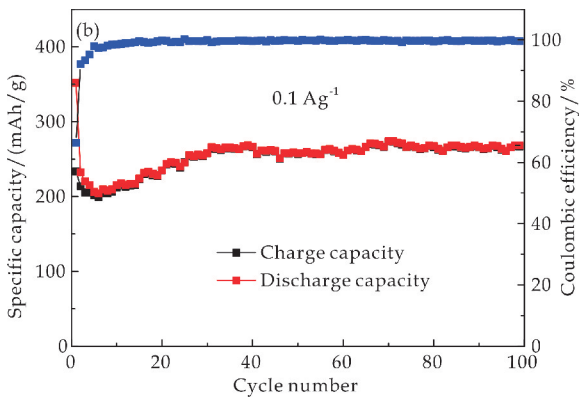
本文还研究了刻蚀产物的倍率性能. 如图 6(c)和图 7(c)所示,待电流密度回到 0.05 A g^{-1} 时比容量分别重新回到 278 mAh g^{-1} 和 272 mAh g^{-1} ,这里比容量的增加归因于层间距的扩张以及有机电解液的溶胀作用。



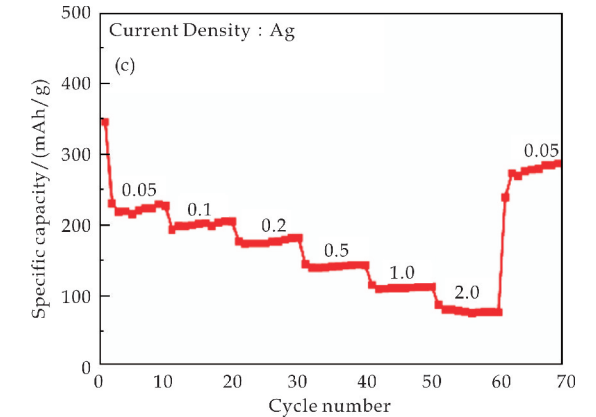
(a)在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下的充放电曲线



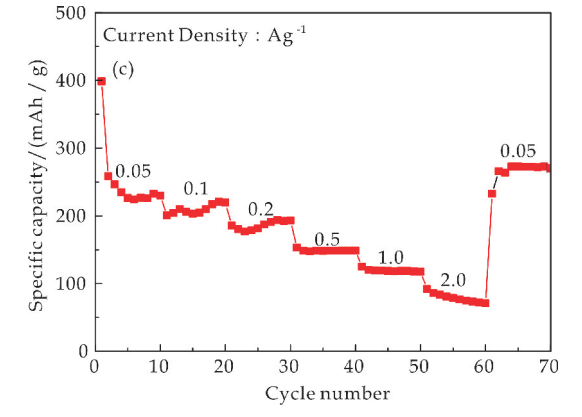
(b)在 0.1 Ag^{-1} 电流密度下的循环性能



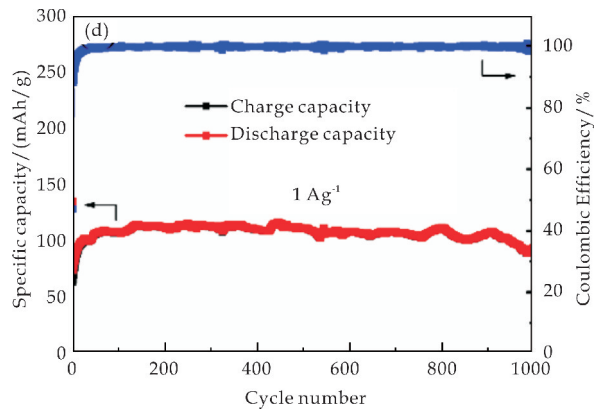
(b)在 0.1 Ag^{-1} 电流密度下的循环性能



(c)倍率性能

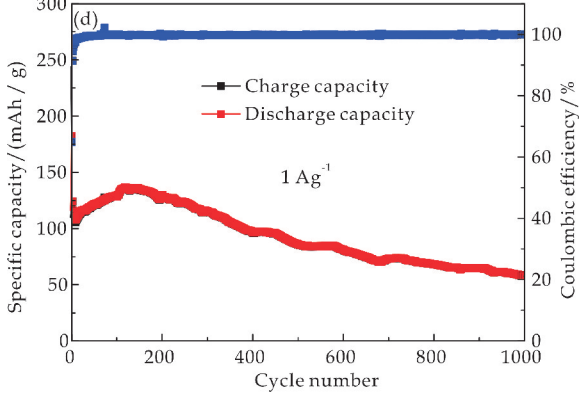


(c)倍率性能



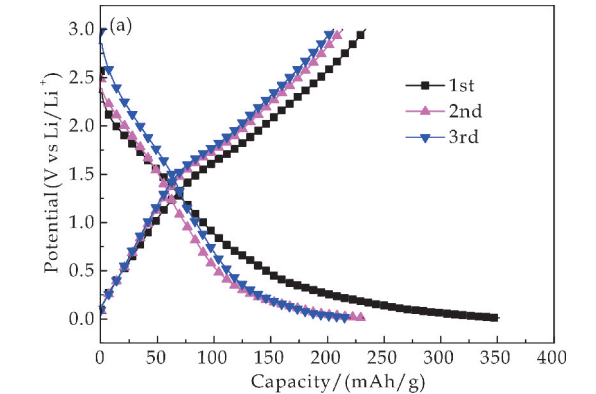
(d)在 1 Ag^{-1} 的电流密度下循环 1 000 次

图 6 HF 刻蚀 V_2AlC 的电化学性能



(d)在 1 Ag^{-1} 的电流密度下循环 1 000 次

图 7 HCl/NaF 刻蚀 V_2AlC 的电化学性能



(a)在 0.1 Ag^{-1} 的电流密度下的充放电曲线

从图 6(d)可以看出,在 1 000 次长循环后容量略有下降(降至 94 mAh g^{-1});从图 7(d)可以看出,前 150 次容量有所提升,循环 150 次后容量逐渐下降,在 1 000 次长循环后容量降至 58 mAh g^{-1} . 相比较而言, HCl/NaF 刻蚀所得样品的锂电性能较 HF 刻蚀所得样品的锂电性能没有很大程度的提高,这是由于 HCl/NaF 刻蚀引入了杂质氟铝酸钠($Na_5Al_3F_{14}$)和多种官能团($-O/-F$),使得界面的活性变差,电荷转移和离子传输变得困难;另外,多种表面化学元素与锂离子之间的副反应加重使得结构的稳定性变的更差,进而影响了其循环性能.

表 1 V₂CT_x 的电化学性能对比

材料	方法	循环性能	参考文献
V ₂ CT _x	HF	248 mAh·g ⁻¹ (100 次) at 0.1 A·g ⁻¹ 94 mAh·g ⁻¹ (1 000 次) at 1 A·g ⁻¹	本文
V ₂ CT _x	NaF /HCl	243 mAh·g ⁻¹ (500 次) at 0.5 A·g ⁻¹ 257 mAh·g ⁻¹ (140 次) at 0.1 A·g ⁻¹	[12]
V ₂ CT _x	HF	260 mAh·g ⁻¹ (150 次) at 1 C 125 mAh·g ⁻¹ (150 次) at 10 C	[18]
V ₂ CT _x @ VO ₂	水热法	284 mAh·g ⁻¹ (100 次) at 0.1 A·g ⁻¹ 125 mAh·g ⁻¹ (1000 次) at 1 A·g ⁻¹	[8]
V ₄ C ₃ T _x	HF	225 mAh·g ⁻¹ (300 次) at 0.1 A·g ⁻¹	[9]

3 结论

本文以 V₂AlC 为前驱体,采用 HF 和 HCl/NaF 作为刻蚀剂对其刻蚀,观察对比了两种刻蚀产物的物相、形貌、元素含量以及电化学性能.结果发现,前者刻蚀后可得到了层间距较大且分层效果较好的 V₂CT_x,后者刻蚀获得了高纯的 V₂CT_x,但样品中还存在氟铝酸钠(Na₅Al₃F₁₄)杂质.随后对得到的样品进行了电化学性能表征,HF 和 HCl/NaF 刻蚀得到的 V₂CT_x 在 0.1 A g⁻¹ 的电流密度下循环 100 次,放电比容量分别为 248 mAh g⁻¹,266 mAh g⁻¹;在 1A g⁻¹ 的电流密度下循环 1 000 次,可逆比容量分别为 94 mAh g⁻¹,58 mAh g⁻¹.对比可知,HF 刻蚀得到的 V₂CT_x 表现出了较好的电化学性能,在大电流密度下具有较好的循环性能.

参考文献

[1] Naguib M,Kurtoglu M,Presser V,et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂ [J]. Advanced Materials,2011,23(37):4 248-4 253.

[2] Anasori B,Lukatskaya M R,Gogotsi Y,et al. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. Nature Reviews Materials,2017,2:16 098.

[3] Naguib M,Halim J,Lu J,et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society,2013,135(43):15 966-15 969.

[4] Lee E,Vahid Mohammadi A,Yoon Y,et al. Two-dimensional vanadium carbide MXene for gas sensors with ultra-high sensitivity toward nonpolar gases[J]. ACS Sensors, 2019,4:1 603-1 611.

[5] Khazaei M,Ranjbar A,Arai M,et al. Electronic properties and applications of MXenes: A theoretical review [J]. Journal of Materials Chemistry C,2017,5:2 488-2 503.

[6] Naguib M,Mochalin V N,Barsoum M W,et al. 25 th anni-

versary article:MXenes:A new family of two-dimensional materials[J]. Advanced Materials 2014,26(7):992-1 005.

[7] Borysiuk V N,Mochalin V N,Gogotsi Y,et al. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides Ti_{n+1}C_n (MXenes)[J]. Nanotechnology,2015,26(26):265 705-265 714.

[8] Luo W,Liu Y,Li F,et al. H₂O₂ assisted hydrothermal oxidation of partially etched vanadium carbides(MXene) and their electrochemical properties as anode for Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science,2020,523:146 387.

[9] Zhou J,Lin S,Huang Y,et al. Synthesis and lithium ionstorage performance of two-dimensional V₄C₃ MXene [J]. Chemical Engineering Journal,2019,373:203-212.

[10] Lei J C,Zhang X,Zhou Z,et al. Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications[J]. Frontiers of Physics,2015,10(3):276-286.

[11] 郑伟,杨莉,张培根,等. 二维材料 MXene 的储能性能与应用[J]. 材料导报,2018;32(8):2 513-2 537.

[12] Liu F,Zhou J,Wang S,et al. Preparation of high-purity V₂C MXene and electrochemical properties as Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society,2017, 164(4):A709-A713.

[13] Zhang H,Wang L,Shen C,et al. Synthesis of NaV₆O₁₅ nanorods via thermal oxidation of sodium-intercalated 2D V₂CT_x,and their electrochemical properties as anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta,2017,248: 178-187.

[14] Hu J,Xu B,Ouyang C,et al. Investigationson V₂C and V₂CX(X=F,OH) monolayer as a promising anode material for Li ion batteries from first-principles calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2014,118 (42):24 274-24 281.

[15] Alhabeab M,Maleski K,Anasori B,et al. Guidelines for synthesis and processing of 2D titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene)[J]. Chemistry of Materials,2017,29 (18):7 633-7 644.

[16] Alhabeab M,Maleski K,Mathis T S,et al. Selective etching of silicon from Ti₃SiC₂(MAX) produces 2D titanium carbide (MXene)[J]. Angewandte Chemie International Edition,2018,130(19):5 542-5 546.

[17] Li T,Yao L,Liu Q,et al. Fluorine-free synthesis of high purity Ti₃C₂T_x(T=—OH,—O) via alkali treatment[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 130 (21):6 623-6 227.

[18] Ganegoda H,Jensen D,Olive D,et al. Photoemission studies of fluorine functionalized porous graphitic carbon [J]. Journal of Applied Physics,2012,111:053 705.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0105-07

构筑 TiO₂/碳纤维多级增强树脂基 复合材料研究

费 杰, 李 盟, 郑欣慧

(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:为了改善碳纤维/酚醛复合材料的界面性能,可以通过溶胶-凝胶法和水热法在碳纤维与树脂之间引入了 TiO₂ 薄膜层、纳米线层,来实现多级增强.本文系统研究了不同厚度的薄膜层对复合材料力学性能和摩擦学性能的影响.结果表明,当溶胶-凝胶法涂覆 3 次并水热生长纳米线时,薄膜层的厚度为 0.1 μm 时,复合材料具有最大的弯曲强度,较原始样品增加了 32.8%.而且,其平均摩擦系数为 0.17,磨损率最小且相较于原始样品降低了 39.8%.

关键词:碳纤维; TiO₂ 薄膜层; 弯曲强度; 摩擦系数; 磨损率

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

Study on the construction of TiO₂/carbon fiber multi-level reinforced resin-based composites

FEI Jie, LI Meng, ZHENG Xin-hui

(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:In order to improve the interface performance of carbon fiber/phenolic composites, TiO₂ thin film layer and nanowire layer were introduced between carbon fiber and resin by sol-gel method and hydrothermal method, so as to achieve multistage enhancement. The effects of different thickness of thin films were systematically studied on the mechanical properties and tribological properties of composites. The results showed that when sol-gel coating was applied for 3 times and the nanowires were hydrothermal grown, the maximum bending strength of the composite was obtained when the thickness of the thin film was 0.1 μm, which was 32.8% higher than that of the original sample. In addition, the average friction coefficient of the composite was 0.17, and the wear rate was reduced by 39.8% compared with the original.

Key words:carbon fiber; TiO₂ thin film layer; bending strength; friction coefficient; wear rate

* 收稿日期:2020-06-11
基金项目:国家自然科学基金项目(51872176)
作者简介:费 杰(1981—),男,河南太康人,教授,博士,研究方向:摩擦材料、复合材料

0 引言

碳纤维具有高抗热震性、高比模量、高抗拉伸强度、化学性质稳定以及自润滑性能等优点被用作复合材料的主要承载成分^[1,2]。碳纤维与基体的界面性能在复合材料的应用中起着举足轻重的作用^[3]。然而,碳纤维表面呈化学惰性,浸润性差,使界面强度降低,影响了碳纤维复合材料的整体机械性能^[4-6]。因此,碳纤维表面改性以调节与树脂基体的界面粘合性是当前研究的重要课题。

在碳纤维表面生长纳米氧化物以改善复合界面已成为研究热点。Yao X 等^[7]研究采用电泳沉积法在碳纤维表面沉积羧化碳纳米管,以得到良好的碳纤维/树脂界面。结果表明,改性复合材料具有较高的抗剪强度,界面抗剪强度提高了 89.4%,层间抗剪强度提高了 58.6%。Deka B K 等^[8]成功地在碳纤维表面接枝 CuO 纳米线后,复合材料的机械性能得到显著改善,拉伸强度和模量分别提高了 42.8% 和 33.1%。因此,纳米氧化物在碳纤维表面生长是良好的发展方向,有利于提高复合材料的性能。

TiO₂ 作为一种重要的无机材料,具有硬度适中、表面活性高、制备工艺简单和形貌可控等优点^[9,10]。研究者将颗粒状、棒状和薄膜状 TiO₂ 与碳纤维协同,用于改善复合材料的界面性能和摩擦学性能,效果明显。Zhang G 等^[11]将 TiO₂ 纳米颗粒引入到短切碳纤维复合摩擦材料中,TiO₂ 纳米颗粒在摩擦过程中充当“滚轴”,延缓了在机械外力下碳纤维引起的剥离破碎,提高了耐磨性能。Jiang Z 等^[12]研究了亚微米 TiO₂ 颗粒对短切碳纤维增强聚苯硫醚基复合材料摩擦磨损行为的影响,当 TiO₂ 颗粒体积分数为 5% 时,复合材料表现出最低的磨损率。然而,一些研究表明,树脂基体和碳纤维之间粘合处的断裂是导致复合材料失效的主要因素^[13,14]。因此,研究人员建议在纳米氧化物和树脂基体之间引入过渡层,以进一步改善两者之间的结合。

基于此,本文提出了一种在碳纤维和树脂基体之间引入 TiO₂ 纳米线—TiO₂ 薄膜过渡层的新思路,以构筑多级增强体,有效地提高了复合材料的界面结合强度,进而提升复合材料的综合性能。

1 实验部分

1.1 原材料

增强纤维: PAN 基 3K 平铺碳纤维布;基体: 丁腈橡胶改性酚醛树脂;钛源: 钛酸四丁酯,化学

纯,上海试剂。

1.2 实验仪器及分析方法

采用 X 光衍射仪(D/max2200PC)对碳纤维及其表面 TiO₂ 物相及结晶度进行表征;采用美国 FEI 公司的 Q45 型扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行表征分析;采用美国 FEI 透射电子显微镜(TEM)对 TiO₂ 薄膜、纳米线与碳纤维之间结合情况进行进一步表征;采用英国 X 光电子能谱对碳布纤维表面物质变化及官能团变化情况进行分析表征;采用傅里叶红外光谱仪(VERTE70,Bruker)测试碳布纤维表面基团种类进行分析表征;采用济南中路昌试验机公司 WDW-50H 型万能试验机对复合材料进行弯曲性能测试。

采用 CFT-I 型表面综合性能测试仪(兰州中科凯华科技有限公司)测试样品的摩擦学性能。在不同的加载压力 and 不同电机转速测试条件下,测定样品的动摩擦系数和磨损量等。CFT-I 型表面性能综合测试仪由多个功能模块组成,摩擦材料样品的摩擦学特性可以使用不同的摩擦方法进行测试,例如旋转,环形块和往复运动。主要的测试方法是往复摩擦。

测试仪的主要的性能指标如下:摩擦方式为面-面接触;转速 300~600 r/min,加载压力 50~200 N;对偶件为铜块;润滑油为 N32 机油。测试前,将样品放入烧杯中用润滑油浸透,时间应超过 24 h,并进行磨合处理,在低压力、低转速下,在 30 min 内多次进行摩擦磨损实验,使样品摩擦系数稳定在一定范围。样品尺寸:长、宽、高分别为 50 mm、30 mm、0.6 mm。

根据 GB/T 13826-2008,测量连续啮合循环后样品的磨损率。样品的磨损率计算公式如式(1)所示:

$$V = (A \times \Delta h) / (n \times 1/2 I_0 \omega^2) \quad (1)$$

式(1)中: V —磨损率, mm³/J; A —样品接触面积, mm²; ΔH —样品厚度的变化, mm; n —参与周期数; I_0 —总惯量, Kg m²; ω —相对角速度, rad/s。

样品的磨损量计算公式如式(2)所示:

$$V = \sum_{i=1}^n (\Delta Y_i - M) \times \Delta X_i \times d \quad (2)$$

式(2)中: V —磨损量, mm³; d —样品磨损痕迹的长度, mm; $\Delta Y_i - M$ —样品磨损痕迹的深度, mm; ΔX_i —样品磨痕宽度, mm; n —制动次数。

1.3 样品制备

(1)碳纤维预处理

碳纤维裁剪为 $5\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 的长方形并锁边,将碳纤维置于丙酮和无水乙醇比例为 $1:1$ 的混合溶液中浸泡 $24 \sim 48\text{ h}$,去除碳纤维表面的上浆剂.随后将上述处理后的碳纤维浸泡于 H_2O_2 溶液 24 h ,浸泡后取出用去离子水进行清洗,放置在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 电热鼓风干燥箱中烘干,得到活化碳纤维.

(2) 碳纤维表面预制 TiO_2 薄膜层

配置 TiO_2 溶胶:取 300 mL 无水乙醇于烧杯,逐滴加入浓盐酸 3 mL ,并持续搅拌.再向上述溶液中加入 60 mL 钛酸四丁酯,持续搅拌 30 min ,陈化 12 h ,得到 TiO_2 溶胶.将(1)中活化碳纤维安装至提拉镀膜机上,并将碳纤维浸泡于上述 TiO_2 溶胶中 5 min ,以 10 mm/min 速度取出碳布,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱中热处理 15 min ,随后自然冷却.此步骤分别反复 $1, 3, 5$ 次,得到不同厚度的 TiO_2 薄膜-碳纤维.

(3) 构筑 TiO_2 纳米线-薄膜多级增强体

称取 33.2 g 的 NaOH 溶于 $500\text{ mL H}_2\text{O}$ 中,取上述(1)中原始碳纤维和(2)中不同厚度 TiO_2 薄膜-碳纤维分别浸没于氢氧化钠水溶液中,装入反应釜内并转移到温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 均相水热仪中反应 8 h .将所得碳纤维彻底浸没于 0.2 M 盐酸水溶液中,并置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱中 10 h .随后将碳纤维洗净烘干后置于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中热处理 3 h .最终得到不同厚度的 TiO_2 纳米线- TiO_2 薄膜多级增强碳纤维,分别标记为 C0、C1、C3 和 C5.

(4) 碳纤维/树脂基复合材料制备

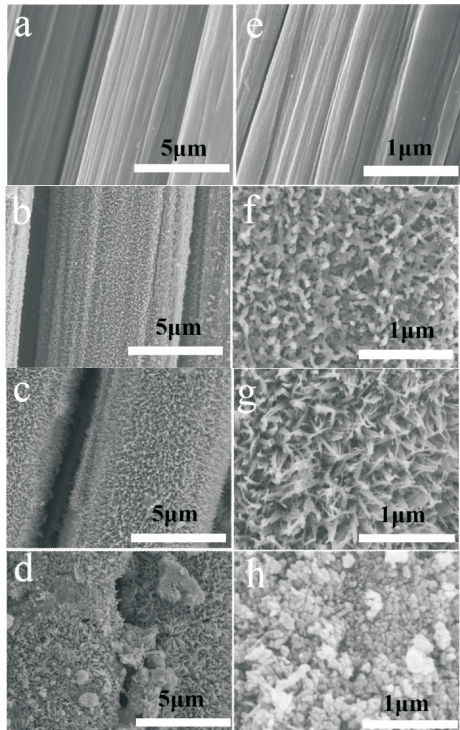
取上述所制备的碳纤维,将其浸没于质量分数约为 30% 的酚醛树脂溶液,得到复合材料预制体.随后,采用平板硫化机将预制体热压成型,温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$,压力 10 MPa ,时间 10 min ,最终得到碳纤维增强树脂基复合材料.由 C0、C1、C3 和 C5 所制备的复合材料依次命名为 CFRP0、CFRP1、CFRP3、CFRP5.

2 结果与讨论

2.1 样品的表面特性

CF 表面改性前后的 SEM 图像如图 1 所示.原始碳纤维(图 1(a)、(e))表面相对光滑整齐,在纤维的生产过程中,产生一些沿其纵向分布的狭窄的平行沟槽.从图 1(b)、(f)可以看出,镀 1 层膜厚的碳纤维表面被大量的 TiO_2 纳米棒覆盖.高放大倍率 SEM 图像(图 1(f))显示,纳米棒为立方体形状,并且沿碳纤维横截面呈放射状分布,杂乱生长.镀 3 层膜的碳纤维经水热处理后,低倍率和局部放大的 SEM 图像如图 1(c)、(g)所示.由图 1(c)可知,碳纤维表面覆盖着紧密且呈线形的 TiO_2 纳米

棒,且线状物尺寸大致一致.高倍放大后(图 1(g))可以清晰观察到 TiO_2 纳米线垂直生长且密切排列,彼此之间交错相连,显著改善了碳纤维的表面粗糙度,极大地增加了接触面积,有利于提高复合材料的粘结强度.样品 C5 的扫描图如图 1(d)、(h)所示,碳纤维表面有许多大小不同的小球随机堆叠在纳米线的顶部且杂乱无序.



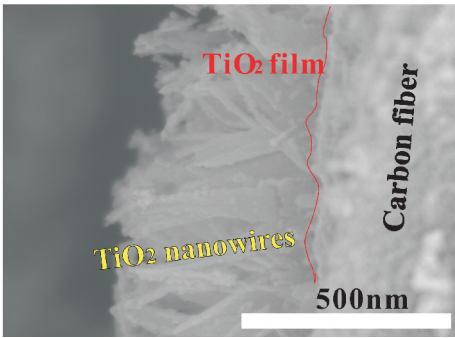
(a)、(e)C0 (b)、(f) C1 (c)、(g)C3 (d)、(h) C5

图 1 不同样品的 SEM 图

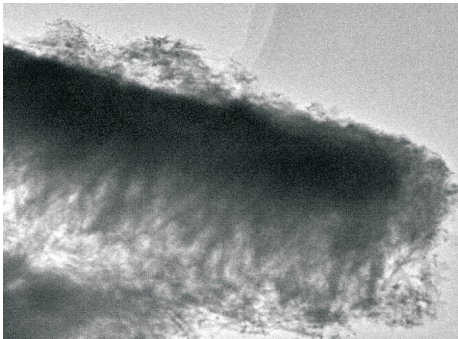
图 2(a)、(b)展示了在镀 3 层膜后碳纤维上生长的 TiO_2 纳米线的 SEM 和 TEM 图像.从图 2 可以看出,在碳纤维和纳米线之间存在厚度约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜,纳米线的长度约为 $0.4\text{ }\mu\text{m}$.由图 2(b)可知,碳纤维被一层致密的 TiO_2 纳米线完全包覆.结果表明,在 TiO_2 薄膜层表面已成功地生长出了 TiO_2 纳米线,并成功构筑了多级增强体,这与 SEM 扫描结果一致.

改性前后纤维的 XRD 图谱如图 2(c)所示.与标准卡(PDF 41-1487)相比,原始碳纤维(C0)在约 25 ° 处可以看到一个明显的馒头峰,这归因于碳纤维的非晶态结构.当碳纤维表面生长的 TiO_2 纳米线,馒头峰明显减弱,改性后的碳纤维均在 2-Theta 角分别为 $25.3\text{ }^\circ(101)$, $37.8\text{ }^\circ(004)$, $48\text{ }^\circ(200)$, $54.5\text{ }^\circ(211)$ 和 $62.1\text{ }^\circ(213)$ 出现明显的衍射峰,与锐钛矿型 TiO_2 标准卡(PDF 21-1272)相一致.随着碳纤维表面膜层数的增加,锐钛矿型 TiO_2 的晶面的衍射峰的强度变得越来越明显.从图 2(d)可以观察到 TiO_2 纳米线的晶格间距为 0.35 nm ,这

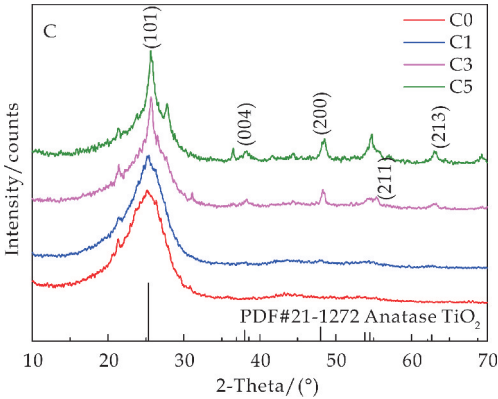
与锐钛矿型 TiO_2 的(101)晶体结构相对应(PDF 21-1272). 此结果与之前的 XRD 测试结果一致.



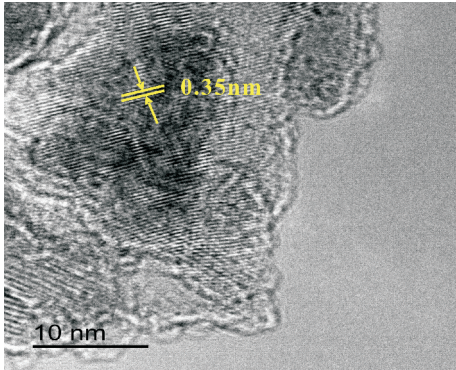
(a) C3 的 SEM 图像



(b) C3 的 TEM 图



(c) 不同样品的 XRD 图



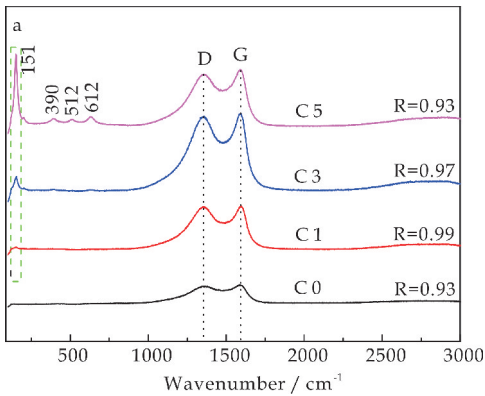
(d) C3 的 TEM 图

图 2 C3 的 SEM 图像、TEM 图和不同样品的 XRD 图

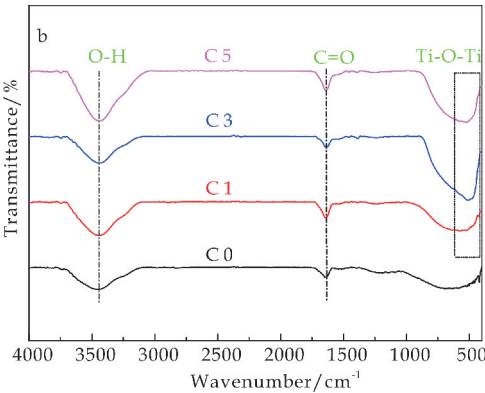
为了探究碳纤维改性前后的结构特征,利用拉

曼光谱做进一步证实,其结果如图 3(a)所示. 对于改性后的碳纤维样品,碳纤维在 $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 处 D 峰和 G 峰的波峰几乎没有变化,说明在镀膜和水热过程中碳纤维表面未受到明显损伤^[15,16]. 此外,样品 C3 的 $R(I_D/I_G)$ 值从原始 CF 的 0.93 增加到 0.97,这表明碳纤维表面无序碳原子的增加更有利于 TiO_2 纳米线在碳纤维上的垂直生长. 同时,在波数约 151 cm^{-1} 、 390 cm^{-1} 、 512 cm^{-1} 和 612 cm^{-1} 处出现的吸收峰,这些都属于锐钛矿相 TiO_2 经典的拉曼吸收峰.

不同样品的红外光谱如图 3 (b) 所示. 从图中可以看出,在波数约为 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处有两个强度峰值,这分别对应于一 OH 和 C=O 的伸缩峰. 改性后的碳纤维,在 490 cm^{-1} 附近的强峰属于 Ti—O—Ti 的伸缩振动峰,说明 TiO_2 纳米线已经在碳纤维表面成功生长,这与之前的拉曼图谱表征结果一致.



(a) 不同样品的 Raman 图



(b) 不同样品的 FTIR 图

图 3 不同样品的 Raman 谱图(a) 和 FTIR 谱图(b)

碳纤维改性前后的表面化学元素进行 XPS 表征结果如图 4 所示. 表 1 列出了 C0、C1、C3 和 C5 的表面原子相对浓度. 由图 4 (a)可知,原始碳纤维的表面主要由 C 和 O 组成. 经过溶胶-凝胶和水热处理后,表面出现了钛元素,表明 TiO_2 纳米线已

成功生长在碳纤维表面,这与之前的 XRD 和 Raman 表征结果一致. 不同样品的元素组成见表 1, 随着镀膜层数的增加,钛含量从最初的 5.97% 增加到 11.91%,说明 TiO₂ 纳米线已经在 CF 表面成功生长. 表面原子 O 1s/C 1s 比值急剧上升至 70.2%,说明 TiO₂ 纳米线原位生长显著提高了 CF 的表面活性.

原始 CF 的 O 1s 峰(图 4 (b))主要为 -O-C, -OH 和 -OH 峰. C 1 的 O 1s 峰(图 4(c))在 529.4 eV 处有一个额外的结合能峰,代表官能团 -O-Ti^[17], 而 -O-C 键消失. 样品 C3 的 O1s 峰(图 4 (d)), -O-Ti 键的含量显着增加,并且 -OH, -OH 的峰含量降低. 对于样品 C5(图 4(e)), -OH 键消失,出现新的 TiO₂ 峰, -O-Ti 含量显着下降. 这表明随着膜层数的增加,TiO₂ 的含量显着增加,并且碳纤维表面上的钛含量也随之增加.

表 1 不同样品表面的相对原子含量 (%)				
Sample	C 1s	O 1s	Ti 2p	O 1s/C 1s
C0	73.9	20.41	0	27.6
C1	66.03	25.47	5.97	38.6
C3	53.11	32.91	10.49	62.0
C5	50.02	35.11	11.91	70.2

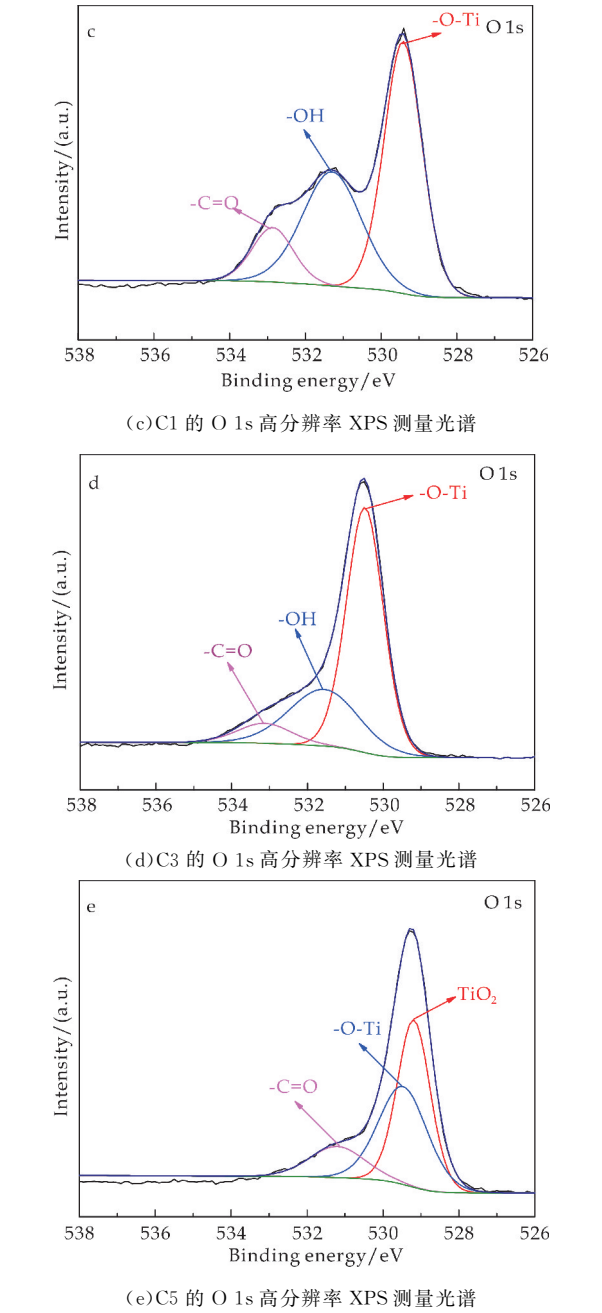
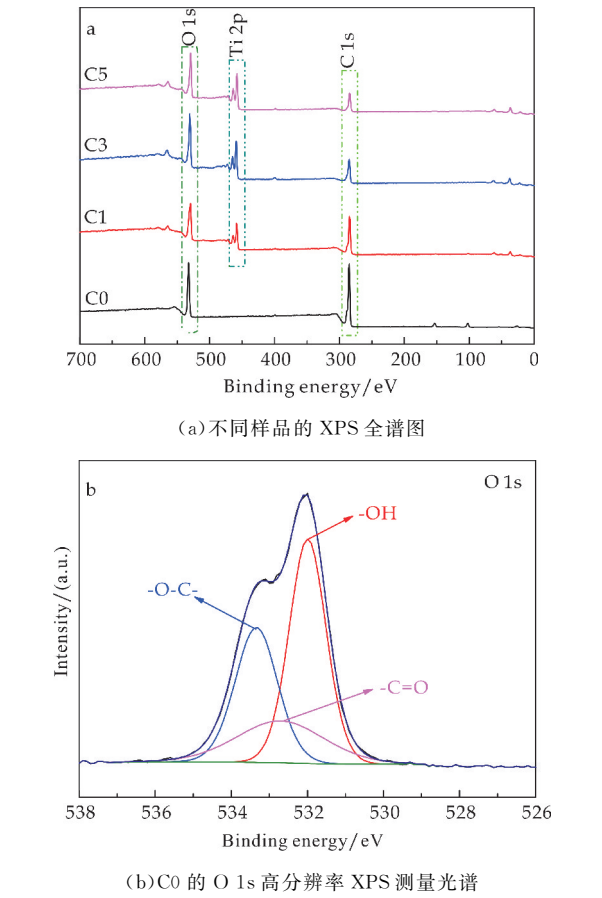


图 4 不同样品的 XPS 全谱图(a)和 O 1s 高分辨率 XPS 测量光谱

2.2 样品的力学性能分析

不同样品的三点弯曲测试的结果如图 5 所示. CFRP0 的抗弯强度仅为 70.2 MPa. 与 CFRP0 相比,改性后复合材料的弯曲强度有所提高. 样品 CFRP1 的弯曲强度仅为 93.1 MPa. 当膜层数进一步增加到 3 层时,测得的 CFRP3 复合材料的最大弯曲强度为 104.5 MPa,比 CFRP0 高 32.8%. 这主要是因为 CF 表面上 TiO₂ 膜层厚度的增加为纳米线奠定了良好的生长条件,并极大地提高了界面结合强度. 但是,CFRP5 的弯曲强度低于 CFRP3,这是由于膜层数增加导致水热生长后大量的 TiO₂

颗粒附着在 CF 的表面. 在外力的作用下, 碳纤维易于从树脂基体上脱落, 从而降低了弯曲强度.

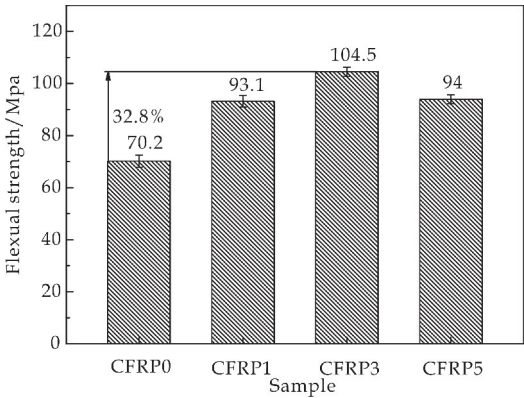
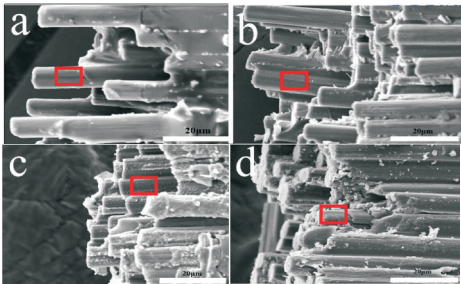


图 5 不同样品的弯曲强度

复合材料三点弯曲断口形貌如图 6 所示. 对于 CFRP0 样品(图 6(a)), 大部分碳纤维从树脂基体中拔出, 拔出的碳纤维表面光滑附着的树脂很少. 同时, 可观察到较大的孔洞, 表明原始碳纤维与树脂基体之间的结合强度弱, 导致复合材料的强度降低; 由图 6 (b) 可知, 样品 CFRP1 孔洞减少, 碳纤维表面附着树脂含量增加, 少量纤维拔出、无明显的树脂脱落. 因此, 界面结合在一定程度上已得到改进; 图 6 (c) 展现了 CFRP3 复合材料的弯曲断面图, 可清楚地观察到其断口较为平整, 碳纤维与树脂基体之间结合紧密, 碳纤维表面完全被树脂所包覆. 此外, 在碳纤维/基体界面上几乎看不到孔洞, 说明界面强度明显提高.

由图 6(d) 可知, 对于 CFRP5, 可以清楚地观察到碳纤维表面覆盖着大量颗粒, 且存在一定数量的孔洞. 此外, 弯曲断口的化学成分相对含量如表 2 所示, 改性后的样品均含有 Ti 元素, 其中 CFRP3 中 Ti 元素含量最高, 达到 20.68%. 从分析中可以看出, 纤维拔出后, 纳米线和颗粒都是残留在碳纤维表面的 TiO_2 . 上述结果充分证明了均匀 TiO_2 薄膜与纳米线可以提高碳纤维/树脂间的界面强度, 从而提高复合材料的力学性能.



(a)CFRP0 (b)CFRP1 (c)CFRP3 (d)CFRP5

图 6 不同样品的弯曲断面形貌及能谱图

表 2 不同样品表面化学元素的相对含量 (%)

Sample	CK	OK	TiK
CFRP0	87.75	12.25	0
CFRP1	83.14	11.98	4.87
CFRP3	67.81	11.52	20.68
CFRP5	70.10	13.53	16.37

2.3 样品的摩擦磨损性能分析

图 7 为不同复合材料的动摩擦系数. 从图可以看出, 样品 CFRP3 的摩擦系数最高且稳定. 表明 CFRP3 在反复滑动摩擦条件下具有优良的摩擦性能.

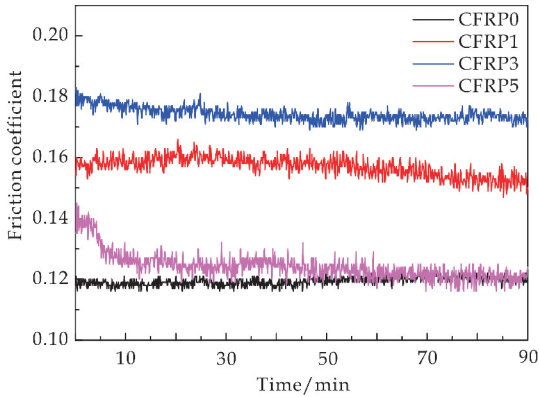


图 7 不同样品的摩擦系数

图 8 为四种样品通过上述连续摩擦试验的磨损率. 从图中可以看出, 样品 CFRP0、CFRP1、CFRP3 和 CFRP5 的磨损率分别为 $2.01 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 、 $1.75 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 、 $1.21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 和 $1.58 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 其中 CFRP3 的磨损率最低, 比原始 CFRP0 复合材料的磨损率降低 39.8%. 进一步证实了 CFRP3 复合材料具有最佳的耐磨性. 由此可知, 构筑 TiO_2 纳米线- TiO_2 薄膜作为树脂基复合材料的增强体可提高材料的耐磨损性能, 延长其使用寿命.

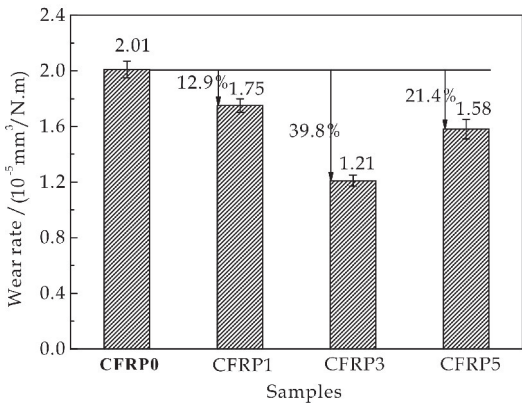
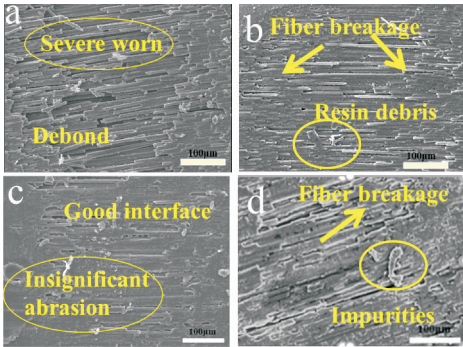


图 8 不同样品的磨损率

不同复合材料的磨损表面形貌如图 9 所示. 从图 9(a) 可以看出, CFRP0 样品表面磨损严重, 可观

察到大量断裂的纤维.这是因为界面结合强度低导致在制动过程中基体发生脱落,纤维直接与对偶块发生摩擦,导致纤维断裂;由图 9(b)可知,样品 CFRP1 断裂纤维的数量减少,纤维表面有大量磨屑存在;观察图 9(c)可知,样品 CFRP3 的磨损表面可以看出纤维基本没有发生断裂,且纤维表面被树脂基体均匀包覆,这主要是由于 TiO₂ 纳米线对树脂基体的强粘合作用,这可以减缓树脂基体的脱落;从图 9(d)可知,样品 CFRP5 表面磨损度增大,树脂基体脱落明显,并伴有大量磨屑的出现.

结合图 1(d)、(h)分析可认为:这是由于过量的团聚的 TiO₂ 在纳米线表面形成不均匀的纳米球,降低了碳纤维/树脂之间的界面结合强度,使界面在制动过程中易产生裂纹和发生滑移,从而导致基体脱落使磨损率增加.综上所述得出,CFRP3 复合材料具有最佳的摩擦磨损性能,得益于 TiO₂ 薄膜与碳纤维之间稳定的结合,以及 TiO₂ 纳米线与树脂基体之间强有力的机械啮合.



(a)CFRP0 (b)CFRP1 (c)CFRP3 (d)CFRP5

图 9 不同样品的表面磨损形貌

3 结论

本文提出了一种简单引入过渡层以提高碳纤维与树脂间结合强度的方法,即采用溶胶-凝胶法和水热法在碳纤维与树脂之间构筑 TiO₂ 纳米线—TiO₂ 薄膜多级增强体.样品 CFRP1、CFRP3 和 CFRP5 的抗弯强度显著高于原始样品,尤其是 CFRP3.此外,CFRP3 摩擦系数高且相对稳定,磨损率最低,且较原始样品降低了 39.8%.构筑纳米线-薄膜多级增强体实现了碳纤维与树脂间界面化学结合和机械啮合的双重作用,显著提高了复合材料的各项性能.

参考文献

fibers and poly(vinylidene fluoride)[J]. J. Colloid Interface Sci. ,2007,313:476-484.

[2] Q. Peng, Y. Li, X. He. Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amidoamine) functionalization [J]. Comp. Sci. Technol. ,2013,74:37-42.

[3] Q. Peng, Y. Shang, X. He. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites[J]. J. Mater. Chem. ,2012,22:5 928-5 931.

[4] Zhang T, Qi L, Li S, et al. Evaluation of the effect of PyC coating thickness on the mechanical properties of T700 carbon fiber tows[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 310-321.

[5] Fu J, Zhang M, Jin L, et al. Enhancing interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy composites via Layer-by-Layer self assembly GO/SiO₂ multilayers films on carbon fibers surface[J]. Applied Surface Science, 2019, 470:543-554.

[6] Yuan J, Zhang Z, Yang M, et al. Surface modification of hybrid-fabric composites with amino silane and polydopamine for enhanced mechanical and tribological behaviors [J]. Tribology International, 2017, 107:10-17.

[7] Yao X, Gao X, Jiang J, et al. Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 132: 170-177.

[8] Deka B K, Kong K, Seo J, et al. Controlled growth of CuO nanowires on woven carbon fibers and effects on the mechanical properties of woven carbon fiber/polyester composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 69:56-63.

[9] X. Yu, H. Wang, Y. Liu, et al. One-step ammonia hydrothermal synthesis of single crystal anatase TiO₂ nanowires for highly efficient dye-sensitized solar cells[J]. J. Mater. Chem. ,2013,1:2 110-2 115.

[10] S. S. Mali, H. Kim, C. S. Shim, et al. Surfactant free most probable TiO₂ nanostructures via hydrothermal and its dye sensitized solar cell properties[J]. Sci. Rep. ,2013,3: 3 004-3 009.

[11] Zhang G, Chang L, Schlarb A K. The roles of nano-SiO₂ particles on the tribological behavior of short carbon fiber reinforced PEEK[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(7-8):1 029-1 035.

[12] Jiang Z, Gyurova L A, Schlarb A K, et al. Study on friction and wear behavior of polyphenylene sulfide composites reinforced by short carbon fibers and sub-micro TiO₂ particles[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3-4):734-742.

[13] 王雪飞, 张永刚, 陈友汜, 等. 碳纤维多尺度增强体的研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2013, 38(5):40-46.

[1] K. K. C. Ho, S. Lamoriniere, G. Kalinka, et al. Interfacial behavior between atmospheric-plasma-fluorinated carbon



* 文章编号:2096-398X(2020)06-0112-06

Sm³⁺ 掺杂 TiO₂ 锂离子电池负极材料的制备及其性能

殷立雄, 白培杰, 霍京浩, 韩 浪, 李书航

(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:以六水合硝酸钐(Sm(NO₃)₃ · 6H₂O)和钛酸四正丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)为原料,无水乙醇和乙酰丙酮为溶剂,采用溶剂热法制备出 Sm³⁺ 掺杂 TiO₂(TiO₂:Sm³⁺)纳米晶.与 TiO₂ 相比,Sm³⁺ 掺杂可以减小材料在充放电过程中的体积膨胀,提高结构稳定性.结果表明,TiO₂:Sm³⁺ 作为锂离子电池负极材料在 1 A/g 电流密度下首次放电比容量可达 529.3 mAh/g,100 次循环后容量为 92.8 mAh/g,从第二圈循环后库伦效率保持在 85%以上,表现出良好的循环稳定性.

关键词:TiO₂:Sm³⁺; 溶剂热法; 负极; 锂离子电池

中图分类号:TB43; TM912

文献标志码:A

Synthesis and properties of Sm³⁺ doped TiO₂ anode material for lithium ion battery

YIN Li-xiong, BAI Pei-jie, HUO Jing-hao, HAN Lang, LI Shu-hang

(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: TiO₂:Sm³⁺ nanocrystals were synthesized by solvothermal method with Sm(NO₃)₃ · 6H₂O and tetrabutyl titanate as raw materials, anhydrous ethanol and acetylacetone as solvent. Compared with TiO₂, Sm³⁺ doping can reduce the volume expansion and improve the structural stability of the materials during charging and discharging. The results show that TiO₂:Sm³⁺ nanocrystals, as the anode material of lithium ion batteries, exhibit a high initial specific discharge capacity of 529.3 mAh/g at 1 A/g. After 100 cycles, the capacity stabilizes at 92.8 mAh/g and the coulombic efficiency retain above 85% after the second cycle, displaying a superior cycling stability.

Key words: TiO₂:Sm³⁺; solvothermal method; anode; lithium ion battery

* 收稿日期:2020-07-22

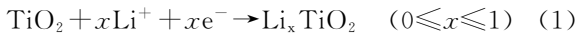
基金项目:国家自然科学基金项目(51772178); 陕西省科技厅科技创新计划项目(GXYD1.8)

作者简介:殷立雄(1974—),男,甘肃临洮人,教授,博士,研究方向:功能薄膜及纳米材料

0 引言

随着人类社会不断进步和经济的飞速发展,煤、石油、天然气等不可再生能源日渐枯竭,随之而来的生态环境问题也日益加剧,对人类的生存和发展造成了威胁^[1,2]. 因此,开发清洁能源、发展可持续储能技术已变得日趋重要. 锂离子电池(Lithium ion batteries, LIBs)由于具有高能量密度、自放电小、无记忆效应、长循环稳定性和相对安全性等优点被广泛应用于便携式电子设备、混合动力汽车等领域^[3].

LIBs 负极替代材料多种多样,最具代表性的有硅基负极材料、金属氧化物、金属或金属复合物以及过渡金属氮化物等^[4]. 其中,过渡金属氧化物 TiO₂ 由于其安全性、低成本、环保性和高稳定性等特点被认为是具有较高研究价值的替代材料之一^[5]. 锐钛矿型 TiO₂ 具有边缘高度畸变的 TiO₆ 八面体构成的锯齿状链堆积结构,因而成为一种重要的嵌锂主体材料,其主要储锂机理如式(1)所示^[6]:



理论上,1 mol TiO₂ 可以嵌入 1 mol Li⁺,理论比容量为 336 mAh/g,接近商业化石墨负极材料的理论比容量 372 mAh/g^[7]. 然而,TiO₂ 是一种典型的半导体材料,其较低的电导率($\sim 1.9 \times 10^{-12}$ S/m)以及 Li⁺ 扩散系数($10^{-15} \sim 10^{-9}$ m²/s)极大地限制了 TiO₂ 电极材料的发展^[8-10].

元素掺杂可以改善 TiO₂ 的导电性,是解决上述问题的有效方法之一. 在 TiO₂ 基体中,掺杂各种不同的元素多有报道. 2015 年,Reddy 等^[11]将 Fe、Zr、V、Mn 元素掺入 TiO₂ 晶格中,最终发现 Zr 在 TiO₂ 的取代中获得了最佳的性能,60 次循环结束后在 1.0~2.6 V 的电压范围内表现出约 160 mAh/g 的最佳可逆容量. 而采用相同工艺掺杂 Sn、Ni/Nb 得到了 SnO₂-TiO₂ 和 NiO-Nb₂O₅-TiO₂ 的复合电极,表现出与 TiO₂ 相当的电化学性能,但在长循环中容量衰减较慢. Mechthild 等^[12]将不同浓度的 Sn 掺杂到锐钛矿 TiO₂ 中,在 3~0.05 V 的电压范围内 Sn 掺杂样品的性能优于未掺杂的 TiO₂. Ti_{0.85}Sn_{0.15}O₂ 在 500 次充放电循环后保持了 240 mAh/g 的相对较高的比容量. 2020 年,Cai 等^[13]采用溶胶-凝胶煅烧方法制备了 N 掺杂 TiO₂ 锂离子电池负极材料,不仅提供了较短的导电路径和强的电子接触界面,而且还具有大的比表面积,阻碍了纳米颗粒的聚集,使其具有优

异的储锂性能. Abhilash 等^[6]采用溶胶-凝胶法制备了 Sm_xTi_{1-x}O₂ 纳米颗粒,作为 LIBs 负极材料显示了良好的循环稳定性,Sm_{0.1}Ti_{0.9}O₂ 具有较低的电荷转移电阻,使锂离子移动变得更容易.

本文采用溶剂热法制备 Sm³⁺ 掺杂 TiO₂ (TiO₂ : Sm³⁺) 纳米晶,研究 Sm³⁺ 对 TiO₂ 的组成、形貌及电化学性能的影响. 研究发现 Sm³⁺ 掺杂可提高材料的比表面积,且使 TiO₂ 结构变得稳定,在 Li⁺ 嵌入和脱出过程中减小体积膨胀,提高材料的电化学性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验中采用的原材料有:六水合硝酸钐(Sm(NO₃)₃ · 6H₂O,分析纯)、钛酸四正丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti,分析纯)、无水乙醇(分析纯)、乙酰丙酮(分析纯).

1.2 TiO₂ : Sm³⁺ 纳米晶的制备

首先,将 15 mL 乙酰丙酮加入到 55 mL 无水乙醇中,在搅拌状态下缓慢滴加 2.55 g 钛酸四正丁酯,使其完全溶解,得到溶液 A;随后,加入一定量的 Sm(NO₃)₃ · 6H₂O 至溶液 A 中,其中 Sm/Ti 的摩尔比为 0.75%,搅拌使其完全溶解,得到溶液 B;最后,将溶液 B 移至 100 mL 的对位聚苯酚水热内衬中,用不锈钢水热釜密封后在恒温烘箱中 200 °C 的温度下反应 24 h,待反应结束,将反应釜底部的白色沉淀用无水乙醇反复离心洗涤数次得到产物,并将产物在 60 °C、12 h 条件下真空干燥,得到 TiO₂ : Sm³⁺. 为了对比,同时采用上述方法制备了纯相 TiO₂.

1.3 材料表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪(XRD,D/max2200P),采用 Cu 靶 K α 射线($\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$),扫描角度范围为 20 °~70 °,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 5 °/min,对样品的晶相组成和物相定性测定. 采用场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800)观察样品的微观形貌. 通过能量色散光谱(EDS)测试各元素在材料内部的含量及分布情况. 采用透射电子显微镜(TEM,Tecnai G2 f20)观察晶体形貌以及进行晶格间距分析. 利用美国麦克仪器公司生产的 ASAP2460 比表面积分析仪(BET)测试氮气等温吸附-脱附曲线,来确定材料的比表面积.

1.4 电化学性能测试

1.4.1 LIBs 组装

将所制备的材料作为 LIBs 负极的活性物质,按活性物质:乙炔黑:聚偏氟乙烯(PVDF)为 7:2:1 的质量比进行称量,将上述材料置于洁净的玛瑙研钵中,滴加适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP),研磨 10~15 min,使混合物成为均匀的浆料状,随后将调好的浆料均匀地涂布在铜箔上,铜箔置于干燥箱中干燥过夜,去除负极材料中的溶剂和水分.使用切片将干燥后的极片切成直径为 16 mm 的圆形电极,用分析天平称量该电极片和相同大小的空白铜箔片的质量,并记录相应的数据.其中,每个小电极片上活性物质的质量是该电极片和空白铜箔片质量之差的 70%.将上述记录好标号和质量电极片转移到充满氩气的手套箱中备用.

在真空手套箱(水、氧气含量 <0.5 ppm)中以负极壳-弹片-垫片-锂片-隔膜的顺序组装 CR-2032 型纽扣式 LIBs,将制备好的 LIBs 放置 24 h 后进行电化学性能测试.

1.4.2 循环伏安(CV)测试

循环伏安曲线可以用来研究电极材料在充放电过程中发生的氧化还原反应和可逆程度,进而可以对充放电程度进行评估.本论文采用上海辰华仪器公司的型号为 CHI604 的电化学工作站对 LIBs 进行 CV 测试,测试电压范围为 0.01~3 V,扫速为 0.1 mV/S.

1.4.3 倍率性能测试

倍率性能是将不同电流密度下电池的充放电比容量进行对比,以此判断材料能否承受较大的电流密度变化.本文采用深圳市新威新能源技术有限公司的型号为 BST-5V/50 mA 的多通道电池测试仪对 LIBs 倍率性能进行测试.在电流密度为 0.1 A/g、0.2 A/g、0.5 A/g、1.0 A/g、2.0 A/g 和 0.1 A/g 下对电池进行充放电测试.在充放电循环期间,记录每个电流密度下的充电与放电比容量值,以此判断材料的倍率性能.电压测试范围为 0.01~3.0 V,测试温度为室温.

1.4.4 恒流充放电性能测试

充放电性能测试是直观了解电极材料电化学性能好坏的基本测试手段,可以得到所测电极样品的充放电容量及循环稳定性等.纽扣电池的恒流充放电特性同样是在深圳新威 BST-5V/50 mA 多通道电池测试仪上测试的.电流密度为 1 A/g,测试内容包括电压与充放电比容量关系,循环性能及相对应的库伦效率.电压测试范围为 0.01~3.0 V,循环周期为 100 次.

1.4.5 电化学阻抗谱(EIS)测试

EIS 即通过测量阻抗随正弦波频率的变化,进而分析电化学反应过程中所产生的各类型的阻抗值,例如欧姆阻抗、电解液阻抗、SEI 膜阻抗、电荷转移阻抗等.采用上海辰华 CHI604 电化学分析仪进行测试,频率范围为 0.01~ 10^5 Hz.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO_2 和 $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的 XRD 图谱.如图 1 所示, TiO_2 在 25.32° 、 37.90° 、 48.14° 、 53.94° 、 55.02° 和 62.66° 位置分别观察到明显的衍射峰,所有的衍射峰都与纯锐钛矿相标准卡片(PDF. 21-1272)相对应,分别代表 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面,峰形尖锐且无其他杂峰,说明本方法成功合成了结晶性良好的锐钛矿相 TiO_2 材料.与纯 TiO_2 相比, $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图谱并无明显变化,表明 Sm^{3+} 的掺杂对 TiO_2 晶型结构没有明显影响.

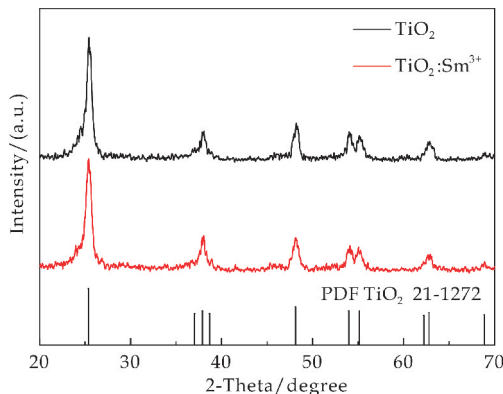


图 1 TiO_2 和 $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图谱

2.2 SEM 和 TEM 分析

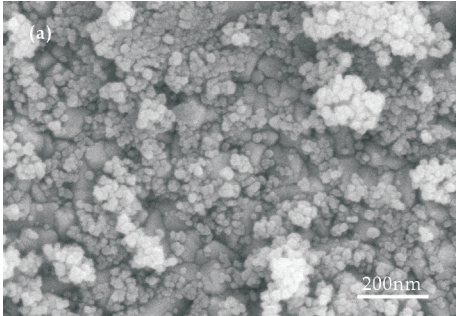
图 2 是本实验制备的 TiO_2 和 $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 的 SEM 图.由图 2(a)、(b)可以看出, TiO_2 样品的粒径为 10 nm 左右, $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 样品粒径略小于纯 TiO_2 ,约为 8 nm.对比分析发现,掺杂前后样品形貌并未发生变化,但 Sm^{3+} 的引入使 $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的整体微观形貌趋于完整均一.图 3 为 $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 纳米晶的 EDS 图,从图 3 中可以看出 Ti、O 和 Sm 元素在样品中均匀分布.

为了进一步分析 TiO_2 和 $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 的组成和形貌,采用 TEM 对其进行表征.如图 4(a)所示, TiO_2 形貌为圆形纳米颗粒,粒径约为 10 nm;图 4(b)是 TiO_2 纳米晶的 HRTEM 图,从图中可以看出 TiO_2 样品的晶格条纹间距是 0.352 nm,对应于

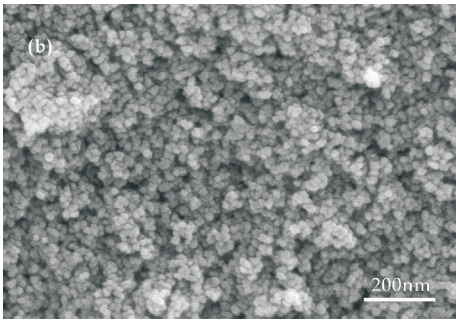
锐钛矿相 TiO₂ (101) 晶面的晶面间距;图 4(c) 显示了 TiO₂ : Sm³⁺ 样品的形貌也是圆形的纳米颗粒,但粒径相较于 TiO₂ 样品更小,约为 8 nm,这与 SEM 结果一致;图 4(d) 显示 TiO₂ : Sm³⁺ 样品的晶格间距出现了 0.352 nm 和 0.363 nm 两种,相对于 TiO₂ 的(101)晶面间距,0.363 nm 明显大于原始间距值,原因是 Sm³⁺ 的半径较大,进入部分 TiO₂ 的晶格中,导致晶格间距变大,这证明了 Sm³⁺ 成功被掺杂到 TiO₂ 的晶格内部^[14].

2.3 BET 分析

图 5 为掺杂前后两样品的 N₂ 等温吸附-脱附曲线. 从图 5 可以看出,这是一种 H4 型滞后回线的 IV 型等温线,TiO₂ 和 TiO₂ : Sm³⁺ 的比表面积分别为 77.668 9 m²/g 和 101.681 8 m²/g. 相比之下,掺杂后的 TiO₂ : Sm³⁺ 具有较大的比表面积.

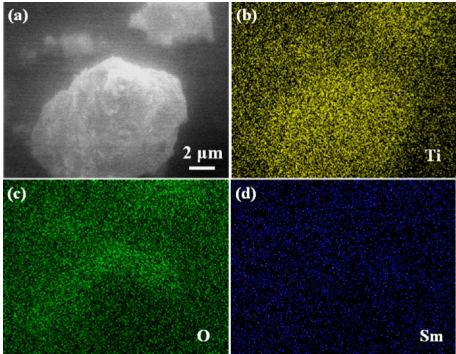


(a) TiO₂



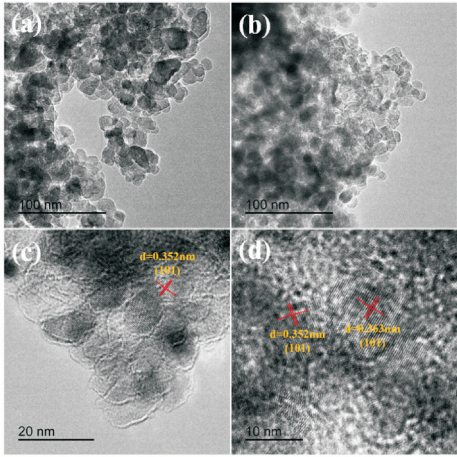
(b) TiO₂ : Sm³⁺

图 2 掺杂前后样品的 SEM 图



(a)SEM 图 (b)Ti (c)O (d)Sm

图 3 TiO₂ : Sm³⁺ 样品的元素分布图



(a)、(c)TiO₂ (b)、(d)TiO₂ : Sm³⁺

图 4 掺杂前后样品的 TEM 和 HRTEM 图

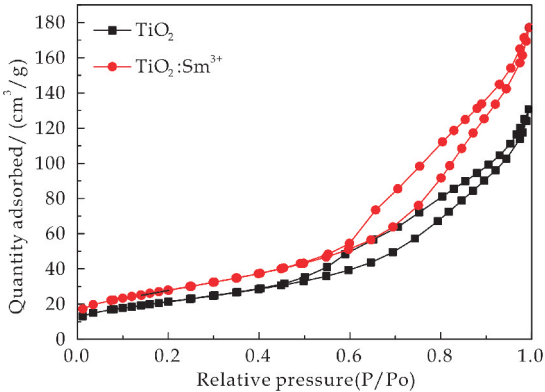


图 5 TiO₂ 和 TiO₂ : Sm³⁺ 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线

2.4 电化学性能测试

如图 6 所示为 TiO₂ 和 TiO₂ : Sm³⁺ 样品在 1 A/g 电流密度下 100 次的循环性能图. 从图 6 可以明显地看出,TiO₂ : Sm³⁺ 样品的可逆容量高于 TiO₂ 样品,100 次循环后容量保持在 92.8 mAh/g,高于 TiO₂ 样品的 72.3 mAh/g. 且从第二圈充放电后 TiO₂ : Sm³⁺ 样品的库伦效率保持在 85% 以上. 这是由于相对于 Ti⁴⁺ 离子,低价的 Sm³⁺ 稳定了 TiO₂ 材料的结构,在 Li⁺ 嵌入和脱出过程中没有较大的体积膨胀,表现出良好的循环稳定性^[6]

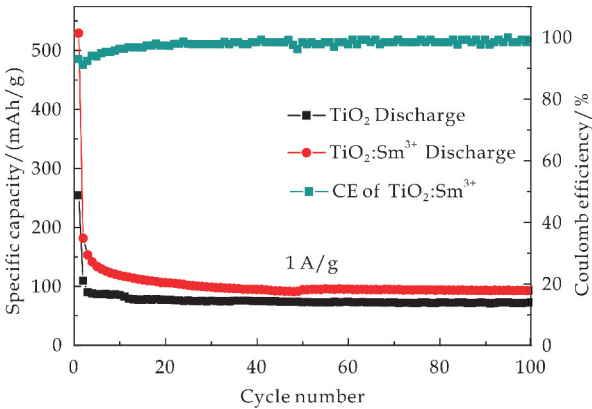


图 6 TiO₂ 和 TiO₂ : Sm³⁺ 样品的循环性能图

倍率性能是 LIBs 实际应用要考虑的另一个重要因素,因此将这两个样品在不同的电流密度下进行倍率性能测试.如图 7 所示,在 0.2 A/g,0.5 A/g,1 A/g,2 A/g 的电流密度下,TiO₂:Sm³⁺ 样品的可逆容量分别为 175.7 mAh/g,125.8 mAh/g,100.1 mAh/g,90.2 mAh/g,恢复到 0.1 A/g 时放电比容量为 198.8 mAh/g,而纯 TiO₂ 在上述电流密度下的可逆容量分别为 160.7 mAh/g,118.2 mAh/g,90.5 mAh/g,66.5 mAh/g 和 181.7 mAh/g.在不同电流密度下 TiO₂:Sm³⁺ 样品可逆容量均高于纯 TiO₂,主要原因是 TiO₂:Sm³⁺ 样品具有较大的比表面积,在电极界面上促进电子和离子的转移,有利于电化学反应的进行^[13].

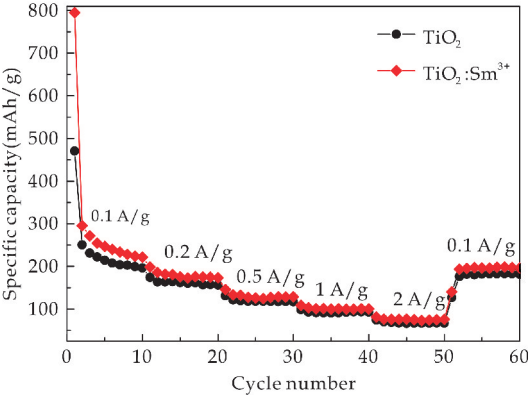
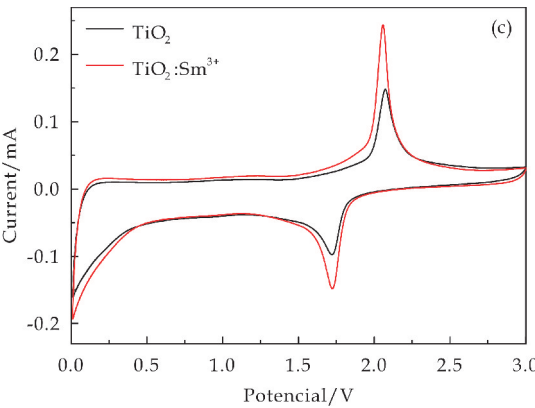
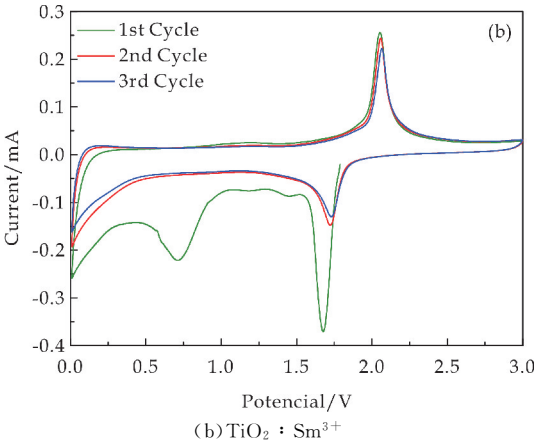
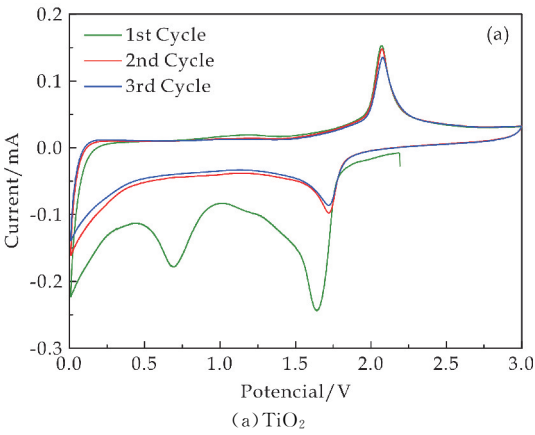


图 7 TiO₂ 和 TiO₂:Sm³⁺ 样品的倍率性能图

图 8(a)、(b) 分别是 TiO₂ 和 TiO₂:Sm³⁺ 样品前三圈的 CV 曲线图.从图 8 可以看到,TiO₂ 在第一圈的充放电过程中出现 2 个还原峰和 1 个氧化峰,0.7 V 处出现的还原峰主要是电解质的不可逆还原及非晶态 Li₂O 和固体电解质界面层(SEI 膜)的形成^[15,16],这步反应会产生较大的不可逆容量,这也是可逆容量损失的主要原因.位于 1.64/2.07 V 处的一对还原/氧化峰是锐钛矿型 TiO₂ 中 Li 嵌入/脱出的特征反应,对应于四方锐钛矿和正交相 Li_xTiO₂ (TiO₂ + xLi⁺ + xe⁻ ⇌ Li_xTiO₂) 之间可逆的两相转变^[17].TiO₂:Sm³⁺ 的 CV 曲线出峰位置和数量与 TiO₂ 相同,氧化还原峰重叠性较好,但图 8(c) 显示 TiO₂:Sm³⁺ 样品的氧化还原峰电流更高, CV 曲线面积更大,说明 TiO₂:Sm³⁺ 材料具有更好的电化学可逆性^[6,18].

为了进一步研究 Sm³⁺ 掺杂对 TiO₂ 电极材料的动力学影响,对 LIBs 进行了 EIS 测试.如图 9 所示,TiO₂ 和 TiO₂:Sm³⁺ 的 EIS 曲线均由高频区的半圆和低频区的斜线组成的,半圆弧的直径代表电荷转移电阻(R_a)的大小,半圆直径越大则 R_a 越大.插图是所组装的 LIBs 等效电路模型,R_s 为电解液阻抗,反应了电解液和电极间的导电性能.如表 1 所示,TiO₂:Sm³⁺ 的 R_a 和 R_s 均小于 TiO₂ 样品,表明 TiO₂:Sm³⁺ 导电性提高,具有更快的电荷传输特性.



(c) TiO₂ 和 TiO₂:Sm³⁺ 样品第二圈 CV 曲线

图 8 掺杂前后样品的 CV 曲线

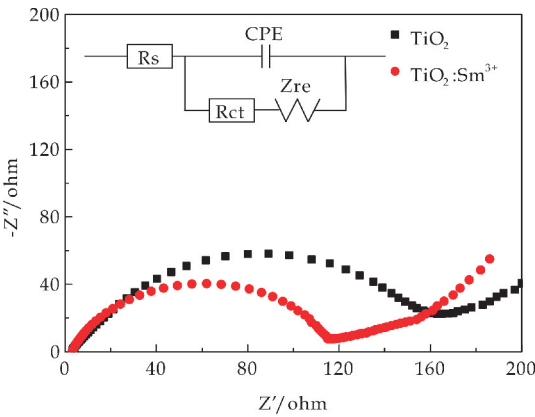


图 9 TiO₂ 和 TiO₂:Sm³⁺ 样品的 EIS 图谱及等效电路(插图)

表 1 TiO ₂ 和 TiO ₂ : Sm ³⁺ 材料的扩散系数				
样品	R_s	R_a	σ	D_{Li}
	$/(\Omega\text{cm}^2)$	$/(\Omega\text{cm}^2)$	$/(\Omega\text{cm}^2\text{ s}^{-0.5})$	$/(\text{cm}^2\text{ s}^{-1})$
TiO ₂	5.6	129.6	70.3	1.4×10^{-19}
TiO ₂ : Sm ³⁺	4.6	108.2	15.2	6×10^{-18}

此外,锂离子扩散系数可用来评估锂离子在电极材料中扩散的快慢,由公式(2)得出,

$$D=R^2T^2/2A^2n^4F^4C^2\sigma^2$$
 (2)

$$Zre=R_a+R_s+\sigma\omega^{-1/2}$$
 (3)

式(2)中: R 是气体常数($8.314\text{ Jmol}^{-1}\text{ K}^{-1}$); T 是绝对温度(298 K); A 是电极片的表面面积; n 是每摩尔电极材料转移的电荷数; F 是法拉第常数($96\ 500\text{ C/mol}$); C 是锂离子的摩尔浓度; σ 是 Warburg 因子,由公式(3)阻抗实部 Zre 和低频区角频率 ω 的线性关系计算得出.

根据公式(2)得到 TiO₂ 和 TiO₂ : Sm³⁺ 电极的锂离子扩散系数分别为 $1.4\times10^{-19}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $6\times10^{-18}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,说明 TiO₂ : Sm³⁺ 材料在电池充放电过程中具有更高的锂离子扩散动力.

3 结论

本文采用溶剂热法成功制备了粒径约为 8 nm 的 TiO₂ : Sm³⁺ 纳米晶. BET 结果显示,掺杂后材料具有大的比表面积.通过电化学测试发现,与纯 TiO₂ 相比,TiO₂ : Sm³⁺ 具有高的放电比容量(529.3 mAh/g),在 1 A/g 电流密度下循环 100 圈后容量稳定在 92.8 mAh/g ,第二圈充放电后库伦效率保持在 85%以上,循环稳定性好;电化学阻抗减小,锂离子扩散速度加快.由此说明,Sm³⁺ 掺杂可以作为一种改性手段来改善 TiO₂ 结构稳定性和电导率低的问题,进而提高锂离子电池的电化学性能.

参考文献

[1] R Costanza,P Earis,K Hubacek,et al. Priority areas at the frontiers of ecology and energy[J]. Ecosystem Health and Sustainability,2018,4(10):243-246.

[2] S Alexander,P Yacoumis. Degrowth,energy descent, and 'low-tech' living: Potential pathways for increased resilience in times of crisis[J]. Journal of Cleaner Production,2016, 197:1 840-1 848.

[3] C Wu,H Yang,C Wu,et al. Flower-like structure of SnS with N-doped carbon via polymer additive for lithium-ion battery and sodium-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,750:23-32.

[4] J L Tirado. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: State-of-the-art and future prospects[J]. Materials Science & Engineering R Reports, 2003,40(3):103-136.

[5] F Wang,C Liu,J Zhang,et al. Research status and prospect of TiO₂ anode materials for lithium-ion batteries[J].

Chinese Journal of Power Sources,2018,42(2):301-303.

[6] K P Abhilash,P C Selvin,B Nalini,et al. Investigations on the influence of Sm³⁺ ion on the nano TiO₂ matrix as the anode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds,2017,710:205-215.

[7] B Zhao,Z Shao. From paper to paper-like hierarchical Anatase TiO₂ film electrode for high-performance lithium-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterials and Interfaces,2012,116(33):17 440-17 447.

[8] L Li,G Jiang,C An,et al. Hierarchical Ti₃C₂@TiO₂ MXene hybrids with tunable interlayer distance for highly durable lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2020, 12(18): 10 369-10 379.

[9] J Huo,Y Xue,Y Liu,et al. Low-temperature preparation of mesoporous TiO₂ honeycomb-like structure on TiO₂ nanotube arrays as binder-free anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 863:114 088-114 092.

[10] J Huo,Y Xue,L Zhang,et al. Hierarchical TiO₂-x nanoarchitectures on Ti foils as binder-free anodes for hybrid Li-ion capacitors[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2019,555:791-800.

[11] M V Reddy,N Sharma,S Adams,et al. Evaluation of undoped and M-doped TiO₂, where M=Sn,Fe,Ni/Nb,Zr,V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method[J]. Royal Society of Chemistry Advances,2015,5:29 535-29 544.

[12] L Mechthild,J Ian,N M Makwana,et al. High power TiO₂ and high capacity Sn-doped TiO₂ nanomaterial anodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources,2015,294:94-102.

[13] J Cai,L Chen,X Chen. Facile fabrication of N-doped TiO₂ nanoparticles/carbon composite with excellent electrochemical properties for lithium ion batteries[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20 (4):2 452-2 459.

[14] J Shi,J Zheng,Y Hu,et al. Photocatalytic degradation of methyl orange in water by samarium-doped TiO₂ [J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25 (4): 489-496.

[15] X Xiong,C Yang,G Wang,et al. SnS nanoparticles electrostatically anchored on three-dimensional N-doped graphene as an active and durable anode for sodium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10 (8):1 757-1 763.

[16] X Yu,M Arumugan. Electrode-electrolyte interfaces in lithium-based batteries [J]. Energy & Environmental Science,2018,11(3):527-543.

[17] Y Yao,Y Li,C Li,et al. Core-shell structured bi-amorphous SiO₂ @ TiO₂ composite for lithium-ion batteries anode material with ultra-stable performance[J]. Chemistry Select,2020,5(17):5 198-5 204.

[18] Z Liu,B Liu,P Guo,et al. Enhanced electrochemical kinetics in lithium-sulfur batteries by using carbon nanofibers/manganese dioxide composite as a bifunctional coating on sulfur cathode [J]. Electrochimica Acta, 2018, 269:180-187.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0118-06

锌镁共掺反蛋白石羟基磷灰石的制备 及其药物缓释性能

冯丽娜, 王莉丽*, 周烨民, 王秀峰, 刘鑫鑫, 侯旭日

(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 380 ± 10 nm 的聚苯乙烯微球为原料,采用胶晶模板法制备了反蛋白石羟基磷灰石和锌镁共掺杂反蛋白石羟基磷灰石(掺杂量为 1%~5% mol). 对制备的锌镁掺杂前后的反蛋白石羟基磷灰石的形貌、物相、官能团进行了表征并对其药物缓释性能进行研究. 结果表明,随锌镁共掺杂量从 1 mol% 增加至 5 mol%,样品中有较明显的前驱体残留物致使有序孔壁坍塌,微观形貌缺陷逐步增加,结晶度逐渐下降并出现杂相. 1 mol% 锌镁共掺杂的反蛋白石羟基磷灰石具有良好的微观形貌、物相,表现出良好的药物缓释性能. 在药物缓释性能对比实验中,1 mol% 的锌镁共掺样品对阿莫西林的载药能力明显提升,对于该药物的控制释放能力,掺杂前后没有明显的改变.

关键词:羟基磷灰石; 锌; 镁; 反蛋白石; 药物缓释

中图分类号:TB321 **文献标志码:** A

Preparation of zinc and magnesium doped inverse opal hydroxyapatite and drug delivery properties

FENG Li-na, WANG Li-li*, ZHOU Ye-min, WANG Xiu-feng, LIU Xin-xin, HOU Xu-ri

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization of Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The inverse opal hydroxyapatite without and with zinc and magnesium doped (1%~5% mol) were prepared by colloidal template method using 380 ± 10 nm polystyrene microspheres as raw material. The morphology, phase and functional group of the inverse opal hydroxyapatite doping with/without zinc and magnesium were characterized, and its drug delivery performance was investigated. The results showed that with the increase of zinc and magnesium doping amount from 1 mol% to 5 mol%, there were obvious precursor residues in the samples, which led to the collapse of ordered pore wall and the increase of defects, the decrease of crystallinity and the appearance of other phases. The 1 mol% zinc and magnesium doped inverse opal hydroxyapatite had a good morphology and phase, showing a good drug

* 收稿日期:2020-07-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51402179,51272149); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-17)

作者简介:冯丽娜(1993—),女,河南洛阳人,在读硕士研究生,研究方向:功能复合材料

通讯作者:王莉丽(1974—),女,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:生物医用材料、功能复合材料, mariawanglili@126.com

sustained release performance. In the contrast experiment of drug delivery performance, the sample with 1 mol% zinc and magnesium doped had a strong drug loading capacity of amoxicillin, and there was no significant change for the controlled release capacity of the drug without and with zinc and magnesium doped.

Key words: hydroxyapatite; zinc; magnesium; inverse opal; drug delivery

0 引言

近年来,骨科类疾病及相关损害的发生率迅速增加,成为对健康的重大威胁。虽然目前的给药方式能有效地预防和缓解骨病症状,但大多存在有效性低、副作用大等问题^[1,2]。羟基磷灰石(HA)是人体硬组织的主要成分,由于其良好的生物相容性、生物活性、骨传导性和对药物、蛋白质及 DNA 的高亲和力,被广泛用作药物传递、非病毒基因、抗原、酶和蛋白质的载体^[3-5]。

研究表明,骨中大多数天然磷灰石是非化学计量学(缺钙磷灰石晶体),由许多取代元素组成,如阳离子(Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^{+})或阴离子(HPO_4^{2-} 或 CO_3^{2-})^[6-8]。在所有这些离子中, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 是骨和结缔组织所需的微量元素,在体外和体内,通过刺激成骨细胞的增殖和胶原合成,对成骨细胞骨形成有特异性的成骨作用,对成骨细胞骨吸收有选择性的抑制作用^[9]。

此外, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 可以通过改变样品性质直接或间接影响磷酸钙的生物活性,对骨骼组织的生理过程产生直接影响^[10-12]。考虑到 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 的重要作用,将其掺入 HA 可以有效地影响 HA 的理化性质和生物学性质^[13]。因此,与纯 HA 相比,掺杂的 HA 在生物材料中具有更大的应用潜力^[14]。

目前,许多学者对于锌和镁分别掺杂的 HA 在生物医用材料方面进行了大量的研究。Hyehyun Kim 等^[15]采用共沉淀技术合成了纯相及掺锌纳米 HA 作为抗癌药物阿霉素的载体并进行对比分析。结果表明,相比于纯相 HA,掺锌纳米 HA 明显改善了对药物的负载量,提升了样品的负载能力。Dasgupta 等^[16]通过对纯相、掺锌及掺镁纳米 HA 作为蛋白质药物载体的制备并进行了体外药物缓释实验,结果表明,锌镁掺杂 HA 的药物释放速率均高于纯相 HA,并证明锌镁的掺杂提高了 HA 的生物降解能力。

虽然已有大量对掺锌掺镁 HA 作为药物载体的研究报道,但大多都专注于单一掺杂,针对的是纳米 HA 的掺杂研究。本文提出将反蛋白石结构用于药物缓释来控制药物的释放速率,通过胶晶模

板法制备不同掺杂量的锌镁共掺反蛋白石 HA 药物载体,分析了不同锌镁掺杂量对 HA 的形貌、物相、官能团的影响规律,进行以阿莫西林为药物模型的药物缓释性能实验,探究锌镁掺杂量对其药物缓释性能的影响规律及内在机理并将其与纯相反蛋白石 HA 进行了对比分析。

1 实验部分

1.1 原料

硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,纯度 $\geq 99.0\%$,天津市风船化学试剂科技有限公司)、氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,纯度 $\geq 98.0\%$,天津市天力化学试剂有限公司)、氯化锌(ZnCl_2 ,纯度 $\geq 98.0\%$,天津市天力化学试剂有限公司)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,纯度 $\geq 99.7\%$,天津市富宇精细化工有限公司)。

1.2 锌镁共掺前后反蛋白石羟基磷灰石的制备

以苯乙烯单体为原料,采用无皂乳液聚合法制备了聚苯乙烯(PS)微球,通过蒸发自组装制备了 PS 胶晶模板。以硝酸钙和磷酸氢二铵为钙源和磷源,保持钙与磷摩尔比为 1.67。将钙源溶于乙醇溶液,磷源溶于水溶液,待完全溶解且混合后,调节溶液 pH 约为 10,于 40 °C 下恒温搅拌 48 h,制备了混合分散剂体系 HA 前驱体。取 1 g 制备好的 PS 胶晶模板均匀平铺在外径为 80 mm 的布氏漏斗中,称取 15 g 的 HA 前驱体,用胶头滴管均匀地滴在 PS 胶晶模板上,浸渍 5 min 后抽滤 5 min。抽滤后的样品盛放于瓷舟中,在室温下放置 24 h 待晾干后放入电阻炉中去除样品中的有机物微球,得到反蛋白石 HA。按照氯化锌与氯化镁摩尔比 1:1 取代钙,且锌镁加入量分别为 1 mol%、2 mol%、3 mol%、4 mol% 和 5 mol%,保持钙锌镁与磷源的摩尔比为约为 1.67。在其它工艺不变的情况下制备了不同掺杂量的锌镁共掺反蛋白石 HA。

1.3 锌镁掺杂前后反蛋白石羟基磷灰石药物缓释性能实验

配制浓度为 10 mg/mL 的阿莫西林/PBS 缓冲液。将上述制备的样品各取 10 g 浸泡在 200 mL 的混合液中,在室温下静置 24 h 后,将溶液过滤,

取出固体于 60 ℃ 烘干,烘干后的质量变化即为载药量.将载药完成的样品置于 200 mL 的 PBS 缓冲液中,保持温度为 37 ℃ 静置,起初 10 h 内,在 2 h、3 h、6 h 和 10 h 分别取 2 mL 的上清液放入离心管内待测,同时补充相同浓度的新鲜 PBS 缓冲液.之后每隔 5 h 取一次样并加入相同浓度的 PBS 缓冲液直到 40 h 后.

1.4 样品表征

PS 胶晶模板、纯相 HA 及锌镁共掺反蛋白石 HA 的微观形貌由场发射电子显微镜(S-4800,日立公司)表征.锌镁共掺前后反蛋白石 HA 的物相由 X 射线衍射仪(D/max2200PC,理学公司,日本)分析.采用 Renishaw-invia 型显微共焦激光拉曼光谱仪对锌镁共掺前后反蛋白石 HA 的官能团进行测定;不同锌镁共掺杂量及掺杂前后反蛋白石 HA 的载药量由分析天平测定.采用紫外分光光度计测定纯相 HA 及锌镁共掺反蛋白石 HA 的释药性能.

2 结果与讨论

2.1 锌镁共掺反蛋白石羟基磷灰石微观形貌分析

图 1 为单分散的 PS 微球和 PS 胶体晶体模板的 SEM 图.由图 1(a)可知,制备的 PS 微球表面清洁、形貌规则、单分散性良好、平均粒径为 380 ± 10 nm.由图 1(b)可知,PS 胶体晶体模板排列良好,基本按照密排六方排列,此工艺下制备出了形貌完整,质量优良的 PS 胶晶模板.

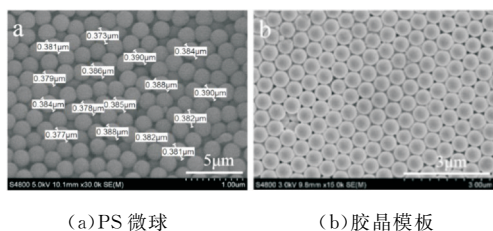


图 1 PS 微球及胶晶体模板的 SEM 图

图 2 为不同锌镁共掺杂量的反蛋白石 HA 的 SEM 图.由图 2 可知,不同锌镁共掺杂量下样品的微观形貌都呈现出反蛋白石结构,但是随着锌镁掺杂量的增多,样品的微观形貌中缺陷增多,结构松散并残留些许前驱体杂质.

如图 2(a) 所示,当锌镁共掺量均为 1 mol% 时,制得的样品基本呈现出良好的反蛋白石结构,少部分区域出现了未完全浸渍的前驱体杂质粘连覆盖在孔结构上.随着锌镁共掺杂量的增加,如图 2(b)~(d) 所示,样品中的反蛋白石结构缺陷增加,孔壁发生坍塌、变形、缺失,孔结构被堵塞且颗

粒细化,未浸入模板空隙中的前驱体增多并覆盖在 PS 微球上,导致煅烧后团聚形成块状残留物覆盖在反蛋白石结构表面.由于锌源镁源的引入,在制备前驱体溶液时随着掺杂量增多会改变前驱体的成分,煅烧时产生其他不同相.在煅烧过程中,不同相的横向或纵向生长速度不同,导致反蛋白石结构的孔壁厚薄不同,孔壁间的结合力不同使孔壁变形、缺失.因此,当锌镁共掺杂量均为 1 mol% 时,得到了缺陷较少,形貌基本良好的反蛋白石 HA.

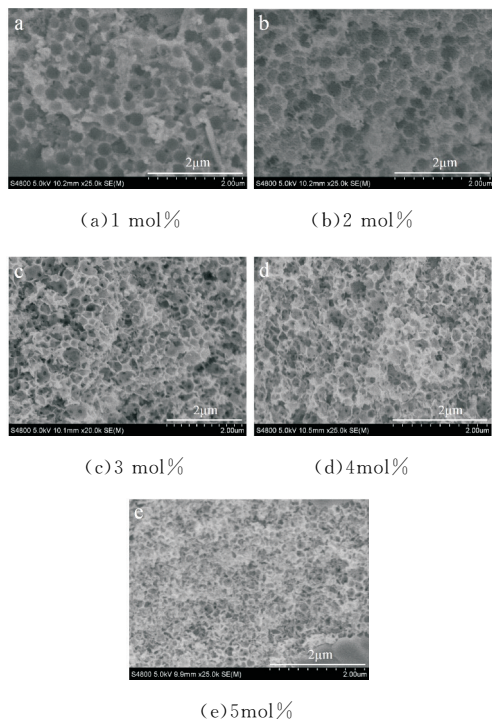


图 2 不同锌镁掺杂量的反蛋白石羟基磷灰石的 SEM 图

2.2 锌镁共掺杂前后反蛋白石羟基磷灰石微观形貌分析

图 3 为锌镁共掺杂前后反蛋白石 HA 的形貌及拉曼分析.由图 3 可知,锌镁共掺杂前后样品的微观形貌中都呈现出反蛋白石结构.在掺杂 1 mol% 锌和 1 mol% 镁后,样品表面有块状、棒状前驱体残留,且有较为明显的孔壁坍塌及残留物覆盖孔道的缺陷存在,如图 3(a) 所示.相比之下,未掺杂的反蛋白石 HA 显示出孔壁完整、残留物较少的良好的微观形貌,如图 3(b) 所示.在毛细管力和抽力作用下,前驱体溶液基本完全填充至 PS 模板的空隙中,因此能够将蛋白石结构完整的拓印,在煅烧后获得了孔壁厚薄均匀,孔径大小均一,结构较为完整反蛋白石 HA^[17].图 3(c) 为锌镁共掺前后样品的拉曼图.锌镁掺杂后 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 位于 431 cm^{-1} 处的拉曼峰几乎消失,处于 631 cm^{-1} 、 $1\,062 \text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰发生位移

且峰变得低且宽. 这与 Yuan 等^[18]的研究结果一致.

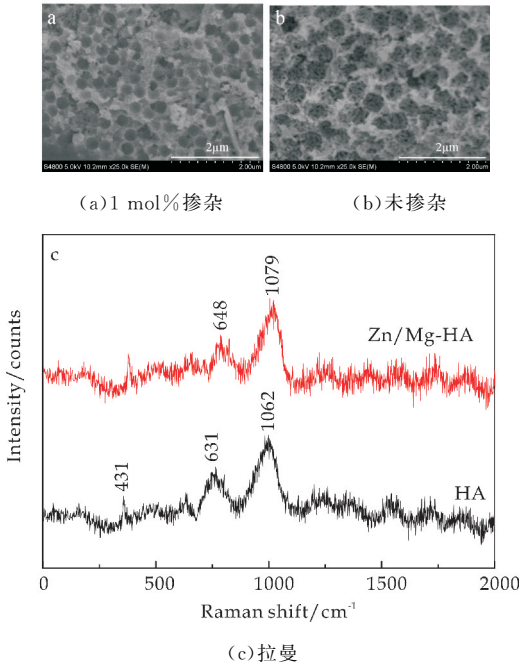


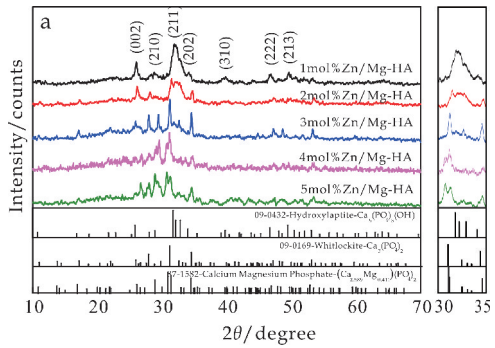
图 3 锌镁共掺杂前后反蛋白石羟基磷灰石的 SEM 及拉曼图

2.3 锌镁共掺杂前后对反蛋白石羟基磷灰石的物相分析

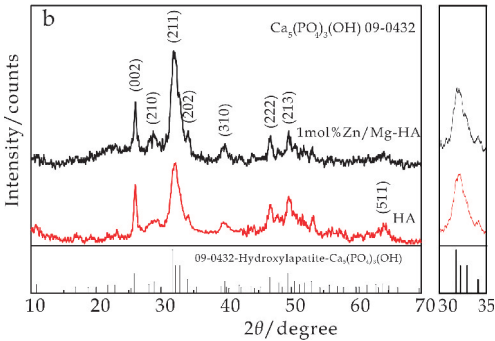
图 4 为锌镁共掺杂前后反蛋白石 HA 的 XRD 图谱. 由图 4(a)可知,不同锌镁掺杂量下的样品的衍射峰均与 HA 标准卡片(JCPDS 卡号 09-0432)的特征峰相对应. 当锌镁掺杂量为 1 mol%时,样品为较为纯净的 HA. 当掺杂量为 2 mol%时,样品的物相发生改变,主晶相衍射峰降低且变宽,同时开始出现 β -TCP 相(JCPDS 卡号 09-0169). 随着掺杂量从 3 mol%增加至 5 mol%,主晶相衍射峰向 β -TCP 相偏移量明显,次级峰降低并消失,同时出现了第三相($\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}$)(PO_4)₂ (JCPDS 卡号 87-1582). 当 Zn、Mg 掺杂入 HA 后,取代钙形成新的配位多面体, Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 之间半径差异导致晶格参数略有收缩. 因此,当掺杂量较小时,煅烧后获得物相单一,但随着锌镁掺杂量的增加,结晶度明显降低.

图 4(b)为锌镁共掺前后对比图,如图所示,未掺杂的反蛋白石 HA 衍射峰尖锐,峰值较高,结晶度较好. 锌镁掺杂量为 1% mol 的样品中,(211)晶面的主晶相衍射峰下降,且掺杂后(511)晶面的特征峰近乎消失,掺杂后样品的结晶度降低. 另一方面,Suchanek 等^[19]通过对锌镁掺杂量低于 1% mol 的 HA 结构研究可知,低于 1% mol 的掺杂对晶格及物相的影响程度较低,进而对 HA 理化性质的改善能

力较微弱. 综上,锌镁共掺杂量为 1% mol 时得到的样品较符合实验要求.



(a) 不同锌镁共掺量



(b) 掺前杂后对比图

图 4 锌镁共掺杂前后反蛋白石 HA 的 XRD 图

2.4 不同锌镁掺杂量的反蛋白石羟基磷灰石药物缓释性能的分析

图 5 为不同锌镁共掺量下的反蛋白石 HA 的药物缓释性能图. 由图 5(a)可知,不同锌镁共掺杂量的样品对阿莫西林药物负载量分别为 92.144、76.236、62.809、46.921 和 39.556 mg/g,载药量随着共掺杂量的增加而减少. 当锌镁共掺杂量为 1 mol%时,样品对阿莫西林负载能力较大. 由吸附质和吸附剂分子间作用力所引起的吸附称为物理吸附^[20]. 在本实验中,药物载体羟基磷灰石与阿莫西林分子之间存在着普遍的弱吸附力,即物理吸附. 一方面,由于锌镁掺杂量的增加使样品的反蛋白石结构缺陷增多,比表面积减小,物理吸附能力下降;另一方面,本实验中,阿莫西林药物分子在溶液中由于脱质子化苯酚的存在带负电荷^[21],对于 HA,由于氢氧根离子在材料表面的吸附,样品表面带负电,但随着锌镁掺杂量的增加样品表面的负电荷逐渐减少,这使得掺杂后的样品的与阿莫西林颗粒之间的静电力增强. 两者共同作用下导致随着共掺杂的增加,载药能力下降. 综上,锌镁共掺杂量为 1 mol%的反蛋白石 HA 显示出对阿莫西林较高的负载能力.

由图 5(b)可知,不同掺杂量下的样品均展示出对阿莫西林良好的缓释能力.在前 5 h 内,均能将药物累积释放率控制在 50%内,最终累积释放率除掺杂量为 1 mol%的样品外均超过 90%.由于释药初期溶液中浓度差较大.因此,对阿莫西林药物的释放速率较快,之后逐渐降低.随着掺杂量的增加,药物载体与阿莫西林药物颗粒之间的静电力随着掺杂量增加而增强,导致吸附的药物颗粒难以释放.因此,锌镁共掺杂量为 1 mol%的反蛋白石 HA 具有较好的药物缓释性能.

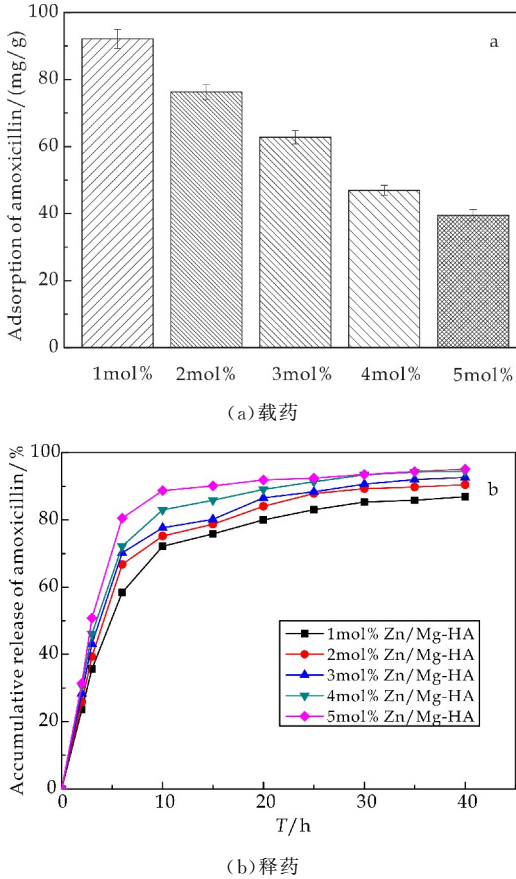


图 5 不同锌镁共掺杂量的反蛋白石 HA 的药物缓释性能图

2.5 锌镁共掺杂前后反蛋白石羟基磷灰石药物缓释性能分析

图 6 为锌镁共掺杂前后反蛋白石 HA 药物缓释性能分析.由图 6(a)可知,锌镁共掺杂为 1 mol%的 HA 载药量为 92.144 mg/g,与未掺杂样品的载药量相比得到了极大的改善.由于药物分子吸附过程中主要依靠物理吸附和静电力相互作用,掺杂 1 mol%后的反蛋白石 HA,微观形貌中缺陷产生的较少,比表面积变化不大,故而产生的物理吸附能力的差异变化不大,吸附能力的差异主要产生于掺杂后样品与药物分子间的静电力相互作用和晶格变形而暴露的更多的活性吸附位点,锌镁粒子的掺杂均会使

HA 晶格畸变而产生生活性吸附位点,但由于 Mg^{2+} (0.65 \AA)半径小于 Zn^{2+} (0.74 \AA),与 Ca^{2+} (0.99 \AA)之间的畸变程度更加显著^[22],因此,共掺杂中 Mg^{2+} 对样品的负载能力起着主导作用.综上,锌镁共掺杂量为 1 mol%的反蛋白石 HA 具有更好的药物负载能力.

由图 6(b)可知,锌镁共掺杂前后的反蛋白石 HA 的药物累积释放率曲线相似,均在前 5 h 内将药物累积释放率控制 50%,都缓解了药物的释放速率.由于锌镁的掺杂, Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 替代缺失的 Ca^{2+} 后静电力相互作用增强以及微观形貌的缺陷增加使物理吸附能力降低,共同影响下使得掺杂前后药物的释放能力差异较小.因此,锌镁共掺杂前后的反蛋白石 HA 的药物释放能力无明显差异.

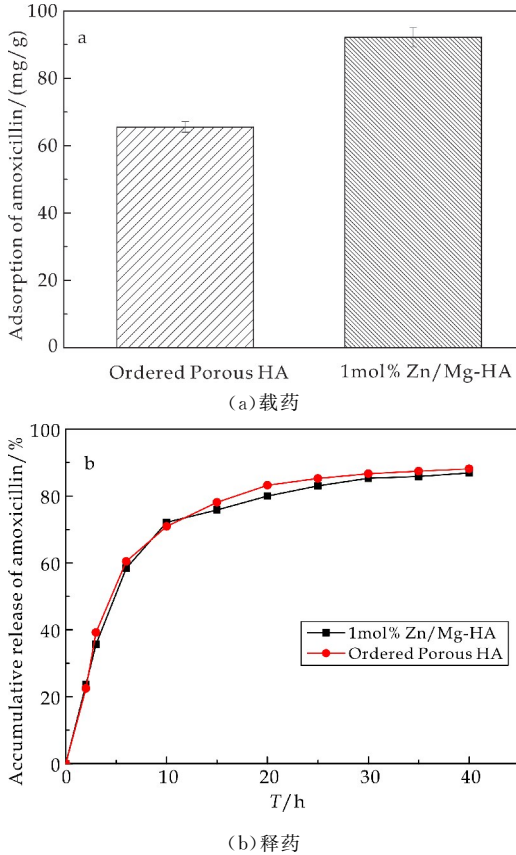


图 6 锌镁共掺杂前后的反蛋白石 HA 的药物缓释性能图

3 结论

- (1)通过调节前驱体溶液中 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量,采用胶晶模板法成功制备了不同锌镁掺杂量 (1%~5% mol)的反蛋白石 HA.
- (2)随着锌镁共掺杂量的增加,样品微观形貌中缺陷增加,结晶度下降并出现杂相. 锌镁共掺杂量为 1mol%时的反蛋白石 HA 有较好的微观形貌

及结晶度, 显示出对阿莫西林良好的载药性能。

(3) 与未掺杂相比, 当锌镁共掺杂量为 1 mol% 时, 由于掺杂后的晶格变形和缺陷增加, 样品暴露了更多活性吸附位点, 掺杂后的有序多孔 HA 对阿莫西林的载药能力得到明显改善, 对于该药物的释放能力, 掺杂前后未发现有明显改善。

参考文献

[1] Xu Y, An L, Chen L, et al. A facile chemical route to synthesize Zn doped hydroxyapatite nanorods for protein drug delivery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 214 (1): 359-363.

[2] 廖建国, 李艳群, 段星泽, 等. CO_3^{2-} 掺杂纳米羟基磷灰石晶体的合成与表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3 011-3 014.

[3] Thian E S, Konishi T, Kawanobe Y, et al. Zinc-substituted hydroxyapatite: A biomaterial with enhanced bioactivity and antibacterial properties[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2013, 24(2): 437-445.

[4] Devanand Venkatasubbu G, Ramasamy S, Ramakrishnan V, et al. Nanocrystalline hydroxyapatite and zinc-doped hydroxyapatite as carrier material for controlled delivery of ciprofloxacin[J]. *3 Biotech*, 2011, 1(3): 173-186.

[5] 刘 斌, 董寅生, 林萍华, 等. 钙磷多孔陶瓷表面明胶处理及体外细胞相容性[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2010, 14(16): 2 891-2 894.

[6] Predoi D, Iconaru S L, Deniaud A, et al. Textural, structural and biological evaluation of hydroxyapatite doped with zinc at low concentrations[J]. *Materials*, 2017, 10 (3): 213-230.

[7] 刘露露. 多孔纳米羟基磷灰石的制备及药物缓释性能[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.

[8] Gunawan, Sopyan I, Naqshbandi A, et al. Synthesis of zinc doped-biphasic calcium phosphate nanopowder via sol-gel method[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 531 (1): 614-617.

[9] Li D L, Huang X, Wu Y D, et al. Preparation of pH-responsive mesoporous hydroxyapatite nanoparticles for intracellular controlled release of an anticancer drug[J]. *Biomaterials Science*, 2016, 4(2): 272-280.

[10] Abdul Wahid M F, Mardziah C M, Hyie K M, et al. Synthesis and characterization of zinc doped hydroxyapatite for bone substitute applications[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 660(46): 942-946.

[11] 马晓雨, 刘永佳, 朱邦尚. 镁掺杂纳米羟基磷灰石的制备及其在载药方面的应用[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(5): 917-924.

[12] Begam H, Kundu B, Chanda A, et al. MG63 osteoblast cell response on Zn doped hydroxyapatite (HAp) with various surface features [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(4): 3 752-3 760.

[13] Suchanek W L, Byrappa K, Shuk P, et al. Preparation of magnesium-substituted hydroxyapatite powders by the mechanochemical-hydrothermal method [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(19): 4 647-4 657.

[14] 刘 伟. 掺杂型一维羟基磷灰石的可控制备及液晶研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2019.

[15] Kim H, Mondal S, Bharathiraja S, et al. Optimized Zn-doped hydroxyapatite/doxorubicin bioceramics system for efficient drug delivery and tissue engineering application[J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (6): 6 062-6 071.

[16] Dasgupta S, Banerjee S S, Bandyopadhyay A, et al. Zn- and Mg-doped hydroxyapatite nanoparticles for controlled release of protein[J]. *Langmuir*, 2010, 26 (7): 4 958-4 964.

[17] Li X P, Wang L L, Gond Z L, et al. Preparation of inverse opal zirconia[J]. *Science of Sintering*, 2018, 50(3): 387-394.

[18] Yuan Q, Wu J, Qin C, et al. One-pot synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite nanocomposites [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 199 (15): 122-130.

[19] Suchanek W L, Byrappa K, Shuk P, et al. Preparation of magnesium-substituted hydroxyapatite powders by the mechanochemical-hydrothermal method [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(19): 4 647-4 657.

[20] Cai C, Bakowsky U, Rytting E, et al. Charged nanoparticles as protein delivery systems: A feasibility study using lysozyme as model protein[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008, 69(1): 31-42.

[21] Prasanna A P S, Venkatasubbu G D. Sustained release of amoxicillin from hydroxyapatite nanocomposite for bone infections[J]. *Progress in Biomater*, 2018, 7(4): 289-296.

[22] Kalita S. J. , H. A. Bhatt. Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization[J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, 27 (4): 837-848.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0124-09

膨润土在传统领域及抗菌材料中的应用研究进展

林 涛,王 俊,殷学风,魏潇瑶

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

摘 要:膨润土因其独特的性质,在传统领域中已具有广泛的应用.近年来,随着科技的发展和研究方法的不断完善,膨润土在抗菌领域的应用亦越来越广泛.天然膨润土并没有抑菌和杀菌的作用,但将其它具有抑菌和杀菌作用的阳离子交换至膨润土层间,就因此而具有了抗菌的功效.本文重点阐述了膨润土在抗菌领域的应用.膨润土可以作为抗菌剂载体、复合材料填料,以及通过阳离子交换法,而应用在涂料、抗菌剂、包装和控释剂等方面,由此赋予了材料更好的力学性能、吸附性能和抗菌性能.最后,文章对膨润土的未来研究和发展情况进行了展望.

关键词:膨润土;传统领域;抗菌领域;涂料;抗菌剂;包装;控释剂

中图分类号:TS761.7 **文献标志码:**A

Research progress on application of bentonite in traditional fields and antibacterial materials

LIN Tao, WANG Jun, YIN Xue-feng, WEI Xiao-yao

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

Abstract: Bentonite has been widely used in traditional fields because of its unique properties. With the development of science and technology and the improvement of research methods in recent years, bentonite has been widely used in the field of antimicrobial resistance. The natural bentonite does not have antibacterial and bactericidal effects. Only by exchanging other cations with antibacterial properties between bentonite layers can bentonite materials have antibacterial effects. This paper summarized the application of bentonite in the field of antibacterial, introduced bentonite as antibacterial carrier and compound filler, and through cation exchange method applied in coating, antibacterial agent, packaging and controlled release formula (CRF), can give the material better mechanical properties, adsorption properties and antibacterial properties. Outlook and prospects are provided as well.

Key words: bentonite; traditional fields; antibacterial fields; coating; antibacterial agent; packaging; CRF

* 收稿日期:2020-09-29
基金项目:国家自然科学基金项目(21978161)
作者简介:林 涛(1977—),男,湖北京山人,教授,博士,研究方向:生物乳胶开发、纸张加工与涂布技术

0 引言

膨润土是国内外开发最早、应用范围最广泛的非金属矿之一,是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产.蒙脱石结构是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2:1 型晶体结构,由于蒙脱石晶格四面体中的 Si^{4+} 易被 Al^{3+} 置换,八面体中的 Al^{3+} 易被 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等较低价阳离子置换,这样使晶格中离子不平衡,促使晶格之间吸附阳离子,故膨润土具有较好的离子交换性^[1,2].由于离子的吸附,晶层间距离增大,更易吸收水分,使得膨润土具有很强的吸湿性,能吸附相当于自身体积 8~20 倍的水量而膨胀至三十余倍^[3].由于阳离子交换量(CEC)较高,膨润土一般可被阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物插层^[4-6].因此,这种矿产因其众多的特性而受到广泛关注.

随着科学技术的迅速发展以及研究方法和手段的不断完善,对膨润土的成分、性质、性能的深入了解和社会发展对矿物原料需求的增加,膨润土的应用越来越广^[7].本文综述了膨润土在传统领域上的应用和近几年国内外将改性膨润土应用在抗菌材料中的进展,膨润土抗菌材料充分利用了中国丰富的膨润土资源,拓展了膨润土的利用价值,创造了巨大的经济效益.

1 膨润土在传统领域的应用

膨润土在传统领域上应用广泛,目前来看其主要应用领域有铸造砂、钻井泥浆、铁矿球团、土木工程、废水处理及动物和家禽饲料等^[8].

在铸造砂方面,预拌砂浆主要用于抹面和砌筑等用量大的工程.为了改善砂浆的可操作性和保水能力,保水增稠剂、防水剂等是砂浆中不可或缺的功能型外加剂^[9].而膨润土因为具有优异的吸水膨胀性、触变增稠性和离子交换性等特性,在预拌砂浆领域可以作为保水增稠剂、防水剂和触变润滑剂.因此膨润土在砂浆领域多有应用. Hu Yang 等^[10]研究了膨润土对水泥砂浆空隙结构和渗透性的影响,实验将不同含量膨润土加入到砂浆中,测定了膨润土水泥砂浆的抗压强度、抗折强度和抗渗压力,并与普通水泥砂浆试件进行了对比.试验结果表明,添加 8% 膨润土可使抗压强度、抗折强度和抗渗压力分别提高 61.48%、42.09% 和 76.47%.其中抗渗压力的提高主要是因为膨润土对水泥砂浆孔隙结构的细化.

在钻井泥浆方面,膨润土粉是配制水基钻井液

的重要基础材料,膨润土与水以一定比例混合后经过化学处理,就可以成为符合要求的钻井液^[11-13].钻井液通常就是泥浆,在钻探油井中,通常将膨润土添加到泥浆中以控制其粘度,降低过滤损失^[14].如 Luciana Avelino Ratkiewicz 等^[15]用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)改性过的膨润土用作植物油基钻井液的增粘剂.这种改性改善了膨润土和流体的有机相之间的相互作用,使膨润土更好的分散到钻井液的连续相中,提高了钻井操作的效率.

在铁矿球团方面,球团矿是高炉的重要炉料,为了增加球团矿的强度,需要在球团矿中添加某种粘结剂.膨润土作为最常见的粘结剂,具有热稳定性好、粘度高、廉价易得的特点^[16,17].单独使用膨润土作为粘结剂会导致铁矿球团品味降低、还原性下降.针对这个问题,冯惠敏等^[18]以腐殖酸和钙基膨润土为原料采用半干法制备了腐殖酸改性膨润土复合粘结剂,改善了膨润土添加量大和腐殖酸持水能力差的缺点.

在土木建筑工程方面,膨润土具有触变特性和屈服应力,使土壤颗粒保持悬浮状态,可用于水利工程的水平防渗,也可用于各类楼房的地下室、水下工程地下垂直以及水平墙面的内外侧,具有很好的防渗效果^[19,20].例如建筑工程中常用到自密实混凝土.自密实混凝土有很好的强度和弹性模量,但是作为一种脆性材料,它本身具有高强度性能的同时却拥有较差的适应变形能力.当应用于防渗墙时,自密实混凝土不能随着周围土体的变形产生变形,这会导致混凝土材料的破坏^[21,22].为了改善混凝土的力学性能和耐久性, Bilal Masood 等^[23]将来自建筑废料的再生混凝土与膨润土混合,使再生混凝土有了更好的施工性能. Adeyemi Oluwaseun Adeboje 等^[24]评价了改性膨润土-橡胶粉混凝土的力学性能,改性膨润土-橡胶粉混凝土显示出与普通混凝土相当的机械和微观结构性能,可适用于车道、地板和人行道的施工.

水是人类生活必不可少的物质,随着工业的发展,自然界的水含有越来越多的重金属、有害非金属、氟化物等无机污染物^[25,26].为了治理水污染,去除水中不可降解的污染物是首要解决的问题之一.膨润土具有优良的离子交换性和吸附性以及高孔隙率,膨润土经过改性后,其对重金属的吸附能力都有所增加^[27],将其应用在水清洁工程中可以有效去除水中的无机污染物.例如将膨润土与黏土结合,开发出陶瓷过滤器,可以降低水中的镉水平^[28].此外,将膨润土用 Fe^{3+} 和十六烷基三甲基

胺(HDTMA)改性后,改性膨润土对农药的吸附性也有一定程度的提高^[29].另外,二维 MMT 纳米片由于其优异的稳定性、亲水性、低成本、机械强度高和独特的电荷性质,常被用作构建复合聚合物膜的填充材料达到过滤水的作用^[30].

在家禽饲料方面,膨润土是一种可供饲用的非金属矿物^[31].膨润土含有常量元素和大量的微量元素,大多数元素是禽畜生长必需的营养元素,可提高动物增重和饲料转化率^[32].膨润土已广泛应用于改善禽畜的生产性能,吸附有毒有害物质,改善饲料球团的粘结质量,也有用作瘤胃缓冲剂来缓解酸中毒和牛奶脂肪抑制^[33,34].例如可用膨润土作为霉菌毒素吸附剂处理霉变饲料^[35,36].

上述膨润土的大部分应用是基于其在一定的 pH 范围内具有的优良的膨胀性和触变性,一旦 pH 过高或过低这些指标将会衰减或消失,所以控制好膨润土 pH 环境是非常有必要的.

2 膨润土在抗菌材料中的应用

2.1 膨润土在涂料方面的应用

威胁健康的疾病很多是由细菌引起的,控制和消灭有害细菌的生长与繁殖,保护人类的健康已经成为热门话题,研制抗菌材料也已经成为科研领域的热门课题.虽然天然的膨润土并没有抑菌和杀菌的作用,但是将其他具有抑菌和杀菌作用的阳离子交换到膨润土层间,就具有抗菌的功效.当膨润土作为抗菌材料的载体时,能起到固定、稳定和分散的作用,从而有效提高抗菌材料的抗菌性^[37-40].膨润土用在涂料中比较广泛,当前世界涂料的发展方向和产品结构朝着环保方向发展,抗菌、有益于空气净化及污染小的抗菌涂料的开发也越来越受到重视.

镁合金是航空器、航天器和火箭导弹制造工业中使用的最轻金属结构材料.为了解决镁合金对外界环境的耐候性,以镁(Mg)合金 AZ31 为骨架材料,Yu Hong Zou 等^[41]采用锌离子插层钠基蒙脱土(Na-MMT)水热法制备负载锌的蒙脱土(Zn-MMT)涂层,如图 1 所示.涂层显著改善了镁合金的耐腐蚀性、生物相容性和抗菌性,如图 2 所示,从测定的抑菌区来看,Zn-MMT 涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用高于 Na-MMT,且 Zn-MMT 涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的良好抑制作用可能是由于 Zn^{2+} 从涂层中缓慢而持续地释放到培养基中(可达 144 h),导致大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌膜严重破损,细菌细胞释放细

胞质物质.

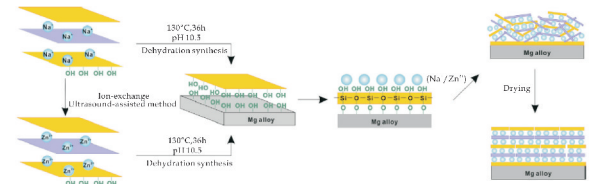
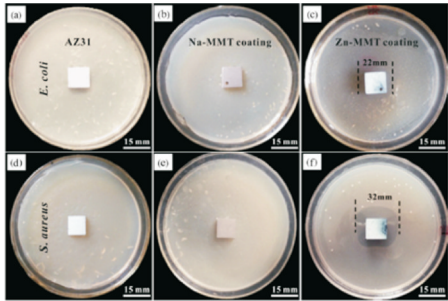


图 1 Zn-MMT 和 Na-MMT 包覆镁合金的制备原理图^[41]



(a) AZ31 对大肠杆菌的抑制区 (b) 钠-蒙脱土对大肠杆菌的抑制区 (c) 锌-蒙脱土对大肠杆菌的抑制区 (d) AZ31 对金黄色葡萄球菌的抑制区 (e) 钠-蒙脱土对金黄色葡萄球菌的抑制区 (f) 锌-蒙脱土对金黄色葡萄球菌的抑制区

图 2 各样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制区^[41]

Ali Olad 等^[42]将纳米 TiO_2/Ag^+ 交换蒙脱土复合材料作为添加剂用于工业级聚丙烯酸乳液涂料,并且以不同比例的 TiO_2 与 Ag^+ 交换蒙脱土作为自洁剂和抑菌剂制备出自清洁的抗菌涂层.实验利用红外光谱、紫外可见光谱、X 射线衍射谱和 FESEM 表征了纳米复合材料和涂层的组成和结构,证明了采用 TiO_2/Ag^+ 交换蒙脱土为添加剂制备的聚丙烯酸涂料,具有较好的紫外光和可见光吸收性、亲水性、有机污染物的光降解性、水稳定性和抗菌性能. Fatima Zahra Semlali Aouragh Hassani 等^[43]以棕榈纤维为第一层,以改性粘土(MMT-TBZ)为生物复合膜为第二层,研制了一种双层无毒环保的棕榈纤维包衣托盘,如图 3 所示.噻苯达唑(TBZ),一个属于苯并咪唑衍生物的抗菌药物,具有抗增殖活性,是一种用于治疗动物和人的真菌和蠕虫感染的驱虫剂和抗真菌药^[44-46].在蒙脱土层间插入的杀菌剂噻苯达唑对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌有一定的抑菌作用.从图 4 可以清楚地看到,与未涂覆的纤维(图 4(a))相比,涂覆托盘(图 4(b))与生物复合材料外表皮呈三明治式结构.试验抑菌圈测试法结果也显示相比未涂层托盘,涂层赋予了托盘良好的抗菌性,未包覆的棕榈纤维没有抗菌作用.为此涂覆托盘可作为智能包装行业中潜在的材料.

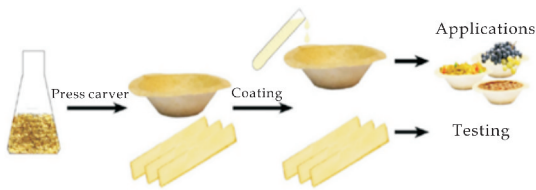
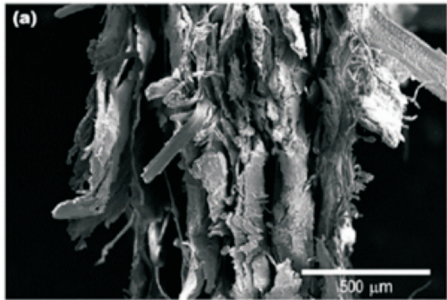
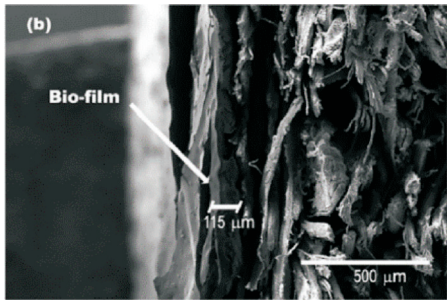


图 3 涂覆托盘的工艺设计^[43]



(a) 无涂层棕榈纤维



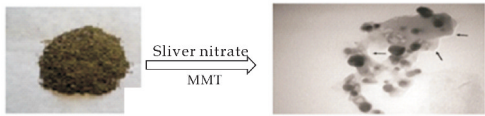
(b) 有涂层棕榈纤维

图 4 两种纤维的 SEM 图像^[43]

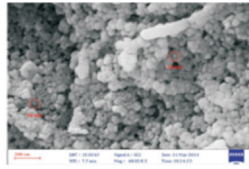
2.2 膨润土在抗菌剂方面的应用

纳米技术出现,使银在纳米状态下的杀菌能力产生了质的飞跃,极少的纳米银可产生强大的杀菌作用,广谱杀菌且无任何的耐药性,且能够促进伤口的愈合、细胞的生长及受损细胞的修复,无任何毒性反应,对皮肤也未发现任何刺激反应,是最新一代的天然抗菌剂^[47]. Setareh Ghiassi 等^[48]采用快速、环保、生物的方法以植物提取液为还原剂,在蒙脱石的层状空间中合成 Ag-NPs(蒙脱石用于防止纳米粒子聚集),成功制得了纳米银蒙脱土复合材料. 如图 5(a)所示,是其实验图解.

从图 5(b)可以看出,复合材料成球形,并且由于粘土的结构和银离子对这些层的影响,银纳米颗粒的直径很小. 试验中用分离纯化的 Ag/MMT 纳米复合材料和卡那霉素、万古霉素对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行了抗菌试验(最小杀菌浓度(MBC)法),结果显示 Ag/MMT 纳米复合材料对大肠杆菌(革兰氏阴性)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)的抗菌性能更好.



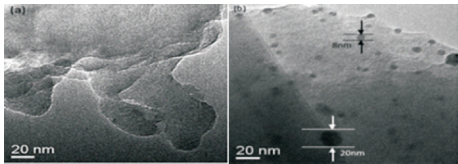
(a) 纳米银蒙脱土复合材料实验示意图



(b) Ag/MMT 纳米复合材料的 SEM 图像

图 5 Ag/MMT 纳米复合材料^[48]

同样地,朱岳^[49]制备了膨润土载纳米银抗菌剂,如图 6 所示. 利用稀酸改性膨润土(使膨润土片层间距离增大,利于 Ag^+ 进入片层间),将硝酸银溶液与酸改性膨润土进行离子交换反应,膨润土做模板,十二烷基苯磺酸钠做分散剂和稳定剂,紫外光照射协同作用,通过光还原法成功制备得到了膨润土载纳米银抗菌剂. 制得的膨润土载纳米银抗菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有很好的抗菌性能. 对大肠杆菌的最小抑菌浓度(MIC)为 $25 \mu\text{g/mL}$,对金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度(MIC)为 $50 \mu\text{g/mL}$. 其原因主要是纳米银的抗菌性能优异,粒径更小的纳米银活性更高,且能更好的与细菌接触或者吸附,甚至穿透细胞壁直接进入细胞内部,与细菌内细胞酶结合,使细菌窒息而死.



(a) 膨润土原样 (b) 膨润土载纳米银

图 6 膨润土原样和膨润土载纳米银的 HRTEM 像^[49]

此外,Sh. Sohrabnezhad 等^[50]研究了蒙脱石(MMT)中卤化银(AgX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的制备方法. AgNO_3 被用作银的前体. 利用 x 射线衍射(XRD)对纳米复合材料(NCs)进行了表征. 采用扩散法研究了 NCs 对革兰氏阳性菌、金黄色葡萄球菌、黄体微球菌和革兰氏阴性菌、大肠杆菌、铜绿假单胞菌的抗菌活性,并把卤化银对这些细菌的抗菌能力做出了排序. 对金黄色葡萄球菌、黄体微球菌和大肠杆菌的抑菌作用依次为: $\text{AgCl-MMT} > \text{Ag-Br-MMT} > \text{AgI-MMT}$,对铜绿假单胞菌无抗菌活性,氯化银对这些细菌的抗菌作用最强. El Refaie Kenawy 等^[51]以蒙脱土为原料,经季铵盐对 N, N-

二甲基氨基苯甲醛的反应,制备了具有席夫碱形态的改性功能蒙脱土复合材料,席夫碱是由伯胺与羰基缩合而成,一些席夫碱以及配合物具有抑菌和杀菌的效果。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)和 x 射线衍射(XRD)对新制备的复合材料进行了结构表征。采用“cut plug”法对革兰氏阴性菌如大肠杆菌、沙雷杆菌、阴沟肠杆菌、痢疾志贺氏菌、肠沙门氏菌、普通变形杆菌和枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌等革兰氏阳性菌进行抗菌实验,复合材料在相对较低的浓度下表现出较高的抗菌活性(2.5~20 mg/mL),与非取代粘土相比,所有改性复合材料对所有筛选菌株都表现出较高的生物杀灭活性,可以作为水处理的抗菌剂。

2.3 膨润土在包装材料方面的应用

全球可降解塑料正处于快速发展阶段,在降解塑料的应用市场方面,生物降解塑料主要用于包装领域。应用膨润土复合材料可以降低生物降解材料的成本以及减少不可再生资源的使用。

膨润土的总负电荷可以通过阳离子交换过程得到补偿。采用离子交换法将膨润土粉与硝酸银溶液混合,可以制备银-膨润土复合材料,且复合材料对金黄色葡萄球菌的抑菌率极高^[52]。Clegg 等^[53]将银/钠膨润土加入用于包装的淀粉-塑浆-粘土涂层,制备了淀粉基抗微生物涂料,并将其应用于食品包装中,并评估了抗菌性能、屏障和分散性能。在涂层中加入 0.03 wt% 的银/钠膨润土,与大肠杆菌初始 2.1×10^5 CFU/物相比,可减少 4.4log。

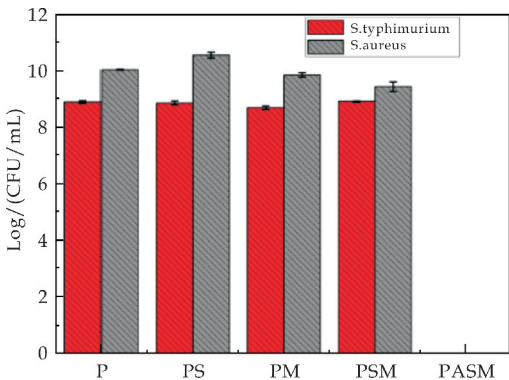
聚乙烯醇(PVA)是一种人工半晶态水溶性成膜聚合物,具有广泛的应用前景。PVA 的生物降解率低,机械性能和防潮性能差。因此,人们对聚乙烯醇的材料工程进行了大量的研究,以提高聚乙烯醇的性能。实现这一目标的有效方法之一是将层状硅酸盐掺入聚合物基体^[54,55]。如图 7(a)所示,Shiji Mathew 等^[56]以水煮大米淀粉为调合剂,对聚乙烯醇的理化性质进行改性,利用阳光直射在聚合物基质中快速原位生成 AgNPs,开发的蒙脱土(MMT)/聚乙烯醇(PVA)/水煮大米淀粉混合材料显示出对食源性致病菌沙门氏菌、伤寒沙门氏菌和金黄色葡萄球菌有良好的抗菌活性(如图 7(b)所示),表明了材料具有作为食品包装膜的潜力,以确保食品安全和延长货架期。

Mojtaba Koosha 等^[57]探讨了壳聚糖/PVA 膜含黑胡萝卜花青素作为天然 pH 指示剂和膨润土

作为纳米填料在智能包装中的应用潜力。试验中将黑胡萝卜花青素引入壳聚糖/PVA/膨润土纳米复合材料中制备 pH 敏感膜。pH 值变化后,在含花青素的膜中检测到可见的颜色变化,如图 8 所示。由于采用插层方法,在膨润土的存在下,膜的抗拉强度下降。同时,含花青素薄膜的拉伸强度高于无花青素薄膜。此外,添加膨润土和花青素可以有效抑制不良细菌的生长。这种薄膜具有应用于智能活性食品包装的潜力。



(a) 纳米复合共混膜的数字图像



(b) 纳米复合膜对沙门氏菌和金黄色葡萄球菌的 Log CFU/mL (P 表示纯 PVA, PS 表示 PVA/大米淀粉混合物, PM 表示 MMT/PVA, PSM 表示 MMT/PVA/大米淀粉, PASM 表示 MMT/大米淀粉/PVA/AgNP 大米淀粉)

图 7 纳米复合共混膜^[56]

膨润土作为填料在聚合物基质中使用,经过季铵盐改性的膨润土不仅可以增强聚合物基质的力学性能,也可以增强其抗菌性能。Gülay Baysal 等^[58]以蒙脱土(MMT)为原料,经十六烷基三甲基溴化磷(HD)和十六烷基三甲基溴化铵(CT)改性,制备了食品包装用抗菌纳米复合膜并测定复合膜对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)的抑菌活性。如图 9 所示,经两种季铵盐分别改性后的淀粉(CS)/蒙脱土膜的抗菌性能良好,与季铵盐复合的淀粉薄膜具有作为纳米结构材料应用于食品包装的潜力。

另外,Afsaneh Nouria 等^[59]采用简便、环保的

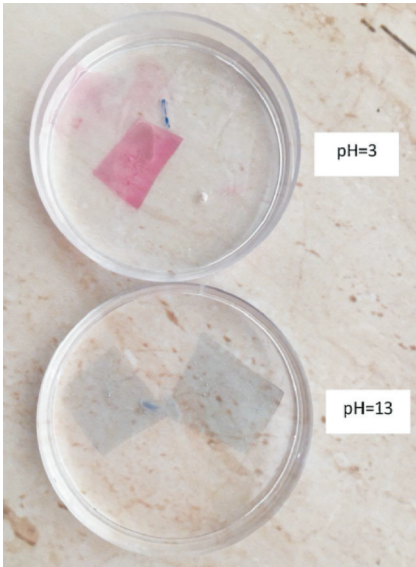
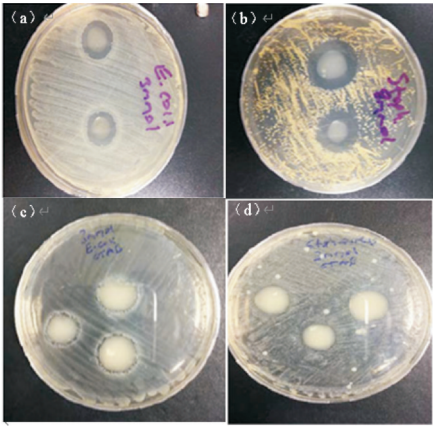


图 8 智能薄膜浸在酸性溶液(pH3)和碱性溶液(pH13)中的颜色变化^[57]

方法制备了蒙脱石-铜氧化物(MMT-CuO)纳米复合材料,并将其引入壳聚糖(Cs)基体中,以提高其光学、机械和抗菌性能.用 XRD 和 SEM 等测试对材料进行了表征.实验中只有 3% 的 MMT-CuO-nanocomposite 的掺入增加了壳聚糖膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抗菌活性,而 MMT-CuO 纳米复合材料的抗菌活性对两种革兰氏阴性菌(大肠杆菌和铜绿假单胞菌)的致死率超过 99%.故壳聚糖- MMT-CuO 纳米复合膜有望成为一种新型的活性食品包装材料.同样,Bourakadi KE 等^[60]以壳聚糖/聚乙烯醇(CS/PVA)和改性硫代苯并咪唑-膨润土(MMT)为基材,采用铸造法制备了一种新型的生物复合膜.



(a)、(b)分别是 CS/HD-MT 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性 (c)、(d)分别是 CS/CT-MT 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性

图 9 CS/HD-MT 和 CS/CT-MT 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性^[58]

如表 1 所示,相比于纯膜(CS/PVA)而言,复合膜对试验所用的所有细菌(铜绿葡萄球菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌)均具有较好的抗菌活性,在活性包装应用方面具有一定的潜力.范方方等^[61]以膨润土为载体,壳聚糖为杀菌剂制备了膨润土/壳聚糖/PVA 保鲜膜.通过对贮藏期间芒果的腐烂指数、呼吸强度等指标的测定,研究了保鲜膜对芒果的保鲜效果,并与市面上的保鲜膜保鲜效果进行了对比.结果表明,与市售保鲜膜相比,其自制保鲜膜保鲜效果更佳.因此,将壳聚糖加入保鲜膜中,制备出抗菌性较好的薄膜,可以减少芒果在运输和贮藏过程中的腐烂率.

表 1 CS/PVA 纯膜和 CS/PVA-MMTCn 膜的抗菌活性(MIC/($\mu\text{g}/\text{mL}$))

Compounds	E. coli	P. aeruginosa	S. aureus
tC ₈	NA	NA	NA
tC ₁₂	50	50	25
tC ₁₄	50	50	50
tC ₁₆	100	100	25
Chloromphenicol	25	50	25

注:NA 在最高检出浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时无抑菌作用.

2.4 膨润土在缓释剂方面的应用

为了减少药物的突释现象,降低不良反应,可将药物制成缓释制剂(CRF)^[62].CRF 是通过缓释衣膜定时、定量、匀速地向外释放药物的一种剂型,使血药浓度恒定,体内释药不受 pH 影响.CRF 的原则是随着时间的推移逐步输送活性物质,目的是限制可立即用于运输和降解过程的数量^[63].CRF 作为一种特殊释药系统一直在药剂专业范围内被广泛关注.目前其理论与技术发展日益成熟,有关研究论文大量出现.

MMT 是一种安全无毒的黏土类矿物质,阳离子药物可以以离子交换的形式插入 MMT 的层间,从而使药物缓慢释放出来,目前国外已做了一些初步探索.四环素盐酸盐(TCH)通常用于对抗细菌感染,为了有效的治疗,应在靶向部位提供最佳剂量,同时药物活性应持续较长一段时间.但在全身性给药中,药物在没有适当控制释药速率的情况下会立即释放,因此也出现了许多副作用.为了解决这些副作用,对药物的局部和可控的给药方式变得越来越重要.

如图 10 所示,Koushik Dutta 等^[64]采用阳离子交换法将不同剂量的 TCH 药物(分别为 MMT 的 0.5 倍、1 倍、2 倍和 3 倍 CEC)加入到 MMT 粘土的层间中,制备了 MMT-TCH 插层纳米复合材

料. 药物分子被插入蒙脱石粘土, 以保护其在体内循环时免受酶的降解. 此外, 在纳米粘土的辅助下, 药物可以很容易地到达目标部位, 实现了 TCH 药物的连续缓释. 如图 11 和图 12 所示, 通过抑菌圈法分析, 这些粘土基制剂对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均具有抗菌活性, 在抗菌治疗的可控给药策略方面具有巨大的潜力. 同样的, 也有将其他药物插层进 MMT 中, 如马来酸 (TM) 和布洛芬 (IBU)^[65,66].

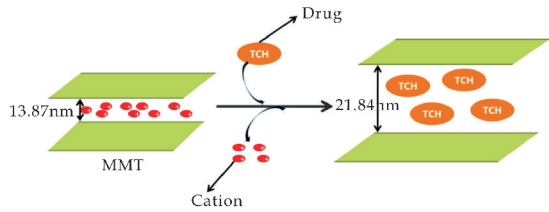


图 10 MMT-TCH 夹层复合材料的结构排列示意图^[64]

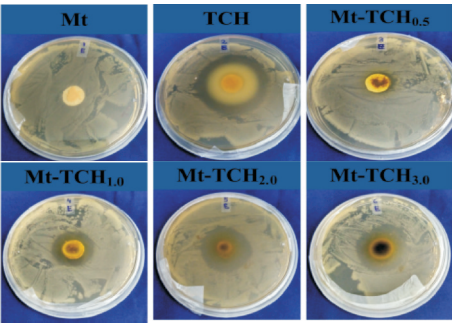


图 11 黏土、TCH 药物和 MMT-TCH 插层纳米复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌活性^[64]

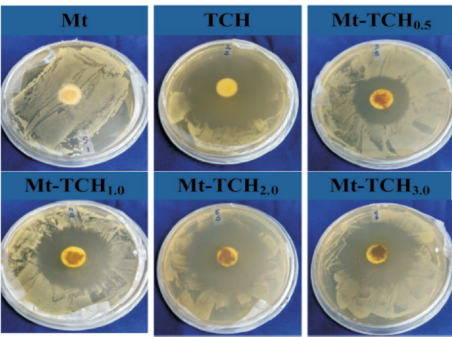


图 12 黏土、TCH 药物和 MMT-TCH 插层纳米复合材料对大肠杆菌的抗菌活性^[64]

由水构成的水凝胶具有生物相容性、无毒和生物可降解性, 在癌症中有多种应用. Ghorbanali Sharifzadeh 等^[67]以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺, N,N,N,N-四甲基乙烯二胺和过硫酸铵分别作为交联剂、促进剂和引发剂, 在铝模中开发了以聚丙烯酰胺-羧甲基纤维素钠-蒙脱土纳米颗粒为基础的纳米复合水凝胶环, 用于药物控释. 试验中无论是

否添加不同浓度的蒙脱石 (不同浓度 MMT 的纯环和纳米复合环缩写为 blank、MMT-7、MMT-8、MMT-9 和 MMT-1), 所得的水凝胶环对人皮肤成纤维细胞的细胞毒性都很低. 此外, 进一步研究了空白水凝胶环和纳米复合水凝胶环对大肠杆菌的抗菌活性. 在 48 h 内, MMT-7 和 MMT-8 表现出最大的抗菌活性. 这可能是由于 MMT-7 和 MMT-8 在孵育板中膨胀后, 充分发挥了表面与细菌的相互作用. 然而, 浓度较高的 MMT-9 和 MMT-1 水凝胶环对大肠杆菌没有明显的抗菌活性, 这可能是由于 MMT-9 和 MMT-1 的交联网络较高所致. 所以在水凝胶环中加入蒙脱石可能有应用于药物传递的前景.

3 总结与展望

综上所述, 膨润土因其独特的性能在许多领域都有应用. 从传统领域来看, 其主要应用在铸造砂、钻井泥浆、铁矿球团、土木建筑工程、废水处理及动物和家禽饲料等方面. 在抗菌领域上, 膨润土经过各种改性处理后与其他材料复合在一起, 具有很好的抗菌、保鲜性能, 同时兼备改性膨润土优异性能, 是多功能的复合抗菌材料.

可以预计, 随着研究的不断深入, 膨润土广泛应用于抗菌领域是完全可行的. 在将来, 可能会出现越来越多的膨润土抗菌复合材料, 进而提升人民的生活质量. 今后的研究应当继续着力于新型膨润土材料的开发, 在充分发挥膨润土自身优点的同时, 借助其他功能性物质赋予膨润土新的结构和功能. 这不但能够为膨润土的开发提供动力, 而且能够推动膨润土材料的产业化应用推广, 使之服务于国民生产生活.

参考文献

[1] 蒋明俊, 张东浩, 郭小川, 等. 膨润土的改性及膨润土润滑脂制备的实验研究[J]. 润滑与密封, 2017, 42(5): 58-65.
[2] 刘 阳, 汪永清, 陈 虎, 等. 膨润土的改性及其应用[J]. 中国陶瓷工业, 2001, 8(2): 39-42.
[3] 陈 艳, 杨 劲, 祝琳华. 膨润土的有机改性及其在纳米复合材料制备中的应用[J]. 河北化工, 2006, 29(9): 3-6.
[4] G. Zhuang, Z. Zhang, J. Guo, et al. A new ball milling method to produce organo-montmorillonite from anionic and nonionic surfactants[J]. Appl. Clay Sci, 2015, 104: 18-26.
[5] A. Chevillard, H. Angellier Coussy, V. Guillard, et al. Controlling pesticide release via structuring agropolymer and nanoclays based materials[J]. J. Hazard. Mater, 2012, 205-206: 32-39.

- [6] Yan H, Chen X, Bao C, et al. Synthesis and assessment of CTAB and NPE modified organo-montmorillonite for the fabrication of organo-montmorillonite/alginate based hydrophobic pharmaceutical controlled-release formulation [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2020, 191: 110-119.
- [7] 任建晓, 林涛, 殷学军. 膨润土在环境方面的应用前景[J]. *湖北造纸*, 2013(2): 41-44.
- [8] 莫伟, 马少健, 农魏魏, 等. 膨润土资源开发利用现状及应用研究现状[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2007(4): 14-17.
- [9] 杨泽青, 李军, 卢忠远, 等. 膨润土保水增稠材料对预拌砂浆性能影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2019(12): 78-82.
- [10] Hu Yang, Diao Long, Lai Zhenyu, et al. Effects of bentonite on pore structure and permeability of cement mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 224: 276-283.
- [11] 王金芬, 耿东士, 仪晓玲, 等. 钻井液用膨润土评价标准研究[J]. *钻井液与完井液*, 2018, 35(6): 37-41.
- [12] Richard O. Afolabi, Esther O. Yusuf. Modification of the vipulanandan rheological model with correlation for temperature and electrolyte effect on drilling muds [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 312-322.
- [13] Zhi Jie Fang, Kai Yuan Gou, Man Mo, et al. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure [J]. *Modern Physics Letters B*, 2020, 34(25): 2050263.
- [14] Karim Samadzadeh Hafshejani, Aghil Moslemizadeh, Khalil Shahbazi. A novel bio-based deflocculant for bentonite drilling mud [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 127-128: 23-24.
- [15] Luciana Avelino Ratkiewicz, Fernando José Vieira Da Cunha Filho, Eduardo Lins De Barros Neto, et al. Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135: 307-312.
- [16] 殷志祥, 李秀晨, 白阳, 等. 提纯膨润土制备复合黏结剂用于生产球团试验[J]. *金属矿山*, 2018(4): 126-130.
- [17] 蓝庆滔, 李要武, 曾文波. 冶金球团用膨润土的加工及质量要求[J]. *化工技术与开发*, 2011, 40(3): 54-56.
- [18] 冯惠敏, 王勇华. 膨润土在铁球团中作用机理[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2009(6): 15-30.
- [19] 何运龙, 阎传宝, 郭帅军. 膨润土在土木工程中的应用[J]. *河北水利*, 2017(2): 46-47.
- [20] Yu Yang, Sanjeev Adhikari, Guoyuan Xu. Molecular simulation to discover rheological properties and soil-binding ability of phpa polymer on montmorillonite surface [J]. *Science Letter*, 2020, 52(10): 665-675.
- [21] 田雷, 林宁, 周虎, 等. 膨润土掺量对自密实混凝土强度及变形能力的影响[J]. *工业建筑*, 2019, 49(11): 108-112.
- [22] 韩存义. 膨润土地基处理技术在多层建筑中运用分析[J]. *建材与装饰*, 2018(50): 191.
- [23] Bilal Masood, Ayub Elahi, Salim Barbhuiya, et al. Mechanical and durability performance of recycled aggregate concrete incorporating low calcium bentonite [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 237: 1-8.
- [24] Adeyemi Oluwaseun Adeboje, Williams Kehinde Kupolati, Emmanuel Rotimi Sadiku, et al. Experimental investigation of modified bentonite clay-crumb rubber concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 233: 1-14.
- [25] 张巍. 膨润土在水污染治理中吸附无机污染物的应用进展[J]. *工业水处理*, 2018, 38(11): 10-16.
- [26] Gupta Chandra Bhanu, Bordoloi Sanandam, Sekharan Sreedeeep, et al. Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122594.
- [27] Vijay Bahadur Yadav, Ranu Gadi, Sippy Kalra. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 803-817.
- [28] 曹琦梅. 黏土/膨润土吸附剂处理生活饮用水中镉影响因素研究[J]. *化学工程师*, 2019(11): 76-79.
- [29] Esperanza Durán, Salvador Bueno, M Carmen Hermosin. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 672: 743-751.
- [30] Min Yue Huang, Yan Chen, Xi Yan, et al. Two-dimensional Montmorillonite membranes with efficient water filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 614: 64-66, 70.
- [31] 翟永功. 新疆哈密膨润土的饲用性能研究[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 1996, 26(6): 537-539.
- [32] 韩怀动, 张军民. 饲料添加剂-膨润土研究进展[J]. *饲料工业*, 2003, 24(9): 28-31.
- [33] Maria A. Oliveira, Susana P. Alves, José Santos Silva, et al. Effects of clays used as oil adsorbents in lamb diets on fatty acid composition of abomasal digesta and meat [J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2016, 213: 64-73.
- [34] 檀传艳, 钟荣珍, 谭支良. 三种矿物添加剂在饲料工业中的研究进展[J]. *饲料工业*, 2009, 30(20): 8-12.
- [35] 杨玉红, 陈银霞. 饲料中的霉菌毒素及其吸附剂的应用[J]. *现代农业科技*, 2008(5): 190-191.
- [36] 李守杰, 洪伟, 薛文娟. 玉米赤霉烯酮污染日粮添加膨润土对断奶仔猪生长性能、养分利用率及生殖器官发育的影响[J]. *中国饲料*, 2019(2): 39-44.
- [37] 陈美梅, 郭荣辉. 抗菌材料的研究进展[J]. *纺织科学与工程学报*, 2019, 36(1): 153-156.
- [38] 李毕忠. 我国抗菌母粒的发展和应用现状[J]. *家电科技*, 2003(1): 36-37.
- [39] 郭登峰, 郭腊梅. 纺织品抗菌整理现状及发展趋势[J]. *广西纺织科技*, 2006, 35(3): 38-42.
- [40] 舒展, 张毅, 谢虹忆, 等. 硅酸盐黏土矿物在抗菌方面研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(4): 23-30.
- [41] Yu Hong Zou, Jian Wang, Lan Yue Cui, et al. Corrosion resistance and antibacterial activity of zinc-loaded montmorillonite coatings on biodegradable magnesium alloy AZ31 [J]. *Acta Biomaterialia*, 2019(98): 196-214.
- [42] Ali Olad, Rahimeh Nosrati, Hamideh Najjari, et al. Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured TiO_2/Ag^+ -exchanged-montmorillonite composite material [J]. *Applied Clay Science*, 2016(123):

- 156-165.
- [43] Fatima Zahra Semlali Aouragh Hassani, Khadija El Bourakadi, Nawal Merghoub, et al. Effect of chitosan/modified montmorillonite coating on the antibacterial and mechanical properties of date palm fiber trays[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 316-323.
- [44] Graycelye R. S. Cavalcanti, Maria G. Fonseca, Edson C, et al. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 176: 249-255.
- [45] Khadija El Bourakadi, Nawal Merghoub, Meriem Fardioui, et al. Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazolum-montmorillonite bio-nanocomposite films: Mechanical, morphological and antimicrobial properties[J]. *Composites Part B*, 2019, 172: 103-110.
- [46] Mothilal K K, Karunakaran Chandran, Rajendran Ayyapan, et al. Synthesis, X-ray crystal structure, antimicrobial activity and photodynamic effects of some thiabendazole complexes[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2004, 98(2): 322-332.
- [47] Ki Hyuk Jang, Young Joon Yu, Young Ha Lee, et al. Antimicrobial activity of cellulose-based nanofibers with different Ag phases[J]. *Materials Letters*, 2014, 116: 146-149.
- [48] Setareh Ghiassi, Sajjad Sedaghat, Masoud Mokhtary, et al. Plant-mediated bio-synthesis of silver-montmorillonite nanocomposite and antibacterial effects on gram-positive and negative bacteria[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2018, 8(3): 353-357.
- [49] 朱 岳. 膨润土载纳米银抗菌剂的制备及性能研究[J]. *功能材料与器件学*, 2018, 4(1): 56-57.
- [50] Sh. Sohrabnezhad, M. Rassa, A. Mohammadi. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*, 2016, 163: 150-155.
- [51] El Refaie Kenawy, Mohamed Azaam, Khalil Saad Allah, et al. Preparation of organophilic montmorillonite-based dimethylamino benzaldehyde-schiff-base as antibacterial agents[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 12(3): 405-412.
- [52] Kathrina Lois M. Taaca, Luigi A. Dahonog, Vina B. Argayosa, et al. Antimicrobial, assessment of antimicrobial and cytotoxic activities of ion exchanged Ag-modified bentonite[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 16: 1 782-1 788
- [53] Clegg, Breen, Muranyi, et al. Antimicrobial, starch based barrier coatings prepared using mixed silver/sodium exchanged bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 179: 105-144.
- [54] Xiaozhi Tang, Sajid Alavi. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1): 7-16.
- [55] Roli Purwar, Subha Sharma, Priyadarshan Sahoo, et al. Flexible sericin/polyvinyl alcohol/clay blend films[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(4): 761-768.
- [56] Shiji Mathew, Snigdha S., Jyothis Mathew, et al. Poly(vinyl alcohol): Montmorillonite: Boiled rice water (starch) blend film reinforced with silver nanoparticles; characterization and antibacterial properties[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 161: 464-473.
- [57] Mojtaba Koosha, Sepideh Hamed. Intelligent chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 338-347.
- [58] Gülay Baysal, Burç Yılmaz çelik. Synthesis and characterization of antibacterial bio-nano films for food packaging[J]. *Journal of Environmental Science and Health: Part B*, 2018, 54(2): 79-88.
- [59] Afsaneh Nouri, Mohammad Tavakkoli Yarak, Mohammad Ghorbanpour, et al. Enhanced antibacterial effect of chitosan film using montmorillonite/CuO nanocomposite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018(109): 1 219-1 231
- [60] Bourakadi K E, Merghoub N, Fardioui M, et al. Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazolum-montmorillonite bio-nanocomposite films: Mechanical, morphological and antimicrobial properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 172: 103-110.
- [61] 范方方, 刘 琨. 膨润土/壳聚糖/PVA 保鲜膜对芒果保鲜效果的影响[J]. *食品科技*, 2017, 42(3): 54-59.
- [62] 邓春兰, 李 伟, 江 涛, 等. 载药蒙脱石/海藻酸钠凝胶球的制备和释放性能[J]. *应用化工*, 2012, 41(1): 144-147.
- [63] Ildikó Fejér, Mihály Kata, István Erős, et al. Interaction of monovalent cationic drugs with montmorillonite[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2002, 280(4): 372-379.
- [64] Koushik Dutta, Kasturi Saha, Priyabrata Sarkar, et al. Antibactericidal nanoclay-based biomaterial for sustained delivery of tetracycline hydrochloride[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2020, 43(1): 1-11.
- [65] Ghanshyam V. Joshi, Bhavesh D. Kevadiya, Hasmukh A. Patel, et al. Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of timolol maleate[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 374(1): 53-57.
- [66] J. P. Zheng, L. Luan, H. Y. Wang, et al. Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 36(4): 297-301.
- [67] Ghorbanali Sharifzadeh, Hadi Hezaveh, Ida Idayu Muhamad, et al. Montmorillonite-based polyacrylamide hydrogel rings for controlled vaginal drug delivery[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2020, 110: 110 609.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0133-06

一种瓦楞纸箱抗压强度的计算方法

巩桂芬, 刘雨杉, 孙德强

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

摘 要:现阶段纸箱抗压强度主要是通过经验公式进行计算,而对压缩过程的理论研究较少.基于结构稳定理论研究纸箱压缩时的形变和受力情况,有助于寻找纸箱失稳机理,对优化纸箱结构意义重大.将正交各向异性的瓦楞纸板等效为各向同性薄板,使用能量法推导出瓦楞纸板的功能方程,建立瓦楞纸箱的屈曲微分方程,计算出纸箱的临界屈曲载荷.通过对比理论计算与试验结果的差异,可以看出利用结构稳定理论计算瓦楞纸箱的抗压强度具有一定的参考价值,得到了适用于瓦楞纸板的屈曲微分方程,建立了纸箱失稳的理论基础,为瓦楞纸箱抗压强度的理论研究提供了依据.

关键词:瓦楞纸箱; 抗压强度; 结构稳定理论; 临界屈曲载荷; 等效
中图分类号:TB484 **文献标志码:**A

An calculation method of compressive strength of corrugated boxes

GONG Gui-fen, LIU Yu-shan, SUN De-qiang

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

Abstract:At this stage, the calculation of compressive strength is mainly based on empirical formulas. There are few theoretical studies on the compressive process of carton boxes. Studying the deformation and stress of cartons based on the structural stability theory is helpful to find the carton instability mechanism and is of great significance for optimizing the carton structure. In this paper, the orthotropic corrugated board is equivalent to an isotropic sheet. Using the energy method, the functional equation of the corrugated board is derived. The differential equation for buckling of the corrugated box is established, and the critical buckling load of the box is calculated. By comparing the difference between the theoretical calculation and the test results, it can be seen that the use of structural stability theory to calculate the compressive strength of corrugated carton has a certain reference value. The buckling differential equation applicable to corrugated board is obtained, and the theoretical basis of the instability of the box is established, which provides the basis for the theoretical study of the compressive strength of corrugated box.

Key words:corrugated boxes; compressive strength; structural stability theory; buckling load; equivalent

* 收稿日期:2020-05-20
基金项目:国家自然科学基金项目(51575327)
作者简介:巩桂芬(1974—),女,河北故城人,副教授,研究方向:运输包装、包装机械

0 引言

瓦楞纸箱是一种应用范围极广的包装制品,其消耗量一直是各种包装产品之首.瓦楞纸箱不仅能够保护产品,方便储运,还可以回收利用,属于绿色环保产品^[1].为了确保流通过程中纸箱内部产品的质量与安全,纸箱的技术规格必须符合使用要求,其中抗压强度是检验瓦楞纸箱质量的关键指标之一,其大小对纸箱的安全性非常重要.瓦楞纸箱的抗压强度是指纸箱在试验机均匀施加的动态压力下可以承受的最大载荷和变形^[2-4].

为了对瓦楞纸箱的抗压强度进行理论分析,很多学者从不同的方向推导了许多经验公式,例如 Kellicutt 公式、McKee 公式和 Woff 公式等^[5].当瓦楞纸箱从上到下承受垂直载荷时,纸箱的侧板由于载荷的作用开始变形,直至完全破坏,这个过程称为侧板的失稳^[6].结构稳定性的损失称为(结构)屈曲^[7],瓦楞纸箱被压缩后发生变形并失去其原有的稳定性,这就是纸箱的屈曲.

现阶段纸箱抗压强度主要是通过经验公式进行计算,而对压缩过程的理论研究较少.结构稳定理论被广泛应用在建筑、土木、航空航天等领域,而将结构稳定理论应用在瓦楞纸箱的研究过程中较为少见.但了解纸箱屈曲原理,并将屈曲引入纸箱抗压强度的可靠性计算中,对于提高纸箱的可靠性,改善和优化纸箱设计都具有一定的作用.

1 瓦楞纸板简化模型

瓦楞纸板内有瓦楞芯纸形成的空心结构,属于夹层板,与普通正交各向异性薄板不同,为了方便研究,通常需要合理地简化瓦楞纸板的性能.贺妙欣等^[8]将瓦楞纸板简化为单层各向同性的薄板,并通过理论计算和有限元分析,结果误差在 5% 以内,表明简化模型有效.故为了方便计算,本文也将正交各向异性的瓦楞纸板等效为各向同性的薄板,主要简化方法如下:

正交各向异性薄板在横向载荷 $q(x, y)$ 作用下的挠度偏微分方程如下:

$$D_1 \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + D_2 \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} + 2D_3 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} = q(x, y) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{E_1 t^3}{12(1 - \mu_1 \mu_2)} \\ D_2 &= \frac{E_2 t^3}{12(1 - \mu_1 \mu_2)} \\ D_3 &= \mu_1 D_2 + 2D_k = \mu_2 D_1 + 2D_k \\ D_k &= \frac{1 - \sqrt{\mu_1 \mu_2}}{2} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中: E_1 、 E_2 —弹性主向下的拉压弹性模量; μ_1 、 μ_2 —弹性主向所对应的泊松比; D_1 、 D_2 —弹性主向下的抗弯刚度; D_3 —有效抗扭刚度; D_k —弹性主向下的抗扭刚度.

对于普通薄板其剪切主模量 G_{12} 与弹性模量 E 存在以下关系:

$$G_{12} = \frac{\sqrt{E_1 E_2}}{2(1 + \sqrt{\mu_1 \mu_2})} \quad (3)$$

即可以得到:

$$D_3 = \sqrt{D_1 D_2} \quad (4)$$

由式(3)和(4)等效各向同性薄板的力学常数为:

$$\begin{aligned} E &= E_1 \\ \mu &= \sqrt{\mu_1 \mu_2} \\ D &= \frac{Et^3}{12(1 - \mu^2)} \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)中: t —薄板厚度; D —抗弯刚度.其等效的各向同性板长宽尺寸 x, y 变换为^[9]:

$$x_1 = x, y_1 = k^{-\frac{1}{4}} y \quad (6)$$

根据以上等效可以得到其抗弯刚度如下:

$$\begin{aligned} D_1 &= D \\ D_2 &= kD \\ D_3 &= k^{\frac{1}{2}} D \\ D_k &= k^{\frac{1}{2}} D_{k1} \end{aligned} \quad (7)$$

其挠度微分方程变为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} &= \frac{\partial^4 w_1}{\partial x_1^4}, \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = \frac{1}{k} \frac{\partial^4 w_1}{\partial y_1^4} \\ \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} &= \frac{1}{k^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial^4 w_1}{\partial x_1^2 \partial y_1^2} \end{aligned} \quad (8)$$

另 $q(x_1, y_1) = q_1(x_1, y_1)$, 将式(8)和 D_1 、 D_2 、 D_3 代入式(1)中可得:

$$D \frac{\partial^4 w_1}{\partial x_1^4} + D \frac{\partial^4 w_1}{\partial y_1^4} + 2D \frac{\partial^4 w_1}{\partial x_1^2 \partial y_1^2} = q_1(x_1, y_1) \quad (9)$$

即将各向异性薄板等效为各向同性板,其几何尺寸变为 $x_1 = x, y_1 = k^{-\frac{1}{4}} y$, 弹性模量和泊松比变为 $E = E_1, \mu = \sqrt{\mu_1 \mu_2}$, 如此变化后的各向同性板在载荷 $q(x_1, y_1) = q_1(x_1, y_1)$ 作用下的挠曲面 $w_1(x_1, y_1)$ 和几何尺寸为 x, y , 弹性模量是 E_1 、 E_2 , 泊松比为 μ_1 、 μ_2 的正交各向异性板在相同载荷作用下的挠度曲面是相似的.

2 瓦楞纸箱临界屈曲载荷

2.1 薄板的压曲

在弹性力学中,平板是指被两个平行平面以及垂直于这两个平行平面的柱面所围成的对象,也可以简称为板^[10].根据板的厚度可以将板分为三种:

厚板、薄板和薄膜。瓦楞纸板属于薄板。

当薄板在仅受纵向载荷的作用时,其屈曲时关于挠度 w 的微分方程如下:

$$D \nabla^4 w - \left(F_{Tx} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + 2F_{Txy} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + F_{Ty} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (10)$$

式(10)中: t 为薄板的厚度, F_{Tx} 、 F_{Txy} 是拉力, F_{Ty} 、 F_{Txy} 为平错力或纵向剪力, 又称为顺剪力。

当薄板从平面平衡状态进入弯曲状态时, 挠度 w 从零开始变化, 因此增加的形变势能与薄板的总弯曲应变势能相等。其功能方程如下:

$$W = V_\epsilon \quad (11)$$

而其中的弯曲形变势能 V_ϵ 根据瑞利里茨法 (Rayleigh-Ritz method) 可知其有如下表达:

$$V_\epsilon = \frac{D}{2} \iint \left\{ (\nabla^2 W)^2 - 2(1-\mu) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] \right\} dx dy \quad (12)$$

纵向载荷所做的功 W , 可以根据由该载荷所引起的中面内力做的功来进行计算。 F_{Tx} 、 F_{Ty} 、 F_{Txy} 表示的是载荷在板的任一微分块中的中面内力, 如图 1 所示。

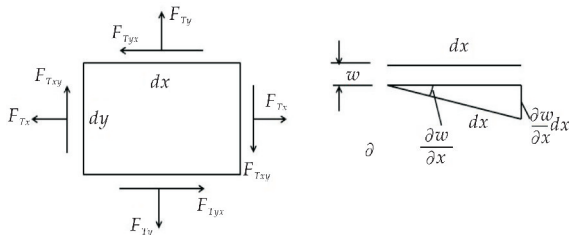


图 1 中面内力微分图

设该微分块左右两侧的内力 $F_{Tx} dy$ 初始距离为 dx , 当薄板弯曲后, 这个距离则变为:

$$\left[dx^2 - \left(\frac{dw}{dx} dx \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \left[1 - \left(\frac{dw}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} dx \approx \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{dw}{dx} \right)^2 \right] dx = dx - \frac{1}{2} \left(\frac{dw}{dx} \right)^2 dx$$

其距离缩短了 $\frac{1}{2} \left(\frac{dw}{dx} \right)^2 dx$, 由此可见, 内力 $F_{Tx} dy$ 所做的功为:

$$dW_1 = F_{Tx} dx \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 dx \right] - \frac{1}{2} F_{Tx} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 dx dy \quad (13)$$

同样地, 该微分块上下两侧的内力 $F_{Ty} dx$ 所做的功为:

$$dW_2 = -\frac{1}{2} F_{Ty} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 dx dy \quad (14)$$

对于平错力 $F_{Txy} = F_{Tyx}$, 可以计算出其 45° 方

向上的拉力和伸缩量, 再利用式(13)和式(14), 可以求得他们所做的功为:

$$dW_3 = -F_{Txy} \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} dx dy \quad (15)$$

该微分块中全部中面内力所做的功可以通过叠加上面三式得到:

$$dW = -\frac{1}{2} \left[F_{Tx} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + F_{Ty} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + 2F_{Txy} \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} \right] dx dy \quad (16)$$

由此可以得出整个薄板内的中面内力做的功, 即纵向载荷压曲过程做的功:

$$W = -\frac{1}{2} \iint \left[F_{Tx} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + F_{Ty} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + 2F_{Txy} \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} \right] dx dy \quad (17)$$

为了获得更准确的临界载荷值, 同时使得设定的挠度更好的符合临界载荷作用下的挠度, 可以将挠度的表达式设定为:

$$w = \sum_m C_m w_m \quad (18)$$

式(18)中: w_m 是满足位移边界条件的挠度函数, C_m 是与其互不依赖的待定系数。在选择合适的 C_m 时, 可以使用最小势能原理。假设在平面平衡状态下薄板的形变势能和载荷势能都等于零, 那么屈曲状态下薄板的形变势能就为 V_ϵ , 载荷势能为 $V = -W$, 同时总势能为 $V_\epsilon + V$, 即 $V_\epsilon - W$, 于是可以根据最小势能原理求得:

$$\frac{\partial}{\partial C_m} (V_\epsilon - W) = 0 \quad (19)$$

为了使得挠度具有非零解, 就必须令 C_m 具有非零解, 因而上述齐次线性方程组的系数行列式就必须等于零, 由此即可求得临界载荷的方程。

2.2 瓦楞纸板的临界屈曲载荷

瓦楞纸板的不稳定的形式属于分支点失稳, 由于瓦楞纸板的主要使用范围在弹性范围内, 且对于纸箱而言, 其抗压强度一般发生在弹性末端, 所以可以视为弹性屈曲。在压力试验中纸板只受到来自垂直方向的压力, 其各边平面外的自由度和绕垂直边的面内转动自由度都是被约束的, 因此可以将瓦楞纸板看作是四边简支的矩形薄板。静力学分析主要研究的是静止或者匀速状态下的结构响应, 不考虑惯性和阻尼效应, 以及时间有关载荷的影响。而在瓦楞纸箱实际抗压试验中, 上压板运动速率在 $12 \pm 3 \text{ mm/min}$, 上压板匀速运动且速率极低, 所以可以将其视为静态载荷, 此时纸板的屈曲为静力屈曲。因此, 瓦楞纸板的屈曲可以看作是四边简支

的矩形薄板在静载荷的作用下发生的弹性、静力、分点屈曲。求解瓦楞纸板的临界屈曲载荷,即可简化为求解四边简支的矩形薄板的临界载荷^[11]。

同时对于质量合格的瓦楞纸板在压缩过程中不涉及脱胶问题,粘合剂对压缩过程的影响甚微,故本文在对纸箱抗压强度的研究中忽略粘合剂的作用。

如图 2 所示,设四边简支的矩形薄板两对边承受均布压力,即纵向载荷,其在板的每单位长度上可以表示为 F_x ,其中面内力可以表示为:

$$F_{Tx} = -F_x, F_{Ty} = 0, F_{Txy} = 0 \quad (20)$$

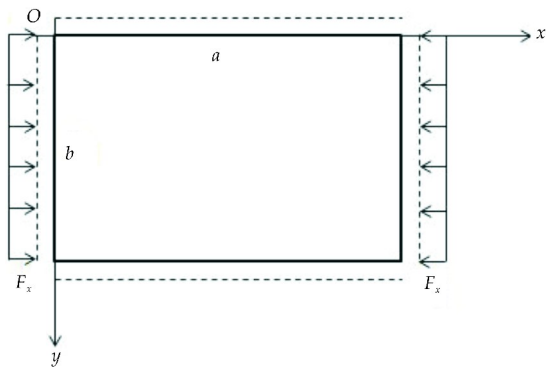


图 2 四边简支均匀受压薄板

法国力学家纳维提出的纳维解法,是利用双三角级数求解薄板弯曲边值问题,纳维将挠度 w 的表达式定义为如下的重三角级数:

$$w = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} \quad (21)$$

该式的物理意义为:当薄板在载荷作用下, x 方向会变成 m 个半波, y 方向会变成 n 个半波, A_{mn} 表示的是挠度的波幅,其中, m, n 为任意正整数。将式(21)代入到式(12),并对 x 的积分从 0 到 a ,对 y 的积分从 0 到 b ,最后可以得到:

$$V_{\epsilon} = \frac{\pi^4 ab D}{8} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn}^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)^2 \quad (22)$$

同时也将式(20)和(21)代入到式(16)中,可以得到:

$$W = \frac{F_x}{2} \int_0^a \int_0^b \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 dx dy = \frac{F_x}{2} \int_0^a \int_0^b \left[\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m\pi}{a} A_{mn} \cos \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b} \right]^2 dx dy = \frac{\pi^2 b F_x}{8a} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn}^2 m^2 \quad (23)$$

而式(19)在此就变成了:

$$\frac{\partial}{\partial A_{mn}} (V_{\epsilon} - W) = 0 \quad (24)$$

再将式(22)和(23)代入,可以求得:

$$\frac{\pi^4 ab D}{8} 2A_{mn} \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)^2 - \frac{\pi^2 b F_x}{8a} 2A_{mn} m^2 = 0 \quad (25)$$

令这个方程的系数行列式,即方程的唯一系数等于零,可以求得薄板临界载荷的表达式为:

$$F_x = \frac{\pi^2 a^2 D \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)^2}{m^2} \quad (26)$$

式(26)中: m, n 可以取任意整数。在一切可以满足以上条件的纵向载荷中间,数值最大的即为临界载荷,由式(26)可见,当 n 增加时, F_x 增加,所以应该取 $n=1$,这也就表示在压曲后,薄板沿着 y 方向只有一个正弦半波,所以令 $n=1$,代入求解式(26),得到临界载荷:

$$(F_x)_c = \frac{\pi^2 a^2 D \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right)^2}{m^2} = \frac{\pi^2 D}{b^2} \left(\frac{mb}{a} + \frac{1}{mb/a} \right)^2 \quad (27)$$

或

$$(F_x)_c = \frac{k \pi^2 D}{b^2} \quad (28)$$

其中:

$$k = \left(\frac{mb}{a} + \frac{1}{mb/a} \right)^2 \quad (29)$$

依次命 $m=1, 2, 3, \dots$, 针对每一个 m 的值,都可以由式(29)计算出 a/b 取不同值时的 k 值,得到如图 3 所示的一组曲线。

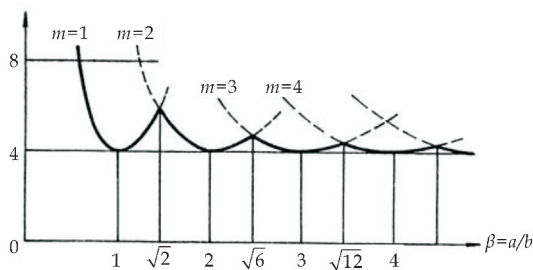


图 3 K 值与板件长宽比的关系

相邻两曲线交点处的值即可被求出,如相对应的 $m=1$ 和 $m=2$,可以求出 $a/b=\sqrt{2}$ 。由图可见,在 $a/b \leq \sqrt{2}$ 的范围内,最小的临界载荷总是相对应于 $m=1$,并且根据式(27)可以求得临界载荷的数值为:

$$(F_x)_c = \frac{\pi^2 D}{b^2} \left(\frac{b}{a} + \frac{a}{b} \right)^2 \quad (30)$$

2.3 瓦楞纸箱的临界屈曲载荷

瓦楞纸箱的结构破坏形式主要是纸箱的失稳,在理论计算时通常是先对纸箱进行合理的简化,再参考一定的经验公式,求出在弹性范围内,即纸箱使用范围内的临界屈曲载荷。瓦楞纸箱的失效分析可以简化为四个侧板在压力下的弹性屈曲,因此整

个瓦楞纸箱的最大承载能力可以使用侧板的临界屈曲载荷来反向运算.在抗压强度的测试中,纸箱的上表面受到缓慢增加的压力,随着压力的增加,纸箱的变形量也会持续增加.而承受压力的主要构件是纸箱的侧板.如果负载增加到某个阈值,则纸箱的侧板将会产生横向挠曲并失去原有稳定性,此时的负载即为临界屈曲载荷.纸箱由瓦楞纸板制成,纸箱的屈曲载荷与纸板的临界载荷密切相关,瓦楞纸箱的屈曲载荷可以近似为^[12]:

$$BCT = 2CP_m^b (P_{\sigma L}^{1-b} \times L + P_{\sigma W}^{1-b} \times W) \tag{31}$$

式(31)中: P_m 是瓦楞纸板的边压强度, L 和 w 分别是纸箱的长度和宽度, $P_{\sigma L}$ 和 $P_{\sigma W}$ 分别是纸箱相应长方向和宽方向侧板的临界载荷. C 和 b 是马基提出的半经验公式中的经验常数:

$$\frac{P_z}{P_{\sigma r}} = C \left(\frac{P_m}{P_{\sigma r}} \right)^b \tag{32}$$

式(32)中: P_z 为单位板宽的压损强度, $P_z = BCT/Z$, Z 为纸箱周长,代入公式(30)、(31),得到瓦楞纸箱抗压强度的计算公式:

$$BCT = 2CP_m^b \left[\left(\frac{\pi^2 D}{L_1^2} \left(\frac{L_1}{H_1} + \frac{H_1}{L_1} \right)^2 \right)^{1-b} L_1 + \left(\frac{\pi^2 D}{W_1^2} \left(\frac{W_1}{H_1} + \frac{H_1}{W_1} \right)^2 \right)^{1-b} W_1 \right] \tag{33}$$

式(33)中: L_1 、 W_1 、 H_1 分别表示将正交各向异性的瓦楞纸板等效后所得的长宽高尺寸参数.

3 算例

3.1 瓦楞纸箱物理试验

试验材料选择陕西天成纸业生产的瓦楞纸板,瓦楞形状为 UV 形,瓦楞楞型为 B 型,面纸、芯纸和里纸的定量分别为 160 g/m²、130 g/m² 和 160 g/m²;纸箱箱型为 0201,尺寸为 240 mm×192 mm×192 mm.试验前对试样进行预处理,按照 GB/T 4857. 2-2005 的要求将试样在 23 ℃、相对湿度为 50% 的恒温恒湿试验室中处理 48 h.

对瓦楞原纸(芯纸、面纸、里纸)进行拉伸试验以获得瓦楞纸板的弹性参数,每组试验样品数量为 5.对瓦楞纸板进行边压强度试验,试验样品数量为 10.对瓦楞纸箱进行抗压强度试验,样品的数量为 5,使用胶带对纸箱进行密封,避免在密封过程中损坏纸箱.有关拉伸试验参照 GB/T 1040. 4-2006.边压试验参照 GB/T 6546-1998.有关使用压力测试仪的压缩和堆叠测试方法,参见国家标准 GB/T 4857. 4-2008.

试验中所用到的设备有:纸与纸板厚度测定仪(PN-PT6)、CMT4304 微机控制电子万能试验机、

PN-CT300B 型压缩强度试验仪、纸箱纸盒电脑打样机(DCZ-2516, AOK)、CMT5504-BZ 微机控制电子万能试验机.

试验后纸板的弹性参数如表 1 所示.表 1 中的 X、Y、Z 方向分别是指是纸张纤维方向(X 方向)、垂直于纤维的方向(Y 方向)、面外方向(Z 方向).

表 1 瓦楞纸板的弹性参数

弹性参数	数值
E_x /MPa	338. 9
E_y /MPa	196. 2
E_z /MPa	1. 7
G_{xy} /MPa	98. 0
G_{yz} /MPa	5. 6
G_{xz} /MPa	6. 2
μ_{xy}	0. 22
μ_{yz}	0. 01
μ_{xz}	0. 01

取 10 次边压试验结果的平均值可以得出纸板的边压强度为 2 689 N/m.取 5 次抗压试验结果的平均值可以得到瓦楞纸箱的抗压强度为 1 503. 24 N.

3.2 瓦楞纸箱抗压强度计算

本文用于试验的瓦楞纸箱尺寸为 240 mm×192 mm×192 mm,厚度 $t=3$ mm,其侧面可视为由四块瓦楞纸板构成,侧板两两对称,故可视为由尺寸 240 mm×192 mm 和 192 mm×192 mm 的两类薄板组成,并将 240 mm×192 mm 尺寸称为长方向板,将 192 mm×192 mm 尺寸称为宽方向板.根据式(1~9)的等效原则,将长宽两方向板均等效为各向同性薄板,薄板的弹性参数如表 1 所示.

简化后的各向同性长方向板的尺寸变为:240 mm×220 mm,各向同性宽方向板的尺寸变为:192 mm×220 mm,其弹性参数变为:
 $E=338. 9$ MPa, $\mu=0. 046$.

联立式(31)和(32)并将试验所得的纸箱抗压强度 BCT、纸箱周长 Z 、侧板临界载荷 P_{σ} 的值代入到 Excel 中拟合,得到该瓦楞纸箱的经验常数: $C=0. 75$, $b=8. 3$.再代入公式(33)可以得到理论计算出的瓦楞纸箱抗压强度为 1 360. 11 N.

将理论计算的临界载荷和抗压试验得到的抗压强度值进行对比,如表 2 所示.

表 2 瓦楞纸箱抗压强度的理论计算与试验误差

瓦楞纸箱测试项目	数值
理论抗压强度/N	1 360. 11
试验抗压强度/N	1 503. 24
误差/%	9. 5

理论计算结果与试验结果之间的误差是

9.5%，证明利用结构稳定理论对瓦楞纸箱的抗压强度进行计算的方法具有一定的参考价值。

4 结论

通过结构稳定理论将正交各向异性的瓦楞纸板等效为各向同性的薄板，建立四边简支的薄板等效模型，使用能量法，推导出瓦楞纸板的功能方程求出纸箱的临界屈曲载荷。通过对比理论计算与试验结果的差异，可以看出利用结构稳定理论计算瓦楞纸箱的抗压强度具有一定的参考价值，得到了适用于瓦楞纸板的屈曲微分方程，建立了纸箱失稳的理论基础，为瓦楞纸箱抗压强度的理论研究提供了依据。

参考文献

[1] 索艳格,王长智. 瓦楞纸箱在快递物流包装中的应用和挑戰[J]. 今日印刷,2019(11):41-43.
[2] Fadji T,Berry T M,Coetzee C J,et al. Mechanical design and performance testing of corrugated paperboard packaging for the postharvest handling of horticultural produce[J]. Biosystems Engineering,2018,171:220-244.
[3] Baker M,Horvath L,White M. Effect of pallet deckboard

stiffness on corrugated box compression strength[J]. Packaging Technology and Science,2016,29(4-5):263-274.
[4] Park J,Horvath L,White M S,et al. The influence of package size and flute type of corrugated boxes on load bridging in unit loads[J]. Packaging Technology and Science,2017,30(1-2):33-43.
[5] 彭国勋. 物流运输包装设计[M]. 北京:印刷工业出版社,2014:241-252.
[6] Coffin D W. Some observations towards improved predictive models for box compression strength[J]. TAPPI Journal,2015,14(8):537-545.
[7] Zhang Z X,Liu A R,Yang J,et al. A theoretical and experimental study on in-plane buckling of orthotropic composite arches under an arbitrary radial point load[J]. Composite Structures,2020,237:111 933.
[8] 贺妙欣,钱 怡. 瓦楞纸板屈曲临界载荷的一种等效计算方法[J]. 包装工程,2010,31(1):38-41.
[9] 尚仁杰,吴转琴,李佩勋,等. 一种正交各向异性板的等效各向同性板计算法[J]. 力学与实践,2009,31(1):57-60.
[10] 徐芝纶. 弹性力学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.
[11] 段艳健. 瓦楞纸箱的屈曲和后屈曲研究[D]. 无锡:江南大学,2012.
[12] 余本农. 瓦楞纸箱抗压强度简化计算[J]. 天津商学院学报,1993,3(4):5-11.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 92 页)

[14] Khosrozadeh A,Darabi M A,Xing M,et al. Flexible electrode design: Fabrication of freestanding polyaniline based composite films for high-performance supercapacitors[J]. Acs Applied Materials & Interfaces,2016,8(18):11 379-11 389.
[15] Feng X,Yang G,Xu Q,et al. Self-assembly of polyaniline/Au composites:From nanotubes to nanofibers[J]. Macromolecular Rapid Communications,2006,27(1):31-36.
[16] Rao H,Chen M,Ge H,et al. A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine[J]. Biosen-

sors & Bioelectronics,2017,87:1 029-1 035.
[17] 於黄中,刘少琼,黄河,等. 樟脑磺酸原位聚合聚苯胺的性能研究[J]. 功能材料,2002,33(6):626-627,630.
[18] Wang Q,Shao L,Ma Z,et al. Hierarchical porous PANI/MIL-101 nanocomposites based solid-state flexible supercapacitor[J]. Electrochimica Acta,2018,281:582-593.
[19] 邵 亮,王娜娜,杨百勤,等. 聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料电极的制备及其电化学性能[J]. 陕西科技大学学报,2019,37(1):71-76.
[20] Chiente H,Lin C,Chen Y,et al. Silver nanorods attached to graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Carbon,2013,62(5):109-116.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0139-07

基于改进模型预测控制的三相并网 逆变器控制策略研究

王素娥, 刘晨曦, 郝鹏飞

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对传统有限集模型预测控制应用于并网逆变器时存在延时和电感值随工作状态变化的问题,提出了一种改进有限集模型预测控制方法,通过增加两组开关电压矢量缩减电流逼近误差,使评价函数值最小;同时基于模型预测控制的思想对电感值进行实时预测.改进有限集模型预测控制方法可以实现对电感值的实时跟踪,提高控制精度,有效降低总谐波畸变率.仿真和实验结果验证了算法的可行性与有效性.

关键词:三相并网逆变器;模型预测控制;电流控制;电感预测

中图分类号:TM464 **文献标志码:** A

Research on three-phase grid-connected inverter control strategy based on improved model predictive control

WANG Su-e, LIU Chen-xi, HAO Peng-fei

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

Abstract: In order to solve the problem that the traditional finite set model predictive control applied to grid-connected inverter has delay and inductance varying with the working state, an improved finite set model predictive control method is proposed. By increasing the two sets of switching voltage vectors to reduce the current approximation error, the cost function value is minimized. And the inductance value is predicted in real time based on the idea of model predictive control. The improved finite set model predictive control method can realize the real-time tracking of the inductance value, improve the control precision, and effectively reduce the total harmonic distortion. Simulation and experimental results verify the feasibility and effectiveness of the algorithm.

Key words: three-phase grid-connected inverter; model prediction control; current control; inductance prediction

* 收稿日期:2020-08-08
基金项目:陕西省西安市科技计划项目(2020KJRC0001)
作者简介:王素娥(1973—),女,河北衡水人,副教授,研究方向:电能变换与电能质量控制策略

0 引言

并网逆变器是分布式发电系统与电网连接的重要环节,其性能直接影响新能源装置输出的电能质量,为了保证电网安全稳定运行,并网逆变器控制策略的研究必不可少^[1,2].

目前并网逆变器多采用电流控制^[3],电流控制的目的是实现对给定电流的快速精确跟踪,以避免谐波含量过高对电网的影响^[4].文献[5]采用电流比例谐振(Proportional Resonant, PR)控制,PR控制在跟随正弦信号时,不存在稳态误差,避免了坐标变换,但其在并网电流谐波含量上不具有优势^[6,7].电流比例积分(Proportional Integral, PI)控制简单,易于实现,且控制效果理想,是工业界和学术界的经典控制器,因此得到广泛应用^[8].文献[9]在 PI 控制器的基础上,提出一种基于 $\alpha\beta$ 静止坐标的比例复数积分(Proportional Complex Integral, PCI)控制,该方法消除了并网电流稳态误差,但由于 PCI 具有选频特性,当频率波动时,其增益可能会衰减^[10,11].文献[12]采用了传统有限集模型预测控制(Model Predictive Control, MPC),根据预先定义的最优化准则来选择最优的开关状态,并在此基础上进行了延时补偿的分析.但传统的有限集模型预测控制不需要进行调制,其在一个周期内有效的开关状态仅有 7 种,导致控制精度较低^[13,14].

本文首先对三相并网逆变器数学模型进行分析,对传统有限集模型预测控制进行简要介绍,然后采用改进的方法,通过增加开关函数个数并对实时电感值进行有效预测,从而有效提高电流控制精度,最后的仿真和实验证明了所提出方法的有效性.

1 三相并网逆变器数学模型

三相电压源型逆变器拓扑结构如图 1 所示.为了保证该逆变器在并离网时都有较好的输出,因此滤波器采用 LC 型,其中, U_{dc} 为直流侧电压, L 、 R 、 C 分别为逆变器交流侧滤波电感、等效电阻和滤波电容, e_a 、 e_b 、 e_c 和 i_a 、 i_b 、 i_c 分别为电网电压和并网电流.

为了避免逆变器的直流侧电源短路,每一次相位操作中都有两个不同的开关状态,逆变器输出的三相电压 u_{aN} 、 u_{bN} 、 u_{cN} 根据开关状态的变化而改变.因此输出电压矢量^[15]为:

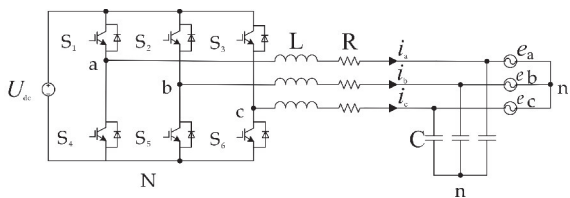


图 1 三相电压源型逆变器拓扑结构

$$u = \frac{2}{3} (u_{aN} + au_{bN} + a^2 u_{cN}) \quad (1)$$

式(1)中:单位矢量 $a = e^{j2\pi/3}$ 代表相间的 120° 相位差.从而不同的开关状态在复平面中产生 8 种电压矢量如图 2 所示.

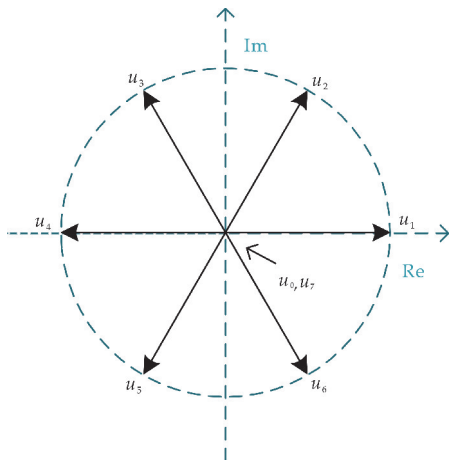


图 2 复平面中的 8 种电压矢量

由图 1 和基尔霍夫电压定律(假定 $u_{nN} + au_{nN} + a^2 u_{nN} = 0$) 得到三相逆变器输出侧的动态方程^[16]为:

$$\begin{bmatrix} u_{aN} \\ u_{bN} \\ u_{cN} \end{bmatrix} = L \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix} + R \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_a \\ e_b \\ e_c \end{bmatrix} \quad (2)$$

根据 Clarke 变换矩阵:

$$C_{3/2} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} \quad (3)$$

将式(2)由 abc 坐标变换至 $\alpha\beta$ 坐标下的矩阵形式为:

$$\begin{bmatrix} u_{\alpha N} \\ u_{\beta N} \end{bmatrix} = L \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} i_{\alpha} \\ i_{\beta} \end{bmatrix} + R \begin{bmatrix} i_{\alpha} \\ i_{\beta} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_{\alpha} \\ e_{\beta} \end{bmatrix} \quad (4)$$

2 传统模型预测控制

传统有限集 MPC 的工作原理^[17]如图 3 所示.其中, i^p 为预测电流,系统的期望行为被表示为根据电压矢量 u_i ($i=0 \sim 7$) 只能得到 7 个(u_0 与 u_7 对应相同的 g) 不同的评价函数 g ,并由于这一限制,使得在线选择优化电压矢量成为可能.每个电压矢

量都有对应的预测电流 i^p , 根据评价函数 g 选择合适的电压矢量 u_i , 最终在开关管中直接应用最优电压矢量. 这种控制策略分为以下几个步骤: (1) 建立可能的开关状态; (2) 建立用于预测的数学模型; (3) 定义和应用评价函数选择最优矢量; (4) 应用最优矢量对应的开关状态.

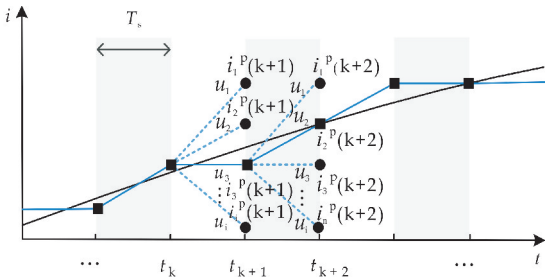


图 3 传统有限集模型预测控制策略工作原理

通过前向欧拉逼近公式^[18]有:

$$\frac{di}{dt} \approx \frac{i(k+1) - i(k)}{T_s} \tag{5}$$

式(5)中: T_s 为采样周期, 将式(5)代入式(4), 得预测电流模型:

$$\begin{bmatrix} i_a^p(k+1) \\ i_\beta^p(k+1) \end{bmatrix} = \left(1 - \frac{RT_s}{L}\right) \begin{bmatrix} i_a(k) \\ i_\beta(k) \end{bmatrix} + \frac{T_s}{L} \begin{bmatrix} u_a(k) - e_a(k) \\ u_\beta(k) - e_\beta(k) \end{bmatrix} \tag{6}$$

式(6)中: $i_a(k)$ 和 $i_\beta(k)$ 为第 k 个采样周期并网电流的 α 和 β 分量, $u_a(k)$ 和 $u_\beta(k)$ 为 $\alpha\beta$ 坐标下的开关电压分量, $e_a(k)$ 和 $e_\beta(k)$ 为电网电压的 α 和 β 分量, $i_a^p(k+1)$ 和 $i_\beta^p(k+1)$ 为第 $k+1$ 个采样周期在 $\alpha\beta$ 坐标下的预测电流分量.

电流控制的目标是负载电流与参考电流之间的误差最小, 一般选择评价函数 g ^[19]:

$$g = |i_a^*(k+1) - i_a^p(k+1)| + |i_\beta^*(k+1) - i_\beta^p(k+1)| \tag{7}$$

式(7)中: $i_a^*(k+1)$ 和 $i_\beta^*(k+1)$ 分别为给定电流的 α 和 β 分量.

3 改进的模型预测控制

3.1 改进算法的原理

由图 2 可知, 传统的有限集模型预测控制在复平面有 8 种电压矢量. 当选择出的电压矢量大于实际需要的值时, 若采用当前的 u_i 来控制逆变器的开关状态, 则不可避免地会对预测电流产生较大的逼近误差, 导致预测电流偏离参考电流.

针对以上存在的问题, 本文通过增加两组开关电压矢量来缩减电流的逼近误差, 在已有电压矢量

的基础上增加 $2/3u_i$ ($i=0 \sim 7$) 和 $1/3u_i$ ($i=0 \sim 7$) 两组开关电压矢量. 由于传统模型预测控制预测的最终结果直接是开关管的开关状态(8 种), 因此一个周期内只有 8 种开关状态可供选择; 该改进方法在一个周期内增加了 12 种可供选择的电压矢量, 这 12 个电压矢量对应 12 个不同的开关状态. 改进后的电压矢量如图 4 所示. 即在一个采样周期 T_s 内的开关状态为有效电压矢量和零矢量的组合, 然后将其直接应用在开关管上, 使计算出的预测电流与参考电流的逼近误差更小, 预测模型更加精确.

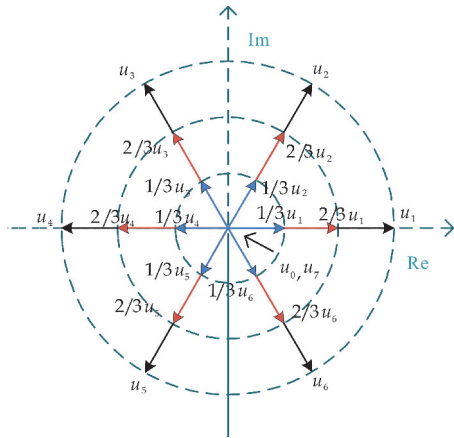


图 4 改进后的电压矢量

根据式(7)计算出的评价函数 g 确定合适的初始电压矢量 u_i , 再将此数据送入校验模块, 对 u_i 、 $2/3u_i$ 和 $1/3u_i$ 对应的逼近误差进行分析, 判断出不同的状态(Switch=0, 1, 2), 最终选择合适的电压矢量. 不同 Switch 下向量的实现如表 1 所示, 根据对 T_s 内向量的作用时间为 T_s 、 $1/3T_s$ 、 $2/3T_s$ 来实现不同的电压矢量.

表 1 不同 Switch 下向量的实现			
Switch	(0, 1/3T _s)	(1/3T _s , 2/3T _s)	(2/3T _s , T _s)
0	u_i	u_i	u_i
1	u_i	u_i	0
2	u_i	0	0

3.2 实时电感预测

在采用有限集模型预测算法对三相并网逆变器进行控制时, 由式(6)可知, 该算法的控制性能与电路交流侧滤波电感 L 和电阻 R 有很大关系. 在系统实际运行中, 电感值会随着电压、电流等的影响而发生改变, 从而与模型中初始给定的电感值不匹配, 为了消除这一因素对控制准确性的影响, 有必要采取一定的方法实时获取工作时的实际电感值.

基于有限集模型预测的思想, 由式(6)得到实时电感值^[20]为:

$$L(k) = \frac{T_s(u_a(k) - e_a(k) - Ri_a(k))}{i_a(k) - i_a(k-1)} \tag{8}$$

式(8)中： $i_a(k)$ 和 $i_a(k-1)$ 分别为 k 和 $k-1$ 时刻预测并网电流的 α 轴分量， $u_a(k)$ 为逆变器输出电压的 α 轴分量， $e_a(k)$ 为电网电压的 α 轴分量。

由于当预测并网电流 $i_a(k)$ 和 $i_a(k-1)$ 相同时，会导致式(8) 右侧分母值为 0，使得预测结果 $L(k)$ 出现无穷大的情况，因此在实际计算时，需要增加限幅环节，并将这一计算结果舍弃掉，选择上一时刻的计算结果作为当前电感值。考虑到算法中存在微分量，干扰信号的输入不可避免地使计算结果出现高频振荡，因此电感计算公式不能在整个区间内有效预测实际电感值。初始电感预测值如图 5 所示，在电网电压的 α 轴分量 $e_a(k)$ 峰值附近时，对电感值的计算结果最精确，因此当 $e_a(k)$ 处于峰值附近时，利用式(8)对电感值进行预测，而在其他时刻，电感值保持前一时刻的计算值不变，由此对算法进行校正。实时电感预测算法流程如图 6 所示。

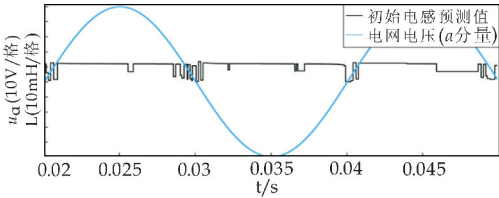


图 5 初始电感预测值

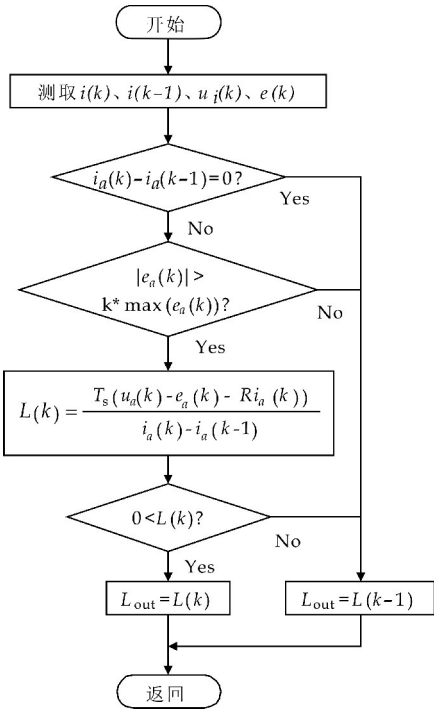


图 6 电感预测算法流程图

在对并网电流进行预测计算时，将电感预测计算得到的实时电感预测值代入电流预测模型中，从而求得相应的模型预测结果，输出准确的开关状态控制开关管通断。

3.3 改进的模型预测控制器设计

系统的整体控制结构框图如图 7 所示。由图 7 可知，系统整体控制时，首先要对并网电流 $i(k)$ 和电网电压 $e(k)$ 进行采样，为了减少计算量，经过 Clarke 变换，将三相并网电流转换到两相静止坐标系 ($\alpha\beta$ 坐标系) 中；然后将电网电压进行锁相，得到给定参考电流 i_a, i_β ；再根据预测模型对电感值进行实时预测，循环 8 次计算预测电流值和评价函数 g ，判断当前的评价函数和 $2/3u_i (i=0 \sim 7)$ 、 $1/3u_i (i=0 \sim 7)$ 两组开关电压矢量下的评价函数值的大小；最后选择最优的开关状态执行。

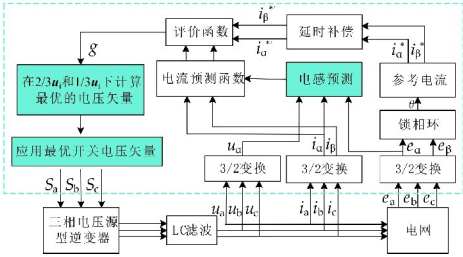


图 7 系统整体控制结构框图

具体的程序控制流程图如图 8 所示。

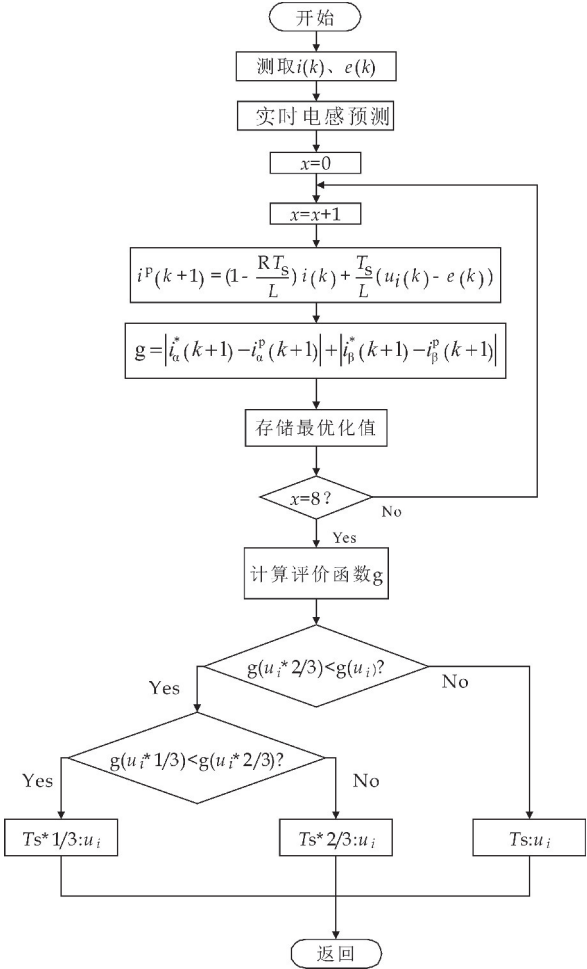


图 8 控制流程图

4 仿真与实验验证

为了验证本文所述改进方法的有效性,通过 Matlab/Simulink 对传统模型预测控制算法和改进算法在并网逆变器中的应用分别进行仿真,验证了改进算法的有效性.系统仿真参数如表 2 所示.

表 2 系统仿真参数

参数	数值
直流侧电压 U_{dc}/V	100
交流电网相电压 e/V	50
滤波电感 L/mH	12
滤波电容 $C/\mu F$	4.7
并网电流 i/A	2
开关频率 f/kHz	20

并网逆变器的电压电流波形如图 9 所示,在 0.5 s 开始并网,并网电流峰值为 2 A.由图 9 看出,并网电流可以实现在短时间内快速跟踪.

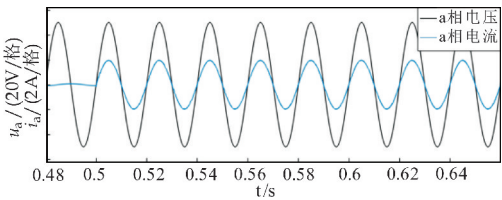


图 9 并网逆变器的电压电流

Switch 状态选择结果如图 10 所示.根据评价函数 g 确定合适的电压矢量 u_i 后,将此数据送入校验模块可得到 Switch 状态选择结果.从图 10 可以看出,该算法可针对不同电流预测结果选择对应的 Switch 状态,从而进一步对开关状态进行控制.

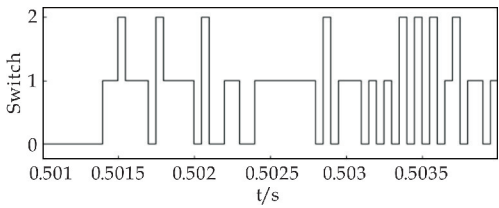
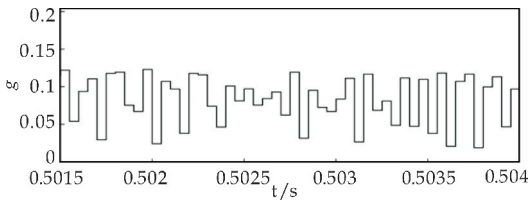
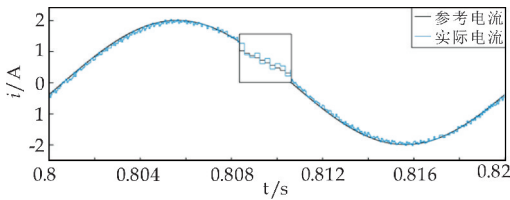


图 10 Switch 状态选择结果

改进模型预测控制算法计算出的评价函数 g 和电流跟踪波形如图 11 所示.从图 11(a)可以看出,预测的评价函数基本位于 0.15 以下;从图 11(b)可以看出,实际电流可以较好的跟踪参考电流,且跟踪误差很小.



(a) 评价函数 g



(b) 电流跟踪波形

图 11 改进算法的评价函数 g 和电流跟踪波形

实时电感预测的仿真结果如图 12 所示.在 0.02~0.2 s、0.2~0.4 s 和 0.4~0.6 s 对应的实际电感值分别为 20 mH、15 mH 和 10 mH,可以看出预测的电感值十分接近实际给定的电感值大小,且预测结果稳定.在 0.02 s 瞬间,预测初始值为 0,经过 0.005 s 后即可准确计算出预测电感值.若不采取电感预测的措施,当电感值发生变化时,模型依然使用初始的电感参数对电流进行预测,则会导致模型预测出现偏差,从而使预测精度降低.

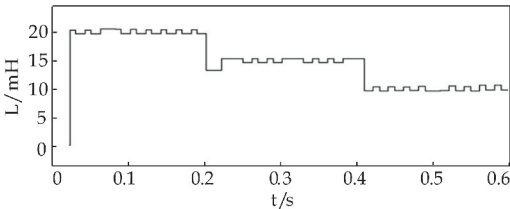
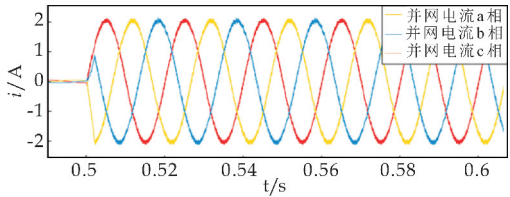
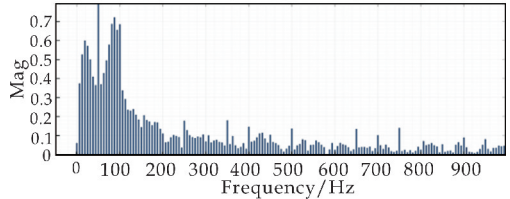


图 12 实时电感值预测结果

传统模型预测控制的并网电流与畸变率如图 13 所示.电流的谐波含量较高,改进算法的并网电流与畸变率如图 14 所示.通过对比可以看出,逆变器输出电流可以迅速响应,改进后的波形质量有很大改善,THD 从 3.36% 下降到 2.54%.

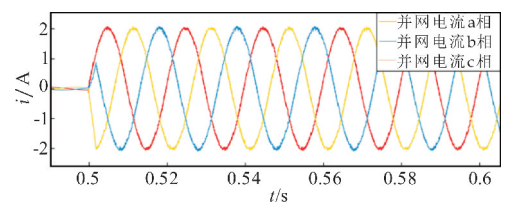


(a) 传统模型预测控制的并网电流
Fundamental(50Hz) = 9.474, THD = 3.36%

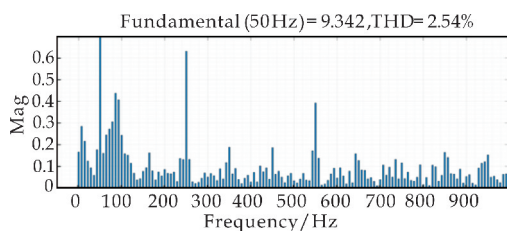


(b) 传统模型预测控制的并网电流畸变率

图 13 传统模型预测控制的并网电流与畸变率



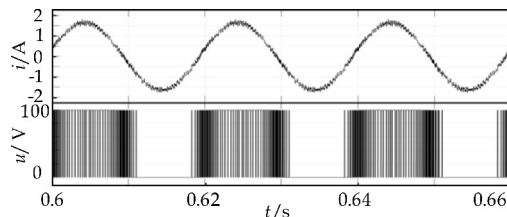
(a) 改进模型预测控制的并网电流



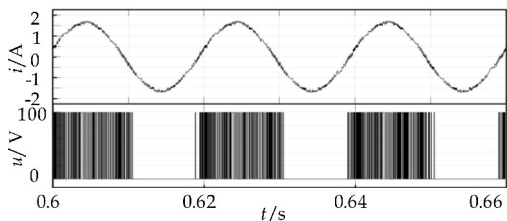
(b)改进模型预测控制的并网电流畸变率

图 14 改进模型预测控制的并网电流与畸变率

图 15 为 a 相电流波形及 aN 处开关管两端的电压波形. 与传统控制方法相比,改进方法的开关管在一个周期内存在开通和关断两种状态,而不是单纯的开通或关断,使得控制精度更高.



(a)传统算法



(b)改进算法

图 15 a 相电流及 aN 电压波形

图 16 为改进前后评价函数 g 的值. 从图 16 可以看出,该值的平均幅值降低了 0.1 左右,直观地反应出该改进算法使得给定和反馈之间的误差更小. 图 17 为改进后的给定电流变化时的并网电流动态波形,从该波形可以看出改进的模型预测控制方法可以快速且稳定地跟踪给定电流波形.

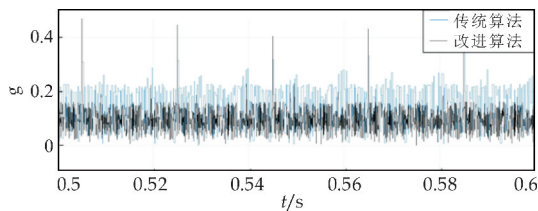
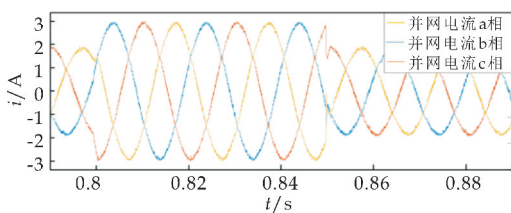
图 16 改进前后的评价函数 g 

图 17 改进算法并网电流的动态波形

为了进一步验证本改进模型预测控制策略对

并网电流控制的可行性,搭建了基于 TMS320F28335 芯片的实验平台. 该实验平台由三相并网逆变器,三相隔离变压器和三相调压器组成,如图 18 所示.

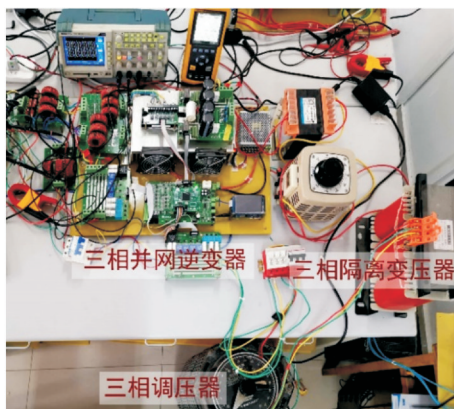
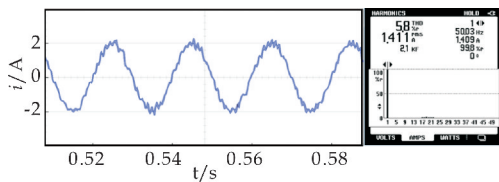
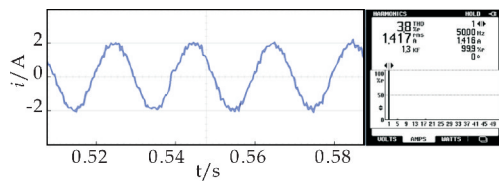


图 18 三相并网逆变器实验平台

系统实验参数与仿真参数一致. 实验的并网电流和畸变率分析如图 19 所示. 图 19(a)为传统算法的 a 相电流波形及畸变率,图 19(b)为改进算法的 a 相电流波形及畸变率. 可以看出,传统模型预测控制下的电流波形质量较差,而采用改进算法的电流跟踪效果明显改善,THD 从 5.8% 降低至 3.8%,对并网电流有较好的控制效果.

(a)传统算法的 a 相电流及畸变率(b)改进算法的 a 相电流及畸变率图 19 a 相并网电流及畸变率

5 结论

传统模型预测控制可以根据系统的实际需求改变系统模型、模型参数和评估函数,具有很强的灵活性,但由于开关状态较少和模型参数限制,因此控制精度不高. 本文在传统模型预测控制策略的基础上,进行了如下改进:

(1)采用了一种增加两组开关矢量的改进模型预测控制策略,从而减少预测电流的逼近误差.

(2)对滤波电感值进行了实时的预测,将预测的实际电感值代入预测模型中,进一步保证预测模型准确性.

通过仿真和实验验证,该算法既简单易行,又能改善并网电流波形。但由于有限开关矢量数量限制和实验的开关频率较低,对电流波形的改善效果不是十分理想。下一步,将结合有源电力滤波器进行更加深入的研究。

参考文献

[1] 温 饱,胡存刚,芮 涛,等.三相并网逆变器状态反馈模型预测控制策略[J]. 电力电子技术,2018,52(6):24-27,42.
[2] Wu Y,Zhang D,Xiong L,et al. Modeling and mechanism investigation of inertia and damping issues for grid-tied PV generation systems with droop control[J]. Energies, 2019,12(10):1-17.
[3] 许津铭,谢少军,张斌锋. 分布式发电系统中 LCL 滤波并网逆变器电流控制研究综述[J]. 中国电机工程学报, 2015,35(16):4 153-4 166.
[4] 曾 正,李 辉,冉 立. 交流微电网逆变器控制策略述评[J]. 电力系统自动化,2016,40(9):142-151.
[5] 杭丽君,李 宾,黄 龙,等. 一种可再生能源并网逆变器的多谐振 PR 电流控制技术[J]. 中国电机工程学报, 2012,32(12):51-58.
[6] 刘 红,张晓忠,李 赞. 应用于三相并网逆变器的比例双谐振控制器[J]. 中国电机工程学报,2015,35(8):2 026-2 032.
[7] 孟建辉,石新春,付 超,等. 基于 PR 控制的光伏并网电流优化控制[J]. 电力自动化设备,2014,34(2):42-47.
[8] 解 宝,周 林,马 卫,等. 光伏并网逆变器的高增益数字 PI 控制器设计[J]. 太阳能学报,2019,40(9):2 586-2 593.
[9] 郭小强. 光伏并网逆变器通用比例复数积分控制策略[J]. 中国电机工程学报,2015,35(13):3 393-3 399.

[10] 王素娥,吴永斌,郝鹏飞,等. 三相并网逆变器基于 a,b,c 坐标系的 QPCI 控制策略[J]. 电力电子技术,2019,53(8):32-35.
[11] 张纯江,郭忠南,骈帅华,等. 逆变器系统中准 PCI 控制器及其物理模型分析[J]. 电工技术学报,2017,32(24): 115-125.
[12] Patricio Cortes,Jose Rodriguez,Cesar Silva. Delay compensation in model predictive current control of a three-phase inverter[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2012,59(2):1 323-1 325.
[13] 杨兴武,牛梦娇,陈 磊. 基于 PWM 整流器的改进模型预测控制策略[J]. 电力电子技术,2018,52(2):101-103.
[14] 韩金刚,马治远,赵 铭,等. 模型预测控制三相逆变器的研究[J]. 电工电能新技术,2014,33(7):33-37,54.
[15] Jose Rodriguez,Patricio Cortes. Predictive control of power converters and electrical drives [M]. America: Wiley-IEEE,2012.
[16] 金 楠,胡石阳,崔光照,等. 光伏并网逆变器有限状态模型预测电流控制[J]. 中国电机工程学报,2015,35(1): 190-196.
[17] Ihab S Mohamed,Sherif A Zaid,M F Abu Elyazeed,et al. Improved model predictive control for three-phase inverter with output LC filter[J]. Int. J. of Modelling, Identification and Control,2015,23(4):371-379.
[18] 金 涛,沈学宇,苏泰新,等. 不平衡电网下并网逆变器的模型预测电流限幅灵活控制[J]. 电工技术学报,2019,34(11):2 342-2 353.
[19] 孙小燕,朱永强,贾利虎,等. 电网不对称故障下光伏逆变器预测控制方法[J]. 电力系统自动化,2015,39(13):81-86.
[20] 李 伟,张勇军,肖 雄. 实时电感辨识的模型预测并网逆变器控制方法[J]. 电工技术学报,2018,33(15): 3 450-3 460.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 111 页)

[14] Callens M G,Gorbatikh L,Verpoest I. Ductile steel fibre composites with brittle and ductile matrices[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2014,61(6):235-244.
[15] Sharma S P,Lakkad S C. Effect of CNTs growth on carbon fibers on the tensile strength of CNTs grown carbon fiber-reinforced polymer matrix composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2011,42(1):8-15.
[16] He X,Zhang F,Wang R,et al. Preparation of a carbon

nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers [J]. Carbon,2007,45(13):2 559-2 563.
[17] Wang W S,Wang D H,Qu W G,et al. Large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. The Journal of Physical Chemistry C,2012,116(37):19 893-19 901.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0146-06

基于定向天线的多时隙能量收集 无线通信有效吞吐量分析

王明伟, 王 钊, 谭 欣, 李秦君, 刘文远

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:射频能量收集技术能够实现无线设备不需要固定电源供电时仍旧能够持续工作,是解决无线通信便携式设备能源短缺问题的极有前景的技术之一.然而,无线信道会对电磁波产生路径衰减和随机衰落,射频能量收集器将收集到的电磁波转化为用于再次发送无线信号的电源,不但功率极其微弱,而且还呈现随机动态特性,极大的影响通信性能.针对这一问题,提出在时隙能量收集系统的基站和节点配置定向天线的方案,用来补偿路径衰减和衰落对能量收集器的影响,并提出采用有效吞吐量作为能量收集无线通信性能衡量指标.理论推导了上述方案在 Rayleigh 信道衰落下有效吞吐量指标的精确理论闭合公式.仿真结果表明,采用定向天线能够有效抵抗信号的衰减和随机衰落,使得多时隙能量收集方案的无线通信能够有效提升有效吞吐量,采用更少的能量收集时隙就能实现较小的通信延迟.

关键词:能量收集; Rayleigh; 定向天线; 有效吞吐量; 功率衰减

中图分类号:TN914 **文献标志码:**A

Effective throughput analysis of multi-slot energy harvesting wireless communication with directional antenna

WANG Ming-wei, WANG Zhao, TAN Xin, LI Qin-jun, LIU Wen-yuan

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Radio Frequency energy harvesting (EH) Technology is one of the most promising technologies to solve the problem of energy shortage of wireless communication portable equipment, which can keep working without fixed power supply. However, the wireless channel will cause path attenuation and random fading to electromagnetic waves. The EH device will convert the collected electromagnetic waves into a power source for sending wireless signals again, which not only has extremely weak power, but also presents random dynamic characteristics, greatly affecting the communication performance. Aiming at this problem, a scheme of configuring directional antennas in base station and node of multi-slot EH system is proposed to reduce the influence of attenuation and fading and improve EH efficiency of EH device, and the effective throughput based on maximum mutual information is proposed

* 收稿日期:2020-04-16

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-172,2020NY-023,2020GY-091,2020JQ-732); 陕西省咸阳市工业重点研发计划项目(2019K02-17); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2019BJ-03,2018BJ-01)

作者简介:王明伟(1976—),男,陕西咸阳市人,副教授,博士,研究方向:协作通信和能量收集

as the performance index of EH wireless communication. The exact theoretical formula of effective throughput index for the above scheme under Rayleigh channel fading is derived. The simulation results show that the directional antenna can effectively resist the signal attenuation and random fading, so that the wireless communication with multi-slot EH scheme can improve the effective throughput, and the communication delay can be reduced with fewer EH slots.

Key words: energy harvesting; Rayleigh; direct antenna; effective throughput; power attenuation

0 引言

传统上的便携式无线通信设备一般采用电池或固定电源作为功率来源,不能满足电力的持续供给.而现在,一种被称为能量收集(energy harvesting, EH)的技术可以从周围环境或专用电源以非接触的方式收集能量,极为便利地为便携式无线通信设备提供持续电力^[1,2].一般来讲,能量可以从周围环境或特定能量源进行收集,例如太阳、风或电磁波.其中,电磁波在无线通信环境中不但广泛存在,而且其射频能量具有易于收集的特点,使得射频能量收集技术在无线通信领域的应用前景广泛^[3].

射频 EH 方案主要分为两类.一种射频 EH 的方案是采用相同的射频信号进行无线功率和信息传输,如基站向位于在下行链路的远端节点广播无线能量,然后远端节点使用收集到的功率在上行链路中发送它们的数据^[4].该方案也适用于源节点将其信号和能量发送到中继节点,使得中继节点可以收集能量用于信号转发的无线中继通信,中继节点不消耗自身能量^[5,6];另一种方案设置专用电磁能量发射天线,为网络中的移动设备提供功率覆盖,包括通过 EH 设备收集周围环境中射频功率,电视、广播或蜂窝信号^[7-9].许多文献已经研究了 EH 设备收集的射频能量用于各种形式的无线通信,如 5G、中继协作网络、认知无线电和传感器网络等,实现绿色通信^[10-14].

在低功率无线传输系统中,如传感器网络,为了收集尽可能多的能量,可以分别使用多个时隙、多个天线或多个频带来累积时间、空间或频谱域中的能量.无论那种形式,当射频 EH 能量使用超级电容作为能量存储器,在累积了足够能量之后立即使用, EH 设备所能够收集的能量受周围可收集的电磁波强度决定^[15].如基站发送无线电磁能量给远端节点,但由于无线信道对信号衰减和具有随机的衰落特性,远端的 EH 设备收获的能量不但小而且具有动态特性,并可用于再次信息传输的功率也

变得随机.信道对电磁波的衰减和随机衰落的特性极大的影响着 EH 收集器的效率,从而影响通信性能^[16-18].

定向天线能把能量更集中地发送到需要通信的方向上,从而减少对非通信方向上的信号干扰,增加信道的空间复用率,提高信道容量和吞吐量,因此具有广泛的应用前景,也有很多学者对相关的内容进行了大量的研究^[19,20].在 EH 通信中,在基站和远端节点如能合理使用定向天线,可以聚焦发送的能量到远端接收设备并可以减小对周围设备的电磁干扰,有效补偿能量或功率的路径损耗,从而提升吞吐量并减小中断的发生,采用更少的能量收集时隙就能实现较小的通信迟延.

本文工作研究内容和主要贡献为:首先,在文献^[18,21]的基础上构建基于多时隙的 EH 无线通信系统,提出基站和节点配置定向收发天线用于能量收集的通信方案.其次,由于 Rayleigh 衰落能有效描述存在大量能够散射无线电信号的障碍物的无线传播环境,符合对建筑物较为密集的城镇区域通信环境建模,针对 Rayleigh 信道衰落下射频 EH 通信性能进行研究具有普适性.提出针对 Rayleigh 衰落并结合射频传输距离平方相关的信号衰减等实际因素,采用有效吞吐量指标作为 EH 无线通信性能衡量标准.最后,通过仿真分析,揭示了在上述 EH 通信方案和约束条件下, EH 无线通信有效吞吐量性能指标和定向天线增益、信道衰落条件、EH 时隙数和传输延迟、基站发射功率和射频信号传输距离等因素的关系,为实现可靠高效的 EH 通信系统提供设计依据.

1 EH 系统模型

考虑一个以半双工模式运行的多时隙无线射频 EH 无线通信系统,包括一个基站和一个远端节点,基站和节点均配置用于射频能量收集的定向天线且互相位于定向天线辐射扇面内,如图 1(a)所示.一个完整的能量收集与信息传输过程描述为,基站首先利用定向天线向在辐射扇面内的远端节

点在下行链路传输射频功率,远端节点采用定向天线进行能量收集,然后远端节点仅使用采集到的能量向基站利用上行链路传输数据.假设每一次功率或数据传输都是在一个 T 秒的时隙内完成,功率传输持续 I 个时隙,总持续时间为 IT 秒,一个时隙传输功率为 P_t ,远端节点上的数据传输持续一个时隙,即 T 秒,时隙结构如图 1(b)所示.

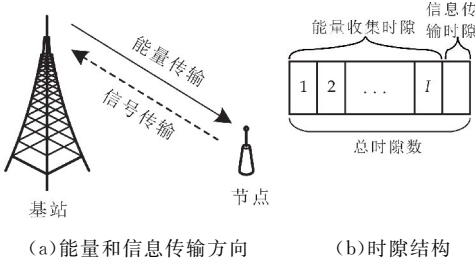


图 1 系统模型和时隙结构框图

配置定向发射和接收天线的远端节点能够接收到的功率为^[22]

$$P_r = \frac{G_t G_r P_t}{K d^v} \quad (1)$$

式(1)中: G_t 是发射天线增益, G_r 是接收天线增益, P_r 是接收信号功率, P_t 是发送信号功率, K 为损耗常数,与大气吸收、欧姆损耗有关, v 是与路径 d 相关的衰减指数,一般取 2 到 4.

基于上述描述,多时隙 EH 无线通信系统有两个主要的工作阶段.在第一阶段,基站的功率发射机通过定向天线将射频功率信号发送到远端节点.远端节点通过定向天线接收信号,接收到的信号可以表示为:

$$y_i = h_i \sqrt{P_r} x_i = h_i \left(\frac{G_t G_r P_b}{K d^v} \right)^{\frac{1}{2}} x_i + n_i \quad (2)$$

式(2)中: x_i 为基站发送的射频功率信号,假设其具有单位功率 $E\{|x_i|^2\} = 1$. G_t 基站是发射天线增益, G_r 远端节点是接收天线增益, P_b 是基站发射信号功率. n_i 为附加复高斯白噪声 (additive white Gaussian noise, AWGN),均值为 0,方差 $2\beta^2$. $i=1, 2, \dots, I$ 表示时隙,远端节点利用 I 个时隙进行能量收集. h_i 为基站到远端节点在第 i 个时隙的信道衰落系数并假设在一个时隙时间 T 内为平坦的,衰落系数 h_i 幅度满足 Rayleigh 分布

$$f_{h_i}(x) = \frac{2x}{\Omega} \exp\left(-\frac{x^2}{\Omega}\right) \quad (3)$$

式(3)中: Ω 为信道衰落的平均功率.

远端节点采用线性 EH 收集器对公式(1)的信号进行能量收集,则 EH 收集的总功率为^[23]

$$P = \sum_{i=1}^I \eta_i |y_i|^2 \quad (4)$$

式(4)中: η_i 为 EH 收集器在第 i 个时隙的转

换效率,转换效率高意味着 EH 收集器在单位时间内能将射频能量转换为电能.

在第一阶段结束后,远端节点随之进入第二个工作阶段,使用 EH 收集的能量将采集到的数据经上行链路传回基站.可以看到整个 EH 系统的性能受到信道随机衰落、基站传输功率、定向天线增益以及距离 d 的影响.这是传统通信和本文提出的基于定向天线的 EH 通信的主要区别.

2 多时隙 EH 收集方案的有效吞吐量

在多时隙 EH 收集方案中,远端节点必须在 I 个时隙内积累足够的能量,立即在接下来的一个时隙进行数据传输.远端节点必须在它可以执行数据传输之前,在 I 个时间段内积累足够的能量,为了保证一定的服务质量和可靠的数据传输,EH 收集器收集到的固定传输功率必须为 P_0 或以上.为了达到在给定传输速率且不发生中断,用于数据传输的信噪比 SNP 必须大于 $SNR_0 = P_0/2\beta^2$,本文给出有效吞吐量的定义为

$$\tau = \frac{1}{I+1} \Pr\left(\frac{P}{2\beta^2} \geq \frac{P_0}{2\beta^2}\right) \cdot R = \frac{1}{I+1} \Pr(SNR \geq SNR_0) \cdot R \quad (5)$$

式(5)中: R 为指定传输速率,单位为 bits/s.

在上式中的有效吞吐量公式中,为保证信息传输不发生中断为此远端节点必须等待一定数量时隙,由于等待时间,实际有效吞吐量降为原来的 $1/(I+1)$.

在基站到远端节点的 EH 过程中,当远端节点进行能量收集时,根据公式(1)和公式(4)并结合文献[18]的多时隙 EH 无线通信过程,可得

$$P = \sum_{i=1}^I \eta_i |y_i|^2 = \sum_{i=1}^I \eta_i \left| h_i \sqrt{\frac{G_t G_r P_b}{K d^v}} x_i + n_i \right|^2 \quad (6)$$

如果使用同一个 EH 收集器,那么 $\eta_i = \eta$. 上式进一步改写为

$$P = \eta \left(\frac{\Omega G_t G_r P_b}{2K d^v} + \beta^2 \right) \sum_{i=1}^I \left| \frac{h_i \sqrt{\frac{G_t G_r P_b}{K d^v}} x_i + n_i}{\frac{\Omega G_t G_r P_b}{2K d^v} + \beta^2} \right|^2 = \eta \sigma^2 S \quad (7)$$

式(7)中:

$$S = (1/\sigma^2) \sum_{i=1}^I |h_i \sqrt{G_t G_r P_b / K d^v} x_i + n_i|^2$$

且方差 $2\sigma^2 = \Omega G_t G_r P_b / K d^v + 2\beta^2$.

公式(7)中的参数 S 是一个关于功率的随机变量.在一致同分布 (identically distributed, i. i. d.) Rayleigh 信道衰落中, I 个时隙中 S 成为 $2I$ 个均值为 0 方差为 1 的并且独立的标准高斯分布的

平方和. 因此, S 是具有 $2I$ 个自由度的卡方(chi-square)随机变量, 其概率密度函数(probability density function, PDF)和累积分布函数(Cumulative distribution function, CDF)分别为

$$f_S(x) = \frac{x^{I-1}}{2^I \Gamma(I)} \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \quad (8)$$

$$F_S(x) = \gamma(I, x/2) / \Gamma(I) \quad (9)$$

式(8)和式(9)中: $\Gamma(\cdot)$ 为 Gamma 函数[文献[24], eq. (8.310)], $\gamma(a, b)$ 为下不完全 Gamma 函数[文献[24], eq. (8.350.1)].

由于 $P = \eta \sigma^2 S$, 进行变量代换, 得到 P 的 PDF 和 CDF 为

$$f_P(x) = \frac{x^{I-1}}{(2\eta\sigma^2)^I \Gamma(I)} \exp\left(-\frac{x}{2\eta\sigma^2}\right) = \frac{x^{I-1}}{\eta^I \Gamma(I) \left(\frac{\Omega G_t G_r P_b}{K d^v} + 2\beta^2\right)^I} \times \exp\left(-\eta^{-1} \left(\frac{\Omega G_t G_r P_b}{K d^v} + 2\beta^2\right)^{-1} x\right) \quad (10)$$

$$F_P(x) = \frac{1}{\Gamma(I)} \gamma\left(I, \frac{x}{2\eta\sigma^2}\right) = \frac{1}{\Gamma(I)} \gamma\left(I, (2\eta)^{-1} \left(\frac{\Omega G_t G_r P_b}{K d^v} + \beta^2\right)^{-1} x\right) \quad (11)$$

将公式(11)代入 EH 无线通信有效吞吐量公式(5), 可以得到

$$\tau = \frac{R}{I+1} \Pr(\text{SNR} \geq \text{SNR}_0) = \frac{R}{I+1} \left(1 - \frac{1}{\Gamma(I)} \gamma\left(I, \frac{\text{SNR}_0}{\eta} \left(\frac{\Omega G_t G_r P_b}{K d^v} + 1\right)^{-1}\right)\right) = \frac{R}{(I+1)\Gamma(I)} \Gamma\left(I, \frac{\text{SNR}_0}{\eta} \left(\frac{\Omega G_t G_r P_b}{K d^v} + 1\right)^{-1}\right) \quad (12)$$

式(12)中: $\Gamma(a, b)$ 为上不完全 Gamma 函数[文献[24], eq. (8.350)].

从上式可以看到, 基于定向天线的 EH 无线系统的中断概率是和以 I 为指数参数的函数、第二类修正 Bessel 函数和 Gamma 函数有关, 且单调性各不相同. 因此, 可能存在一个最佳的 I , 使得中断概率最小, 这一结论在稍后的仿真分析中将对此进行详细讨论.

3 仿真分析

根据上节的理论分析结论对基于定向天线的 EH 无线通信中断概率性能指标的具体影响因素. 在以下仿真例子中, 设置 EH 收集器时隙数 I 从 1 到 20, 间隔数为 1, 在每个时隙的转换效率均为 $\eta=0.5$. 基站发射信噪比设置从 0 到 20 dB, 间隔大小为 1 dB. 天线增益 $G_t=G_r$, 设置 0 到 20 dB, 间隔大小为 1 dB. v 是与路径 d 相关的衰减指数, 取

2, 损耗常数 $K=1$. 设置信道衰落的平均功率 Ω 为 0 dB. 给定 EH 无线通信的频谱效率 R 设置为 1 bits/(Hz · s). 定向天线增益因子 G_t 和 G_r 设置为 0 dB 到 40 dB, 间隔 2 dB.

图 2 和图 3 比较分析了基站和远端节点配置和没有配置定向天线两种方案下 EH 无线通信中断概率和时隙数 I 的关系. 图 2 显示在天线无增益即全向天线条件下 EH 无线通信中断概率和时隙数 I 的关系, 设置条件为天线增益为 0 dB, 具体参数设置如图 2 所示. 首先, 从图 2 可以看到, 对于不同数值的 SNR_0 , 有效吞吐量随 I 先增大, 然后随 I 减小, 换句话说, 可以存在一个最优值 I . 这是因为较大的时隙数量可以获得更多的能量, 从而提高传输概率, 但同时也会导致较长的时延和较小的有效吞吐量. 在这种情况下, 为了在能量和延迟之间取得平衡, 对于 $\text{SNR}_0 = -5$ dB, 应该选择 $I=2$, 对于 $\text{SNR}_0 = 0$ dB 应该选择 $I=3$, 对于 $\text{SNR}_0 = 5$ dB 应该选择 $I=9$, 对于 $\text{SNR}_0 = 10$ dB 应该选择 I 为更大的数值. 其次, 在有效吞吐量取得最大值后随着时隙数 I 递减, 这意味着如果需要更高的传输功率或数据速率, 将获得更大的延迟或更小的有效吞吐量. 最后, 对于 SNR_0 的不同值, 当 I 增大时, 有效吞吐量趋于相互重叠, 并且不依赖于 I .

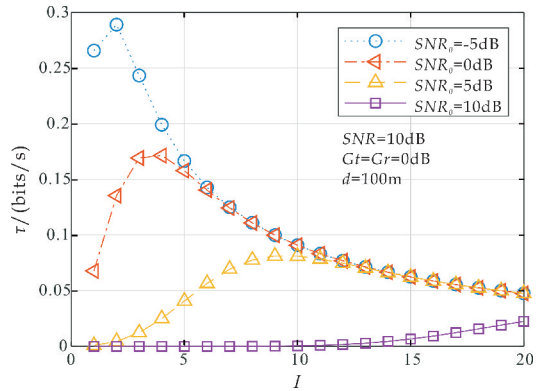


图 2 无天线增益的有效吞吐量和时隙关系

图 3 显示在定向天线有增益条件下 EH 无线通信中断概率和时隙数 I 的关系, 设置条件为天线增益为 20 dB, 具体参数设置如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 对于 $\text{SNR}_0 = -5$ dB, 应该选择最佳的能量采集时隙 $I=1$, 对于 $\text{SNR}_0 = 0$ dB 应该选择 $I=1$, 对于 $\text{SNR}_0 = 5$ dB 应该选择 $I=2$, 对于 $\text{SNR}_0 = 10$ dB 应该选择 $I=3$ 为更大的数值. 这些都说明采用定向天线可以有效减小 EH 收集时隙, 系统延迟更小, 从而达到更高的有效吞吐量, 如对于 $\text{SNR}_0 = -5$ dB、 $\text{SNR}_0 = 0$ dB 和 $\text{SNR}_0 = 5$ dB 有效吞吐量分别从 0.289 2 bits/s、0.171 5 bits/s、0.813 bits/s 提升到 0.472 1 bits/s、0.416 9 bits/s、0.295 4 bits/s.

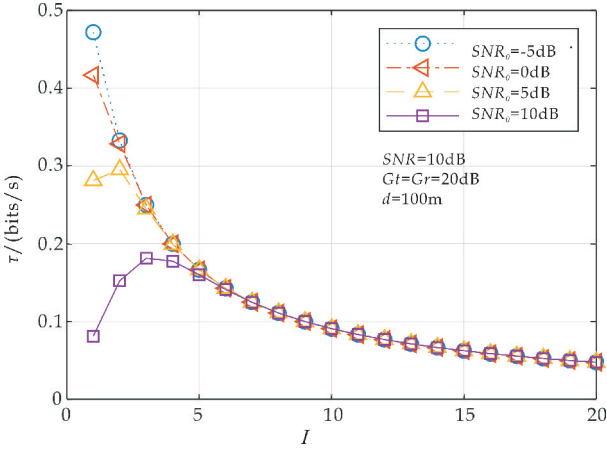


图 3 有天线增益的有效吞吐量和时隙关系

图 4 显示在图示所设置的仿真参数的条件下,在全向天线模式下 EH 无线通信有效吞吐量和射频信号传输距离之间的关系.可以看到随着传输距离的增大,电磁波能量随着距离的衰减,远端节点能够收到的能量随之减少,传输距离在 20 m 以内系统吞吐量急剧降低,说明距离对系统性能影响巨大,随着距离的增加,有效吞吐量继续减小并趋于一个极限值.这个极限值由时隙数、有效吞吐量信噪比门限、能量转化系数、传输速率以及相应的 Gamma 函数决定,即

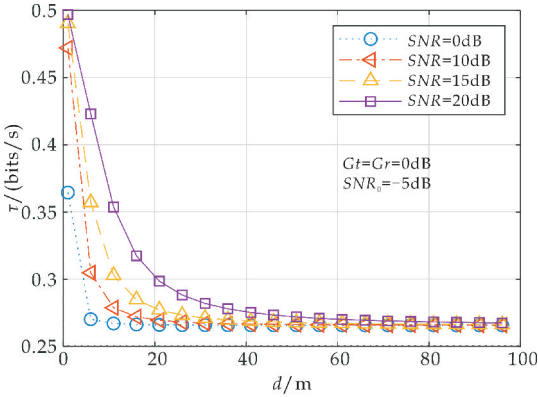


图 4 无天线增益的有效吞吐量和距离关系

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \tau = \lim_{d \rightarrow \infty} \frac{R}{(I+1)\Gamma(I)} \Gamma\left(I, \frac{SNR_0}{\eta \left(\frac{\Omega G_t G_r}{K d^\alpha} SNB + 1 \right)}\right) = \frac{R\Gamma\left(I, \frac{SNR_0}{\eta}\right)}{(I+1)\Gamma(I)} \quad (13)$$

图 5 显示在图示所设置的仿真参数的条件下,在定向天线模式下 EH 无线通信有效吞吐量和射频信号传输距离之间的关系,天线增益 G_t 和 G_r 均为 15 dB.可以看到随着传输距离的增大,电磁波能量随着距离的衰减,远端节点能够收到的能量随之减少.但是,相比于图 4 无定向天线的情形,采用

定向天线有效平缓了吞吐量的下降趋势,在抵抗由于距离的衰减方面表现出优秀的性能.

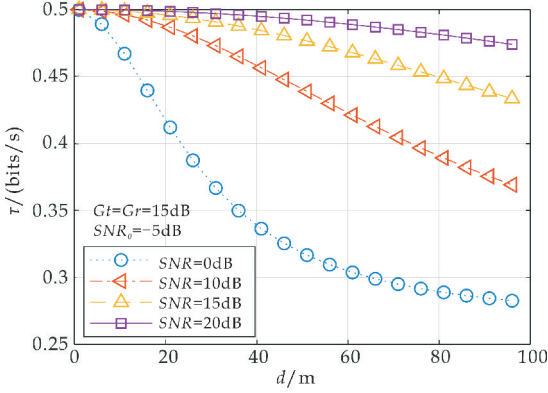


图 5 有天线增益的有效吞吐量和距离关系

图 6 和图 7 比较分析了基站和远端节点配置和没有配置定向天线两种方案下 EH 无线通信中断概率和信噪比 SNR 的关系.图 6 显示无天线增益条件下, EH 无线通信的有效吞吐量和信噪比 SNR 的关系. SNR 能够描述基站发送功率对 EH 能量收集系统的性能影响.在没有天线增益的情况下,为了抵抗信道衰减和衰落,并能够提供足够的射频能量用于能量收集和转换,在图 6 中设置的条件下, SNR 至少要达到 40 dB 以上,并且在 60 dB 时实现最大有效吞吐量.从图 6 中可以看出, 40 dB 是系统达到要求的传输速率和满足要求的有效吞吐量的门限值.

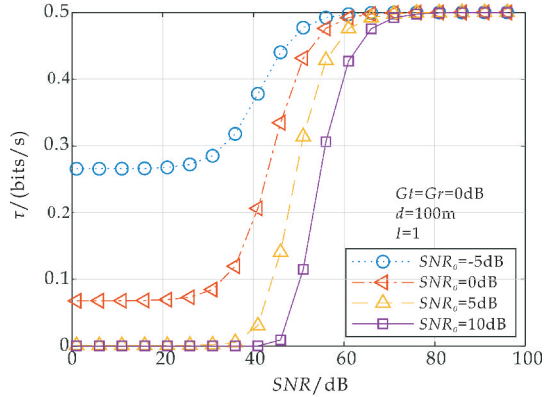


图 6 无天线增益的有效吞吐量和 SNR 关系

图 7 显示存在天线增益条件下, EH 无线通信的有效吞吐量和信噪比 SNR 的关系. SNR 能够描述基站发送功率对 EH 能量收集系统的性能影响.图中显示为了抵抗信道衰减和衰落,并能够提供足够的射频能量用于能量收集和转换,在图中设置的条件下,天线增益很好的弥补了 SNR 的不足,减少了基站的发射功率,有利于节能降耗和环境的射频辐射强度达到 20 dB 左右,极大地降低了到达最佳有效吞吐量的 SNR 门限值.

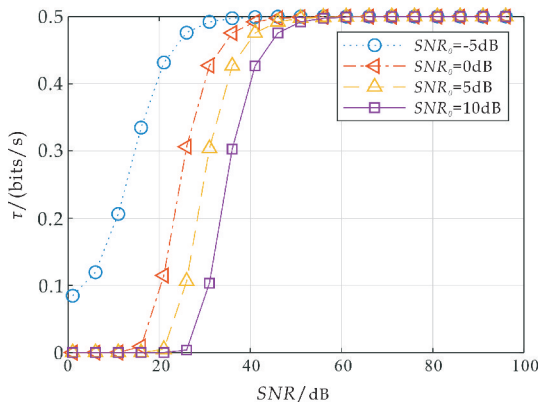


图 7 有天线增益的有效吞吐量和 SNR 关系

图 8 显示 EH 无线通信有效吞吐量和定向天线增益的关系. 为了补偿由于距离带来的衰减导致 EH 无线通信能量采集效率降低导致通信性能下降, 在基站和远端节点配置定向天线, 以提高无线电电磁波强度. 仿真条件如图 8 所示. 在图 8 中比较了配置定向天线和没有配置定向天线两种情况. 比较结果显示, 随着定向天线增益的增加, EH 无线通信的有效吞吐量也在持续增加, 直到补偿了距离以及其他因素带来的射频能量衰减, 使得有效吞吐量达到最大值 0.5. 值得注意的是在定向天线增益为 25 dB 的时候就对 SNR 为 0 dB 的 EH 无线通信的有效吞吐量得到有效改善, 在定向天线增益为 20 dB 的时候就对 SNR 为 10 dB 和 15 dB 的 EH 无线通信的有效吞吐量得到有效改善, 在定向天线增益为 15 dB 的时候就对 SNR 为 20 dB 的 EH 无线通信的有效吞吐量得到有效改善.

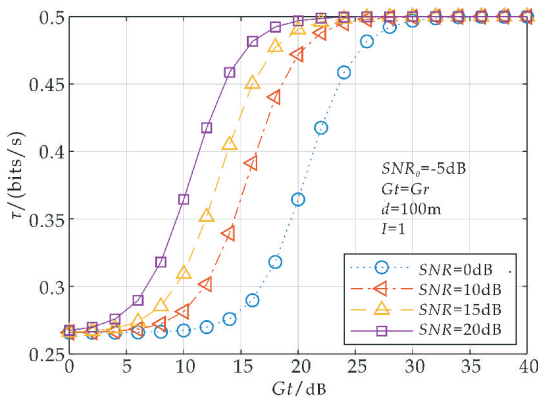


图 8 有效吞吐量和定向天线增益关系

4 结论

能量收集为当前无线设备使用的电池和电源提供了一个很有前景的替代方案. 本文提出了一种在基站和远端节点配置定向天线的多时隙能量收集方案, 充分考虑到天线增益和距离衰减以及信道衰落等因素的影响, 并提出基于有效吞吐量指标的

性能衡量方法. 分析了该方案在 Rayleigh 衰落环境下, 有效吞吐量和基站发射功率、时隙数、定向天线增益和传播距离之间的关系并和传统无天线增益的传统方案进行了比较. 理论分析和仿真结论证明了在基站和远端节点配置定向天线, 有利于减小基站发射功率, 减小对周围设备的电磁干扰, 能够有效补偿能量或功率的路径损耗, 在提升能量收集无线通信有效吞吐量起到积极作用.

参考文献

[1] Ku M L, Li W, Chen Y, et al. Advances in energy harvesting communications: Past, present, and future challenges [J]. IEEE Communications Surveys and Tutorials, 2016, 18(2): 1 384-1 412.

[2] Lau D, Song N, Hall C, et al. Hybrid solar energy harvesting and storage devices: The promises and challenges[J]. Materials Today Energy, 2019, 13: 22-44.

[3] Lu X, Wang P, Niyato D, et al. Wireless networks with RF energy harvesting: A contemporary survey [J]. IEEE Communications Surveys & Tutorials, 2015, 17(2): 757-789.

[4] Huang J, Xing C C, Wang C. Simultaneous wireless information and power transfer: Technologies, applications, and research challenges[J]. IEEE Communications Magazine, 2017, 55(11): 26-32.

[5] Li Y Z, Zhou F H, Al Dahir N. Power splitting-based SWIPT with dual-hop DF relaying in the presence of a direct link[J]. IEEE Systems Journal, 2019, 13(2): 1 316-1 319.

[6] Chen Y, Zhao N, Alouini M S. Wireless energy harvesting using signals from multiple fading channels [J]. IEEE Transactions on Communications, 2017, 65(11): 5 027-5 039.

[7] Le P N. Throughput analysis of power-beacon assisted energy harvesting wireless systems over non-identical Nakagami fading channels[J]. IEEE Communications Letters, 2018, 22(4): 840-843.

[8] Huang K, Lau V K N. Enabling wireless power transfer in cellular networks: Architecture, modeling and deployment [J]. IEEE Transactions on Wireless Communication, 2014, 13(2): 902-912

[9] Pinuela M, Mitcheson P D, Lucyszyn S. Ambient RF energy harvesting in urban and semi-urban environments[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Technology, 2013, 61(7): 2 715- 2 726.

[10] Hassani S E, Hassani H E, Boutammachte N. RF energy harvesting for 5G: An overview [C]//2017 International Renewable and Sustainable Energy Conference. Tangier, Morocco: IEEE, 2017: 1-6.

(下转第 164 页)



* 文章编号:2096-398X(2020)06-0152-07

基于 SSD 的可回收垃圾检测研究

白 阳, 刘 斌, 李彦彤

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:可回收垃圾的二次利用可以有效减少资源浪费,因此,研究可回收垃圾检测对可持续发展具有重要意义.针对 SSD 算法在检测可回收垃圾时存在精度低、漏检率高的问题,提出一种改进的目标检测模型 O-SSD. O-SSD 模型相较 SSD 模型,采用八度卷积方法来代替传统 CNN 卷积压缩图像低频信息,以减少算力;然后,再使用 Resnet 代替 VGG 网络,作为主干网络保留更多特征信息;最后,插入过滤模块均衡训练样本,添加链接模块进行特征融合减少图像语义信息丢失.实验结果表明,与 SSD 算法相比,该方法具有更好的检测精度,并且对小目标的检测成功率更高.

关键词:目标检测;垃圾检测;八度卷积;特征融合
中图分类号:TP183 **文献标志码:**A

Research on recyclable garbage detection based on SSD algorithm

BAI Yang, LIU Bin, LI Yan-tong

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The secondary utilization of recyclable garbage can effectively reduce the waste of resources, and research on the detection of recyclable garbage is of great significance for sustainable development. Aiming at the problems of low accuracy and high missed detection rate of SSD algorithm when detecting recyclable garbage, this paper proposes an improved target detection model O-SSD. Compared with the SSD model, the O-SSD model uses the octave convolution method to replace the traditional CNN convolution compression image low-frequency information to reduce the computing power. Then use Resnet instead of VGG network as the backbone network to retain more feature information. Finally, a filter module is inserted to balance the training samples, and a link module is added to perform feature fusion to reduce the loss of semantic information in the image. Experimental results show that, compared with the SSD algorithm, the method has better detection accuracy and a higher detection success rate for small targets.

Key words: object detection; garbage detection; octave convolution; feature fusion

0 引言

随着生活垃圾分类制度的推行,垃圾分类作为

推进绿色发展的重要举措收到越来越多的关注^[1].可回收垃圾是可以循环再生的资源,准确的分类出可回收垃圾可以助力可持续发展.但可回收垃圾人

* 收稿日期:2020-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(61871260)

作者简介:白 阳(1995—),男,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:人工智能、计算机视觉

工分类效率低下^[2],利用垃圾图像自动分类成了研究热点. 高光谱成像技术^[3]作为自动分类的一种手段,对透明、半透明物体的分类效果不理想,限制了其在可回收垃圾分类中的应用.

目前在计算机视觉领域,深度学习展现出了强大的表征能力^[4-8],在目标检测方面取得巨大成功^[9-11]. Faster R-CNN^[12]、YOLO^[13]、SSD^[14]等深度学习算法的提出,使目标检测的速度和精度不断提高. 其中,SSD(Single Shot MultiBox Detector)作为一种成熟的目标检测算法,受到了广泛的关注. 杨辉华等^[15]、邓壮来等^[16]、马建等^[17]将 SSD 算法应用在目标检测中取得了不错的效果.

为了提高 SSD 算法在可回收垃圾检测中的检

测精度,提高小目标检测成功率,本文提出了一种可回收垃圾检测方法 OctConv-SSD(简称 O-SSD).

1 算法概述

1.1 SSD 算法

SSD 算法是 Wei Liu 在 ECCV 2016 上提出的一种目标检测算法. 它从 YOLO(You Only Look Once)继承了将检测转化为回归的思路,一步完成目标的定位和分类,提高了检测速度;同时基于 Faster RCNN 中的 Anchor 提出了预选框以提高检测精度. 图 1 为 SSD 网络结构.

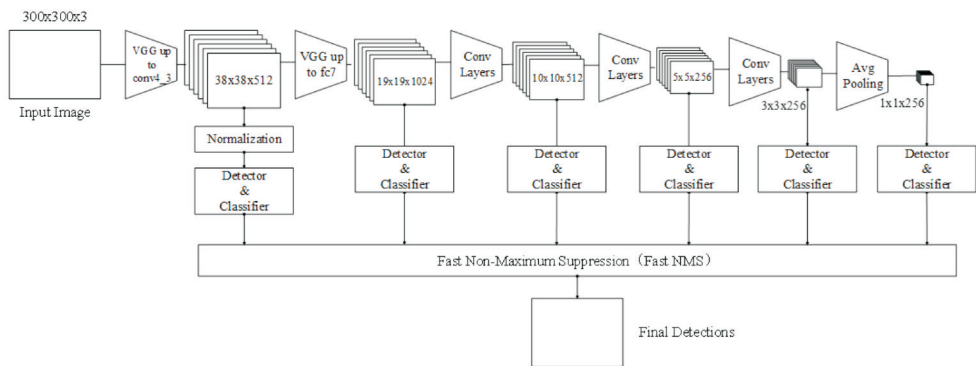


图 1 SSD 网络结构

SSD 网络在不同特征层提取共 8732 个预选框,后续将预选框和真实边界框配对,依据置信度排序预选框,挑选置信度高的预选框进行训练,最终回归分类得到目标检测框.

1.2 O-SSD 算法

SSD 算法使用了传统的卷积方法,直接通过对不同特征图提取预选框,可以达到实时监测的效果. 然而 VGG^[18]作为 SSD 的主干网络,不能够达到很深的层次,这使得负责检测小目标的 conv4_3 存在特征提取不充分的问题,对小目标的召回率一般,检测精度不如 Faster RCNN. SSD 采用了密集

采样,正负样本分布极其不均衡,同样影响着目标检测精度;为了提高检测精度,本文提出的 O-SSD 网络将 Resnet 替换 VGG 作为 SSD 网络的主干网络,引入 RPN 网络粗筛预选框,均衡正负例数量,可以显著提高检测精度. 另外,图像存在高、低频分量,低频分量存在冗余在编码过程中可以节省. 为了提高模型计算效率与识别性能,O-SSD 引入八度卷积(OctConv)方法替代传统 CNN 卷积方法以压缩低频分量,加快神经网络的训练. O-SSD 网络体系结构如图 2 所示.

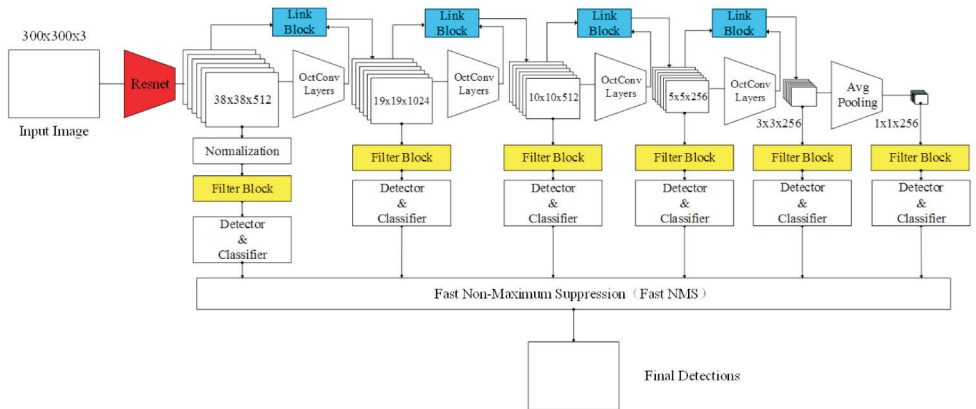


图 2 O-SDD 网络结构

O-SSD 网络卷积方法替换为 OctConv, 目的是为了降低内存和计算成本. 图中红色为 Resnet 替换原 SSD 网络中 VGG 的部分, 其主要作用是用更深的网络结构保留更多的小目标信息. 黄色的 6 个过滤模块(Filter Block)参考了 Faster RCNN 算法中的 RPN 网络, 其主要作用是粗筛预选框, 方便后续的回归分类. 特征图间添加了 4 个链接模块(Link Block), 其目的是在高层特征与低层特征之间添加特征融合方案, 减少信息丢失.

1.2.1 OctConv

OctConv 是一种可以使模型性能提升, 算力减少的卷积方法. 一张图片可以分成低频(粗略结构)和高频(边缘细节)两个部分, 图片中高频信息往往较少, 而低频信息存在冗余. 对于普通卷积方法, 所有输入和输出特征映射具有相同的分辨率, 信息量较少的低频部分的计算量消耗大, 存储空间需求高. 针对上述问题, OctConv 压缩了低频部分数据, 分别处理低频和高频的数据, 并在二者间进行信息交换以减少计算量和存储空间. OctConv 的卷积过程如图 3 所示.

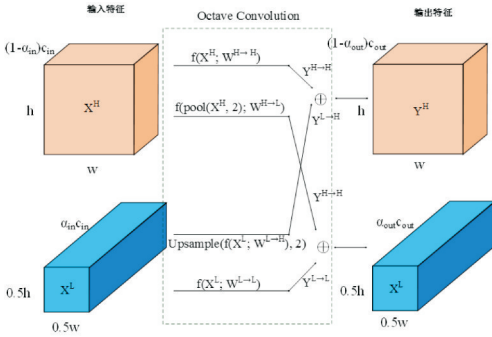


图 3 OctConv 卷积过程

图 3 中左侧部分为输入特征图, 右侧部分为输出特征图. 左上方与右上方两部分均为特征图高频部分; 左下方与右下方两部分均为特征图低频部分. α 表示低频分量所占的比重, 是一个可调节参数. 将卷积核分为两个分量: $W = [W^H, W^L]$, 为实现高低频之间的有效通信, 输入张量分为两个分量 $X = [X^H, X^L]$, 输出张量也分为两个分量 $Y = [Y^H, Y^L]$. 高频输出张量 $Y^H = Y^{H→H} + Y^{L→H}$, 低频输出张量 $Y^L = Y^{L→L} + Y^{H→L}$, 定义 $Y^{A→B}$ 表示从 A 到 B 的特征映射后更新的结果, 则 $Y^{H→H}$ 与 $Y^{L→L}$ 是频率内的信息更新, $Y^{L→H}$ 与 $Y^{H→L}$ 是频率间的信息更新. 为了计算更新结果, 本文将卷积核细分为 $W^{H→H}$ 、 $W^{H→L}$ 、 $W^{L→H}$ 、 $W^{L→L}$ 这四部分. 输出张量计算方式如下:

$$Y_{p,q}^H = Y_{p,q}^{H→H} + Y_{p,q}^{L→H} =$$

$$\sum_{i,j \in N_k} (W_{i+\frac{k-1}{2}, j+\frac{k-1}{2}}^{H→H})^T X_{p+i, q+j}^H + \sum_{i,j \in N_k} (W_{i+\frac{k-1}{2}, j+\frac{k-1}{2}}^{L→H})^T X_{(\frac{p}{2}+i), (\frac{q}{2}+j)}^H \quad (1)$$

$$Y_{p,q}^L = Y_{p,q}^{L→L} + Y_{p,q}^{H→L} = \sum_{i,j \in N_k} (W_{i+\frac{k-1}{2}, j+\frac{k-1}{2}}^{L→L})^T X_{p+i, q+j}^L + \sum_{i,j \in N_k} (W_{i+\frac{k-1}{2}, j+\frac{k-1}{2}}^{H→L})^T X_{(2 * p+0, 5+i), (2 * q+0, 5+j)}^H \quad (2)$$

公式(1)、(2)中: (p, q) 是 X 张量中的位置坐标, (i, j) 表示所取近邻范围. $W^{H→H}$ 、 $W^{H→L}$ 、 $W^{L→H}$ 、 $W^{L→L}$ 这四部分为卷积核的频率内分量和频率间分量. 定义卷积核为 $k \times k$ 大小, 输入特征图的通道数为 c_{in} , 输入特征图低频分量所占比重为 α_{in} , 输出特征图的通道数为 c_{out} , 输出特征图低频分量所占比重为 α_{out} . 卷积核的通道数等于输入特征图的通道数, 卷积核的个数等于输出特征图的通道数. 由此可知 $W^{H→H}$ 的尺寸为 $[k, k, (1 - \alpha_{in})c_{in}, (1 - \alpha_{out})c_{out}]$, $W^{H→L}$ 的尺寸为 $[k, k, (1 - \alpha_{in})c_{in}, \alpha_{out} * c_{out}]$, $W^{L→H}$ 的尺寸为 $[k, k, \alpha_{in} * c_{in}, (1 - \alpha_{out})c_{out}]$, $W^{L→L}$ 的尺寸为 $[k, k, \alpha_{in} * c_{in}, \alpha_{out} * c_{out}]$. OctConv 卷积核参数张量形状如图 4 所示.

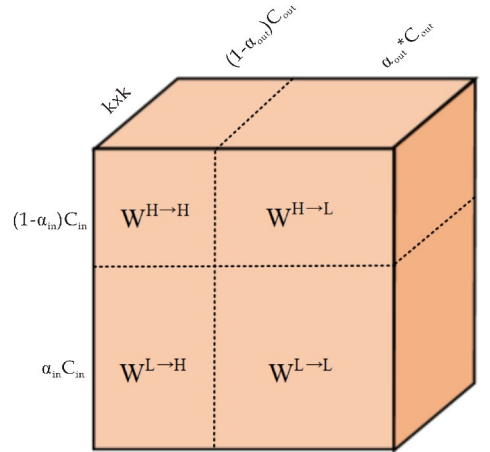


图 4 OctConv 卷积核

实验过程中设定 α 的值为 0.5, 高频分量与低频分量所占比重相同, 四部分卷积核尺寸相同. 由式(2)可知, OctConv 可以增大低频特征映射的感受野. 与普通卷积相比, 有效地将感受野扩大了两倍, 帮助 OctConv 层捕获更多的上下文信息.

1.2.2 O-SSD 中的 Resnet

VGG 是 SSD 网络中的特征提取网络, 其通过堆叠 3×3 大小的卷积核和 2×2 最大池化层, 对样本进行特征由浅入深的提取. VGG 使用有参层直接学习输入与输出之间的映射, 作为小目标检测的 conv4_3 特征图, 存在特征提取不充分的问题, 使 SSD 网络对小目标的检测效果不佳. 而 Resnet 通

过使用多个有参层学习输入与输出之间的残差表示,获得了更多的特征细节与更深的网络结构,使负责检测小目标的较浅层特征图保留了更多的特征信息.实验证明 Resnet 相比 VGG 具有更好的特征提取能力.

为兼容 SSD 网络的特征图尺寸,O-SSD 中 Resnet 的结构如表 1 所示.

表 1 O-SSD 网络中 Resnet 的结构		
Layer Name	Output Size	Kernel Size
OctConv1_x	300×300	$\begin{bmatrix} 1\times1,16 \\ 3\times3,16 \\ 1\times1,64 \end{bmatrix} \times 2$
OctConv2_x	150×150	$\begin{bmatrix} 1\times1,32 \\ 3\times3,32 \\ 1\times1,128 \end{bmatrix} \times 3$
OctConv3_x	75×75	$\begin{bmatrix} 1\times1,64 \\ 3\times3,64 \\ 1\times1,256 \end{bmatrix} \times 4$
OctConv4_x	38×38	$\begin{bmatrix} 1\times1,128 \\ 3\times3,128 \\ 1\times1,512 \end{bmatrix} \times 6$

参考了 Resnet50^[19] 模型,1×1 卷积核起降维和升维作用,最终输出的特征图大小为[512,38,38],兼容了 SSD 网络 conv4_3 的特征图尺寸.

1.2.3 过滤模块(Filter Block)

SSD 作为一种单步检测(Single Shot Detectors)算法,对提取的特征直接进行分类回归.在密集采样后可以获得 8732 个预选框,其中负样本远远大于正样本,容易因训练样本不均衡引起目标分类与目标位置回归错误,降低准确率.考虑到 RPN 网络结构可以对预选框进行前景与后景的分类和位置初步回归,本文使用 RPN 作为 SSD 网络的过滤模块(Filter Block),对预选框进行粗筛,过滤部分负样本,改善样本不均衡带来的问题.过滤模块的结构如图 5 所示.

由图 5 可知,过滤模块对 n 个预选框做回归和前景判别,获得共 $2n$ 个置信数(前景与后景)和 $4n$ 个坐标偏移量,最终在特征图中生成 n 个粗筛的预选框.

1.2.4 链接模块(Link Block)

SSD 采用 VGG 作为 backbone,后续添加了新的卷积层来获取更多的特征图用于检测.卷积神经网络层数加深的过程,是特征从低层到高层提取的过程.伴随着网络层数的加深,每一层都会丢失一部分信息,这影响着检测精度.针对决这一问题,本文于特征图之间添加了连接模块(Link Block),基于特征融合思想,将低层特征图信息添加到高层特征图中以减少信息的丢失,提高检测精度.连接模

块的结构如图 6 所示.

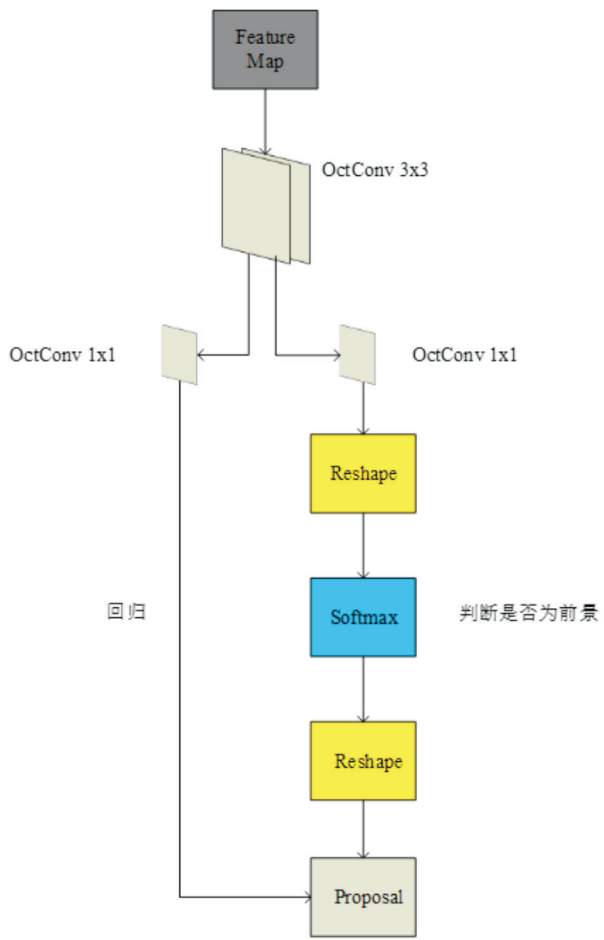


图 5 过滤模块结构

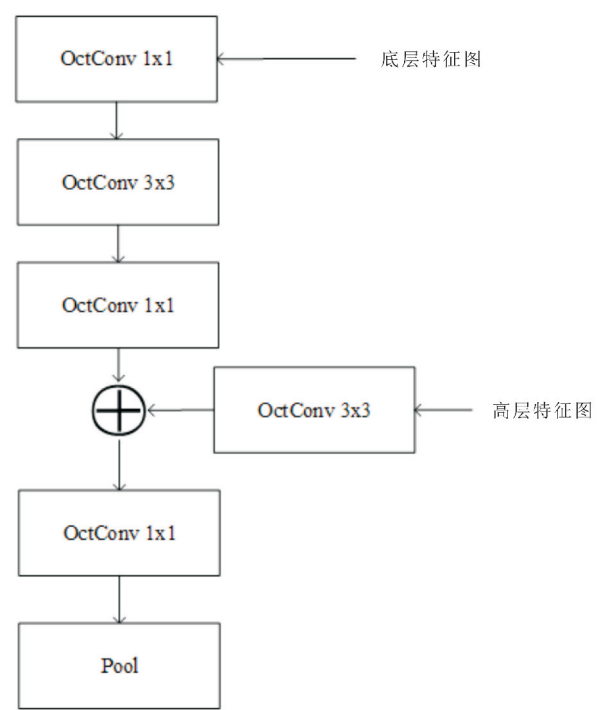


图 6 链接模块结构

在图 6 中,低层特征图通过三次卷积操作后,

与经过一次卷积操作后的高层特征图对应元素求和,后经一个 3×3 卷积确保特征可辨别,融合后的特征图进行池化操作完成降采样过程,输出特征图。

2 实验与结果分析

2.1 实验环境

所有实验均在 Windows7,64 位操作系统,内存 128 GB,CPU: Intel Xeon Silver 4116,GPU: NVIDIA TITAN Xp 的环境下进行.使用 Pytorch 开源框架实现 O-SSD 算法并完成模型的训练。

2.2 数据及预处理

由于目前没有针对可回收垃圾检测的公开数据集,因此通过已标定的可回收垃圾类别收集可回收垃圾数据,实验样本选择抱枕、玻璃杯、塑料盆等生活垃圾,电视机、挂式空调、吹风机等电子垃圾,共 20 类 2 120 个样本.使用 Lable Image 工具对可回收垃圾数据进行标注。

由于少量数据训练模型容易过拟合,需要对数据集进行扩充与增强处理.谷歌大脑在研究中发现对目标检测有收益的操作有颜色操作、几何操作和边界框操作.本文使用了适用于目标检测的自动数据增强方法 AutoAugment^[20]来搜索改进的数据增强策略.在强化学习的帮助下给定数据集最佳的增强策略,使模型得更好的训练效果。

2.3 评价指标

本文通过对比 O-SSD 模型与 SSD 模型的检测精度和检测速度对比模型性能.设置 bounding box 与 ground truth 的 IOU 阈值大于 0.65 时检测结果正确。

检测精度评价指标选取 mAP(Mean Average Precision)指标,定义为^[21]:

$$mAP = \frac{\sum_{l=1}^M AP(l)}{M}$$
 (3)

mAP 为所有类别的平均精度(AP)求和除以类别数 M. AP 定义为:

$$AP = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M Precision(i)}{N}$$
 (4)

AP 为某个类别精度,其中 precision(i)为一张影像上一个物体的精度,K 为实例个数,N 为数据影像数. mAP 指标越高,模型的检测效果越好。

检测速度评价指标选取 FPS(Frames Per Second,每秒帧数)指标,定义为模型一秒内检测的图像数.模型的 FPS 越高,检测速度越快,实时性越

好。

模型复杂度评价指标选取 FLOPs(Floating Point Operations,浮点运算次数)指标,定义为模型的运算量.模型的 FLOPs 越小,模型所需运算量越小,计算效率越高。

2.4 实验过程

实验使用采集的 1 616 张可回收垃圾图片训练 O-SSD 模型,剩余数据分为验证集与测试集数据.网络超参数设置如下:初始学习率为 1e-4,网络迭代到 30 000 次时设置为 1e-5,batch 设置为 10.网络迭代到 65 000 次达到最佳检测结果 90.62%。

2.5 结果分析

2.5.1 模块性能评估

为了研究本文优化方法对算法性能的影响,对适配不同优化方法的 O-SSD 模型在可回收垃圾数据集上做了性能评估.定义 OctConv 为方法 A, Resnet 为方法 B,过滤模块为方法 C,链接模块为方法 D.评估结果如表 2 所示。

表 2 模块性能评估

模型	A	B	C	D	mAP/%	FLOPs/G
SSD					81.26	31
Model1	✓	✓		✓	83.53	18
Model2	✓		✓	✓	88.75	20
Model3		✓	✓	✓	89.12	35
Model4	✓	✓	✓		89.88	18
O-SSD	✓	✓	✓	✓	90.62	21

在表 2 中,Model1、Model2、Model3、Model4 分别为 O-SSD 模型缺少过滤模块,Resnet、Oct-Conv、链接模块的模型,依据 mAP 的值升序排序。

对比上述四种模型与 O-SSD 模型的精度,可知过滤模块在算法中起到关键作用,不含过滤模块的 Model1 相比 O-SSD 模型性能下降明显.其主要原因是神经网络对训练样本分布比较敏感,当负例样本远大于正例样本时,网络会注重负例样本特征学习,使网络漏检率变高,检测精度变低.而过滤模块通过筛选剔除部分负例样本,使正例与负例样本比例均衡,解决了上述问题且较大幅度提高了模型检测精度。

对比 Model3 模型与 SSD 模型 FLOPs 可知,在添加 B、C、D 优化方法后,模型复杂度提升,运算量增多.而 O-SSD 网络在 Model3 的基础添加了 A(OctConv)优化方法后,FLOPs 下降明显.这得益于 OctConv 方法在卷积过程中,特征图低频分量得到压缩,低频特征尺寸仅为高频部分的 1/4,这使得特征图与卷积核的运算量大幅度减少.因此,O-SSD 模型可以在结构变复杂的同时,模型复

杂度降低.

使用了四种优化方法的 O-SSD 模型,相比 SSD 模型检测精度提高了 9.36%,FLOPs 降低了 10 G. 实验证明 O-SSD 模型拥有比 SSD 模型更高的检测精度和更少的运算量.

2.5.2 O-SSD 性能评估

表 3 模型对于不同类别可回收垃圾的检测精度 (AP/%)

模型	抱枕	玻璃杯	纸箱	矿泉水瓶	泡沫箱	易拉罐	电视机	挂式空调	塑料盆	衣架
SSD	83.99	82.13	81.20	79.56	84.82	81.32	83.62	85.23	77.76	81.61
Faster RCNN	89.71	86.85	84.92	83.94	88.40	82.37	87.38	89.49	82.58	85.61
YOLO V3	92.11	87.71	84.43	84.01	87.52	83.84	89.08	92.83	85.82	85.54
O-SSD	93.85	90.17	87.95	87.16	89.74	88.54	90.19	95.91	89.31	89.78
	书本	旧衣服	罐头盒	书包	铁锅	牙膏皮	毛巾	灯泡	吹风机	塑料桶
SSD	81.52	83.88	81.98	78.28	78.96	85.46	74.81	82.73	78.83	84.73
Faster RCNN	87.71	86.67	86.37	81.88	80.41	90.85	79.18	87.80	83.84	90.38
YOLO V3	87.77	90.05	91.29	84.69	84.19	94.20	81.52	88.44	86.21	92.90
O-SSD	90.80	92.91	94.83	86.52	88.08	96.98	85.32	92.20	91.11	95.89

由表 3 可知,O-SSD 在各类可回收垃圾样本的检测精度均为最高水准,检测精度优于其他三类模型. 对于玻璃杯和矿泉水瓶这类透明、半透明垃圾的检测效果理想,相较于高光谱成像技术,O-SSD 作为一种深度学习领域的可回收垃圾检测方法是十分有效的.

四种模型在可回收垃圾数据集上的性能如表 4 所示. 由表 4 可知,O-SSD 模型在可回收垃圾数据集上拥有最高的检测精度和较高的检测速度. 虽然检测速度不及 SSD 模型(降低 3FPS),但 O-SSD 模型更好的权衡了检测精度与速度. 对比 Faster RCNN 模型和 YOLO V3 模型,无论是在检测精度还是检测速度上,O-SSD 模型都更加优秀. 综上,在可回收垃圾检测数据集中 O-SSD 模型拥有良好的检测性能.

表 4 模型性能评估

模型	mAP/ %	FPS
SSD	81.26	31
Faster RCNN	85.73	12
YOLO V3	87.74	27
O-SSD	90.62	28

2.5.3 小目标检测对比

在目标检测领域,对于小目标的定义有多种,本文采用的是 MS COCO 数据集的定义^[20],即尺寸小于 32 * 32 像素的目标即可认定是小目标. 为评估 O-SSD 模型对小目标的检测性能,实验对比了部分检测结果图,结果对比如图 7 所示.

图 7 列举了 O-SSD 网络与 SSD 网络对抱枕 (pillow)与玻璃杯 (glass) 的检测结果,其中 SSD

为评估 O-SSD 模型的检测精度与检测速度,实验对比了 O-SSD 模型与 SSD、Faster RCNN 和 YOLO V3 在可回收垃圾数据集上的模型性能. 四种模型对不同类别可回收垃圾的检测精度的如表 3 所示.



图 7 O-SSD 模型与 SSD 模型对小目标检测结果对比图

(1)与 SSD(2)为 SSD 模型的检测结果,O-SSD(1)与 O-SSD(2)为 O-SSD 模型的检测结果. 对比发现 SSD 网络存在小目标漏检的境况,检测图中较小的抱枕和玻璃杯均检测失败.

SSD 网络主要是在主干网络中浅层特征图 conv4_3 上提取小目标特征,特征图尺寸较大,预选框较小,适合作为小目标的预选框. VGG 作为 SSD 的主干网络,在其特征提取的过程中,卷积池化的下采样过程可能将有用的特征信息滤除掉,小目标信息量少容易丢失,因此特征图 conv4_3 存在特征提取不充分的问题,导致漏检. O-SSD 得益于 Resnet 残差特性,网络学习特征图之间的残差,使得大部分特征得以保留,可以使网络达到更深的层数. 作为 O-SSD 小目标特征层 OctConv4_6 达到了 30 层的深度,可以较好地保留小目标语义信息,因此改善了小目标漏检问题,提高了小目标的检测

成功率.

3 结论

本文提出了一种基于改进 SSD 的模型 O-SSD,在可回收垃圾数据集上展开多次试验,通过对比实验验证了 O-SSD 模型具有较高的检测精度和检测速度,相比 SSD 模型改善了小目标漏检问题.下一步考虑改进预选框的采样方法,进一步优化模型,以提升模型检测速度.

参考文献

- [1] 徐海云.我国可回收垃圾资源化利用水平比较分析[J].环境保护,2016,44(19):39-44.
- [2] 廖如琨,黄建忠,杨丹蓉.中国城市生活垃圾分类处理现状与对策[J].职业卫生与病伤,2012,27(1):30-34.
- [3] 赵冬娥,吴瑞,赵宝国,等.高光谱成像的垃圾分类识别研究[J].光谱学与光谱分析,2019,39(3):921-926.
- [4] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G E, et al. ImageNet classification with deep convolutional neural networks[J]. Communications of the ACM, 2017, 60(6): 84-90.
- [5] Zeiler M D, Fergus R. Visualizing and understanding convolutional networks[C]//European Conference on Computer Vision. Berlin: Springer, 2014: 818-833.
- [6] Huang G, Liu Z, Der Maaten L V, et al. Densely connected convolutional networks[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, NJ: IEEE, 2017: 2 261-2 269.
- [7] Szegedy C, Liu W, Jia Y, et al. Going deeper with convolutions[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, NJ: IEEE, 2015: 1-9.
- [8] Shelhamer E, Long J, Darrell T, et al. Fully convolutional networks for semantic segmentation[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2017, 39(4): 640-651.
- [9] Girshick R, Donahue J, Darrell T, et al. Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, NJ: IEEE, 2014: 580-587.
- [10] Girshick R. Fast r-CNN[C]//IEEE International Conference on Computer Vision. Piscataway, NJ: IEEE, 2015: 1 440-1 448.
- [11] He K, Zhang X, Ren S, et al. Spatial pyramid pooling in deep convolutional networks for visual recognition[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2015, 37(9): 1 904-1 916.
- [12] Ren S, He K, Girshick R, et al. Faster r-CNN: Towards real-time object detection with region proposal networks [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2017, 39(6): 1 137-1 149.
- [13] Redmon J, Divvala S K, Girshick R, et al. You only look once: Unified, real-time object detection[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, NJ: IEEE, 2016: 779-788.
- [14] Liu W, Anguelov D, Erhan D, et al. SSD: Single shot multiBox detector[C]//European Conference on Computer Vision. Berlin: Springer, 2016: 21-37.
- [15] 杨辉华,张天宇,李灵巧,等.基于 MobileNet 的移动端城管案件目标识别算法[J].计算机应用,2019,39(8): 2 475-2 479.
- [16] 邓壮来,汪盼,宋雪桦,等.基于 SSD 的粮仓害虫检测研究[J].计算机工程与应用,2020,56(11): 214-218.
- [17] 马健,史文旭,鲍胜利.基于特征融合 SSD 的遥感图像舰船目标检测[J].计算机应用,2019,39(S2): 253-256.
- [18] Simonyan K, Zisserman A. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition [C]//International Conference on Learning Representations. San Diego: ICLR, 2015: 1-14.
- [19] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, NJ: IEEE, 2016: 770-778.
- [20] Cubuk E D, Zoph B, Mane D, et al. Auto augment: Learning augmentation strategies from data[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, NJ: IEEE, 2019: 113-123.
- [21] Lin T Y, Maire M, Belongie S, et al. Microsoft CoCo: Common objects in context[C]//European Conference on Computer Vision. Berlin: Springer, 2014: 740-755.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0159-06

基于梯度下降优化的 LSTM 对 空气质量预测研究

曹 通, 白艳萍*

(中北大学 理学院, 山西 太原 030051)

摘 要:文章以 2018 年~2019 年的太原市空气污染物监测数据为基础,建立基于自适应调节学习率的随机梯度下降算法(Adagrad、AdaDelta、Adam)优化的 LSTM 循环神经网络预测模型,对太原市的空气质量指数(AQI)进行仿真预测,通过对比可得:基于 Adam 优化的 LSTM 循环神经网络不仅具备更高的预测精度,而且收敛速度也较快,为城市大气污染治理工作提供了科学合理的理论研究,具有更远的发展前景.

关键词:AQI; LSTM; 随机梯度下降算法; 空气质量预测

中图分类号:O29;TP39;X823

文献标志码:A

Study on the prediction of air quality based on LSTM with gradient descent optimization

CAO Tong, BAI Yan-ping*

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract:Based on the monitoring data of air pollutants in Taiyuan city from 2018 to 2019, this paper establishes the LSTM cycle neural network prediction model optimized by the stochastic gradient descent algorithm (adagrad, adadelta, Adam) based on adaptive adjustment learning rate, and simulates and forecasts the air quality index (AQI) of Taiyuan city. Through comparison, it can be concluded that the LSTM recurrent neural network based on Adam optimization not only has the advantages of Higher prediction accuracy and faster convergence speed provide scientific and reasonable theoretical research for urban air pollution control, and have a further development prospect.

Key words:AQI; LSTM; random gradient descent algorithm; air quality forecasting

0 引言

目前,深度学习是人工智能应用方面较为活跃

的一个研究分支,也是一类更加广泛的机器学习方法,它是用很多交互层构成的求解器来训练兼具多个具象级的相关统计数据,宗旨在于研究其媒介特

* 收稿日期:2020-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目(61774137); 山西省自然科学基金项目(201701D22111439, 201701D2211121); 山西省回国留学人员科研项目(2016-088)

作者简介:曹 通(1995—),男,山西临汾人,在读硕士研究生,研究方向:现代优化算法理论及应用

通讯作者:白艳萍(1962—),女,山西太原人,教授,博士生导师,研究方向:现代优化算法理论及应用, baiyp666@163.com

性,同时可用于发掘模型并实现预测^[1,2]. 针对空气质量易受气候因素、大气污染物的影响,同时具有显著的不确定性和非线性的特征^[3],以人工神经网络为代表的深度学习是目前国内外空气质量预测领域最为流行的研究方法.

早在 20 世纪 90 年代,人工神经网络理论就被一些专家学者应用到空气污染物浓度预测中,空气质量预测研究开始踏入一段新的历程. 随即在 1997 年,Horchreuter 和 Schmidhuber 首次提出了长短期循环时间网络. 现如今也已经被运用到了空气质量预测中,因为它建立预测模型的方式是数据驱动,无需繁琐的逻辑推演,只需要收集到以往的污染物浓度相关数据即可.

目前,这些系统的一个主要研究问题是通过优化算法的训练来提高此模型的预测精度. 本文尝试着结合随机梯度下降算法内存需求小、不易陷入局部最优解、更新频率快的优点,提出了基于 Ada-grad、AdaDelta、Adam 三种随机梯度下降算法优化的 LSTM 预测模型. 通过对网络结构层中的权重参数和偏差项进行修正^[4],从而提升 LSTM 模型的预测精度. 最后以太原市真实空气质量数据进行仿真实验,对比实验结果验证了 Adam 优化算法的优越性.

1 LSTM 循环神经网络

LSTM 循环神经网络(Long Short Term Memory)^[5]是一种特殊的 RNNs,它针对 RNN 在深度学习中易陷入梯度消失和爆炸的问题,在隐含层各神经元处理层中增添了存储单元和门控制机制,此外也更加易于训练,适用于预测和处理间隔和延迟比较长的相关事件. 它是由一序列循环连接的记忆模块所构成,其中每个里面都有一个或多个自连接的神经元和三个控制各类信息传播门限系统单元,分别为:输入门、输出门和遗忘门^[6-8],具体如图 1 所示.

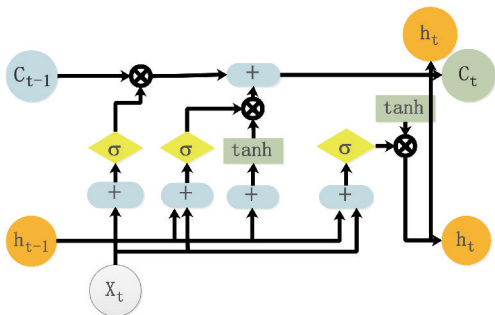


图 1 LSTM 流程图

在 LSTM 网络结构层中,其运行步骤如下:

(1)遗忘门:主要用于计算信息的保留和丢弃程度,通过 sigmoid 处理后为 0—1 的值,1 代表上级信息全部保留,0 代表全部丢弃,公式如下:

$$f^{(t)} = \sigma(W_f h^{(t-1)} + U_f x^{(t)} + b_f) \quad (1)$$

式(1)中: W_f, U_f 则是遗忘门的训练参数,输入为:当前时刻的 $x^{(t)}$ 和上一时刻隐含层的输出 $h^{(t-1)}$, σ 为 sigmoid 函数.

(2)输入门:用来计算哪些信息保留到下一个状态单元中,主要包括两部分信息,一部分是可以看成当前输入有多少信息需要存储到单元状态,另一部分是通过把当前输入产生的新的信息添加到下一个状态中,而形成新的记忆信息,公式如下:

$$i^{(t)} = \sigma(W_i x^{(t)} + U_i h^{(t-1)}) \quad (2)$$

$$\tilde{c}_t = \tanh(W_c x^{(t)} + U_c h^{(t-1)}) \quad (3)$$

此外,“细胞状态”通道:用来计算 C_{t-1} 到 C_t , 该通道贯穿了整个时间序列,公式如下:

$$c^{(t)} = f^{(t)} \cdot c^{(t-1)} + i^{(t)} \cdot \tilde{c}_t \quad (4)$$

(3)输出门:用于计算当前时刻信息被输出的程度,公式如下:

$$o^{(t)} = \sigma(W_o x^{(t)} + U_o h^{(t-1)}) \quad (5)$$

$$h^{(t)} = o^{(t)} \cdot \tanh(c^{(t)})$$

2 自适应调节学习率的随机梯度下降算法

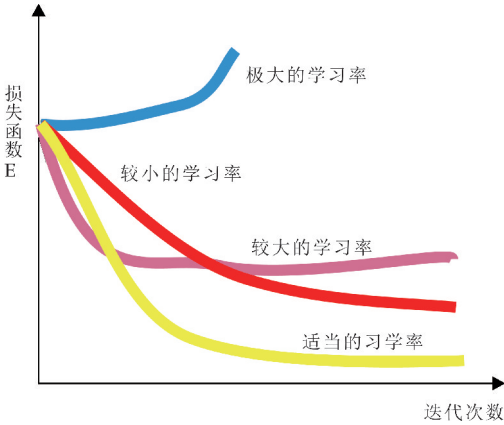
梯度下降^[9-11]有着三种不同的形式:批量梯度下降(Batch Gradient Descent),随机梯度下降(Stochastic Gradient Descent),小批量梯度下降(Mini-Batch Gradient Descent). 其中随机梯度下降与批量下降不同,它是每次通过使用一个样本迭代来对参数进行更新,进而加快训练速率,在本文中主要研究自适应调节学习率的随机梯度下降优化 LSTM 神经网络算法.

学习率^[12]控制着基于损失函数梯度来调整神经网络的权值参数的速度,如图 2 所示,是机器学习和深度学习中一个极其重要的超参数. 当学习率设置的过小,将会减慢模型的收敛速度;而当学习率设置的过大时,导致梯度可能会在最小值的附近波动,最后无法收敛,如参数更新公式所示:

$$\theta_j := \theta_j - \alpha \frac{\Delta J(\theta)}{\Delta \theta_j} \quad (6)$$

在模型训练过程中,通过多轮迭代后,便需要替换一个较小的学习率,目的是减弱波动,进而使优化速率提升,而手动调节学习率不仅消耗人力资源和时间资源,并且快速找出此刻模型环境中的最优值也非常困难. 因此,一些学者针对此问题提出了如下

几种自适应调节学习率的随机梯度下降算法,且这几种算法在深度神经网络中也表现出了良好的性能,本文选择其中三种算法进行阐述及优化训练,分别为:Adagrad、AdaDelta、Adam.



为了更加清晰方便地描述三种随机梯度下降算法的核心定理,首先进行符号定义: $g_{t,i} = \nabla J(\theta_{t,i})$, $g_{t,i}$ 表示 $\theta_{t,i}$ 对应的梯度分量; $g_{t,i} = \sum_{q=1}^i g_{q,i}^2$, 表示的对应的所有梯度分量平方之和; $\theta_{t,i}$ 是在 t 步之前相应参数分量; ϵ 取值为 10^{-8} , 目的是避免分母为 0.

2.1 Adagrad

Adagrad^[13,14] 是通过不同的参数分量进行拆分同时分配不同的学习率,即学习率适应参数变化,可以快速识别出那些低频或者高频、极具预测价值但容易被忽视的特征.

Adagrad 算法的更新公式如下:

$$\theta_{t+i} = \theta_t + \Delta \theta_t \quad (7)$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \frac{\alpha}{\sqrt{G} + \epsilon} \otimes \nabla_{\theta} J(\theta_t) \quad (8)$$

式(8)中: $G = (\hat{g}_{t,1}, \dots, \hat{g}_{t,d})^T$, 则 $1/\sqrt{G} + \epsilon = (1/\sqrt{\hat{g}_{t,1} + \epsilon}, \dots, 1/\sqrt{\hat{g}_{t,d} + \epsilon})^T$, α 为全局学习率, 则 $\alpha/\sqrt{G} + \epsilon$ 为自适应调节学习率.

该算法的提出虽摆脱了手动调节学习率的困扰,但历史梯度平方和无限制的累加,学习率会连续不断地下降,导致模型训练后期的收敛速度会越来越慢.

2.2 AdaDelta

针对 Adagrad 低效率地对历史梯度平方和累积求和而致使收敛越来越慢的问题,AdaDelta 运用了动量因子的平均算法,引入了一个新的概念——“滑动平均”^[15],即用梯度的滑动平均值代替平均值,每轮的梯度的滑动平均值仅依赖于当前

时刻梯度的平均值和上一时刻梯度的滑动平均值,并且对累加界限作了约束,AdaDelta 算法的更新公式如下:

$$E[g^2]_t = \rho E[g^2]_{t-1} + (1 - \rho) g_t^2 \quad (9)$$

$$\Delta \theta = - \frac{\alpha}{\sqrt{E[g^2]_t} + \epsilon} \otimes g_t \quad (10)$$

式(9)中: ρ 为指数衰减率,一般取值 0.9; g_t 是 t 轮迭代的梯度, $g_t^2 = g_t \otimes g_t$; $E[g^2]_t$ 表示第 t 轮迭代的梯度衰减平均值.

当 $\rho = 0.5$ 时,分母部分与梯度的均方差定义 $RMSE[g]_t = \sqrt{E[g^2]_t + \epsilon}$ 正好相似,为了保证分子和分母单位相同,通过牛顿迭代算法 $RMSE[\Delta \theta]_{t-1} = \sqrt{E[(\Delta \theta)^2]_{t-1} + \epsilon}$ 进行更换,可得以下公式:

$$\Delta \theta_t = - \frac{\alpha}{RMSE[g]_t} \otimes g_t \quad (11)$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \frac{RMSE[\Delta \theta]_{t-1}}{RMSE[g]_t} \otimes g_t \quad (12)$$

式(12)中: $RMSE[\Delta \theta]_{t-1}/RMSE[g]_t$ 为自适应调节学习率.

2.3 Adam

Adam^[16,17] 也是一种不同的参数自适应不同的学习速率的方法,它融入了矩估计的思想,并通过计算和校正每轮梯度的一阶矩、二阶矩来实时地调整超参数——学习率,其衰减方式类似动量,如下:

$$m_t = \beta_1 m_{t-1} + (1 - \beta_1) g_t \quad (13)$$

$$u_t = \beta_2 u_{t-1} + (1 - \beta_2) g_t^2$$

式(13)中:这些参数取值通常为 $\beta_1 = 0.9, \beta_2 = 0.999, \beta_1, \beta_2 \in [0, 1]$ 为衰减常数. 偏差修正公式为:

$$\hat{m}_t = \frac{m_t}{1 - \beta_1}, u_t = \frac{u_t}{1 - \beta_2} \quad (14)$$

式(14)中: $\frac{\hat{m}_t}{\sqrt{\hat{u}_t}}$ 称为信噪比 (Signal-Noise Ratio, SNR)^[18], SNR 越小, $\Delta \theta_t$ 越接近于零.

Adam 算法的更新公式如下:

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \frac{\alpha}{\sqrt{\hat{u}_t} + \epsilon} \otimes \hat{m}_t \quad (15)$$

式(15)中: $\alpha/\sqrt{\hat{u}_t} + \epsilon$ 为自适应调节学习率. 该算法融合了 Adagrad 和 Rmsprop 的优点,擅长于处理稀疏梯度和非平稳目标的时间序列数集,因此,它适于高维空间和大数据集.

3 实验仿真分析

3.1 模型建立

模型优化思想:众所周知训练神经网络是一种基于称为反向传播的技术,而梯度下降是机器学习 中较常使用的优化算法,也是优化神经网络最流行 的算法,它主要是通过更新调整神经网络模型的权 重来对此进行优化.在训练模型过程中,本文利用 反向传播网络的误差,基于梯度下降来更新权重 值,也就是说,计算误差函数(E)在权重(W)也就 是参数上的梯度,再以损失函数梯度的相反方向来 更新权重,如图 3 所示,U 型曲线代表梯度.可得, 若权重 W 值过大或过小,都会产生较大的误差,因 此若想要通过更新和优化权重使其既不过小又不 过大,可以沿着梯度的反方向下降,直至找到局部 极小值.

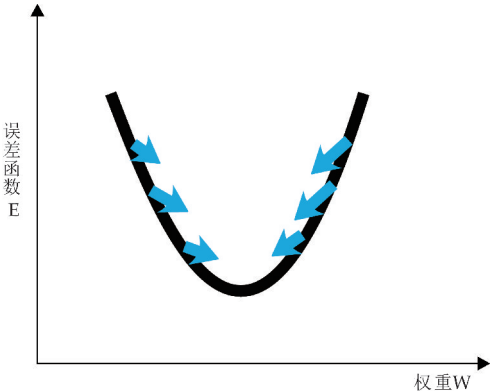


图 3 权重与误差函数关系图

在此思路的基础上,经过以下几个步骤设计预 测模型,具体如图 4 所示.

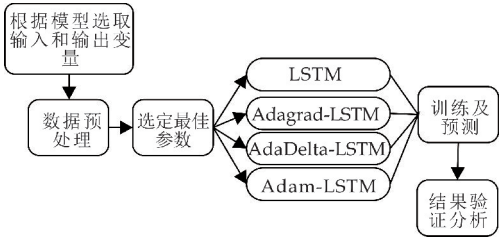


图 4 模型建立流程图

3.2 MATLAB 实现

本文利用 matlab R2014a 编程语言来建立太 原市 LSTM 空气质量预测模型,对自适应学习率 的随机梯度下降算法在深度学习 LSTM 神经网络 中的性能进行对比.

3.2.1 根据模型选定输入变量和输出变量

此次测试使用的样本数据来源于中国空气质 量在线监测分析平台历史数据网(<https://www.aqistudy.cn/historydata/>)发布的太原市空气质量 历史数据,选取的样本数据为太原市 2018-01-01~

2019-12-31 空气污染物数据,共计 730 组数据,本 文将样本分为训练和预测样本,即前 620 个为测试 样本,后 110 个为预测样本;选取每天的 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 CO 、 NO_2 、 O_3 、AQI 作为输入变量, AQI 作为输出变量.

图 5 为太原市空气质量指数折线图,从图 5 可 以看出 AQI 数据具有季节性和周期性的特点:冬 季 12 月至次年的 3 月 AQI 达到最高;夏季 6 月至 9 月 AQI 值最低.且通过比较 AQI 和 6 种污染物 指标的变化趋势可知:AQI 与 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 SO_2 、 CO 、 NO_2 变化趋势大致相同,而与 O_3 的变化趋势 相反.

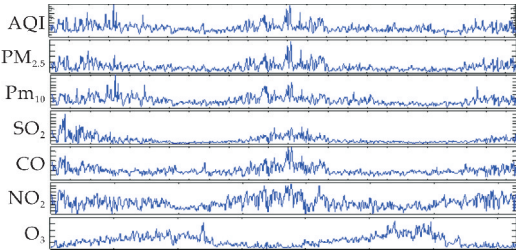


图 5 指标变化趋势

3.2.2 数据预处理

通过 matlab 中的 mapminmax 函数来完成数 据归一化预处理,经过数次仿真实验,预处理效果 最好的是以 $[0,1]$ 区间归一化方式,在此需要阐明 的是在本节中不仅要 对输出变量(AQI)做归一化 处理,对于输入变量也要做相同的预处理.对于每 日的 AQI 数据归一化的结果如图 6 所示.

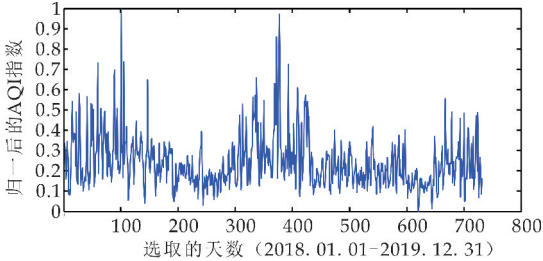


图 6 原始空气质量指数归一化的结果图

3.2.3 参数选择

根据相关文献中推荐的三种优化算法的参数, 具体如表 1 所示.

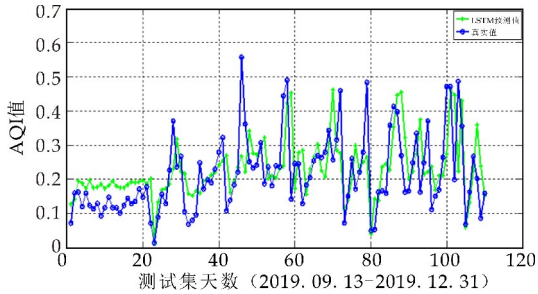
表 1 优化算法参数表

优化算法	参数
Adagrad	全局学习率 0.3 稳定常数 10^{-8}
Adadelta	衰减常数 0.9 稳定常数 10^{-8}
Adam	全局学习率 0.001 矩估计衰减率 0.9 0.99 稳定常数 10^{-8}

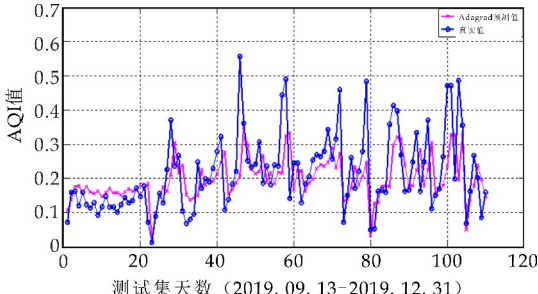
3.2.4 训练及预测

利用上面预处理后的数据和选取的最佳参数,

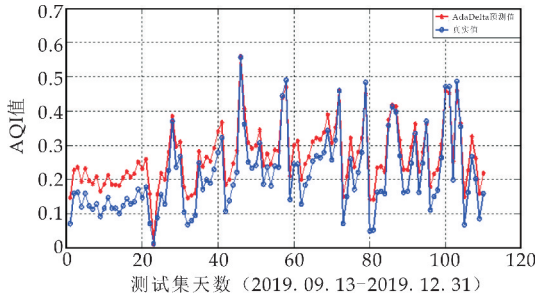
通过自适应调节学习率的随机梯度下降优化算法(Adagrad、AdaDelta、Adam)训练 LSTM 循环神经网络进行预测,再分别用三种预测结果和测试集数据对比,得出用来评估模型精确度的相对误差。最终预测结果和相对误差如图 7 所示。



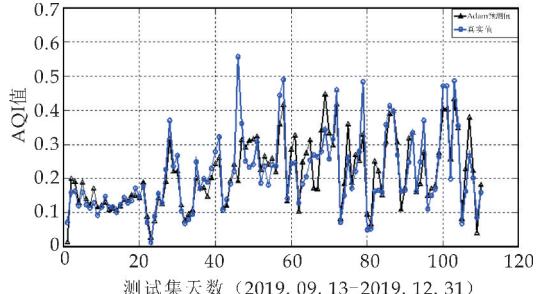
(a) LSTM



(b) Adagrad



(c) AdaDelta



(d) Adam

图 7 四种模型预测结果图

在图 8 比较了 4 种自适应学习率的梯度下降算法优化的 LSTM 的预测结果,其中:横坐标表示测试集天数,纵坐标表示 AQI 数值;图 9 是四种预测结果的相对误差对比图,横坐标为测试集天数,纵坐标为相对误差量。从图 8 和图 9 可以看出,Adagrad 虽然摆脱了手动调节学习率的困扰,但优化性能最差,导致最差的原因可能为该算法在训练过程中对历史梯度平方和的无节制的累加,学习率持续不断地下降,导致模型的收敛速度也越来越慢,无法突破局部最优

点;而 AdaDelta 优化性能优于 Adagrad 算法,说明针对 Adagrad 低效率的问题,AdaDelta 引入新的统计量“衰减平均”,对累加范围作限制,其改进效果显著;Adam 优化性能最佳,也说明了该算法中的矩估计思想和动量衰减方式,对随机梯度下降算法性能有非常好的改进作用。

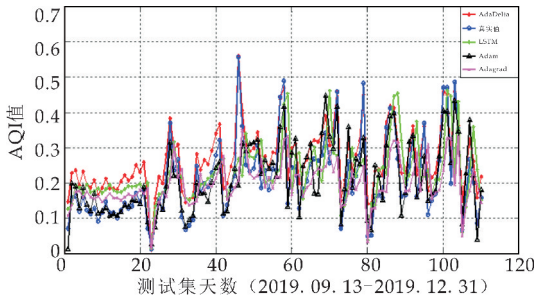


图 8 预测结果对比图

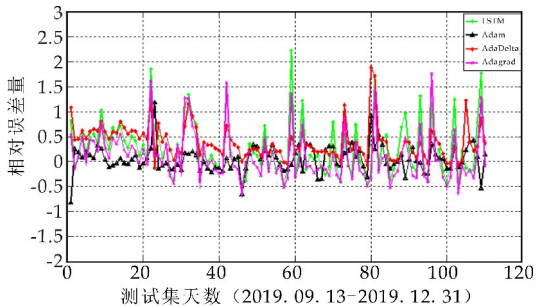


图 9 相对误差对比图

表 2 列出了 4 种模型的预测误差。平均相对误差 MAPE 和均方根误差 RMSE 是国际上两种通用的误差评价指标,前者表示样本数据离散程度,后者表示预测的精度值。通过 4 种算法的 MAPE 和 RMSE 对比,可以验证其算法模型实际性能的优劣程度:单个的 LSTM 模型的 MAPE(13.224 2%) 和 RMSE(0.240 7)的值都是最高的,表明其预测性能最差;而 Adam 的 MAPE(3.79%)和 RMSE(0.004 8)都低于 AdaDelta-LSTM 的 MAPE(4.007 8%)和 RMSE(0.005 6)和 Adagrad-LSTM 的 MAPE(7.102 7%)和 RMSE(0.055 2),说明其预测精度最高。可证得:三种随机梯度下降算法都提高了 LSTM 神经网络模型的预测精度,且 Adam 优化算法下的深度神经网络 LSTM 预测模型性能优于其它两种方法。

表 2 预测误差指标

模型	MAPE/%	RMSE/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
LSTM	13.224 2	0.240 7
Adagrad-LSTM	7.102 7	0.055 2
Adadelta-LSTM	4.007 8	0.005 6
Adam-LSTM	3.79	0.004 8

4 结论

本文在深度学习的 LSTM 神经网络预测空气质量运用基础上,提出了基于自适应调节学习率的随机梯度下降算法优化的 LSTM 神经网络模型,

即: Adagrad-LSTM、AdaDelta-LSTM、Adam-LSTM。通过使用太原市的空气质量数据对四个模型进行模拟仿真,证明了本文使用的三种优化算法都能够有效地提高 LSTM 神经网络的预测精度和收敛速度,同时经过误差指标 MAPE 和 RMSE 的对比,可以看出 Adam-LSTM 模型的预测性能要比 Adagrad-LSTM、AdaDelta-LSTM 以及单一的深度学习模型要好,也充分表明了本文使用的模型在空气质量预测方面具有重要的价值意义。

参考文献

- [1] 林懿伦,戴星原,李 力,等. 人工智能研究的新前线:生成式对抗网络[J]. 自动化学报,2018,44(5):775-792.
- [2] Lecun Y, Bengio Y, Hinton G. Deep learning[J]. Nature, 2015, 521(7 553):436-444.
- [3] 刘 闯,白光霞,牛景丽. 大气污染物的预防与治理[J]. 区域治理,2019(51):129-131.
- [4] 张晋晶. 基于随机梯度下降的神经网络权重优化算法[D]. 重庆:西南大学,2018.
- [5] 郑洋洋,白艳萍,侯宇超. 基于 Keras 的 LSTM 模型在空气质量指数预测的应用[J]. 数学的实践与认识,2019,49(7):138-143.
- [6] 李艳萍,赵晓宇. 基于 LSTM 的空气质量预测方法[J]. 科技与创新,2020(7):7-9.
- [7] 唐成顺,孙 丹,唐 威,等. 基于 LSTM 循环神经网络的汽轮机转子表面应力预测模型[DB/OL]. <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.200626>,2020-08-28.
- [8] 赵俭辉,董 婷,蔡 波. 基于时空优化长短期记忆网络与烟花算法的 AQI 预测[J]. 武汉大学学报(理学版),2019,

65(3):250-262.

- [9] 李兴怡,岳 洋. 梯度下降算法研究综述[J]. 软件工程,2020,23(2):1-4.
- [10] Robbins H, Monro S. A stochastic approximation method [J]. Ann Math Stat,1951,22(3):400-407.
- [11] Poljak B T. Some methods of speeding up the convergence of iterative methods [J]. Ussr Computational Mathematics & Mathematical Physics,1964,4(5):791-803.
- [12] 侯宇超,白艳萍,郝 岩,等. 面向 SAR 目标分类的卷积神经网络算法研究[J]. 重庆理工大学学报(自然科学),2018,32(7):189-194.
- [13] 张 玥. 深度学习中的梯度算法对特征识别性能影响研究[D]. 沈阳:沈阳航空航天大学,2019.
- [14] Duchi J, Hazan E, Singer Y. Adaptive subgradient methods for online learning and stochastic optimization[J]. Journal of Machine Learning Research,2011,12(7):257-269.
- [15] 史加荣,王 丹,尚凡华,等. 随机梯度下降算法研究进展[DB/OL]. <https://doi.org/10.16383/j.aas.c190260>,2019-08-12.
- [16] 谷玉海,朱腾腾,饶文军,等. 基于 Adam-DBN 网络的行星齿轮箱故障诊断方法研究组合[J]. 机床与自动化加工技术,2020(4):118-122.
- [17] Zhang K, Zuo W, Chen Y, et al. Beyond agaussian denoiser: Residual learning of deep cnn for image denoising [J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2017, 26(7):3 142-3 155.
- [18] 汤 烨,陆卫忠,陈 成,等. 基于 Adam 算法和神经网络的照度计算方法[J]. 照明工程学报,2019,30(2):50-54.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 151 页)

- [11] Ye J, Liu Z D, Zhao H, et al. Relay selections for cooperative underlay CR systems with energy harvesting [J]. IEEE Transactions on Cognitive Communications and Networking,2019,5(2):358-369.
- [12] Leng S Y, Yener A. Age of information minimization for an energy harvesting cognitive radio[J]. IEEE Transactions on Cognitive Communications and Networking,2019,5(2):427-439.
- [13] Ercan A, Sunay M, Akyildiz L F. RF energy harvesting and transfer for spectrum sharing cellular IoT communications in 5G systems[J]. IEEE Transactions on Mobile Computing,2018,17(7):1 680-1 694.
- [14] Yuan F C, Zhang Q T, Jin S, et al. Optimal harvest-use-store strategy for energy harvesting wireless systems [J]. IEEE Transactions on Wireless Communications,2015,14(2):698-710.
- [15] Siddiqui A M, Musavian L, Ni Q. Energy efficiency optimization with energy harvesting using harvest-use approach[C]//2015 IEEE International Conference on Communication Workshop. London:IEEE,2015:1 982-1 987.
- [16] Cao N, Hu Y F, Wu F, et al. Analysis of discrete-time energy-harvesting DF relay in Rician fading channel[C]//Progress in Electromagnetics Research Symposium. St. Petersburg, Russia:IEEE,2017:3 006-3 011.
- [17] Bao V N Q, Toan H V, Le K N. Performance of two-way AF relaying with energy harvesting over Nakagami-m fading channels[J]. IET Communications,2018,12(20):

2 592-2 599.

- [18] Long M, Chen Y F. Performance analysis of energy harvesting communications using multiple time slots[J]. IET Communications,2019,13(3):289-296.
- [19] 王徐华,柏 鹏,李明阳,等. 基于定向天线的多中继节点的 AF 协同通信系统性能分析[J]. 系统工程与电子技术,2013,35(3):624-628.
- [20] 王明伟,李立欣,张会生,等. 基于定向天线和最佳中继选择 AF 策略的协作通信系统[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2016,44(9):87-93.
- [21] Wang M W. Comments on 'performance analysis of energy harvesting communications using multiple time slots' [J]. IET Communications,2019,13(20):3 601.
- [22] Tan R, Li Z, Bai P, et al. Directional AF cooperative communication system based on outage probability[J]. International Journal of Business Data Communications & Networking,2017,13(2):55-68.
- [23] Gu Y J, Sonia A. RF-based energy harvesting in decode-and-forward relaying systems: Ergodic and outage capacities [J]. IEEE Transactions on Wireless Communications,2015,14(11):6 425-6 434.
- [24] Gradshteyn I S, Ryzhik I M. Table of integrals, series, and products [M]. San Diego, USA: Academic Press, 2014.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0165-06

基于三能级系统的 He 原子 XUV 光吸收谱

杨增强, 张琰卿

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:基于三能级模型,通过数值求解含时薛定谔方程,研究了 He 原子的极紫外(XUV)光吸收谱.在研究中,利用一束阿秒 XUV 脉冲将基态的电子激发到激发态,利用一束红外(IR)超短脉冲激光来探测光吸收动力学.结果表明:当 XUV 光作用到原子上时,光吸收谱中主吸收线会随着两束脉冲之间延迟时间而呈现出不同的特点,当 IR 光超前于 XUV 和原子作用时,光吸收谱不会出现明显的变化;当 XUV 脉冲和 IR 重叠时,主吸收线出现了明显的能级加宽、分裂、移位等现象.同时,主吸收线两侧出现了多光子过程导致的吸收边带,多光子导致的不同通道干涉使得吸收边带随着时间延迟出现了周期性结构,这主要源于红外激光对激发态之间的耦合以及所诱导的 Rabi 过程.通过改变 IR 光强度和三能级模型构型,发现光吸收谱主吸收线两侧的吸收边带强度的不对称来源于系统自身构型特点;吸收谱中主吸收线随着 IR 光强度增加,分裂逐渐变大,主吸收线两侧的吸收边带也随着 IR 光强度变化,出现了不同的移位情况;主吸收线和边带的傅立叶频率随着 IR 光的强度增加都呈现出不同程度的变化,这表明 IR 光对激发态之间耦合程度逐渐增加.

关键词:XUV; 吸收谱; 三能级系统

中图分类号:O562.3 **文献标志码:**A

XUV photoabsorption spectrum of helium atom based on the three-level model

YANG Zeng-qiang, ZHANG Yan-qing

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

Abstract:In the present paper,the time-resolved transient absorption spectroscopy of helium atom is investigated based on the three-level model. The helium atoms are subjected to an extreme ultraviolet (XUV) attosecond pulse and a time-delayed infrared (IR) few-cycle laser pulse. The odd excited state is populated by the XUV pulse due to the dipole selection rule, and probed by the time-delayed IR laser. It is shown that the main absorption line is strongly modified in the presence of the IR pulse near temporal overlap with the XUV pulse: a shifting,splitting and broadening of the main absorption line can be clearly observed when the IR and XUV pulses overlap in time. This is induced by the strong coupling of the excited states and multiple Rabi cycling between the excited states. The asymmetry of the absorption band lines above and below the main absorption line mainly due to the different three-level configuration. The shifting,splitting and broadening of the main absorption lines are enhanced with

* 收稿日期:2020-05-18

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0098,19JK0135); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-30)
作者简介:杨增强(1980—),男,甘肃平凉人,讲师,博士,研究方向:激光场中的原子分子

the increasing IR laser intensity, and the Fourier frequency strength of the main absorption line and the band lines is enhanced with the increasing IR laser intensity, and which reflects the fact that the coupling between the two excited states is strengthened by the IR laser with higher intensity.

Key words: XUV; the photoabsorption spectrum; three-level model

0 引言

随着科学技术的进步,阿秒(as)脉冲技术逐渐成为人们研究原子分子尺度电子超快动力学的强有力手段^[1-3]. 一般而言,绝大多数研究都是将一束阿秒 XUV 脉冲和一束红外(IR)飞秒脉冲激光组合,共同作用到研究对象上,观察它们和系统作用后的动力学变化;其中,XUV 脉冲作为泵浦光用于触发原子分子系统的激发、跃迁、电离等原子分子物理系统的动力学过程;而 IR 光用来探测后续过程的变化. 通过连续调节 IR 光和阿秒 XUV 脉冲之间的延迟时间,可以得到随着延迟时间连续变化的光电子谱、离子谱、或者 XUV 光吸收谱,并从中获取研究体系的飞秒乃至阿秒时间分辨的动力学信息. 这些手段已被广泛应用于观测原子分子中时间分辨的电子隧穿过程、原子外壳层电子的运动、原子内壳层电子的 Auger 衰变,以及精密测量电子的电离时刻、原子分子激发态的弛豫时间等^[4-12]. 阿秒瞬态 XUV 光吸收谱这种手段不需要很高强度的激光,不关注原子分子是否电离,并且这种探测手段具有极高的效率,由于其潜在的优势和手段,最近,阿秒瞬态 XUV 光吸收谱已经成为人们关注的研究热点^[5-9].

近年来,人们对于阿秒 XUV 光吸收谱已经做了大量的工作. 大量研究表明,原子的阿秒瞬态 XUV 光吸收谱随着 XUV 脉冲和 IR 激光之间的延迟时间发生周期性变化,并且 IR 光的强度也严重影响吸收谱的特征^[6,9,13]. 当 IR 光 and XUV 脉冲重叠时,吸收谱中主吸收线呈现出明显的移位、分裂和加宽等现象^[5-8];在主吸收线两侧还出现了明显的新吸收边带,并且出现了多通道干涉现象^[6,7];理论和实验研究都甚至观测到了一些 IR 光亚周期动力学的特征^[8]. 根据量子力学测不准原理,时间上极短的单阿秒 XUV 脉冲将具有非常宽的频谱,因此当它与原子相互作用时,可以通过不同的量子通道同时激发和电离多个电子,人们已经开始利用阿秒 XUV 光吸收谱技术研究一些复杂体系的量子动力学^[14,15].

然而,对于原子 XUV 光吸收谱的理解和解释,多数文章采用强场近似模型或者完全求解双电子三维含时薛定谔方程来实现,前者忽略了离子库

仑场对电离电子的长程吸引作用,后者涉及到千核-万核甚至更大规模的并行计算,是一个巨大的挑战,这对于直观理解和阐述超快过程背后的物理机制,有些不便.

本文将采用三能级系统模型,能够显著减小计算所需的内存和时间,同时正确反映系统的基本物理过程. 基于三能级系统,研究 XUV 光吸收谱主吸收线两侧吸收边带的特点和不同,考察探测光 IR 脉冲强度改变,研究原子光吸收谱的变化特点. 考察 IR 激光对于原子态耦合强度的变化,如何影响主吸收线和吸收边带的变化.

1 理论模型与计算方法

在偶极近似和长度规范下,原子在激光场中的动力学行为可以用含时薛定谔方程来描述^[16,17] [除非特别说明,本文均采用原子单位(a. u.)].

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} [H_0 + \vec{r} \cdot \vec{E}(t)] \Psi(t) \tag{1}$$

式(1)中: $H_0 = -\nabla^2/2 - 1/\vec{r}$ 是原子系统本身的哈密顿量, \vec{r} 是电子的坐标位置矢量; $\vec{E}(t)$ 是外加激光脉冲的电场矢量,是 XUV 脉冲 $\vec{E}_X(t)$ 和 IR 激光 $\vec{E}_L(t)$ 的叠加,两者都是线性偏振,并且具有相同的偏振方向,表达式分别为

$$E_X(t) = E_{X0} e^{-(2\ln 2)(\frac{t}{\tau_X})^2} \cos \omega_X t \tag{2}$$

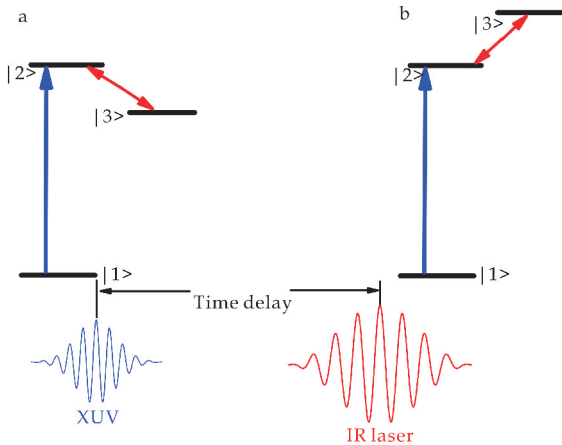
$$E_L(t) = E_{L0} \cos^2 \left[\frac{\pi(t - t_d)}{2.75\tau_L} \right] \cos[\omega_L(t - t_d)] \tag{3}$$

$|t - t_d| \leq 1.375\tau_L$

式(2)、(3)中: E_{X0} 和 E_{L0} 分别是 XUV 和 IR 激光的电场幅值; ω_X 和 ω_L 分别是 XUV 和 IR 激光的中心频率; τ_X 和 τ_L 分别是两束激光的脉冲宽度(FWHM); t_d 表示两束脉冲之间的延迟时间,并且当 t_d 为正时表示 IR 激光滞后于 XUV 激光.

首先,通过数值求解 He 原子的定态薛定谔方程^[18,19],就可以得到原子的能级结构和本征态的波函数;通过归一化后的波函数,可以得到本征态之间的跃迁矩阵元. 为了更加直观的理解物理过程,本研究只考虑三个能级:基态 $|1s\rangle$,激发态 $|2p\rangle$ 和 $|2s\rangle$,在考虑三能级系统中,本文分别用态 $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ 表示三个能级(如图 1(a)所示). 根据宇称守恒原理,基态 $|1\rangle$ 和激发态 $|2\rangle$ 之间是允许电偶极跃迁的, $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的偶极跃迁是禁戒的, $|2\rangle$ 和

$|3\rangle$ 之间又是允许偶极跃迁的. 对于 He 原子 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的能级间隔, $\Delta_{12}=21.01$ eV, $|3\rangle$ 比 $|2\rangle$ 的能级略低, 二者的能级间隔 $\Delta_{23}=0.82$ eV; 三个态之间的偶极矩阵元分别是 $D_{12}=0.38$ a. u. 和 $D_{23}=2.72$ a. u.. 为了对比分析 XUV 光吸收谱的特点, 本研究还会用到图 1(b) 所示的三能级模型, 相比于图 1(a), 只是将激发态 $|3\rangle$ 进行了上移, 其他都没有变化.



(a) 原子三能级模型, 其中态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的能级间隔 $\Delta_{12}=21.01$ eV, $|3\rangle$ 比 $|2\rangle$ 的能级略低, 二者的能级间隔 $\Delta_{23}=0.82$ eV (b) 原子三能级模型, 其中态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的能级间隔 $\Delta_{12}=21.01$ eV, $|3\rangle$ 比 $|2\rangle$ 的能级略高, 二者的能级间隔 $\Delta_{23}=0.82$ eV

图 1 三能级系统示意图

当原子和阿秒 XUV 脉冲作用时候, 由于 XUV 脉冲持续时间较短, 其光子能量范围完全覆盖三能级系统的原子能级, 由于受到宇称守恒规律限制, 处于基态的电子吸收一个 XUV 光子时, 就只能从偶宇称的基态 $|1\rangle$ 跃迁到奇宇称的激发态 $|2\rangle$, 但是不能到达同样是偶宇称的激发态 $|3\rangle$; 但是当具有一定延迟时间的红外 (IR) 超短激光作用于原子时, 电子就会在两个激发态 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 之间产生跃迁, 所以此时系统的含时波函数可以表示为三个本征态的线性叠加

$$\Psi(t) = C_1(t)e^{-\epsilon_1 t} |1\rangle + C_2(t)e^{-\epsilon_2 t} |2\rangle + C_3(t)e^{-\epsilon_3 t} |3\rangle \quad (4)$$

式(4)中: $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 分别是态 $|1\rangle, |2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 所对应的能量. 将(4)式代入(1)式, 化简处理, 就可以得到关于波函数展开系数的微分方程

$$i \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & H_{12} & 0 \\ H_{21} & 0 & H_{23} \\ 0 & H_{32} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} \quad (5)$$

式(5)中: H_{21} 和 H_{32} 分别是 H_{12} 和 h_{23} 的复共轭; 结合三能级模型, 可以给出

$$H_{12} = -e^{-i\Delta_{12}t} D_{12} E_X(t) \quad (6)$$

$$H_{23} = -e^{-i\Delta_{23}t} D_{23} E_L(t) \quad (7)$$

假定初始时刻, 原子系统只有基态有电子布

局, 其他态都没有电子布局; 将该微分方程组(5)结合初始条件进行计算, 就可以得到(4)式中的展开系数, 从而进一步计算得到三能级原子系统的含时波函数 $\Psi(t)$, 然后进一步计算系统的含时偶极矩:

$$d(t) = \langle \Psi(t) | \vec{r} | \Psi(t) \rangle \quad (8)$$

将含时偶极矩 $d(t)$ 和外场 $E(t)$ 分别进行快速傅立叶(FFT)变换处理:

$$\tilde{d}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d(t) e^{-i\omega t} dt \quad (9)$$

$$\tilde{E}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int E(t) e^{-i\omega t} dt$$

得到频域 $\tilde{d}(\omega)$ 和 $\tilde{E}(\omega)$. 当原子和外场相互作用时, 原子和外场之间的响应可以通过光吸收界面^[7-9]来描述, 原子的光吸收界面可以表示为:

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha\omega \text{Im} \left[\frac{\tilde{d}(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \right] \quad (10)$$

式(10)中: α 是精细结构常数, 当光吸收界面为正值时, 表示原子吸收光子; 反之原子释放出光子.

2 结果与分析

2.1 基于三能级系统的原子 XUV 光吸收谱

首先, 本文计算了基于三能级模型 He 原子的 XUV 光吸收谱. 在计算中 XUV 脉冲的强度为 10^{10} W/cm², 脉冲宽度 (半高全宽 FWHM) τ_X 为 500 as, 光子中心频率 ω_X 为 21 eV, 使得基态 $|1\rangle$ 和激发态 $|2\rangle$ 满足单光子共振条件. 当加上一束强度为 1×10^{12} W/cm², 脉冲宽度 (FWHM) τ_L 为 8 fs, 波长为 800 nm 的 IR 激光, 计算所得原子的光吸收谱如图 2 所示.

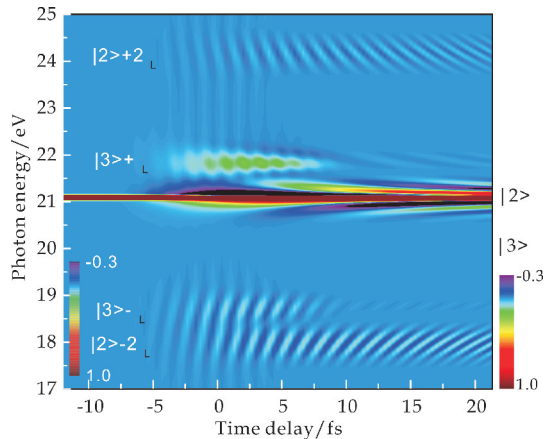


图 2 基于三能级系统的 He 原子 XUV 光吸收谱 (横轴为时间延迟 (Time delay), 纵轴为光子能量 (Photon energy))

当 XUV 激光和 IR 激光之间的延迟时间 (Time delay) 为负值时, 即 IR 激光超前于 XUV 激

光作用于原子;当时间延迟(Time delay)小于-5 飞秒(fs)时,IR 激光完全超前于 XUV 脉冲,并且二者没有重叠,显然 IR 激光对 XUV 光吸收谱基本没有影响,在瞬态光吸收谱中也只出现电子从基态 $|1\rangle$ 和激发态 $|2\rangle$ 之间跃迁对应的吸收线(对应 21.06 eV),和单束 XUV 脉冲与原子作用时的情形相同,这条共振线呈现对称结构即所谓的洛仑兹线型^[6,7].在延迟时间大于-5 fs、小于 8 fs 时,即两束脉冲有重叠的时候,可以明显地看到 IR 光对原子瞬态光吸收谱的影响;吸收谱中对应的吸收线对两束脉冲的延迟时间有很强的依赖,在主吸收线两侧出现了相对应的吸收边带(图 2 所示 $|2\rangle \pm 2\omega_L$), $|3\rangle \pm \omega_L$,并随延迟时间出现周期性结构,主要由于多通道、多光子导致的量子干涉效应^[7];由于系统宇称守恒限制,图中没有出现 $|2\rangle \pm \omega_L$ 对应的吸收边带^[8].在两束脉冲重叠区域,主吸收线出现了明显的加宽、分裂、能级移位现象,这一现象表明系统在 IR 光作用时,原子态 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 之间出现了明显的耦合.当时间延迟大于 8 fs 时,XUV 脉冲完全超前于 IR 激光,并且二者完全没有重叠,光吸收谱呈现出了不同于前面两种情况的新特点, $|3\rangle \pm \omega_L$ 对应的吸收边带逐渐消失,只有 $|2\rangle \pm 2\omega_L$ 结构依然存在,反映出两种吸收边带不同的产生机制;并且在主吸收线两侧出现了逐渐靠近主吸收线的条纹结构^[5].本研究结果和之前的实验观测结果完全一致,这充分说明了三能级系统简化描述阿秒 XUV 光吸收谱的可行性^[8].

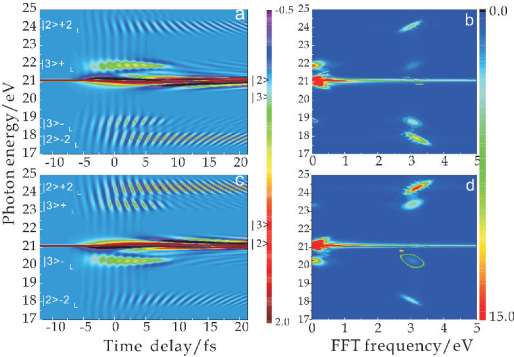
2.2 不同三能级系统对原子 XUV 光吸收谱的影响

通过上面的计算,当 XUV 脉冲和 IR 光重叠时,在主吸收线两侧出现了新的吸收边带;但是主吸收线两侧对应的吸收边带不是对称的(如图 2 所示, $|2\rangle \pm 2\omega_L$, $|3\rangle \pm \omega_L$).为了分析这一现象的成因,下面将重新选取了不同构型的三能级系统(图 1(b)所示).在两种构型下,态 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 之间的能级间隔保持不变,态 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 之间能级间隔也保持不变,但是图 1(b)中态 $|3\rangle$ 比 $|2\rangle$ 位置高,其他所有参数都和图 1(a)保持一致.

在图 3 计算中,为了容易观测边带结构,本研究将 IR 脉冲强度增加到 5×10^{10} W/cm²,其他激光参数都保持不变.图 3(a)和(c)分别就是基于两种不同三能级构型(见图 1(a)和(b))的 XUV 光吸收谱,相对于图 2 的计算结果,IR 光强度的增加,使得原子态的耦合强度增加,吸收边带的强度增加了;基于两种不同构型三能级系统的 XUV 吸收谱体现出了相似的特点;但是吸收边带的强度发生了对调,很明显吸收边带的不对称源于原子构型的特

点.

图 3(b)和(d)是基于图 3(a)和(c)的 FFT 频谱分析图,显然,各吸收边带都呈现出 3.1 eV 的傅立叶频率,这刚好是 $2\omega_L$,这和之前的实验观测都是一致的^[8];但是不同吸收边带对应的傅立叶频率强度是不同的,这也反应了 IR 光对原子态之间的耦合程度和吸收边带的物理机制差异.



(a)基于三能级模型图 1(a)的阿秒 XUV 光吸收谱 (b)对图(a)沿着时间延迟轴的快速傅立叶变换(FFT)频谱分析图 (c)基于三能级模型图 1(b)的阿秒 XUV 光吸收谱 (d)对图(c)沿着时间延迟轴的快速傅立叶变换(FFT)频谱分析图

图 3 原子的 XUV 光吸收谱和频谱分析图

为了分析吸收谱中吸收边带干涉机制和受 IR 光强度变化的影响,图 4 给出了基于图 1(a)三能级系统光吸收谱的快速傅立叶变换(FFT)频谱分析.随着 IR 激光强度的增加,所有吸收边带对应傅立叶变换频率强度都逐渐增加,这表明了光吸收谱干涉强的增加.但是吸收边带 $|3\rangle \pm \omega_L$ 对应的 FFT 频率强度随着 IR 光强度增加基本呈现线性的增加状态,而 $|2\rangle \pm 2\omega_L$ 对应的 FFT 频率随着 IR 光强度增加变化表现出另外一种变化趋势.这些都表明了 XUV 光吸收谱中不同吸收边带来源于不同的电子物理过程.

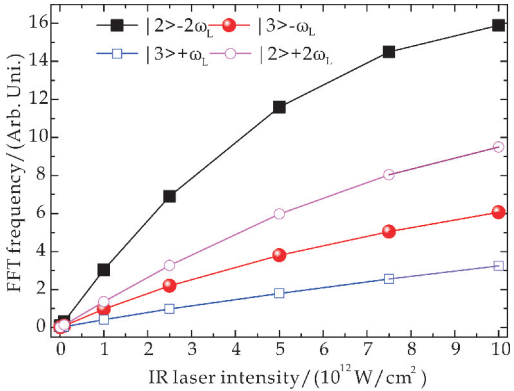


图 4 FFT 频率强度随 IR 脉冲强度的变化关系

2.3 IR 激光强度对于 XUV 光吸收谱的影响

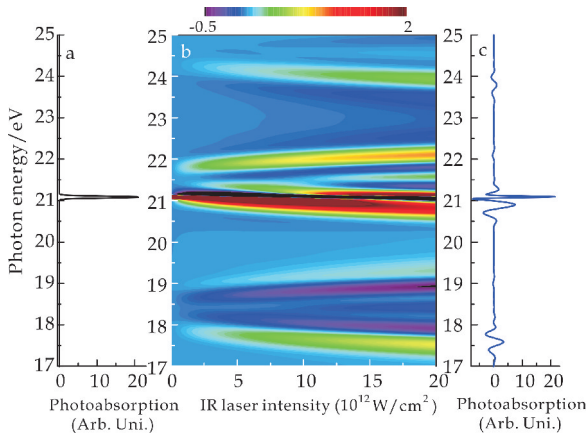
为了进一步考察红外激光强度对 He 原子 XUV 光吸收谱的影响,本文将基于图 1(a)三能级系统,固定 XUV 光保持不变,IR 脉冲滞后于

XUV 脉冲 2.5 fs 与原子系统相互作用,通过改变 IR 光的强度,研究红外光强度变化引起原子 XUV 光吸收谱的变化规律.

图 5(a)是只有 XUV 脉冲作用时候的光吸收谱,很明显只有一个主吸收线(对应态 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ 的跃迁过程)对应的峰(21.06 eV),并且是很规则的洛仑兹线型^[20],主峰两侧没有其他任何其他多光子吸收过程对应的边带结构.

图 5(b)给出了原子 XUV 吸收谱随着 IR 光强度增加的变化关系.随着 IR 光强度的增加,主吸收线出现了明显的加宽、移位和分裂;可以很明显的看出随着 IR 光强度的增加,主吸收线的分裂逐渐变大,并且会出现多分裂现象;吸收边带 $|3\rangle \pm \omega_L$ 和 $|2\rangle \pm 2\omega_L$ 随着 IR 光强度增加分别向高能和低能方向有所偏移;这些现象说明,随着 IR 光强度增加,激发态 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 之间的耦合程度变得越来越强.

图 5(c)是当 IR 光强度为 2×10^{13} W/cm²,延迟时间为 2.5 fs 时的光吸收谱,除了主吸收线对应的主峰意外,高能和低能两侧分别出现了不同的边带结构.



(a)只有单束 XUV 脉冲作用时的原子 XUV 光吸收谱,其中横轴为光吸收截面 (b)原子的 XUV 光吸收谱随 IR 光强度的变化关系图,在计算中 XUV 脉冲和 IR 光之间的时间延迟为 2.5 fs,横轴为 IR 光强度 (c)当 IR 光强度为 2×10^{13} W/cm²、延迟时间为 2.5 fs 时的原子 XUV 光吸收谱,此时对应 XUV 脉冲稍超前于 IR 光,但两者也有重叠

图 5 原子的 XUV 光吸收谱随红外(IR)光强度的变化

为了更加清晰的理解物理图像,图 6 给出了原子在几个特定红外激光驱动下的 XUV 光吸收谱.随着激光强度改变,吸收谱线的主峰(21.06 eV)对应的线型会发生明显的改变,从洛仑兹线型到 Fano 线型,并且出现了反 Fano 线型^[9,12];同时,还可以观察到,在某些强度 IR 光作用下,原子光吸收谱中的吸收线出现了明显的负值,这表明在特定激光强度下,由于 IR 光的作用,可以很明显的改变

原子中电子的动力学行为,出现了光发射的情况,这一现象表明通过改变 IR 光的强度,可以在一定程度上调控原子的 XUV 光吸收动力学.这些都和实验观测^[20]是一致的.同时随着 IR 激光强度增加,可以很明显的看出,主吸收峰两侧的边带结构,有很明显的移位现象,不同的吸收边带移位的规律是不一致的,与态 $|2\rangle$ 相关的吸收边带都向低能方向移动,而与态 $|3\rangle$ 相关的吸收边带都向高能方向移动,这体现了 IR 激光对激发态 $|2\rangle$ 和 $|3\rangle$ 的耦合强度的增加,导致“Stark”移位逐渐增加.

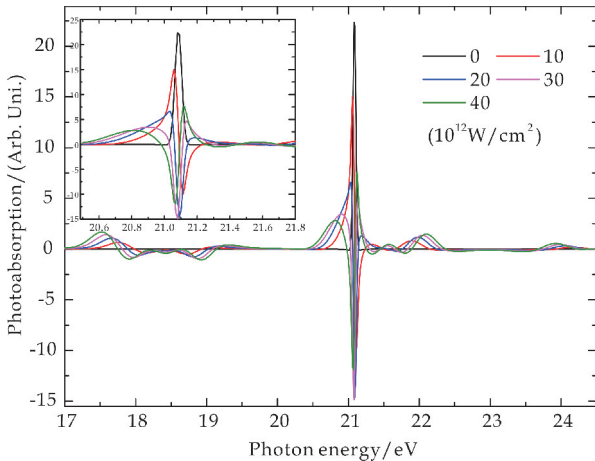


图 6 原子的 XUV 光吸收谱(该图对应于图 5(b)的几个特定参数,IR 激光强度如图所示,其中的插图是局部放大图)

3 结论

本文基于三能级系统模型,通过数值求解含时薛定谔方程,研究了 He 原子的阿秒 XUV 光吸收谱.研究表明:当具有一定延迟时间的红外(IR)超短脉冲激光作用与 He 原子时,原子的极紫外(XUV)光吸收谱呈现出不同的特点.当 IR 光超前于 XUV 脉冲作用于原子系统时,XUV 光吸收谱不会发生明显的改变,和单个 XUV 脉冲作用时基本保持一致;这表明超前的 IR 光不能有效调控原子的 XUV 光吸收过程.当 IR 光和 XUV 脉冲重叠时,由于 IR 光对激发态的不同耦合,光吸收谱中主吸收线会随着两束脉冲之间延迟时间而呈现出不同的特点,主吸收线出现了能级加宽、分裂、移位等现象;由于多光子过程,主吸收线两侧同时出现了新的吸收边带;多光子过程导致的不同通道干涉机制,使得吸收边带随着时间延迟也出现了周期性结构.当 IR 光完全滞后于 XUV 脉冲的时候,原子的 XUV 光吸收谱又表现出不同于前面两种情况的新特点.

本研究通过变换三能级构型,发现阿秒 XUV 光吸收谱主吸收线两侧的吸收边带强度的不对称

来源于系统自身构型特点;通过改变 IR 激光的强度,研究了吸收谱的频谱变化特点,发现傅立叶频率随着 IR 光的强度增加都呈现出不同程度的变化,从而表明不同态之间耦合强度的变化特点.同时,在固定 XUV 脉冲不变,两束脉冲延迟时间固定,保证 XUV 脉冲稍超前于 IR 光,但二者也有重叠时,逐渐提高 IR 激光的强度,逐渐改变系统激发态之间的耦合程度,XUV 光吸收谱主吸收线的分裂、移位和加宽会逐渐增加;同时与不同激发态关联的吸收边带也会体现出不同程度,不同特点的移位情况.这些研究对于实验上控制和操纵原子的阿秒 XUV 光吸收谱具有一定的参考价值和指导意义.

参考文献

[1] Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics[J]. Rev. Mod. Phys., 2009, 81(1):163-234.

[2] 宋 浩,吕孝源,朱若碧,等. 利用脉宽 10fs 偏振控制脉冲获得孤立阿秒脉冲[J]. 物理学报, 2019, 68(18):184 201-184 209.

[3] 曾婷婷,李鹏程,周效信. 两束同色激光场和中红外场驱动氦原子在等离激元中产生的单个阿秒脉冲[J]. 物理学报, 2014, 63(20):203 201-203 209.

[4] Wang H, Chini M, Chen S, et al. Attosecond time-resolved autoionization of argon[J]. Phys. Rev. Lett., 2010, 105(14):143 002-143 005.

[5] Chini M, Zhao B, Wang H, et al. Subcycle ac stark shift of helium excited states probed with isolated attosecond pulses[J]. Phys. Rev. Lett., 2012, 109(7):073 601-073 605.

[6] Chen S M, Bell J, Beck A R, et al. Light-induced states in attosecond transient absorption spectra of laser-dressed helium[J]. Phys. Rev. A, 2012, 86(6):063 408-063 413.

[7] Chen S, Wu M, Garde M B, et al. Quantum interference in attosecond transient absorption of laser-dressed helium atoms[J]. Phys. Rev. A, 2012, 87(3):033 408-033 413.

[8] Chini M, Wang X, Cheng Y, et al. Sub-cycle oscillations in virtual states brought to light[J]. Sci. Rep., 2013, 3(3): 1 105-1 111.

[9] Yang Z Q, Ye D F, Ding T, et al. Attosecond XUV absorp-

tion spectroscopy of doubly excited states in helium atoms dressed by a time-delayed femtosecond infrared laser[J]. Phys. Rev. A, 2015, 91(1):013 414-013 419.

[10] Geiseler H, Rottke H, Zhavoronkov N, et al. Real-time observation of interference between atomic one-electron and two-electron excitations[J]. Phys. Rev. Lett., 2012, 108(12):123 601-123 606.

[11] Uiberacker M, Uphues T, Schultze M, et al. Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms[J]. Nature, 2007, 446(4):627-632.

[12] 杨增强,张力达. 红外激光载波包络相位对氦原子的极紫外光(XUV)吸收谱的量子调控研究[J]. 物理学报, 2015, 64(13):133 203-133 211.

[13] Bækhoj J, Leveque C, Modsen L, et al. Signatures of a conical intersection in attosecond transient absorption spectroscopy[J]. Phys. Rev. Lett., 2018, 121(23): 023 203-023 209.

[14] Du M, Liu C, Zheng Y, et al. Attosecond transient-absorption spectroscopy in one-dimensional periodic crystals[J]. Phys. Rev. A, 2019, 100(4):043 840-043 853.

[15] Yamada S, Yabana K. Symmetry properties of attosecond transient absorption spectroscopy in crystalline dielectrics[J]. Phys. Rev. B, 2020, 101(16):165 128-165 137.

[16] Grobe R, Eberly J. Photo electron spectra for a two-electron system in a strong laser field[J]. Phys. Rev. Lett, 1992, 68(19):2 905-2 908.

[17] Li P C, Zhou X X, Wang G L, et al. Isolated sub-30-as pulse generation of an He⁺ ion by an intense few-cycle chirped laser and its high-order harmonic pulses[J]. Phys. Rev. A, 2009, 80(5):053 825-053 832.

[18] Feit M, Fleck J, Steiger A. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method[J]. J. Comput. Phys., 1982, 47(3):412-433.

[19] Tong X M, Chu S I. Theoretical study of multiple high-order harmonic generation by intense ultrashort pulsed laser field: A new generalized pseudospectral time-dependent method[J]. Chem. Phys., 1997, 217(1): 119-130.

[20] Ott C, Kaldun A, Raith P, et al. Lorentz meets fano in spectral line shapes: A universal phase and its laser control[J]. Science, 2013, 340(6 133):716-720.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)06-0171-08

超平坦低色散多孔芯太赫兹波导的优化设计

张亚妮¹, 李 哲¹, 井 鑫^{1,2}, 薛 璐³, 王铭勋⁴

(1. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国科学院 上海天文台, 上海 200030; 3. 宝鸡文理学院 物理与光电技术学院, 陕西 宝鸡 721016; 4. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 Topas 为基材,设计了一种多孔芯折射率引导型超低平坦色散太赫兹微结构聚合物光纤.通过全矢量有限元法结合完美匹配层边界条件,对其有效折射率、约束损耗、有效材料吸收损耗及色散等传输特性进行了分析.结果表明当光纤结构参数选取纤芯椭圆孔的短半轴 $a=8\text{ }\mu\text{m}$ 、长半轴 $b=120\text{ }\mu\text{m}$ 时,在 $1.2\pm0.1\text{ THz}$ 的太赫兹频段范围,该光纤呈现一定的低平坦色散特性,其色散值为 $0.247\pm0.01\text{ ps/THz/cm}$,且在频率 $f=1.2\text{ THz}$ 处,其约束损耗和有效材料吸收损耗分别为 $1.39\times10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ 和 0.139 cm^{-1} .所设计光纤呈现的超低损耗和低平坦色散特性以及其简单结构和容易制备等特点将对未来太赫兹波段长距离大容量高速光通信和 6G 通信技术的发展提供潜在的应用前景.

关键词:太赫兹;微结构聚合物光纤;低损耗;超平坦色散

中图分类号:O441; TN252 **文献标志码:**A

Optimization design of ultra-flat lower dispersion porous core terahertz waveguide

ZHANG Ya-ni¹, LI Zhe¹, JING Xin^{1,2}, XUE Lu³, WANG Ming-xun⁴

(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanghai Astronomical Observatory, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200030, China; 3. School of Physics and Optoelectronics Technology, Baoji University of Arts & Sciences, Baoji 721016, China; 4. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;)

Abstract: A porous core index-guided terahertz micro-structure polymer fiber is designed based on background material of Topas. Its transmission characteristics such as the effective refractive index, confinement loss, effective material loss and dispersion are analyzed by adopting full-vector finite element method with the perfectly matched layers. The numerical results indicate that its near-zero low-flattened dispersion of $0.247\pm0.01\text{ ps/THz/cm}$ can be obtained in the frequency band of $1.2\pm0.1\text{ THz}$ when the optimal structural parameters is

* 收稿日期:2020-06-23
基金项目:国家自然科学基金项目(61605106); 陕西省国际科技合作计划项目(2018KW-016); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S201910708003)
作者简介:张亚妮(1966—),女,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:光波导设计、超快光子学及器件

selected as short half axis of $a=8\text{ }\mu\text{m}$ and the long half axis of $b=120\text{ }\mu\text{m}$ of elliptical holes in fiber core. Meanwhile, its confinement loss and effective material loss (EML) are $1.39\times 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ and 0.139 cm^{-1} , respectively at frequency of 1.2 THz. The proposed waveguide with multiple characteristics, such as low loss and low flat dispersion, and simple structure for fabrication will provide a potential application for the development of terahertz band long-distance high-speed huge-capacity communication and 6G communication technology in the future.

Key words: terahertz; microstructure polymer fiber; low loss; low-flatten dispersion

0 引言

太赫兹 (Terahertz, THz) 波是指频率范围为 0.1~10 THz ($1\text{ THz}=10^{12}\text{ Hz}$) 的电磁波, 根据波长、频率与光速的关系, 其波长范围为 0.03~3 mm, 介于毫米波和红外波之间, 处于微观与宏观的交叉区域, 电子学向光子学过渡的特殊区域^[1]. 过去十年, THz 波由于其在电磁波谱中的特殊位置, 使其在天文学、生物医学传感^[2]、系统成像^[3,4]、通信^[5]、雷达、电子对抗、无损检测及安全检测^[6]等方面呈现出广泛的研究兴趣^[7]. 目前, 在 THz 辐射源的产生和 THz 波探测方面取得了迅猛的研究进展^[8], 尽管 THz 辐射源和探测器越来越接近实用, 而 THz 波的传输问题仍然是困扰 THz 技术推广应用的瓶颈. 近几年, 随着中红外波段超短脉冲激光技术的发展和未来对超大容量 6 G 高速光通信技术的追求, 激发了人们对 THz 波传输技术广泛的研究兴趣. 越来越多的研究人员致力于 THz 波的柔性化传输解决方案, 即基于聚合物基材的低损耗高带宽 THz 波导优化设计.

THz 波要么在自由空间传输, 要么在金属管或金属涂覆的介质管中传输^[9,10]. 自由空间传输 THz 波的高损耗及金属波导耦合效率低、弯曲损耗大、易受环境影响为介质管波导刚性特点以致于不易弯曲而不具有操作性等缺陷致使 THz 波传输技术及 THz 功能器件实用化一直裹足不前^[11,12]. 近十年来, 科研人员发现在众多太赫兹波导材料中, 聚合物材料具有成本低、选择方向多、温度处理过程简单、与其他材料相比损耗低等特点, 致使聚合物微结构光纤, 如布拉格带隙光纤、塑料光子带隙光纤、子波多孔芯光纤以及空芯光纤等以其结构设计的灵活性和极低的吸收损耗传输 THz 波而受到研究人员的广泛青睐^[13,14].

第一根微结构聚合物光纤由悉尼大学研究人员在 2001 年采用聚甲基丙烯酸甲酯制备, 实验结果表明该光纤可实现单模传输. 2006 年, 悉尼大学研究人员通过钻孔法成功制备了一种空芯微结构聚合物光纤, 其传输的光波段被极大延展, 同时由材料吸收造成的损耗降低, 传输距离也得到延长. C. S. Ponseca 等^[15]在 2008 年采用钻孔法制备了以聚甲基丙烯酸甲酯为基质的空芯太赫兹微结构聚合物光纤, 该光纤比过去的太赫兹波导损耗要小一个数量级. 2015 年, Ma Tian 等^[16]通过改变空气孔直径大小和孔间隔距离提出梯度折射率多孔光纤. 同年, 祝远峰等^[17]设计了具有正交矩形介质条的低损耗太赫兹光纤, 频率范围从 0.44 到 0.84 THz 时总损耗低于 0.086 dB/cm (材料吸收损耗: 0.02 cm^{-1}), 色散值为 $0.56\sim 0.98\text{ ps/THz/cm}$. 近几年, 除了实现光纤的低损耗外, 还出现了一些拥有平坦色散的 THz 光纤. 2019 年, 西安光机所的 Mei S 等^[18]提出了一种 THz 波段具有近零超平坦色散的悬浮芯聚合物太赫兹光纤, 其损耗低至 0.062 cm^{-1} , 在 0.8~1 THz 范围内可实现 $0.14\pm 0.07\text{ ps/THz/cm}$ 的低平坦色散. 同年, Yakasa I K 等^[19]提出基于传统六角晶格包层的光纤用于 THz 传输, 其纤芯的空气填充比高达 85%, 光纤总损耗大约为 0.04 cm^{-1} , 色散值为 $0.47\pm 0.05\text{ ps/THz/cm}$, 光纤单模工作频段为 0.5~1.5 THz.

已报道用于太赫兹波导的材料, 如环烯烃共聚物 (Cyclic olefin copolymer, COC), 商业上称为 Topas 或 Zeonex, 在 THz 波段范围内具有最低的材料吸收损耗; 高密度聚乙烯 (HDPE)、聚四氟乙烯 (通常称为 Teflon) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 具有相对较高的损耗, 这些聚合物材料折射率都在 1.4~1.7 范围内, 均广泛用于太赫兹波导

设计的主体材料以增加 THz 的传输性能. 在现有材料中, Topas 具备低材料色散特性, 其折射率在 $0.1 \sim 2$ THz 波段范围内近似为常量 $1.53^{[19]}$, 且其块状材料的吸收损耗很低, 在 0.4 THz 为 0.06 cm^{-1} 并且增长速率为 $0.36 \text{ cm}^{-1}/\text{THz}^{[20]}$. Topas 还具有其他重要的特性, 例如热膨胀系数低、耐热性好、抗干扰性好、化学性能稳定、机械性能优良等特性. 因此, 为了获得兼具宽带超平坦近零色散和低损耗特性的新型 THz 传输波导, 通过选取 Topas COC 为基质材料, 设计实现了一种结构相对简单的多孔芯微结构聚合物光纤. 采用全矢量有限元法 (full-vector finite element method, FV-FEM)^[21] 结合完美匹配层 (Perfectly matched layers, PMLs) 边界条件^[22] 对波导结构进行了优化, 获得了具有低损耗、低平坦色散特性的 THz 传输波导, 为多孔型 Topas 微结构聚合物光纤在太赫兹波段的应用提供了很好的理论依据.

1 多孔芯聚合物光纤结构及理论模型

图 1 给出了所设计太赫兹聚合物光纤结构截面示意图和纤芯区域放大图. 为了便于制备, 包层采用正六边形排列的圆形空气孔结构, 包层由 6 圈空气孔构成, Δ 为相邻两个空气孔间距, d 为空气孔直径; 纤芯区域采用 6 个平行的椭圆空气孔以诱导其双折射, 其椭圆空气孔的短半轴和长半轴分别用 a 和 b 表示, 相邻两个椭圆空气孔水平方向的孔间距为 Δ_x . 纤芯沿着水平方向的直径用 D_{core} 表示.

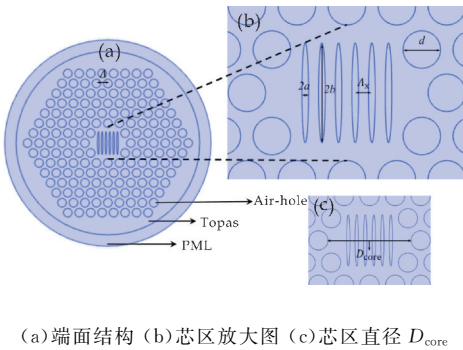


图 1 聚合物光纤结构示意图.

基于 FV-FEM 并结合 PMLs 吸收边界条件设计波导的电磁模态进行数值模拟. 根据 Maxwell 方程, 有限元法的基本方程为^[21]:

$$\nabla \times ([\mu_r]^{-1} \nabla \times \vec{E}) - k_0^2 [\epsilon_r] \vec{E} = 0 \quad (1)$$

式(1)中: \vec{E} 为电场强度, $[\epsilon_r]$ 和 $[\mu_r]$ 分别为介质相对介电常数和相对磁导率. 采用 FV-FEM 分析 PCF 时, 为了精确地模拟空气孔边界, 常选取曲线混合边界或节点为模拟元胞, 将光纤端面分成许多曲线混合元胞. 然后, 应用(1)式到这些元胞, 可以得到本征值方程(2):

$$[K]\{E\} = k_0^2 n_{\text{eff}}^2 [M]\{E\} \quad (2)$$

式(2)中: $[K]$ 和 $\{E\}$ 为有限元矩阵, $\{E\}$ 是由边界和节点组成的离散化电场强度矢量, n_{eff} 是有效折射率. 利用各向异性 PMLs 作为吸收边界条件可以计算约束损耗, 同时, 根据 $[K]$ 和 $[M]$ 的稀疏矩阵属性对本征值方程进行求解, 得到所设计光纤的模有效折射率, 进而计算其色散和模约束损耗、材料吸收损耗等. 采用波导直径 10% 的厚度作为完美匹配层厚度, 以减少周边环境和材料对限制损耗的影响.

2 计算结果与讨论

优化过程中保持波导结构参数 $d = 90 \text{ }\mu\text{m}$, $\Delta = 120 \text{ }\mu\text{m}$, $\Delta_x = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $D_{\text{core}} = 390 \text{ }\mu\text{m}$ 不变. 通过改变椭圆孔短半轴 a 或长半轴 b 计算其有效折射率、限制损耗、有效材料损耗、色散等特性. 首先固定椭圆孔长半轴 b 为 $120 \text{ }\mu\text{m}$, 短半轴 a 从 $7 \text{ }\mu\text{m}$ 以 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的步长增加到 $12 \text{ }\mu\text{m}$; 然后固定椭圆孔短半轴 a 为 $8 \text{ }\mu\text{m}$, 长半轴 b 从 $110 \text{ }\mu\text{m}$ 以 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 的步长增加到 $160 \text{ }\mu\text{m}$, 模拟的频率范围为 $0.8 \sim 1.8$ THz, 以便在较宽的频带范围获得超低平坦色散和低约束损耗特性.

2.1 功率流分布

首先, 对设计波导的功率流分布进行模拟结果分别如表 1 和表 2 所示. 其中, 表 1 列举了光纤纤芯椭圆空气孔长半轴 $b = 120 \text{ }\mu\text{m}$ 不变, 短半轴 a 分别为 $8, 9, 10$ 和 $11 \text{ }\mu\text{m}$ 时, 功率流分别在频率 $f = 1.0 \text{ THz}, 1.1 \text{ THz}, 1.2 \text{ THz}$ 和 1.3 THz 处的分布图. 从表 1 可以看出, 固定 a 不变, 随着频率的增加, 模态功率被更好得限制在非对称多孔纤芯中, 这为太赫兹波的超低平坦色散、低损耗传输奠定了基础; 随着 a 值的增加, 模态功率逐渐泄漏到包层, 这是由于随着椭圆空气孔半径增加, 纤芯和包层有效折射率差逐渐减小, 纤芯束缚光的能力减弱的缘故.

表 1 长半轴相同、短半轴不同时的仿真分析

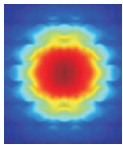
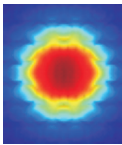
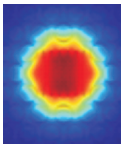
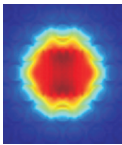
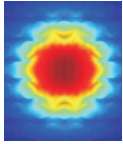
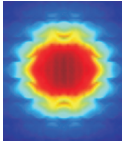
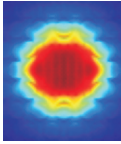
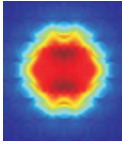
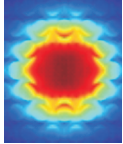
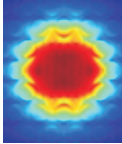
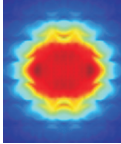
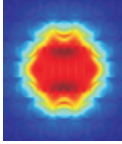
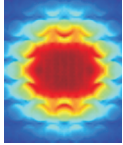
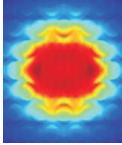
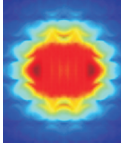
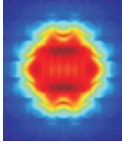
短半轴	频率			
	$f=1.0\text{ THz}$	$f=1.1\text{ THz}$	$f=1.2\text{ THz}$	$f=1.3\text{ THz}$
$a=8\text{ }\mu\text{m}$				
$a=9\text{ }\mu\text{m}$				
$a=10\text{ }\mu\text{m}$				
$a=11\text{ }\mu\text{m}$				

表 2 短半轴相同、长半轴不同时的功率流分布图

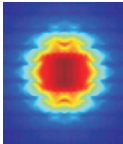
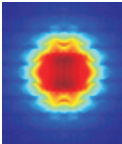
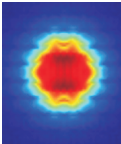
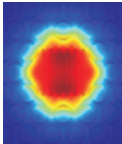
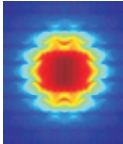
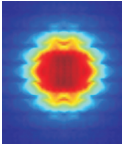
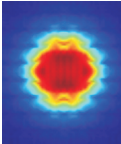
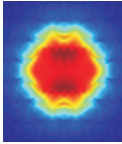
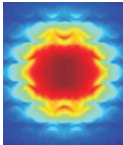
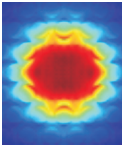
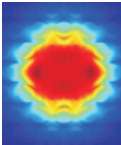
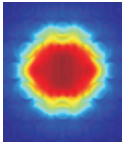
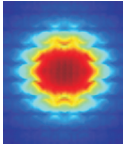
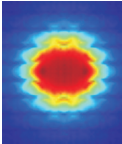
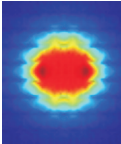
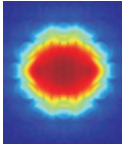
长半轴	频率			
	$f=1.0\text{ THz}$	$f=1.1\text{ THz}$	$f=1.2\text{ THz}$	$f=1.3\text{ THz}$
$b=120\text{ }\mu\text{m}$				
$b=130\text{ }\mu\text{m}$				
$b=140\text{ }\mu\text{m}$				
$b=150\text{ }\mu\text{m}$				

表 2 列举了光纤纤芯椭圆空气孔短半轴为 $a=8\text{ }\mu\text{m}$ 不变,长半轴 b 分别为 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、 $130\text{ }\mu\text{m}$ 、 $140\text{ }\mu\text{m}$ 和 $150\text{ }\mu\text{m}$ 时,功率流在频率分别为 $f=1.0\text{ THz}$ 、 1.1 THz 、 1.2 THz 和 1.3 THz 处的分布图.从表 2 可以看出,改变长半轴与改变短半轴对功率流变化趋势的影响基本趋于一致,当 b 固定不变时,随着频率的增加,模态功率同样被很好得限制在非对称多孔纤芯中;随

着 b 值增加,模态功率也逐渐泄漏到包层.这是由于长半轴与短半轴的增加均增大了纤芯椭圆空气孔,从而导致纤芯和包层有效折射率差逐渐减小,光纤纤芯束缚光的能力减弱.根据模场功率流分布分析,可以看出当纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\text{ }\mu\text{m}$ 、短半轴 $a=8\text{ }\mu\text{m}$ 时,在频率 1.2 THz 处模场能量被很好地约束在纤芯传输.

2.2 纤芯椭圆孔短半轴 a 对光纤性能的影响

模有效折射率是用来描述光纤中模式特征和色散特性的重要参量,直接与传输常数 β 和波长相关,又称为模式折射率。图 2 给出了固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$ 不变,短半轴 a 从 $7\ \mu\text{m}$ 以步长 $1\ \mu\text{m}$ 的间隔增大到 $12\ \mu\text{m}$ 时,有效折射率 n_{eff} 随入射频率的变化曲线。

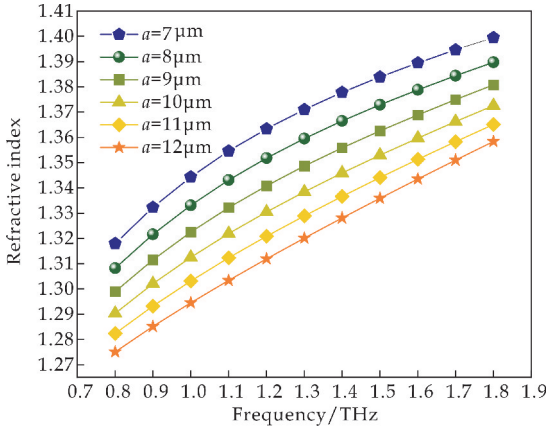


图 2 固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$,短半轴 a 改变时,有效折射率随频率的变化曲线

从图 2 可以看出,随着 a 的增加,光纤基模 n_{eff} 逐渐减小,且 n_{eff} 随着频率的增加呈现增长趋势。呈现这一现象的原因是由于纤芯中微结构孔的存在,在高频段纤芯对太赫兹波的约束较好,而在低频段纤芯对太赫兹波的约束较差所致。

约束限制损耗是研究微结构光纤的重要参数,用来衡量纤芯对光约束能力的大小。其主要取决于包层空气孔的圈数和纤芯的孔隙率,可表示为^[23]:

$$\alpha_{\text{cl}} = 8.686 \times 2\pi f / c \times \text{Im}(n_{\text{eff}}) (\text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

式(3)中: f 是频率、 c 是光速, $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ 为有效折射率的虚部。

图 3 给出了固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$ 不变,短半轴 a 从 $7\ \mu\text{m}$ 以步长 $1\ \mu\text{m}$ 的间隔增大到 $12\ \mu\text{m}$ 时波导约束限制损耗随频率的变化情况。可以看出随着纤芯椭圆孔短半轴 a 的增加,约束限制损耗呈现增加趋势,且 a 的改变对低频段约束限制损耗影响不大,对频率高于 $1.2\ \text{THz}$ 的高频段约束限制损耗影响较大。当短半轴 a 固定,低频段的限制损耗明显高于高频段,说明高频段包层空气孔对模场的约束能力明显高于低频段。

有效材料损耗定义为光在波导中传输时由于材料吸收引起的光功率损失,是 THz 波导中另外一个重要的物理量,可由下式计算^[23]:

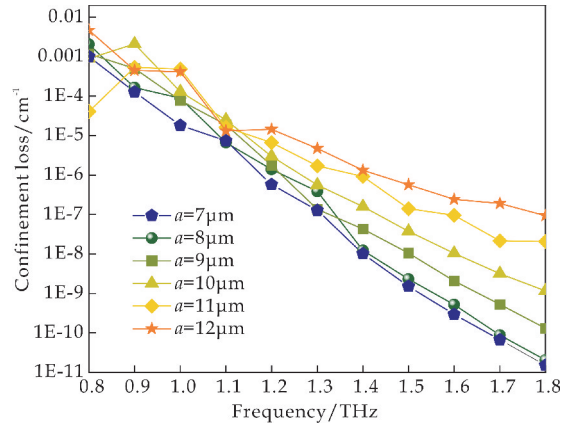


图 3 固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$,短半轴 a 改变时,约束限制损耗随频率的变化曲线

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{(\epsilon_0 / \mu_0)^{1/2} \int_{A_{\text{mat}}} n \alpha_{\text{mat}} |E|^2 dA}{2 \int_{\text{All}} S_z dA} \quad (4)$$

式(4)中: ϵ_0 和 μ_0 分别为介质在真空中的介电常数和磁导率, n 为 Topas 材料折射率, α_{mat} 表示块状基质材料的吸收损耗系数, E 是电场分量, S_z 是 z 方向的坡印廷矢量($S_z = 1/2(E \times H) \cdot z$). 分子的积分在 Topas 材料区域上进行,而分母积分则在所有区域上进行。

图 4 给出了固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$ 不变,短半轴 a 同样从 $7\ \mu\text{m}$ 以步长 $1\ \mu\text{m}$ 的间隔增大到 $12\ \mu\text{m}$ 时,有效材料损耗随频率的变化趋势。从图 4 可以看出,随着纤芯椭圆孔短半轴 a 的增加,有效材料损耗逐渐减小,这是由于短半轴 a 的增加导致了纤芯中空气孔的占孔比增加,能量主要在纤芯空气孔中传输而致使材料吸收损耗降低所致;然而,随着频率的增加,有效材料损耗呈现增长趋势,这一点与理论分析的结果趋于一致。考虑到约束损耗和有效材料损耗的折中关系,可以选取 $1.3\ \text{THz}$ 附近作为设计波导传输的有效频段位置。

色散是 THz 波导设计的重要参数之一,主要来源于波导结构的变化和材料本身。由于 Topas 在 $0.1 \sim 2\ \text{THz}$ 之间具有近零材料色散,这里仅考虑波导色散。根据微结构 THz 波导几何结构参数,波导色散可描述为^[23]:

$$\beta_2 = \frac{2}{c} \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial \omega} + \frac{\omega}{c} \frac{\partial^2 n_{\text{eff}}}{\partial \omega^2} \quad (5)$$

式(5)中: β_2 是色散参数, ω 是角频率, c 是真空中光速, n_{eff} 是光纤有效折射率。

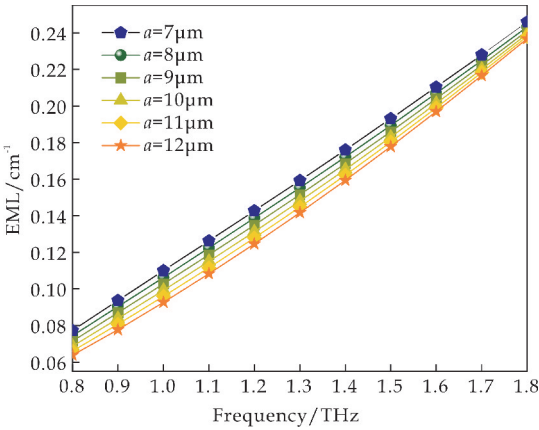


图 4 固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$, 短半轴 a 改变时, 有效材料吸收损耗随频率的变化曲线

图 5 给出了固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$ 不变, 短半轴 a 从 $7\ \mu\text{m}$ 以步长 $1\ \mu\text{m}$ 的间隔增大到 $12\ \mu\text{m}$ 时, 色散随频率的变化情况. 可以看出随着短半轴 a 的逐渐减小, 在频率扫描范围内波导的色散整体减小, 且随着频率的增加色散对短半轴 a 的依赖性减小. 这是由于高频段模场主要集中在纤芯, 纤芯短半轴 a 变化对色散的影响不会很大, 低频段模场部分渗透进光纤包层中, 致使色散有所增加. 综合以上分析, 考虑到设计波导同时具有较低的有效材料损耗和低约束限制损耗以及相对低的平坦色散, 可以发现, 纤芯椭圆孔短半轴 $a=8\ \mu\text{m}$ 呈现最优的设计参数.

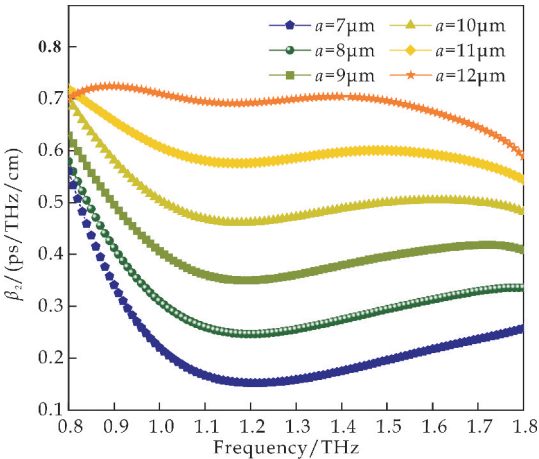


图 5 固定纤芯椭圆孔长半轴 $b=120\ \mu\text{m}$, 短半轴 a 改变时, 色散随频率的变化曲线

2.3 纤芯椭圆孔长半轴 b 光纤性能的影响

根据上述分析, 选取纤芯椭圆孔短半轴最优参数 $a=8\ \mu\text{m}$ 不变, 进一步分析长半轴 b 对光纤性能的影响. 图 6 首先给出了纤芯椭圆孔长半轴 b 从

$110\ \mu\text{m}$ 以步长 $10\ \mu\text{m}$ 增加到 $160\ \mu\text{m}$ 时, 有效折射率随频率的变化曲线.

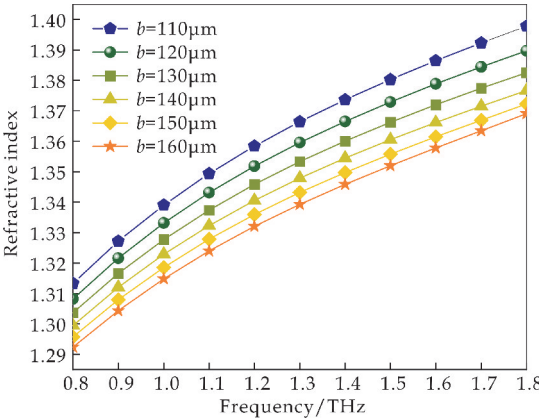


图 6 固定纤芯椭圆孔短半轴 $a=8\ \mu\text{m}$, 长半轴 b 改变时, 有效折射率随频率的变化曲线

从图 6 可以看出, 随着长半轴 b 的增加, 光纤基模有效折射率呈现减小, 且随着频率的增大有效折射率呈现增大趋势, 这一点与短半轴 a 变化的趋势区域一致. 另外, 固定某一频率处, 椭圆孔长半轴 b 越小其有效折射率越大, 这是因为纤芯椭圆孔越小, 基底材料 Topas 比重越大, 致使其有效折射率明显增大. 计算结果表明随频率的增加, 有效折射率在 1.29 至 1.39 之间变化且近似呈线性增加趋势. 当纤芯参数选取 $a=8\ \mu\text{m}$, $b=120\ \mu\text{m}$ 时, 在频率 $f=1.2\ \text{THz}$ 处有效折射率为 1.352.

接下来, 模拟得到了椭圆孔长半轴 b 从 $110\ \mu\text{m}$ 以步长 $10\ \mu\text{m}$ 增加到 $160\ \mu\text{m}$ 时, 波导约束限制损耗随频率的变化曲线如图 7 所示.

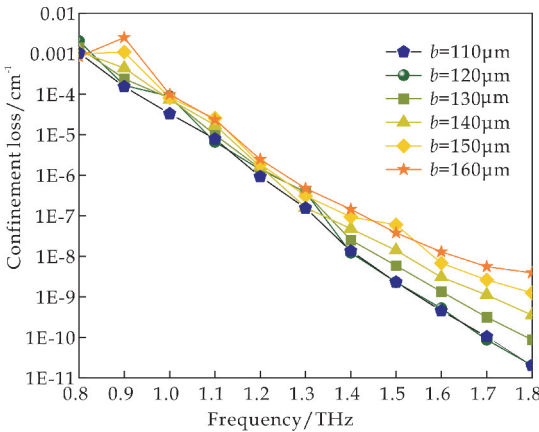


图 7 固定纤芯椭圆孔短半轴 $a=8\ \mu\text{m}$, 长半轴 b 改变时, 约束限制损耗随频率的变化曲线

从图 7 可以看出, 随着频率逐渐增大, 约束限制损耗呈现减小的趋势. 同时, 固定某一频率处, 随

着长半轴 b 减小约束限制损耗整体呈现减小的趋势,且 b 的改变对低频段约束限制损耗影响不大,对频率高于 1.2 THz 的高频段约束限制损耗影响较大.这一点与短半轴 a 变化对约束限制损耗影响的趋势趋于一致.产生这一现象的原因是随着纤芯空气孔的减小,纤芯和包层折射率差增大,致使光能够很好的被限制在纤芯中,其数量级最小可达到 10~11.当 $a=8\text{ }\mu\text{m}$, $b=120\text{ }\mu\text{m}$, $f=1.2\text{ THz}$ 时,其约束限制损耗为 $1.39\times10^{-6}\text{ cm}^{-1}$.

图 8 给出了纤芯椭圆孔长半轴 b 增加时,有效材料吸收损耗随频率变化的曲线.从图 8 可以看出,随着纤芯椭圆孔长半轴 b 的增加,有效材料吸收损耗变化呈现减小趋势,这是由于纤芯椭圆孔长半轴 b 的增加致使椭圆空气孔面积增加,进而使得纤芯空气孔中传输能量占比增大.另外,随着频率的增加,有效材料吸收损耗也急剧增加,其损耗值在 $0.07\sim0.25\text{ cm}^{-1}$ 之间变化.值得注意的是,当 $a=8\text{ }\mu\text{m}$, $b=120\text{ }\mu\text{m}$, $f=1.2\text{ THz}$ 时,有效材料损耗为 0.139 cm^{-1} .

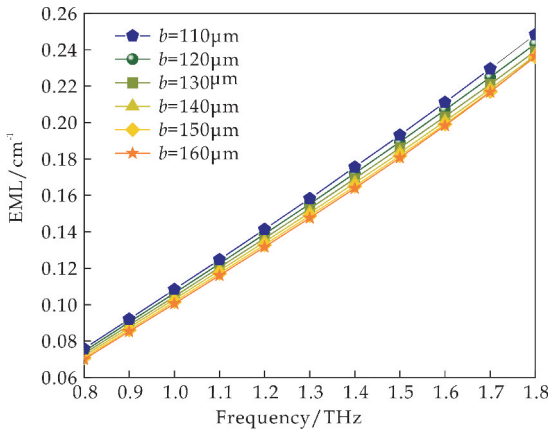


图 8 固定纤芯椭圆孔短半轴 $a=8\text{ }\mu\text{m}$,长半轴 b 改变时,有效材料吸收损耗随频率的变化曲线

最后,纤芯椭圆孔长半轴 b 从 $110\text{ }\mu\text{m}$ 以步长 $10\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $160\text{ }\mu\text{m}$ 时,色散随频率变化曲线如图 9 所示.从图 9 可以看出,纤芯椭圆孔长半轴 b 变化对色散整体变化趋势影响相比于短半轴 a 要小很多,随着长半轴 b 的减小,色散值呈现轻微减小趋势.呈现这一现象的原因是由于随着椭圆孔长半轴 b 的减小,将致使空气填充比更低,进而模式功率流被更好地限制在纤芯中.值得说明的是,在最优结构参数 $a=8\text{ }\mu\text{m}$, $b=120\text{ }\mu\text{m}$ 时, $1.2\pm0.1\text{ THz}$ 的频段范围内,该光纤呈现低平坦色散特性,其色散值为 $0.247\pm0.01\text{ ps/THz/cm}$.

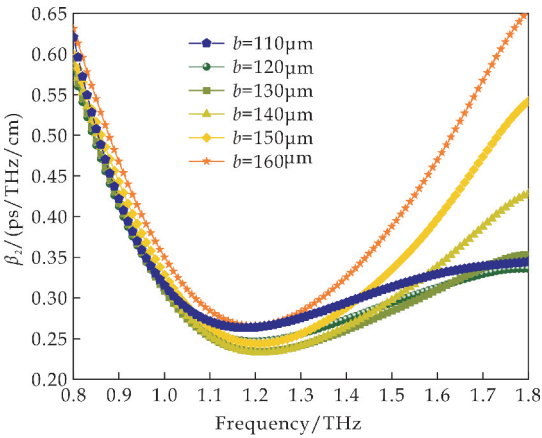


图 9 固定纤芯椭圆孔短半轴 $a=8\text{ }\mu\text{m}$,长半轴 b 改变时,色散随频率的变化曲线

3 结论

基于 Topas 材料,设计了一种多孔芯折射率引导型低平坦色散太赫兹微结构聚合物光纤.该光纤包层采用 6 环圆形空气孔六角点阵,纤芯选用 6 个平行排列椭圆空气孔组成.利用全矢量有限元法结合完美匹配层边界条件,通过调节纤芯孔径大小,对该光纤在太赫兹波段的传输特性进行了优化.

计算结果表明:当光纤结构参数选取纤芯椭圆孔短半轴 $a=8\text{ }\mu\text{m}$ 、长半轴 $b=120\text{ }\mu\text{m}$ 时,在 $1.2\pm0.1\text{ THz}$ 的太赫兹频段范围,该光纤呈现一定的低平坦色散特性,其色散值为 $0.247\pm0.01\text{ ps/THz/cm}$,且在频率 $f=1.2\text{ THz}$ 处,模场得到很好的约束,其约束限制损耗和有效材料损耗分别为 $1.39\times10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ 和 0.139 cm^{-1} .所设计光纤呈现的超低平坦色散和低约束损耗特性以及简单的结构特点和简便的制造处理等优势将对未来太赫兹波段长距离大容量高速光通信和 6G 通信技术的发展提供潜在的应用前景.

参考文献

[1] Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology[J]. Nature Photonics,2007,1(2):97-105.
[2] Pickwell E,Wallace V P. Topical review: Applications of terahertz technology[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2006,39(17):301-310.
[3] Hu B B,Nuss M C. Imaging with terahertz waves[J]. Optics Letter,1995,20(16):1 716-1 718.
[4] Zhao J,Chu W,Guo L,et al. Terahertz imaging with sub-wavelength resolution by femtosecond laser filament in air

- [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 3 880.
- [5] Naasuma A, Ducournau U, Rnaud C. Advances in terahertz communications accelerated by photonics[J]. Nature Photonics, 2016, 10(6): 371-379.
- [6] Shen Y C, Lo T, Taday P F, et al. Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 241 116.
- [7] Koehler R, Tredicucci A, Beltram F, et al. Terahertz semiconductor-heterostructure laser [J]. Nature, 2002, 417 (6 885): 156-159.
- [8] Wu Q, Litz M, Zhang X C. Broadband detection capability of ZnTe electro-optic field detectors[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(21): 2 924-2 926.
- [9] Wang K, Mittleman D M. Metal wires for terahertz wave guiding [J]. Nature, 2004, 432: 376-379.
- [10] Jeon T I, Zhang J Q, Grischkowsky D. THz sommerfeld wave propagation on a single metal wire [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(16): 161 904.
- [11] Harrington J A, George R, Pedersen P. Hollow polycarbonate waveguides with inner Cu coatings for delivery of terahertz radiation[J]. Optics Express, 2004, 12: 5 263-5 268.
- [12] Bowden B, Harrington J A, Mitrofanov O. Silver/ polystyrene-coated hollow glass waveguides for the transmission of terahertz radiation[J]. Optics Letters, 2007, 32: 2 945-2 947.
- [13] Hassani A, Dupuis A, Skorobogatiy M. Porous polymer fibers for low-loss Terahertz guiding [J]. Optics Express, 2008, 16(9): 6 340-6 351.
- [14] Shaghik A, Shahraam A V, Bernd M F, et al. Porous fibers: A novel approach to low loss THz waveguides[J]. Optics Express, 2008, 16(12): 8 845-8 854.
- [15] Ponseca C S, Pobre R, Estacio E, et al. Transmission of terahertz radiation using a microstructured polymer optical fiber[J]. Optics Letters, 2008, 33(9): 902-904.
- [16] Ma T, Markov A, Wang L, et al. Graded index porous optical fibers-dispersion management in terahertz range [J]. Optics Express, 2015, 23(6): 7 856-7 869.
- [17] Zhu Y F, Chen M Y, Wang H. A low-loss terahertz fiber with crossed rectangular shaped dielectric strips [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science & Technology, 2015, 5(5): 751-760
- [18] Mei S, Kong D, Wang L, et al. Suspended graded-index porous core POF for ultra-flat near-zero dispersion terahertz transmission[J]. Optical Fiber Technology, 2019, 52: 101 946.
- [19] Yakasai I K, Emeroylariffion A P, Sharafat A B, et al. Modelling and simulation of a porous core photonic crystal fibre for terahertz wave propagation[J]. Optical and Quantum Electronics, 2019, 51: 122.
- [20] Islam R, Selim H M, Hasanuzzaman G K, et al. Novel porous fiber based on dual-asymmetry for low-loss polarization maintaining THz wave guidance[J]. Optic Letter, 2016, 41(3): 440-443.
- [21] Koshiba M, Saitoh K. Finite-element analysis of birefringence and dispersion properties in actual and idealized holey-fiber structures[J]. Applied Optics, 2003, 42(31): 6 267-6 275.
- [22] Koshiba M, Tsuji Y. Curvilinear hybrid edge/nodal elements with triangular shape for guided-wave problems [J]. Journal of Lightwave Technology, 2000, 18: 737-743.
- [23] Ahmed K, Chowdhury S, Paul B K, et al. Ultrahigh birefringence, ultralow material loss porous core single-mode fiber for terahertz wave guidance [J]. Applied Optic, 2017, 56(12): 3 477-3 483.

【责任编辑:陈佳】