



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0001-05

MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的 制备及其荧光性能

张美云¹, 解宏滨^{1,2}, 宋顺喜^{1,2}, 聂景怡¹, 杨 强¹, 杨 斌¹, 鲁 鹏²

(1. 陕西科技大学 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 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 广西大学 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘 要:采用原位生长法在微晶纤维素(MCC)表面沉积金属有机骨架化合物(MOF-5),通过改变有机配体与金属离子的比例,调控 MOF-5 尺寸,然后采用溶剂扩散法将荧光染料负载到 MOF-5 和纤维素的复合物上,制备出具有荧光发光性质的三元纳米复合材料.通过 FTIR、TGA、XRD、SEM、UV、PL 表征复合材料组分的相互作用方式、形貌尺寸、MOF-5 在纤维素上的聚集行为及荧光发光能力等.结果表明:通过调控有机配体和金属离子比例可实现 MOF-5 尺寸的控制,当有机配体与金属离子配比为 10 : 1 时,尺寸为纳米级别,约为 20 nm 左右;当 RhB 浓度位于 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L 时,随着染料浓度的递减,复合材料的发光强度依次增大.

关键词:微晶纤维素; MOF-5; 罗丹明 B; 荧光发光

中图分类号:TS721

文献标志码:A

Preparation of MCC/MOF-5/RhB composites and its fluorescent properties

ZHANG Mei-yun¹, XIE Hong-bin^{1,2}, SONG Shun-xi^{1,2}, NIE Jing-yi¹
YANG Qiang¹, YANG Bin¹, LU Peng²

(1. Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The metal-organic framework composites (MOF-5) were deposited on the surface of microcrystalline cellulose (MCC) by in-situ growth method, and size of MOF-5 was regulated by varying the molar ratio of organic ligands and metal ions. Then, a fluorescent dye, RhB, was loaded onto the composites of MOF-5 and cellulose by solvent diffusion method to prepare ternary nanocomposites with fluorescent properties. The FTIR, TGA, XRD, SEM,

* 收稿日期:2018-09-23

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308300); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2017GY-140); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2017KCT-02); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金项目(KF201701)

作者简介:张美云(1957—),女,山西临猗人,教授,博士生导师,研究方向:高性能纤维纸基功能材料

UV and PL were used to characterize the interaction of the composite components, the morphology, the aggregation behavior of MOF-5 on cellulose, and the characteristics of fluorescence luminescence. The results showed that the size of MOF-5 can be controlled by adjusting the molar ratio of organic ligand and metal ion. When the molar ratio of organic ligand and metal ion was 10 : 1, MOF-5 with the size of 20 nm can be obtained; When the RhB concentration is between 10^{-2} and 10^{-4} mol/L, the luminescence intensity of the composite increases with the decrease of the dye concentration.

Key words: microcrystalline cellulose; MOF-5; RhB; fluorescent light

0 引言

染料分子体现良好光学活性的必要条件是呈现单分散状态,溶液中的染料分子即使在很小的浓度下也会发生团聚,团聚后的染料分子由于受激发,能量很容易通过热弛豫释放,其光活性得不到体现^[1,2]. 因此,在规则的分子筛孔道中组装染料分子已成为近年来一个新的研究热点. 具有规则孔道的分子筛可以将染料分子有效地分散,避免其团聚,从而使染料分子表现出良好的光学活性^[3,4].

金属有机骨架化合物(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由无机金属中心(金属离子或金属簇)与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构,孔径大小可调的晶态多孔材料^[5,6]. MOFs 是一种有机-无机杂化材料,兼有无机材料的刚性和有机材料的柔性特征,因其良好的结构、可裁剪和易功能化的特性成为材料化学领域新的研究热点. 很多三维结构的金属有机骨架化合物在结构和性质上都类似于传统的分子筛无机多孔材料,对气体和液体有机物有良好的吸附性质^[7-9]. MOFs 规则的孔道可以有效的分散染料,使染料分子以单分散状态存在,防止染料分子形成二聚体或多聚体而发生团聚,从而使光学活性得到提高^[10,11]. 然而,单一的 MOFs 单晶不易保存,强度不够,难以形成易于运输和应用的材料.

天然纤维来源丰富,可降解,具有良好的生物相容性,对荧光染料也具有良好的负载能力^[12]. 天然植物纤维表面含有大量裸露的羟基,能与含有活性基团羧基的物质发生化学结合. 天然纤维与 MOFs 复合后,既可以改善 MOFs 不易保存和强度差的缺点,也可以提高荧光染料的负载能力^[13-15].

利用原位生长法将金属有机骨架化合物负载在微晶纤维素上,然后采用溶剂扩散法使荧光染料

吸附于金属有机骨架化合物,制备具有荧光发光性质的三元纳米复合材料. 该材料在新型纸基功能材料的制备及其在荧光发光领域的应用具有一定的前景.

1 实验部分

1.1 实验原料及药品

微晶纤维素(MCC),美国 FLC 公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯)、无水乙醇(EtOH,分析纯)、二氯甲烷(CH_2Cl_2 ,分析纯),天津大茂化学试剂有限公司;六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯)、对苯二甲酸(H_2BDC ,分析纯),成都市科龙试剂有限公司;罗丹明 B(RhB,分析纯),天津市光夏精细化工研究所;所有试剂使用前均未进行任何提纯.

1.2 仪器及设备

S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;Victory-22 型傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;D8/max2200PC 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;Cary100 UV-vis 紫外-可见分光光谱仪,美国安捷伦科技有限公司;FluoroMax-4 型荧光光谱仪,法国 HORIBA 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 MOF-5 的制备

在室温下,将对苯二甲酸(H_2BDC ,98.5%)溶于 12.5 mL N,N'-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)和 7.5 mL 无水乙醇的混合溶液中. 溶解后,向溶液中加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 随后,将 PVP 溶解在溶液中. 然后将溶液迅速转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在 140 °C 下反应 4 h. 将反应产物冷却至室温,通过 G4 漏斗过滤,用 DMF 和无水乙醇分别洗涤 5 次,并在室温下风干. 制备三种不同尺寸 MOF-5 所用 H_2BDC 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

6H₂O、PVP 的具体用量如表 1 所示。

表 1 不同实验组中的组分的质量

分组	H ₂ BDC/g	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O/g	PVP/g
组 1	0.174 4	0.631 4	1.500 5
组 2	0.174 4	0.732 5	1.500 5
组 3	0.174 4	3.157 0	1.500 5

1.3.2 MCC/MOF-5 的制备

在室温下将 0.145 0 g 纤维素溶于 12.5 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)和 7.5 mL 无水乙醇中。溶解后,将 0.174 4 g (1 mM)1,4-对苯二甲酸(H₂BDC,98.5%)和 3.157 0 g (10 mM) Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 加入到该溶液中。随后,将 1.500 5 g PVP 溶解于溶液中。然后将溶液迅速转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中。在 140 ℃ 下反应 4 h。将反应产物冷却至室温,通过 G4 漏斗过滤,用 DMF 和无水乙醇依次洗涤 5 次,并在室温下风干。

1.3.3 MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的合成

将 1.4 g 新制备的 MCC/MOF-5 晶体分别移至 50 mL 浓度为 1×10⁻² mol/L、1×10⁻³ mol/L、1×10⁻⁴ mol/L RhB 的 CH₂Cl₂ 溶液中,于室温下密闭静置 48 h 得到粉红色晶体,用 CH₂Cl₂ 洗涤晶体数次直至洗涤液为无色。

1.4 检测方法

(1)采用 S-4800 型(Hitachi,日本)扫描电镜(SEM)和能谱仪(APPOLO,美国)观察样品的表面形态。喷金处理,扫描电压为 3 kV。

(2)采用 Vectory-22 (Bruker,德国)傅里叶红外光谱仪(FT-IR)进行结构表征(KBr 压片)。波长范围为 400~4000 cm⁻¹。

(3)通过 D8 Advance (Bruker,德国)X 射线衍射仪(XRD)进行 X 射线分析。射线源为 Cu Kα(λ=0.154 nm),加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速度为 0.2 °/s,扫描范围为 2θ=2 °~60 °。

(4)采用美国安捷伦 Cary100 UV-Vis 紫外-可见分光光谱仪,分析荧光染料在样品上的负载情况。

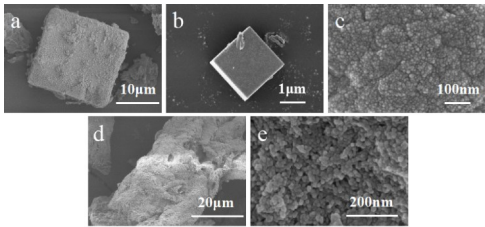
(5)采用 Fluoro-4P 型(Marlvn,法国)荧光光谱仪(PL)观察三元纳米复合材料的荧光发光性能。激发波长为 494 nm,狭缝宽度为 2,用荧光光谱对三元纳米复合材料的荧光发光能力进行分析。

2 结果与讨论

2.1 MOF-5 和三元纳米复合材料的形貌分析

所制备的 MOF-5 单晶以及 MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的表面形貌如图 1 所示。当 H₂BDC : Zn(NO₃)₂ · 6H₂O =1 : 2 时,MOF-5 的尺寸约为 30 μm;当 H₂BDC : Zn(NO₃)₂ · 6H₂O=1 : 4 时,MOF-5 的尺寸约为 4 μm;当 H₂BDC : Zn(NO₃)₂ · 6H₂O=1 : 10 时,MOF-5 的尺寸约为 20 nm。因此,H₂BDC 与 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 的比例可显著影响 MOF-5 的尺寸。MOF-5 的尺寸主要受有机配体和空间位阻的影响,降低有机配体的比例可减小有机配体和金属离子的位阻,导致有机配体与金属离子结合时形成的有机金属骨架化合物的尺寸降低^[16]。MOF-5 的尺寸减小有利于提高材料的比表面积和孔道体积,进而改善 MOF-5 对荧光染料的分散性。因此,试验确定采用 H₂BDC 和 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 比例为 1 : 10 来制备三元纳米复合材料。

由图 1(c)、(e)可知,采用原位沉积法制备的 MOF-5 可均匀沉积在 MCC 表面,其形貌与单独制备 MOF-5 的形貌基本一致,说明组装荧光染料分子 RhB 对 MOF-5 晶体的形貌无明显影响。



(a) H₂BDC 和 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O = 1 : 2 (b) H₂BDC 和 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O=1 : 4 (c) H₂BDC 和 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O=1 : 10 (d)MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料 (e) 三元纳米复合材料局部放大图

图 1 不同有机配体与金属离子配比下的 MOF-5 和三元复合材料的 SEM 图

2.2 MCC/MOF-5/罗丹明 B 三元复合材料的 X 射线衍射分析

MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的 XRD 图像如图 2 所示。在图 2 中,2θ=15.5 °为 MOF-5 的衍射峰,归属于(400)晶面^[17,18]。2θ=22.3 °和 34.5 °是纤维素的衍射峰,归属于(002)晶面和(040)晶面^[19]。2θ=25 °的衍射峰为 RhB 的衍射峰^[10]。XRD 的结果表明,MOF-5、纤维素及 RhB 均存在于制备的复合材料中。

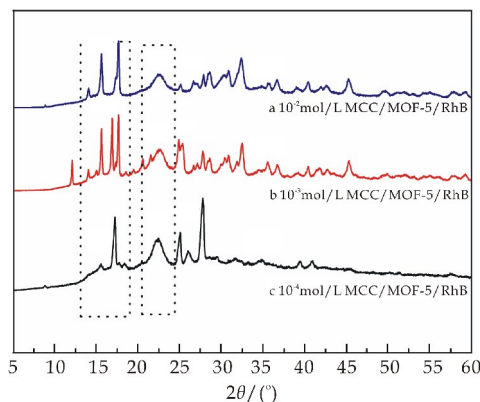


图 2 不同浸泡浓度下复合材料的 X 射线衍射(XRD)图

2.3 MCC/MOF-5/罗丹明 B 三元复合材料的 FTIR 分析

MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的红外谱图如图 3 所示. 由于对苯二甲酸的对称与不对称振动, 其红外光谱在 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近处展示出伸缩带, —Zn—O— 键在 474 cm^{-1} 处发生特征伸缩振动^[20], 说明形成了 MOF-5. $3\,624\text{ cm}^{-1}$, $3\,633\text{ cm}^{-1}$ 是纤维素醇羟基的振动峰^[21]. 从图 3 可以看出 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 为 —C=O— 键的特征峰, $1\,336\text{ cm}^{-1}$, $1\,332\text{ cm}^{-1}$, $1\,290\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是不对称 —C—O—C— 的伸缩振动峰^[20]. 这些结果表明 MOF-5 通过酯键和纤维素结合. 在图 3 中, $1\,622\text{ cm}^{-1}$ 是芳胺盐 C=N+R_2 的伸缩振动吸收峰, $1\,477\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环骨架伸缩振动吸收峰, 表面成功负载了荧光染料^[21]. 结合 XRD 及 SEM 图结果可知, 实验成功制备了 MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料.

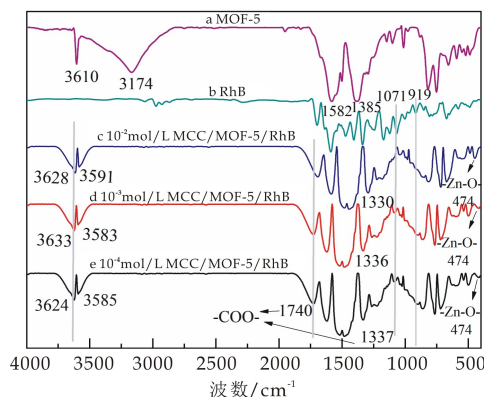


图 3 MOF-5、RhB 和不同浸泡浓度下复合材料的红外光谱图

2.4 MCC/MOF-5/罗丹明 B 三元复合材料的紫外分析

MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的紫外

曲线如图 4 所示. 从图 4 可知, 由不同浓度的 RhB 的 CH_2Cl_2 溶液制得的纤维素/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料在 558 nm 和 559 nm 处均有很强的吸收, 其为 RhB 的特征吸收峰, 说明 RhB 成功负载到 MCC/MOF-5 复合材料上. 随着 RhB 浸泡液的浓度减小, 三元纳米复合材料紫外吸收峰的强度逐渐减小, 说明纤维素/MOF-5 对 RhB 吸收的强度随 RhB 溶液浓度的减小而减低.

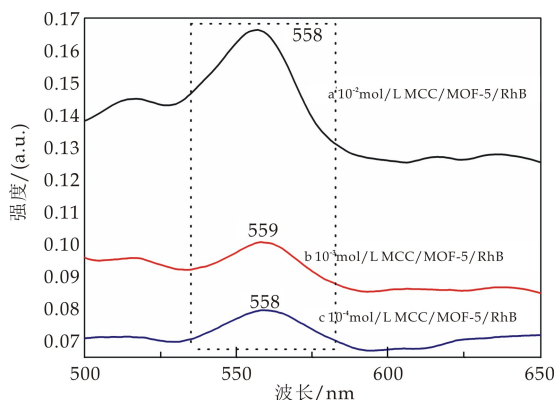


图 4 不同浸泡浓度下复合材料的紫外图

2.5 MCC/MOF-5/罗丹明 B 三元复合材料的荧光发光特性分析

图 5 为 MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料的荧光发光光谱图. 从图 5 可以看出, 不同负载浓度的三元纳米复合材料最大发射峰均不同, 随着浓度的减小, 最大发射峰发生 $9\sim 12\text{ nm}$ 蓝移. 这主要是因为 RhB 浓度越低, 溶剂化作用越弱, 与纤维表面化学键合力越弱, MCC/MOF-5 吸收的强度也越弱, 使得最大发射波长变短^[14]. 在较小染料浓度下, 染料浓度增大, 荧光强度增强, 但当染料浓度达到一定值时, 染料聚集现象加重, 继续增大染料浓度, 荧光强度反之下落.

从图 5 和图 6 可以看出, 当染料浓度位于 $10^{-2}\sim 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时, 随着染料浓度的递减, 复合材料的发光强度依次增大, 原因在于染料浓度越小, 染料以单体存在的形式就越多, 染料发生聚集的机率就越小, 染料在 MOF-5 孔道中和纤维表面的分散性就越好.

从图 6 还可以明显看出, 当荧光染料浓度为 10^{-2} mol/L 时, 荧光强度急剧下降, 因此当染料浓度过大时甚至会引起荧光淬灭, 这是由于染料浓度过高, 染料容易发生聚集, 以二聚体或多聚体的形式存在, 导致荧光性能得不到体现.

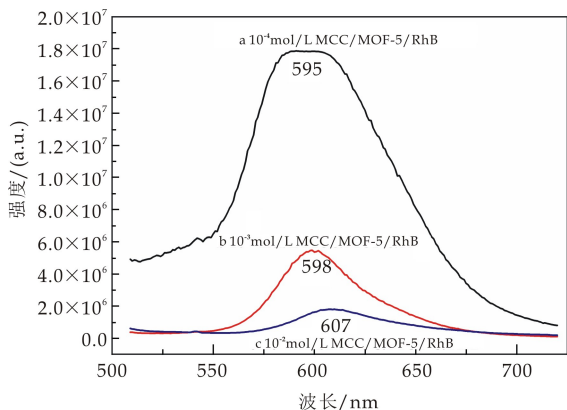


图 5 不同浸泡浓度下复合材料的
荧光发光光谱图

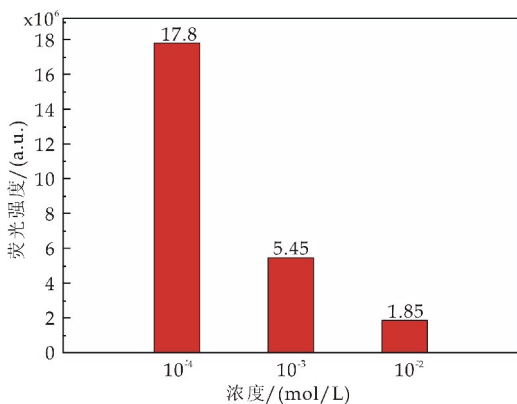


图 6 不同浸泡浓度下复合材料的
荧光强度

3 结论

- (1)降低有机配体与金属离子的比例有利于降低所合成的 MOF-5 的尺寸。当 $H_2BDC:Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O=1:10$ 时,可制备出纳米级 MOF-5,其尺寸为 20 nm。
- (2)采用原位生长法制备出 MCC/MOF-5/RhB 三元纳米复合材料,MOF-5 纳米粒子在 MCC 表面均匀分布,MCC/MOF-5 对 RhB 吸收的强度随溶液浓度的升高而增大。
- (3)当 RhB 浓度位于 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L 时,随着染料浓度的递减,复合材料的发光强度依次增大。

参考文献

[1] 秦传香,秦志忠. 纺织用荧光染料的研究[J]. 印染助剂, 2005,22(9):1-3.
[2] 石兆华. 金属离子荧光传感器和功能稀土配合物的研究 [D]. 兰州:兰州大学,2014.
[3] 王姣亮. 菲咪唑、罗丹明、荧光染料的合成及其应用研究 [D]. 长沙:湖南大学,2014.
[4] 陈 颀. 罗丹明荧光染料的 TICT 作用机制及荧光探针的应用研究[D]. 长沙:中南大学,2013.

[5] S Yang,J A Ramirez Cuesta,R Newby,et al. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework [J]. Nature Chemistry,2015,7(2):121-129.
[6] Yang Q,Zhang M,Song S,et al. Surface modification of PCC filled cellulose paper by MOF-5 ($Zn_3(BDC)_2$) metal-organic frameworks for use as soft gas adsorption composite materials[J]. Cellulose,2017,28:1-10.
[7] He Y,Zhou W,Qian G,et al. Methane storage in metal-organic frameworks[J]. Chem. Soc. Rev.,2014,43(16): 5 657-5 678.
[8] S Xiang,Y He,Z Zhang,et al. Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions[J]. Nature Communications,2012,3: 954-956.
[9] Li J,Cheng S,Zhao Q,et al. Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34 (3): 1 377-1 382.
[10] 王海君,朱广山,张可勇,等. 金属有机骨架复合材料 RhB/MOF-5 的制备及其发光性质[J]. 高等学校化学学报,2009,30(1):11-13.
[11] 王海君. 金属-有机骨架化合物的组装及膜的制备[D]. 长春:吉林大学,2008.
[12] Wilkinson F,Leicester P A,Ferreira L F V,et al. Photochemistry on surfaces triplet-triplet energy transfer on microcrystalline cellulose studied by diffuse reflectance transient absorption and emission spectroscopy[J]. Photochemistry & Photobiology,2010,54(4):599-608.
[13] Pujiasih S,Kurnia,Masykur A,et al. Silylation and characterization of microcrystalline cellulose isolated from indonesian native oil palm empty fruit bunch[J]. Carbohydrate Polymers,2018,184:74-81.
[14] Kanemitsu S,Li Fuhuo,Kamata Y,et al. Mathematical foundations of fluid dynamics[J]. Basic Sciences Journal of Textile Universities,2016,29(3):275-285.
[15] 许碧琼,吴玉通. 新型发光材料[J]. 华侨大学学报(自然科学版),1995,16(3):333-337.
[16] Abuzalat O,Wong D,Elsayed M,et al. Sonochemical fabrication of Cu(II) and Zn(II) metal-organic framework films on metal substrates[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2018,45:180-188.
[17] 徐 娜,李 菁,冯占恒,等. 金属-有机框架 MOF-5 的制备与表征[J]. 实验技术与管理,2012,29(1):49-50.
[18] 贺良灿. 金属-金属有机骨架化合物杂化材料的合成及性能研究[D]. 北京:清华大学,2013.
[19] 强丹丹. 杂多酸选择性水解纤维素技术与机理的研究 [D]. 西安:陕西科技大学,2016.
[20] Kaye S S,Dailly A,Yaghi O M,et al. Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $Zn_4O(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129 (46): 14 176-14 177.
[21] 宋秋生,徐园好,朱小飞. 微乳液法 SiO_2 /罗丹明 B 荧光杂化纳米微球的制备与表征[J]. 发光学报,2011,32(8): 798-820.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0006-05

交联聚甲基丙烯酸甲酯/复合芯材相变 纳米胶囊的制备与性能

周建华^{1,2}, 赵姣姣^{1,2}, 崔艳娇¹, 程文静³

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 清远市宏图助剂有限公司, 广东 清远 511500)

摘 要:采用无皂乳液聚合法制备以正十八烷和硬脂酸丁酯复合相变材料为芯材、聚甲基丙烯酸甲酯为壁材的相变纳米胶囊, 分别引入季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)和 N,N'-亚甲基双丙烯酸酰胺(BIS)对壁材聚合物进行交联改性, 透射电镜(TEM)结果表明, PETA 交联的纳米胶囊形貌更为规整, 分散性和成囊性较好. 然后, 用示差扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)对 PETA 交联的纳米胶囊和未交联的纳米胶囊进行储热性能和耐热性能分析表明, 交联剂的引入增大了复合相变材料和壁材聚合物的起始失重温度, 稳定性得到提高, 且交联剂赋予聚合物的致密交联网络阻缓了芯材的逸出, 相变焓升高.

关键词:相变材料; 纳米胶囊; 聚甲基丙烯酸甲酯; 交联; 储热性能
中图分类号:O633.14 **文献标志码:**A

Preparation and property of nanoencapsulated binary phase change materials with crosslinked poly(methyl methacrylate)

ZHOU Jian-hua^{1,2}, ZHAO Jiao-jiao^{1,2}, CUI Yan-jiao¹, CHENG Wen-jing³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. HT Fine Chemical Co., Ltd., Qingyuan 511500, China)

Abstract: Nanoencapsulated phase change materials with n-octadecane and n-butyl stearate as binary cores and crosslinked poly(methyl methacrylate) as shell were prepared through surfactant-free emulsion polymerization. Pentaerythritol triacrylate (PETA) and N,N'-methylene bisacrylamide (BIS) were used as crosslinking agents to modify the shell polymer, respectively. The results of transmission electron microscopy (TEM) showed that the morphology of nanocapsules with PETA as crosslinking agent was more regular and had better dispersive and cystic properties, compared with BIS as crosslinking agent. Then, the thermal storage and heat resistance properties of PETA crosslinked nanocapsules and uncrosslinked nanocapsules were analyzed by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analyzer (TGA), showing that the introduction of crosslinking agent can effectively improve the stability of nanocapsules based on the increase of initial weight loss temperature of the binary phase change materials and shell polymer, and the dense crosslinking network en-

* 收稿日期:2018-09-03

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(16JF006); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JZ003); 广东省清远市科技计划项目(2018D008)

作者简介:周建华(1973—),女,河南辉县人,教授,博士,研究方向:纺织品功能整理剂的合成及应用

dowed by crosslinking agent can slow down the escape of core material and thus increase the phase change enthalpy.

Key words: phase change materials; nanocapsules; poly(methyl methacrylate); crosslinking; thermal energy storage

0 引言

随着能源和环境面临的日渐严峻的形势,能源的合理开发和有效利用引起了人们的广泛关注.相变材料作为热能存储材料,可以在确定的温度区间内通过物理相转变吸收、存储和释放大量的潜热,具有蓄热密度高、相变过程近似等温、可重复循环利用等优点,成为近年来能源和材料学新的研究领域^[1].石蜡类相变材料因具有高的潜热焓、合适的相变温度区间、性能稳定、原料无毒无腐蚀的优点而被广泛使用,其中正十八烷的相变温度因接近人体的热舒适温度成为相变材料的首选.然而,单一的相变材料的相变温度范围窄,无法满足不同应用领域的温度需求.硬脂酸丁酯作为另一相变材料,其与正十八烷的复配为解决此问题提供了新的途径.同时,针对这类固-液相变材料在使用时的导热率低、熔融泄露问题,将相变功能材料与高分子材料复合构筑高导热高蓄热效率的相变纳米胶囊,不仅通过增大比表面积使热传导速率加快,而且克服了相变材料与其它材料的界面相容性问题,使其成为智能调温织物、节能环保建筑、余热回收利用和电子器件热调控等领域的研究热点^[2-4].

以壁材聚合物作载体包覆复合相变材料对芯材有一定的保护作用,可以提高相变纳米胶囊的储热效率和耐热性能.甲基丙烯酸甲酯经聚合可以赋予相变纳米胶囊优异的粘结性和耐候性,且与复合相变材料有较好的亲脂性,然而其低的机械强度不利于实际应用.通过引入交联剂对聚合物改性形成致密的三维交联网络结构,可以提高聚合物壁材的刚性和强度.本文以正十八烷和硬脂酸丁酯复合相变材料为芯材,聚甲基丙烯酸甲酯为壁材,通过无皂乳液聚合法制备相变纳米胶囊,并研究了交联剂种类和用量对纳米胶囊转化率、粒径、形貌、储热和耐热性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

正十八烷(C18,分析纯),上海阿拉丁科技股份有限公司;硬脂酸丁酯(BS,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS,分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA,分析纯),国药集团化

学试剂有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS,分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;烷基乙烯基磺酸盐(AVS,工业品),上海忠诚精细化工有限公司.

1.2 相变纳米胶囊的制备

将1.6 g C18和2.4 g BS在40℃的恒温水浴中融化,磁力搅拌30 min,冷却到室温后得到复合相变材料.然后,将复合相变材料、8.0 g MMA、0.8 g PETA混合溶液超声分散30 min,形成均匀的油相.接着,将油相溶液加入到含0.5 g AVS的60.0 g水中,采用超声波细胞粉碎机乳化15~20 min,形成稳定的水包油预乳液.最后,将预乳液转移到250 mL的三口烧瓶中,在N₂气氛下逐滴加入含0.2 g APS的15 g水溶液,引发聚合反应,75℃下保温反应5 h,即得到相变纳米胶囊乳液.

1.3 测试及表征

1.3.1 单体转化率

采用重量法测定相变纳米胶囊乳液的单体转化率.将2 g的纳米胶囊乳液滴加于称量盘上,加2滴阻聚剂对苯二酚溶液.然后,将其置于120℃的干燥箱中干燥至恒重.

1.3.2 粒径和粒径分布

采用英国Malvern公司的Zetasizer NANO-ZS90纳米粒度表面电位分析仪测定相变纳米胶囊的粒径和粒径分布.

1.3.3 形貌测试

采用美国FEI公司的Tecnai G2 F20透射电子显微镜(TEM)观察相变纳米胶囊的微观形貌.

1.3.4 DSC测试

采用美国TA公司的DSC-Q2000示差扫描量热仪测试相变纳米胶囊的储热性能.测试在N₂保护下,0℃~80℃的温度范围内,以5℃/min的升温速率进行.

1.3.5 TGA测试

采用美国TA公司的TGA Q500热重分析仪测试相变纳米胶囊的热稳定性,测试在N₂保护下,室温~700℃的温度范围内,以10℃/min的升温速率进行.

1.3.6 FTIR测试

采用德国Bruker公司的VERTE70傅里叶红外光谱分析仪对相变纳米胶囊进行测试.使用KBr压片法制样,波数扫描范围为4 000~400 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 交联剂种类对相变纳米胶囊的影响

以交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)改性聚甲基丙烯酸甲酯制备相变纳米胶囊,与未加交联剂所制得的纳米胶囊进行转化率、粒径和表面形貌的比较。

图 1 为以 BIS 和 PETA 为交联剂制备的相变纳米胶囊的单体转化率和粒径分布图。由图 1 可见:与未加交联剂的相变纳米胶囊相比,交联剂 BIS 和 PETA 的加入都使纳米胶囊的单体转化率有所提高,这是因为官能度为 2 的 BIS 交联剂和官能度为 4 的 PETA 交联剂提供的可交联基团可促进单体间的聚合反应^[5]。另外,未加交联剂的相变纳米胶囊的粒径 D_h 约为 162 nm,分散指数 PDI 为 0.213, BIS 交联和 PETA 交联的相变纳米胶囊的 D_h 分别为 150 nm 和 130 nm, PDI 分别为 0.183 和 0.188。交联剂的添加使相变纳米胶囊的 D_h 和 PDI 明显减小,这可能是由于交联剂的存在提高了聚合物的交联密度而降低了其溶解度,聚合物通过不断地凝聚成核使乳胶粒数目增加,粒径及粒径分散指数减小^[6]。

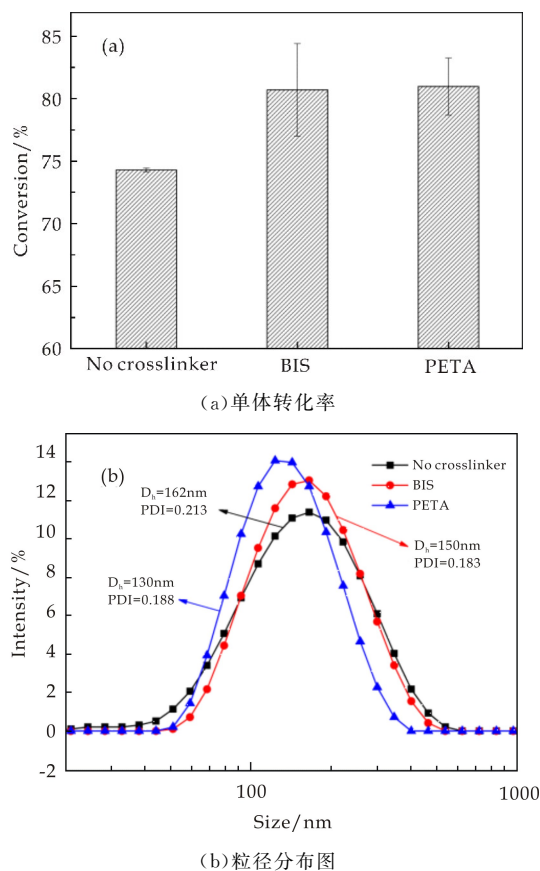
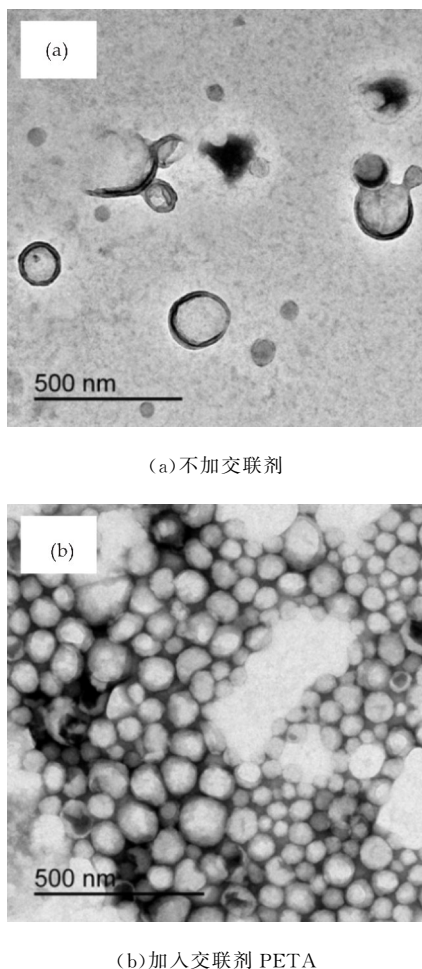
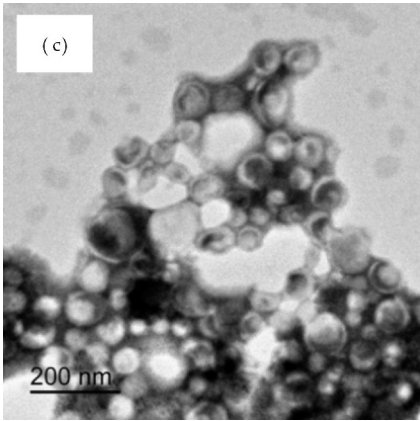


图 1 以 BIS 和 PETA 为交联剂制备的相变纳米胶囊的单体转化率和粒径分布图

为了研究不同种类交联剂对相变纳米胶囊微

观形貌的影响,对不加交联剂、PETA 交联和 BIS 交联的相变纳米胶囊作了 TEM 表征。如图 2 所示,制备的纳米胶囊基本呈球状,具有清晰的核壳结构。然而,不加交联剂的纳米胶囊出现了因壁材包覆不致密引起的“塌陷”、“中空”形貌(如图 2(a)所示),与之相比,交联剂改性的纳米胶囊的“塌陷”、“中空”形貌明显减少(如图 2(b)和(c)所示),这是因为交联剂提供的可交联基团促使聚合物交联形成更致密的三维网络结构,从而提高纳米胶囊壁材的致密性使其形貌更加规整。同时,PETA 交联和 BIS 交联的相变纳米胶囊的形貌也有所差别,PETA 交联的纳米胶囊形貌完整、破损较少,而 BIS 交联的纳米胶囊相互粘结,成囊性较差。这是因为疏水性交联剂 PETA 能充分促进聚合物的交联,从而改善壁材的致密性和纳米胶囊的成囊性。而交联剂 BIS 的亲水性会使得一部分 BIS 分子存在水相中,使得参与单体聚合的 BIS 分子减少,因此交联剂 BIS 对提高壁材致密性效果不显著,制备的纳米胶囊成囊性也欠佳。综上所述,与交联剂 BIS 相比,交联剂 PETA 具有类似于 MMA 的酯基和不饱和双键,二者相容性较好,更有利于增加壁材聚合物的交联网络密度。





(c)加入交联剂 BIS

图 2 不加交联剂、加入交联剂 PETA 和 BIS 的相变纳米胶囊的 TEM 图

2.2 交联剂用量对相变纳米胶囊的影响

图 3 是以交联剂 PETA 制备的相变纳米胶囊为研究对象,考察了 PETA 用量对纳米胶囊转化率和粒径分布的影响.由图 3(a)可知,当 PETA 用量从 2.5 wt% 增大到 10 wt%,单体转化率逐渐增大,继续增加 PETA 用量,转化率又开始减小.这可能是反应初期聚合物链中 PETA 链段较少,聚合物交联度随 PETA 用量的增加而增大,转化率增大.而当 PETA 用量高于 10 wt% 时,在油相液滴内部产生的聚合物链会过度交联,体系粘度增大,PMMA 分子链的运动受到限制,转化率降低.

由图 3(b)可知,纳米胶囊的粒径和粒径分布随着 PETA 用量的增加先减小后增大.这归因于聚合物的交联程度随着 PETA 用量的增加而增大,从而减小纳米胶囊粒径.然而,过多的 PETA 会使得运动着的乳胶粒因碰撞而相互粘结,粒径增大^[7].

2.3 相变纳米胶囊的储热性能

图 4 是未加交联剂和 PETA 交联的相变纳米胶囊的 DSC 曲线.由图 4 可见,PETA 交联的相变纳米胶囊的熔化峰值温度与未交联的纳米胶囊相比略有升高,说明交联剂改性的聚合物壁材延缓了相变材料的热传递.同时,PETA 交联的相变纳米胶囊的熔融焓 40.75 J/g 略高于未交联的纳米胶囊的熔融焓 31.79 J/g.这可以被解释为:MMA 单体与 PETA 交联剂协同作用以形成高机械强度且致密的三维交联网络结构的聚合物壁材,有效缓解了复合相变材料经壁材扩散而泄露的问题,实现了对复合相变材料更好地包覆,使得相变纳米胶囊有较好的储热性能^[5,8].

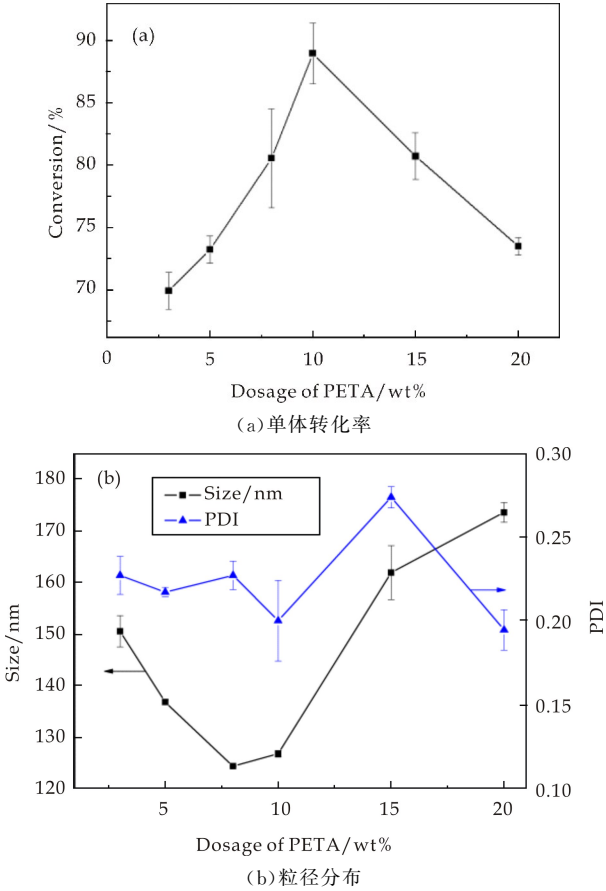


图 3 不同 PETA 用量的相变纳米胶囊的单体转化率和粒径分布曲线

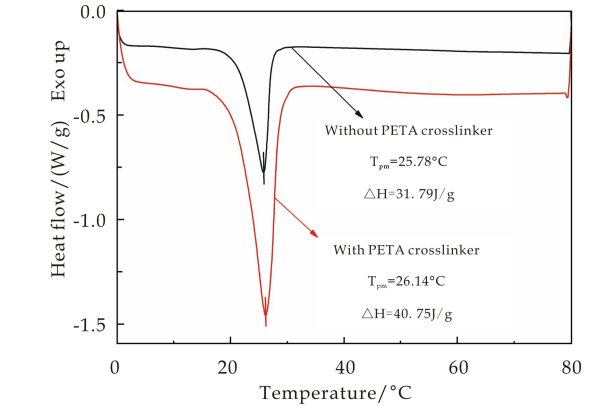


图 4 不加交联剂和 PETA 交联的相变纳米胶囊的 DSC 曲线

2.4 相变纳米胶囊的耐热性能

图 5 是不加交联剂和 PETA 交联的相变纳米胶囊的 TGA 曲线.由图 5 可知,这两种纳米胶囊都有两个失重阶段.

第一阶段是复合相变材料从纳米胶囊逸出所致.在此阶段,PETA 交联的相变纳米胶囊中相变材料的起始失重温度在 162 °C 附近,高于未交联的纳米胶囊的 142 °C,说明复合相变材料被交联剂

PETA 改性的 PMMA 聚合物包覆成纳米胶囊后,明显提高了其耐热稳定性。

第二阶段的失重是壁材聚合物的分解引起的。在此阶段,PETA 交联的相变纳米胶囊中壁材聚合物的起始失重温度 357 °C 高于未交联的纳米胶囊的 347 °C ,表明交联剂 PETA 改性壁材聚合物形成的致密三维交联网络结构,不仅使复合相变材料难以随着温度升高从纳米胶囊逸出,而且提高了壁材的机械强度和耐热性能。因此,相变纳米胶囊的耐热性在一定程度上取决于壁材聚合物的交联密度。

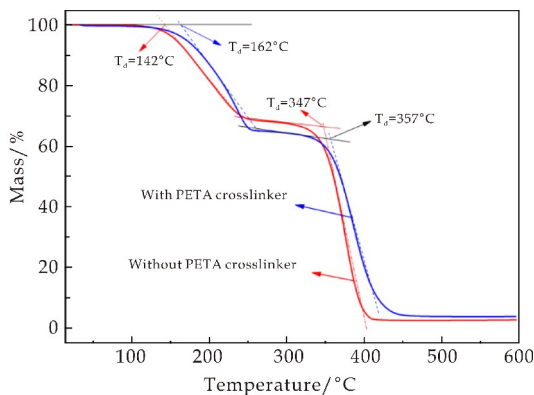


图 5 不加交联剂和 PETA 交联的相变纳米胶囊的 TGA 曲线

2.5 交联剂改性的相变纳米胶囊的红外光谱分析

图 6 是 PETA 交联的相变纳米胶囊的 FTIR 谱图。由图 6 可知,2 957、2 918 和 2 849 cm^{-1} 三处的吸收峰分别对应于甲基的不对称伸缩振动、亚甲基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,且在 717 cm^{-1} 存在着四个以上亚甲基组成的长链的平面摇摆振动吸收峰,说明相变纳米胶囊成功包覆了复合相变芯材。1 740 cm^{-1} 、1 250 cm^{-1} 和 1 177 cm^{-1} 处的红外吸收峰与羧酸甲酯基中羰基、醚键的特征吸收峰相对应,说明在相变纳米胶囊的红外谱图中出现了单体和交联剂的红外吸收峰。

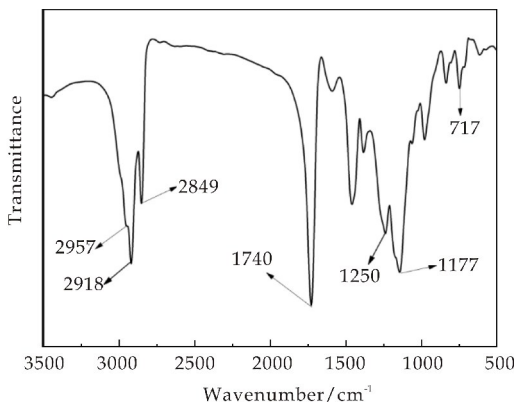


图 6 PETA 交联的相变纳米胶囊的 FTIR 谱图

3 结论

以正十八烷和硬脂酸丁酯复合相变材料为芯材,聚甲基丙烯酸甲酯为壁材,通过无皂乳液聚合制备相变纳米胶囊。结果表明,交联剂种类对纳米胶囊的形貌有明显影响,季戊四醇三丙烯酸酯交联剂制备的纳米胶囊较 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联得到的纳米胶囊形貌更为规整,分散性和成囊性也较好,粒径在 130 nm 左右。季戊四醇三丙烯酸酯交联剂的引入增大了复合相变材料和聚合物的起始失重温度,提高了芯材和壁材的耐热稳定性。并且,季戊四醇三丙烯酸酯交联剂的可交联基团促使聚合物形成致密的三维交联网络,阻止了芯材的泄露,相变熔点升高。

参考文献

- [1] Wang T, Wang S, Luo R, et al. Microencapsulation of phase change materials with binary cores and calcium carbonate shell for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2016, 171: 113-119.
- [2] Jiang F, Wang X, Wu D. Design and synthesis of magnetic microcapsules based on n-eicosane core and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid shell for dual-functional phase change materials [J]. Applied Energy, 2014, 134: 456-468.
- [3] Li J, Liu H, Wang X, et al. Development of thermoregulatory enzyme carriers based on microencapsulated N-docosane phase change material for biocatalytic enhancement of amylases[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 9(5): 8 396-8 406.
- [4] Chen Z, Wang J, Yu F, et al. Preparation and properties of graphene oxide-modified poly (melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 21(3): 11 624-11 630.
- [5] 丘晓琳,唐国翌,宋国林,等. 交联聚甲基丙烯酸月桂酯/正十八烷相变微胶囊的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 55-57.
- [6] 顾相伶,朱晓丽,孔祥正,等. 乙醇或乙醇-水为新的溶剂体系沉淀聚合制备单分散聚合物微球[J]. 化学学报, 2009, 67(21): 2 486-2 494.
- [7] 刘欢,魏忠. 聚甲基丙烯酸丁酯纳米粒子乳液的制备工艺[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 382-386.
- [8] 丘晓琳. 丙烯酸树脂基相变储能微胶囊的制备与性能研究[D]. 北京:清华大学, 2013.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0011-07

新型含醛基两性聚氨酯复鞣剂的制备与性能

许伟^{1,2}, 柴晓叶^{2,3}, 王学川^{1,2}, 李季^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、2,4-二羟基苯甲醛(DD-BA)、N-甲基二乙醇胺(N-MDEA)和 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为原料,通过聚加成反应制得一种新型含醛基两性聚氨酯(AAPU)复鞣剂。利用红外光谱(FT-IR)、纳米粒度仪和透射电镜分别对 AAPU 复鞣剂的结构、AAPU 乳液的粒径、带电情况及胶粒形貌进行表征。再将 AAPU 复鞣剂应用于植鞣轻革的复鞣中,考察其对坯革与阴离子染料的结合能力及坯革性能的影响。结果表明,AAPU 复鞣剂具有预期的结构。乳液平均粒径为 42.6 nm,等电点为 5.16,具有明显的两性,乳胶粒呈较规则球形。复鞣试验结果表明,AAPU 复鞣剂提高了坯革与阴离子染料的结合能力,经过 AAPU 复鞣剂处理后的坯革,其对染料的吸收率高达 99%,染色浴液透明清亮;坯革染色均匀、色泽饱满,K/S 值、坯革增厚率以及物理机械性能均高于传统丙烯酸树脂复鞣剂处理后的坯革,表明 AAPU 复鞣剂对植鞣轻革具有良好的复鞣性能。

关键词:醛基;两性聚氨酯;皮革复鞣剂;染料吸收率

中图分类号:TS529.2

文献标志码:A

Preparation and properties of novel amphoteric polyurethane retanning agent containing aldehyde groups

XU Wei^{1,2}, CHAI Xiao-ye^{2,3}, WANG Xue-chuan^{1,2}, LI Ji^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: An new amphoteric polyurethane retanning agent containing aldehyde groups (AAPU) was prepared by polyaddition reaction of isophorone diisocyanate (IPDI), polytetrahydrofuran glycol (PTMG), 2,4-dihydroxybenzaldehyde, 2,2-dihydroxymethylpropionic acid (DMPA) and N-methyldiethanolamine (N-MDEA). The structure of AAPU was characterized by FT-IR. The particle size, charge characteristic and morphology of latex particles were measured by nano particle size meter and transmission electron microscopy, respectively.

* 收稿日期:2018-08-21

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2017YFB0308500)

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

Then, AAPU was applied as a retanning agent in less vegetable tanning system to investigate its effect on dye-binding capacity of the retanned vegetable leather and physical and mechanical properties of the crust leather. Results showed that the product had the expected structure. AAPU latex particles presented regular sphere with an average diameter of 42.6 nm. Its isoelectric point was 5.16. The application trial indicated that the AAPU retanning agent can improve the binding capacity between leather and anion dye in the retanning process. The dye absorption rate of the crust leather was up to 99% and the dyeing liquor was clear. Furthermore, color of the crust leather was uniform and full and its K/S value, thickening rate and physical-mechanical properties were higher than that of the retanned leather by acrylic resin retanning agent. The above results show that AAPU possesses the good retanning property in less vegetable tanning system.

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

0 引言

复鞣是对经过初鞣皮坯进行的再次鞣制作用,是主鞣后皮革品质提升的关键,因此被称为制革过程中的“点金术”^[1-4]。目前大多数的复鞣剂为阴离子型,主要适用于铬鞣革的复鞣加工。但是铬鞣法正面临一系列可能导致环境^[5,6]风险的问题,逐渐成为制约皮革工业持续发展的技术瓶颈。因此,国际上许多发达国家都将开发无铬生态皮革制造技术作为皮革工业最重要的发展方向。与铬鞣革相比,经非金属鞣制加工的坯革在湿态条件下其表面及纤维内部缺乏大量呈正电荷的金属离子,阴电性强,故它与传统阴离子复染材料的反应性较差,从而导致非金属鞣革的复染效果大大下降。因此,研究与非金属鞣制体系相匹配的高性能复鞣剂等关键染整材料至关重要。

聚氨酯复鞣剂由于分子链中含有与皮革胶原肽链结构相似的部分,可赋予成革优异的综合性能^[7]。而两性聚氨酯复鞣剂中含有氨基、羧基等活性基团,可明显改善皮革的物理力学性能,并且在染色工序不会带来浅色效应,近年来越来越受到皮化材料研究人员的重视^[8]。Li 等^[9]利用胶原蛋白改性聚氨酯制得一种胶原基两性聚氨酯复鞣剂,该复鞣剂对皮革的填充效果良好,整理后坯革的物理机械性能有所提高,解决了浅色效应的问题。银召霞等^[10]用咪唑封端水性聚氨酯复鞣剂并将其用于皮革复鞣中,分析了咪唑封端水性聚氨酯复鞣剂的助染性及促进纤维分散的作用,结果表明该复鞣剂拥有较好的助染和分散坯革胶原纤维的性能。此外,马春彦等^[11]将聚氨酯与聚丙烯酸和丁烯醛共聚制备的复鞣剂对皮革具有选择填充作用,能有效

降低皮革部位差率且对皮革有较好的增厚作用。马春彦等^[12]以丙烯酸、可聚合非离子型聚氨酯大单体及巴豆醛为原料,采用氧化还原引发体系合成了高分子鞣剂,该鞣剂可将裸皮的收缩温度提高 11℃。但上述聚氨酯分子中没有同时既具有两性的特点又包含高反应活性基团醛基,且均应用于铬鞣革的复鞣加工中,并没有对其在非金属鞣制体系的适用性进行研究。

基于此,本文以异佛尔酮二异氰酸酯、聚四氢呋喃醚二醇、2,4-二羟基苯甲醛、2,2-二羟甲基丙酸、N-甲基二乙醇胺为原料,利用聚加成反应制备了一种新型含醛基两性聚氨酯(AAPU)复鞣剂,其分子链中含有高反应活性的醛基,利用它与胶原纤维分子链中的碱性氨基间生成多点结合,有望提高此鞣剂与坯革的结合牢固度。此外,还将 AAPU 复鞣剂应用于植鞣轻革的复鞣中,并以阴离子染料为代表,考察 AAPU 复鞣剂在非金属鞣革体系对阴离子整饰材料的反应效果以及坯革物理机械性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),AR,上海迪柏化学品技术有限公司;聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、2,4-二羟基苯甲醛(DDBA)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),AR,上海麦克林生化科技有限公司;N-甲基二乙醇胺(N-MDEA),AR,阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),AR,天津市富宇精细化工有限公司;植鞣轻革,自制;Genasol Black A-BLG,河北永泰化工有限公司;丙烯酸树

脂复鞣剂,四川亭江新材料股份有限公司;其他试剂不做说明均为分析纯.

1.1.2 主要仪器

VERTE70 傅立叶变换红外光谱,德国 Bruker 公司;纳米粒度仪 Nano-ZS,英国 Malvern 公司;Tecnai G2 F20S-TWIN 透射电子显微镜;美国 FEI 公司,测色配色系统,CI7800,美国爱色丽 X-Rite.

1.2 含醛基两性聚氨酯(AAPU)复鞣剂的制备

分别将 IPDI 和真空脱水处理的 PTMG(M_n = 2 000)按照一定比例先后加入配有搅拌与冷凝装置的干燥的 250 mL 三口烧瓶中,加入两滴

DBTDL,混合均匀后升温到 40 ℃ 反应 30 min,然后升温到 70 ℃ 反应 1 h 得到预聚体,接着升温到 80 ℃ 后分别加入 DMPA、N-MDEA 和 2,4-二羟基苯甲醛扩链反应 4 h(反应的过程中加入适量的丙酮调节体系的粘度),然后降温到 40 ℃,滴加 TEA 中和 30 min,最后高速搅拌的条件下缓慢加入蒸馏水进行乳化,减压蒸馏除去丙酮后得到含醛基两性聚氨酯复鞣剂.图 1 为含醛基两性聚氨酯复鞣剂的合成反应示意图.

为作对比,利用上述方法扩链仅用 DMPA 和 N-MDEA 以制备不含醛基的两性聚氨酯.

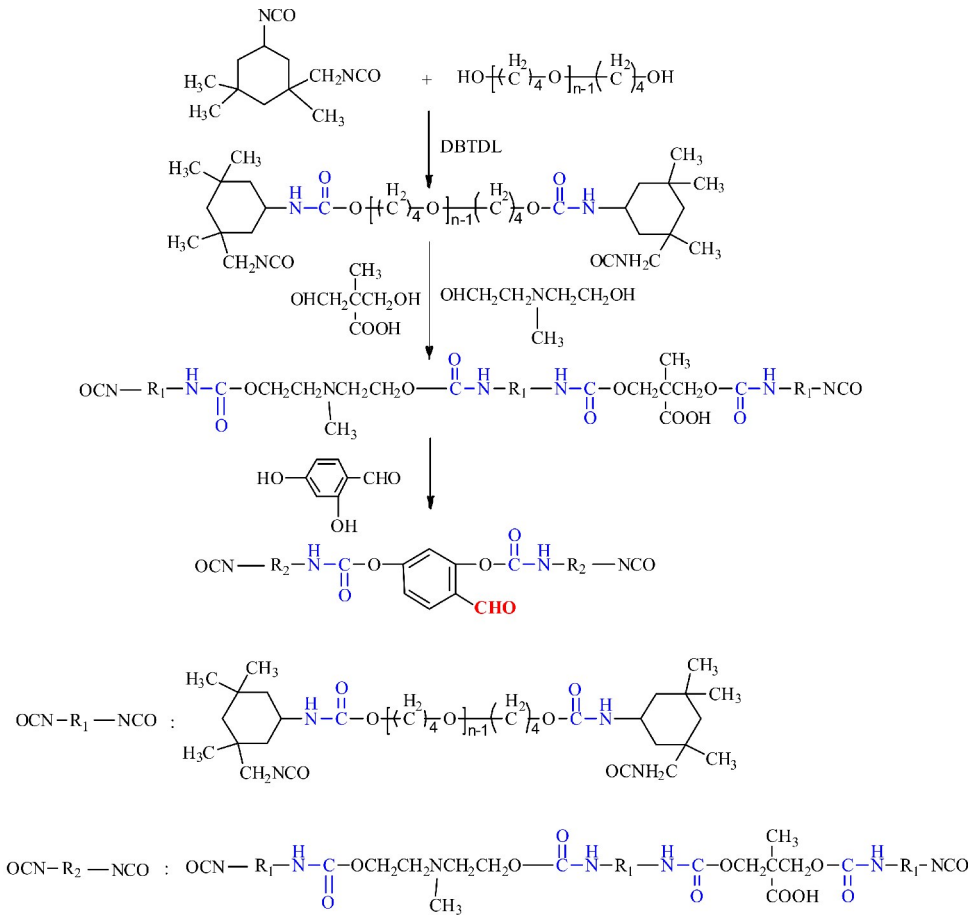


图 1 AAPU 复鞣剂的合成反应示意图

1.3 AAPU 的结构表征及性能检测

1.3.1 红外光谱

对于 2,4-二羟基苯甲醛粉末,将其和 KBr 粉末在 70 ℃ 真空干燥后,采用 KBr 压片法测试;成膜的聚氨酯采用薄膜法制样,以 ATM 模式测试,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描次数 32 次,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹.

1.3.2 AAPU 复鞣剂的等电点(pI)

将 AAPU 乳液稀释至固含量 0.5%,并用 0.1

mol/L 的 HCl 溶液或 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节乳液 pH,用 NANOZS 纳米粒度及电位分析仪,测试不同 pH 下乳液的 Zeta 电位.并根据 pH-Zeta 电位曲线求得 Zeta 电位为 0 时对应的 pH,即 AAPU 乳液的 pI^[13-15].

1.3.3 透射电子显微镜(TEM)

首先配制 2 wt% 的磷钨酸水溶液,用磷酸缓冲溶液将磷钨酸水溶液 pH 调节至 6~7,将待测的 AAPU 稀释到固含量 0.1%,然后将稀释后

AAPU 滴一滴到铜网上,然后用磷钨酸进行染色,染色 5~10 min 后用滤纸吸去多余的染液,在透射电子显微镜上观察其乳胶粒子形态。

1.4 应用工艺

(1)称重:将一张植鞣轻革分为两份,每一份作为基准进行 AAPU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂的复鞣实验;

(2)脱脂:水(25℃),200%皮重,脱脂剂(1.5%),40 min;

(3)水洗:水(25℃),水洗两次;

(4)中和:甲酸钠(1%)按 1:10 热水稀释,小苏打(0.8%)1:10 热水稀释,分三次加入,每次加入间隔 15 min,调节到 pH=6.5,再转动 2 h;

(5)水洗:水(25℃),200%皮重,15 min;

(6)复鞣:AAPU 复鞣剂或丙烯酸树脂复鞣剂(4%),鞣制 2 h;

(7)加脂:水(50℃),100%皮重,加脂剂 LQ-5(3%)热水溶解,1 h;

(8)染色:水(50℃),100%皮重,染料 SELLASET BLACK BR(2%),染色 1 h;

(9)固色:甲酸适量按 1:10 稀释加入,调节到 pH=3.6,再转动 30 min;

(10)静置:水洗出鼓,静置干燥。

1.5 复鞣后革的性能检测

1.5.1 抗张强度和撕裂强度

按标准方法^[16,17]分别检测 AAPU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后坯革的抗张强度和撕裂强度。

1.5.2 增厚率的检测

参考文献^[18]的方法分别测定 AAPU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂复鞣前后坯革定点处的厚度。在革的背臀部和腹胛部各取 5 个点进行测量,测量点成十字形,结果以算术平均值表示,精确到 0.01 mm。

1.5.3 染料吸收率的检测

将工艺中使用的染料配制成一定浓度的标准溶液,采用紫外分光光度计测定其最大吸收波长并绘制标准曲线^[19];收集染色初始和结束后的液体,分别稀释并测定吸光度,通过标准曲线计算液体中的染料含量,重复测量 3 次取平均值。染色初始液体中的染料含量为 A_1 ,染色结束后废液中的染料含量为 A_2 ;皮坯对染料的吸收率 = $(A_1 - A_2)/A_1 \times 100\%$ 。

1.5.4 坯革表面色度的检测

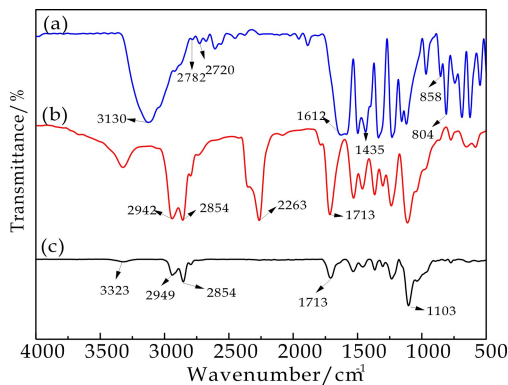
将鞣制过后的坯革剪成小块,使用测色配色系统进行检测坯革的表面色度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 分别为反应物 2,4-二羟基苯甲醛(a 曲线)、异佛尔酮二异氰酸酯(b 曲线)和产物含醛基两性聚氨酯(c 曲线)的红外光谱图。从图 2 可以看出:a 曲线 3130 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{O-H}}$ 伸缩振动吸收峰, $1612\sim 1435\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架伸缩振动吸收峰, 858 cm^{-1} 和 804 cm^{-1} 处为苯环孤立氢和苯环二氢相连的特征吸收峰, 2782 cm^{-1} 和 2720 cm^{-1} 处为醛基 C-H 的伸缩振动吸收峰。b 曲线 2942 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处为亚甲基不对称和对称伸缩振动吸收峰, 2263 cm^{-1} 处为 IPDI 中 -NCO 的特征吸收峰, 1713 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C=O}}$ 的振动吸收峰。c 曲线 3323 cm^{-1} 处为 $\delta_{\text{N-H}}$ 的伸缩振动吸收峰, 2942 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处为亚甲基不对称和对称伸缩振动吸收峰, 1713 cm^{-1} 处为 C=O 的振动吸收峰, 1103 cm^{-1} 处为 $\delta_{\text{C-O}}$ 的吸收振动峰, 2820 cm^{-1} 处有较弱的醛基 C-H 的伸缩振动吸收峰,而 2263 cm^{-1} 处 -NCO 的特征吸收峰几乎消失。

基于以上红外光谱分析,说明产物具有预期的结构。



a: DDBA; b: IPDI; c: AAPU

图 2 红外光谱图

2.2 AAPU 的等电点

图 3 为 AAPU 的 Zeta 电位与 pH 关系图。从图 3 可知, AAPU 的 pI=5.16, 随着 pH 的降低, AAPU 的 Zeta 电位先为负值且逐渐增大, 越过等电点后转变为正值然后逐渐增大, 表明 AAPU 具有明显的两性。当 $\text{pH} < 5.16$ 时, AAPU 分子中的叔胺基 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_2$ 在结合体系中的 H^+ 变为叔胺盐离子 $\text{CH}_3\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_2$, 表现为阳离子性, Zeta 电位为正值; 当 $\text{pH} > 5.16$

时,AAPU 分子中的羧基—COOH 失去质子变为羧酸根—COO⁻,表现为负电性,Zeta 电位为负值;当 pH=5.16 时,AAPU 乳液中因正负电荷相等而呈电中性,此时乳液的 Zeta 电位为零,对应的 pH 即为 AAPU 的等电点.因此本研究制备的含醛基两性聚氨酯复鞣剂用于非金属鞣革的复鞣加工中,一方面利用反应性醛基可与皮胶原纤维中的碱性氨基间生成共价键从而产生牢固结合;另一方面,其分子结构中的阳离子基团可提高皮革与阴离子湿整饰材料结合率,从而改善作为非金属鞣革复鞣剂的复鞣效果.

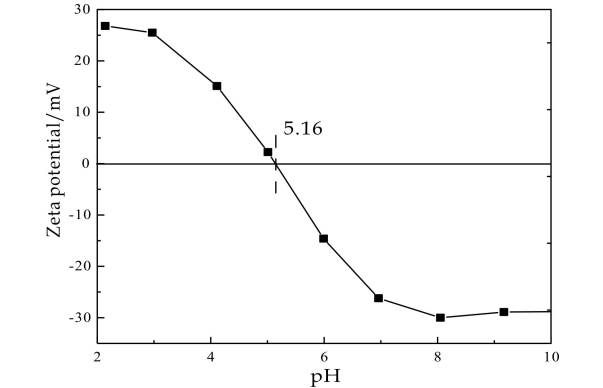


图 3 AAPU 复鞣剂的 Zeta-pH 关系图

2.3 AAPU 复鞣剂的 TEM 和粒径分布

分别用透射电镜和纳米粒度仪对 AAPU 乳液的乳胶粒形貌及粒径大小进行研究,其结果如图 4 和图 5 所示.

图 4(a)和(b)分别为 AAPU 乳胶粒放大不同倍数的 TEM 图.从图 4 中可以看出,AAPU 乳胶粒外观呈较规则的球形结构,粒径分布呈多分散状态,粒径大小为 20~150 nm.图 5 为 AAPU 的粒径分布图.从图 5 可知,乳液粒径分布为 20~130 nm,平均粒径为 42.6 nm,结果与 TEM 基本一致.而较宽的粒径分布能保证 AAPU 在纤维编织紧实部位的顺利渗透及在纤维编织疏松部位的有效填充.

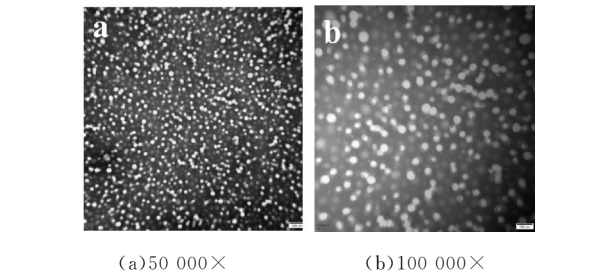


图 4 AAPU 乳胶粒的 TEM 图

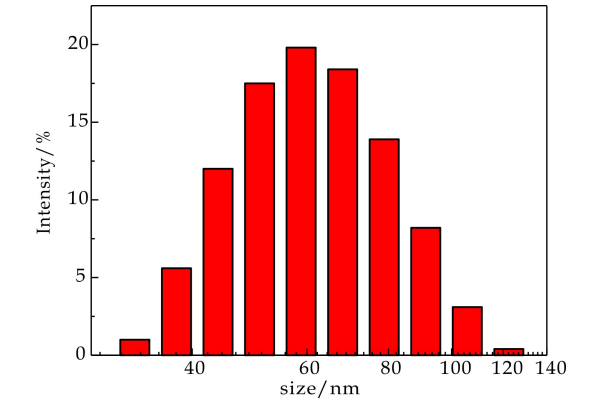


图 5 AAPU 乳液的粒径分布图

2.4 AAPU 复鞣剂的性能

2.4.1 对染料结合能力的影响

(1)染色溶液的光学照片

图 6(a)、(b)分别为丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯染色前后溶液的光学照片对比图.由图 6 可知,与染色操作开始前的溶液相比,丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后的皮坯染色后,溶液颜色稍微变浅;而经 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯染色后,溶液的颜色透明清亮.这表明经 AAPU 复鞣剂处理后的植鞣皮坯,更有利于染料的结合.分析原因为与皮胶原纤维相结合的 AAPU 复鞣剂分子中含有适量的正电荷基团,因而有利于阴离子染料的结合.

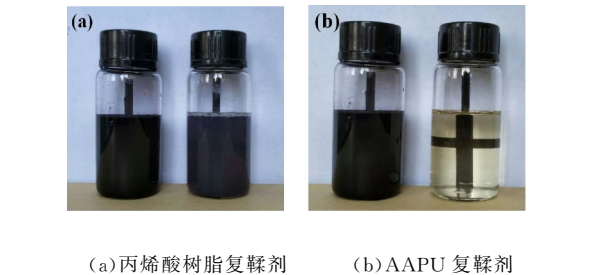


图 6 丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后皮坯染色前后溶液对比图

(2)染料的吸收率

表 1 是分别经过丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯对染料的吸收情况.由表 1 可知,使用丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后的皮坯染料吸收率为 85%,而使用 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯染料吸收率高达 99%.可以看出,经过 AAPU 复鞣剂处理后皮坯对染料的吸收率明显好于丙烯酸复鞣剂处理后的皮坯.

表 1 不同复鞣剂复鞣后的皮坯染料的吸收率	
皮坯	染料吸收率/%
丙烯酸树脂复鞣剂处理	85
AAPU 复鞣剂处理	99

(3) 皮坯表面的光学图片

图 7(a)、(b) 分别是经过丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯染色前后样品表面的光学照片。由图 7 可知, 经两种复鞣剂处理后的皮坯, 与染色前相比, 颜色均变深; 而 AAPU 复鞣剂复鞣染色后的坯革表面颜色明显深于丙烯酸树脂复鞣剂复鞣染色后的皮坯, 这表明 AAPU 复鞣剂复鞣的植鞣革更有利于阴离子染料吸收。

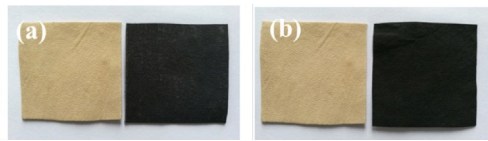
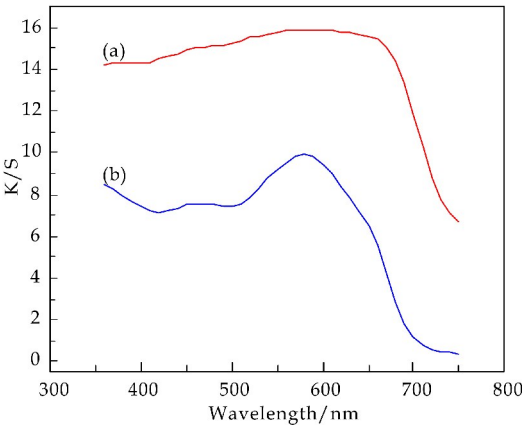


图 7 丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯染色前后样品表面的光学照片

(4) 染色后皮坯表面的色深度

图 8 中 a 曲线和 b 曲线分别是经过 AAPU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂复鞣染色后皮坯表面的色深值 K/S 曲线。K/S 常用于表示物体表面的色深度, 其值越大, 说明物体表面的颜色越深。由图 8 可知, 在波长为 300~750 nm 区段中, 经过 AAPU 复鞣剂复鞣染色后皮坯表面的 K/S 明显大于丙烯酸树脂复鞣剂复鞣染色后的皮坯表面, 而且在该区段内 AAPU 复鞣剂复鞣染色后皮坯表面的 K/S 曲线有明显的平缓趋势, 这说明经 AAPU 复鞣染色后的皮坯表面的染色效果是黑度级别更高, 更加纯正, 色泽更加饱满^[20]。



a: AAPU 复鞣剂; b: 丙烯酸树脂复鞣剂

图 8 AAPU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂处理后的皮坯表面的色深值 K/S 曲线

上述结果说明, AAPU 复鞣剂应用于植鞣轻革的复鞣中, 可提高皮坯与阴离子染料结合能力, 促进染料吸收。

2.4.2 对皮坯增厚率的影响

表 2 所示的是丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯增厚率测试结果。由表 2 可知, AAPU 复鞣剂和丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后的皮坯的腹股部增厚率高于背脊部增厚率, 主要原因是腹股部的纤维松散, 皮胶原的空隙较背脊部大, 因此复鞣剂的渗透较好, 填充的更充分, 所以增厚率明显^[21]。此外, AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯背脊部和腹股部的增厚率均高于丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后皮坯的增厚率, 可能原因是所用丙烯酸树脂复鞣剂是小分子复鞣剂, 可以很好地渗透到革纤维内部, 但是由于相对分子质量较小, 填充性较差; 而 AAPU 复鞣剂是通过聚加成制备的, 相对分子质量比丙烯酸树脂鞣剂大, 渗透到皮胶原纤维之前可以起到很好的填充作用, 所以经过 AAPU 复鞣剂复鞣后的皮坯增厚率比丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后的皮坯大。

表 2 不同复鞣剂复鞣后皮坯的增厚率			
皮坯	背脊部增厚率 / %	腹股部增厚率 / %	平均增厚率 / %
丙烯酸树脂复鞣剂处理	2.37	2.57	2.47
AAPU 复鞣剂处理	4.22	9.58	6.90

2.4.3 对皮坯抗张强度和撕裂强度的影响

丙烯酸树脂复鞣剂和 AAPU 复鞣剂复鞣后坯革的抗张强度和撕裂强度测试结果如表 3 和表 4 所示。由表 3 和表 4 可知, 两种复鞣剂复鞣后皮坯的纵向抗张强度比横向的值大, 而横向撕裂强度则大于纵向撕裂强度。AAPU 复鞣剂复鞣后皮坯的抗张强度和撕裂强度均比对应丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后皮坯的数值大。一方面是因为丙烯酸树脂复鞣剂与皮胶原仅以氢键或电价键等弱价键方式结合; 而 AAPU 复鞣剂与皮胶原除上述方式作用以外, 分子中的反应性醛基可以和皮胶原中的碱性氨基以共价键的方式结合, 对皮胶原纤维起到交联缝合作用, 从而在一定程度上提高了皮坯的抗张强度和撕裂强度^[22]。另一方面, 植鞣轻革经丙烯酸树脂复鞣剂复鞣后, 皮坯内部的正电荷并没有增加, 因而不利于后续阴离子整饰材料的结合; 而植鞣轻革经 AAPU 复鞣剂复鞣后, 皮坯内部的正电荷增加, 它可促进后续阴离子整饰材料的结合, 从而可在纤维内部及表面发生有效填充和覆盖, 阻止皮胶原纤维的粘结, 润滑胶原纤维最终提高了皮坯的物理机械性能^[23]。

表 3 不同复鞣剂复鞣后皮坯的抗张强度

皮坯	横向 /MPa	纵向 /MPa	平均值 /MPa
丙烯酸树脂 复鞣剂处理	10.63	15.22	12.93
AAPU 复鞣 剂处理	12.64	16.01	14.33

表 4 不同复鞣剂复鞣后皮坯的撕裂强度

皮坯	横向 /(N/mm)	纵向 /(N/mm)	平均 /(N/mm)
丙烯酸树脂 复鞣剂处理	42.82	39.40	41.11
AAPU 复鞣 剂处理	64.71	60.53	62.62

3 结论

本文通过聚加成反应制得了新型含醛基两性聚氨酯(AAPU)复鞣剂。AAPU 乳液的平均粒径为 42.6 nm,乳胶粒呈较规则球型,等电点为5.16。在植鞣轻革中,AAPU 复鞣剂的使用,可提高皮坯与阴离子染料的结合能力,经过 AAPU 复鞣剂处理后皮坯对染料的吸收率高达 99%,染色溶液透明清亮;且坯革染色均匀、色泽饱满,皮坯色深度 K/S、增厚率以及物理机械性能均优于传统丙烯酸树脂复鞣剂处理后的皮革。这说明 AAPU 复鞣剂在非金属鞣制体系具有潜在的应用前景。

参考文献

[1] 魏世林.制革工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2012.

[2] Sivakumar V, Anusha P, Narayan R, et al. Untrasound-assisted process intensification in leather making; Diffusion rate enhancement in retanning process[J]. Journal of the American Leather Chemistsassociation, 2013, 108 (7): 277-287.

[3] Chao W U, Zeng Y H, Liao X P, et al. Effect of retanning agents on dry heat resistance of leathers[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2013, 108 (8): 294-299.

[4] 吕斌,贾璐,马建中,等. 増深效应复鞣剂的研究进展[J]. 中国皮革,2014,43(21):45-47.

[5] Qiang T T, Chen L, Zhang Q, et al. A sustainable and cleaner speedy tanning system based on condensed tannins catalyzed by laccase[J]. Journal of Cleaner Production,

2018,197(1):1 117-1 123.

[6] 陈武勇,李国英.鞣制化学[M].北京:中国轻工业出版社,2011.

[7] Brunstedt M R, Ziats N P, Schubert M, et al. Protein adsorption and endothelial cell attachment and proliferation on PAPI-based additive modified poly(ether urethane ureas)[J]. Journal of Biomedical Materials Research,1993,27 (4):499-510.

[8] 李汉平,姜卫龙,樊宝珠,等. 水性聚氨酯复鞣剂的研究进展及发展趋势[J]. 中国皮革,2016,45(6):40-42.

[9] Li C T, Qiang T T, Li X N, et al. Preparation and application of collagen-based waterborne polyurethane retanning agent[J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists,2017,101(3):149-154.

[10] 银召霞,沈一丁,李刚辉,等. 咪唑封端水性聚氨酯复鞣剂的应用及机理研究[J]. 中国皮革,2009,38(23):3-6.

[11] 马春彦,金勇,曹志峰. 聚丙烯酸-聚氨酯-丁烯醛共聚物的复鞣应用研究[J]. 中国皮革,2013,42(13):18-21.

[12] 马春彦,金勇,曹志峰. 丙烯酸-聚氨酯-巴豆醛共聚物鞣制机理研究[J]. 中国皮革,2011,40(23):21-27.

[13] Homola A, James R O. Preparation and characterization of amphoteric polystyrene latices[J]. Journal of Colloid & Interface Science,1977,59(1):123-134.

[14] Harding I H, Healy T W. Purification of amphoteric polystyrene latex colloids[J]. Journal of Colloid & Interface Science,1982,89(1):185-201.

[15] Kawaguchi H, Hoshino H, Ohtsuka Y. Titrimetric characterization of amphoteric latex[J]. Colloids & Surfaces, 1983,6(3):271-281.

[16] QB/T 2711-2005,皮革物理和机械试验抗张强度的测定[S].

[17] QB/T 2711-2005,皮革物理和机械试验撕裂强度的测定[S].

[18] 罗晓民,丁绍兰,周庆芳. 皮革理化分析[M].北京:中国轻工业出版社,2013.

[19] 石碧,李靖,廖学品,等. 一种无盐不浸酸两性聚合物无铬鞣剂[P]. 中国专利:CN 103146850 A,2014-06-04.

[20] 银德海,芮铁英. 染色助剂在皮革染色中的应用研究[J]. 皮革与化工,2010,27(4):1-6.

[21] 孙丹红,黄育珍,苟秉琼,等. 丙烯酸树脂复鞣剂在革内渗透情况的研究[J]. 中国皮革,2002,31(7):31-34.

[22] 强涛涛,韩咪咪. 几种新型复鞣剂的应用性能研究[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(4):6-10.

[23] 郭灼能,强西怀,许伟,等. 基于 FTE 改性的两性加脂剂的制备及应用[J]. 中国皮革,2018,47(5):6-13.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0018-07

细菌纤维素/胶原蛋白多孔微球的制备及性能

张 雯¹, 王学川^{2*}, 强涛涛², 李曦月¹, 高 畅¹

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

摘 要:利用 Malaprade 反应原理,以高碘酸钠为氧化剂,对细菌纤维素(Bacterial cellulose, BC)进行氧化,制备 2,3-二醛细菌纤维素(2,3-dialdehyde bacteria cellulose,DABC).利用希夫碱反应使 DABC 中的一CHO—与胶原蛋白(collagen,COL)中的一NH₂ 反应,制备 CDABC 复合材料.采用反相悬浮再生法将 CDABC 制备成 BC/COL 多孔微球.以 BC/COL 多孔微球载药率为指标,采用单因素及正交实验研究 CDABC 质量分数、十六烷/(CDABC/IL)比例、乳化时间及乳化温度等因素对微球制备影响.利用 FT-IR、XRD、TG 及 SEM 对 BC、DABC、CDABC、BC/COL 多孔微球的化学基团、结晶度、热性能及表面形貌进行分析.结果表明:BC/COL 多孔微球制备最优工艺为:乳化温度 35 ℃,乳化时间 5 h,十六烷:(CDABC/IL)=10:1,CDABC 质量分数 4%.在此工艺下制备 BC/COL 多孔微球载药率为 254 mg/g. FT-IR、XRD、TG 及 SEM 检测结果表明,BC 氧化、CDABC 复合均能成功进行,且复合作用对材料的形貌、结晶度及热性能均有一定改善作用.采用反相悬浮再生法能够成功制备 BC/COL 多孔微球,可为后续药物的负载提供条件.

关键词:细菌纤维素/胶原蛋白;反相悬浮再生法;多孔微球

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

Preparation and properties of bacterial cellulose/collagen porous microspheres

ZHANG Wen¹, WANG Xue-chuan^{2*}, QIANG Tao-tao², LI Xi-yue¹, GAO Chang¹

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

Abstract:In this study,Bacterial cellulose (BC) was oxidized to 2,3-dialdehyde bacteria cellulose (DABC) through Malaprade reaction. Then BC/COL composite materials (CDABC) was prepared by DABC and collagen (COL) through schiff's base reaction. And BC/COL porous microspheres was prepared with CDABC by reversed-phase suspension regeneration method.

* 收稿日期:2018-08-27
基金项目:陕西省科技厅农业科技攻关计划项目(2016NY-156);西安市未央区科技计划项目(201606)
作者简介:张 雯(1982—),女,陕西汉中,副教授,研究方向:生物制药
通讯作者:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:绿色化学品的合成理论及其作用机理,15802958501@163.com

During which, with drug-loading rate as an index, CDABC mass fraction, hexadecane/(CD-ABC/IL) ratio, emulsifying time and temperature were optimized using single factor and orthogonal experiments. The chemical groups, crystallinity, thermal properties and surface morphology of BC, DABC, CDABC, BC/COL porous microspheres were analyzed by FT-IR, XRD, TG and SEM respectively. The results showed that the optimal preparing process of BC/COL porous microspheres was determined as follows: CDABC mass fraction was 4%, hexadecane/(CDABC/IL) ratio was 10 : 1, emulsifying time was 5 h and emulsifying temperature was 35 °C. FT-IR, XRD, TG and SEM results showed that both BC oxidation and CDABC preparation can be successfully carried out, and the morphology, crystallinity and thermal properties of materials can be improved through composition. BC/COL porous microspheres can be prepared successfully by reversed-phase suspension regeneration method, which can provide conditions for subsequent drug loading.

Key words: bacterial cellulose/collagen; reversed-phase suspension regeneration method; porous microspheres

0 引言

组织工程作为一门研究和开发具有修复和改善损伤组织功能生物替代物的新兴科学,在组织修复、器官修复重建方面发挥着举足轻重的作用.该技术目前在骨组织工程、人造血管、人造皮肤等领域备受关注.其中作为体外细胞培养载体的新型支架材料也成为了研究热点.目前主要的支架形式有水凝胶^[1]、纤维^[2]和多孔结构^[3]3种.其中,多孔微球作为一种重要的新型材料,具有密度低、比表面积大、稳定性好和表面渗透能力强等特点^[4].与传统细胞培养方法相比,能更好地模拟复杂的生理环境,便于悬浮培养和提高细胞的表达水平^[5],因此是目前公认的最有发展前途的一种组织工程支架,并且已经应用于细胞的大量培养中^[6,7].

胶原蛋白(Collagen, COL)是细胞外基质和连接组织(包括韧带、腱、软骨、骨、角膜和皮肤等)的主要成分,一般呈网络状或纤维状,提供物理支撑以维持细胞和组织的结构完整性^[8].胶原蛋白基复合材料由于其优良的生物相容性和生物可降解性,在组织工程支架、伤口敷料、人造血管、人造皮肤等生物医学领域有着广泛应用.在实际应用过程中,可通过交联、混入其它天然和合成高分子或功能无机物等方法制备复合材料,以增强其力学强度,提高热性能以及生物稳定性,进而实现更多的结构和功能调控^[8].细菌纤维素(Bacterial cellulose, BC)是指由生长在液态含糖基质中的细菌产生,并分泌到基质中的纤维素,是由葡萄糖以 β -1,4糖苷键连接而成的高分子聚合物. BC具有高结晶度、高持水性、三维网状结构、高抗张强度和弹性模量等特性^[9],同时还具有良好的生物相容性^[10,11]和可降解性^[12,13],目前已成为国际上新型组织工程材料的研究热点.

基于组织工程技术在医药领域的巨大应用前景,以及 COL-BC 基多孔微球作为组织支架所具有的优势,本研究以 COL 和 BC 为基体,进行 COL、BC 的复合,制备 BC/COL 多孔微球,并对其性能进行研究,为其应用于组织工程支架奠定基础.

1 实验部分

1.1 材料

1.1.1 菌种

木醋杆菌(*Acetobacter Xylinum*), 陕西科技大学制药工程实验室提供.

1.1.2 培养基

(1) 种子培养基: 蔗糖 6%, 牛肉膏 1.5%, Na_2HPO_4 0.44%, 柠檬酸 0.08%, 无水乙醇 1.0%.

(2) 发酵培养基: 蔗糖 6%, 牛肉膏 1.5%, Na_2HPO_4 0.44%, 柠檬酸 0.08%, 琼脂 1.8%, 无水乙醇 1.0%.

其余试剂均采用国产分析纯或生化试剂.

1.2 仪器设备

S-4800 电镜扫描仪, 日本日立公司; D/max2200PC 全自动 X-射线衍射仪, 日本 Rigaku; VERTEX 70 傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; STA 449F3-1053-M 热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; 马尔文 MS2000 激光粒度仪, 英国 Mastersizer; MG250B 恒温培

养箱、HYG-1A 恒温振荡器,上海新瑞仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 BSA 含量测定

分光光度法。

1.3.2 FIIR 检测

将 BC 膜、COL 膜和 BC/COL 复合膜,在 VERTEX 70 傅立叶变换红外光谱仪上进行测定。波数范围:600~4 000 cm^{-1} ,波数精度:0.01 cm^{-1} ,分辨率:优于 0.09 cm^{-1} 。

1.3.3 XRD 测定

采用 D/max2200PC X 射线衍射仪分析 BC 膜、COL 膜和 BC/COL 复合膜结晶结构,工作电压 40 kV,电流 20 mA, $\lambda=0.154 \text{ nm}$,Cu 靶,Ni 过滤片,扫描速度 8 $^{\circ}/\text{min}$,扫描范围 5 $^{\circ}$ 到 60 $^{\circ}$,步长 0.02 $^{\circ}$ 。

1.3.4 SEM 测定

将干燥 BC 膜、COL 膜和 BC/COL 复合膜进行喷金处理,用 S-4800 型扫描电子显微镜进行观察并拍照。

1.3.5 热稳定性(TG-DSC)分析

采用 STA449 F3 型的热分析仪分析 BC 膜、COL 膜和 BC/COL 复合膜热稳定性,测试条件温度范围 0~800 $^{\circ}\text{C}$,升降温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,称量范围 5~10 mg(小样品坩埚),氮气气氛。

1.4 BC 发酵

利用 *Acetobacter Xylinum* 发酵制备 BC,分别进行斜面培养(30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养 2~3 d)、种子液制备(30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养 1 d,培养液置于 30 $^{\circ}\text{C}$,160 r/min 摇床震荡 30 min 释放菌体细胞)、发酵培养(装液量 30 mL/250 mL 三角瓶,接种量 20%,30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中静置培养)。发酵结束后取 BC 膜用去离子反复冲洗,直到 pH 为 7.0,冷冻干燥^[13]。

1.5 BC/COL 复合膜的制备

1.5.1 DABC 的制备

称取 1 g BC 悬浮于 250 mL 去离子水中,高速匀浆机匀浆后转移至 500 mL 圆底烧瓶中,加入 0.5 g 高碘酸钠,锡箔纸包裹,50 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 10 h。反应结束后抽滤,沉淀中加入 50 mL 0.1 mol/L 乙二醇溶液继续反应 1 h,反应结束后抽滤,去离子水洗涤沉淀物 5 次,收集沉淀,冷冻干燥得 DABC^[1]。

1.5.2 CDABC 的制备

称取 1.5 g 胶原蛋白分散于 180 mL 去离子水

中,45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴缓慢搅拌至体系均匀得 COL 凝胶液,继续水浴 1 h。取 0.5 g DABC 分散于 180 mL 去离子水中,45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 1 h。COL 凝胶液与 DABC 分散液混合,玻璃棒缓慢搅拌 20 min。混合凝胶室温下抽滤,45 $^{\circ}\text{C}$ 热水反复洗涤沉淀物去除未反应 COL,冷冻干燥得 CDABC 复合材料。

1.6 BC/COL 多孔微球制备

称取一定质量 CDABC,90 $^{\circ}\text{C}$ 下溶解于 5 g 离子液中,得 CDABC/IL 溶液。按一定比例混合 IL 相(CDABC/IL 溶液)与有机相(十六烷),加入复合表面活性剂(司盘:吐温=1:1),一定温度下搅拌乳化形成乳液。在乳液中加入正丁醇 50 mL,搅拌 3 h 后静置 2 h,待沉淀完全,抽滤收集微球沉淀。依次采用 50 mL 正丁醇,50 mL 丙酮,50 mL 蒸馏水洗涤微球,冷冻干燥得 BC/COL 多孔微球。在实验过程中,考察 CDABC 质量分数分别为 3%、4%、5%、6%、7%,十六烷:(CDABC/IL)分别为 4:1、6:1、8:1、10:1、12:1,乳化时间分别为 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h,乳化温度分别为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、65 $^{\circ}\text{C}$ 等时对 BC/COL 多孔微球载药性能的影响。根据单因素实验结果选择合适的因素水平进行正交试验。

1.7 BC/COL 多孔微球的性能

利用 FTIR、XRD、SEM、TG-DSC 检测技术分别对 BC、DABC、CDABC 和 BC/COL 多孔微球进行现代分析仪器检测,研究其材料学特性。

2 结果与讨论

2.1 BC/COL 多孔微球制备工艺

2.1.1 BC/COL 多孔微球制备工艺单因素实验结果

BC/COL 多孔微球制备工艺单因素实验结果如图 1~8 所示。图 1 及图 2 所示为 CDABC 质量分数对 BC/COL 多孔微球制备的影响。由图 1 可以看出,随着 CDABC 质量分数的增加,BC/COL 多孔微球载药率呈先上升后下降的趋势,当 CDABC 的质量分数为 4% 时,BC/COL 多孔微球载药率最高。

由图 2 粒径分析可知,CDABC 的质量分数为 4% 时所制备的 BC/COL 多孔微球粒径最接近正态分布,说明此条件下所制备多孔微球形态规整,分布均匀。质量分数过低或过高时,易导致所制备多孔微球球体不完整,或内部结构过于致密,影响其载药性能。

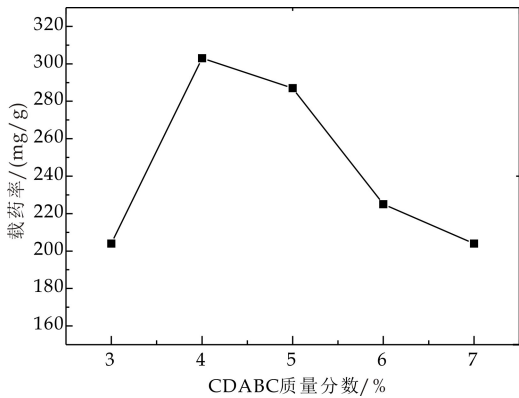


图 1 CDABC 质量分数对 BC/COL 多孔微球制备的影响

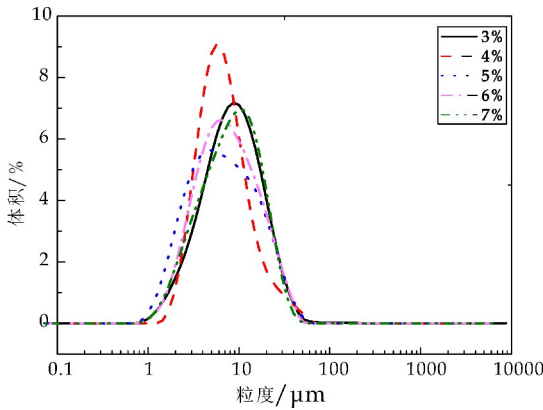


图 2 不同 CDABC 质量制备 BC/COL 多孔微球粒径分析

图 3 及图 4 所示为乳化时间及乳化温度对 BC/COL 多孔微球制备的影响. 微球制备过程中, CD-ABC/IL 溶液以液滴的形式分散于十六烷相, 该稳定 W/O 乳液的形成对微球的制备起决定性作用. 乳化过程中, 乳化时间和乳化温度对乳液稳定性均有影响. 由图 3 及图 4 可知, 乳化时间小于 4 h, 乳化温度高于 35 ℃ 均不利于稳定乳液的形成, 继而影响微球载药性能. 图 5 及图 6 所示, 微球粒径分布也表明在此较优工艺下所制备的 BC/COL 多孔微球粒径均匀, 呈正态分布, 与载药效果一致.

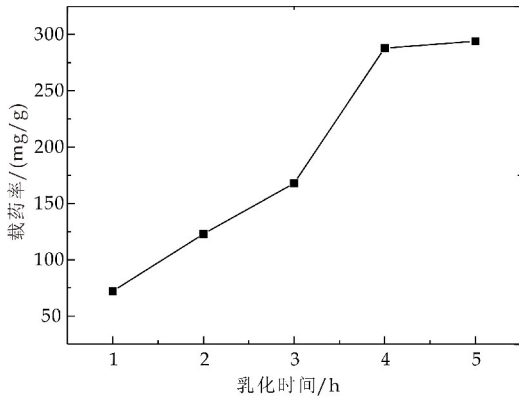


图 3 乳化时间对 BC/COL 多孔微球制备的影响

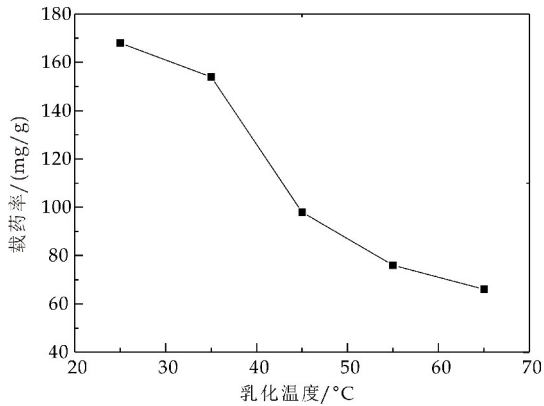


图 4 乳化温度对 BC/COL 多孔微球制备的影响

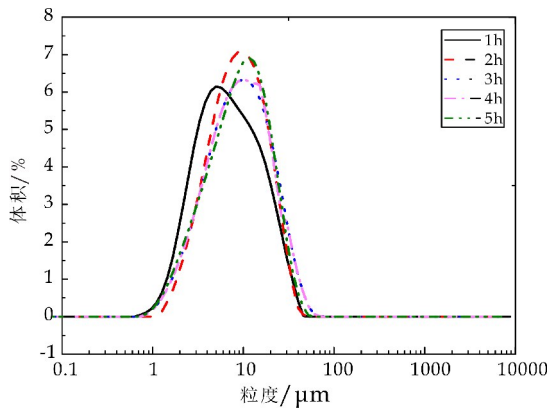


图 5 不同乳化时间制备 BC/COL 多孔微球粒径分析

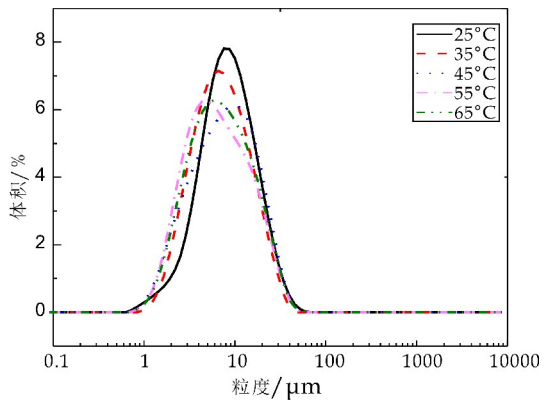


图 6 不同乳化温度制备 BC/COL 多孔微球粒径分析

图 7、图 8 所示为十六烷/(CDABC/IL) 比例对 BC/COL 多孔微球制备的影响. 实验结果表明, 十六烷 : (CDABC/IL) 为 10 : 1 时, BC/COL 多孔微球载药率较高, 微球粒径分布效果较好, 说明此工艺下所形成的 W/O 乳液稳定性较好, 所制备微球性能良好.

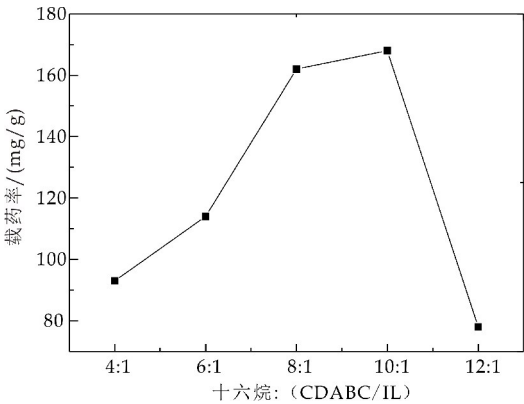


图 7 十六烷：(CDABC/IL)对 BC/COL 多孔微球制备的影响

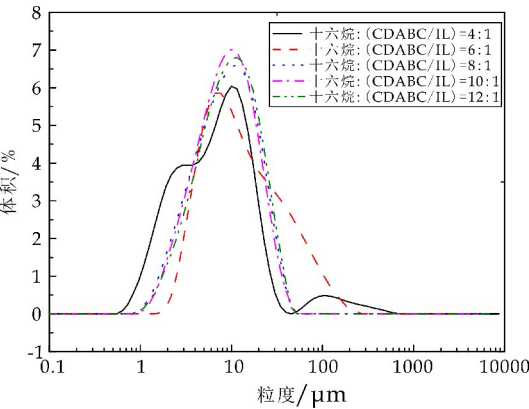


图 8 不同十六烷：(CDABC/IL)比例制备 BC/COL 多孔微球粒径分析

2.1.2 BC/COL 多孔微球制备工艺正交试验结果

根据单因素实验结果设计正交试验,如表 1 所示.

表 1 正交试验设计

水平	乳化温度 (A)/℃	乳化时间 (B)/ h	十六烷： (CDABC/IL) (C)	CDABC 质量分数(D) /%
1	30	3	8 : 1	3
2	35	4	10 : 1	4
3	40	5	12 : 1	5

正交试验结果如表 2 所示. 试验结果表明,对 BC/COL 多孔微球制备影响显著性依次为 CD-ABC 质量分数>十六烷：(CDABC/IL)>乳化温度>乳化时间. 最优工艺为 $A_2B_3C_2D_2$, 即乳化温度 35 ℃, 乳化时间 5 h, 十六烷：(CDABC/IL) = 10 : 1, CDABC 质量分数 4%. 在此工艺下制备 BC/COL 多孔微球,其载药率为 254 mg/g.

表 2 正交试验结果及分析

实验号	因素				载药率 /(mg/g)
	A/℃	B/h	C	D/%	
1	1	1	1	1	77
2	1	2	2	2	215
3	1	3	3	3	76
4	2	1	2	3	112
5	2	2	3	1	98
6	2	3	1	2	153
7	3	1	3	2	109
8	3	2	1	3	65
9	3	3	2	1	176
K_1	79	99	98	117	
K_2	121	126	168	159	
K_3	62	135	94	84	
R	59	36	74	75	

2.2 BC/COL 多孔微球的性能

2.2.1 红外光谱分析(FT-IR)

图 9 所示为 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL多孔微球红外图谱. BC^[14] 的红外图谱中 3 354 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,说明分子中含有大量的—OH;2 885 cm^{-1} 附近为C—H 伸缩振动吸收峰;1 419 cm^{-1} 、1 311 cm^{-1} 附近为 C—H 弯曲振动特征峰;1 103 cm^{-1} 、1 055 cm^{-1} 以及 1 031 cm^{-1} 处为醇中的 C—O 的伸缩振动特征峰^[13]. 图谱所示 BC 可能存在的有机化合物基团有:—OH、—CH₂、C—H、C—O 等,与标准 BC 的结构相符合. COL 的红外图谱中^[15], 1 659 cm^{-1} 为酰胺 I 的吸收峰,1 552 cm^{-1} 为酰胺 II 吸收峰, 1 240 cm^{-1} 为酰胺 III 吸收峰,谱带酰胺 I、II、III 谱带为胶原蛋白的特征吸收峰,这表明 COL 三股螺旋结构的存在. DABC 的红外图谱中,2 721 cm^{-1} 是醛基 C—H 键的吸收峰,1 728 cm^{-1} 是 C=O 键的特征吸收峰,表明 BC 中部分—OH 被氧化成了醛基. CDABC 红外图谱中,3 348 cm^{-1} 处的吸收峰反映了分子间氢键引起的一CHO 基的伸缩振动, 1 690~1 590 cm^{-1} 之间的吸收峰是由—C=N—的振动引起的,1 541 cm^{-1} 为一NH 的变形振动, 1 300~1 000 cm^{-1} 之间的吸收峰是由醚的伸缩振动引起的,670 cm^{-1} 为 N—H 面外弯曲振动,证明了 CDABC 的生成. BC/COL 多孔微球红外图谱与 CDABC 红外图谱相似,表明微球制备过程中仅为材料形态的改变,无化学反应发生.

2.2.2 X 射线衍射仪分析(XRD)

图 10 为 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球的 XRD 图谱. 由图 10 可知,BC 图谱分别在 14.40°、16.68°、22.52°处有三个主要的衍

射峰,这是 BC 的特征峰,分别对应于(110)、(110)、(200)晶面,表明 BC 具有纤维素 I 型结晶结构^[16]. COL 的 XRD 特征衍射峰分别显现在 7.84°和 20.72°处. DABC 与 BC 衍射峰基本相同,说明氧化后的 BC 内部晶体结构基本被保留,但氧化过程降低了其结晶度. CDABC 的 XRD 图谱与 COL 和 DABC 曲线叠加并不完全一致,表明 DABC 与 COL 复合过程不是简单的机械混合,而是存在物理化学作用. BC/COL 多孔微球 XRD 图谱与 CDABC 基本一致,表明微球制备过程并不改变材料的结晶性能.

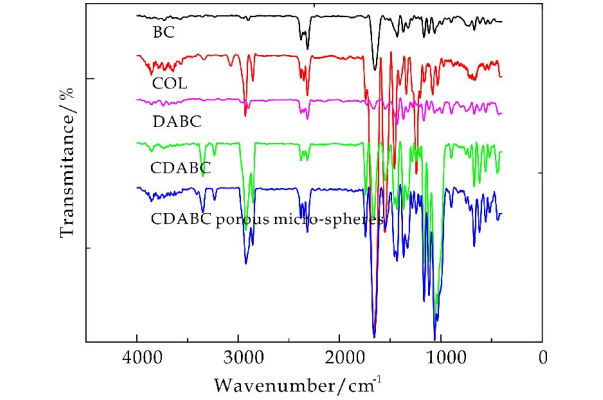


图 9 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球红外图谱

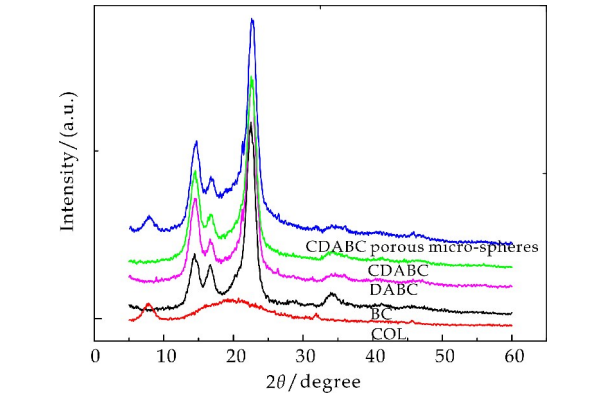


图 10 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球 XRD 图谱

2.2.3 热稳定性(TG)分析

图 11、图 12 分别为 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球的 TG 曲线及 DTG 曲线. 由图 11、12 可知,BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球均存在三个明显的热分解阶段,第一阶段中,BC 热失重率最小为 4%,COL 最大为 12%;第二阶段为主要热失重阶段,BC 热失重率为 61%,COL 为 70%;第三阶段各组分热失重速率均显著降低.

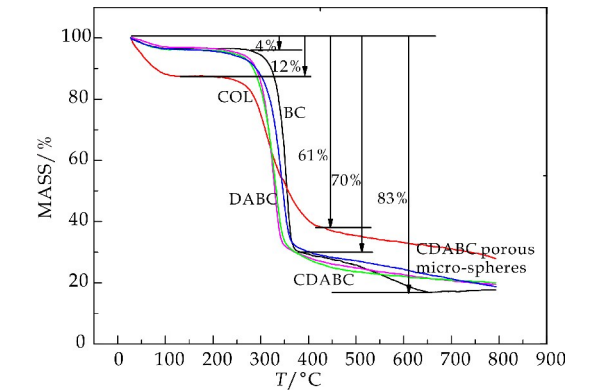


图 11 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球 TG 曲线

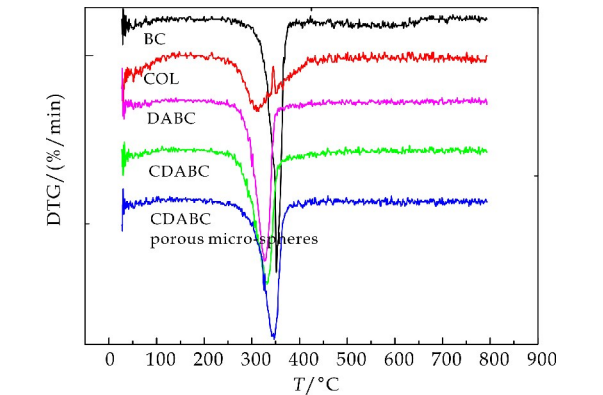


图 12 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球 DTG 曲线

由表 3 可知,最大失重值温度依次为 BC(351℃)>BC/COL 多孔微球(344℃)>CDABC(332℃)>DABC(327℃)>COL(309℃). 上述实验结果表明,BC 氧化后发生了热性质的变化,可能是因氧化后 BC 自身发生降解,小分子链段增加,导致了加热分解过程中所需要的热量减少,故热分解温度降低. BC 较 COL 具有良好的热稳定性,BC 与 COL 的复合能够改善 COL 热性能.

表 3 TG 和 DTG 曲线特征数据分析		
样品	快速降解温度/℃	最大失重值温度/℃
BC	270~370	351
COL	230~420	309
DABC	260~350	327
CDABC	260~350	332
BC/COL 多孔微球	280~370	344

2.2.4 扫描电子显微镜(SEM)

图 13 所示为 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球的 SEM 图谱. 由图 13(a)、(b)可知,BC 由高密度纳米微纤维相互缠绕形成,具有清晰的三维网状结构;图 13(c)、(d)所示 BC 氧化形成的 DABC 由于部分链段断裂,纤维发生卷曲,纤维排布变得混乱,但仍具有三维立体网状结构;

图 13(e)、(f)所示 COL 结构致密,无孔状分布,SEM 显示其具有一定的纤维结构;图 13(g)、(h)所示 COL 与 DABC 复合后,BC 中的部分孔隙被 COL 所填充,所形成 CDABC 孔隙率较复合前降低,但仍呈现立体网状结构;图 13(i)、(j)表明,采用反相悬浮再生法能够成功制备 BC/COL 多孔微球,微球形态较为圆整,其中有大量孔道分布,可为后续药物的负载提供空间。

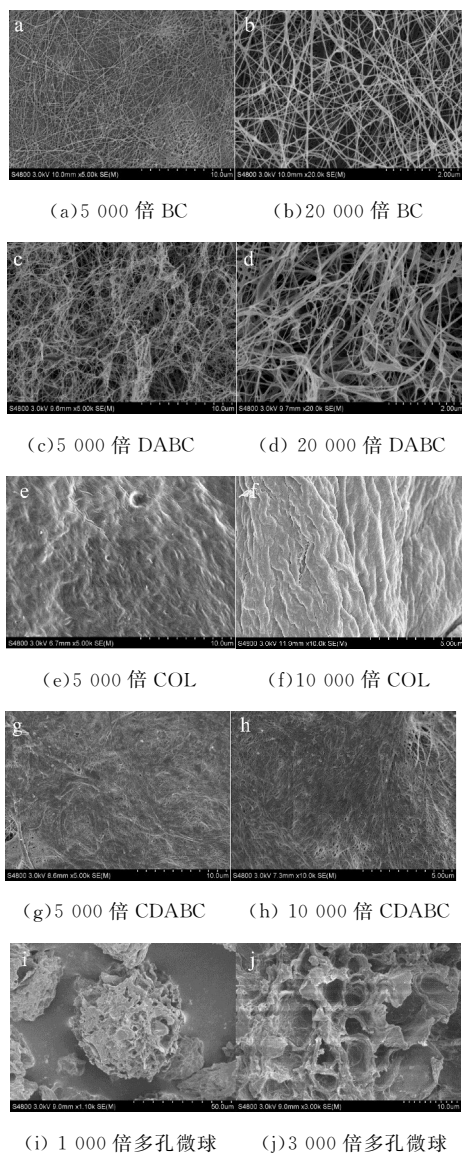


图 13 BC、COL、DABC、CDABC 及 BC/COL 多孔微球 SEM 图谱

3 结论

研究利用 Malaprade 反应原理,以高碘酸钠为氧化剂,BC 进行氧化制备 DABC. 利用希夫碱反应使 DABC 中的 $-CHO-$ 与 COL 中的 $-NH_2$ 反应,制备 CDABC 复合材料. 采用反相悬浮再生法将 CDABC 制备成 BC/COL 多孔微球。

BC/COL 多孔微球制备最优工艺为:乳化温度 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 乳化时间 5 h, 十六烷 : (CDABC/IL) = 10 : 1, CDABC 质量分数 4%. 在此工艺下制备 BC/COL 多孔微球载药率为 254 mg/g .

利用 FT-IR、XRD、TG 及 SEM 对 BC、DABC、CDABC、BC/COL 多孔微球的化学基团、结晶度、热性能、及表面形貌进行分析,表明 BC 氧化、CD-ABC 复合均能成功进行,且复合作用对材料的形貌、结晶度及热性能均有一定改善作用. 采用反相悬浮再生法能够成功制备 BC/COL 多孔微球,可为后续药物的负载提供条件。

参考文献

- [1] Nilsang S, Nehru V, Plieva F M, et al. Three-dimensional culture for monoclonal antibody production by hybridoma cells immobilized in macroporous gel particles[J]. Biotechnology Progress, 2008, 24(5): 122-131.
- [2] 徐 飞,王大伟,陈双峰,等. 电纺 PLLA/PVP 纳米纤维膜材料用于血管组织工程的前期研究[J]. 东南大学学报(医学版), 2011, 30(3): 391-401.
- [3] Kaushai S, Amiei G E, Guiesrian K J, et al. Functional small-diameter neovessels created using endothelial progenitor cells expanded ex vivo[J]. Nature Medicine, 2001, 7(9): 1035-1040.
- [4] 杨晓霞, 奕玉霞, 蔡晓青, 等. 多孔微球在医药领域的应用[J]. 药物生物技术, 2011, 18(5): 449-452.
- [5] 张启英, 张天柱, 胡 克, 等. 多孔微球在三维细胞培养中的研究进展[J]. 东南大学学报(医学版), 2013, 32(1): 90-94.
- [6] Malda J, Frondoza C G. Micro-carriers in the engineering of cartilage and bone[J]. Trends Biotechnol, 2006, 24(7): 299-304.
- [7] 刘国诠. 生物工程下游技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [8] 王建川, 姚晋荣, 邵正中. 非生理活性蛋白质的研究进展及其在材料领域中的应用[J]. 高分子学报, 2011(1): 12-23.
- [9] Dugan J M, Gough J E, Eichhorn S J. Bacterial cellulose scaffolds and cellulose nanowhiskers for tissue engineering[J]. Nano Medicine (Lond), 2013, 8(2): 287-298.
- [10] Esguerra M, Fink H, Laschke M W, et al. Intravital fluorescent microscopic evaluation of bacterial cellulose as scaffold for vascular grafts[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2010, 93(1): 140-149.
- [11] 李 扬, 沈建成, 徐 枫, 等. 纳米细菌纤维素的细胞生物相容性[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(51): 9541-9545.
- [12] 王宗良, 贾原媛, 石 毅, 等. 纳米细菌纤维素膜的表征与生物相容性研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(8): 1553-1558.

(下转第 58 页)

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0025-06

不同污泥浓度下 MFC 去除有机物及产电性能的实验研究

郭昌梓, 于瑞娟, 强雅洁, 张若澄, 梁翰林

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 3 个相同的 H 型微生物燃料电池反应器,阳极室进水 COD 浓度为 2 197~2 450 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,阴极室采用铁氰化钾溶液作为电子受体,研究不同污泥浓度(MLSS)下微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)去除有机物和产电性能.结果表明:阳极室平均污泥浓度(MLSS)分别为 2 530 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、5 183 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 10 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MFC 对有机物均能较好的去除.污泥浓度的增加,有利于阳极生物膜的形成和系统的启动.然而,并非污泥浓度越大,MFC 去除有机物及产电能力越大.随着污泥浓度的增加,有机物的去除率先增大后减小,而系统的内阻先减小后增大,导致输出电压以及功率密度均先增加后减少.在阳极室平均污泥浓度为 5 183 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MFC 对于有机物的去除效果最高,达到 85%,输出电压高达 0.78 V,表观内阻为 344.4 Ω ,功率密度为 421.9 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$,充放电性能较好,说明适宜的污泥浓度有利于 MFC 对有机物的去除和产电.研究结果对于改善 MFC 的处理效率和产电性能提供理论基础和运行方法.

关键词:微生物燃料电池;污泥浓度;COD 去除率;产电性能

中图分类号:X703 文献标志码: A

Experimental study on performance of organic pollutant removal and electricity generation of MFC under different activated sludge concentrations

GUO Chang-zi, YU Rui-juan, QIANG Ya-jie, ZHANG Ruo-cheng, LIANG Han-lin

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

Abstract: Three identical H-type microbial fuel cell reactors were used to study the removal of organic pollutant and electricity generation performance by microbial fuel cells (MFC) under different sludge concentrations. The results showed that when the average sludge concentration (MLSS) of anode chamber is 2 530 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 5 183 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 10 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, MFC can remove organics well. The increase of sludge concentration is beneficial to the for-

* 收稿日期:2018-11-13
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2016JM5079);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1096);陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(014)
作者简介:郭昌梓(1968—),男,安徽舒城人,副教授,博士,研究方向:废水处理及其资源化技术

mation of anode biofilm and the start-up of the system. However, it is not that the higher the sludge concentration, the greater the MFC's ability to remove organic pollutant and generate electricity. With the increase of sludge concentration, the removal of organic matter increases first and then decreases, while the internal resistance of the system decreases first and then increases, leading to the decrease of output voltage and power density. At the anode sludge concentration for an average of $5\,183\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, effect of MFC on removal of organic pollutant, the highest reached 85%, the output voltage of 0.78 V, the apparent resistance is low, $344.4\,\Omega$, power density of $421.9\text{ mW}\cdot\text{m}^{-3}$, charge and discharge performance is better. It indicates that the suitable activated sludge concentration is favorable for the removal of organics and electricity generation of MFC. The results provide a theoretical basis and operational method for improving MFC processing efficiency and electricity performance.

Key words: MFC; activated sludge concentration; COD removal efficiency; electricity generation performance

0 引言

随着全世界范围内的能源紧缺和环境污染问题的加剧,研发新的环境友好处理工艺,从废水中回收有价能源已经成为环境工程领域的一个重要研究方向,是实现废水处理资源化与可持续发展的重要途径之一^[1].

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是一种利用厌氧或兼性产电微生物为催化剂,将有机物内的化学能转化为电能资源化技术^[2-6].即阳极表面生长的微生物将有机物催化氧化产生 CO_2 、质子和电子,电子和质子分别通过外电路和离子交换膜传递到阴极,与阴极的电子受体(如高锰酸钾等)发生还原反应,从而实现有机物的去除和产电过程^[7-10].

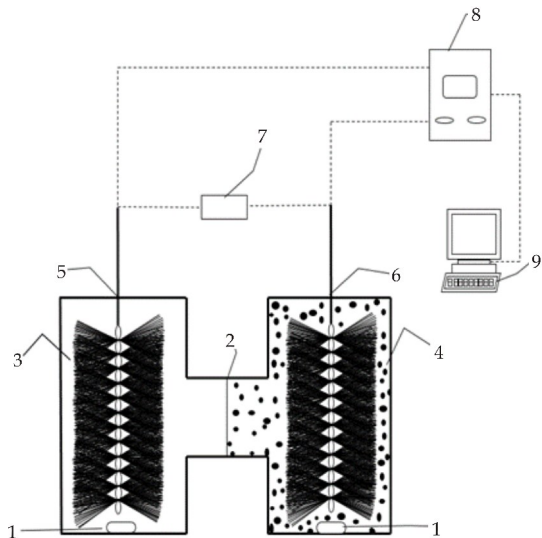
阳极附着的生物膜是影响 MFC 产电性能的重要因素^[11-13].含有复杂菌种的活性污泥是 MFC 的常见的接种源,因而阳极室中含有各种代谢途径以及电子转移途径的细菌^[14].关于接种污泥对 MFC 的去除效率及产电的影响研究较多,如蒋青青等^[15]研究了不同污泥接种物对于微生物燃料电池菌群形成的影响,操家顺等^[16]研究了不同预处理污泥对于微生物燃料电池的影响等.

但是针对阳极室中的活性污泥浓度对 MFC 的处理效率及产电性能的影响研究却很少.本文即研究阳极室在不同污泥浓度下 MFC 对有机物的去除效率、产电能力、内阻、输出功率、充放电性能等,为 MFC 在污水处理中的应用提供运行方法和运行条件.

1 实验部分

1.1 实验装置

本研究采用 H 型双室燃料电池进行实验,其装置图如图 1 所示,电池的阴、阳极室均为有机玻璃制造的圆柱形瓶体(圆径 55 mm,深度 70 mm).阴阳极室有效容积为 120 mL,阴、阳极采用经过高温预处理碳纤维刷电极(长 30 mm,直径 30 mm 碳纤维丝型号:Toray T700 24).阴阳极室用经过预处理的质子交换膜($D=30\text{ mm}$, Proton Exchange Membrane, PEM, 型号杜邦 117)隔开.



1. 搅拌转子 2. 质子交换膜 3. 阴极室 4. 阳极室 5. 阴极电极
6. 阳极电极 7. 电阻 8. 数据采集器 9. 电脑

图 1 实验装置示意图

1.2 废水成分

实验采用自配的废水,阳极室进水水质组分

为^[17]: $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 为 $1.36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ 为 $0.68 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ 为 $0.87 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})$ 为 $0.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{KCl})$ 为 $0.74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{NaCl})$ 为 $0.58 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{CaCl}_2)$ 为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 和微量元素 $1 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[18]. 其中 $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 的值会随着实验的要求而有所变化.

阴极室水质组分:10 mM 的铁氰化钾溶液($\rho(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ 为 $3.2924 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.3 接种污泥

反应器的接种污泥取自西安市汉斯啤酒厂的厌氧池污泥. 将取回的污泥经过多次洗泥后, 再使用 0.5 mm 的筛网过滤, 待用. 向反应器的阳极室中添加不同污泥量, 污泥的接种比例分别为 10%、30% 和 50%. 3 个反应器运行的平均污泥浓度分别为 $2530 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5183 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 编号分别为反应器 1、2、3.

1.4 运行方法

反应器采用 SBR 方式运行, 3 个反应器的进水水质相同, 每次阳极室换水后, 先用氮气吹脱 10 min, 以排空阳极液中的氧气, 然后再开始运行. 产生电压后, 以铁氰化钾溶液颜色的变化, 作为更换阴极溶液的依据, 溶液由黄色完全变成浅绿色就需更换阴极室溶液, 阳极室以 48 h 为一个运行周期.

将反应器与直流电阻箱(ZX21 型实验室直流电阻箱)相连接, 形成闭合回路, 设置电阻为 1000Ω . 再装好阴、阳极溶液, 并使反应器放置在恒温磁力搅拌器上, 使反应器保持温度为 $35 \pm 1^\circ\text{C}$, 阴阳极搅拌转速为 $40 \sim 50 \text{ r/min}$, 以使水质组分充分混合.

1.5 分析方法

1.5.1 污水和污泥指标分析

COD 和污泥浓度均采用国标方法测定.

1.5.2 电化学指标分析

(1) 电池电压: 使用电压采集系统(NIUSB-6009 mA, 8 通道, 北京市瀚文网星科技有限责任公司)每隔 30 s 自动记录.

(2) 极化曲线和功率密度: 利用稳态放电方法^[19]进行其表观内阻的测定, 即改变电路的外接电阻分别为 1000Ω 、 8000Ω 、 6000Ω 、 4000Ω 、 2000Ω 、 1000Ω 、 800Ω 、 600Ω 、 400Ω 、 200Ω 、 100Ω 、 50Ω 时, 每个外接电阻运行 20 min 以确保

数据采集器记录比较稳定的电压, 然后算出相应的电流密度和功率密度. 体积电流密度和体积功率密度的计算公式分别为式(1)、(2).

$$I = U / (RV) \quad (1)$$

$$P = UI \quad (2)$$

式(1)、(2)中: I -电流密度; U -输出电压; R -外接电阻; V -反应器阳极室的有效体积; P -功率密度.

(3) 电极上生物膜的表征: 使用环境扫描电镜(SEM, FEI-Q45 型, 美国)观察生物膜的生长状况.

(4) 循环伏安法分析[Cyclic voltammetry, CV]: 在厌氧条件下采用三电极体系, 以阳极为工作电极, 阴极为对电极, Ag/AgCl 为参比电极. 参比电极置于工作电极和对电极之间, 并靠近工作电极^[20], 运用多通道恒电位仪(CS350H 武汉科思特仪器股份有限公司)进行扫描, 其范围是 0 V 至 0.9 V , 扫描速率为 $8.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.5.3 阳极微生物含量分析

阳极表面附着的微生物含量用蛋白质浓度来表征. 具体实验及操作方法参照刘志丹等^[21]文献中的方法, 检测方法采用 Bradford 法.

2 结果与讨论

2.1 不同污泥浓度下 MFC 对有机物的去除效率

3 个 MFCs 反应器阳极室的 COD 去除情况如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 当进水 COD 浓度为 $2197 \sim 2450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 个 MFCs 反应器阳极室的 COD 去除率皆是逐渐增加, 然后趋于平稳. 主要是由于起始时接种污泥在新的生长环境中有个适应过程, 反应系统对于有机物的降解能力不高, 因而 COD 的去除率比较低, 随着运行周期的增加和反应的不断进行, 微生物对环境的适应能力越来越强, 微生物的生长繁殖速率也在不断的增加, 系统对于有机物的降解能力逐渐升高, COD 的去除率便不断地增加. 随着反应时间的继续增加, 3 个反应器中的微生物的活性变化不大, 因而 COD 的去除效果趋于稳定, 去除率维持不变. 稳定运行时反应器 1、2、3 中 COD 的去除率分别维持在 65%、85% 和 79%, 稳定运行时随着污泥浓度的增加有机物去除率先增加后减少. 原因可能是: 一方面在进水 COD 基本一致的情况下, 随着污泥浓度的增加, 阳极室的有机物负荷降低, 微生物活性下降^[22]; 另一方面, 如 2.3 电化学特性分析可知, 当

污泥浓度为 $10\ 200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,MFC 系统中的内阻也增大,不利于电子转移,从而使 MFC 对有机物的去除能力降低^[23].

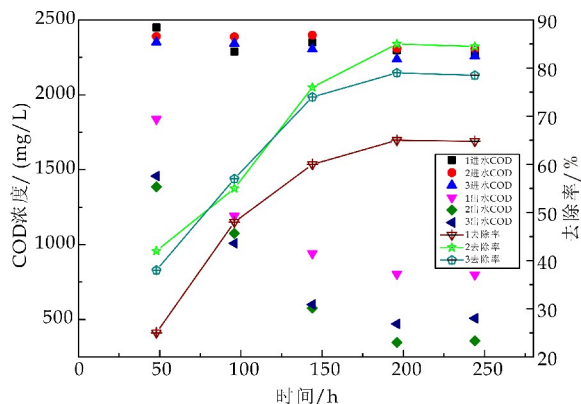


图 2 3 个反应器中有机物去除率的变化

2.2 不同污泥浓度下 MFC 的输出电压变化

不同污泥浓度下 MFC 的输出电压随时间的变化如图 3 所示.可以看到,在前 20 h 左右,3 个 MFC 反应器的输出电压基本上为 0.随着反应的继续进行,3 个反应器的电压均开始缓慢的增加,2 号反应器输出电压最先达到最大值,为 0.78 V,随着反应的进行,3 号和 1 号反应器也相继达到最高输出电压,分别为 0.65 V 和 0.43 V.之后 MFC 的最大输出电压不再发生变化,说明 3 个反应器均启动成功,2 号反应器优先启动成功,且反应器的输出电压最高,可能是因为在阳极底物含量基本相同的情况下,2 号反应器富集在阳极表面的电化学活性的微生物能够保持较高的活性,微生物与电极之间的电子传递效率较高.1 号反应器的启动时间最长,且启动完成后的电压最低.可能是由于污泥接种量较少,微生物在阳极电极上富集的量比较小,生物膜生长缓慢,驯化时间较长,驯化完成后微生物的总量较少,因而输出的电压较低.说明了适当提高接种污泥浓度、保持基质营养充足有利于缩短微生物燃料电池的驯化时间和提高输出电压^[24].

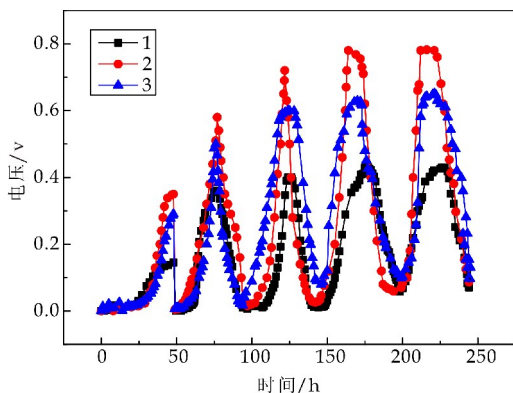


图 3 MFC 的输出电压

2.3 不同污泥浓度下 MFC 的电化学特性分析

2.3.1 循环伏安特性分析

循环伏安法是电化学分析中的常用方法^[25],常被用于研究和表征电子在微生物和阳极间的转移效率^[26].图 4 为 MFC 稳定运行后,在扫描速度 $8.5\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $0\sim 0.9\ \text{V}$ 范围内 1 次循环条件下循环伏安曲线.由图 4 可以看出,3 个 MFCs 的循环伏安曲线均没有明显的氧化还原峰,这说明了 3 个 MFC 在整个伏安测试过程中以恒定的速度进行充放电,电池的性能比较稳定.但是在图中可以明显地看到 3 个 MFC 反应器的氧化曲线和还原曲线之间的最大差值由大到小分别为 2 号、3 号和 1 号,说明 3 个反应器充放电能力由大到小为 2 号、3 号和 1 号,从而导致相应的输出电压的大小变化.

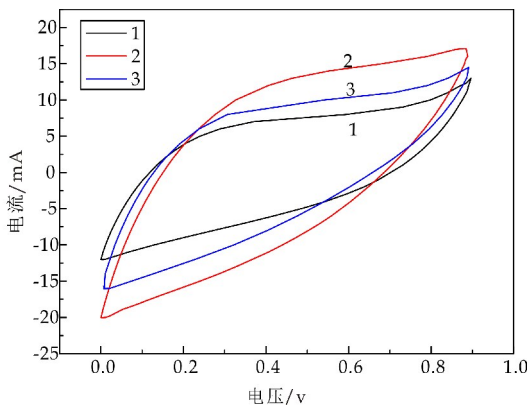


图 4 3 个反应器的循环伏安特性曲线

2.3.2 内阻和功率密度大小分析

内阻和功率密度是反映燃料电池性能好坏的重要指标^[27].本实验通过将外电路电阻由 $10\ 000\ \Omega$ 逐步降至 $50\ \Omega$,得到相应的输出电压,由此获得的极化曲线和功率密度曲线如图 5 所示.反应器 1、2、3 对应的开路电压分别为 0.46 V、0.84 V 和 0.68 V,这与 3 个反应器产生的稳定电压相差不大.随着外接电阻的降低,MFCs 的输出功率先增加后降低,反应器 1、2、3 对应的最大输出功率分别为 $132\ \text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $421.9\ \text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $155.9\ \text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$,可以看出随着污泥浓度的增加,MFC 的最大输出功率先增加后降低.

又因为功率密度与内阻的反比例关系,进而研究了 MFC 的内阻情况.采用稳态放电法,通过线性拟合得到电池的表观内阻^[28].如图 6 所示,3 个 MFC 电池电流与输出电压之间基本呈直线关系,根据电压与电流之间的关系式^[29]($v=\epsilon-ir$,其中 v 为外接电阻之间的电压降, ϵ 为电池的电动势, i 为电

路电流, r 为内电阻) 1 号、2 号和 3 号的内阻分别为 355.2 Ω 、344.4 Ω 和 572.3 Ω , 电池的电动势的大小分别为: 460 mV、843.8 mV 和 658.9 mV, 内阻的大小与 3 个反应器最高的输出功率时反应器外电路电阻 400 Ω 、400 Ω 和 600 Ω 基本一致。

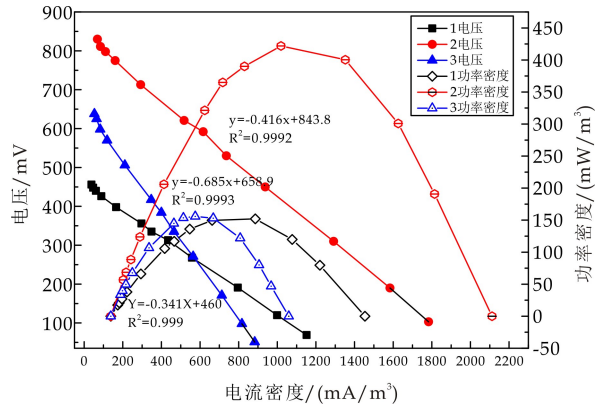


图 5 3 个反应器的极化曲线

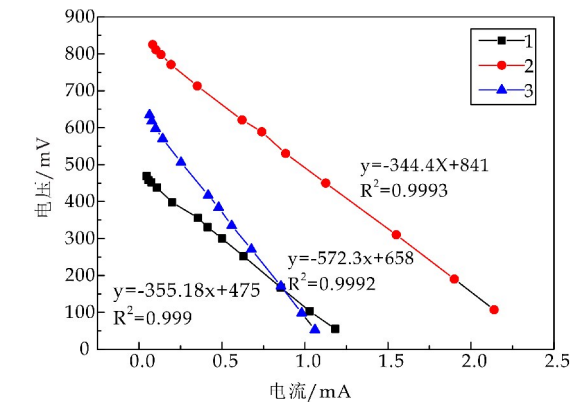
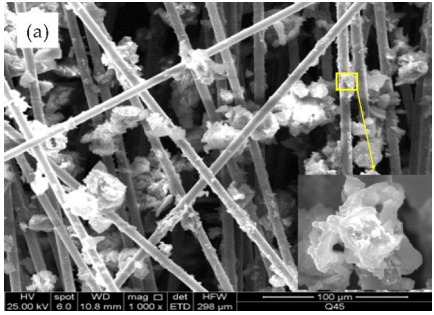


图 6 不同污泥浓度下 MFC 的表现内阻

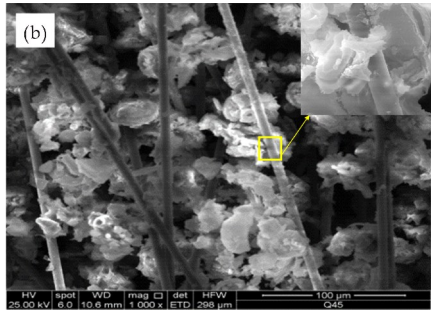
微生物燃料电池的表现内阻又分为欧姆内阻、电荷迁移内阻和扩散内阻, 由于 3 个 MFC 的组成、结构、尺寸等基本一致, 故 3 个反应器的欧姆内阻基本一致。电荷迁移内阻和扩散内阻产生于电极和电解质的两相界面, 为了进一步探究不同污泥浓度下的反应器的内阻情况, 使用扫描电镜 (SEM) 在 1 000 倍下对电极碳纤维进行观察, 如图 7(a)、(b) 和 (c) 所示。从图 7 可以明显看出, 污泥浓度越大, 阳极上附着的生物膜量也越多。

为了进一步测定不同污泥浓度下阳极表面附着的微生物量, 进行了蛋白质含量的测定, 如图 8 所示。由图 8 可以看出, 阳极表面的蛋白质含量与 SEM 显示的生物量变化趋势相同, 即随着污泥浓度的增加, 阳极微生物的含量也随之增加, 因而阳极表面活化反应速率也随之增大, 所以 3 号反应器的电荷迁移内阻小。另外, 在实验过程中发现随着污泥浓度的增大, MFC 阳极室这一侧上 PEM 附着的污泥

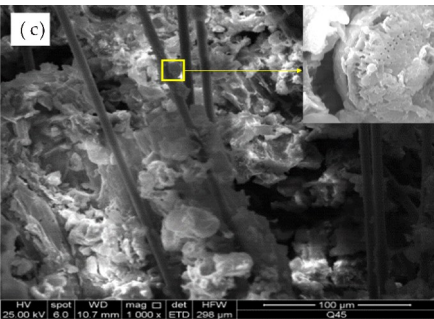
量也随着污泥浓度的增大而增多。污泥对于 PEM 的堵塞增大了质子从阳极到阴极的传质阻力, 导致 3 号 MFC 反应器的扩散内阻增大, 因此, 3 个反应器扩散内阻由大到小为: 3 号、2 号和 1 号。



(a) 反应器 1



(b) 反应器 2



(c) 反应器 3

图 7 3 个反应器中阳极生物膜的生长状况

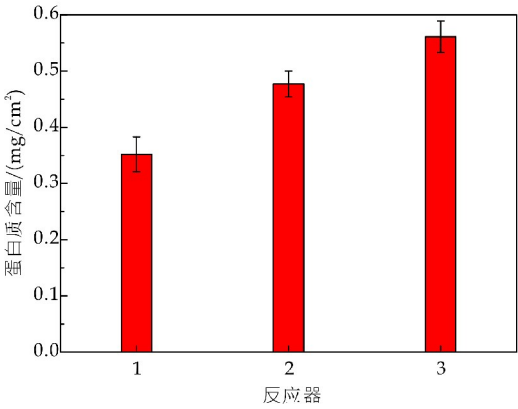


图 8 3 个反应器阳极表面蛋白质含量

由上述内阻分析可知,污泥浓度为 $10\ 200\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,扩散内阻过大可能是导致其表观内阻增大的主要原因. 在污泥浓度为 $2\ 530\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5\ 183\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,2 个反应器的表观内阻相差不大,可能是由 2 个反应器的电荷迁移内阻和扩散内阻综合作用所致.

3 结论

本实验采用 3 个 H 型 MFC 反应器,探究不同污泥浓度下 MFC 对于有机物的去除效率以及电化学特性,得到的结论如下:

(1)当污泥浓度为 $5\ 183\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有机物的去除率最大,为 85%;而污泥浓度为 $2\ 530\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10\ 200\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有机物的去除率分别为 79% 和 65%.

(2)增大污泥浓度有利于系统的启动和稳定. 污泥浓度为 $2\ 530\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,微生物的总量较少, MFC 达到稳定输出的最高电压的时间较长,需要 180 h 左右,污泥浓度等于或高于 $5\ 183\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,只需 160 h 左右.

(3)当污泥浓度为 $5\ 183\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,MFC 的产电性能最好,输出电压高达 $0.78\ \text{V}$,内阻为 $344.4\ \Omega$,功率密度最大为 $421.9\ \text{mW} \cdot \text{m}^{-3}$,充放电性能最好.

参考文献

[1] Clayton M. Climate change opportunities: Clean energy in central and eastern europe [J]. Fuel and Energy Abstracts, 2002, 3(5): 50-53.

[2] Logen B E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation[J]. Water Science and Technology, 2005, 52(1-2): 31-37.

[3] Quan X C, Quan Y P, Kun T. Comparative investigation on microbial community and electricity generation in aerobic and anaerobic enriched MFCs [J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 259-265.

[4] Fan M Z, Liang P, Cao X X, et al. Effect of the initial anode potential on electricity generation in microbial fuel cell [J]. Environmental Science, 2008, 29(1): 263-267.

[5] Liu Y, Song P, Gai R, et al. Recovering platinum from wastewater by charring biofilm of microbial fuel cells (MFCs)[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2018 8: 1-8.

[6] 王维大. 微生物燃料电池的应用进展研究[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1 067-1 750.

[7] Baskurt E, Ekiz F, Demirkol D O, et al. A conducting poly-

mer with benzothiadiazole unit: Cell based biosensing applications and adhesion properties [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 97: 13-18.

[8] Jessica K, Souren S, Sky M. Microbial fuel cell biofilm characterization with thermogravimetric analysis on bare and polyethyleneimine surface modified carbon foam anodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210: 122-128.

[9] Rezaei F, Xing D, Wagner R, et al. Simultaneous cellulose degradation and electricity production by enterobacter cloacae in a microbial fuel cell[J]. Appl Environ Microbiol, 2009, 75(11): 3 673-3 678.

[10] 易 丹, 陶虎村, 李兆飞, 等. 双室微生物燃料电池利用乙酸钠和淀粉产电研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(3): 141-145.

[11] Mccarty P L, Bae J, Kim J. Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (17): 7 100-7 106.

[12] Min B. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. Water Res, 2005, 39(20): 4 961-4 968.

[13] Zhuang L Y, Wang Y. Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater[J]. Bioresource Technology, 2012, 123(4): 406-412.

[14] Rabaey, Korneel, Verstrate, et al. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation[J]. Trends in Biotechnology, 2005, 23(6): 291-298.

[15] 蒋青青, 张 璐, 孙 睿, 等. 不同污泥接种物对微生物燃料电池菌群形成的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(2): 34-39.

[16] 操家顺, 贺含悦, 李 超. 不同方式预处理污泥对微生物燃料电池的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(8): 1 389-1 398.

[17] 杨赛风, 张建民, 崔心水, 等. 微生物燃料电池阳极氨氮去除的影响因素[J]. 西安工程大学学报, 2016, 30(3): 284-289.

[18] Wu X, O Modin. Ammonium recovery from reject water combined with hydrogen production in a bioelectrochemical reactor[J]. Bioresour Technol, 2013, 146: 530-536.

[19] 梁 鹏, 范明志, 曹效鑫. 微生物燃料电池表观内阻的构成和测量[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1 894-1 898.

[20] Katja F, Falk H, Uwe S. On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1: 144-147.

[21] 刘志丹, 连 静, 杜竹玮, 等. 利用异化金属还原菌构建含糖微生物燃料电池[J]. 生物工程学报, 2006, 22(1): 131-137.

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0031-06

双桥河流域水环境容量及污染负荷分配研究

花莉¹, 曹立帆¹, 张浏², 党海迪¹

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 安徽省环境科学研究院, 安徽 合肥 230071)

摘要:安徽双桥河是巢湖的主要入湖河流之一,其水质长期处于劣 V 类,直接威胁居民饮水安全。基于双桥河流域现状特征,本研究以化学需氧量(COD)、氨氮(NH₃-N)、总磷(TP)为主要污染因子,利用一维水质模型核算双桥河流域水环境容量。研究表明,流域内 COD、NH₃-N 及 TP 的环境容量分别为-755.7 t/a、38.42 t/a、-3.438 t/a。同时,根据污染负荷分配(TMDL)原理,依据污染负荷贡献率,开展流域内各污染源负荷总量分配,并分别制定点源与面源污染负荷削减方案。结果表明,流域内 NH₃-N 的点源、面源负荷比分别为 50.53%、48.66%。其中,点源的城镇生活削减为 17.59 t/a,面源的农村生活、分散式畜禽养殖、集中式畜禽养殖、农业面源、城市地表径流、垃圾渗滤液、水产养殖削减量分别为 16.6 t/a、0.45 t/a、0.47 t/a、1.63 t/a、0.04 t/a、0.13 t/a、0.41 t/a。本研究结果为双桥河流域全面实施水质目标管理体系奠定基础,同时为基础资料相近的小流域水质模拟提供借鉴和技术支撑。

关键词:双桥河流域;一维水质模型;水环境容量;污染负荷分配

中图分类号:X321 **文献标志码:**A

Study on water environment capacity and pollution load distribution in Shuangqiao river basin

HUA Li¹, CAO Li-fan¹, ZHANG Liu², DANG Hai-di¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Anhui Research Institute of Environmental Sciences, Hefei 230071, China)

Abstract: The Shuangqiao river in Anhui Province is one of the main rivers entering to Chao-hu Lake. The water quality of the Shuangqiao river has long been inferior to Grade V, which directly threatens the safety of drinking water for residents. The water environment capacity of Shuangqiao river basin was calculated using one-dimensional water quality model based on the current characteristics. The study showed that the environmental capacity of COD, NH₃-N and TP of the basin were -755.7 t/a, 38.42 t/a, and -3.438 t/a, respectively. According to the Waste Load Allocations (TMDL) principle, the total load distribution of the various pollution sources within the basin was completed, and the point source and non-point source pollution load reduction plans was formulated based on the contribution rate of the pollution load, respectively, which built a foundation for the full implementation of the water quality

* 收稿日期:2018-11-01
基金项目:安徽省省级环保科研项目(201606)
作者简介:花莉(1978—),女,贵州兴义人,教授,博士,研究方向:环境管理及有机污染控制

objective management system in Shuangqiao river basin, and provided reference and technical support for the water quality simulation of small watersheds with similar basic data.

Key words: Shuangqiao river basin; one-dimensional water quality model; water environment capacity; waste load allocations

0 引言

随着环境状况恶化、生态加剧退化的环境形势,在推行污染物总量控制的背景下对水环境容量和污染物排放总量控制的研究已成为人们关注的焦点问题^[1-3].

环境容量又称为水体纳污能力,是指在给定水域范围和水文条件下规定排污方式和水质目标单位时间内该水域最大允许纳污量^[4].水环境容量是规划环评中研究水环境承载力的关键和基础,是水环境污染控制和治理的重要依据^[5].很多学者利用水质模型在河流纳污能力计算方面进行了研究工作.吴师^[6]利用一维水质模型估算动态纳污能力,预测不同污水排放量对指定河段水质的不同影响;刘晓东等^[7]基于一维水质模型的原理,提出了多参数识别的反演优化算法. Wang 等^[8-11]运用一维稳态河流水质模型对国内众多河流的环境容量进行核算.

同时,在对水环境容量进行控制的基础上,对于水体中污染物总量进行控制也十分必要,水污染负荷分配是其中的核心问题^[12]. Kerachian 等^[13]在对河流水库系统的水质管理过程中将水质模型与遗传算法相结合,进一步对污染负荷提出合理的分配方案.

因双桥河流域面积小,水质基础数据匮乏、水域管理体系不完善,故不能借鉴大流域水环境容量的研究方法.而小流域作为流域体系的低级组成单位,因其自然跨度小,作为研究区域更有利于发挥流域内自然、经济、社会的连贯性和整体性.本研究以双桥河流域为研究对象,通过一维水质模型,计算其水环境容量,在此基础上利用 TMDL 分配模式对流域进行污染负荷总量分配.研究结果可以为基础资料匮乏相近的流域水质模拟提供借鉴,对今后的小流域水环境综合治理规划与控制提供科学依据.

1 区域概况

1.1 自然地理概况

双桥河位于巢湖北岸东侧,巢湖城区西北郊,地理坐标北纬 31°16′~31°,东经 117°25′~117°58′,东南与巢湖闸相距约 2 km,南直通巢湖,北至淮南铁道复线涵洞,属巢湖市居巢区管辖.双桥河全长 9 km,河床底宽约 70 m.流域面积 27 km².其主要流域水系位置如图 1 所示.

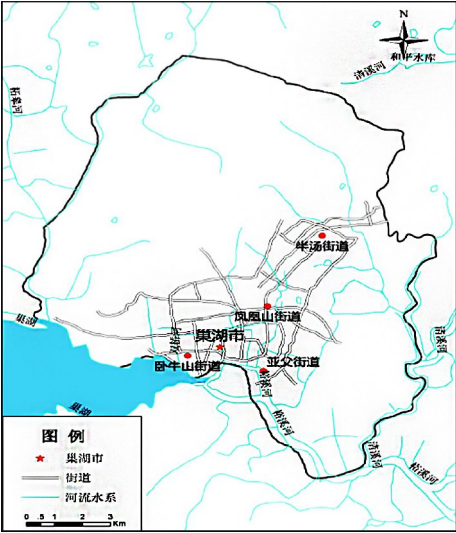


图 1 双桥河流域水系图

1.2 水体功能区划分

根据《合肥市水功能区划》(2013 年 8 月 14 日合肥市人民政府批准实施),双桥河一级功能区为双桥河巢湖开发利用区,二级功能区为双桥河工业用水过渡区,划为调水水源保护区,2020 年和 2030 年水质保护目标均为地表水Ⅲ类.

1.3 水环境状况调查与分析

在枯水季节,区域内企事业单位的生产和生活废水全部进入双桥河,包括化工、机械和建材等行业的受污染雨水、厂区冲洗废水等;雨水季节,除上述污水水源外,流域内的地表径流经过城市雨水管网全部汇入双桥河,因此双桥河实质上是一条集防洪、排涝为一体的重要水系.

为了解双桥河水质现状,本着“于对照、控制、削减三类断面设置断面”的原则,本研究分别于皖维集团、7410 厂、北外环路、长江西路桥、湖光路桥、观光大道、双桥河大桥位置布设断面,并对 COD、NH₃-N、TP 等指标进行现场采样分析,水质分析方法采用国标法.各断面位置如图 2 所示.

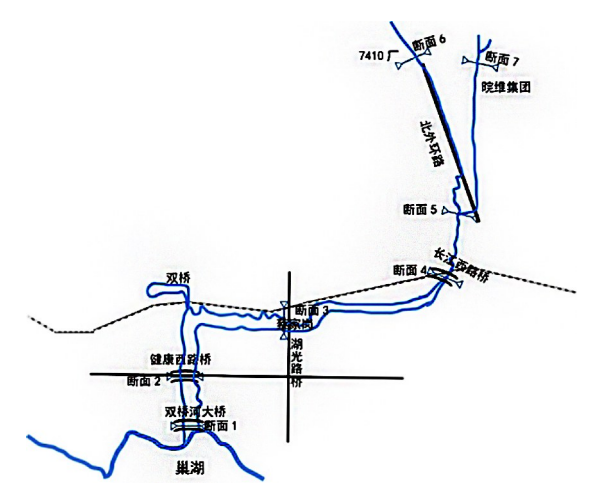


图 2 双桥河各断面位置

各断面的水质分析结果如表 1 所示. $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 两项指标在上游皖维集团和 7410 厂均能满足 III 类水要求,随后河道沿程水质开始超标,到湖光路桥出现峰值, $\text{NH}_3\text{-N}$ 指标在双桥河入湖口位置又出现上升状况,分析是该位置蔡岗泵站污水汇入该处所导致. 基准年 2016 年双桥河国控双桥河入湖口断面 COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP 的标准指数分别为 0.807、2.93、1.1,由此可知,双桥河流域首要污染物为 $\text{NH}_3\text{-N}$,TP 和 COD 次之.

表 1 双桥河各监测断面水质分析数据

断面	COD /(mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$ /(mg/L)	TP /(mg/L)
皖维集团	60.00	0.141	0.158
7410 厂	8.00	0.190	0.139
北外环路	36.02	0.471	0.241
长江西路桥	32.14	0.520	0.278
湖光路桥	40.00	1.420	0.436
观光大道	4.01	0.660	0.201
入河口	44.00	1.800	0.211

2 双桥河流域水环境容量计算

2.1 水环境容量模型的选择

双桥河属小型河流,在较短的时间内基本能混合均匀,污染物浓度在断面横向方向变化不大,横向和垂向的污染物浓度梯度可以忽略. 根据《水域纳污能力计算规程》(SL348-2010),应选择一维水

质模型进行计算. 在忽略离散作用时,描述河流污染物一维稳态衰减规律的微分方程为:

$$u \frac{dc}{dx} = -kx \tag{1}$$

将 $u = \frac{dx}{dt}$ 代入,得到 $\frac{dc}{dt} = -kc$.

积分得到 $C_x = C_0 \cdot \exp\left(\frac{-kx}{u}\right)$

式(1)中: x 为沿河段的纵向距离(km); u 为设计流量下河道断面的平均流度(m/s); k 为污染物综合衰减系数(1/s); C_0 为初始断面的污染物浓度(mg/L), C_x 为流经 x 距离后的污染物浓度(mg/L). 则相应的一维模型水环境容量的计算公式为:

$$W = (C_s - C_x) \cdot (Q + Q_p) \tag{2}$$

式(2)中: W 为水域纳污能力(g/s); C_s 为河段的水质标准(mg/L); C_x 为河段某污染物背景浓度监测值或来水浓度值(mg/L); Q 为初始断面的入流流量(m^3/s); Q_p 为该河段废污水入河量(m^3/s).

2.2 污染物综合衰减系数

污染物综合降解系数是计算水体纳污能力的一项重要参数. 不同的污染物、不同的水体、不同的环境条件,其综合降解系数是不同的. 主要通过水团追踪实验、实测资料反推、类比法和分析借用等方法确定^[14]. 本文利用常规监测资料的段末断面浓度值和流程平均流速,采用实测资料反推法计算污染物降解系数 k 值,计算公式如下:

$$k = 86.4(L_n C_1 - L_n C_2)u/L \tag{3}$$

式(3)中: k 为污染物综合降解系数(1/d), C_1 、 C_2 分别为河段上、下断面污染物浓度(mg/L), L 为上下断面距离(km), u 为河段平均流速(m/s).

2.3 水环境容量的计算

2.3.1 断面划分

根据双桥河流域情况及监测断面分布,将双桥河划分为 6 个水环境容量计算单元,详细划分情况及基础数据如表 2 所示.

表 2 双桥河流域单元划分及基础数据

计算断面	起始断面	终止断面	水深/m	河宽/m	长度/km	排污口个数/个
河段 1	北外环路	皖维集团	0.35	2	1.31	0
河段 2	7410 厂	北外环路	0.21	3	2.01	40
河段 3	北外环路	长江西路桥	0.2	3	1.41	19
河段 4	长江西路桥	湖光路桥	1.1	80	2.13	8
河段 5	湖光路桥	观光大道	1.31	60	1.64	21
河段 6	观光大道	入湖口	1.8	55	0.62	0

2.3.2 污染物在综合衰减系数

为排除入河污染物量及水量随机波动对水质监测结果的干扰,本研究结合疏浚对双桥河的影响文献^[15],因入湖口-观光大道和北外环路-皖维集团两个河段没有排污口,故本文选择这两个河段作为污染物综合衰减系数,如表 3 所示.

表 3 双桥河污染物综合降解系数

河段	降解系数		
	K _{COD}	K _{NH₃-N}	K _{TP}
入湖口-观光大道	0.06	0.07	0.05
北外环路-皖维集团	0.06	0.07	0.05

2.4 双桥河流域水环境容量计算结果及分析

由于双桥河河段的径流量变化较大,一般表现为丰水期的径流量 > 平水期的径流量 > 枯水期的径流量. 一般情况下,流量越大,水环境容量越大. 针对缺乏全年监测数据的小流域,在排污量相

同的情况下,平水期计算的水环境容量比另外两个时期的更具有可靠性和合理性.

根据一维模型水质模型,双桥河流域水环境容量核算结果如表 4 所示. 根据流域内水环境容量计算结果可知:

(1)流域内 COD、NH₃-N 及 TP 的环境容量分别为-755.7 t/a、38.42 t/a、-3.438 t/a. 基于流域内 III 类水质目标,除 NH₃-N 以外,COD、TP 均有负容量出现,且大部分河段的 COD 现状均为负环境容量.

(2)沿河尚有诸多排污点,受巢湖湖水倒灌和入湖口处渔船的影响,入湖口处水质水量波动较大,导致环境容量负荷较大,但双桥河具备一定的稀释、自净功能,流经观光大道后流域内 COD 已达标,满足地表水 III 类水质标准.

表 4 双桥河河段水环境容量

	水环境容量/(t/a)			现在年排污量/(t/a)			剩余环境容量/(t/a)		
	COD	NH ₃ -N	TP	COD	NH ₃ -N	TP	COD	NH ₃ -N	TP
河段 1	-821.3	17.67	0.82						
河段 2	354.5	23.84	1.734						
河段 3	-1.167	0.032	-1.198						
河段 4	-198.7	7.948	-1.356						
河段 5	-305.9	-6.466	-3.406						
河段 6	216.9	-4.605	-0.032						
合计	-755.7	38.42	-3.438	467.3	-165.96	1.339	-1 223	204.38	-4.777

3 污染负荷总量分配

3.1 分配方案的选择

水污染总量控制和分配是影响双桥河流域经济发展命脉的关键因素. 根据前文计算出的双桥河流域水环境容量,通过污染物负荷的点源、面源以及安全余量为研究变量建立模型,本研究采用 TMDL 来完成污染负荷总量的分配,以此为基础数据,制定合理的污染物削减方案,同时针对农村、企业和个体住户提出合理高效的应对策略,最终实现双桥河流域污染物控制的目的,保证双桥河水质达标.

TMDL 分配模式是将各污染源的排放总量进行具体分配,详细的分解到点源及非点源污染中,也叫污染物最大负荷通量分配,其分配公式为^[16]:

$$TMDL = \sum WLA_s + \sum LA_s + MOS \quad (4)$$

式(4)中:WLA_s(Waste Load Allocations)为现有及未来允许排放的点源污染负荷;LA_s(Load

Allocations)为现有及未来允许排放的面源污染负荷及本底负荷值;MOS(Margin of Safety)则代表安全临界值^[17]. 其中 MOS 主要是从科学角度出发综合考虑污染水体特征,消除过程中的不确定性,并预留一定的缓冲符合为前提,然后将排放总量合理地分配到各污染源,实现水质的有效管控.

3.2 污染负荷分配方案

3.2.1 初次分配

双桥河流域内主要为零星的城镇污水排口,工业企业排口在 2018 年前将彻底截污,污水进入污水处理厂,而双桥河流域未接纳任何污水处理厂尾水,因此无其他责任主体明确的排放口,主要是城镇生活污水和农村生活污水排放. 且经与相关单位沟通,在 2018 年底前,流域内无增设其他排污口计划.

基于污染负荷分配遵循从点源到非点源的原则,根据各个污染源负荷比例及水质安全性,对点源、面源进行等比例分配,结合双桥河流域平水期水环境容量计算结果,对各污染物污染负荷 TM-

DL 总量初次分配,MOS 为 TMDL 的 5%,2017 年双桥河流域 $\text{NH}_3\text{-N}$ 还有一定的剩余容量(38.42 t/a),COD、TP(−755.7 t/a、−3.438 t/a)已经没

有剩余环境容量. 本文主要针对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 排放总量的初次分配(污染源·污染源负荷比)结果如表 5 所示.

表 5 污染物点源、面源负荷比

污染物	点源/(t/a)	百分比/%	面源/(t/a)	百分比/%	其他/(t/a)	百分比/%	污染负荷合计/(t/a)
COD	438.08	33.51	864.63	66.12	4.52	0.35	1 307.23
$\text{NH}_3\text{-N}$	43.26	50.53	41.66	48.66	0.7	0.82	85.62
TP	33.12	33.12	5.78	61.94	0.46	4.93	9.33

根据计算,在 5%的安全余量下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的初次分配的点源、面源分别是 18.44 t/a 和 17.76 t/a,且还有 1.92 t/a 的安全余量. 由于 COD、TP 是负值,因此不参与初次分配.

3.2.2 二次分配

初次分配是简单的遵循从点源和非点源这两大类贡献率上分配的路线,简单介绍了流域内 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的点源、面源的分配.

由于双桥河小流域点源污染主要是城镇生活污水,而面源污染牵涉面广,污染比较严重又难集中处理. 为了更好地控制双桥河水质达到地表水 III 类,保证流域水污染物总量削减可操作及效率性,在此基础上,进一步详细分配到各个污染源上,便于以后

污染防治工作更加简单. 二次分配结果如表 6 所示.

根据分配结果可知,点源的城镇生活和面源的农村生活分配比例较大,主要是沿河村民在没有经过任何处理的情况下就地将生活废水倾倒入河中.

3.3 双桥河流域污染负荷削减量及结果分析

通过对双桥河流域的 TMDL 初次和二次分配分析可知,流域大部分水域 COD 和 TP 均超标. 针对双桥河点源和非点源的污染负荷现状,双桥河的污染削减措施以 COD 和 TP 为对象,但基于 III 类水质目标的要求下,COD 和 TP 均无剩余,可以通过制定不同的污染控制措施,从而更有效的提高双桥河流域的水质要求.

表 6 点源、面源的二次分配

污染源的分类		比例/%	COD/(t/a)	比例/%	$\text{NH}_3\text{-N}/(\text{t/a})$	比例/%	TP/(t/a)
点源	城镇生活	23.45	—	35.81	13.07	33.12	—
	农村生活	22.13	—	33.78	12.33	30.98	—
	分散式畜禽养殖	0.92	—	0.92	0.34	1.71	—
	集中式畜禽养殖	1.92	—	0.96	0.35	2.47	—
面源	农业面源	2.74	—	3.32	1.21	8.36	—
	城市地表径流	36.67	—	8.58	3.13	15	—
	垃圾渗滤液	0.22	—	0.27	0.1	0.1	—
	水产养殖	1.52	—	0.83	0.3	3.32	—

污染负荷削减需要考察因素较多,根据上文所得污染负荷总量分配结果,点源、面源污染负荷贡献率,结合控制单元现状污染负荷、经济与环保规

划、污染源与水体纳污关系等,计算 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染负荷削减量(削减量=污染负荷−分配结果),制定控制单元 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染负荷削减方案如表 7 所示.

表 7 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染物削减量

污染源的分类		$\text{NH}_3\text{-N}/(\text{t/a})$	污染负荷/(t/a)	削减量/(t/a)
点源	城镇生活	13.07	30.66	17.59
	农村生活	12.33	28.92	16.6
	分散式畜禽养殖	0.34	0.79	0.45
	集中式畜禽养殖	0.35	0.82	0.47
面源	农业面源	1.21	2.84	1.63
	城市地表径流	3.13	7.35	0.04
	垃圾渗滤液	0.1	0.23	0.13
	水产养殖	0.3	0.71	0.41

根据表 7,从削减的程度上看,负荷削减措施应主要以点源的城镇生活和面源的农村生活方面为对象制定污染负荷削减方案.

3.3.1 点源

目前流域建成区污水管网尚未实现全覆盖,已建成的管网错接、漏接、混接及零散点源无序排放

是流域污染物主来源之一. 对双桥河沿岸一期未截污的 141 个排污口进行源头雨污分流,对不具备雨污分流条件的可直接对沿河排口进行截污,并在无污水管网区域新建污水管网. 同时建设提升污水处理泵站,减少城镇生活污水排放的污染.

3.3.2 面源

双桥河流域农业区域占比大,基于污染现状应该采用切实可行、因地制宜的低成本污水处理技术.从成本角度考虑,可采用生物处理.

4 结论

(1)双桥河流域部分河段水质状况依然超标严重,流域内整体上未达到目标水质的要求.

(2)根据流域内基本情况,基于流域内的地表水 III 类水质控制目标,本研究结合一维水质模型核算出流域内的 COD、NH₃-N 及 TP 的现状环境容量分别为-755.7 t/a、38.42 t/a 和-3.438 t/a.

(3)根据双桥河流域各污染源污染负荷排放状况,流域内 NH₃-N 的点源、面源负荷比分别为 50.53%、48.66%.其中,点源的城镇生活削减为 17.59 t/a,面源的农村生活、分散式畜禽养殖、集中式畜禽养殖、农业面源、城市地表径流、垃圾渗滤液、水产养殖削减量分别为 16.6 t/a、0.45 t/a、0.47 t/a、1.63 t/a、0.04 t/a、0.13 t/a、0.41 t/a.

(4)小流域不能完全借鉴大流域水环境容量的研究方法,但小流域作为流域体系的低级组成单位,其自然跨度小,以它们作为研究区域更有利于发挥流域自然、经济、社会的连贯性和整体性,可操作性强.

参考文献

[1] 贾玲,甘泓,汪林,等.水资源负债刍议[J].自然资源学报,2017,32(1):1-11.
[2] 吴绍洪,黄季焜,刘燕华,等.气候变化对中国的影响利弊[J].中国人口·资源与环境,2014,24(1):7-13.
[3] 胡锋平,侯娟,罗健文,等.赣江南昌段污染负荷及水环境容量分析[J].环境科学与技术,2010,33(12):192-195.
[4] 董飞,刘晓波,彭文启,等.地表水水环境容量计算方法

回顾与展望[J].水科学进展,2014,25(3):451-463.
[5] 刘爽,周尚龙,刘旭.规划环评中水环境容量计算和总量控制指标分析[J].山西建筑,2014,40(36):171-173.
[6] 吴师.淮河鲁台子—石头埠段动态纳污能力估算及水质污染预测预报[J].水资源保护,2005,21(4):52-55.
[7] 刘晓东,华祖林,谢增芳,等.一维河流水质模型多参数识别的反演优化通用算法[J].水力发电学报,2012,31(2):122-127.
[8] Wang T,Zeng W,He M. Study of the seasonal water environmental capacity of the central shaanxi reach of the wei river[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 13: 2161-2168.
[9] Yingxia Li,Ruzhi Qiu,Zhifeng Yang,et al. Parameter determination to calculate water environmental capacity in Zhangweinan Canal Sub-basin in China[J]. Journal of Environmental Sciences,2010,22(6):904-907.
[10] 张晓斌,张建国,白继中.汾河水环境容量计算及特征分析[J].水资源与水工程学报,2010,21(2):135-138.
[11] 李珊,周孝德,李靖.太子河流域水环境容量研究[J].水资源与水工程学报,2011,22(5):111-114.
[12] 中华人民共和国环境保护部.总量控制技术手册[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
[13] Kerachian R,Karamouz M. A stochastic conflict resolution model for water quality management in reservoir-river systems[J]. Advances in Water Resources,2007,30(4):866-882.
[14] 丁海容.拉萨市城区段水环境污染总量控制研究[D].成都:四川大学,2005.
[15] 中国环境规划院.全国水环境容量核定技术指南[M].北京:中国环境规划院,2003.
[16] Dors K M,Tsatsaros J. Determining margin of safety for tmdls[J]. Proceedings of the Water Environment Federation,2002(2):1892-1901.
[17] Dilks D. Improved methods for calculating the tmdl margin of safety[J]. Proceedings of the Water Environment Federation,2002(8):659-672.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0037-06

鲜切猕猴桃片冷藏过程中优势腐败细菌的分离鉴定

王虎玄, 代春吉, 孙宏民, 杨 辉*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:腐败菌污染是引起鲜切猕猴桃片在 4℃冷藏过程中腐败变质的重要原因. 本文首先通过平板计数法分析了鲜切猕猴桃片 4℃冷藏过程中可培养细菌总数的变化规律; 随后采用稀释平板法对 4℃冷藏 8 d 后的猕猴桃片样品中的优势腐败细菌进行分离纯化; 对 4 株分离菌的菌落形态和细胞形态特征进行了描述; 并以细菌 16S rDNA 序列构建系统发育树, 确定了分离菌的遗传学位置; 进一步通过腐败细菌回接结合感官评定研究了分离株污染对鲜切猕猴桃片品质的影响. 结果表明: 鲜切猕猴桃片冷藏 8 天后, 其菌落总数达到 6.16 ± 0.24 Lg CFU/g, 进入腐败初期; 冷藏过程中的优势腐败菌主要为沃氏葡萄球菌(*Staphylococcus warneri*)、巴氏葡萄球菌(*Staphylococcus pasteurii*)以及葡萄球菌属菌株(*Staphylococcus sp.*), 分离菌株污染后可引起猕猴桃片发黄、软化、发臭等, 对猕猴桃片质量造成威胁. 本研究为猕猴桃片鲜切加工中腐败细菌污染的控制提供技术支持.

关键词:鲜切猕猴桃; 腐败细菌; 分离鉴定; 葡萄球菌

中图分类号:TS207.4 **文献标志码:**A

Characterization of dominant spoilage bacteria from fresh-cut kiwi fruit with cold storage

WANG Hu-xuan, DAI Chun-ji, SUN Hong-min, YANG Hui*

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

Abstract: Contamination of specific spoilage microbe contributes significantly to the spoilage of fresh-cut fruits and vegetables. In this work, the change regulation of total culturable bacteria in fresh cut kiwifruit slices stored at 4℃ was firstly analyzed by plate counting method, then the preponderant spoilage bacteria were isolated and purified from the kiwifruit slices stored at 4℃ for 8 days by dilution-plate method, the colony and cell morphology were characterized and the phylogenetic tree based on 16S rDNA sequence analysis was constructed.

* 收稿日期:2018-10-21

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,讲师,博士,研究方向:食品腐败微生物检测与控制

通讯作者:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料, yangh@sust.edu.cn

ted to determine the genetic location of isolates. The results showed that when the fresh-cut kiwifruit slices were preserved at 4 °C for 8 days, and its total culturable bacteria count increased to 6.16 ± 0.24 Lg CFU/g, the level at which the early microbial spoilage was thought to be developed. Based on the homology analysis of 16S rDNA sequences, four dominant spoilage bacteria were eventually identified as *Staphylococcus warneri*, *Staphylococcus pasteurii* and *Staphylococcus sp.* The contamination of the isolates causes the kiwifruit slices to turn yellow, soften and stink, posing a threat to the quality of kiwifruit slices. This study provides technical support for the control of spoilage bacteria contamination in the fresh-cut process of kiwifruit.

Key words: fresh-cut kiwi fruit; spoilage bacteria; isolation and identification; *Staphylococcus*

0 引言

猕猴桃,也称奇异果,是一种风味鲜美、品质鲜嫩的水果,其口感酸甜可口,营养丰富,同时又具有强化免疫系统,促进伤口愈合,降低胆固醇,清热降火、润燥通便等保健价值,因而被誉为“水果之王”,是老少皆宜的滋补果品^[1]。

猕猴桃原产于湖南省湘西地区,秦岭北麓的陕西关中,如周至、户县、眉县等,已成为中国猕猴桃资源最丰富的地区之一。近年来,随着人们生活水平的提高和生活习惯的改变,鲜切果蔬越来越受到消费者青睐^[2]。由于猕猴桃对人体的营养价值高,其制品在国内外市场供不应求,尤其是无污染、高品质的鲜切猕猴桃片颇受消费者欢迎^[3,4]。

然而,鲜切加工不可避免导致猕猴桃细胞受损,引起胞内汁液(内含丰富营养物质)外渗,从而为外界微生物的污染提供了温床,极易造成猕猴桃片在冷藏过程中腐烂变质,对产品质量安全和国内外贸易带来不利影响,也对猕猴桃加工产业的快速、健康发展造成弊端。研究表明,鲜切果蔬在冷藏期内的质量变化主要与产品褐变和微生物污染有关,但从整个冷藏期来看,微生物污染引起的腐败变质是主要因素^[5,6]。因此,对引起鲜切猕猴桃片在冷藏期内腐败变质的优势腐败菌进行分离鉴定具有实际应用价值。

相对一般果蔬制品而言,鲜切果蔬更容易被微生物污染继而导致变质,因而对引起其在冷藏过程中变质的相关腐败菌进行鉴别具有重要意义,可为鲜切果蔬冷藏过程中的微生物腐败进程和机制提供生物学证据,并为该类制品冷链流通中的品质检测、质量控制以及加工贮藏过程中的减菌和保鲜技术研究提供指导^[6]。近年来,关于鲜切果蔬制品保

鲜技术的研究较多,主要集中于气调保鲜、涂膜保鲜、冷杀菌保鲜、生物保鲜技术等方面^[7,8]。已有研究人员对引起苹果、莲藕、辣椒、生菜等果蔬在鲜切加工、低温储存和冷链流通过程中变质的腐败菌进行了分离鉴定,但有关鲜切猕猴桃片冷藏过程中优势腐败菌的分离鉴定仍缺乏系统研究^[9-11]。

本研究以采购于陕西省周至县的海沃德猕猴桃(该品种是我国商业栽培面积最大的主栽品种)为原料,采用细菌培养基并通过稀释平板法对冷藏过程中变质猕猴桃片样品中的细菌进行分离纯化,观察单菌落和细胞形态,并基于 16S rRNA 基因测序进行菌种鉴定,然后将分离菌株接种于鲜切猕猴桃片,通过感官评定分析猕猴桃片品质变化,以验证分离菌株能够导致猕猴桃片腐败变质,为猕猴桃片鲜切加工中腐败细菌污染的有效控制提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 样品与培养基

1.1.1 样品

新鲜猕猴桃,可溶性固形物含量为 $15.3 \pm 0.4\%$, pH 值为 3.5 ± 0.1 , 采购于陕西省周至县。

1.1.2 培养基和主要试剂

平板计数琼脂培养基:胰蛋白胨 5.0 g, 酵母浸膏 2.5 g, 葡萄糖 1.0 g, 琼脂 15.0 g, 蒸馏水 1 000 mL。

营养培养液:蛋白胨 10.0 g, 牛肉膏 3.0 g, 氯化钠 5.0 g, 蒸馏水 1 L。

生理盐水:氯化钠 8.5 g, 蒸馏水 1 L。

细菌基因组 DNA 提取试剂盒(北京天根), 16S rRNA 基因扩增引物(北京华大), PCR 试剂

(Taq DNA 聚合酶、dNTP、缓冲液、MgCl₂)(大连 Takara), Marker(大连 Takara), 琼脂糖(美国 Invitrogen)。

其它试剂均为国产分析纯或生化试剂。

1.2 主要仪器与设备

JA2003 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司)、DY-A 型电泳仪(上海康达仪器厂)、CX31 型显微镜(奥林巴斯公司)、PTC-200 型 PCR 仪(BIO-RAD 公司)、HC-3018R 型台式冷冻离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)、Gel Doc XR 型凝胶成像仪(BIO-RAD 公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 鲜切猕猴桃样品的制备

挑选无破损、无病虫害腐烂的猕猴桃用无菌水洗净,放于滤纸上沥干,去皮后再次用无菌水洗涤并用无菌滤纸沥干。用灭菌的解剖刀将猕猴桃切成均匀的薄片(厚度约为 2~3 mm),准确称量 20 g,无菌自封袋密封后置于 4 ℃ 下贮存。

1.3.2 可培养细菌总数的测定

每隔 2 d 取出冷藏的猕猴桃样品(3 包),无菌操作下各加入预先灭菌的生理盐水 180 mL 并充分混匀,制成 1:10 样品悬液。取 1 mL 样品液用无菌生理盐水进行 10 倍梯度稀释,参考《食品卫生微生物学检验 菌落总数测定》(GB/T4789. 2-2016)中方法进行菌落(CFU/g)计数。

1.3.3 优势腐败细菌的分离纯化

按 1.3.2 方法用无菌生理盐水对已冷藏 8 d 的猕猴桃片样品进行梯度稀释,吸取合适稀释液涂平板,置于 30 ℃ 下培养 72 h,每个稀释度重复培养 3 次。选用大直径(15 cm)平皿以提高分辨率。根据菌落形态特征对菌落分组并计数,以数量最多的 4~5 组菌为优势菌,挑取单菌落进行反复平板划线纯化。纯化后的菌落在显微镜下观察纯度,不含杂菌后于斜面培养基上划线接种,36 ℃ 培养 2 d 后置于 4 ℃ 保存。

1.3.4 单菌落及细胞形态观察

分离菌株在营养琼脂平板上划线接种,36 ℃ 培养 2~4 d 后进行单菌落形态观察。分离菌株在营养培养液中接种,光学显微镜下(10 倍目镜,100 倍物镜)观察对数生长期菌株细胞形态。

1.3.5 优势腐败细菌分子鉴定

各分离菌株在营养培养液中活化后,离心收集菌体。菌体总 DNA 提取方法参考试剂盒说明书进

行。

采用通用引物 27f: 5-AGAGTTTGATC-CT-GGCTCAG-3 和 1492r: 5-ACGGCTACC-TTGT-TACGACTT-3 进行 16S rDNA 扩增。扩增体系:总体积 50 μ L,包括 2 μ L 上游引物,2 μ L 下游引物,25 μ L Taq PCR MasterMix,2 μ L 模板 DNA,19 μ L 灭菌超纯水^[10]。PCR 反应程序:95 ℃/3 min(预变性);95 ℃/45 s 变性,56 ℃/45 s 退火,72 ℃/90 s 延伸,30 个循环;72 ℃/10 min 延伸。扩增产物通过 1.0% 琼脂糖凝胶电泳确认扩增是否成功,并委托西安生工技术有限公司对扩增产物序列进行测定。通过 BLAST 工具(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>)对扩增产物序列与 GenBank 数据库中 16S rDNA 序列进行比对,并通过 MEGA 6.0 软件并采用 NJ(Neighbour-joining)法进行系统发育树构建,确定分离菌株遗传地位^[12]。

1.3.6 优势腐败细菌污染对鲜切猕猴桃品质的影响

鲜切猕猴桃片样品的制备方法基本与 1.3.1 中的方法一致。不同之处在于猕猴桃切片后用 75% 的酒精浸泡一定时间,以避免杂菌污染对实验结果的干扰。张开自封袋口于无菌操作台中放置数分钟使酒精充分挥发,然后接种预先配制的菌悬液于猕猴桃片表面,混匀后密封,置于 4 ℃ 下冷藏。参考 GB/T 22474-2008《果酱》可知色泽、气味、滋味(考虑到安全性,不做评价)、杂质、组织状态是评价果片感官质量的重要指标,挑选 8 名具有一定感官评定经验人员组成评定小组(4 男 4 女,19~32 岁),对上述指标进行评价打分。各指标评价打分为 0~10 分,0 分表示该指标强度偏弱,10 分表示该指标强度偏强。每隔 2 d 取出冷藏的鲜切猕猴桃样品进行感官评定,记录评价结果。计算各指标值的平均值,然后进行分析。

2 结果与讨论

2.1 鲜切猕猴桃片冷藏过程中可培养细菌总数的变化

4 ℃ 条件下,鲜切猕猴桃片贮存 12 d 期间的可培养细菌总数变化规律如图 1 所示。从图 1 可以看出,冷藏条件下,猕猴桃片的可培养细菌总数总体上呈增长趋势,但在 0~6 d,可培养细菌总数增长相对缓慢,这可能是外界条件变化导致的优胜略汰过程:样品中原有的一部分喜温菌无法耐受低温胁迫而死亡,而另一部分细菌需要调整新陈代谢途

径以适应低温胁迫. 适应期过后,耐低温细菌通过代谢猕猴桃片营养物质进行增殖,因而冷藏 6 d 后,可培养细菌总数呈现出指数增长的趋势.第 8 d 时增加至 6.16 ± 0.24 Lg CFU/g;冷藏至第 12 d 时,菌落总数已达到 7.42 ± 0.32 Lg CFU/g. 一般认为,果蔬中总活菌数达到 6.0 Lg CFU/g 左右时就可以认为其开始腐败变质,日本最新发布的微生物管理标准认为新鲜果蔬中活菌数应控制在 5.0 Lg CFU/g 以下^[13]. 因此,本文中的鲜切猕猴桃片样品 4℃ 贮存 8 d 后开始腐败变质.

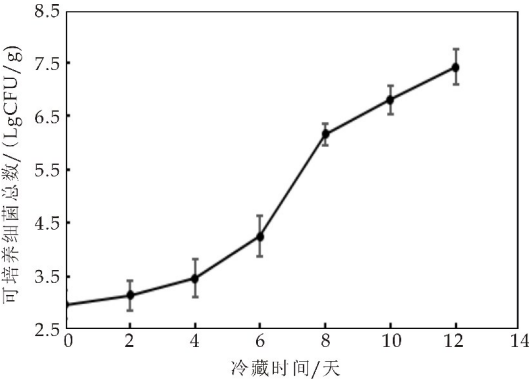
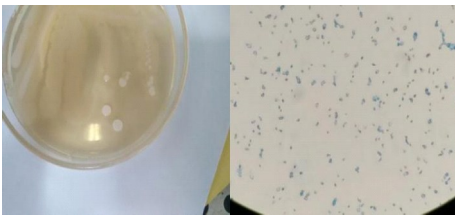


图 1 鲜切猕猴桃片 4℃ 冷藏过程中可培养细菌总数的变化

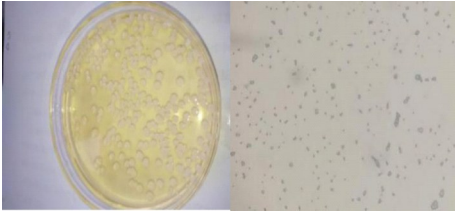
2.2 腐败细菌的分离及优势腐败细菌的特征

对 4℃ 冷藏 8 d 后的猕猴桃片样品中的腐败细菌进行平板计数,可培养细菌平均菌落总数为 237 CFU/平板;根据单菌落形态特征大致分为 13 组:菌株 1~13. 其中菌株 1~4 数量最多,确定为优势腐败细菌.

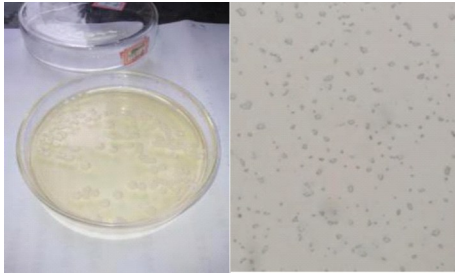
图 2 为菌株 1~4 的菌落及细胞形态特征. 由图 2 可以看出,占菌落总数比例最大(30.80%)的菌株 1 的菌落大小适中,直径约为 1.5~3.0 mm,圆形,白色,表明光滑,边缘整齐;显微镜下观察为球菌,排列整齐,大小较为一致. 其次为菌株 2,占菌落总数的 18.14%,其菌落大小一致,圆形,米白色,表面光滑,边缘整齐,菌落直径大约为 4.0~6.0 mm,菌苔较厚,中间凸起;显微镜下观察细胞形态不规则且大小不一,易成对或排列成短链状. 菌株 3 占菌落总数的 13.08%,其菌苔较薄,菌落大小差异较大(1.5~4.5 mm),乳白色,表面光滑,边缘整齐;在显微镜下观察细胞形态不规则且大小不一,无规则排列. 菌株 4 占菌落总数的 8.86%,菌苔较厚,中间凸起,菌落为圆形,黄色,表面光滑,边缘整齐,大小较为一致,直径约为 3.0~5.0 mm;显微镜下观察为球菌,单独或成双排列.



(a) 菌株 1 的单菌落及细胞形态



(b) 菌株 2 的单菌落及细胞形态



(c) 菌株 3 的单菌落及细胞形态



(d) 菌株 4 的单菌落及细胞形态

图 2 4 株优势腐败细菌的单菌落和细胞形态

2.3 优势腐败细菌的菌种鉴定

由于具有高度的保守性与特异性,16S rDNA 已被广泛应用于细菌的分类鉴定研究^[14]. 结果表明:菌株 1 与沃氏葡萄球菌(*Staphylococcus warneri*)的亲缘关系最近,同源率为 99.51%;菌株 2 与巴氏葡萄球菌(*Staphylococcus pasteurii*)的亲缘关系最近,同源率为 99.93%;菌株 3 和菌株 4 与葡萄球菌属菌株(*Staphylococcus sp.*)的亲缘关系最近,同源率分别为 99.43%和 99.81%,如表 1 所示;菌株 1、菌株 2 分别与沃氏葡萄球菌(*S. warneri*)和巴氏葡萄球菌(*S. pasteurii*)聚成一类,表现出相同的系统发育地位;菌株 3、菌株 4 均与葡萄球菌属菌株(*S. sp*)具有相同的系统发育地位,如图 3 所示. 结合序列比对和系统发育分析,确定菌株 1 和 2 分别为沃氏葡萄球菌(*S. warneri*)和巴氏葡萄球菌(*S. pasteurii*),菌株 3 和菌株 4 为葡萄球菌属菌株(*S. sp*). 菌株 3 和菌株 4 通过 16S rDNA 仅鉴定到属,后期还需通过其它鉴

定技术如随机扩增多态性 DNA 标记、微卫星序列测序等确定其种信息。

表 1 分离菌株与 Genbank 参考菌株的比对结果

菌株	比对结果	同源率/%	参考菌株
1	<i>Staphylococcus warneri</i>	99.51	MH198281.1
2	<i>Staphylococcus pasteurii</i>	99.93	HM130543.1
3	<i>Staphylococcus sp.</i>	99.43	KF048925.1
4	<i>Staphylococcus sp.</i>	99.81	EU807751.1

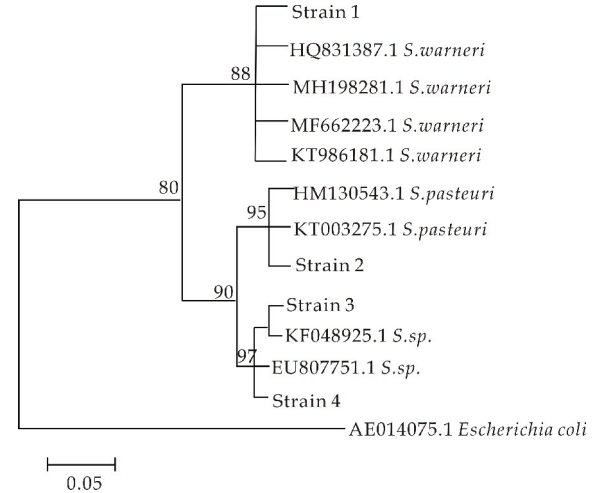


图 3 分离菌株 16S r DNA 序列系统发育树

鲜切果蔬作为时尚健康食品越来越受到消费者青睐,但由于其在鲜切加工中导致组织细胞破损,细胞内含物外留(含丰富营养物质),在鲜切加工环境卫生条件不达标,极易引起微生物污染.虽然低温冷藏可以抑制大部分污染微生物生长,但部分微生物如耐低温细菌能够通过新陈代谢途径调控来提高细胞抵抗低温胁迫能力,继而导致鲜切果蔬在低温贮存中腐败变质.目前已在鲜切果蔬中发现的污染细菌有李斯特菌、大肠杆菌 O157: H7、志贺氏杆菌属、梭状芽孢杆菌、醋酸钙不动杆菌、克雷伯氏菌、阴沟肠杆菌、耶尔森菌属等,但本研究分离得到的沃氏葡萄球菌和巴氏葡萄球菌尚未有相关报道^[15].

2.4 优势腐败细菌污染对鲜切猕猴桃品质的影响

通过回接实验研究优势腐败分离菌对猕猴桃片品质的影响,以验证四株分离菌腐败性.图 4 展示了冷藏条件下,接种猕猴桃片各感官评价指标值随冷藏时间延长的变化.从图 4 可以看出,四株分离菌污染对鲜切猕猴桃品质的影响基本一致,接菌后猕猴桃片果香较浓,没有发黄、腐臭、变软、液化等不良品质变化;冷藏 2 d 后,猕猴桃片果香衰减,出现轻微发黄、腐臭、变软、褐变等不良变化;冷藏 4 d 后,猕猴桃片果香持续衰减,果籽附近颜色变深有轻微发黑,腐臭味加重,猕猴桃片软化加重,自封袋内出现液体水分;冷藏 6 d 后,样品果香味微弱,腐臭味持续加重,甚至刺鼻,果籽附近颜色发黑

加重,自封袋内出现大量液体水分,并且液体较为浑浊;冷藏 8~10 d 后,样品果香味完全消失,散发刺鼻腐臭味,猕猴桃片发黄并软化严重,自封袋底部出现大量浑浊水分,已完全腐败变质。

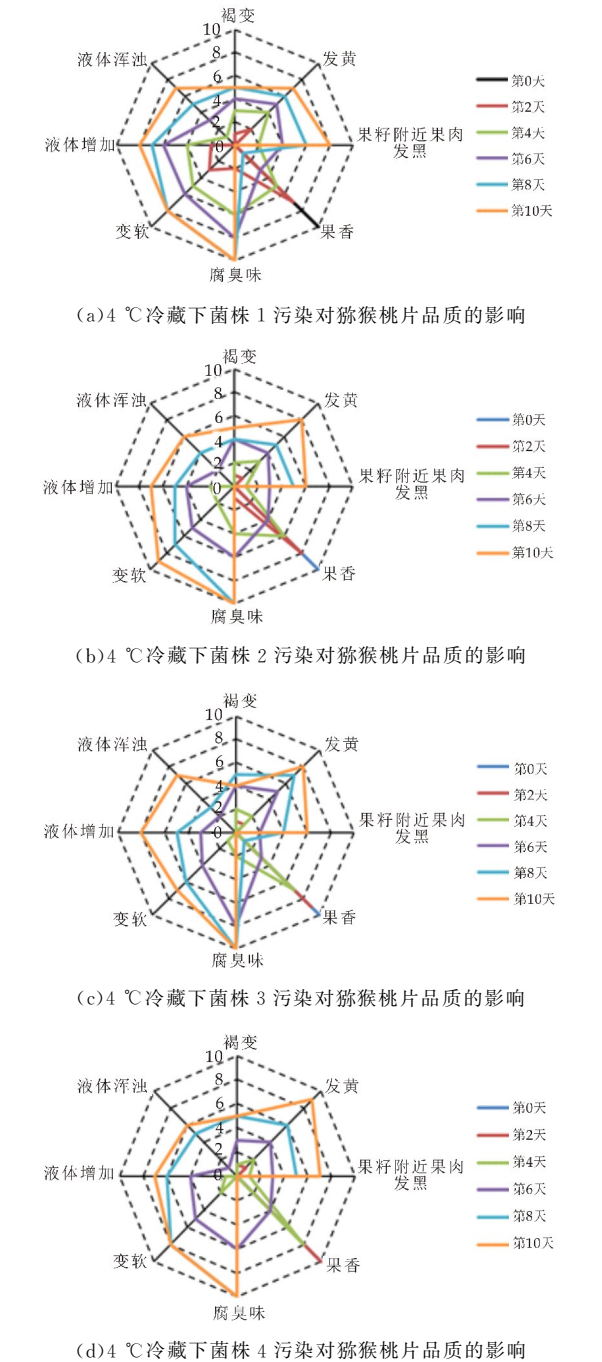


图 4 分离菌株污染对猕猴桃片品质的影响

鲜切加工破坏了猕猴桃果实屏障,使果肉组织直接与外界环境接触,外界的一些不利因素如氧气、微生物污染等导致裸露组织发生变色(主要为褐变)、果实固有风味及果实营养损失、果片硬度降低等一系列影响果片品质的生理生化反应.猕猴桃鲜切加工中发生的褐变主要为酶促褐变,多酚氧化酶(polyphenol oxidase, PPO)是催化该反应的关

键酶,果实中的酚类化合物在 PPO 的催化下与环境中氧气发生一系列反应,生成的醌类产物进一步发生聚合反应后形成黑色产物,导致果片颜色加深.已有报道指出在提前使用保鲜剂处理样品的条件下,果蔬在鲜切加工后也会发生褐变,并且随着储存时间的延长其褐变程度会逐渐加重^[16].鲜切加工后,猕猴桃果实固有风味的损失主要是由于果实天然屏障(果皮)的去除以及冷藏过程中腐败菌新陈代谢活动,产生三甲胺、乙酸、硫化氢、乙硫醇等腐败臭味,导致鲜切猕猴桃原有果香味的衰减及腐臭味的加重^[15].果片硬度降低主要是因为果片组织细胞壁在来源于腐败细菌代谢产生的胞壁降解酶作用下发生了降解,同时果肉组织细胞间质中的原果胶(不溶于水)发生水解反应,生成果胶(溶于水),导致细胞间质软化,细胞相互分离,宏观上表现为果肉组织硬度降低;此外,失水和渗透性的改变是影响鲜切猕猴桃片硬度的另一个主要原因.鲜切果蔬的最大优势在于营养、美味、便捷,但因为鲜切加工损伤果肉组织细胞,导致营养物质丰富的细胞内容物外流,继而引发冷藏期间腐败微生物污染鲜切果蔬导致果肉组织细胞内发生系列生理生化反应,降低其营养价值.有报道指出鲜切苹果片有关营养价值的理化指标如总糖、可溶性固形物含量、Vc 含量、可滴定酸含量等随着冷藏时间的延长逐渐降低^[17].目前,为了供应高品质的新鲜产品,在鲜切果蔬产业中已广泛开展了杀菌防控技术研究,包括传统氯杀菌技术以及辐照杀菌、紫外先杀菌、等离子体杀菌、脉冲电场杀菌等代替氯的其他冷杀菌技术,为鲜切果蔬加工中腐败菌污染的控制提供了技术保障.

3 结论

鲜切果蔬冷藏期间其表面腐败细菌的种类及数量直接影响产品品质及货架期.本文结果表明,鲜切猕猴桃片在 4℃ 冷藏过程中,可培养细菌总数随着冷藏时间延长逐渐增加,冷藏第 8 d 时达到 6.16 ± 0.24 Lg CFU/g,进入腐败初期,此后可培养细菌总数以指数形式增加,腐败加剧;冷藏过程中的优势腐败细菌主要为沃氏葡萄球菌(*Staphylococcus warneri*)、巴氏葡萄球菌(*Staphylococcus pasteurii*)和葡萄球菌属(*Staphylococcus sp.*)菌株;回接实验表明分离纯化的四株优势菌株均对鲜切猕猴桃片有腐败作用.上述结果为鲜切猕猴桃片冷藏过程中的腐败细菌污染进程和机制提供了生物学证据,上述腐败细菌也可成为鲜切猕猴桃片产品质量安全系统评价的潜在指标.

参考文献

- [1] 李华佳,李可,袁怀瑜,等.猕猴桃采后冷害及其防控技术研究进展[J].西华大学学报(自然科学版),2018,37(3):17-23.
- [2] 殷诚,黄崇杏,黄兴强,等.可食涂膜在鲜切果蔬包装上的研究进展[J].食品研究与开发,2018,39(14):212-219.
- [3] 四川省农业科学院农产品加工研究所.猕猴桃鲜切加工及保鲜方法[P].中国专利:CN2015101946-660.2,2015-07-08.
- [4] 张丽华,纵伟,李青,等.臭氧水处理对鲜切猕猴桃品质的影响[J].食品工业科技,2015,36(8):315-319.
- [5] Kang J, Song K B. Combined effect of a positively charged cinnamon leaf oil emulsion and organic acid on the inactivation of *Listeria monocytogenes* inoculated on fresh-cut treviso leaves[J]. Food Microbiology, 2018, 76: 146-153.
- [6] Fan X T, Sokorai K, Phillips J. Development of antibrowning and antimicrobial formulations to minimize listeria monocytogenes contamination and inhibit browning of fresh-cut "Granny Smith" apples[J]. Postharvest Biology and Technology, 2018, 143: 43-49.
- [7] Kumar P, Sethi S, Sharma R R, et al. Improving the shelf life of fresh-cut 'Royal Delicious' apple with edible coatings and anti-browning agents[J]. Journal of Food Science and Technology-mysore, 2018, 55(9): 3 767-3 778.
- [8] Bahram Parvar M, Lim L T. Fresh-cut onion: A review on processing, health benefits, and shelf-life[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2018, 17(2): 290-308.
- [9] 包英才,王丹,赵晓燕,等.鲜切青椒优势腐败菌的分离纯化及鉴定[J].食品工业科技,2013,34(3):332-334.
- [10] 崔慧玲,陈安均,罗婵,等.鲜切生菜贮藏过程中优势腐败细菌的多样性分析[J].食品与发酵工业,2014,40(7): 223-229.
- [11] 夏天龙,易阳,王宏勋,等.低温下鲜切莲藕菌相分析及货架期评价[J].中国酿造,2014,33(1):86-90.
- [12] 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.
- [13] 刘小芳,王发祥,俞健,等.鲜切莲藕冷藏过程中优势腐败菌的分离与鉴定[J].食品与机械,2016,32(4):148-150.
- [14] Woo P C, Ng K H, Lau S K, et al. Usefulness of the MicroSeq500 16S ribosomal dna-based bacterial identification system for identification of clinically significant bacterial isolates with ambiguous biochemical profiles[J]. Journal of Clinical Microbiology, 2003, 41(51): 996-1 001.
- [15] Callejon R M, Rodriguez Naranjo M I, Ubeda C, et al. Reported foodborne outbreaks due to fresh produce in the united states and european union: Trends and causes[J]. Foodborne Pathogens and Disease, 2015, 12(1): 32-38.
- [16] Pilon L, Spricigo P C, Miranda M, et al. Chitosan nanoparticle coatings reduce microbial growth on fresh-cut apples while not affecting quality attributes[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2015, 50(2): 440-448.
- [17] 范林林,赵文静,赵丹,等.柠檬酸处理对鲜切苹果的保鲜效果[J].食品科学,2014,35(18):230-235.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0043-05

复合凝聚结合冷冻干燥制备紫苏油 微胶囊的工艺研究

常大伟, 张天宝, 马如甜, 郑灿辉, 方晨璐

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:紫苏油作为一种营养保健食品油,含有高达 65%的亚麻酸,而亚麻酸含有三个双键,是一种不饱和脂肪酸,极易氧化.为了提高紫苏油的稳定性,采用明胶/阿拉伯胶复合凝聚结合冷冻干燥对紫苏油进行了包埋.研究了壁材浓度、pH 值、芯壁比和搅拌速度等因素对复合凝聚紫苏油微胶囊形态的影响,确定了以明胶-阿拉伯胶为壁材复合凝聚包埋紫苏油微胶囊的最佳实验室工艺条件为:明胶:阿拉伯胶=1:1、芯壁比为 1:1、壁材质量分数为 1%、pH3.9、搅拌速度 300 rpm.在此条件下得到的微胶囊经光学显微镜与扫描电子显微镜形态观察,其结构完整,形态均一,分散均匀.

关键词:紫苏油;复合凝聚;微胶囊;冷冻干燥

中图分类号:TS2 **文献标志码:**A

Study on preparation of perilla oil microcapsules by complex coacervation followed by freeze drying

CHANG Da-wei, ZHANG Tian-bao, MA Ru-tian, ZHENG Can-hui, FANG Chen-lu

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

Abstract: Perilla oil is a nutritious and healthy edible oil and it contains more than 65% linolenic acid while contains three double bonds. Linolenic acid is an unsaturated fatty acid and easy to oxidize. In order to improve stability of perilla oil, perilla oil was microencapsulated with gelatin and gum Arabic by complex coacervation followed by freezing drying. The influences of the wall material concentration, pH value, core wall ratio, and mixing speed were determined. In the complex coacervation processing, the gum Arabic and gelatin were selected as wall materials and the optimization preparation conditions were as follows: the mass ratio of core material/wall material was 1:1, the mass ratio of gum Arabic/gelatin was 1:1, mass fraction of wall material was 1%, coacervation pH was pH3.9, mixing speed was 300 rpm. Under these conditions, microcapsules were observed by light microscope and scanning electron microscope and their structures were intact, the morphologies were homogeneous and the microcapsules were dispersed evenly.

Key words: perilla oil; complex coacervation; microencapsulation; freeze drying

* 收稿日期:2018-09-14

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(16JK1104);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-13)

作者简介:常大伟(1978—),河北昌黎人,讲师,博士,研究方向:功能因子的微胶囊化、食品流变及模型建立、食品加工技术

0 引言

紫苏油是亚麻酸的主要膳食来源之一,其中的亚麻酸含量高达 53.6%~64%。 α -亚麻酸是人体必需的脂肪酸,在体内代谢可以转化成能够帮助降低胆固醇和甘油三酯含量、促进体内饱和脂肪酸代谢的必需多不饱和脂肪酸 EPA,和被称为脑黄金、具有能促进胎儿大脑发育、促进视网膜感光细胞成熟等功能的 DHA^[1-3]。长期食用紫苏籽油对调节人体新陈代谢、预防和治疗心血管疾病及高血脂有很好的效果,因此紫苏油被认为是潜在的功能性脂质^[4,5],被称为陆地深海鱼油,在人体营养和健康方面有重要功效,可作为功能性食品配料、化妆品原料和药用基础材料进行研究及应用。

但从另一方面来看,由于富含多不饱和脂肪酸,紫苏油极易氧化^[6],限制了其在食品工业中的应用,对其进行稳定化处理可防止紫苏油中高含量不饱和脂肪酸的氧化,保存其营养价值,延长其保质期,使用微胶囊技术使油脂粉末化,可获得包埋率更高、稳定性更好的紫苏油微胶囊产品^[7]。

复合凝聚反应制备微胶囊技术是指两种聚合物电解质在水溶液中具有相反电荷,发生相互作用形成凝结层沉积在乳液表面上,然后通过桥联剂固化,最终形成稳定的微胶囊^[8-13]。复合凝聚制备微胶囊一般选取蛋白质-多糖发生静电反应,多糖在大范围 pH 值范围内带负电,而蛋白质在其等电点周围带有不同的电荷,因此调控至某一特定 pH 值,可以使两者发生复合凝聚,获得微胶囊^[14-16]。

本文通过分析制备复合凝聚紫苏油微胶囊的关键控制点,对形成的微胶囊的形态进行研究,并在此基础上采用冷冻干燥进一步制备紫苏油微胶囊粉末,为扩大紫苏油的应用范围提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

明胶、阿拉伯胶、氢氧化钠、冰醋酸、淀粉,均购于国药集团化学试剂有限公司;紫苏油,购于西安风吹麦浪农产品技术开发有限公司;转谷氨酰胺酶,一鸣精细化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

光学显微镜,奥林巴斯(深圳)工业有限公司;高压均质机,尼鲁索尔维公司;紫外可见分光光度计,上海达平仪器有限公司;高速剪切乳化机,布鲁克流体机械制造有限公司;悬臂式搅拌器,上海昂尼仪器仪表有限公司;冷冻干燥机,金西盟生物技

术有限公司;扫描电子显微镜,复纳科学仪器(上海)有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 紫苏油微胶囊的制备工艺流程

将一定量的明胶与阿拉伯胶加入盛有 500 mL 超纯水的烧杯中,65℃下于集热式恒温加热磁力搅拌器中溶解,待完全溶解后,冷却至室温,加入紫苏油,经高速剪切机以 10 000 rpm 剪切 30 s 后,用均质机于 400 bar 均质压力下均质 2 次,形成均匀乳状液。之后倒入三口烧瓶中,在 45℃水浴下用 300 rpm 的悬臂式搅拌器搅拌,同时逐滴滴入 10%的醋酸溶液降低 pH 至发生复合凝聚反应,一段时间后将温度降至 15℃,加入 10%的氢氧化钠溶液调整 pH 至 6.0,随后加入质量为明胶质量 1/4 的转谷氨酰胺酶固化 2 h,于 1 109×g 离心力下离心 5 min,除去上清液,随即冷冻干燥得到固态微胶囊。

1.3.2 明胶-阿拉伯胶复合凝聚制备紫苏油微胶囊影响因素实验

(1)壁材浓度对微胶囊形态结构的影响

明胶与阿拉伯胶的混合比例为 1:1、芯壁比为 1:1、pH 为 3.9、搅拌速度为 300 rpm,研究壁材质量分数为 0.3%、0.5%、1%、2%和 2.5%时微胶囊的结构。

(2)pH 值对微胶囊形态结构的影响

固定明胶与阿拉伯胶的混合比例为 1:1、壁材质量分数为 0.5%、芯壁比为 1:1、搅拌速度为 300 rpm,研究 pH 分别为 4.5、3.9、3.5、3.2 和 2.9 时微胶囊的形态。

(3)芯壁比对微胶囊形态结构的影响

将明胶与阿拉伯胶混合比例固定为 1:1、壁材质量分数为 0.5%、搅拌速度为 300 rpm、pH 3.9,研究芯壁比为 2:1、1:1、1:2 时微胶囊的形态。

(4)搅拌速度

将明胶与阿拉伯胶混合比例固定为 1:1、壁材质量分数为 0.5%、芯壁比为 1:1、pH 3.9,研究搅拌速度为 100 rpm、300 rpm、500 rpm 时微胶囊的形态。

1.3.3 复合凝聚微胶囊形态观察

取一滴复合凝聚微胶囊悬浮液,将其置于载玻片上,放大倍数 400 倍,并在倒置显微镜下观察并拍照。

1.3.4 扫描电镜观察

在电镜的进样台上贴上双面胶,将少许冻干的微胶囊粉末撒于胶面上,用氮气吹去多余的粉末。喷金后用扫描电子显微镜观察微胶囊产品的表面结构,加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 壁材浓度对复合凝聚紫苏油微胶囊结构的影响

不同壁材浓度下制备的微胶囊形态如图 1 所示,图 1(a)~(e)分别对应壁材浓度为 0.3%、0.5%、1%、2%、2.5%。由图 1 可知,在不同壁材浓度下,所得紫苏油微胶囊的形态具有显著区别,说明壁材浓度对微胶囊产品有显著影响。

由图 1(a)可见,壁材浓度为 0.3%,形成的微胶囊粒径不均,存在未包埋芯材的复合凝聚物液滴,说明壁材浓度过低不利于形成良好形态的微胶囊。当壁材浓度增加到 0.5%时,微胶囊变得芯材均匀,球形度更好。这与董志俭等^[17]曾在复合凝聚制备橘油微胶囊的文章中分析了壁材浓度对微胶囊形态的影响是一致的,其结果显示壁材浓度过低,会存在空白复聚物,体系中残余油滴数量增加;而壁材浓度合适时,形态较好,包埋率更高,粒径更为均一。继续提高壁材浓度至 1%,所得微胶囊产品形态又开始变差,当壁材浓度提高至 2.5%时,已不能形成完整的包埋体。可能由于壁材浓度过高时,囊壁变厚,复凝聚物的量显著增加,从而体系粘度增大,导致微胶囊相互聚集成粒径更大、形态极不规则的团状。因此确定以明胶-阿拉伯胶为壁材复合凝聚制备紫苏油微胶囊的最佳壁材浓度为 0.5%。

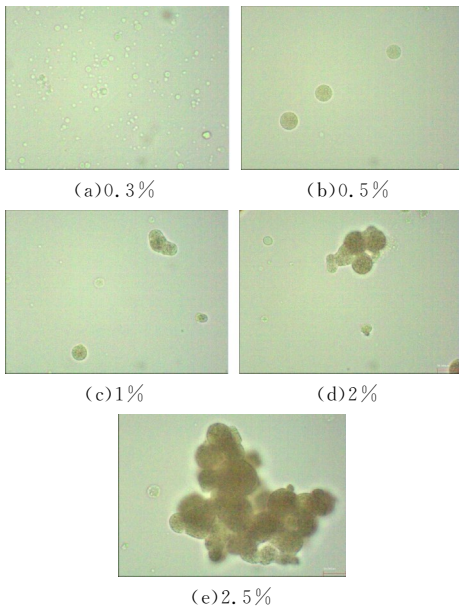


图 1 壁材浓度对复合凝聚紫苏油微胶囊形态的影响

2.2 pH 值对复合凝聚紫苏油微胶囊的结构的影响

复合凝聚反应是由于壁材之间的静电相互作用,所以 pH 是决定复合凝聚微胶囊性质的主要因素。明胶是一种蛋白质,其所带电荷的正负是由其所

处 pH 环境所决定的,当调节体系的 pH 值高于其等电点时,明胶一直带负电荷,而当 pH 值低于其等电点时,明胶所带电荷由负转正,进而可以与一直带负电荷的阿拉伯胶发生静电相互作用,络合形成复合凝聚物而包埋在紫苏油滴的表面。与此同时,有学者研究发现^[17]蛋白质多糖之间发生的静电相互作用所产生的引力会对复合凝聚物粘度产生影响,而其粘度的高低主要取决于体系的 pH 值。图 2 是不同 pH 下的复合凝聚微胶囊的形态,图 2(a)~(e)分别对应显微镜下观察 pH 为 4.5、3.9、3.5、3.2、2.9 时所得紫苏油微胶囊的形态。当 pH 为 4.5 时,由于吸引力很弱,故壁材所形成的复合凝聚程度很低,显微镜下未观察到微胶囊存在(如图 2(a)所示)。当 pH 降低至 3.9 时,观察所得微胶囊的形态均一,呈现球状结构,且囊壁明显,结构紧致(如图 2(b)所示)。当 pH 继续降低,微胶囊的形态逐步变差,当降低至 3.2 时,微胶囊形态有不规则趋势,进一步降低至 2.9,已无法形成规则的胶囊形态。这是由于在改 pH 条件下,明胶带有更多正电荷,因此与带负电荷的阿拉伯胶产生强烈的静电作用,导致复合凝聚反应强度过大,因此形成的复合凝聚物粘度大,乳化性和流动性都很差,不能很好的在油滴表面形成囊壁,从而碰撞粘结成大的不规则的微胶囊(如图 2(e)所示),同时壁材间也出现了相互交联的现象。陈琳等^[18]分析其原因为 pH 过高会导致无法发生复合凝聚反应,过低会使壁材发生粘连,会使微胶囊粘结成团。

最终,初步确定明胶-阿拉伯胶复合凝聚制备紫苏油微胶囊的最佳反应 pH 为 3.9。

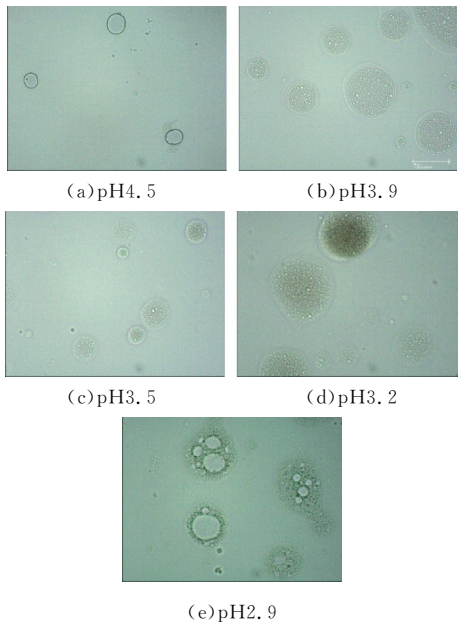


图 2 pH 值对复合凝聚紫苏油微胶囊结构的影响

2.3 芯壁比对复合凝聚反应制备紫苏油微胶囊结构的影响

图 3(a)~(c)分别对应芯壁比为 1 : 2、1 : 1、2 : 1 时所得紫苏油微胶囊的显微图片. 由图 3 可见,随着芯壁比的增加,所得微胶囊的形态发生了较大的改变. 当芯材过高时,会由于油量太高而壁材无法完全包裹,所得微胶囊表面油含量明显增加,如图 3(c)所示,一方面导致浪费,另一方面也起不到对于芯材的保护效果. 当壁材过高时,带相反电荷的壁材虽然能够围绕芯材凝聚,但壁材之间相互碰撞的几率也大大增加,壁材之间交联现象严重,所形成的聚合物形态不规则,如图 3(a)所示. 另外壁材也可能不围绕芯材液滴直接发生凝聚,导致出现很多空的未包埋油滴的复合凝聚物^[19]. 由图 3(b)所示,当芯壁比为 1 : 1 时,壁材所带正负电荷恰好中和,复合聚物内部芯材的含量较芯壁比 1 : 2 时明显增多,同时所得产品仍然能保持良好的球形结构,且较结构芯壁比为 2 : 1 时的更为规则. 因此,确定明胶-阿拉伯胶复合凝聚制备紫苏油微胶囊的最佳芯壁比为 1 : 1.

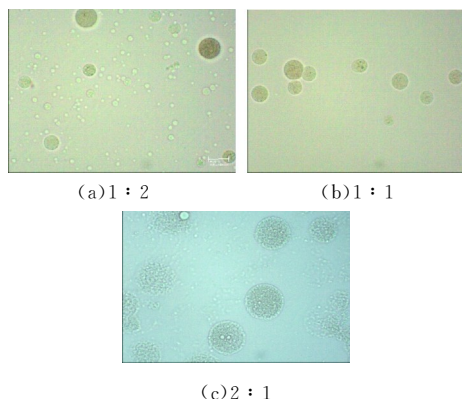


图 3 芯壁比对复合凝聚紫苏油微胶囊结构的影响

2.4 搅拌速率对复合凝聚反应制备紫苏油微胶囊的影响

图 4 为搅拌速率对复合凝聚反应制备紫苏油微胶囊的影响,图 4(a)~(c)分别对应搅拌速率为 100 rpm、300 rpm、500 rpm 时所得复合凝聚紫苏油微胶囊的显微结构. 由图 4(a)~(c)中产品的结构可知,当增加搅拌速度时,微胶囊的粒径逐渐变小. 当搅拌速度为 100 rpm 时,所得产品的粒径最大,此时的微胶囊为含油量很高的球状,但会存在一些粒径很小的空白复聚物液滴;当搅拌速度增加至 300 rpm 时,此时微胶囊呈现规则的球状,且含油量与粒径分布较为均匀;当继续增加搅拌速度至 500 rpm,乳状液很难聚集,因此形成粒径很小,包埋芯材很少的微胶囊.

最终,确定复合凝聚紫苏油微胶囊的最佳搅拌

速度为 300 rpm.

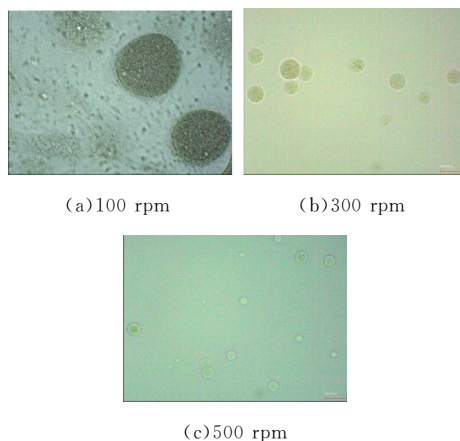
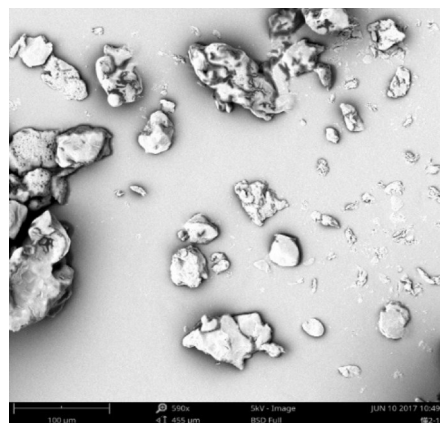


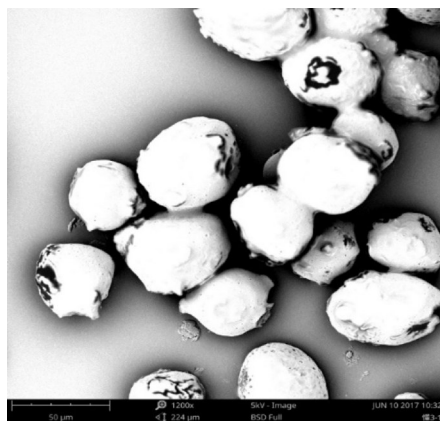
图 4 搅拌速率对复合凝聚反应制备紫苏油微胶囊的影响

2.5 冷冻干燥微胶囊的扫描电镜观察

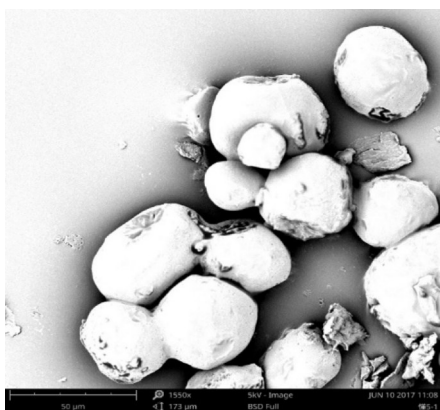
图 5 为不同 pH 条件下制备的经冷冻干燥的紫苏油复合凝聚微胶囊粉末的扫描电镜图,图 5(a)~(d)分别对应 pH 为 4.5、3.9、3.6、3.2 时所得微胶囊粉末的扫描电子显微镜图. 图 5 清晰的显示了不同 pH 条件下采用复合凝聚法制备的紫苏油微胶囊粉末的立体结构,由图 5(b)可知,在 pH 3.9 时微胶囊粉末颗粒分明,球形结构最好.



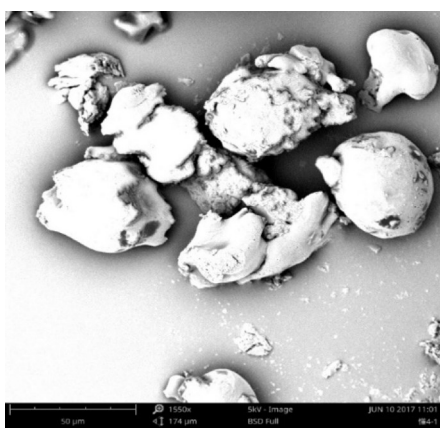
(a)pH4.5 微胶囊粉末(590×,标尺 100 μm)



(b)pH3.9 微胶囊粉末(1 200×,标尺 50 μm)



(c)pH3.6 微胶囊粉末(1 550×,标尺 50 μm)



(d)pH3.2 微胶囊粉末(1 550×,标尺 50 μm)

图 5 扫描电子显微镜观察

最终,确定以明胶-阿拉伯胶为壁材复合凝聚制备紫苏油微胶囊的决定性因素 pH 为 3.9. 这个结果和制备复合凝聚过程中的结果一致.

3 结论

本文通过单因素实验,包括壁材混合比例、壁材质量分数、芯壁比、pH 值和搅拌速度五个因素,通过观察光学显微镜和扫描电子显微镜得出复合凝聚紫苏油微胶囊的形态,确定了复合凝聚发制备紫苏油微胶囊的最佳工艺条件:明胶:阿拉伯胶=1:1、芯壁比为 1:1、壁材质量分数为 1%、pH3.9、搅拌速度 300 rpm.

参考文献

[1] 杜 艳,殷丽君,朱巧梅,等. 紫苏油的药理活性及其缓释技术研究进展[J]. 河南工业大学学报,2016,37(4):114-117.

[2] 于长青,赵 煜,朱 刚,等. 紫苏油的营养和药用价值研究[J]. 中国食物与营养,2007(8):47-48.

[3] Asif Mohammad. Health effects of omega-3, 6, 9 fatty acids; Perilla frutescens is a good example of plant oils [J]. Oriental Pharmacy and Experimental Medicine, 2011,11(1):51-59.

[4] 张泽涛,徐 娟,李建成,等. 紫苏油的氧化稳定性研究[J]. 中国油脂,2016,41(10):84-86.

[5] Ruinan Yang, Liangxiao Zhang, Peiwu Li, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 74:26-32.

[6] 何雅雯,李孟俊,于修焯,等. 不同食用油氧化稳定性比较研究[J]. 中国油脂,2018,43(3):44-49.

[7] Pratibha Kaushik, Kim Dowling, Colin J. Barrow, et al. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods [J]. Journal of Functional Foods, 2015, 19:868-881.

[8] Zuobing Xiao, Wanlong Liu, Guangyong Zhu, et al. Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by complex coacervation [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2014, 29:166-172.

[9] Zhijian Dong, Shuqin Xia, Serenus Hua, et al. Optimization of cross-linking parameters during production of transglutaminase-hardened spherical multinuclear microcapsules by complex coacervation [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 63:41-47.

[10] Chao Peng, Suqing Zhao, Jun Zhang, et al. Chemical composition, antimicrobial property and microencapsulation of Mustard (Sinapis alba) seed essential oil by complex coacervation[J]. Food Chemistry, 2014, 165:560-568.

[11] Aiqian Ye. Complexation between milk proteins and polysaccharides via electrostatic interaction: Principles and applications-a review[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43:406-415.

[12] Ka Zhang, Hongman Zhang, Xuechao Hu, et al. Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 89:61-66.

[13] 马铁铮,赵宏亮,王 静. 复合凝聚法制备脂溶性食品配料微胶囊的壁材研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(13):365-369.

[14] Yakindra Prasad Timilsena, Bo Wang, Raju Adhikari, et al. Advances in microencapsulation of polyunsaturated fatty acids (PUFAs)-rich plant oils using complex coacervation: A review [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69:369-381.

[15] Gouin S. Microencapsulation; Industrial appraisal of existing technologies and trends[J]. Trends Food Sic Technol, 2004, 15(7-8):330-347.

[16] Tiezheng Ma, Hongliang Zhao, Jing Wang, et al. Effect of processing conditions on the morphology and oxidative stability of lipid microcapsules during complex coacervation[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87:637-643.

[17] 董志俭,赵 帅,孙丽平,等. CMC/阿拉伯胶/明胶复合凝聚橘油微胶囊的制备方法[J]. 中国食品学报. 2013, 13(6):69-77.

[18] 陈 琳,李 荣,张禄捷,等. 复凝聚法紫苏油胶囊的制备及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(2):232-238.

[19] 刘楠楠,陈雪峰,刘俊杰. 复凝聚法制备葱油香精微胶囊[J]. 食品发酵与工业, 2011, 37(2):103-107.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0048-05

黑豆淀粉酶解工艺研究

罗仓学, 张春芳

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为了提高黑豆淀粉酶解率,分别对黑豆淀粉糊化温度和 α -淀粉酶酶解黑豆淀粉的工艺进行优化.以黑豆为原料,以淀粉酶解率为指标,通过单因素实验对糊化温度进行优化并通过单因素和响应面法对 α -淀粉酶的酶解条件优化.结果表明:黑豆淀粉在108℃高温下糊化最益于 α -淀粉酶酶解; α -淀粉酶最佳酶解条件:加酶量33 μ L、酶解pH值6.0、酶解温度69℃,酶解时间3 h.将黑豆淀粉最佳糊化温度应用到黑豆中发现,相比糊化温度78℃,黑豆在108℃下糊化淀粉酶解率提高了20.20 \pm 1.1%,该工艺提高了黑豆利用率.

关键词:黑豆淀粉; 糊化温度; α -淀粉酶; 响应面优化

中图分类号:TS236.3

文献标志码:A

Study on hydrolysis of black soybean starch

LUO Cang-xue, ZHANG Chun-fang

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

Abstract: In order to improve the hydrolysis rate of black soybean starch. The starch gelatinization temperature and the process of enzymatic hydrolysis of black soybean starch by α -amylase were optimized. The starch hydrolysis rate was used as an index to optimize the gelatinization temperature of black bean through single factor experiments and optimize the enzymatic hydrolysis of α -amylase through single factor and response surface methodology. The result was that 108℃ was the best gelatinization temperature. The optimum conditions of α -amylase were as follows: Addition 33 μ L of enzyme, pH6.0, temperature of 69℃, and time of 3 h. The best gelatinization temperature of black soybean starch was applied to black beans. Compared with the gelatinization temperature of 78℃, the hydrolysis rate of starch of black soybeans at 108℃ was increased by 20.2 \pm 1.1%. This process improved the utilization of black soybean.

Key words: black beans; starch gelatinization temperature; α -amylase; response surface method

* 收稿日期:2018-09-10

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程项目(2013KTZB02-03-04); 陕西省榆林市产学研重大科技计划项目(2014CXY1-09)

作者简介:罗仓学(1959—),男,陕西扶风人,教授,研究方向:农产品加工及资源综合利用开发

0 引言

黑豆中蛋白质、氨基酸、脂肪、维生素、微量元素和粗纤维含量丰富。中医认为黑豆有活血、利水、祛风、解毒之功效,基于以上保健功能,黑豆常被加工为保健食品^[1]。黑豆淀粉含量可达 30%^[2],糊化温度为 78℃,是很好的碳水化合物来源。黑豆淀粉在一些产品加工(如黑豆豆浆^[3]、黑豆酸奶^[4]、黑豆多肽保健饮品^[5]等)中作为废渣被浪费。目前有关淀粉酶解方面的研究较多,如黄旖旎等^[6]用 α -淀粉酶酶解百合淀粉,毕金峰等^[7]用 α -淀粉酶酶解玉米淀粉等,黑豆淀粉研究较少,其主要原因是黑豆淀粉含量低为 3~30%^[8,9],常见的淀粉提取法湿磨法^[10]和酶解法^[11]淀粉提取率较低为 50%左右^[12],不利于黑豆淀粉提取,所以黑豆淀粉糊化温度对淀粉酶解效果的研究更少。一般淀粉糊化是在低于 100℃温度下进行,此温度是否为最利于淀粉酶解的预处理温度并未有相关报道。

本文主要对比了黑豆淀粉在 100℃以下和 100℃以上高温糊化对淀粉酶解率的影响,并通过响应面优化 α -淀粉酶酶解工艺,旨在获得较高酶解程度的黑豆淀粉酶解液,提高黑豆淀粉利用率。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

α -淀粉酶,丹麦诺维信酶制剂公司;食用调和植物油,益海嘉里食品工业有限公司;亚铁氰化钾、乙酸锌、盐酸、氢氧化钠、硫酸铜、亚甲基蓝、冰乙酸、葡萄糖、酒石酸钾钠,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

220V-AC 万用电炉,北京科伟永兴仪器有限公司;FA2104S 分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司;U610052 单道可调式移液器,上海普林斯顿生物科技发展有限公司;101-2 型干燥箱,上海新苗医疗器械有限公司;PB-10Sartorius pH 计,德国赛多利斯集团;MJ-BL25B36 粉碎机,广东美的集团股份有限公司;DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器、DF-1 集热式恒温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 实验方法

1.3.1 葡萄糖含量测定

将黑豆酶解液在沸水浴中灭酶 10 min,等温度降至 60℃,3 000 r/min 离心 10 min,根据 GB/

T 5009.7-2016 中方法测上清液中葡萄糖(以还原糖计)含量。

1.3.2 淀粉酶解率测定方法

将 1.3.1 葡萄糖含量测定过程中离心后的上清液测定体积,并将葡萄糖含量和体积代入式(1)。

$$\text{淀粉酶解率}(\%) = \frac{m \times 0.9}{M \times 0.28} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: m 为葡萄糖当量等于葡萄糖含量与酶解液质量乘积,g;0.9 为还原糖转化为淀粉含量的系数; M 为黑豆重量,g;0.28 为该黑豆样品中淀粉含量为 28%。

1.4 糊化温度对黑豆淀粉酶解率的影响

取黑豆 5 g 和 50 mL 纯净水于带橡胶塞的圆底烧瓶,选择糊化温度为 68℃、78℃、98℃、108℃、118℃、128℃在油浴锅中加热 20 min,待黑豆糊中心温度降至 65℃时加入 α -淀粉酶,酶解条件:加酶量 30 μ L、酶解 pH 值 6.0、酶解温度 65℃,酶解时间 1 h,沸水浴加热 10 min 灭酶,测定不同糊化温度下的淀粉酶解率,确定最佳糊化温度,以上实验均重复三次。

1.5 α -淀粉酶酶解实验

取黑豆 5 g 按质量比 1:10 加入纯净水在 55℃下浸泡 5 h,按 1.4 优化的糊化温度在带有搅拌器的加热容器中糊化 1 h,进行以下单因素实验和响应面实验。

1.5.1 α -淀粉酶酶解单因素实验

固定酶解温度为 65℃,加酶量为 30 μ L,酶解时间为 2 h,以淀粉酶解率为指标观察不同酶解 pH(4.0、5.0、6.0、7.0、8.0)对淀粉酶解率的影响;固定酶解温度为 65℃,酶解时间为 2 h,酶解 pH 值为 6.0,观察不同加酶量(10 μ L、20 μ L、30 μ L、40 μ L、50 μ L)对淀粉酶解率的影响;固定加酶量为 30 μ L,酶解温度为 65℃,酶解 pH 值为 6.0,观察不同酶解时间(1 h、2 h、3 h、4 h、5 h)对淀粉酶解率的影响;固定加酶量为 30 μ L,酶解 pH 值为 6.0,酶解时间为 3 h,观察不同酶解温度(55℃、60℃、65℃、70℃、75℃)对淀粉酶解率的影响,以上实验均重复三次。

1.5.2 α -淀粉酶响应面优化实验

采用 Box-Behnken 中心组合实验设计,在单因素实验基础上,固定酶解时间为 3 h,选取酶解 pH、加酶量、酶解温度对淀粉酶解率影响较大的三个因素,建立三因素三水平的 Box-Behnken 中心组合实验,以淀粉酶解率为响应值,进行实验,以上

实验均重复三次. 实验设计详见表 1 所示.

表 1 响应面实验设计水平

因素	水平		
	-1	0	1
A-加酶量/ μL	25	30	35
B-酶解 pH	5.5	6.0	6.5
C-酶解温度/ $^{\circ}\text{C}$	65	70	75

1.6 验证实验

将黑豆分别在最佳糊化温度和 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下糊化后, 在最佳酶解条件下酶解, 对比响应面软件所得预测值与真实值之间的误差及通过比较 $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和最佳糊化温度糊化后淀粉酶解率, 得高温糊化对淀粉酶解率的影响, 以上实验均重复三次.

2 结果与讨论

2.1 糊化温度对黑豆淀粉酶解率的影响

由图 1 可知, 当糊化温度范围在 $78\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 淀粉酶解率基本不变. 温度高于 $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 淀粉酶解率迅速增加并随着温度升高趋于稳定. 魏毛毛^[13]比较了常见的八种淀粉, 发现其中绿豆直链淀粉含量最高为 37.0% , $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理下, 其膨胀体积最低. 黑豆淀粉中直链淀粉含量为 45.5% ^[14], 所以推断出黑豆淀粉膨胀能力较弱, 需要高温才能使其淀粉颗粒完全破坏, 当温度大于 $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淀粉颗粒才能充分吸水膨胀, 淀粉酶解率迅速增加到 50% 左右并趋于稳定. 为了节约资源, 所以 $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为最佳糊化温度.

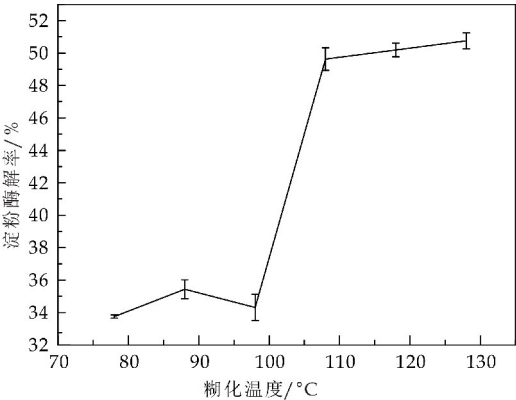


图 1 糊化温度对淀粉酶解率的影响

2.2 α -淀粉酶酶解实验结果分析

2.2.1 α -淀粉酶单因素实验结果分析

(1) 酶解 pH 值对淀粉酶解率的影响

由图 2 可知, 酶解 pH 在 $5.0\sim 6.0$ 范围内, 淀粉酶解率逐渐增大, 酶解 pH 为 6.0 时淀粉酶解率达到最大, 酶解 pH 在 $6.0\sim 7.0$ 之间淀粉酶解率

基本保持稳定, 说明酶解 pH 在 $6.0\sim 7.0$ 之间酶活力稳定, 此时的酶解离状态最有利于酶与底物结合. 酶解 pH 在 $7.0\sim 8.0$ 范围内, 淀粉酶解率逐渐降低. 原因可能是 pH 值影响酶活性中心上必需基团的解离程度和催化基团中质子供体或质子受体所需的离子化状态, 从而影响酶与底物的结合^[15], 因此酶解 pH 值在 $6.0\sim 7.0$ 为最佳.

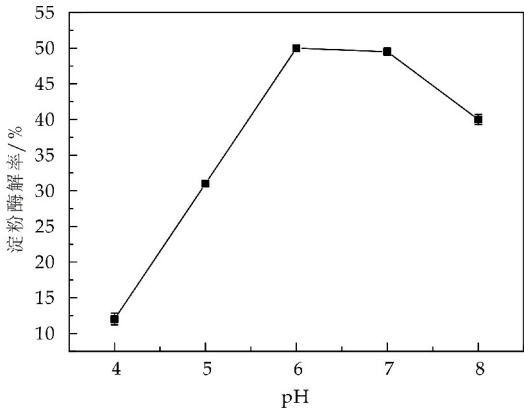


图 2 酶解 pH 对淀粉酶解率的影响

(2) 加酶量对淀粉酶解率的影响

由图 3 可知, 随着加酶量的增加淀粉酶解率逐渐增加, 这是因为反应起始时淀粉过量, 加酶量与酶促反应速度成正比. 当加酶量增加至 $30\text{ }\mu\text{L}$ 时, 淀粉酶解率达到最大值, 大于 $30\text{ }\mu\text{L}$ 后淀粉酶解率略有下降, 原因是酶与淀粉反应为可逆反应, 当还原糖积累到一定程度时, 加速了逆反应, 更多最终产物转化为中间产物, 抑制正反应进行, 因此淀粉酶解率略有降低^[16]. 所以最佳加酶量为 $30\text{ }\mu\text{L}$.

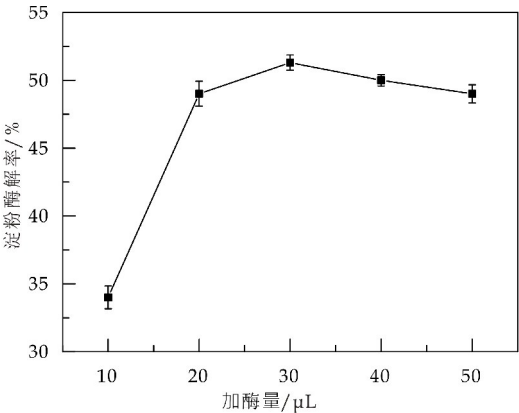


图 3 加酶量对淀粉酶解率的影响

(3) 酶解时间对淀粉酶解率的影响

由图 4 可知, 在 $0\sim 3\text{ h}$ 范围内淀粉酶解率随着酶解时间的增加而增加. 当酶解时间大于 3 h 时, 淀粉酶解率基本稳定不变, 原因可能是底物逐步被酶解, 淀粉酶解率趋于稳定, 也可能是酶解时

间的增加,导致酶活力逐渐降低,产物逐步积累,对酶解作用产生抑制,淀粉酶解率趋于稳定.所以最佳酶解时间为 3 h^[17].

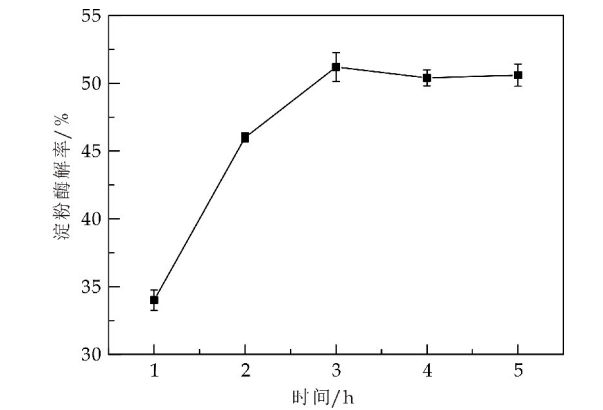


图 4 酶解时间对淀粉酶解率的影响

(4)酶解温度对淀粉酶解率的影响

由图 5 可知,酶解温度在 55 ℃~65 ℃之间淀粉酶解率缓慢增加,在 65 ℃~70 ℃之间,淀粉酶解率基本保持稳定,高于 70 ℃后淀粉酶解率迅速降低.这一现象与酶促反应的普遍规律相吻合.酶解温度对酶促反应的影响有两方面.一方面,当酶解温度升高,单位时间内的有效碰撞次数增加,反应速度增快,达到最佳温度范围后反应速度保持稳定;另一方面,酶本质是蛋白质,酶解温度高于该酶所能承受的最大温度后,随着酶解温度升高,酶发生变性失活淀粉酶解率迅速降低^[18],所以最佳酶解温度为 70 ℃.

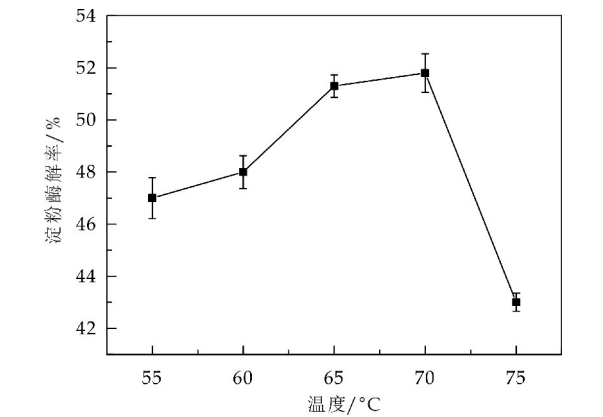


图 5 酶解温度对淀粉酶解率的影响

2.2.2 响应面实验方案设计及结果分析

根据单因素实验结果,由 Design-Expert 8.0.6 统计软件设计实验方案.以淀粉酶解率为响应值,以加酶量(A)、酶解 pH(B)酶解温度(C)为自变量,进行三因素三水平中心组合实验,其结果如表 2 所示.

表 2 响应面实验设计及酶解结果

序号	A-加酶量 /μL	B-酶解 pH	C-酶解温度 /℃	淀粉酶解率 /%
1	35	5.5	70	49.28±1.6
2	30	5.5	65	47.84±1.0
3	30	5.5	75	44.24±0.7
4	30	6.5	65	48.51±0.8
5	25	6.5	70	49.90±2.1
6	30	6	70	54.45±1.5
7	25	6	65	48.04±1.2
8	35	6	65	54.54±0.4
9	30	6	70	55.02±0.8
10	30	6.5	75	49.84±1.6
11	30	6	70	54.90±0.3
12	35	6.5	70	50.53±0.9
13	25	6	75	48.47±0.4
14	35	6	75	52.64±0.1
15	25	5.5	70	42.28±0.5

(1)回归方程拟合及方差分析

采用 Design Expert 8.0.6 统计软件对所得数据进行回归分析,回归方程结果如表 3 所示.对各因素回归拟合后,得到回归方程:淀粉酶解率 = 54.80 + 2.29A + 1.89B - 0.47C - 1.59AB - 0.58AC + 1.23BC - 1.75A² - 5.06B² - 2.14C² 回归模型的 R²=0.988 8,R_{Adj}=0.968 5 由方差分析可知回归方程模型显著(p<0.05),说明该模型与实际拟合良好,实验方法可靠,失拟项不显著(p>0.05),说明所得方程与实际拟合中非正常误差所占比例小,可用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析.结果表明,加酶量(A)、酶解 pH 值(B)、加酶量与酶解 pH 值交互项(AB)、酶解 pH 值与酶解温度交互项(BC)、加酶量二次项(A²)、酶解 pH 值二次项(B²)、酶解温度二次项(C²)对应响应值显著,根据 P 得各因素显著性的排序为 A>B>C.根据软件所建立的数学模型进行参数最佳化分析,得 α-淀粉酶最佳酶解工艺为:加酶量 33.29 μL、酶解温度 69.09 ℃、酶解 pH6.03、酶解时间 3 h,淀粉酶解率预测值为 54.80%.

表 3 回归模型及方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Pro>F	显著性
模型	201.31	9	22.37	48.89	0.000 2	**
A	41.89	1	41.89	91.55	0.000 2	**
B	28.64	1	28.64	62.61	0.000 5	**
C	1.75	1	1.75	3.83	0.107 7	
AB	10.15	1	10.15	22.18	0.005 3	**
AC	1.35	1	1.35	2.95	0.146 7	
BC	6.08	1	6.08	13.29	0.014 8	*
A ²	11.25	1	11.25	24.58	0.004 3	**
B ²	94.43	1	94.43	206.39	<0.000 1	**
C ²	16.86	1	16.86	36.84	0.001 8	**
残差	2.29	5	0.46			
失拟项	2.29	3	0.70	6.92	0.128 9	
纯误差	0.20	2	0.10			
总误差	203.59	14				

注:** p<0.01 为极显著;* p<0.05 为显著.

(2)响应面图分析

根据软件 Design-Expert 获得响应值的 3D 曲面,分析各因素对淀粉酶解率的影响及各因素间的交互作用。图 6 所示固定加酶量,酶解 pH 值,酶解温度中的任意一个因素为零水平时,观察其余两个因素间的交互作用及对淀粉酶解率的影响。淀粉酶解率随其中任意两个变量的增加均呈上升趋势,达到某一定值时,曲面稍下降或趋于平缓。由图 6 可知,曲面陡峭,说明加酶量和酶解 pH 之间交互作用明显,与方差分析结果一致。

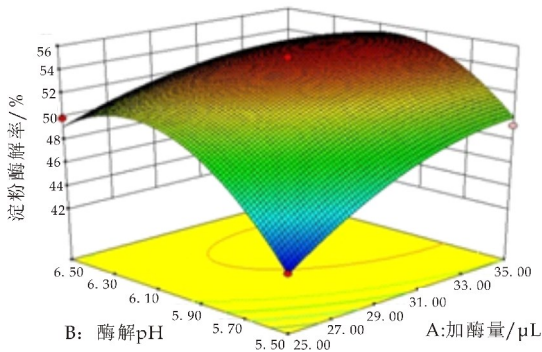


图 6 两因素的交互作用对淀粉酶解率的响应面图

2.3 验证实验

考虑到实际操作条件,将黑豆酶解工艺调整为:加酶量 33 μ L、酶解温度 69 $^{\circ}$ C、酶解 pH6.0、酶解时间 3 h。由表 4 验证实验结果可得:黑豆在最佳糊化温度 108 $^{\circ}$ C 下糊化,用最佳酶解工艺酶解淀粉酶解率达 53.10 \pm 2.3%,与预测值误差为 3.20 \pm 0.04%。相比黑豆在 78 $^{\circ}$ C 下糊化,黑豆在 108 $^{\circ}$ C 下糊化淀粉酶解率提高了 20.20 \pm 1.1%。

表 4 验证实验

不同糊化温度/ $^{\circ}$ C	78	108
淀粉酶解率/%	32.90 \pm 1.2	53.10 \pm 2.3

3 结论

由以上实验可知,黑豆淀粉糊化温度为 108 $^{\circ}$ C 时,最益于 α -淀粉酶酶解。在 108 $^{\circ}$ C 下糊化后,通过响应面法优化 α -淀粉酶酶解工艺,得最佳酶解工艺:加酶量 33 μ L,酶解温度 69 $^{\circ}$ C,酶解 pH6.0,酶解时间 3 h。通过验证实验得黑豆 108 $^{\circ}$ C 下糊化,与 78 $^{\circ}$ C 下糊化相比,淀粉酶解率提高了 20.20 \pm 1.1%。通过本实验获得了较高酶解程度的黑豆淀

粉酶解液,提高黑豆利用率,避免了资源浪费。

参考文献

[1] 姜 慧. 富含花青素黑豆蛋白营养液的研制[D]. 太原:山西大学,2013.

[2] 王 猛. 黑豆酱油的初步研发[D]. 天津:天津科技大学,2012.

[3] 陈杏爱. 一种富花青素黑豆豆浆及其制备方法[P]. 中国专利:CN103815041A,2014-02-12.

[4] 陈华絮,杨素娇. 果味黑豆酸奶的研制[J]. 食品与机械,2006,22(3):123-125.

[5] 葛如振,樊其艳,吴文雷,等. 黑豆醒酒饮料的研制[J]. 中国酿造,2013,32(4):164-168.

[6] 黄旖旎,索绪斌,邓妍芳,等. α -淀粉酶酶解百合的动力学及对秋水仙碱提取得率影响的研究[J]. 广东药学院学报,2015,31(1):14-19.

[7] 毕金峰,魏宝东. 玉米淀粉酶法生产高麦芽糖浆研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2004,25(3):24-26.

[8] 陈振武,谢甫绵,王海英,等. 沈农黑豆 2 号选育报告[J]. 园艺与种苗,2005,25(4):239-240.

[9] 陈立军. 黑豆新品种—黑美仁 2 号[J]. 中国农技推广,2011(8):30-30.

[10] 赵 梅. 红小豆淀粉提取工艺研究[J]. 粮食与油脂,2013,26(5):23-24.

[11] 张国权,诸葛阳萱,罗勤贵,等. 山豆蛋白质分离同步制备淀粉的工艺条件优化[J]. 粮食加工,2012,37(5):38-42.

[12] 许 鑫. 杂豆类淀粉提取及性质比较研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨商业大学,2011.

[13] 魏毛毛. 淀粉糊化过程中小体形态变化和不完全糊化颗粒性质研究[D]. 西安:陕西科技大学,2017.

[14] Rovalino Cordova A M, Fogliano V, Capuanoc E. A closer look to cell structural barriers affecting starch digestibility in beans[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 181(1):994-1 002.

[15] Du S K, Jiang H, Ai Y, et al. Physicochemical properties and digestibility of common bean (Phaseolus vulgaris L.) starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 108(1):200-205.

[16] 蔡丽华,马美湖. 4 种常用蛋白酶对牛骨蛋白的酶解动力学研究[J]. 食品科学,2010,31(5):150-154.

[17] 张国权,史一一,魏益民,等. 荞麦淀粉的真菌淀粉酶酶解动力学研究[J]. 农业工程学报,2007,23(5):42-46.

[18] 钟昔阳,杨积东,汤玉清,等. Ban 480L 酶解小麦面粉动力学模型研究[J]. 食品科学,2012,33(7):96-100.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0053-06

基于非线性化学指纹图谱法的 牛羊乳混掺检测

樊 成¹, 缙敬轩^{2*}, 刘 义², 董文宾²

(1. 陕西省产品质量监督检验研究院, 陕西 西安 710048; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为建立基于非线性化学指纹图谱技术的羊乳掺杂牛乳快速检测方法,通过对 32 份羊乳和 33 份牛乳非线性化学指纹图谱各个参数进行单因素方差分析,从中筛选出牛羊乳之间具有显著差异的参数,通过 Pearson 相关性分析研究参数与主要羊乳成分含量的相关性并确定测定混合二元乳中牛羊乳含量的数学模型。结果表明,两类图谱的诱导时间(t_{ind})和最高电位时间(t_{pet})具有极其显著的差异,这两个参数均与羊乳主要成分蛋白质、脂肪和非脂乳固形物的含量具有相关性,且最高电位时间与羊乳各主要成分含量的相关性最高,并通过回归分析法建立经验公式, $t_{pet} = -2.379 \ln[Mc]/[Mg] + 12.258$ (R^2 为 0.967 2)。经检验,该公式可用于快速检测牛羊二元乳中两种乳的含量。

关键词:非线性化学指纹图谱; 最高电位时间; 羊乳掺假; 牛乳

中图分类号:TS252.1

文献标志码:A

Determination of the adulteration of caprine milk with bovine milk by nonlinear chemical fingerprint method

FAN Cheng¹, GOU Jing-xuan^{2*}, LIU Yi², DONG Wen-bin²

(1. Shaanxi Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Xi'an 710048, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The nonlinear chemical fingerprint method for detection and quantification of goat milk adulteration with cow milk was investigated. Thirty-two goat milk samples and thirty-three cow milks samples were collected and their fingerprint were measured. The variance of fingerprint between goat milk and cow milk was hold by one factor ANOVA. Furthermore, the Pearson coefficience between the significance index and ingredients of goat milk was calculated. Result shows that the difference of inductive time (t_{ind}) and the peak top time (t_{pet}) in fingerprint between goat milk and cow milk were extremely significant. The Pearson correlation analysis shows that both t_{pet} and t_{ind} have relationship with ingredients of goat milk, and

* 收稿日期:2018-09-14

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1096)

作者简介:樊 成(1973—),男,陕西西安人,高级工程师,研究方向:食品检验与质量管理

通讯作者:缙敬轩(1975—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:食品安全检测,goujingxuan@sust.edu.cn

the relationship of t_{ind} with all ingredients in goat milk were stronger than t_{pet} . The model was get to prediction of concentration of cow milk and goat milk by t_{pet} with very high precision and accuracy.

Key words: nonlinear chemical fingerprint; the peak top time (t_{pet}); goat milk adulteration; cow milk

0 引言

近年来,羊乳因其独特的风味和营养价值以及作为牛乳不耐受替代物的功能被人们接受,因而受到消费者的青睐.但是由于羊乳的泌乳期受季节性的波动影响较大,使得产乳量不如牛乳,故价格远远高于牛乳而且供不应求^[1].为牟取暴利,在羊乳中掺杂使假现象不断发生,尤其是在羊乳中掺入牛乳,因两种乳的成分及形态相似性大,普通理化分析方法无法发现其差异,因而是亟待解决的一个质量问题^[2].

目前常用于定量检测牛羊乳混合二元乳的方法都是以牛羊乳中蛋白质、脂肪、DNA、维生素等为特征指标建立的^[3],检测方法主要有电泳(聚丙烯酰胺凝胶电泳、等电点聚焦电泳和毛细管电泳等)、高效液相色谱、质谱技术、酶联免疫技术和聚合酶链式反应技术等^[2,4-6].但是鲜乳成分较复杂,由于品种、饲养条件、泌乳期等诸多因素的影响,各种成分的浓度在一定范围内波动,而不是固定不变的^[1,7],故单一乳成分的含量作为定量检测的依据具有一定的局限性.因此,有必要建立对乳及乳制品成分进行综合分析评价快速准确的检测方法.

非线性化学指纹图谱技术是根据化学振荡这种非平衡非线性化学现象的原理建立的一种鉴别与评价复杂样品质的新技术.化学振荡是化学反应系统的状态(各组分浓度、电极电势与扩散等)随时间周期变化的现象^[8].目前在分析检测中最常用的是以 Belousov-Zhabotinsky 反应(简称 B-Z 反应)为基础的振荡体系^[9].

在 B-Z 反应体系中加入样品后,会引起该体系在反应过程中电位和时间的信号关系,即 E-t 曲线的形状产生不同变化.这种形状特征不同的 E-t 曲线即为该样品的非线性化学指纹图谱(图 1).非线性化学指纹图谱中不仅有直观的信息,比如波峰形状、诱导曲线、波动曲线和停波曲线等,还含有许多特征参数,包括峰谷时间(t_{can})、峰谷电位(E_{can})、峰顶时间(t_{pet})、峰顶电位(E_{pet})、诱导时间(t_{ind})、起波电位(E_{uns})、停波时间(T_{une})、停波电位(E_{une})、平衡

时间(t_{equ})、平衡电位(E_{equ})、最大波幅(ΔE_{max})、波动周期(T_{und})、波动寿命(t_{und})和波峰数目(n_{wav})等^[10].依据这些参数的改变量与被分析物质浓度的关系,即可实现对被测物的定性定量分析^[11-13].

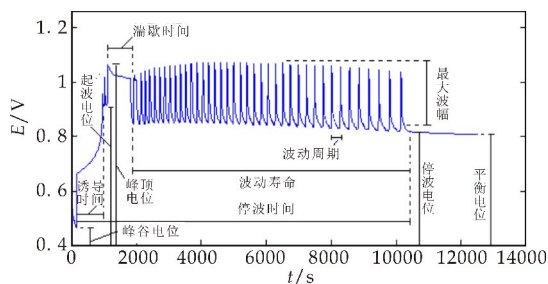


图 1 非线性化学指纹图谱模式图

对于中药及食品等成分复杂的样品,其非线性化学指纹图谱是样品中所有成分共同作用的结果,同其他测定样品中单一成分的检测方法相比,具有整体、宏观和模糊分析的特点,适用于鉴别样品真伪^[14,15].而且该方法不需要复杂的样品预处理和提取纯化等步骤,因此该技术在食品和药品检测等领域的研究发展迅速^[16-21].对乳品行业长期存在的羊乳中掺杂牛乳或马乳等其他异源乳这个难题的解决也同样取得显著的进展.王二丹等^[22]发现牛乳和羊乳的二元混合乳的非线性化学指纹图谱参数之一诱导时间与二元乳中牛乳的含量呈良好的线性关系,并建立了两者之间的线性回归方程,该方程可用于定量测定牛乳浓度.马永杰等^[23]则利用停波时间相对于羊乳粉中掺杂牛乳粉之间的一元线性关系,通过最小二乘法建立了反应停波时间和牛乳粉含量之间关系的数学模型,据此可定量测定牛羊乳粉中牛乳粉的含量.

但是非线性化学指纹图谱中其他参数是否可用于牛羊二元乳(粉)的检测,或者是否还有更理想的参数尚不确定.

同其他检测方法相比,非线性化学指纹图谱检测技术定量检测的优点在于该图谱是样品中所有成分共同作用的结果,因此理想的用于定量检测二元乳中不同来源乳的参数应该同尽可能多的乳成分具有相关性,但目前指纹图谱各个参数与鲜乳不同成分之间的相关性研究尚未见报道,故本研究将

从非线性化学指纹图谱诸多参数中筛选有效的能够反映牛羊混合乳浓度变化的参数,并考察该参数与乳不同成分的相关性,建立更加灵敏可靠的混合乳定性定量检测方法.

1 材料与方法

1.1 材料

牛乳样品购自陕西科技大学附近养殖场及超市.羊乳样品购自三原兴牧乳山羊养殖专业合作社及附近农户.经感官评定、乳成分分析仪检测和滴定分析,感官指标及蛋白质、脂肪、非脂乳固形物含量和酸度等理化指标符合国标 GB19301-2010《生乳》要求的牛乳及羊乳样品分别为 33 份和 32 份.

1.2 主要试剂

硫酸,天津市红碧化学试剂厂;溴酸钠,广州省化学试剂工程技术研究开发中心;丙酮,天津利安隆博华医药化学有限公司;硫酸锰,天津市福晨化学试剂厂.以上试剂均为分析纯,水为重蒸蒸馏水.

1.3 主要仪器

MZ-1B 型非线性化学指纹图谱分析仪,湖南尚泰科技有限公司;217 型复合甘汞电极、213 型金属铂电极及 MT-100 型乳成分测定仪,南京南分医疗生化仪器有限责任公司.

1.4 实验方法

(1)测定方法

非线性化学指纹图谱测定方法:同马永杰^[23].

乳成分测定方法:参照 MT-100 型乳成分测定仪说明书.

(2)分析方法

使用 SPSS 数据处理软件,通过单因素方差分析,筛选出牛羊乳之间具有显著差异的非线性化学指纹图谱参数;通过 Pearson 相关性分析确定指纹图谱参数与各种主要乳成分的相关性,通过回归分析法确定该参数与牛羊混合二元乳含量比的数学表达式.

2 结果与讨论

2.1 牛羊乳非线性指纹图谱比较

非线性化学指纹图谱有很强的特征性,不同品种的样品都有各自不同的图谱.羊乳和牛乳虽然主要成分相似,但是这些成分的种类和浓度仍有一定的差异,因此其非线性化学指纹图谱虽然相似但也

有一定的差异.图 2 为随机抽取的两份牛乳和羊乳样品的非线性化学指纹图谱.从图 2 可以直观地看出牛乳与羊乳的指纹图谱基本形状相似,但是牛乳的诱导时间明显比羊乳的短,在振荡结束的后期,羊乳振荡衰减的更快,因此图谱的尾部相对牛乳要粗短,而牛乳图谱的尾部相对要细长.

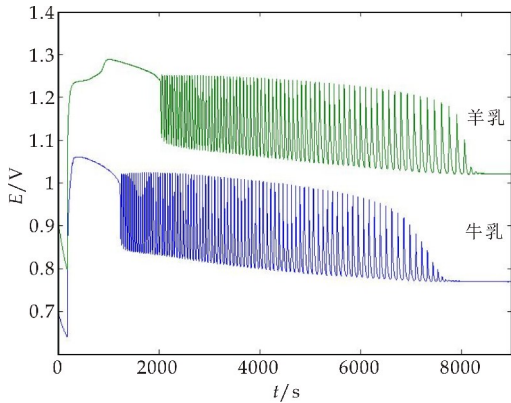


图 2 牛乳和羊乳非线性化学指纹图谱比较

这些直观的差异虽不能直接用于两种乳的定量检测,但是说明两种指纹图谱的某些参数是具有差异的.只有在两种乳中具有差异的非线性指纹图谱参数才可能用于检测牛羊二元乳(粉)中两种乳的含量,并且差异显著的参数更易于检测.故本研究首先筛选两种乳的图谱中具有差异的参数.在测定 65 个牛羊乳样品的非线性化学指纹图谱基础上,通过单因素方差分析比较牛乳和羊乳指纹图谱各参数的差异显著性,结果表明牛乳和羊乳指纹图谱的诱导时间、最高电位时间具有极其显著的差异,停波时间和最大振幅具有显著差异,而其他参数差异不显著,详见表 1 所示.

王二丹等^[22]和马永杰等^[23]分别发现诱导时间和停波时间与羊乳(粉)中掺入牛乳(粉)的含量具有线性关系,并确定了可用于定量测定羊乳(粉)中掺入的牛乳(粉)的含量的线性回归方程.本研究发现牛乳和羊乳的诱导时间和停波电位分别具有极其显著和显著的差异.因为两者具有显著的差异,因此当牛羊混合乳的混合比例发生变化时,该参数的改变才能够很好的反映这种含量的变化.

故本实验也从另一个角度验证了通过诱导时间和停波时间的变化测定牛羊二元混合乳中比例变化的合理性.另外牛乳和羊乳指纹图谱的最高时间和最大振幅分别具有极其显著和显著的差异,因此推测根据这两个参数的变化也可以测定牛羊混合乳中两者的含量.由于诱导时间和最高电位比停振时间和最大振幅的差异更显著,推测这两个参数

用于两种乳含量的检测会更加准确可靠.

表 1 牛羊乳非线性化学指纹图谱参数的单因素方差分析

		平方和	df	平均值平方	F	P
诱导时间	群组之间	4 306 503.046	1	4 306 503.046	17.531	0.000 * *
	在群组内	14 493 679.636	63	245 655.587		
	总计	18 800 182.683	64			
最低时间	群组之间	1 743 609.600	1	1 743 609.600	0.810	0.372
	在群组内	127 016 626.150	63	2 152 824.172		
	总计	128 760 235.750	64			
最高时间	群组之间	2 650 087.507	1	2 650 087.507	21.767	0.000 * *
	在群组内	7 183 218.052	63	121 749.459		
	总计	9 833 305.559	64			
起振电位	群组之间	0.001	1	0.001	0.265	0.608
	在群组内	0.143	63	0.002		
	总计	0.144	64			
停振时间	群组之间	3 279 617.557	1	3 279 617.557	5.483	0.023 *
	在群组内	35 291 656.642	63	598 163.672		
	总计	38 571 274.199	64			
振荡寿命	群组之间	143 824.092	1	143 824.092	0.231	0.633
	在群组内	36 749 106.960	63	622 866.220		
	总计	36 892 931.052	64			
最低时间	群组之间	0.000	1	0.000	0.024	0.879
	在群组内	0.212	63	0.004		
	总计	0.212	64			
最高电位	群组之间	0.003	1	0.003	0.810	0.372
	在群组内	0.195	63	0.003		
	总计	0.197	64			
振荡周期	群组之间	6 362.859	1	6 362.859	1.080	0.303
	在群组内	347 460.183	63	5 889.156		
	总计	353 823.041	64			
停振电位	群组之间	0.003	1	0.003	1.013	0.318
	在群组内	0.194	63	0.003		
	总计	0.197	64			
最大振幅	群组之间	0.004	1	0.004	5.961	0.018 *
	在群组内	0.039	63	0.001		
	总计	0.043	64			

注: * 表示差异显著($0.01 < P < 0.05$); * * 表示差异极其显著($P < 0.01$).

2.2 羊乳成分与最高电位时间的相关性分析

由于纯羊乳和纯牛乳指纹图谱的最高电位时间和诱导时间均具有极其显著的差异,因此本研究进一步考察了这两个参数与羊乳主要成分的相关性.通过测定 32 份羊乳样品的主要成分,即蛋白

质、脂肪及非脂乳固形物的含量以及指纹图谱的参数,利用 SPSS 统计软件中 Pearson 相关性分析考察乳成分与指纹图谱参数的相关性.结果如表 2 和表 3 所示.

表 2 最高电位时间与羊乳成分的 Pearson 相关性分析

羊乳	平均值/%	标准差	皮尔森相关(<i>r</i> 值)	显著性(<i>P</i> 值)	平方和及交叉乘积	共变异	样本数
蛋白质	6.823 1	1.785 41	-0.500 * *	0.004	-13 840.561	-446.470	32
脂肪	3.074 4	0.436 02	0.504 * *	0.003	-3 408.392	-109.948	32
非脂乳固形物	2.047 2	0.380 13	-0.461 * *	0.008	-2 720.173	-87.748	32

注: * * $P < 0.01$,极显著相关.

表 3 诱导时间与羊乳成分的 Pearson 相关性分析

羊乳	平均值/%	标准差	皮尔森相关(<i>r</i> 值)	显著性(<i>P</i> 值)	平方和及交叉乘积	共变异	样本数
蛋白质	6.823 1	1.785 41	-0.399 *	0.024	-7 919.903	-255.481	32
脂肪	3.074 4	0.436 02	0.450 * *	0.010	-2 178.782	-70.283	32
非脂乳固形物	2.047 2	0.380 13	-0.390 *	0.028	-1 645.981	-53.096	32

注: * $0.01 < P < 0.05$,显著相关; * * $P < 0.01$,极显著相关.

Pearson 相关性分析表明最高电位时间与蛋 白质、脂肪和非脂乳固形物含量的 *r* 值分别为

-0.5,0.504 和 -0.461,故三种主要成分与最高电位时间均具有中等强度的相关性,其中蛋白质和非脂乳固形物与最高电位时间为负相关而脂肪与最高电位时间为正相关,且在 0.01 水平上具有极其显著相关性.而另一个差异极其显著的参数诱导时间与蛋白质、脂肪和非脂乳固形物等也有显著的相关性,但相关性的强度(r 值)和显著性(P 值)均弱于最高电位时间.结果表明最高电位时间是可用于定量测定牛羊二元乳含量的最佳参数.

2.3 最高电位时间与两种乳含量的关系

由于纯羊乳和纯牛乳的最高电位时间具有极其显著的差异,并且该参数与羊乳中的三种主要成分均具有相关性,因此进一步考察不同含量比例的牛羊二元乳的最高电位时间.分别将最高电位时间最高和最低的牛奶 27 号和 19 号、羊奶 11 号和 16 号等质量混合,作为测试用纯牛奶和纯羊奶,分别配制牛乳含量([Mc])与羊乳含量([Mg])的比值([Mc]/[Mg])依次为 1/9、2/8、3/7、4/6、5/5、6/4、7/3、8/2、9/1 共 9 种含量不同的二元混合奶,并测定其最高电位时间,平行测定三次,取平均值.以 [Mc]/[Mg] 为横坐标,最高电位时间为纵坐标,做散点图,如图 3 所示.由图 3 可见最高电位时间随牛奶含量的增加逐渐降低,即随羊奶含量的增加,最高电位时间在延长.但 [Mc]/[Mg] 与最高电位时间并未呈现线性关系,非线性回归分析表明 [Mc]/[Mg] 与最高电位时间具有很好的对数对应关系,所得相关指数 R^2 值最高的回归方程为:

$t_{pet} = -2.379\ln[Mc]/[Mg] + 12.258$,对应的 R^2 为 0.967 2.

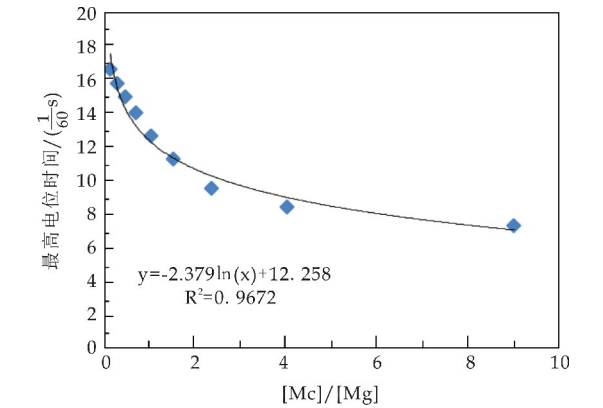


图 3 牛羊二元乳中 [Mc]/[Mg] 与最高电位时间的回归分析

为验证回归方程的精密度和准确度,从样品中抽取牛乳及羊乳各一份,配制不同比例二元混合乳,并对比其最高电位的测量时间与和经验公式拟

合时间,结果如表 4 所示.由表 4 可知,该方法测得最高电位时间的平均相对标准偏差为 1.39,最高相对标准偏差 < 2.1,平均相对误差为 6.65.以上结果表明该方法重复性好,不过相对误差略偏大,但是能够满足一般的定性和定量测定需要.

表 4 非线性指纹图谱法测定牛羊二元奶含量评价结果

羊奶 %	实测最高电位时间/s	拟合最高电位时间/s	相对标准偏差/%	相对误差/%
90	16.294 2	14.455 2	2.08	11.29
75	13.010 0	13.356 6	1.37	2.66
50	11.616 7	12.258 0	0.79	5.52
30	10.650 6	11.410 7	1.32	7.14
平均值	1.39	6.65		

注: * 平行测定 5 次,取平均值.

3 结论

为更好地利用非线性化学指纹图谱技术测定牛羊乳二元混合乳中两者的混合比例,本研究首次通过统计学分析方法从鲜乳的非线性化学指纹图谱诸多参数中筛选出牛羊乳之间具有差异的参数指标四项,其中停振时间和最大振幅具有显著差异 ($0.01 < P < 0.05$),而诱导时间和最高电位时间则具有极其显著的差异 ($P < 0.001$).

Pearson 相关性分析表明最高电位时间与羊乳主要成分即蛋白质、脂肪和非脂乳固形物含量均具有相关性,且该相关性在统计学上具有极其显著的意义,因此混合乳中两种乳源的蛋白质、脂肪和非脂乳固形物的含量变化均能影响混合乳指纹图谱中最高电位时间的变化,故可以采用最高电位时间表征混合乳中牛羊乳的含量.最高电位时间随牛乳含量增加逐渐减少,而且牛羊乳含量的比值与最高电位时间具有很好的对数对应关系,所得回归方程和 R^2 分别为 $t_{pet} = -2.397\ln[Mc]/[Mg] + 12.258$ 和 0.967 2.经检验该方程合理可靠,可用于牛羊混合二元奶的定性和定量检测.

本研究建立了根据非线性化学指纹图谱最高电位时间确定牛羊混合二元乳中两种乳含量的方法,该方法具有操作简单、样品不用预处理和分析成本低廉的优点,为乳品掺假提供了一个简便可行的方法.

参考文献

[1] 张和平,张列兵.现代乳品工业手册[M].2 版.北京:中国轻工业出版社,2012.
[2] 宋宏新,刘建兰,徐秦峰.羊乳及其制品中掺入牛乳成分的

- 双重 PCR 检测[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(1): 34-38, 44.
- [3] 张晓旭, 葛武鹏, 李宝宝, 等. 牛羊乳混掺检测鉴别技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3 594-3 601.
- [4] Poonia A, Jha A, Sharma R, et al. Detection of adulteration in milk: A review[J]. International Journal of Dairy Technology, 2017, 70(1): 23-42.
- [5] Pesic M, Barac M, Vrvic M, et al. Qualitative and quantitative analysis of bovine milk adulteration in caprine and ovine milks using native-PAGE[J]. Food Chemistry, 2011, 125(4): 1 443-1 449.
- [6] Rebecchi S R, Velez M A, Vaira S. Adulteration of argentinean milk fats with animal fats: Detection by fatty acids analysis and multivariate regression techniques[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 1 025-1 032.
- [7] 赵新淮, 于国萍, 张永忠, 等. 乳品化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [8] 辛厚文, 候中怀. 非线性化学[M]. 2 版. 合肥: 中国科技大学出版社, 2009.
- [9] 冯长根, 曾庆轩. 化学振荡混沌与化学波[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2003.
- [10] Zhang T M, Zhao Z, Fang X Q, et al. Determining method, conditional factors, traits and applications of nonlinear chemistry fingerprint by using dissipative components in samples[J]. Sci, China Chem, 2012, 55(2): 285-303.
- [11] Ren J, Zhang X Y, Gao J Z, et al. The application of oscillating chemical reactions to analytical determinations[J]. Central European Journal of Chemistry, 2013, 11(7): 1 023-1 031.
- [12] Raouf J B, Abolfazl K, Reza O, et al. Determination of l-cysteine based on its potentiometric effect on a Belousov-Zhabotinskii oscillating chemical reaction[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2011, 6(6): 1 760-1 771.
- [13] Ma Y J, Dong W B, Bao H L, et al. Simultaneous determination of urea and melamine in milk powder by nonlinear chemical fingerprint technique[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 898-906.
- [14] 汤宏敏, 罗永明, 鄢 燕, 等. 一种基于 DAD 二极管阵列检测器技术的中药指纹图谱方法[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(2): 279-282.
- [15] 毕云枫, 刘 舒, 李雪等. 乌头类生物碱组分在 CYP450 中的代谢指纹图谱及对 CYP450 活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(9): 2 084-2 089.
- [16] 王世鹏, 董文宾, 樊 成, 等. 非线性化学指纹图谱技术在食品掺假检测中的应用[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(1): 204-207.
- [17] 张 娟, 钟俊辉, 王志沛, 等. 用非线性电化学指纹图谱技术鉴别啤酒品种[J]. 酿酒科技, 2014(8): 99-104.
- [18] 马永杰, 董文宾, 樊 成, 等. 乳粉中钙含量的非线性化学指纹图谱法测定[J]. 农业机械学报, 2016, 47(1): 202-208.
- [19] Fang X Q, Zhang T M, Zhao Z, et al. Application of nonlinear chemical fingerprinting to identification, evaluation and clinical use of Glycyrrhiza[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(26): 2 937-2 944.
- [20] 李继睿, 丁 峰, 禹练英. 电化学指纹图谱用于中药的质量控制[J]. 现代仪器, 2011, 17(2): 77-79.
- [21] 白云慧, 张泰铭, 张凤清. 利用非线性化学指纹图谱鉴别人参真伪和产地[J]. 食品工业科技, 2015, 36(13): 302-308.
- [22] 王二丹, 鲁利利, 张泰铭, 等. 采用非线性化学指纹图谱技术测定羊奶中掺杂牛奶的含量[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(3): 199-203.
- [23] 马永杰, 董文宾, 樊 成, 等. 基于非线性化学指纹图谱技术测定婴幼儿羊奶粉中掺假牛奶粉含量[J]. 分析科学学报, 2016, 32(1): 43-47.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 24 页)

- [13] 陈艳梅, 奚廷斐, 郑 琪, 等. 细菌纤维素的体内降解及其组织相容性[J]. 科技导报, 2009, 27(21): 61-66.
- [14] Dash R, Foston M, Ragauskas A J. Improving the mechanical and thermal properties of gelatin hydrogels cross-linked by cellulose nanowhiskers[J]. Carbohydrate Polymers, 2013(91): 638-645.
- [15] Doyle B B, Bendit E G, Blout E R. Infrared spectroscopy of collagen and collagen-like polypeptides[J]. Biopolymers, 1975, 14(5): 937-957.
- [16] Pei Y, Yang J, Liu P, et al. Fabrication, properties and bioapplications of cellulose-collagen hydrolysate composite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 1 752-1 760.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0059-07

溶藻弧菌 RyhB 的克隆与功能

刘 欢,周 欣,王 意,贺小贤*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:溶藻弧菌是我国海水产养殖鱼类的重要病原菌,已给海水养殖业带来巨大的经济损失.利用生物信息学手段,筛选获得来自溶藻弧菌的一个 sRNA 分子,RyhB,并对其进行了克隆和无标记框内突变株的构建,分析了其功能.结果表明:溶藻弧菌 RyhB 编码基因大小为 233 bp,具有典型的 sRNA 茎环结构,同时在其-10 至-35 区具有 Fur 蛋白结合序列. RyhB 在溶藻弧菌体内具有多个潜在的靶标 mRNA 分子,可能参与其多种生理进程.同时, $\Delta ryhB$ 缺失株的运动性几乎完全丧失,铁载体合成能力降低.进一步的研究丰富了人们对溶藻弧菌 sRNA 分子及其毒力调控机制的认识.

关键词:RyhB; 溶藻弧菌; 克隆; 功能
中图分类号:S917.1 **文献标志码:** A

Cloning and function characterization of RyhB in *Vibrio alginolyticus*

LIU Huan, ZHOU Xin, WANG Yi, HE Xiao-xian*

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

Abstract:*Vibrio alginolyticus* is one of the important fish pathogen in China, bringing about serious economic loss to marine culture. In this paper, a sRNA, RyhB, was screened with the bioinformatics methods. The gene encoded for RyhB was cloned and the in-frame deletion mutant strain was constructed in *Vibrio alginolyticus*. Also the functions of RyhB in *Vibrio alginolyticus* were characterized. The results showed that the gene encoded for RyhB is 233bp in size, demonstrated the classical stem-loop structure and contained the Fur binding sites in -10 to -35 region. There are multiple potential target mRNAs of RyhB, indicating that RyhB may be involved in many physiological processes in *Vibrio alginolyticus*. Besides, the ability of mobility and the siderophore production were both impaired in the $\Delta ryhB$ mutant strain, contrast to the wild-type strain. This paper will enrich the people's recognition of the sRNA and virulence regulation mechanism in *Vibrio alginolyticus*.

Key words:RyhB; *Vibrio alginolyticus*; cloning; functions

* 收稿日期:2018-09-29
基金项目:国家自然科学基金项目(31301059); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JM3010); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-24)
作者简介:刘 欢(1983—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:食源性病原微生物
通讯作者:贺小贤(1962—),女,陕西咸阳人,教授,硕士生导师,研究方向:生物工程与技术

0 引言

溶藻弧菌(*Vibrio alginolyticus*)是一种条件性致病菌,主要分布于世界各地的水体环境中,是多种经济养殖鱼类、虾类和贝类的病原菌,给海水养殖业带来了巨大的经济损失^[1,2]。此外,溶藻弧菌还是一种人-畜共患菌,在人体接触含有溶藻弧菌的水体时,可以通过创伤面或者耳朵等途径感染人体,导致创伤面感染以及中耳炎等病症的发生;还可经由食用受污染的水产品而引起肠胃炎的发生。而传统的抗生素防治易产生耐药性导致超级细菌的产生,同时会因药物残留而对人体造成危害,因此,开发绿色安全的新型防治手段迫在眉睫,而这就需要深入研究溶藻弧菌的毒力和致病性分子调控机理。

溶藻弧菌现已鉴定的主要毒力因子为胞外蛋白酶,另外还发现其运动性、生物被膜、铁载体等也与毒力和致病性紧密相关。而关于溶藻弧菌毒力调控机制的研究则主要集中在群体感应系统(Quorum sensing, QS)和 sRNA 分子伴侣蛋白 Hfq 等方面^[3-8]。群体感应系统通过合成、分泌、感知被叫做自诱导物(Autoinducer, AI)的信号分子,然后经过磷酸化与去磷酸化等作用将环境信号一步步地传递到关键的调控元件,通过其控制下游不同受控基因的转录表达水平,对外界环境的变化进行响应。QS 对细菌不同生理功能都有重要的影响,如营养代谢、芽孢形成、鞭毛、生物被膜、毒力等。Hfq 是反式非编码 sRNA 的伴侣蛋白, sRNA 是细菌中一类不编码蛋白质、由 60~300 个碱基组成的小 RNA。当外界环境变化时,细菌可以快速合成不同的 sRNA,在伴侣蛋白 Hfq 的协助下,与靶标 mRNA 分子通过碱基配对而结合,影响靶标 mRNA 的稳定性或翻译活性,从转录后水平快速调控基因的表达来响应环境变化。目前,关于 Hfq 和 sRNAs 在细菌生长代谢、环境应激、毒力因子合成、对宿主的致病性等生理功能的重要调控作用的研究报道也是越来越多^[9-13]。

RyhB 是细菌中目前已知调控靶 mRNA 数目最多的 sRNA,通过转录后作用对细菌胞内铁平衡和病原菌的毒力进行调控。RyhB 最早在大肠杆菌中被鉴定,如今也已经在其他细菌体内发现了与大肠杆菌 RyhB 同源或功能相近的 sRNA 分子。这些 sRNA 分子主要通过对病原菌体内铁摄取利用、生物被膜、耐酸性等功能的影响进而调控其致病

性^[14,15]。霍乱弧菌体内的 RyhB 与大肠杆菌 RyhB 在碱基组成上具有较高的保守性,同源度较高,主要受铁摄取调控蛋白 Fur 和铁离子的负向调控^[16]。RyhB 已在多种细菌中得到了鉴定,其除了参与铁代谢外,还参与细菌耐药性、压力应激、毒力、致病性等多方面的调控^[17,18]。

目前,关于溶藻弧菌中 RyhB 的克隆和功能鉴定还没有研究报道。本文首先利用生物信息学手段,在溶藻弧菌 MVP01 中筛选得到 RyhB 编码基因序列,进一步地通过无标记框内缺失手段将 ryhB 基因 1~233 位碱基全部从基因组中缺失,获得其缺失株,同时构建相应的互补菌株,通过不同表型检测对 RyhB 在溶藻弧菌体内的生物学功能进行初步研究。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌株与质粒

大肠杆菌 DH5 α 、DH5 α pir、SM10 λ pir、溶藻弧菌野生型菌株 MVP01、自杀质粒 pDM4、互补质粒 pBAD33 均由本实验时保存。pMD18T 购自宝生物技术有限公司。互补菌株在培养过程中添加适量的阿拉伯糖及氯霉素。

1.1.2 主要仪器和试剂

PCR 热循环仪伯乐生命医学产品有限公司;水平核酸电泳仪购自北京六一生物科技有限公司;凝胶成像系统购自上海复日生物科技有限公司;阿拉伯糖、琥珀酸钠、HTDMA、无水哌嗪、LB 培养基购自上海生工生物工程有限公司;TaqDNA 聚合酶、Pfu 高保真 DNA 聚合酶、DNA 分子标准量、DNA 琼脂糖凝胶回收试剂盒、质粒抽提试剂盒等都购自北京天根生化科技有限公司;限制性核酸内切酶、T₄DNA 连接酶购自宝日医生物技术有限公司。

TSS 限铁培养基:在 1 L 容器中称量 NaCl 30 g、琥珀酸钠 5 g、KCl 3.7 g、CaCl₂ 0.113 g、MgCl₂ 0.1 g、NH₄Cl 1.1 g、KH₂PO₄ 0.272 g、Na₂SO₄ 0.142 g、Tris 碱 12.1 g 和 Glucose 4 g,补水到 1 L, pH 调节至 7.4。灭菌备用。

CAS 溶液配制方法为:将 6 mL 10 mM HTDMA 溶液加到 100 mL 刻度瓶,1.5 mL 铁离子溶液(1 m MFeCl₃, 10 mM HCl)和 7.5 mL 2 mM 的 CAS 溶液缓缓加入,并不断搅拌。4.307 g 的无水

哌嗪溶解在水中,加入 6.25 mL 12 M HCl. 将此缓冲液加到刻度瓶,补加水至 100 mL.

1.1.3 引物

表 1 为本文所使用的主要引物序列信息,由上海捷瑞生物工程有限公司合成.

表 1 实验中所使用的引物

引物名称	序列(5'-3')
ryhBupF	CCGTCGACCCATGACTCAACGTTTAGAAG
ryhBupR	CGTAGAAAAGAAGGTTTAAATAATGATTCTC
ryhBdoF	TTATTAAACCTTCTTTTCTACGATTCTATTTG
ryhBdoR	CCGAGCTCAAGCGCATATAGGTAAGAAG
ryhBcomF	CCGAGCTCGTCTTAGGGAATGAGGAAAGTTTAC
ryhBcomR	CCGTCGACAAAAAGCGACCCGAATGGGGTC

1.2 实验方法

1.2.1 ryhB 基因的克隆与分析

根据已公布的溶藻弧菌 MVP01 基因组和霍乱弧菌以及大肠杆菌中的 ryhB 基因序列,利用生物信息学手段对其进行比对分析,筛选溶藻弧菌中的 ryhB 基因序列,设计特异性引物对 ryhB 基因进行克隆.在此基础上,利用 Mfold 对其进行二级结构预测分析(<http://unafold.rna.albany.edu/?q=mfold>).同时,为了探究 RyhB 可能参与的溶藻弧菌生理进程,利用在线生物信息学软件 Target-tRNA2(<http://snowwhite.wellesley.edu/target>)对 RyhB 在溶藻弧菌体内的靶标 mRNA 进行预测.

1.2.2 ΔryhB 突变株的构建

以溶藻弧菌 MVP01 基因组为模板,以引物 ryhBupF 和 ryhBupR、ryhBdoF 和 ryhBdoR 分别扩增获得上下游同源臂片段 ryhBup 和 ryhBdo.将目的产物进行胶回收,并以其为模板,同时以 ryhBupF 和 ryhBdoR 为引物经 overlap PCR 将上下游同源臂片段 ryhBup 和 ryhBdo 连接起来,得到缺失了第 1~233 bp 碱基序列的 ΔryhB 片段.通过限制性内切酶 SalI 和 SacI 对 ΔryhB 片段与自杀质粒 pDM4 进行双酶切,后对酶切后的片段进行连接,得到重组质粒 pDM4-ΔryhB,并分别转化大肠杆菌 DH5αpir 和 SM10λpir,并挑选含有重组质粒的阳性克隆株,作为供体菌株,与受体菌株溶藻弧菌 MVP01 进行接合,通过两轮同源重组交换获得突变株.第一轮利用溶藻弧菌氨苄青霉素抗性和自杀质粒的氯霉素抗性的正向选择标记筛选得到第一轮的单交换菌株,进而再利用自杀质粒的特性,以蔗糖作为反向筛选压力,获得框内缺失突

变株 ΔryhB.

1.2.3 互补菌株 ryhB⁺ 的构建

以 MVP01 基因组为模板,利用互补引物对 ryhBcomF 和 ryhBcomR 扩增获得含有完整 ryhB 基因的 DNA 片段后,克隆至 pDM18-T 载体中,通过限制性内切酶切割后与互补质粒 pBAD33 连接得到重组质粒 pBAD-ryhB,转化到大肠杆菌 DH5αpir 中,得到阳性克隆后抽提回补质粒 pBAD-ryhB,进而转化至供体菌株-大肠杆菌 SM10λpir 中.最终通过接合实验将互补质粒 pBAD-ryhB 接合至受体菌 ΔryhB 中,在含有氨苄青霉素和氯霉素的双抗平板上挑取菌落,利用互补引物通过菌落 PCR 筛选得到互补菌株 ryhB⁺.

1.2.4 限铁条件下溶藻弧菌的培养

将不同溶藻弧菌菌株进行活化培养后接种至新鲜的 TSS 限铁培养基中过夜培养,之后按 1%接种到 TSS 限铁培养基中培养 24 h.

1.2.5 铁载体定性检测

利用 CAS 法对不同菌株限铁条件下的上清液中铁载体的含量进行检测分析.具体操作如下:将在 TSS 限铁培养基中培养的菌液在 8 000 rpm 下离心 15 min,在 500 μL 上清液中加入等体积的 CAS 溶液,再滴加 10 μL 0.2 M 的磺基水杨酸,漩涡震荡,在 5 min 内显粉红色或橙黄色即表明发酵液中含铁载体.

1.2.6 运动性分析

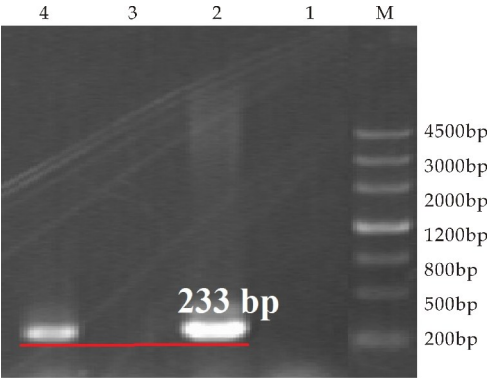
分别用含有 0.3%(w/v)(软平板)和 1.5%(w/v)(硬平板)琼脂粉的 LBS 平板测定各菌株的游动性和泳动性.将活化后的溶藻弧菌 MVP01 野生型菌株、ΔryhB 突变株和 ryhB⁺ 互补菌株用新鲜 LBS 液体培养基稀释,至 OD₆₀₀=1.0,吸取 2 μL 菌液,滴加于平板上,软平板正置于 30℃ 培养箱中,硬平板则倒置培养,至菌落生长至合适大小后,取出对其进行拍照.

2 结果与讨论

2.1 ryhB 序列克隆与分析

在 NCBI 数据库中查找得到霍乱弧菌和大肠杆菌中的已鉴定的 ryhB 基因序列,随后通过 BLAST 将其与已公布的溶藻弧菌 MVP01 全基因组序列进行比对,筛得溶藻弧菌体内的 ryhB 基因序列,并以此序列为模板设计引物,以溶藻弧菌 MVP01 的基因组为模板,利用 PCR 扩增得到 ry-

hB 序列,结果如图 1 所示.其中泳道 2 和 4 扩增得到一条大小约为 230 bp 的特异性条带,与目标条带大小相一致,后对产物进行胶回收并进行测序.测序结果表明,溶藻弧菌 *ryhB* 基因序列长度为 233 bp.



M:DNA 分子量标准;1、3 泳道:阴性对照(未加模版);2、4 泳道:目的片段

图 1 *ryhB* 基因的克隆

通过测序获得溶藻弧菌 *ryhB* 基因序列碱基组成后,利用 Genedoc 软件对溶藻弧菌,霍乱弧菌以及大肠杆菌中的 *ryhB* 基因序列进行比对分析,结果如图 2 所示(图 2 中“+1”表示基因转录起始位点).可以看到,3 个菌种中 *ryhB* 基因在大小上存在较大差异,其中大肠杆菌中 *ryhB* 基因为 131 bp,霍乱弧菌为 147 bp,均远小于溶藻弧菌,这也反映出 *ryhB* 基因在不同种属进化过程中存在较大差异.此外,大肠杆菌和霍乱弧菌中 *ryhB* 基因均参与铁摄取的调控,且受到铁调蛋白 Fur 的调控.经序列比对发现,在溶藻弧菌 *ryhB* 基因上游 -10 至 -35 区也存在 Fur 蛋白结合位点序列,即 Fur Box,且在种属中存在很高的保守性,但其所在位置略有差异(如图 2 红色方框所示).而 Fur 作为革兰氏阴性细菌的重要调控因子,主要参与细菌对铁的摄取与利用,即 RyhB 可能在 Fur 蛋白的调控下参与溶藻弧菌铁代谢过程.此外,三个菌株中 *ryhB* 基因其 3' 末端均具有 Rho 依赖型的终止子结构(如图 2 蓝色方框所示).

2.2 RyhB 二级结构分析

在对 RyhB 编码基因进行测序的基础上,进一步利用 Mfold 在线分析工具对其转录的 RNA 分子进行二级结构预测发现.预测结果显示:RyhB 二级结构具有 5 个 RNA 典型的茎环结构,在其 3' 端为多具 U 尾巴,同时在两个茎环结构间含有伴侣蛋白 Hfq 假定的结合位点 AU 富含区(如图 3

所示). Hfq 对 sRNA 的识别不仅与碱基组成相关,而且还与结合位点序列周围 RNA 的二级结构相关,Hfq 对于位于茎环结构间富含 AU 的 ssRNA 结合力更高.

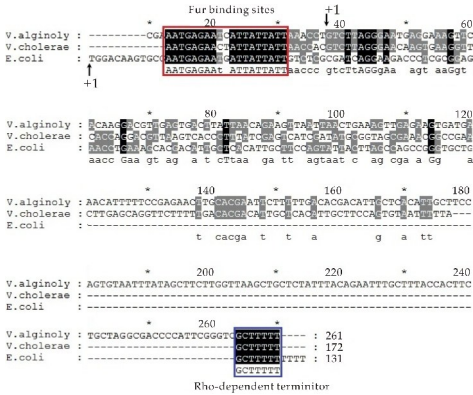


图 2 不同细菌中 *ryhB* 基因序列的比对分析

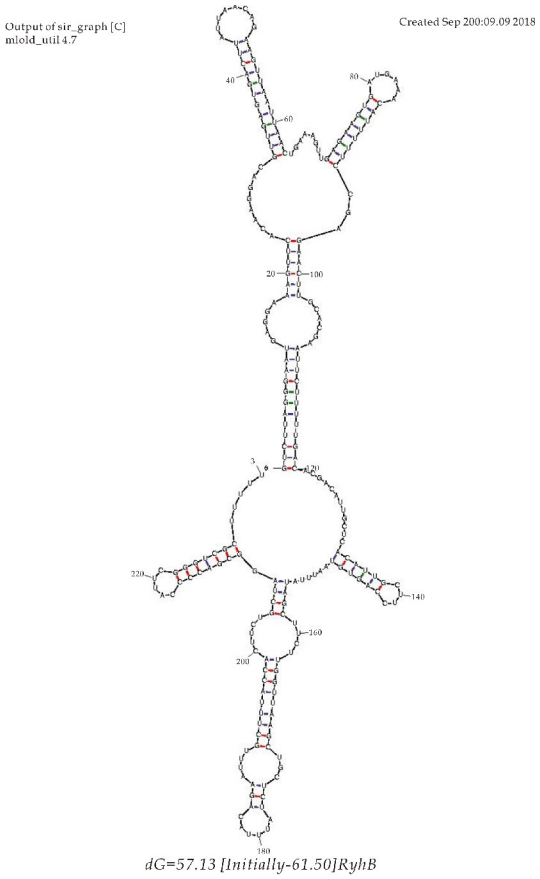


图 3 RyhB 二级结构预测图

2.3 RyhB 在溶藻弧菌中潜在靶标 mRNA 预测

反式 sRNA 分子可以与不同的目标 mRNA 分子之间形成不完全互补配对的碱基作用,影响目标 mRNA 分子自身的稳定性或翻译活性.为了进一步探究 RyhB 对溶藻弧菌不同生理功能的影响,首先利用生物信息学软件 TargetRNA2 对 RyhB 可能的靶标 mRNA 分子进行预测. RyhB 在溶藻

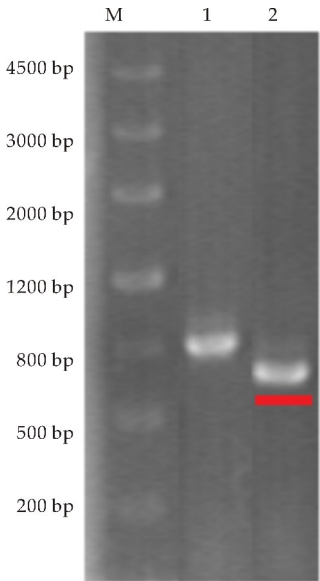
弧菌体内的潜在靶标基因共有 32 个,由表 2 所列举的部分基因可以看出,RyhB 可以与溶藻弧菌不同生理功能相关的基因之间进行碱基配对,对这些基因都具有潜在的调控作用,部分靶标基因包括铁摄取相关蛋白 FecB、鞭毛基体杆状蛋白 B、钾离子摄取蛋白 TrkH 等.可见,RyhB 可能通过对这些靶标基因的转录后调控作用,参与溶藻弧菌铁摄取、运动性、渗透压平衡等多种不同的生理进程的影响.

表 2 RyhB 部分靶标基因

靶标基因	编码蛋白
N646_1237	superoxide dismutase, Fe
fecB	putative FecB
N646_2924	flagellar basal-body rod protein B
N646_4266	GGDEF family protein
WcaA	WcaA protein
TrkH	potassium uptake protein TrkH
N646_1929	fumarate reductase

2.4 ΔryhB 突变株的构建

在克隆得到 ryhB 基因序列的基础上,进一步根据同源交换的原理利用自杀质粒得到缺失 ryhB 基因 1~233 位共 233 bp 的突变株 ΔryhB.在含有 10%蔗糖的反向筛选平板上,进行突变株的筛选,通过菌落 PCR 对所筛菌株进行初步验证,即利用位于突变株构建片段外侧的引物进行验证.结果如图 4 所示,1 号泳道为野生型对照,2 号泳道为 ΔryhB 突变株,可见 ΔryhB 突变株通过引物扩增获得的目的片段比野生型中的片段大小减少了约 230 bp,即突变株构建时所设计的第 1~233 位共计 233 bp.



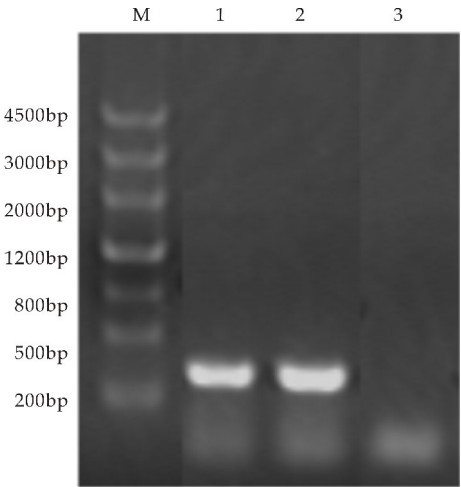
M:DNA 分子量标准;1:WT;2:ΔryhB

图 4 ΔryhB 突变株 PCR 验证电泳图

随后对所得的突变株进行测序验证,抽提基因组,以其为模板,采用相同引物进行测序分析.测序结果证明,所筛得的 PCR 菌落验证正确的 ΔryhB 突变株中,ryhB 基因第 1~233 位核苷酸序列被缺失掉,与设计完全相同,即成功构建获得 ΔryhB 突变株.

2.5 ryhB⁺ 互补株的构建

在成功获得了 ΔryhB 突变株后,利用带有阿拉伯糖启动子的广宿主互补质粒 pBAD33 进行互补菌株的构建,将含有完整 RyhB 编码基因序列连接至 pBAD33 质粒中,接合至 ΔryhB 突变株中.利用引物 ryhBcomF 和 ryhBcomR 对筛得的互补菌株进行 PCR 验证.电泳结果表明在 ryhB⁺ 互补株中,互补引物对共扩增得到大小为 233 bp 的特异条带,而野生型菌株中也出现了 233 bp 的条带,突变株中则无特异性条带的产生.这是由于互补引物扩增的缺失片段大小为 0 bp.证明携带有目的片段的回补质粒 pBAD-ryhB 成功接合到 ΔryhB 突变株中,ryhB⁺ 互补株成功构建(如图 5 所示).



M:DNA 分子量标准;1:WT;2:ryhB⁺;3:ΔryhB

图 5 ryhB⁺ 回补菌株 PCR 验证电泳图

2.6 RyhB 对溶藻弧菌铁载体含量的调控

通过对 RyhB 编码基因序列的分析发现,其上游-10 至-35 区存在铁调控蛋白 Fur 的结合位点序列,即 RyhB 可能在 Fur 的调控下参与溶藻弧菌铁代谢,且靶标 mRNA 预测分析也发现存在铁摄取相关蛋白的 mRNA,因此,利用 CAS 法对不同菌株在限铁培养条件下铁载体含量的变化进行检测,结果如图 6 所示.

可见,溶藻弧菌野生型菌株在限铁条件下会合成一定量的铁载体(蓝色 CAS 溶液转变为较浅的橙黄色),而前期实验已鉴定参与铁载体合成的调控元件 Hfq 和 LuxO 作为阴性和阳性对照,结果

与前期研究结果相一致,即 Hfq 表达受损后,铁载体合成受损;LuxO 表达受损后,铁载体合成量则上升.当 RyhB 编码基因缺失后,CAS 检测溶液显示为淡蓝色,未发生浅粉色或橙黄色的转变,即 RyhB 对溶藻弧菌铁载体的形成具有正向调控作用;而其相应的回补株则呈现与野生型类似的颜色变化,即当 RyhB 编码基因回补后,铁载体合成恢复到与野生型类似的水平.前期研究发现,sRNA 分子伴侣蛋白 Hfq 对溶藻弧菌在限铁条件下的生长具有显著影响,而本论文发现 RyhB 对铁摄取载体的合成具有正向调控作用,后期可开展相关工作深入阐明 Hfq 与 RyhB 对溶藻弧菌铁摄取相关生理进程的调控机制.

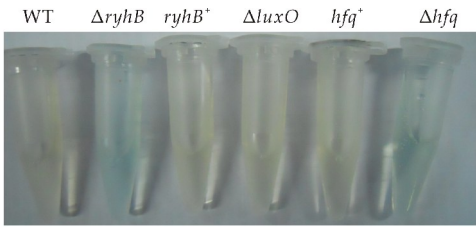
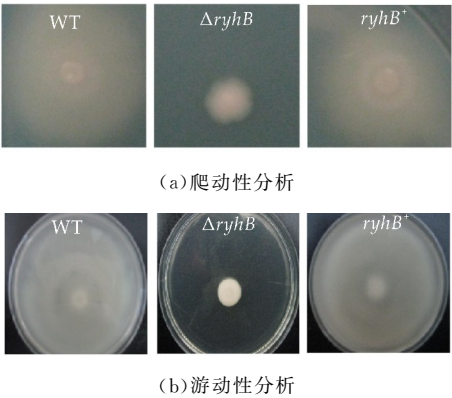


图 6 RyhB 对溶藻弧菌铁载体含量的影响

2.7 RyhB 对溶藻弧菌运动性的调控

前期靶标 mRNA 预测发现,RyhB 的一个靶标 mRNA 分子为鞭毛基体杆状蛋白 B,为了研究 RyhB 是否参与了溶藻弧菌运动性的调控并进一步验证靶标 mRNA 预测的可靠性,分别通过含有 0.3%和 1.5%琼脂的 LBS 软平板和硬平板对不同菌株的游动性和爬动性进行分析.结果如图 7 所示.



(a)爬动性分析

(b)游动性分析

图 7 RyhB 对溶藻弧菌爬动性和游动性的影响

由图 7 可知:野生型菌株培养 16 h 后,在硬平板上显示出较为突出的爬动能力,沿着点样处向四周爬散开来;而 $\Delta ryhB$ 突变株的爬动能力则基本丧失,在点样处四周没有出现明显的爬动情况,即仅在点样处进行生长繁殖;而互补菌株则表现出与

野生型基本相当的爬动能力,沿着点样处向四周爬散开来(如图 7(a)所示).而各菌株在软平板上的游动能力基本与硬平板相一致,即野生型菌株在软平板上过夜培养后,已经基本铺满了整个平板,且形成一定厚度的菌层;而 $\Delta ryhB$ 菌株的游动能力几乎丧失,仅在点样处出现很小范围的游动; $ryhB^+$ 互补株的游动能力则基本恢复到野生型菌株的水平,铺板整个平板(如图 7(b)所示).可见,RyhB 对溶藻弧菌的游动和爬动能力均具有较为显著的正向调控作用,并再次验证了利用生物信息学手段进行靶标 mRNA 预测结果的可靠性.在后续的工作中,可以深入研究 RyhB 与鞭毛基体杆状蛋白 B 的调控作用机制,同时对生物信息学手段预测的靶标 mRNA 相关生理功能进行进一步的研究.

3 结论

溶藻弧菌是海水中存在数量最多的病原菌,给世界范围内的海水产养殖业带来巨大经济损失.溶藻弧菌病害的传统防治手段为抗生素的使用,但长期使用易造成细菌耐药性的产生及药物残留等问题,开发新型安全的防治手段已成为迫在眉睫的问题,而这就需要明晰溶藻弧菌的毒力及其调控机制.sRNA 是一类非编码的小 RNA,通过转录后调控实现对环境等变化的快速响应.细菌体内存在多种 sRNA,而每一种 sRNA 分子又存在多种靶标 mRNA 分子,因此 sRNA 广泛参与细菌的多种生理功能的调控,尤其对于病原菌的毒力和致病性具有重要调控作用.

RyhB 作为一种 sRNA 分子,广泛存在于不同细菌体内,参与铁代谢、毒力因子合成、致病性、耐药性等多种生理进程^[17,18].本文通过生物信息学手段在溶藻弧菌 MVP01 基因组中成功筛查得到 RyhB 编码基因,对其基因序列进行了克隆及分析,发现 RyhB 在不同细菌中存在一定的同源性,尤其在其上游启动子区域都存在铁摄取调控元件 Fur 的结合区,即 Fur BOX,而且碱基组成高度保守.同时,通过生物信息学手段对 RyhB 在溶藻弧菌体内的靶标 mRNA 进行了预测,发现 RyhB 存在多个靶标 mRNA,包括铁摄取、鞭毛合成、渗透压等相关组分.随后,通过同源重组构建了缺失其全基因序列的无标记基因框内缺失突变株,同时利用 pBAD33 质粒构建了相应的回补菌株.通过对比不同菌株不同生理特性发现:RyhB 对溶藻弧菌铁载体的合成以及运动性都具有一定的正向调控作用,与生物信息学预测的靶标基因功能相符合,表明生物信息学手段分析的可靠性.

参考文献

[1] Liu C H, Cheng W, Hsu J P, et al. *Vibrio alginolyticus* infection in the white shrimp *litopenaeus vannamei* confirmed by polymerase chain reaction and 16S rDNA sequencing[J]. *Dis Aqua Organ*, 2004, 61: 169-174.

[2] Ma Q, Zhang Y. Characterization of the *Vibrio alginolyticus* fur gene and localization of essential amino acid sites in fur by site-directed mutagenesis[J]. *J Mol Microbiol Biotechnol*, 2007, 13: 15-21.

[3] Wang Q, Liu Q, Ma Y, et al. LuxO controls extracellular protease, haemolytic activities and siderophore production in fish pathogen *Vibrio alginolyticus*[J]. *J Appl Microbiol*, 2007, 103(5): 1 525-1 534.

[4] Rui H, Liu Q, Ma Y, et al. Roles of LuxR in regulating extracellular alkaline serine protease A, extracellular polysaccharide and mobility of *Vibrio alginolyticus*[J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2008, 285(2): 155-162.

[5] Tian Y, Wang Q, Liu Q, et al. Involvement of LuxS in the regulation of motility and flagella biogenesis in *Vibrio alginolyticus*[J]. *Biosci, Biotechnol, Biochem*, 2008, 72(4): 1 063-1 071.

[6] Liu H, Wang Q, Liu Q, et al. Roles of Hfq in the stress adaptation and virulence in fish pathogen *Vibrio alginolyticus* and its potential application as a target for live attenuated vaccine[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 91(2): 353-364.

[7] Deng Y, Chen C, Zhao Z, et al. The RNA chaperon Hfq is involved in colony morphology, nutrient utilization and oxidative and envelop stress response in *Vibrio alginolyticus* [J]. *PLoS One*, 2016, 11(9): e0163698.

[8] Gu D, Liu H, Yang Z, et al. Chromatin innunoprecipitation sequencing technology reveals global regulatory roles of low-cell-density quorum-sensing regulator AphA in the pathogen *Vibrio alginolyticus* [J]. *J Bacteriol*, 2016, 198(21): 2 985-2 999.

[9] Bhatt S, Egan M, Ramirez J, et al. Hfq and three Hfq-dependent small regulatory RNAs-MgrR, RyhB and McaS-coregulate the locus of enterocyte effacement in enteropathogenic *Escherichia coli* [J]. *Pathogens & Disease*, 2017, 75(1): ftw113.

[10] Lenz D H, Mok K C, Lilley B N, et al. The small RNA chaperon Hfq and multiple small RNAs control quorum sensing in *Vibrio harveyi* and *Vibrio cholerae* [J]. *Cell*, 2004, 118(1): 69-82.

[11] Hunter G A, Keener J P. Mechanisms underlying the additive and redundant Qrr phenotypes in *Vibrio harveyi* and *Vibrio cholerae* [J]. *J Theor Biol*, 2014, 340: 38-49.

[12] Kakoschke T K, Kakoschke S C, Zeuzem C, et al. The RNA chaperone Hfq is essential for virulence and modulates the expression of four adhesins in *Yersinia enterocolitica* [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29 275.

[13] Feliciano J R, Grilo A M, Guerreiro S I, et al. Hfq: A multifaceted RNA chaperon involved in virulence [J]. *Future Microbiol*, 2016, 11(1): 137-151.

[14] Massé E, Gottesman S. A small RNA regulates the expression of genes involved in iron metabolism in *Escherichia coli* [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99(7): 4 620-4 625.

[15] Wassarman K M, Repola F, Rosenow C, et al. Identification of novel small RNAs using comparative genomics and microarrays [J]. *Genes & Development*, 2001, 15(13): 1 637-1 651.

[16] Mey A R, Craig S A, Payne S M. Characterization of *Vibrio cholerae* RyhB: The RyhB regulon and role of ryhB in biofilm formation [J]. *Infection & Immunity*, 2005, 73(9): 5 706-5 719.

[17] Zhang S, Liu S, Wu N, et al. Small non-coding RNA RyhB mediates persistence to multiple antibiotics and stresses in uropathogenic *Escherichia coli* by reducing cellular metabolism [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 136.

[18] Porcheron G, Dozois C M. Interplay between iron homeostasis and virulence: Fur and RyhB as major regulators of bacterial pathogenicity [J]. *Veterinary Microbiology*, 2015, 179(1-2): 2-14.

[19] Kawasaki K, Maruoka S, Katagami R, et al. Effect of initial MLSS on operation of submerged membrane activated sludge process [J]. *Desalination*, 2011, 28(20): 334-339.

[20] Yu Y Y, Zhai D D, Si R W, et al. Three-dimensional electrodes for high-performance bioelectrochemical systems [J]. *Intern J Mal Sci*, 2017, 18(1): 90.

[21] 卢洪斌, 王春荣. 不同条件对微生物燃料电池的启动时间及性能的影响 [J]. *环保科技*, 2017, 23(6): 21-24.

[22] Heinze J. Cyclovoltammetrie-die "Spektroskopie" des elektrochemikers [J]. *Angewandte Chemie*, 1984, 96: 823-840.

[23] Rabaey K, Boon N, Siciliano S D, et al. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2004, 70(9): 5 373-5 382.

[24] Elmekawy A, Hegab H M, Dominguezbenetton X, et al. Internal resistance of microfluidic microbial fuel cell: Challenges and potential opportunities [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 672-682.

[25] 莫志军, 胡林会, 朱新坚. 燃料电池表观内阻的在线测量 [J]. *电源技术*, 2005, 29(2): 95-98.

[26] 郭 璇, 詹亚力, 郭绍辉. 炼油废水微生物燃料电池启动及影响因素 [J]. *环境工程学报*, 2013, 7(6): 2 100-2 104.

【责任编辑:陈 佳】

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 30 页)



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0066-05

基于席夫碱的检测 Cd^{2+} 的荧光 探针的合成及性能

李志健, 李俊炜, 张 微, 姜慧娥, 孟卿君, 杨丽红

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 镉的广泛使用, 对环境和人们的生活造成了很大的危害, 因此发展能够方便、快捷、廉价的荧光探针用于分析检测 Cd^{2+} 受到人们的广泛关注. 以 2,4-二羟基苯甲醛和 2-氨基吡啶为原料, 合成了一个基于席夫碱的 Cd^{2+} 荧光探针(L), 其对 Cd^{2+} 显示出荧光增强型的选择性识别. 探针 L 可定量检测 Cd^{2+} , 检测的线性范围是 $0 \sim 13 \mu\text{M}$. 当 Cd^{2+} 与探针 L 配位时, 生成 1:1 型配合物(L-Cd), 有效抑制了光诱导电子转移(PET)效应, 在紫外灯照射下产生较强的蓝色荧光. 荧光探针 L 可用于自来水和河水中检测 Cd^{2+} , 具有潜在的实用性价值.

关键词: 镉离子; 席夫碱; C=N 异构化; PET; 荧光探针

中图分类号: O622.6

文献标志码: A

Synthesis and properties of fluorescent probes for detection of Cd^{2+} based on Schiff base

LI Zhi-jian, LI Jun-wei, ZHANG Wei, JIANG Hui-e, MENG Qing-jun, YANG Li-hong

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

Abstract: The widespread use of Cd^{2+} has caused great harm to the environment and people's life. Therefore, the convenient and fast detection of Cd^{2+} has attracted wide attention. In this paper, a fluorescent probe that based on Schiff base derived from 2,4-two hydroxybenzaldehyde and 2-aminopyridine was designed and synthesized, which responds to Cd^{2+} selectively with enhanced fluorescence. The probe L can be used to detect Cd^{2+} quantitatively at the linear range of $0 \sim 13 \mu\text{M}$. The mechanism research results indicated that the probe coordinated with Cd^{2+} to form a coordination complex(L-Cd), because it effectively inhibited the photoinduced electron transfer (PET) effect, which produced obvious blue fluorescence under the UV light. Moreover, it can be used to detect Cd^{2+} in tap water and river water, which will lead toward its utilization in wide range of applications.

Key words: Cd^{2+} ; Schiff base; C=N isomerization; PET; fluorescent probe

* 收稿日期:2018-10-18

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ2031); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201731); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-28)

作者简介: 李志健(1964—), 男, 陕西蓝田人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 制浆造纸新技术

0 引言

近几年,镉被广泛地运用于化工、电镀、电子和核工业等各个技术领域^[1-3].随着工业和科技的发展,镉在人类周围环境中不断富集,能够通过大气、水、食品等进入人体,并在有机体内和生物体的器官(肾、甲状腺、脾等)中累积,造成慢性中毒^[4,5].长期接触镉,可增加多种疾病发病率,例如肾功能紊乱、肺活量减少和肺气肿等,危害人体健康^[6,7].因此,如何能够快速简洁的检测各种环境样品、工业废水以及生物组织中 Cd^{2+} 的含量引起了人们的广泛关注.

传统的检测金属离子的方法有很多,如紫外-可见分光光度法(UV-vis)、原子吸收法(AAS)、高效液相色谱法(HPLC)、发射光谱法(AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、化学发光法、电化学法等^[8-10].对比这些方法,荧光分析法具有检测方便,快捷,成本低廉等优点.利用荧光分析法发展的荧光探针具有选择性高,灵敏度高,制作成本低,响应时间短,不易破坏样品以及可以实现在线检测等特点,具有广泛的应用前景^[11-13].

席夫碱化合物中含有由胺和活性羰基缩合而成的亚胺基团($-\text{RC}=\text{N}-$),亚胺基团中的 N 原子有未成键的孤对电子,容易和金属离子结合生成配合物^[14].席夫碱化合物合成的荧光探针具有好的发光性质,可通过调节亚胺基团($-\text{RC}=\text{N}-$)的 $\text{C}=\text{N}$ 异构化,调节其荧光发射光谱^[15].本文以 2,4-二羟基苯甲醛与 2-氨基吡啶为原料,合成一个基于席夫碱的检测 Cd^{2+} 的探针 L,该探针对于 Cd^{2+} 有良好的选择性. Cd^{2+} 与 L 可形成配合物,抑制了 $\text{C}=\text{N}$ 异构化和 N 原子的 PET 效应,使荧光增强.本文旨在合成具有高灵敏度,高选择性识别的金属离子荧光探针,实现对 Cd^{2+} 方便快捷的检测.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

(1)实验仪器:Lambda 25 型紫外分光光度计,美国 Perkinelmer 公司;FS5 型荧光光谱仪,英国爱丁堡;ADVANCE III 400 MHz 型核磁共振仪,德国布鲁克公司;RE-52 AA 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;ICP 电感耦合等离子体发射光谱,美国 THEM;AR 1230 型电子分析天平;紫外光灯.

(2)实验试剂:2,4-二羟基苯甲醛,2-氨基吡啶,乙腈(GR),纯净水,自来水,河水,无水乙醇

(AR); NaCl 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 、 KCl 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 AgNO_3 、 HgCl_2 、 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 等,金属盐的浓度均为 10 mM.

1.2 荧光探针 L 的合成

探针 L 的合成路线如图 1 所示.

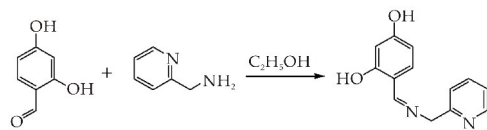


图 1 探针 L 的合成路线

向 100 mL 圆底烧瓶中加入 2,4-二羟基苯甲醛(1 g, 7.2 mmol), 2-氨基吡啶(0.79 mL, 7.2 mmol), 并加入乙醇溶解, 在 80 °C 油浴中, 磁力搅拌器搅拌回流 6 h, 待反应完全后, 用旋转蒸发仪旋转蒸发, 待溶液挥发完后放入真空干燥箱中干燥 12 h. 得到探针 L (黄色粉末), 0.96 g, 产率: 54%. ^1H NMR(d_6 -DMSO, 400 MHz), δ 8.53 (d, $J=3.5$ Hz, 2H), 7.79 (td, $J=7.7, 1.8$ Hz, 1H), 7.39–7.19 (m, 3H), 6.29 (dd, $J=8.4, 2.3$ Hz, 1H), 6.17 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 4.80 (s, 2H). 探针 L 的氢谱图如图 2 所示.

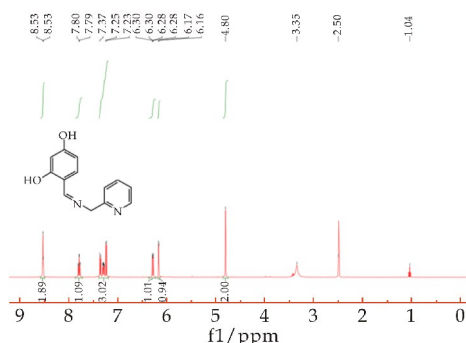
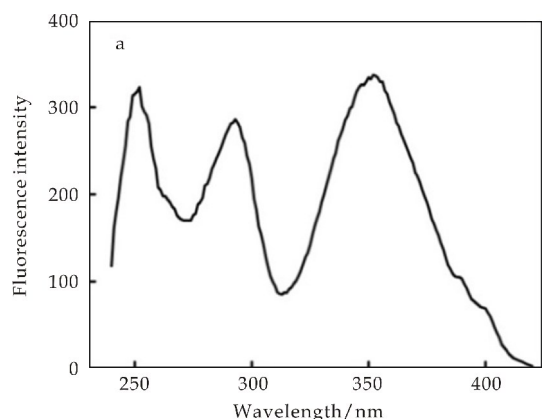


图 2 探针 L 的氢谱图

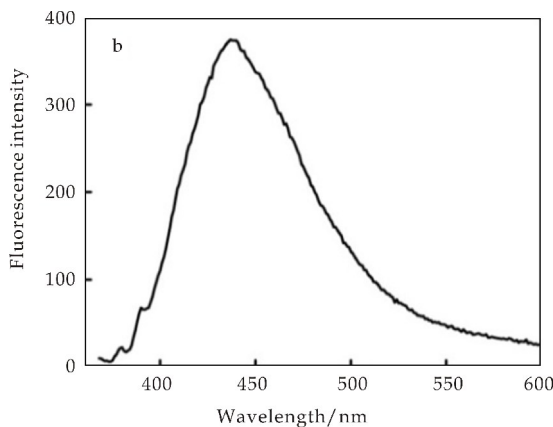
2 结果与讨论

2.1 探针 L 的激发光谱和发射光谱

在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (7 : 3, v/v) 溶液中, 用荧光光谱仪测得探针 L 的激发光谱图, 如图 3(a) 所示, 其中最大激发波长($\lambda_{\text{ex(max)}}$)为 350 nm. 以 350 nm 作为激发波长测得探针的发射光谱图, 如图 3(b) 所示, 最大发射光波长($\lambda_{\text{em(max)}}$)为 440 nm. 以 350 nm 为激发波长, 以 440 nm 为发射波长, 在含有 10 μM 的探针 L 中加入 20 μM Cd^{2+} 后可明显观察到荧光强度明显增强, 如图 4 所示.



(a) 探针 L 的激发光谱



(b) 探针 L 的发射光谱

图 3 探针 L 的激发和发射光谱

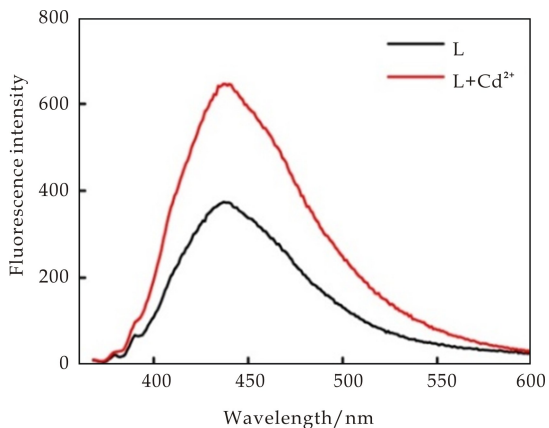


图 4 探针 L 添加 Cd^{2+} 后的荧光光谱

2.2 探针 L 的选择性实验

2.2.1 紫外灯照射下荧光分析

如图 5 所示,在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (7 : 3, v/v) 溶液中,向 0.1 mM 探针 L 中分别加入 0.1 mM 金属离子(从左至右依次为 L、 Cd^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+})。当加入 Cd^{2+} 时,在 365 nm 的紫外灯照射下展现出明显的荧光增强,发射出较强蓝色荧光,而加入其他金属离子,荧光强度基本没有明显变

化。以上实验的结果表明,探针 L 对 Cd^{2+} 有良好的选择性识别。

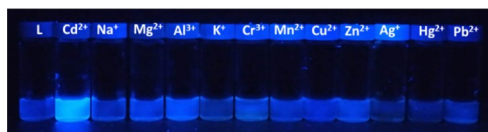


图 5 在 365 nm 紫外灯照射下,探针 L 在不同金属离子存在时的荧光照片

2.2.2 紫外-可见光谱分析

为了进一步深入研究探针 L 对众多金属离子的选择性,研究了探针 L 的紫外-可见吸收性质。如图 6 所示,在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (7 : 3, v/v) 的溶液中,探针 L (0.1 mM) 在 302 nm 和 385 nm 处有两个较强的吸收峰,加入 Cd^{2+} (0.1 mM) 后,385 nm 处的吸收峰降低,340 nm 处出现一个新的强吸收峰。而加入其它金属离子,如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} (0.1 mM) 吸收光谱基本没有变化。由紫外-可见吸收光谱的变化可证明,探针 L 对 Cd^{2+} 有选择性识别。

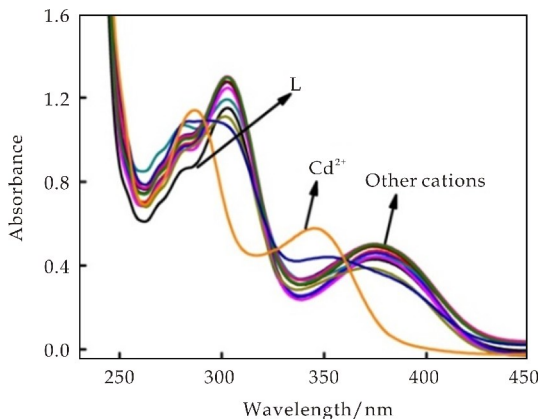


图 6 探针 L 在不同金属离子存在时的紫外-可见吸收光谱

2.3 探针 L 对 Cd^{2+} 的滴定实验

为了更好地了解探针 L 的性质,对探针 L 加入不同浓度的 Cd^{2+} 后紫外-可见吸收光谱的变化进行了研究。如图 7 所示,当向含有 0.1 mM 的探针 L 的 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (7 : 3, v/v) 的溶液中逐渐滴加 Cd^{2+} (0~0.2 mM),体系原本处于 385 nm 处的吸收峰逐渐降低,而在 340 nm 处出现一个新的吸收峰,逐渐增强。同时,在 362 nm 处出现了一个等吸收点,由此证明探针 L 和 Cd^{2+} 形成了新的配合物(L-Cd)^[16-18]。如图 7 中插图所示,385 nm 处的吸光度与 362 nm 处的吸光度的比值 ($\text{Abs}_{385} \text{ nm} / \text{Abs}_{362} \text{ nm}$) 随着 Cd^{2+} (0~0.2 mM) 浓度的不

断增大而不断减小,在 Cd²⁺ 浓度达 0.1 mM 时,吸光度的大小不再变化,达到饱和。

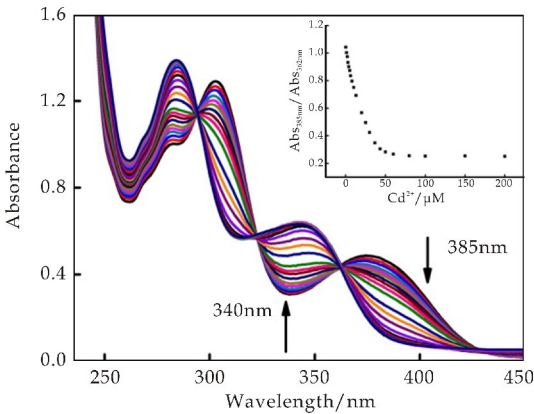


图 7 探针 L 在不同浓度的 Cd²⁺ 存在时的紫外吸收光谱的变化(插图为 Abs_{385 nm}/Abs_{362 nm} 的比值随 Cd²⁺ 浓度变化的曲线图)

2.4 探针 L 定量检测 Cd²⁺

鉴于 Cd²⁺ 对环境和人们的生活造成的不良影响,所以检测水中的 Cd²⁺ 的浓度具有非常重要的意义.由图 8 可知,在 CH₃CN—H₂O (7 : 3, v/v) 的溶液中,加入 0~13 μM 不同浓度的 Cd²⁺, 385 nm 处的吸光度与 362 nm 处的吸光度的比值不断减小,并与 Cd²⁺ 含量呈现出较好的线性关系 (R= 0.989 2),因此可用探针 L 定量检测 Cd²⁺.

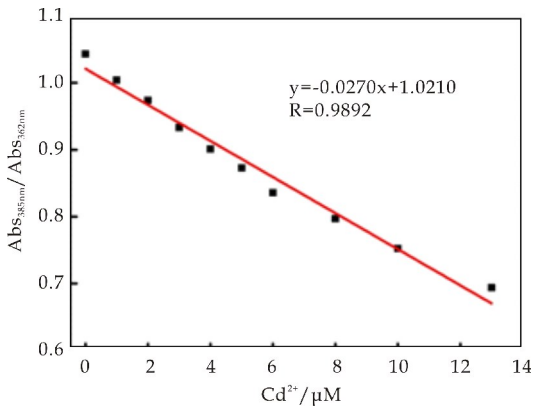


图 8 Abs_{385 nm}/Abs_{362 nm} 的比值和 Cd²⁺ 的含量(0~13 μM)的线性关系

2.5 探针 L 对 Cd²⁺ 响应的机理研究

为了证明 Cd²⁺ 和 L 的结合方式,用 Job 曲线对 L-Cd 的配合物进行了研究^[19-21]. 保持 L 和 Cd²⁺ 的总浓度和为 1.0×10⁻⁴ M 不变,连续改变 L 和 Cd²⁺ 的百分含量比进行测定.由图 9 可知,L 和 Cd²⁺ 的配位比为 1 : 1. 据此可以推测,荧光增强的原因是 Cd²⁺ 与 2-氨基吡啶上的 N、2,4-二羟基苯甲醛中的 O 配位,形成配合物,抑制了没有桥连的 C=N 双键异构化.同时,Cd²⁺ 与 L 的配位降

低了 2-氨基吡啶中氨基 N 的给电子能力,PET 效应被阻止,增大了荧光团的共轭程度,使荧光发射增强^[22,23],如图 10 所示.

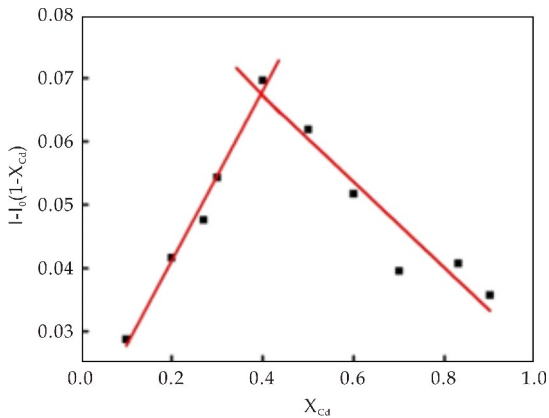


图 9 探针 L 和 Cd²⁺ 在 CH₃CN—H₂O (7 : 3, v/v) 的溶液中的 Job's plot 工作曲线

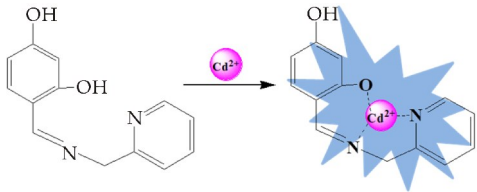


图 10 探针 L 对 Cd²⁺ 的响应机理

2.6 探针 L 在不同测试体系中的检测

从上述选择性实验和滴定实验,可以得到探针 L 在纯净水体系中对 Cd²⁺ 有良好的选择性响应. 为了进一步探究 L 的测试体系,分别在自来水和河水中研究了探针 L 对 Cd²⁺ 的响应,并在 365 nm 紫外灯下观察荧光变化. 利用 ICP 对纯净水,采集的自来水和河水分别进行了两次实验,每次进行三组平行实验,由实验数据可得,纯净水、自来水和河水中平均 Cd²⁺ 含量依次为 1.78 nM, 8.59 nM, 2.37 nM. 测定结果如表 1 所示. 其中自来水采集自陕西科技大学实验室自来水,河水采集自灞河,采集的水样沉淀一天后进行实验.

表 1 不同水样中 Cd²⁺ 含量

水样名称	Cd ²⁺ 浓度/nM			Cd ²⁺ 平均浓度/nM
	①	②	③	
纯净水 1	1.78	1.78	2.67	1.78
纯净水 2	0.889	1.78	1.78	
自来水 1	8.89	8.89	8.00	8.59
自来水 2	8.00	8.89	8.89	
河水 1	2.67	2.67	2.67	2.37
河水 2	1.78	2.67	1.78	

分别在 CH₃CN—H₂O (7 : 3, v/v, 其中水分别取自纯净水、自来水和河水)溶液中加入探针 L (0.1 mM),并在对照实验中分别加入 Cd²⁺ (0.1 mM),在 365 nm 的紫外灯下观察,可以看到,加

Cd^{2+} 后,产生明显的蓝色荧光,如图 11 所示.实验结果表明探针 L 可用于此实验中所取水样作为测试体系检测 Cd^{2+} .

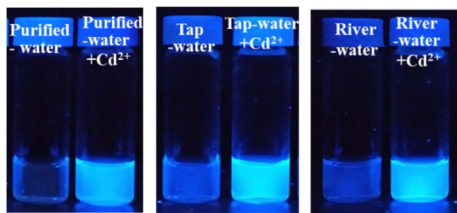


图 11 探针 L 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}(7:3, \text{v/v})$ 溶液中,其中水分别是纯净水、自来水和河水)对 Cd^{2+} 的响应

3 结论

本文成功地合成了一个基于席夫碱的检测 Cd^{2+} 的荧光探针,对荧光性质和紫外-可见吸收性质进行了研究.探针 L 对 Cd^{2+} 具有荧光增强型选择性识别,在 365 nm 的紫外灯照射下产生较强蓝色荧光.L 可与 Cd^{2+} 形成 1:1 的稳定配合物,机理研究表明 Cd^{2+} 与 L 的配位,抑制了 $\text{C}=\text{N}$ 异构化和 N 原子的 PET 效应,增大了整个分子的共轭程度,使荧光增强.L 能对纯净水中低含量的 Cd^{2+} ($0\sim 13\ \mu\text{M}$)定量检测.更重要的是,该探针可用于在自来水和河水中检测 Cd^{2+} ,具有一定的潜在应用价值.

参考文献

- [1] Guney M,Zagury G J. Heavy metals in toys and low-cost jewelry:Critical review of U. S. and Canadian legislations and recommendations for testing[J]. Environment Scientist Technology,2012,46(8):4 265-4 274.
- [2] Yuan W,Liang Y J,Xia X,et al. Protection of Danio rerio from cadmium (Cd^{2+}) toxicity using biological iron sulfide composites [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,161:231-236.
- [3] Ramasamy K,Malik M A,Revaprasadu N,et al. Routes to nanostructured inorganic materials with potential for solar energy applications [J]. Chemical Materials, 2013, 25: 3 551-3 569.
- [4] Gupta D K,Pena L B,Romero Puertas M C,et al. NADPH oxidases differentially regulate ROS metabolism and nutrient uptake under cadmium toxicity[J]. Plant Cell and Environment,2017,40:509-526.
- [5] Pan Y N,Wang J D,Guo X M,et al. A new three-dimensional zinc-based metal-organic framework as a fluorescent sensor for detection of cadmium ion and nitrobenzene[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 513: 418-

426.

- [6] Rikans L E,Yamano T. Mechanisms of cadmium-mediated acute hepatotoxicity[J]. Journal of Biochemical & Molecular Toxicology,2015,14(2):110-117.
- [7] Han Y S,Wu M Y,Hao L H,et al. Sulfur dioxide derivatives alleviate cadmium toxicity by enhancing antioxidant defence and reducing Cd^{2+} uptake and translocation in foxtail millet seedlings [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,157:207-215.
- [8] Kaoutit H E,Estevez P,Ibeas S,et al. Chromogenic and fluorogenic detection of cations in aqueous media by means of an acrylic polymer chemosensor with pendant rhodamine derivative dyes[J]. Dyes and Pigments,2013, 96:414-423.
- [9] 高 敏,李 茹. 菌藻共生生物膜对重金属镉的去除[J]. 西安工程大学学报,2016,30(2):170-176.
- [10] Zhao Y,Zhang X B,Han Z X,et al. Highly sensitive and selective colorimetric and off-on fluorescent chemosensor for Cu^{2+} in aqueous solution and living cells[J]. Analytical Chemistry,2009,81:7 022-7 030.
- [11] Li J,Chen Y H,Chen T T,et al. A benzothiazole-based fluorescent probe for efficient detection and discrimination of Zn^{2+} and Cd^{2+} , using cysteine as an auxiliary reagent[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2018,267: 58-69.
- [12] Ju C,Gong X,Song W H,et al. Turn-on fluorescent probe for Cd^{2+} detection by gold nanoclusters/graphene oxide nanocomplex[J]. Micro & Nano Letters, 2018, 13:804-806.
- [13] Yadav R,Patel P N,Lad V N. High selective colorimetric detection of Cd^{2+} ions using cysteamine functionalized gold nanoparticles with cross-linked DL-glyceraldehyde [J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44: 2 305-2 317.
- [14] 辛 利. 新型镉离子荧光化学传感器的设计、合成及性能研究[D]. 汕头:汕头大学,2011.
- [15] Wu H M,Guo Y,Cao J F,et al. A highly sensitive fluorescent probe for detection of magnesium ion (II) based on novel Schiff's base[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2018,46:379-385.
- [16] Kumar G,Paul K,Luxami V. Aggregation induced emission-excited state intramolecular proton transfer based off-on fluorescent sensor for Al^{3+} ions in liquid and solid state[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2018,263: 585-593.
- [17] Yao K,Fu J X,Chang Y X,et al. A selective fluorescent probe for relay detection of Zn^{2+} and tartrate: Application to logic circuit and living cell imaging[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2018,205:410-418.

(下转第 88 页)

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0071-06

聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料电极 的制备及其电化学性能

邵 亮, 王娜娜, 杨百勤, 王 乾, 王晓颖

(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:以苯胺(A_n)和 MIL-101 为原料,樟脑磺酸(CSA)为掺杂剂,过硫酸铵(APS)为氧化剂,采用原位聚合的方法制备了聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料,以 ITO 电极为基底,通过电泳沉积制备聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料电极.利用傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对材料进行表征.采用 BET 法研究了比表面积,并对其电导率及电化学性能进行了测试.研究表明:聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料的比表面积可达 $313.41\text{ m}^2/\text{g}$;当 $m_{\text{MIL-101}}:m_{A_n}=0.4:1$ 时,电导率最大可达 1.421 S/cm ,且复合材料电极的氧化峰电流达到 6.01 mA ,电荷转移电阻最小.

关键词:聚苯胺;金属有机框架;电泳沉积;电化学性能
中图分类号:TB33; TM53; O627 **文献标志码:**A

Preparation and electrochemical performance of polyaniline/MIL-101 nanocomposite electrode

SHAO Liang, WANG Na-na, YANG Bai-qin, WANG Qian, WANG Xiao-ying

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

Abstract: Aniline and MIL-101 are used as raw materials, camphorsulfonic acid (CSA) is used as dopant, ammonium persulfate (APS) is used as oxidant, and PANI/MIL-101 nanocomposite with different mass ratios are prepared by in-situ polymerization. PANI/MIL-101 nanocomposite electrode is prepared by using electrophoretic deposition based on ITO electrode. The materials are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The specific surface area is tested by BET method and its electrical properties are tested. The results show that the specific surface area of PANI/MIL-101 nanocomposite can reach $311.41\text{ m}^2/\text{g}$; when the mass ratio of MIL-101 to PANI is $0.4:1$, the conductivity is up to 1.421 S/cm . Then, the electrochemical performances of the PANI and PANI/MIL-101 nanocomposite electrodes are tested. The composite electrode has an oxidation peak current of 6.01 mA and a minimum charge transfer resistance.

Key words: PANI; metal organic framework; electrophoretic deposition; electrochemical performance

0 引言

近年来,随着电子产品市场的迅速发展,导电聚合物受到电化学传感器、超级电容器、电致变色以及电磁屏蔽等领域的关注,聚苯胺作为导电聚合物之一,由于其具有高导电性、氧化还原可逆性、低成本、易聚合和显著的环境相容性等有利特性引起很大的关注^[1-3]. 作为理想的电极材料,通常被人们应用在超级电容器以及电化学传感器等方面^[4,5].

为了提高聚苯胺的电化学性能,并使其在电子器件中的应用充分发挥,许多研究者将聚苯胺与其它物质进行复合,制备聚苯胺基纳米复合材料,常见的和聚苯胺进行复合的材料有石墨烯、金属氧化物、碳纳米管等^[6-7]. 然而,聚苯胺的无定型形貌及易堆积的微观结构使其比表面积降低,不利于在电解质溶液中的电荷传输等性能,从而限制了其导电性能的发挥.

金属有机框架化合物(MOFs)是近十年来发展迅速的一种配合物,由多齿有机配体和金属离子或原位生成的金属离子簇,具有高比表面积、高孔隙率以及化学可调性等特点,使其在材料科学领域取得重大发展^[8]. Shao L 等^[9]将 MOFs(Uio-66)与 PANI 通过快速聚合的方法制备 PANI/Uio-66 纳米复合材料用作超级电容器,其复合材料的比表面积可达 $272.82 \text{ m}^2/\text{g}$,在 20 mV/s 的扫描速率下,氧化电流可达 7.5 mA ,且具有较小的电荷转移电阻. Wang L 等^[10]利用 MOFs(ZIF-67)与 PANI 通过电化学沉积制备出 PANI/ZIF-67 复合材料用于电极,复合材料的比表面积达 $73 \text{ m}^2/\text{g}$,增大了电极与电解质液的接触面积和电子转移速率,使得电极内阻从 4.428Ω 减小至 3.582Ω ,从而大大提高了电极的电化学性能.

MIL-101 属于 MOFs 材料之一^[11],是一种以 Cr 原子为中心的八面体螯合物,具有高表面积以及良好的化学和热稳定性,本文则是以苯胺和 MIL-101 为原料,制备 PANI/MIL-101 纳米复合材料,研究 MIL-101 与苯胺复合的最佳配比;并通过电泳沉积技术在 ITO 导电玻璃上成膜,制备复合材料电极,获得了具有优异电化学性能的 PANI/MIL-101 电极.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:苯胺、过硫酸铵(APS)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、硝酸(HNO_3)、氢氟酸(HF)、甲酸,分析纯,天津天力化学试剂有限公司;樟脑磺酸(CSA)、对苯二甲酸(H_2BDC)、九水硝酸铬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;乙腈,色谱纯,天津科密欧化学试剂有限公司;盐酸(HCl)、无水乙醇,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;氧化铟锡(ITO)导电玻璃 $10 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 深圳华南湘城科技有限公司.

(2)主要仪器:电化学工作站 PARSTAT MC 美国 Ametek 公司;傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR),VECTOR-22,瑞士 Bruker 公司;X-射线衍射仪(XRD),CARY 800 塞默费舍尔公司;比表面积仪(BET),ASAP2460,美国麦克仪器;扫描电子显微镜(SEM),FEI Verios 460,美国 FEI 公司;饱和甘汞电极 232,铂片电极 $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 武汉高仕睿联科技有限公司.

1.2 MIL-101 的制备

根据文献报道的方法^[12],称取 $7.68 \text{ g Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入少量水进行溶解,超声处理 5 min 后,加入 3.20 g 对苯二甲酸,超声处理 20 min ,最后加入 0.95 g HF ,剧烈振荡后倒入反应釜中,在 220°C 的条件下反应 8 h ,待冷却至室温后,过滤,将滤液进行离心,收集底部沉淀用 N,N-二甲基甲酰胺以及无水乙醇各洗 3 次,并在 120°C 烘箱中干燥 24 h .

1.3 PANI/MIL-101 纳米复合材料的制备

将苯胺(0.2 mol/L)单体加入到 MIL-101 中进行混合并且抽真空 30 min ,再加入 $20 \text{ mL H}_2\text{O}$ 及樟脑磺酸(0.7 mol/L),超声处理形成均匀混合物. 然后,在室温下,逐滴滴加过硫酸铵溶液(APS 溶于 $10 \text{ mL H}_2\text{O}$,苯胺:APS=1:1),反应 20 h . 通过离心收集合成的 PANI/MIL-101 纳米复合材料,用去离子水和无水乙醇洗涤数次至中性,最后在 60°C 的烘箱中干燥,得到深绿色粉末. PANI/MIL-101 纳米复合材料的配比如表 1 所示,根据 MIL-101 与苯胺的质量比从 $0.1:1$ 到 $0.5:1$,PANI/MIL-101 纳米复合材料被标记为 S-1 至 S-5. PANI 的制备方法与上述相同,无需加入 MIL-

101.

表 1 PANI/MIL-101 纳米复合材料配比

PANI/MIL-101	苯胺浓度/(mol/L)	<i>m</i> MIL-101 : <i>m</i> 苯胺
S-1	0.2	0.1 : 1
S-2	0.2	0.2 : 1
S-3	0.2	0.3 : 1
S-4	0.2	0.4 : 1
S-5	0.2	0.5 : 1

1.4 PANI/MIL-101 纳米复合材料电极的制备

取一定质量的 PANI/MIL-101 粉末溶于甲酸中,超声处理 5 min,得到 1 mg/mL 的 PANI/MIL-101 甲酸溶液,然后,取 0.8 mL 的 PANI/MIL-101 甲酸溶液与一定体积的乙腈混合于小烧杯中,超声处理得到 0.04 mg/mL PANI/MIL-101/甲酸/乙腈胶体悬浮液.在 25 mL 烧杯中,将 ITO 电极与铂片电极固定,铂片电极连接正极,ITO 电极连接负极,接通电源在 40 V 电压下沉积 5 min 后断开电路,取下电极放在表面皿内于冰箱中保存备用.

1.5 结构表征与性能测试

1.5.1 结构表征

采用傅立叶变换红外光谱仪对 PANI、MIL-101 和 PANI/MIL-101 进行表征,利用溴化钾压片法进行制样,仪器的分辨率为 4.0 cm⁻¹,扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹.利用 X 光衍射仪对所制备材料结构进行表征,放射源为铜靶(λ=1.540 6 Å),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率为 2.4 ° min⁻¹,扫描范围为 1 °~30 °(2θ).采用扫描电子显微镜(SEM)表征材料的微观形貌.通过比表面积仪的等温吸附脱附测试材料的比表面积、孔径和孔尺寸,分析方法为 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法.

1.5.2 性能测试

采用多功能四探针电导率仪测试样品的电导率,试样制备:称取 0.1 g 的样品用压片机在 10 MPa 的压力下制成边长 1 cm 的正方形片.采用电化学工作站对所制备的电极进行测试,测试方法为电化学阻抗(EIS)和循环伏安特性曲线(CV).电化学测试中采用三电极体系,甘汞电极(SCE)和铂电极(Pt)分别作为参比电极和对电极,制备的电极作为工作电极,电解质溶液为 0.1 mol · L⁻¹ HCl.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 PANI、MIL-101 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料(S-4)的红外光谱图.图 1 中 PANI 曲

线在 1 562 cm⁻¹、1 473 cm⁻¹、1 290 cm⁻¹、1 112 cm⁻¹和 798 cm⁻¹处的特征吸收峰表明中间态导电聚苯胺的形成.在 1 562 cm⁻¹和 1 473 cm⁻¹处的特征峰分别对应醌式环和苯式环的 C=C 伸缩振动,1 290 cm⁻¹和 1 112 cm⁻¹处的峰可归因于苯环中 C-N 和 C-N⁺的伸缩振动或醌环中的 C-H 弯曲振动,在 798 cm⁻¹处的峰对应于苯环的 C-H 在面外振动弯曲,677 cm⁻¹和 504 cm⁻¹处的谱带归因于-SO₃H 的吸收^[13,14],证明了 CSA 掺杂的聚苯胺成功制备.在 MIL-101 的红外谱图中显示了 1 623 cm⁻¹、1 542 cm⁻¹、1 398 cm⁻¹和 1 016 cm⁻¹处的四个特征峰,这些谱带是由于框架-(O-C-O)-基团和 Cr-O 的伸缩振动引起的.在 PANI/MIL-101 的光谱中,PANI 和 MIL-101 的特征峰依然存在,同时,可以发现在 1 389 cm⁻¹处出现了 MIL-101 的特征吸收峰,它是由于 MIL-101 中-(O-C-O)-的振动引起的^[12],这表明 PANI/MIL-101 纳米复合材料已成功制备.

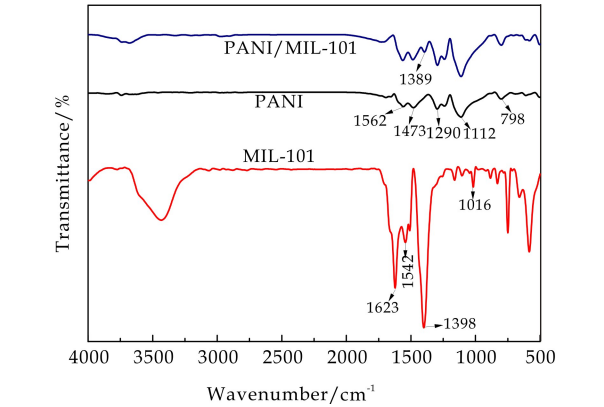


图 1 PANI、MIL-101 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料的 FT-IR 图

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 是 PANI、MIL-101 和 PANI/MIL-101 (S-4)纳米复合材料的 XRD 图.从 PANI 的谱图中可以看出 2θ 在 20 °~30 °存在两个宽峰,表明 PANI 有部分晶体结构,且在 2θ=20.3 °和 25.1 °处的衍射峰为聚苯胺的两个特征峰,表明形成了掺杂态的聚苯胺^[15].MIL-101 的衍射峰位置与 Yang C X 等^[16]的报道相一致.从复合材料 PANI/MIL-101 的谱图中发现,聚苯胺的特征衍射峰依然存在,但复合材料中 MIL-101 的衍射峰相比于纯 MIL-101,强度减弱,这是由于聚苯胺纳米棒覆盖在 MIL-101 表面所致,结合 PANI/MIL-101 纳米复合材料的 SEM 图可证明.以上结果表明,PANI 和 MIL-101 经聚合反应成功制备出了 PANI/MIL-

101 纳米复合材料.

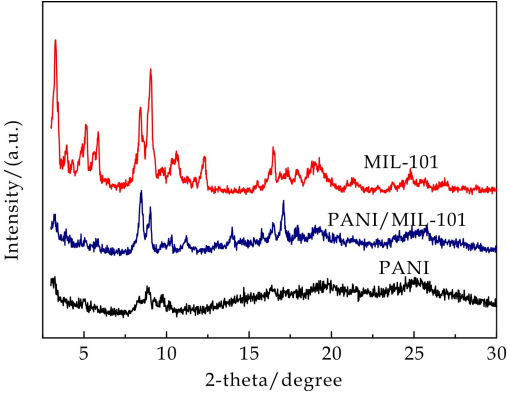
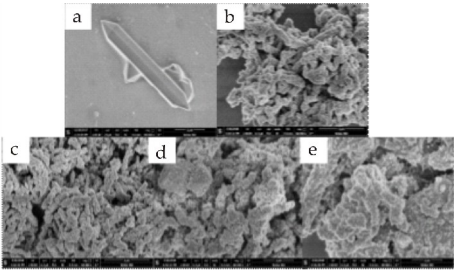


图 2 PANI、MIL-101 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料的 XRD 图

2.3 扫描电镜(SEM)分析

图 3 为 PANI、MIL-101 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料的 SEM 图. 从图 3(a)可以看出 MIL-101 呈现的是多面体棱柱结构和八面体结构. 图 3 (b)是 PANI 的形貌,是表面粗糙的纳米棒结构. 图 3(c)是 S-2 的形貌图,由于 MIL-101 的含量比较少,其形貌与 PANI 形貌相似. 图 3(d)是 S-4 的形貌图,从图中可明显看出 MIL-101 形貌的存在且聚苯胺在其表面均匀生长,聚苯胺同时显示表面粗糙的纳米棒结构. 图 3(e)是 S-5 的形貌图,其形貌呈现出大量 MIL-101 堆叠的状态,PANI 在其表面原始形貌发生了变化,以颗粒状存在. 由此可得,随着 MIL-101 含量的增加,复合材料的形貌也随之变化,形貌的改变将对其电导率和电化学性能产生影响.

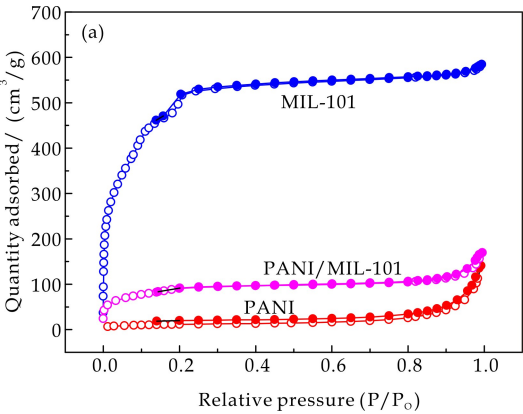


(a)MIL-101 (b)PANI (c)S-2 (d)S-4 (e)S-5
图 3 MIL-101、PANI 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料的 SEM 图

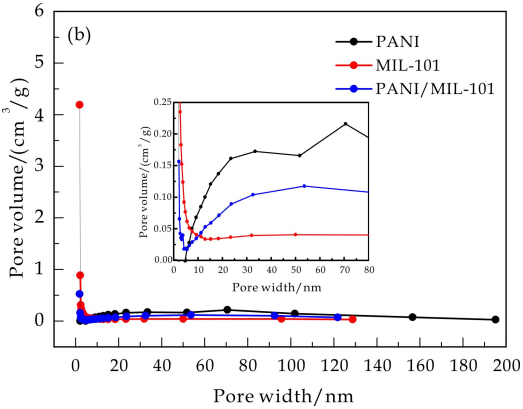
2.4 比表面积(BET)分析

图 4 是 MIL-101、PANI 和 PANI/MIL-101 (S-4)纳米复合材料的氮气吸附/脱附等温曲线和孔尺寸分布图,表 2 是氮气吸附脱附等温曲线具体数据. 从图 4(a)和表 2 可以看出,MIL-101 的比表面积为 1 829. 20 m²/g,MIL-101 的比表面积远远

大于 PANI 的比表面积 40. 12 m²/g,两者进行复合之后,复合材料 PANI/MIL-101 的比表面积得到明显的提高,达到 313. 41 m²/g. 图 4(b)是 MIL-101、PANI 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料的孔径分布,从图中可得到 MIL-101 的孔径主要分布在 0~10 nm 之间,主要包含微孔和中孔,PANI 孔径分布主要在中孔和大孔区域,而 PANI/MIL-101 的孔径在微孔、中孔和大孔范围内均有分布. 表 2 中数据所示,相比于 PANI,PANI/MIL-101 的孔尺寸下降,是因为 PANI 分子链与 MIL-101 复合后,自身堆叠程度降低所导致. 孔体积显著增大但小于 MIL-101 的孔体积,这可能是由于 PANI 链进入到了 MIL-101 孔道中^[12]. 综上所述,从图 4 可得,MIL-101 可有效提高 PANI 的比表面积,将对 PANI 的电化学性能产生一定的影响.



(a)MIL-101、PANI 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料 (S-4)的吸附/脱附曲线图



(b)三种样品的孔径分布图

图 4 MIL-101、PANI 和 PANI/MIL-101 纳米复合材料(S-4)吸附/脱附曲线图和孔径分布图

表 2 氮气吸附脱附等温曲线数据

样品	比表面积 /(m ² /g)	孔尺寸 /nm	孔体积 /(cm ³ /g)
MIL-101	1 829. 20	2. 53	0. 37
PANI	40. 12	27. 45	0. 002 7
PANI/MIL-101	313. 41	5. 62	0. 26

2.5 电导率分析

图 5 是 PANI 与不同配比 PANI/MIL-101 纳米复合材料的电导率(取 0.1 g 的样品压制成边长 1 cm 的正方形片). 从图 5 可以看出,复合材料的电导率均大于 PANI 的电导率,这可能是由于 MIL-101 与 PANI 进行复合后,增加了 PANI 的比表面积,使 PANI 的电荷传输路径增加,提高了电导率. 同时从图 5 中也可以看出,复合材料的电导率随着 MIL-101 含量的增加而先增加后减小,这是因为 MIL-101 不具有导电性,用量过多会使得复合材料电导率下降. MIL-101 与苯胺的质量比为 0.4 : 1 时,所得复合材料电导率最大,达到 1.421 S/cm.

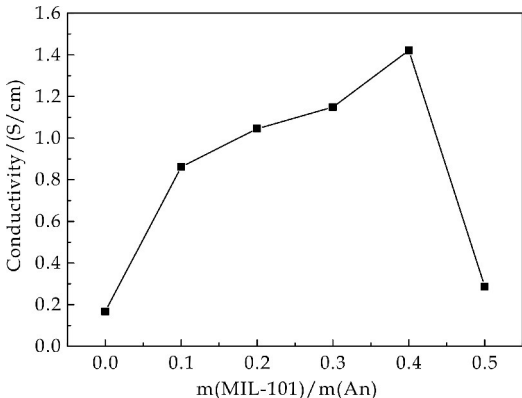


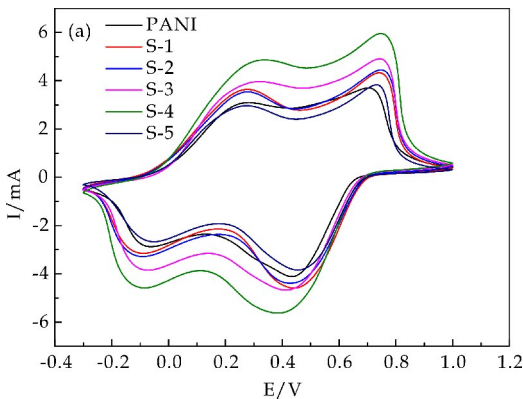
图 5 PANI 与不同质量配比 PANI/MIL-101 纳米复合材料的电导率(S/cm)

2.6 PANI 电极和 PANI/MIL-101 电极的电化学性能

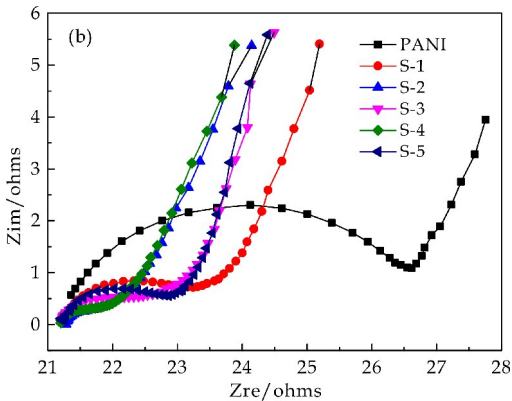
使用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱图(EIS)研究了 PANI 电极和 PANI/MIL-101 电极的电化学性质,扫描速率为 50 mV/s. 图 6 为不同电极的 CV 图和 EIS 图. 从图 6(a)可以看出,这些电极都存在着两对明显的氧化还原峰,它们分别对应于聚苯胺两个可逆的氧化还原过程,第一个氧化峰是由聚苯胺的完全还原态(LE)转变成中间态(ES)所产生,第二个氧化峰是中间态进一步转变成氧化态(PG)产生^[17]. PANI 的氧化电流最高达 3.60 mA,与复合材料电极相比,PANI/MIL-101 电极的氧化电流均高于 PANI 的氧化电流,也体现了 MIL-101 有助于聚苯胺电性能的增强. PANI/MIL-101 电极随着 MIL-101 含量的增加,氧化电流先增大后减小,当 MIL-101 与苯胺的质量比为 0.4 : 1 时,所得复合材料氧化电流最大,可达 6.01 mA,电化学活性最好.

图 6(b)是电极的电化学阻抗谱图(EIS),显示

出电极典型的奈奎斯特曲线,该图由高频区半圆部分和低频区的线性部分组成,高频区的半圆直径代表电荷转移电阻,低频区直线斜率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^[18]. 从图中可以看出,PANI 在高频区具有比较大的半圆直径说明其电荷转移电阻大,低频区直线斜率比较小也表明电极与电解质液之间的阻力较大. 从不同配比的复合材料电极可得,电极 S-4 也就是当 MIL-101 与苯胺的质量比为 0.4 : 1, PANI/MIL-101 电极的半圆直径最小,斜率最大,体现出更好的电化学性能. 这些归结于 MIL-101 的多面体结构为聚苯胺提供了比较大的比表面积,有利于电极在电解质溶液扩散和电解质溶液中电荷的转移,提高了电化学性能.



(a)PANI 电极和 PANI/MIL-101 电极的 CV 图



(b)PANI 电极和 PANI/MIL-101 电极的 EIS 图

图 6 PANI 电极和 PANI/MIL-101 电极的电化学性能测试图

3 结论

通过原位聚合法成功制备了不同质量比的聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料,使用 FT-IR、XRD 和 SEM 对其进行了表征. 由比表面积测试得出 MIL-101 提高聚苯胺的比表面积为 313.41 m²/g; 聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料的电导率均大于纯

聚苯胺的电导率,且当 MIL-101 与聚苯胺质量比为 0.4 : 1 时,电导率最大,可达 1.421 S/cm;同时,通过循环伏安法和交流阻抗谱测试,聚苯胺/MIL-101 纳米复合材料的电化学性能均高于纯聚苯胺的电化学性能,当 MIL-101 与聚苯胺质量比为 0.4 : 1 时,复合材料电极的氧化峰电流达到 6.01 mA,且电荷转移电阻最小。

参考文献

- [1] Johnbosco Y, Elumalai V, Bhagavathiachari M, et al. A facile sonochemical assisted synthesis of α -MnMoO₄/PANI nanocomposite electrode for supercapacitor applications[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 797:78-88.
- [2] Wang X, Xu M, Fu Y, et al. A highly conductive and hierarchical PANI micro/nanostructure and its supercapacitor application[J]. Electrochimica Acta, 2016, 222:701-708.
- [3] 苏海波, 朱朋莉, 李廷希, 等. 纸纤维基柔性还原氧化石墨烯、聚苯胺超级电容器复合电极材料的制备与性能研究[J]. 集成技术, 2017, 6(1):16-23.
- [4] Min S N, Patil U M, Park B, et al. A binder free synthesis of 1D PANI and 2D MoS₂ nanostructured hybrid composite electrodes by electrophoretic deposition (EPD) method for supercapacitor application[J]. Rsc Advances, 2016, 6(103):101 592-101 601.
- [5] Bandgar D K, Navale S, Mane R S, et al. Simple and low-temperature polyaniline-based flexible ammonia sensor: A step towards laboratory synthesis to economical model design[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(36): 9 461-9 468.
- [6] 周田田, 鄢冰, 邓超, 等. 锰氧化物聚苯胺复合电极材料的制备与性能[J]. 电化学, 2018, 24(2), 137-142.
- [7] 孙晓文, 杨鹏, 张文光. 掺杂磺酸聚苯胺/碳纳米管复合膜电极制备及其应用[J]. 上海交通大学学报, 2016, 50(2):228-234.
- [8] 栾琼, 薛春峰, 祝红叶, 等. 以金属有机骨架材料 HKUST-1 为模板制备多孔聚苯胺电极及其超级电容器性能研究[J]. 电化学, 2017, 23(1):13-20.

- [9] Shao L, Wang Q, Ma Z, et al. A high-capacitance flexible solid-state supercapacitor based on polyaniline and metal-organic framework (UiO-66) composites[J]. Journal of Power Sources, 2018, 379:350-361.
- [10] Wang L, Feng X, Ren L, et al. Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(15): 4 920-4 923.
- [11] G. Férey, C. Mellot Draznieks, C. Serre, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. Science, 2005, 309: 2 040-2 042.
- [12] 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.
- [13] Dhand C, Solanki P R, Pandey M K, et al. Electrophoretically deposited polyaniline nanotubes based film for cholesterol detection [J]. Electrophoresis, 2010, 31(22): 3 754-3 762.
- [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] 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.
- [16] Yang C X, Yan X P. Metal-organic framework MIL-101 (Cr) for high-performance liquid chromatographic separation of substituted aromatics[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(18):7 144-7 150.
- [17] Peng X, Huo K, Fu J, et al. Coaxial PANI/TiN/PANI nanotube arrays for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Chemical Communications, 2013, 49(86): 10 172-10 174.
- [18] Ma L, Su L, Zhang J, et al. A controllable morphology GO/PANI/metal hydroxide composite for supercapacitor [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 777: 75-84.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0077-05

稀土元素掺杂的铜基催化剂用于柴油车尾气 中碳烟催化氧化的研究

代方方, 张诣为, 贾敏杰, 吕 博, 郭亚波

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用共沉淀法制备了 $\text{Cu}_{1.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Al}_{1.0}$ 水滑石前驱体, 并对 Al 位进行稀土元素 Ce 和 La 掺杂改性, 焙烧后形成 Cu 基复合氧化物(记为 CMA 系列样品), 用作碳烟催化燃烧反应. XRD 表征测试表明, CMA 系列样品主要活性物相是 CuO. BET 结果说明焙烧后样品具有较大比表面积, 可提供更多的催化活性位点. H_2 -TPR 表征结果说明, 水滑石基载体可使铜物种高度分散. 碳烟燃烧活性评价表明稀土元素 La、Ce 的引入可显著提高 CMA 系列样品的催化活性, 由于 La 元素对 Cu 物种的抗烧结作用, 掺杂量为 8% 的 CMALa8 样品催化活性最高.

关键词:水滑石; 掺杂; 碳烟燃烧; 铜物种

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

Study of rare earth element Cu-based hydrotalcite-derived mixed oxide catalysts applied for soot removal on diesel exhausts

DAI Fang-fang, ZHANG Yi-wei, JIA Min-jie, LV Bo, GUO Ya-bo

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

Abstract: $\text{Cu}_{1.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Al}_{1.0}$ hydrotalcite-like compounds (HTlc) were prepared by a co-precipitation method. Meanwhile, Al element was substituted by rare earth element Ce and La. The Cu-based hydrotalcite-derived mixed oxides (denoted as CMA) were obtained after calcination and applied for soot combustion. The results of XRD suggest that the main Cu-containing phase in the catalyst is CuO. According to BET data, the specific surface area of catalysts, which were derived from hydrotalcite-like compounds, is large enough to supply more active sites. The results of H_2 -TPR indicate hydrotalcite-derived mixed oxides can prompt the dispersion of Cu species. The evaluation of soot catalytic activity display that the substitution of rare earth can highly prompt CMA samples performance. Due to the anti-sintering effect of La element on Cu species, the CMALa8 sample exhibits the highest soot combustion activity.

Key words: hydrotalcite; substitution; soot combustion; Cu species

* 收稿日期:2018-11-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21706150); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810708021)

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

与汽油机相比,柴油机良好的动力性、经济性使其在重型机械中具有很大优势.然而柴油车尾气中的主要成分是碳烟颗粒和氮氧化物^[1],排气时碳烟表面吸附了多种有毒化合物,是一种严重的致癌物质,同时易引起雾霾天气^[2].因此,控制柴油车尾气污染物的排放,对保护环境、减少大气污染和维护人体健康,都具有重要意义.因此,对柴油机尾气中碳烟颗粒进行催化氧化后处理技术前景应用广泛^[3].

从本质上讲,柴油车尾气中碳烟催化氧化是一个多相参与的氧化还原反应,在 O_2/NO_x 气氛中,单质碳经催化剂氧化,最终变为 CO_2 排放.催化反应发生在碳烟颗粒、催化剂与反应气氛三者接触的“三相点”上,因此碳烟颗粒与催化剂的接触状态,催化剂的氧化还原性能、催化剂活性位点数目及反应气氛的组成都对催化反应的活性产生重要影响.目前,主要通过以下三个方面来提高催化反应活性:(1)加入高迁移率的物质或者合成特殊形貌的催化剂,提高碳烟与催化剂间的接触机会^[4,5];(2)对催化剂掺杂改性,提高其本身的氧化还原性能^[6,7];(3)提高催化剂的比表面积以增加其活性位点数目^[8].因此,大比表面积和高氧化还原性的氧化物常用作碳烟燃烧反应.同时,由于碳烟燃烧反应是高放热反应,催化剂的抗烧结能力也是影响其高活性的重要因素^[9].

Cu 基氧化物由于价格低廉,化合价态多,常用作氧化型催化剂^[10].同时,Cu 基水滑石基复合氧化物由于具有较大的比表面积和一定的碱性,也常用于 NO_x 储存^[11].根据前期研究结果表明,稀土元素 Ce 的引入对于 Co 基水滑石基氧化物的催化活性有进一步的提升^[12].所以,在本文中,尝试在 CuMgAl 基催化剂基础上,进行稀土元素 La、Ce 掺杂,研究稀土元素 La、Ce 掺杂对催化剂结构和催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验药品和气体

(1)主要药品:硝酸铜、硝酸镁、硝酸铝、硝酸铈、硝酸镧、碳酸钠、氢氧化钠,均为分析纯,天津市光复精细化工研究所生产.

(2)主要气体: N_2 、 O_2 ,气体纯度为 99.999%,8% H_2/N_2 ,天津六方高科技气体有限公司生产. NO 、He,气体纯度为 99.999%,北京氮普气体工业有限公司生产.

1.2 催化剂制备

本文采用共沉淀法制备了 $Cu_{1.0}Mg_{2.0}Al_{1-x}Ce/Lax$ 水滑石基催化剂前驱体,其中 x 数值分别为 0.08 和 0.1.预先在 500 mL 烧杯中加入 100 mL 蒸馏水,在机械搅拌的过程向烧杯中同时逐滴加入 50 mL 混合碱液和 50 mL 混合盐液.混合盐液含有已设定摩尔比的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 等硝酸盐.混合碱液中含有 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 ,其中 $[OH^-] = 2.0 M$, $[OH^-]/[CO_3^{2-}] = 2$.沉淀过程中维持 pH 为 10 ± 0.2 左右,沉淀后得到悬浮液.老化条件为在 $70^\circ C$ 水浴下 12 h.之后,经真空过滤得到滤饼为含水前驱体.将滤饼放置 $120^\circ C$ 烘箱隔夜干燥后得到水滑石前驱体,而后在马弗炉中进行焙烧.根据水滑石前驱体的热重谱图,焙烧条件选择 $600^\circ C$ 焙烧 4 h.焙烧后的催化剂命名为 CMA0 或 CMACe/ Lax ,其中 x 表示 $RE^{3+}/(RE^{3+} + Al^{3+})$ 的摩尔百分比,即 8 或 10.

1.3 催化剂表征

1.3.1 XRD

XRD 测试在多晶粉末衍射仪进行.测试条件:Cu K α 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.02° .

1.3.2 N_2 -Adsorption

比表面积测试在物理吸附仪上进行.测试前样品于 $300^\circ C$ 脱气预处理 3 h.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.

1.3.3 H_2 -TPR

程序升温还原(H_2 -TPR)测试在 TPDRO 仪器上进行.以 8% H_2/N_2 为还原气,流速 30 mL/min,50 mg 催化剂样品置于石英管中,温度从室温升到 $500^\circ C$,升温速率为 $10^\circ C/min$.

1.4 活性测试

催化剂活性评价在 TG/DTA 装置上进行.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 10 mg 混合物放于 TG/DTA 样品盘中反应,升温速率 10 °C/min,升温范围 100 °C ~ 700 °C,反应气氛为空气和 NO_x/O₂/N₂ 气氛,浓度为 6×10⁻⁴ vol. % NO,10 vol. % O₂,N₂ 为平衡气,气体流速为 50 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

CMA 系列样品水滑石前体的 XRD 谱图如图 1 所示.从图 1 可以看出,经过滤干燥后的样品,掺杂一定量的稀土元素后水滑石相的衍射角度略有偏移,但是层状结构也得以维持,水滑石前驱体约在 2θ=11.6 °、23.2 °、34.6 °处呈现特征衍射峰,分别对应于水滑石层状结构六面体对称的(003), (006), (009)晶面^[13,14].由于水滑石层板的掺杂量有限,不同元素掺杂的前驱体的衍射峰谱图也出现了其他晶相的特征峰,如 CuO、CeO₂ 和 La₂O₃ 等,表明部分元素没有掺入到水滑石层板晶格中而自身形成新的物相.

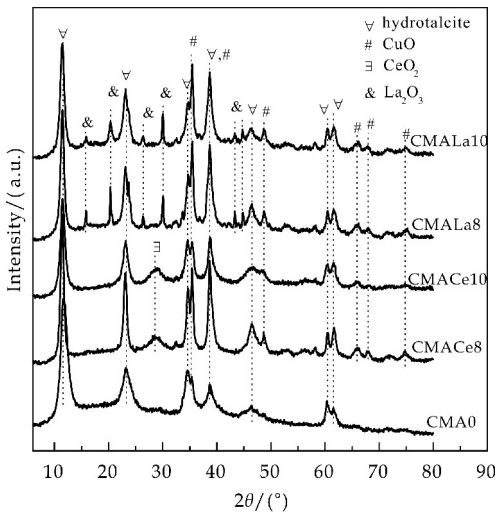


图 1 CMA 系列样品前驱体的 XRD 图

焙烧后 CMA 系列样品的 XRD 谱图如图 2 所示.其中,水滑石层状结构的特征峰消失,出现了 CuO 相和稀土元素相,包括 CeO₂ (JPCDS 34-0394)、CuLa₂O₄ (JPCDS 38-0709)和 MgAl₂O₄ (JPCDS 21-1152).从峰型结构可以看出,CuO 相峰型尖锐,表明晶相结构较完美.但是 MgAl₂O₄ 峰型宽泛,可能因为焙烧温度偏低,没有形成较好的尖晶石结构.对于样品中的稀土元素,由于含量较低,焙烧后的稀土相化合物衍射峰强度较弱.

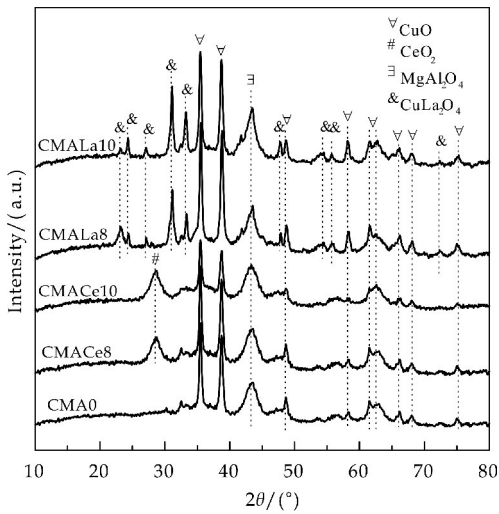


图 2 CMA 系列样品的 XRD 图

2.2 BET 结果

焙烧后 CMA 系列催化剂样品的比表面积结果列于表 1.由表 1 可以看出,焙烧后样品的比表面积较大,这与其前驱体的层状结构有关.文献研究表明,水滑石前驱体的层状结构有利于焙烧后生成大比表面积的复合氧化物^[13].不同稀土元素 La,Ce 掺杂后,比表面积有所下降,这与前驱体样品中 Al 元素含量下降有关.但是所有样品的比表面积都能达到 110 m²/g 以上,大比表面积能够为碳烟催化反应提供更多的活性位点,改善碳烟与催化剂的接触状况,利于提高催化剂的碳烟氧化活性^[15],但在 2.4 节活性测试讨论中可以发现催化剂样品比表面积与碳烟氧化活性并未呈现线性关系.

表 1 CMA 系列样品比表面积

Sample	SSA/(m ² /g)
CMA0	130
CMACe8	117
CMACe10	124
CMA0	117
CMA0	114

2.3 H₂-TPR 结果

催化剂样品中铜物种的氧化还原性质通过 H₂-TPR 实验进行了测定,结果见图 3.一般地,铜物种需要经过两步还原过程,即 Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰^[16].但从图 3 可知,所有样品在 200 °C~300 °C 间表现出一个还原峰,即经历了一步快速还原过程.这与样品中铜物种的高分散状态有关,当完成第一步还原后很快进行第二步还原.Wang 等^[17]在 CuMgAl 体系也发现了类似的还原行为,即铜基水滑石氧化物只表现出一个还原峰.但是,稀土元素掺杂后样品的还原温度均升高,说明其上的铜物种相比于未掺杂的样品 CMA 较难还原,推测这与其比表面积

降低有直接关系,样品比表面积降低后,Cu 物种分散度降低,Wang 等人在 La 掺杂的 CuMgAl 体系中也发现了类似的 TPR 行为^[11].

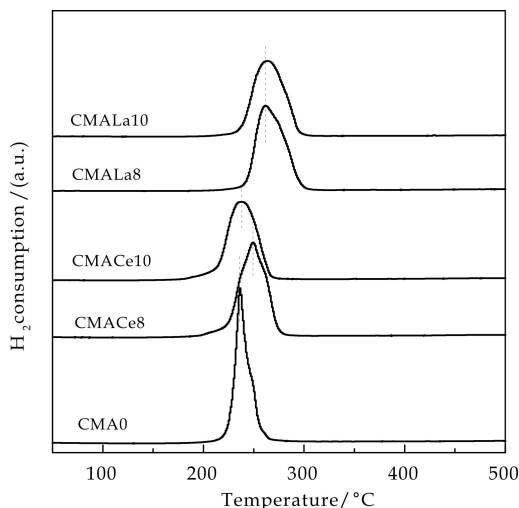


图 3 CMA 系列样品的 H_2 -TPR 谱图

2.4 碳烟燃烧活性

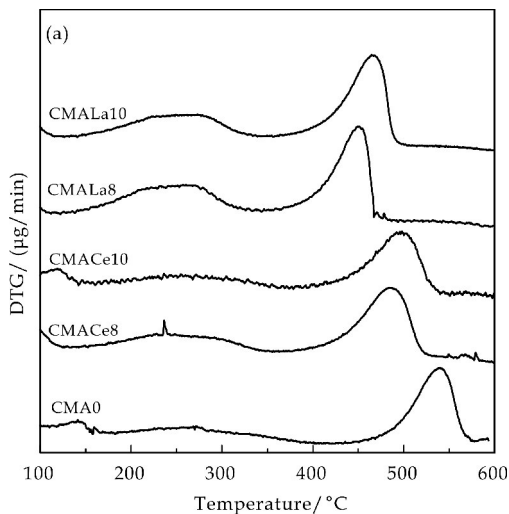
碳烟催化燃烧反应在 TG/DTA 装置上进行,催化剂活性用碳烟的最大燃烧速率时对应的温度 (T_m)来表征,催化反应温度范围 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. 根据前期文献表明^[12],单独碳烟燃烧时的起始温度约为 $446\text{ }^{\circ}\text{C}$,最大燃烧速率温度为 $609\text{ }^{\circ}\text{C}$,完全燃烧温度约为 $664\text{ }^{\circ}\text{C}$. 而实际柴油车尾气的温度在 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,显然需要降低碳烟燃烧的活化能,才能使得碳烟燃烧以实现捕集器的再生.

图 4(a)是在空气气氛中碳烟催化燃烧的 DTG 谱图. 在空气气氛下,CMA 样品催化活性较低,碳烟起燃温度与无催化剂时温度基本一致,仅将碳烟燃烧的最大 T_m 值降低了 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $549\text{ }^{\circ}\text{C}$,达不到实际应用要求. 当掺杂一定量的稀土元素时,碳烟燃烧温度进一步下降. 掺杂 Ce 系列样品因 Ce 元素的储氧能力,相比未掺杂的样品,碳烟催化活性有所提高. 其中 CMAla8 样品表现出最好的碳烟燃烧活性, T_m 值为 $451\text{ }^{\circ}\text{C}$,但碳烟燃烧温度区间未在 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间,催化活性仍然不理想.

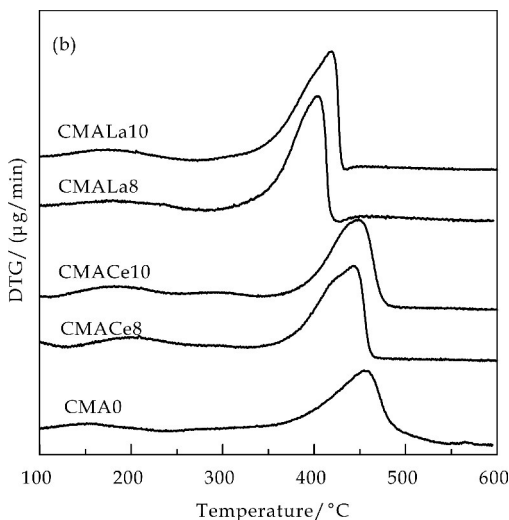
图 4(b)是在 NO_x 气氛中碳烟催化燃烧的 DTG 谱图. 从图中可以看出,相比于空气气氛, NO_x 的存在大大促进了 CMA 系列样品碳烟燃烧的速率,使得碳烟可以在较低温度下完全燃烧. CMA0 催化剂的最大燃烧速率温度仅为 $455\text{ }^{\circ}\text{C}$,比在空气气氛中燃烧时降低了近 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. 掺杂稀土元素后,活性进一步提高. CMAla8 催化剂的碳烟催化燃烧活性仍旧最高, T_m 值为 $402\text{ }^{\circ}\text{C}$,起燃温度为 $306\text{ }^{\circ}\text{C}$,该温度区间在柴油车尾气温度区间内,具有实用前景和价值. 众所周知,Cu 物种在高温条件下易烧结,而 La 作为典型的抗烧结助剂,

掺杂 La 后,可以降低活性组分 Cu 物种的烧结^[18],因此 CMAla8 样品催化活性最高. 另外, NO_x 气氛中的催化活性高于空气气氛中,文献研究表明 NO_x 可以在 CuMgAl 基氧化物上储存为硝酸盐组分^[11],因而在 NO_x 气氛中碳烟催化活性高的原因可归为 Cu 基催化剂可以将气氛中的 NO 氧化为强氧化性 NO_2 ,然后以硝酸盐形式储存于碱性的水滑石基载体上. 由于 NO_2 和/或硝酸盐物种的氧化性要高于 NO,这些物种的存在提高了 NO_x 气氛下的 CMA 系列样品的碳烟催化燃烧活性.

基于以上催化剂结构表征与活性评价研究,认为稀土元素 La 和 Ce 掺杂对 NO_x 气氛下的碳烟燃烧活性都有较大的促进作用. 这种作用可以归因于稀土元素 La 和 Ce 掺杂后尤其是 La 元素,可有效降低高温反应过程中活性组分 Cu 物种的烧结,促进碳烟催化活性提高.



(a) 空气气氛



(b) 6×10^{-4} vol. % $\text{NO} + 10$ vol. % $\text{O}_2 + \text{N}_2$

图 4 不同气氛下碳烟燃烧的 DTG 谱图

3 结论

(1)稀土元素 Ce 和 La 可部分掺入 Cu 基水滑石层板,焙烧后获得大比表面积的 Cu 基水滑石复合氧化物。

(2)在 NO_x 气氛中,稀土元素 La、Ce 的引入对 Cu 基复合氧化物的催化作用提高较为明显,而 La 对碳烟燃烧的活性提高作用更大.这与 La 作为抗烧结助剂有关,可有效降低 Cu 物种在反应过程中的烧结,使碳烟燃烧催化活性提高。

参考文献

[1] 刘志明,郝郑平,沈迪新,等.柴油机排放碳颗粒物和 NO_x 催化净化技术的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000,1(5):78-86.

[2] 于学华,韦岳长,刘 坚,等.柴油车尾气排放 PM_{2.5} 氧化消除催化剂的设计、制备与催化作用[J]. 中国科学:化学, 2014,44(12):1 905-1 922.

[3] Herner J D, Hu S,Robertson W H, et al. Effect of advanced aftertreatment for PM and NO_x control on heavy-duty diesel truck emissions[J]. Environmental Science & Technology,2009,43(15):5 928-5 933.

[4] Van Setten B,Makkee M,Moulijn J A. Science and technology of catalytic diesel particulate filters[J]. Catalysis Review,2001,43(4):489-564.

[5] Wei Y C,Zhao Z,Liu J, et al. Multifunctional catalysts of three-dimensionally ordered macroporous oxide-supported Au@Pt core-shell nanoparticles with high catalytic activity and stability for soot oxidation[J]. Journal of Catalysis, 2014,317:62-74.

[6] Zhang H,Wang J,Zhang Y,et al. A study on H₂-TPR of Pt/Ce_{0.27}Zr_{0.73}O₂ and Pt/Ce_{0.27}Zr_{0.7}La_{0.03}O_x for soot oxidation[J]. Applied Surface Science,2016,377:48-55.

[7] Neyertz C A,Banus E D,Miro E E, et al. Potassium-promoted Ce_{0.65}Zr_{0.35}O₂ monolithic catalysts for diesel soot combustion[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248 (14):394-405.

[8] Aneggi E,Wiater D,Leitenburg C, et al. Shape-dependent activity of ceria in soot combustion[J]. ACS Catalysis,

2014,4(1):172-181.

[9] Guo X,Meng M,Dai F F, et al. NO_x-assisted soot combustion over dually substituted perovskite catalysts La_{1-x}K_xCo₁₋₃Pd₃O₃-delta[J]. Applied Catalysis B Environmental,2013,142:278-289.

[10] Sudarsanam P, Hillary B, Mallesham B, et al. Designing CuO_x nanoparticle-decorated CeO₂ nanocubes for catalytic soot oxidation:Role of the nanointerface in the catalytic performance of heterostructured nanomaterials[J]. Langmuir,2016,32(9):2 208-2 215.

[11] Wang Z, Yan X, Bi X, et al. Lanthanum-promoted copper-based hydrotalcites derived mixed oxides for NO_x adsorption, soot combustion and simultaneous NO_x-soot removal [J]. Materials Research Bulletin,2014,51(2):119-127.

[12] 代方方,郭 睿,刘思玲,等. K 负载的 Co 基水滑石基氧化物用于碳烟和氮氧化物同时催化消除的研究[J]. 陕西科技大学学报,2017,35(5):111-116.

[13] Cavani F,Trifiro F,Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays:Preparation,properties and application[J]. Catalysis Today,1991,11(2):173-301.

[14] Braterman P S,Xu Z P,Yarberry F, et al. Handbook of layered materials[M]. New York:Marcel Dekker Inc. , 2004.

[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}%Cex%O used for soot combustion and simultaneous NO_x-soot removal[J]. Fuel Processing Technology,2012(12),104:43-49.

[16] Tschope A,Trudeau M L,Ying J Y. Redox properties of nanocrystalline Cu-doped cerium oxide studied by isothermal gravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B,1999, 103(42):8 858-8 863.

[17] Wang Z P,Li Q,Wang L G, et al. Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides [J]. Applied Clay Science,2012,55(7):125-130.

[18] Kam R,Selomulya C,Amal R, et al. The influence of La-doping on the activity and stability of Cu/ZnO catalyst for the low-temperature water-gas shift reaction [J]. Journal of Catalysis,2010,273(1):73-81.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0082-07

银修饰二氧化钛纳米材料光催化降解甲苯

赵 杰, 赖 苗, 冯帅军, 白雨洁, 梁芯芯

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:Ag 修饰 TiO₂ 能显著提高光催化 VOCs 降解的效率,但其促进机制有待更加深入地认识.以水合肼为还原剂,制备出了不同负载量 Ag 修饰的 TiO₂ 光催化剂,通过 X-射线衍射、X-射线光电子能谱、光电流、氧吸附等对光催化剂进行了表征,并考察了光催化甲苯降解性能.结果表明:Ag 掺杂不会改变 TiO₂ 固有的结构,但减小了 TiO₂ 表面的电子密度;Ag 修饰增强了催化剂表面对 O₂ 的吸附能力,促进了活性氧物种(如 H₂O₂)的产生,进而加快了甲苯催化降解速率.

关键词:二氧化钛;光催化;Ag 修饰;甲苯降解

中图分类号:X511 **文献标志码:**A

Photocatalytic degradation of toluene by silver modified titanium dioxide nanomaterials

ZHAO Jie, LAI Miao, FENG Shuai-jun, BAI Yu-jie, LIANG Xin-xin

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

Abstract:Ag decorating TiO₂ could significantly improve the efficiency of photocatalytic VOCs degradation, but the promotion mechanism needs to be further understood. In this paper, hydrated ruthenium was used as a reducing agent to prepare Ag/TiO₂ photocatalysts with different Ag loadings. The photocatalysts were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, photocurrent, oxygen adsorption, etc. and the photocatalytic degradation of toluene was investigated. The results show that Ag doping does not change the inherent structure of TiO₂ but reduces the surface electron density of TiO₂. Moreover, Ag modification enhances the adsorption capacity of O₂ on the surface of the catalysts, thereby promoting the generation of reactive oxygen species (such as H₂O₂), which gives rise to the accelerated toluene degradation.

Key words: Titanium dioxide; photocatalytic; Ag decorating; toluene degradation

* 收稿日期:2018-09-21

基金项目:陕西科技大学自然科学预研基金项目(2017QNBj-02)

作者简介:赵 杰(1979—),男,江苏泰州人,副教授,博士,研究方向:光催化

0 引言

挥发性有机化合物(VOCs)是室内空气污染的主要成分,它包含各种醇、芳烃(苯,甲苯)、醛(乙醛,甲醛)和卤代烃等^[1-3]. VOCs 的排放已经变得无处不在,不仅造成了严重的环境负担也给人类的生命健康带来了严重的威胁. 据报道,吸入甲苯会导致神经系统并发症,如思维能力下降,记忆力和肌肉能力下降以及听力和色觉一定程度的损失^[4]. 因此,有必要从环境中去除 VOCs 以改善环境质量,并消除它们对人类健康的不利影响.

光催化在消除气态有机污染物方面是最有前途的技术之一,其在温和的条件下就可以将有机化合物分解为 CO_2 和 H_2O . 目前,相关领域的研究主要集中在高活性光催化剂的制备、光催化反应机理的探索、以及实际反应器的设计. 其中,催化剂的制备研究主要集中在对无机氧化物、硫族化物半导体(如 TiO_2 , ZnO , CdS)的结构及其表面的改性.

锐钛矿 TiO_2 是污染物光降解最有吸引力和最有效的半导体材料之一^[5-8],具有化学稳定性高,成本低和氧化能力强等优点. 光诱导电荷载流子的产生、有效分离和矢量转移是光催化反应的必要先决条件. 然而,锐钛矿 TiO_2 不能够充分利用可见光且光致电荷载流子的复合率高,阻碍了其实际应用. 研究者们采取各种途径来克服这些缺陷,包括贵金属修饰、制造多组分异质结、增加表面积、调控能带结构等,以促进光吸收及增强光载流子分离,进而促进活性自由基物种的产生^[9-13]. 例如,Subramanian 等人比较了 Ag、Pt、Au 三种贵金属分别修饰的 SrTiO_3 光催化染料降解活性,发现 Ag 对染料降解活性作用促进最为明显.

实验和理论的研究均表明:银掺杂锐钛矿相二氧化钛可提高二氧化钛量子效率;同时,银在可见光区域具有很大的光学横截面,具有表面等离子共振(SPR)效应,使得 Ag 修饰 TiO_2 的光吸收向长波方向移动^[14-22]. 另外,银具有相对便宜的价格和抗菌性能,是一种理想的修饰剂. 目前普遍认为,Ag 促进光催化氧化活性的原因是促进半导体的光生电子-空穴对的分离效率^[23]. 然而,对 Ag 是否调节了反应物(氧气、VOCs 分子)与催化剂表面的作用及其对光催化活性影响的研究很少有报道.

本文采用水合肼为还原剂,制备了不同 Ag 担载量的 Ag/TiO_2 光催化剂,探究了金属银修饰对反应物与催化剂表面相互作用的影响,以及这种作用与光催化甲苯降解活性的关系. 本研究加深银促

进光催化氧化反应机制的认识,为今后这方面的理论与实践研究提供一些参考.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

(1)实验药品:50%水合肼、分析纯盐酸、乙醇、氢氧化钠、购买于西安化学试剂厂,过氧化氢酶、N-N-二已基-对苯二胺、钛酸四丁酯、硝酸银购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

(2)实验仪器:气体分析仪(INNOVA 1412i, USA)、比表面积分析仪(ASAP2460,麦克默瑞提克仪器有限公司)、紫外可见漫反射(UV-2600,日本 SHIMADZU 公司)等. X-射线衍射仪(Bruker D8)、X-光电子能谱仪(VG Microtech MT500)、高分辨透射电镜(JEOL-JEM 2100)、电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES,美国 THEM).

1.2 催化剂的制备

将 3.42 g 钛酸四丁酯放入 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 去离子水搅拌 4 h,将混合液移至 50 mL 聚四氟乙烯衬套反应釜,在 200 °C 下水热 12 h,然后冷却至室温,用无水乙醇和去离子水洗涤数次离心除去上清液烘干备用.

将一定量硝酸银和 TiO_2 混合物放入 80 mL 的烧杯中,搅拌并缓慢加入 7 mL 水合肼,然后用 0.1 mM 的 NaOH 调节 pH 至 12 左右,并持续搅拌 2 h;混合液经离心分离、洗涤、烘干. 最终制得三种不同 Ag 含量的 Ag/TiO_2 粉末样品. 经 ICP-OES 测定,三个样品中 Ag 的质量百分数分别为 0.43%、1.05%和 1.53%. 故将三个样品分别命名为 0.4% Ag/TiO_2 、1.0% Ag/TiO_2 和 1.5% Ag/TiO_2 .

1.3 光催化性能测试方法

以 300 W Xe 灯作为光源,在自制光反应器中进行光催化甲苯降解实验. 具体地,将 20 mg 制得的光催化剂均匀分散到直径为 50 mm 的圆形石英板上,并置于反应器的底部;向反应器中注入氧气和 0.5 微升甲苯,接着用光强度为 202 mW/cm^2 的上述 Xe 灯垂直照射催化剂,进行光催化反应. 同时,利用循环冷却水冷却反应器,以保持恒定的催化反应温度. 产物通过在线光声气体监测仪(INNOVA 1412i, USA)检测,反应持续 1 h.

2 结果与讨论

2.1 Ag/TiO₂ 催化剂的物相分析

图 1 显示了 TiO₂, 0.4% Ag/TiO₂, 1.0% Ag/TiO₂ 和 1.5% Ag/TiO₂ 光催化剂的 XRD 图谱. 在 2θ 为 25.3°、38.0°、47.9°、53.9°、55.1°、62.8°、68.7°、70.4° 和 75.2° 附近的衍射峰分别对应于锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215) 晶面的衍射峰^[24]. 在 2θ 等于 30.8° 处出现弱衍射峰, 其可归属于板钛矿 TiO₂ 的 (121) 晶面. 因此, TiO₂ 光催化剂中存在两种晶型. 根据衍射峰的强度, 可以看出 TiO₂ 的微晶尺寸不受添加 Ag 的影响. 由于较低的 Ag 负载量, 0.4% Ag/TiO₂、1.0% Ag/TiO₂ 和 1.5% Ag/TiO₂ 光催化剂未观察到金属 Ag 的特征衍射峰.

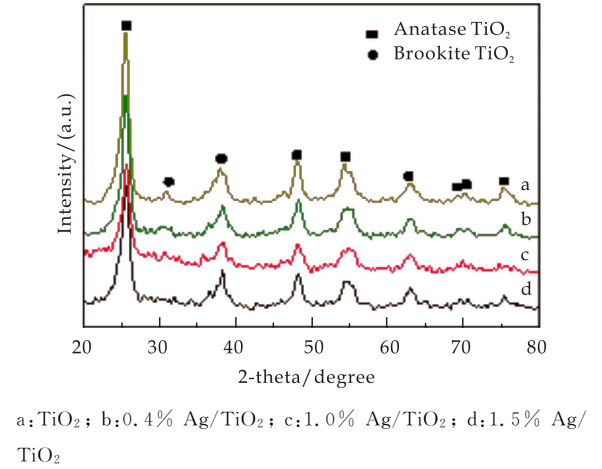


图 1 光催化剂的 X 射线衍射图

由图 2 可知, 1.0% Ag/TiO₂ 的 HRTEM 图像显示间距为 0.35 nm 的条纹, 对应于锐钛矿 TiO₂ (101) 晶面; 间距为 0.24 nm 的条纹属于金属 Ag (101) 晶面. EDS 图谱表明元素 Ag 均匀地分散在 TiO₂ 的表面上.

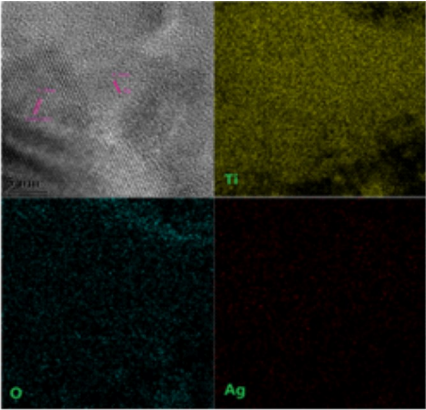


图 2 光催化剂 1.0% Ag/TiO₂ 的 HRTEM 和 EDS 图像

表 1 是不同催化剂的比表面积、孔容和平均孔径参数. 可以看出, TiO₂, 0.4% Ag/TiO₂, 1.0% Ag/TiO₂ 和 1.5% Ag/TiO₂ 的比表面积分别为 136.5、135.1、139.9 和 135.5 m²g⁻¹, 其中 1.0% Ag/TiO₂ 比表面积略大. 四个催化剂孔容和平均孔径也相差无几. 上述结果表明, Ag 的添加没有改变 TiO₂ 的固有结构.

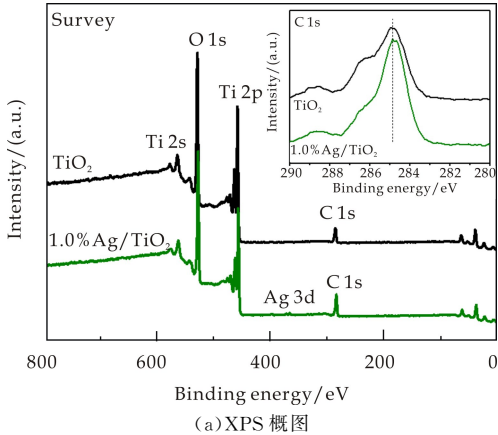
表 1 N₂ 解吸测量中获得的参数

样品	表面积 /(m ² /g)	孔体积 /(cm ³ /g)	平均孔径 /nm
0%	136.5	0.31	9.3
0.4%	135.1	0.31	9.4
1%	139.9	0.35	9.8
1.5%	135.5	0.33	9.9

X 射线光电子能谱 (XPS) 可以鉴定光催化剂的表面元素组成和化学状态. 由图 3(a) 可以看出, 除有痕量的污染物碳之外没有其它的杂质. 位于 458.6 和 464.4 eV 左右的两个峰分别对应于八配位 Ti⁴⁺ 离子的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 自旋-轨道耦合的结合能峰^[25].

与纯 TiO₂ 相比, 图 3(b) 显示出 1.0% Ag/TiO₂ 的 Ti 2p_{3/2} 结合能向高结合能一侧移动了 0.67 eV. 图 3(c) 表明, O 1s 峰可以在约 529.5 和 531.4 eV 处分解成两个峰, 分别对应于 TiO₂ 的晶格氧和表面羟基. 与 Ti 2p 类似, 1.0% Ag/TiO₂ 的晶格氧的结合能也比 TiO₂ 大约 0.8 eV. 这些结果表明, 1.0% Ag/TiO₂ 表面上 Ti 和 O 的电子密度略低于 TiO₂ 上的电子密度, 这是由于 TiO₂ 向 Ag 转移电子^[26].

从图 3(d) 可以看出, Ag 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 结合能峰分别位于 367.80 eV 和 373.8 eV 处, 与文献^[27-29]报道的金属银结合能一致. 这说明在 1.0 Ag/TiO₂ 表面上 Ag 主要以金属银的形式存在. 理论上, TiO₂ 向 Ag 转移电子, 会造成金属银的电子密度增加, 从而引起 Ag 3d 电子结合能降低. 但是, 我们没有发现金属 Ag 结合能明显减低的现象, 这可能是由于金属银表面有少量正一价银的缘故. 正一价银的存在削弱了电子转移所引起金属 Ag 电子密度增加的趋势.



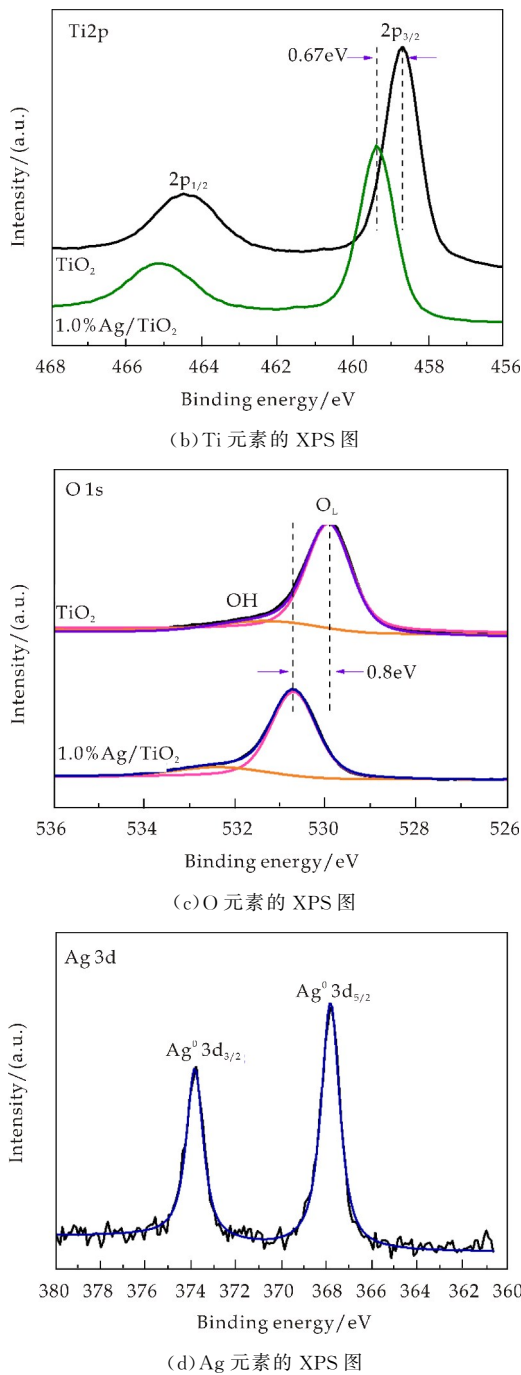
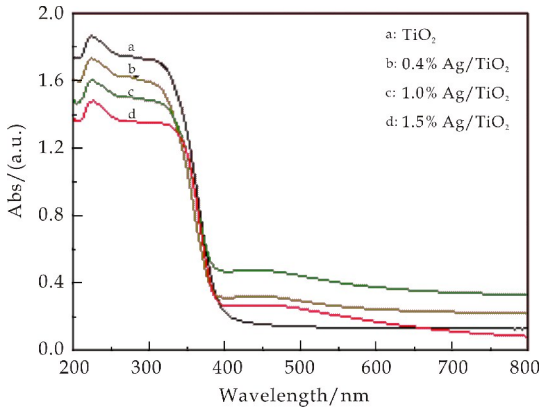


图 3 TiO₂ 和 1.0 Ag/TiO₂ 光催化剂 XPS 谱

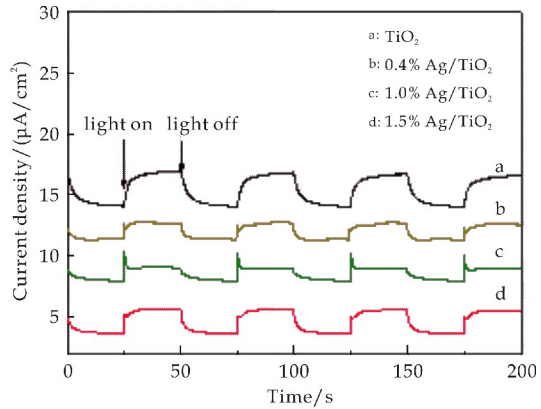
图 4(a) 显示 TiO₂ 及不同 Ag 负载量的 Ag/TiO₂ 复合光催化剂的固体紫外-可见漫反射 (UV-Vis-DRS) 图谱。由图可见, 相比于纯 TiO₂, 金属 Ag 的加入使得复合催化剂在 400~600 nm 之间出现较小的吸收带, 这来源于 Ag 离子共振吸收, 表明 Ag 纳米粒子掺杂有助于拓宽材料光吸收范围。光电流的大小能够反映出催化剂的光生电子-空穴的分离效果。

从图 4(b) 的光电流测定结果看, 纯 TiO₂ 及不同 Ag 负载量的 Ag/TiO₂ 催化剂的光电流大小无明显差别, 甚至银修饰后光电流强度略有降低, 表

明 Ag/TiO₂ 催化剂光电分离效果降低。众所周知, 银具有局域表面等离子共振效应, 这种效应能产生表面电场, 进而促进光生电荷载流子的分离。但是, 在本工作中, 银的含量较低, 等离子共振效应可能相对较弱, 使得其对光生电荷载流子分离的促进作用不明显。另一方面, TiO₂ 是 n 型半导体, 它的费米能级接近导带势且高于表面态能级, 从而导致体相电子向表面终端迁移, 且在近表面形成正的空间电荷区。这会使得在 TiO₂ 近表面产生电场, 促进光生电荷载流子的分离。然而, 依据 XPS 分析结果, TiO₂ 电子向 Ag 迁移, 导致 TiO₂ 表面终端的电子减少, 电场减弱^[30], 进而使得光生电子-空穴分离效果略微变差。



(a) 不同材料的紫外可见漫反射图谱



(b) 不同材料的光电流图

图 4 光催化剂的紫外可见漫反射吸收光谱图和光电流图

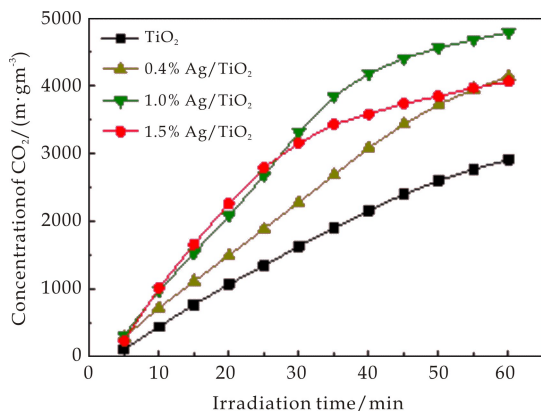
2.2 气相光催化降解甲苯活性

图 5 是 TiO₂ 和 Ag/TiO₂ 复合材料光催化降解甲苯结果。随光照时间延长, 图 5(a) 中 CO₂ 的浓度呈上升趋势。与纯 TiO₂ 相比, 掺杂 Ag 后 CO₂ 增长趋势更明显。其中, 1.0% Ag/TiO₂ 催化剂降解甲苯产生的 CO₂ 生成量最大, 而 0.4% Ag/

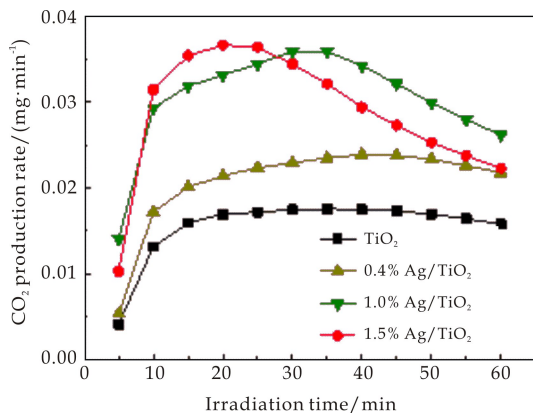
TiO₂ 和 1.5% Ag/TiO₂ 催化剂的 CO₂ 生成量相当。

图 5(b)是 CO₂ 的生成速率图. 催化剂在降解甲苯的反应中, 掺杂 Ag 后 CO₂ 的生成速率均高于纯 TiO₂. 需要指出的是, 1.5% Ag/TiO₂ 前 25 min CO₂ 生成速率高于 1.0% Ag/TiO₂, 但之后速率明显减慢. 随着 Ag 含量升高, TiO₂ 表面的 Ag 纳米粒子的密度增加, 粒子间间距变小, 很容易发生团聚; 另一方面, 甲苯氧化是一个强放热反应, 这为 Ag 纳米粒子的团聚提供了条件. 因此, 1.5% Ag/TiO₂ 中 Ag 纳米粒子团聚可能是引起催化速率 25 min 后明显降低的原因。

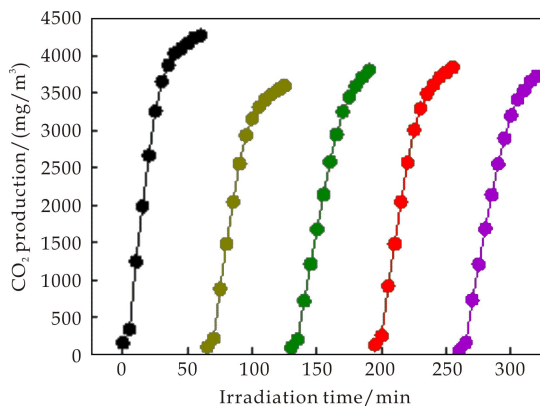
图 5(c) 是对催化剂稳定性的测试. 由图可以看出, 在经过连续 5 轮的重复活性测试实验后, CO₂ 的生成量虽有略微降低但依然保持很高的活性, 表明此催化剂具有很好的稳定性. 另外, 还进行了以下两组对照实验: (1) 有催化剂、O₂ 和光照但无甲苯; (2) 有催化剂、O₂、甲苯但无光照. 这两组对照试验均没有检测到 CO₂ 的生成, 表明 CO₂ 来自于甲苯的氧化。



(a) CO₂ 积累浓度



(b) 在 0.34 L 反应器中光催化降解
0.5 L 甲苯的 CO₂ 产率



(c) 1.0% Ag/TiO₂ 五次循环的光催化稳定性

图 5 不同材料的光催化活性数据图

为了探究银修饰后光催化甲苯降解活性提高的原因, 测定了催化剂的氧吸附能力, 结果如图 6 所示. 随着平衡压力的升高, 在催化剂表面的 O₂ 吸收量逐渐增加. 通过将等温线外推至 p(O₂) 等于 0 处, 得到 TiO₂、0.4% Ag/TiO₂、1.0% Ag/TiO₂ 的 O₂ 饱和和吸附量分别为 4、22、26 μmol/g. 显然, Ag 促进了 O₂ 分子在催化剂表面的吸附. 在光催化反应过程中, O₂ 分子是活性氧产生的重要来源, 因此用 DPD-POD 方法, 进行 H₂O₂ 在催化剂表面的生成实验。

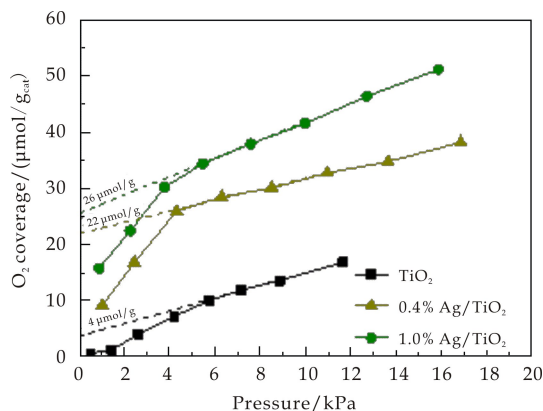


图 6 O₂ 覆盖率对 TiO₂、0.4% Ag/TiO₂、
1.0% Ag/TiO₂ 的压力

由图 7 可知, 没有观察到 H₂O₂ 的特征吸收峰, 而在约 510 和 553 nm 处可以检测到两个吸收峰. 这表明产生的 H₂O₂ 与 DPD 完全反应形成 ·DPD⁺. 根据 553 nm 处峰的强度, 可以看出, H₂O₂ 的产量按 TiO₂、0.4% Ag/TiO₂、1.0% Ag/TiO₂、1.5% Ag/TiO₂ 顺序逐渐增大, 而 1.0% Ag/TiO₂ 和 1.5% Ag/TiO₂ 催化产生的 H₂O₂ 量相当. H₂O₂ 主要来源于催化剂表面 ·O₂⁻ 的还原(如方程式(2)所示)^[31], ·O₂⁻ 来源于 O₂ 分子的光催化还原(如方程式(1)所示). 需要指出的是, ·O₂⁻ 和

H₂O₂ 都属于活性氧物种,它们是光催化 VOCs 氧化的主要氧化性物种.

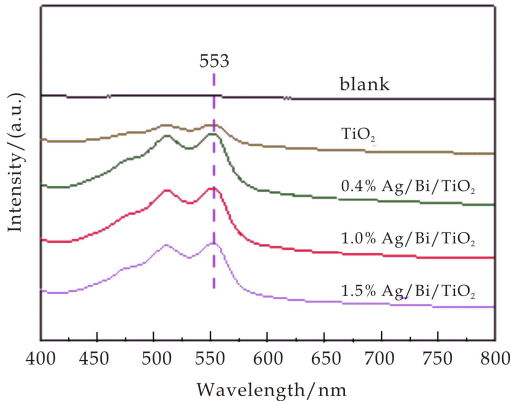
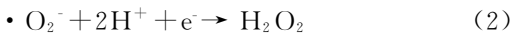


图 7 可见光照射 20 分钟后 DPD/POD 试剂在不同比例样品水分散体中的可见光吸收光谱

3 结论

(1)利用水合肼为还原剂,制备了 Ag 修饰的 TiO₂ 光催化剂(Ag/TiO₂),Ag 元素以 Ag⁰ 均匀的分布在催化剂表面且 Ag 的加入并没有改变 TiO₂ 的固有物理结构.

(2)氧吸附实验结果显示,催化剂表面吸附氧的能力大小依次为 1.0% Ag /TiO₂、0.4% Ag/TiO₂、TiO₂. 由此可见,Ag 的加入促进了氧气分子在催化剂表面的吸附.

(3)同氧吸附结果一致,H₂O₂ 的检测实验数据显示,Ag 的加入促进了 H₂O₂ 的产生. 其中产生量最大的为 1.0% Ag/TiO₂ 催化剂.

(4)光催化甲苯降解研究中 Ag/TiO₂ 光催化剂的活性明显高于 TiO₂,此结果源于光催化剂捕获 O₂ 能力的提高,进而增加了活性氧物种(如 H₂O₂、·O₂⁻)的产生.

参考文献

[1] Brown S K, Sim M R, Abramson M J, et al. Concentrations of volatile organic compounds in indoor air-a review [J]. Indoor Air, 1994, 4: 123-134.
[2] Wang S, Ang H M, Tade M O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art [J]. Environment International, 2007, 33(5): 694-705.
[3] Chaudhary A, Hellweg S. Including indoor off gassed e-

missions in the life cycle inventories of wood products[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 14 607-14 614.
[4] Rezaee A, Pourtaghi G H, Khavanin A, et al. Photocatalytic decomposition of gaseous toluene by TiO₂ nanoparticles coated on activated carbon[J]. Environmental Health Science Engineering, 2008, 5: 305-310.
[5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
[6] Kubacka A, Fernandez M. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (5): 1 555-1 614.
[7] Ong W J, Tan L L, Chai S P, et al. Facet-dependent photocatalytic properties of TiO₂-Based composites for energy conversion and environmental remediation[J]. ChemSus-Chem, 2014, 7(3): 690-719.
[8] Chen X, Mao S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2 891-2 959.
[9] Subramanian V, Roeder R K, Wolf E E. Synthesis and UV visible-light photoactivity of noble-metal-SrTiO₃ composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(7): 2 187-2 193.
[10] Guan X J, Guo L J. Cocatalytic effect of SrTiO₃ on Ag₃PO₄ toward enhanced photocatalytic water oxidation [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(9): 3 020-3 026.
[11] Yu T, Hu W, Jia L X, et al. Enhanced photoelectrochemical performance of coaxial-nanocoupled strontium-rich SrTiO₃/TiO₂ {001} nanotube arrays [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 8 193-8 200.
[12] Kuang Q, Yang S. H. Template synthesis of single-crystal-like porous SrTiO₃ nanocube assemblies and their enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(9): 3 683-3 690.
[13] Wang D F, Kako T, Ye J H. New series of solid-solution semiconductors (AgNbO₃)_{1-x}(SrTiO₃)_x with modulated band structure and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (9): 3 785-3 792.
[14] Padmini E, Miranda L R. Nanocatalyst from sol-sol doping of TiO₂ with vanadium and cerium and its application for 3,4 dichloroaniline degradation using visible light [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 249-258.
[15] Rosario A V, Pereira E C. The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 840-845.
[16] Chen Q, Liu H, Xin Y, et al. Coupling immobilized TiO₂ nanobelts and Au nanoparticles for enhanced photocatalytic and photoelectrocatalytic activity and mechanism insights[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241: 145-

- 154.
- [17] Yu J, Dai G, Xiang Q, et al. Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activity of carbon self-doped TiO₂ sheets with exposed {0 0 1} facets[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 1 049-1 057.
- [18] Yang G, Jiang Z, Shi H, et al. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 5 301-5 309.
- [19] Chiang L F, Doong R. Cu-TiO₂ nanorods with enhanced ultraviolet and visible-light photoactivity for bisphenol A degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 277: 84-92.
- [20] Li J, Wu N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 1 360-1 384.
- [21] Wang D F, Kako T, Ye J H. Efficient photocatalytic decomposition of acetaldehyde over a solid-solution perovskite (Ag_{0.75} Sr_{0.25}) (Nb_{0.75} Ti_{0.25}) O₃ under visible-light irradiation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(9): 2 724-2 725.
- [22] Guo M L, Du J L. First principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂ [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, 6(407): 1 003-1 007.
- [23] Kiran G, Singhr P, Ashutoshp, et al. Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli*[J]. *Beilstein J Nanotechnol*, 2013, 4(1): 345-351.
- [24] Weng S, Chen B, Xie L, et al. Facile in situ synthesis of a Bi/BiOCl nanocomposite with high photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 9(1): 3 068-3 075.
- [25] Michaelson H B. Work functions of the elements[J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21(6): 536-540.
- [26] 程旭东. 等离子体还原 Ag 纳米颗粒及其表面等离子体增强效应在低维 TiO₂ 光电应用领域研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2017.
- [27] Yao Y C, Dai X R, Hu X Y, et al. Synthesis of Ag-decorated porous TiO₂ nanowires through a sunlight induced reduction method and its enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 469-476.
- [28] Zhang J, Guo F, Wang X. An optimized and general synthetic strategy for fabrication of polymeric carbon nitride nanoarchitecture[J]. *Adv. Funct. Mater*, 2013, 23(23): 3 008-3 014.
- [29] Kumar S, Surendar T, Baruah A, et al. Synthesis of A novel and stable g-C₃N₄-Ag₃PO₄ hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light Irradiation[J]. *J. Mater Chem A*, 2013, 17(1): 5 333-5 340.
- [30] 吴世康. 光催化中表面等离子体与半导体间的电子转移与能量转移[J]. *影像科学与光化学*, 2018, 36(1): 1-13.
- [31] Wang B, Feng W, Zhang L, et al. In situ construction of a novel Bi/CdS nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 206: 510-519.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 70 页)

- [18] Zhang Y Y, Chen X Z, Liu X Y, et al. A highly sensitive multifunctional sensor based on phenylene-acetylene for colorimetric detection of Fe²⁺ and ratiometric fluorescent detection of Cd²⁺ and Zn²⁺ [J]. *Sensors and Actuators B*, 2018, 273: 1 077-1 084.
- [19] Zhi L H, Liu J, Wang Y, et al. Multifunctional Fe₃O₄ nanoparticles for highly sensitive detection and removal of Al(III) in aqueous solution[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1 552-1 556.
- [20] Dong Z P, Tian X, Chen Y Z, et al. A highly selective fluorescent chemosensor for Hg²⁺ based on rhodamine B and its application as a molecular logic gate[J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 97: 324-329.
- [21] Li K, Wang X Y, Tong A J. A “turn-on” fluorescent chemosensor for zinc ion with facile synthesis and application in live cell imaging[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 776: 69-73.
- [22] Meka R K, Heagy M D. Selective modulation of internal charge transfer and photoinduced electron transfer processes in N-Aryl-1, 8-Naphthalimide derivatives: Applications in reaction-based fluorogenic sensing of sulfide [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2017, 23: 12 153-12 161.
- [23] Wu J S, Liu W M, Zhuang X Q, et al. Fluorescence turn on of coumarin derivatives by metal cations: A new signaling mechanism based on C=N isomerization[J]. *Organic Letters*, 2006, 9: 33-36.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0089-06

用作锂离子电池正极材料的不同晶型 五氧化二铌的制备及其电化学性能

黄剑锋, 仵婉晨, 李嘉胤, 曹丽云, 周磊, 李倩颖, 何元元, 刘倩倩

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以水合草酸铌($C_{10}H_5NbO_{20}$)为原料,采用一种简单的一步煅烧法,制备出不同晶型的五氧化二铌.利用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)对其物相和形貌进行表征,并对其电化学性能进行测试.结果表明:煅烧温度对 Nb_2O_5 的晶型和形貌有很大影响,与 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 Nb_2O_5 混合相和 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $H\text{-}Nb_2O_5$ 相比, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧的 $T\text{-}Nb_2O_5$ 晶粒尺寸较小;用作锂离子电池正极材料时,其表现出比容量高、循环稳定性强以及优越的倍率性能(在 $1\ 000\text{ mA g}^{-1}$ 的电流密度下维持 160 mAh g^{-1})等优点,展示了良好的电化学性能.

关键词:五氧化二铌;锂离子电池;正极材料;电化学性能

中图分类号:TB34

文献标志码:A

Synthesis and electrochemical properties of Nb_2O_5 with different crystal type as cathode material for lithium ion batteries

HUANG Jian-feng, WU Wan-chen, LI Jia-yin, CAO Li-yun,
ZHOU Lei, LI Qian-ying, HE Yuan-yuan, LIU Qian-qian

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

Abstract: Nb_2O_5 with different crystal type was successfully fabricated by a facile calcination method using $C_{10}H_5NbO_{20}$ as raw material. Phase compositions and microstructures of the as-prepared Nb_2O_5 were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of Nb_2O_5 were also investigated. Results show that calcination temperature has a great influence on the crystal phase composition and the crystal morphology. The size of the Nb_2O_5 with which calcined at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ is much smaller than that of $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ with respectively. As a cathode for Li-ion batteries, the $T\text{-}Nb_2O_5$ delivers high specific capacity, good cycling stability and rate capability of 160 mAh g^{-1} at $1\ 000\text{ mA g}^{-1}$, exhibiting good electrochemical properties.

Key words: Nb_2O_5 ; lithium-ion battery; cathode material; electrochemical performance

* 收稿日期:2018-11-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51672165)

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

近年来,过渡金属氧化物由于在自然界具有资源丰富、价格低廉以及较高的理论容量等优点,已被广泛应用在锂离子电池的电极材料中^[1-4]。然而,这些过渡金属氧化物大部分与锂离子都发生转化反应,产生巨大的体积膨胀,使其结构变得疏松,从而影响了锂离子电池的性能^[5]。 Nb_2O_5 作为过渡金属氧化物之一,它与锂离子发生插层反应,而非上述的转化反应,在充放电过程中,只有稍许的体积膨胀,是比较理想的电极材料^[6-8]。

氧化铌的存在形式主要有 $\text{Nb}(+2)$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3(+3)$ 、 $\text{NbO}_2(+4)$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5(+5)$ 。氧化铌是 n 型过渡金属氧化物半导体,有着较宽的禁带宽度(3.4 eV),所以导致其导电能力较差。文献记载温度对 Nb_2O_5 晶型的影响较为显著^[9],主要存在四种晶型:TT- Nb_2O_5 、T- Nb_2O_5 、B- Nb_2O_5 、H- Nb_2O_5 。T- Nb_2O_5 结构类似于乌青铜而不是常规的八面体结构,TT- Nb_2O_5 是 T- Nb_2O_5 的一种亚稳态结构,B- Nb_2O_5 与 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 具有相似的结构,H- Nb_2O_5 是另一种单斜晶体。 Nb_2O_5 具有层状的剪切结构,一定数量的 NbO_6 八面体构成一个剪切面,不同晶型 Nb_2O_5 的区别在于剪切面上 NbO_6 八面体的数量不同,四种晶型的 Nb_2O_5 都可以与锂离子发生脱嵌,其中性能最稳定的是 T- Nb_2O_5 ^[10,11]。 Nb_2O_5 作为锂离子电池电极材料时,面临的问题是其导电性较差^[12-14],从而限制了锂离子电池工作时锂离子的传导能力。

为了解决 Nb_2O_5 导电性差的缺点,Luo 等^[15]用 NbO_2 纳米粒子为前驱体通过水热法制备出了片状的 Nb_2O_5 ,片状结构减小了锂离子在扩散过程中的距离,乙炔黑与片状的 Nb_2O_5 有较大的接触面积,有效地提高了其导电能力。Reddy 等^[16]利用静电纺丝技术制备出了一维纳米纤维结构 Nb_2O_5 ,经过电化学性能测试,发现其具有良好的循环稳定性。但是,这些研究者的实验过程与制备方法太过繁琐与复杂,所以设计一种便捷的实验制备方法仍需关注。

本文采用一种简单的一步煅烧法,通过调节温度,制备出了不同晶型的 Nb_2O_5 。通过组装锂离子电池,研究不同晶型的 Nb_2O_5 作为锂离子电池正极材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 五氧化二铌的制备

(1)称取 3 组分的水合草酸铌($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}$),每组均称取 0.85 g 水合草酸铌($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}$),置于坩埚中。

(2)将 3 组装有水合草酸铌($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}$)的坩埚用马弗炉进行煅烧,设置参数分别为:①升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,煅烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$,保温 6 h,然后自然冷却至室温;②升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,煅烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,保温 6 h,然后自然冷却至室温;③升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,煅烧温度为 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$,保温 6 h,然后自然冷却至室温。

(3)将煅烧后得到的样品用研钵研磨至粉末状,备用。

1.2 样品的表征

样品的物相测定和晶相组成测定采用日本 Rigako 公司生产的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪;样品的微观形貌和结构采用扫描电子显微镜(FE-SEM,Hitachi S-4800,5 kV)和透射电子显微镜(TEM,JEM-3010)对其进行微观测试。

1.3 电化学表征

工作电极的制备通过将得到的产物与 super P、聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的质量比称量好置于玛瑙研钵中干磨 30 min;然后再滴加 1-甲基 2-吡咯烷酮(NMP)至适当粘稠度继续研磨 20 min;将铝箔平整的铺在自动涂抹烘干机上,用无水乙醇擦干净,调整刮刀使所涂膜厚为 $15\text{ }\mu\text{m}$,设置刮刀移动速度为 12 mm/s ,启动真空泵;将之前研磨好的料倒在铝箔上开始涂膜,等到膜在涂膜机上烘干之后取出置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱 24 h,用压片机将薄膜压成直径为 1 cm 的圆形电极片并且称量。锂片作为对电极,聚丙烯纤维作为隔膜, $1\text{ mol L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的 EC+DMC+EMC 有机溶剂作为电解液,将锂离子电池(CR2032)在氩气手套箱中进行组装。恒流充放电测试采用 Neware 电池测试系统(BTS-5V 100 mA)在 1.2~3.0 V 的电压范围下对其进行测试。CV(电压:1.2~3.0 V;扫速: 0.1 mV s^{-1})采用 Chenhua 的 CHI-660E 电化学工作站来进行测试。以上测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 是一步煅烧法在不同温度下煅烧水合草酸铌所得不同晶型产物的 XRD 图谱。从图 1 可以

明显地看出,600 ℃下煅烧得到的产物的 X 射线衍射图谱与 T-Nb₂O₅ 标准卡片 JCPDS NO. 27-1003 基本符合,1 000 ℃下煅烧得到的产物的 X 射线衍射图谱与 H-Nb₂O₅ 标准卡片 JCPDS NO. 30-0873 也基本符合,所以 600 ℃和 1 000 ℃煅烧得到的产物均为纯相 Nb₂O₅. 还可以看出,产物的 XRD 特征衍射峰非常明显,并且没有其他杂质峰,说明水合草酸铌经过 600 ℃和 1 000 ℃煅烧全部转换为 Nb₂O₅,并且结晶性良好. 而 800 ℃煅烧所得样品,可观察到它的衍射峰与 T-Nb₂O₅ 和 H-Nb₂O₅ 标准卡片中都有对应的部分,但又不完全相同,说明 800 ℃下煅烧得到的产物既有 600 ℃下煅烧得到的产物的相,也有 1 000 ℃下煅烧得到的产物的相,所以 800 ℃下煅烧得到的产物是 600 ℃和 1 000 ℃下煅烧产物的混合相.

对比 600 ℃和 1 000 ℃煅烧得到的产物的 XRD 衍射峰,可以清晰地看到 T-Nb₂O₅ 比 H-Nb₂O₅ 的衍射峰强度强,说明 T-Nb₂O₅ 的结晶性更高;并且,T-Nb₂O₅ 的衍射峰也比 H-Nb₂O₅ 的较宽,也能说明 T-Nb₂O₅ 的晶体尺寸更小.

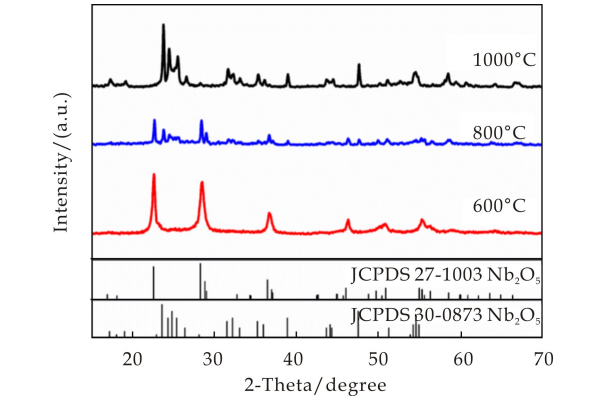


图 1 一步煅烧法合成不同晶型的 Nb₂O₅ 的 XRD 图谱

2.2 样品的 SEM 分析

图 2 是在不同温度下煅烧水合草酸铌所得不同晶型的产物 SEM 图谱. 图 2(a)为 600 ℃下煅烧水合草酸铌所得形貌,可以看出产物整体呈现出规则的纳米颗粒,颗粒的粒径大约为 50 nm 左右;图 2(b)为 800 ℃下煅烧水合草酸铌所得形貌,与 600 ℃下煅烧产物相比,800 ℃下煅烧产物由原来较小的不规则颗粒逐渐长大成为具有一定棱角的块体颗粒,粒径分布在 200 nm 到 500 nm 之间,并且颗粒表面呈现出光滑的趋势;图 2(c)是 1 000 ℃下煅烧水合草酸铌所得产物的 SEM 图,产物晶体进一步变大,趋于微米级别,相比于 600 ℃的产物,

形貌已全然发生变化,呈现出柱状棱角分明的结构,而相比于 800 ℃下煅烧得到的产物,两者结构也有明显的区别. 颗粒尺寸的变化与以上所述的 XRD 衍射峰的宽度变化一致.

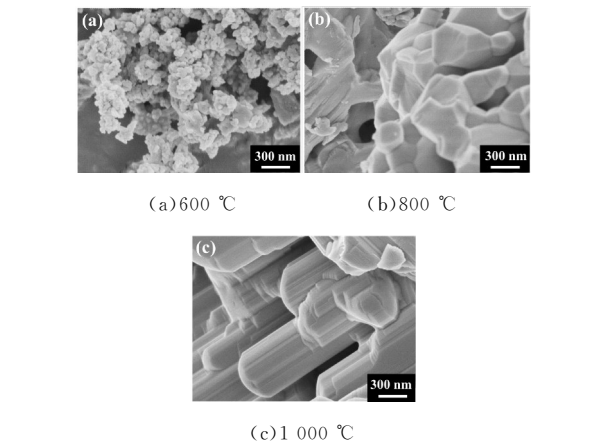
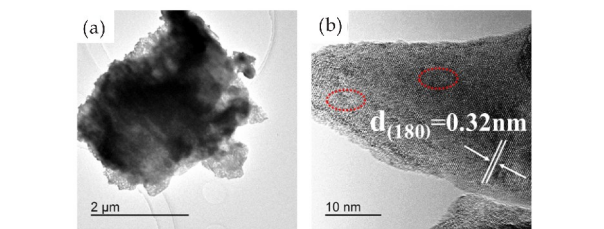


图 2 一步煅烧法合成不同晶型的 Nb₂O₅ 的 SEM 图谱

2.3 样品的 TEM 分析

图 3 是不同温度下煅烧水合草酸铌所得不同晶型的产物 TEM 图谱和 HRTEM 图谱. 其中,图 3(a)为 600 ℃下制备的 T-Nb₂O₅ 的 TEM 图,从图可以清楚的看到整体是由小颗粒团聚在一起构成的不定形大颗粒;图 3(b)是高倍的透射电镜图谱,通过测量得出晶面间距约为 0.32 nm,对应着 T-Nb₂O₅ 的(180)晶面;图 3(c)、(e)是温度升高到 800 ℃和 1 000 ℃的两个样品的 TEM 图谱,明显可以看出随着温度的升高,Nb₂O₅ 的形貌发生改变,由 600 ℃的小颗粒逐渐变成有棱角的大颗粒,再变到 1 000 ℃下的棱角分明的柱状大块;图 3(d)是 800 ℃煅烧得到的混合相样品的 HRTEM 图谱. 可以看出,此样品同时具有 T-Nb₂O₅ 和 H-Nb₂O₅ 的晶面间距,其中约为 0.32 nm 的晶面间距对应 T-Nb₂O₅ 的(180)晶面,约为 0.39 nm 的晶面间距对应 H-Nb₂O₅ 的(100)晶面;图 3(f)是 1 000 ℃煅烧得到的 H-Nb₂O₅ 的 HRTEM 图谱. 此时的晶面间距约为 0.39 nm,对应着 H-Nb₂O₅ 的(001)晶面. 此结果与上述的 XRD 结果一致.



(a)600 ℃样品 TEM 图 (b)600 ℃样品 HRTEM 图

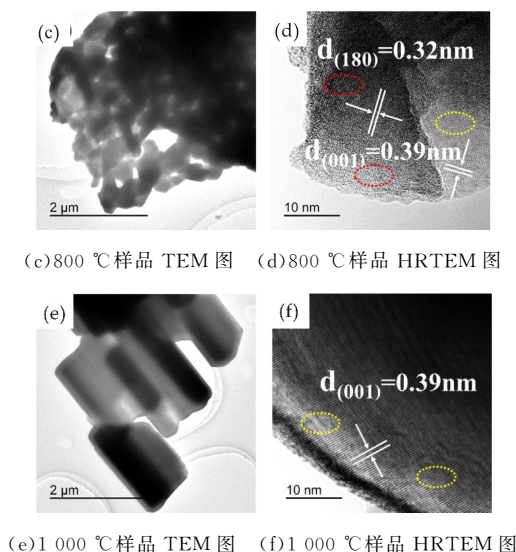


图 3 一步煅烧法合成不同晶型的 Nb_2O_5 的 TEM 图谱

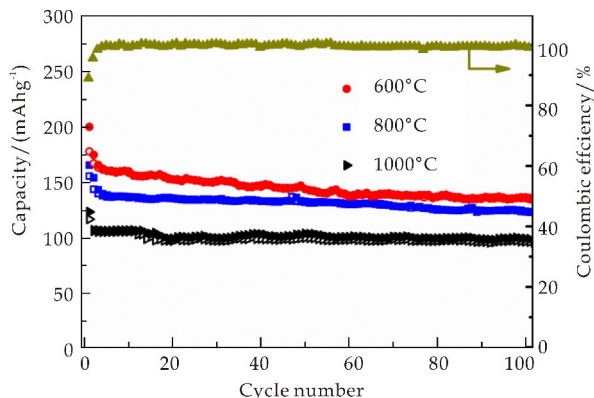
2.4 样品的电化学性能分析

2.4.1 循环与倍率性能测试

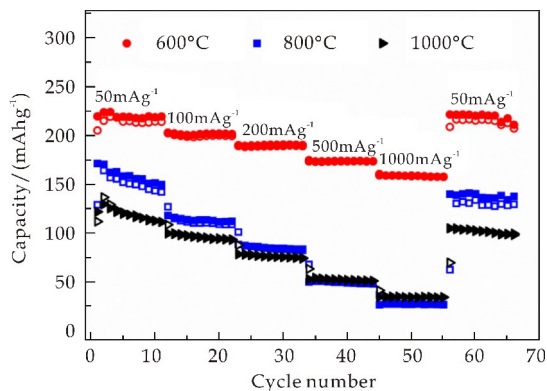
图 4 是一步煅烧法在不同温度下制备的不同晶型的 Nb_2O_5 粉体作为锂离子电池正极材料的电化学性能图。其中，图 4(a) 是三个电极在 100 mA g^{-1} 的电流密度下的循环性能图和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧下 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 作为电极多对应的库伦效率图。从图中可以明显看出，前 10 圈不同样品在循环过程中均出现了不同程度的容量衰减，这归因于在刚开始循环时 SEI 膜的生成以及电解液随着充放电过程的分解，并且三个电极材料自身结构也有一定的不稳定性，锂离子进而会被不断消耗，这几点共同导致了容量的降低。图中显示出当温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时三个样品的首圈放电比容量分别为 200 mAh g^{-1} 、 165 mAh g^{-1} 和 131 mAh g^{-1} ，温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有较高的首圈放电比容量，并且其首圈库伦效率为 87.53% ，这是因为 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 的颗粒尺寸相对较小。从 10 圈到 60 圈的循环过程中，电池的放电比容量仍然有微弱的降低，但是 60 圈到 100 圈中，电池呈现出稳定的循环性能，并且整个循环过程 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧下所得的 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 的放电比容量均高出的 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的产物。循环 100 圈后，温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的三个样品的放电比容量分别为 135 mAh g^{-1} 、 123 mAh g^{-1} 和 96 mAh g^{-1} 。

图 4(b) 为不同温度下煅烧所得不同晶型产物的倍率性能曲线，从上到下的煅烧温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ，电流密度分别在 50 mA g^{-1} 、 100 mA g^{-1} 、 200 mA g^{-1} 、 500 mA g^{-1} 、 1000 mA g^{-1} 和 50 mA g^{-1} 。从图中可以看出，当温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 在 $50\sim 1000\text{ mA g}^{-1}$ 的电流密度下所对应的放电比容量分别为 225

mAh g^{-1} 、 200 mAh g^{-1} 、 190 mAh g^{-1} 、 170 mAh g^{-1} 、 160 mAh g^{-1} ，当电流密度重置在 50 mA g^{-1} 时，循环的放电比容量依旧可达 222 mAh g^{-1} ，可以恢复到接近初始值的比容量，展现出比较高的可逆比容量；当温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 混合相的产物在 $50\sim 1000\text{ mA g}^{-1}$ 的电流密度下所对应的放电比容量分别为 161 mAh g^{-1} 、 116 mAh g^{-1} 、 86 mAh g^{-1} 、 50 mAh g^{-1} 、 28 mAh g^{-1} ，当电流密度再次回到 50 mA g^{-1} 时，放电比容量可恢复至 140 mAh g^{-1} ，其放电比容量明显低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 纯 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ ，这是由于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 产物的其颗粒尺寸明显比 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 产物的颗粒尺寸大，使得锂离子的扩散速率变得缓慢；当温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 在 $50\sim 1000\text{ mA g}^{-1}$ 的电流密度下所对应的放电比容量分别为 120 mAh g^{-1} 、 96 mAh g^{-1} 、 55 mAh g^{-1} 、 34 mAh g^{-1} ，当再在 50 mA g^{-1} 的电流密度下时，循环时比容量可恢复至 100 mAh g^{-1} ，倍率性能一般，原因是温度在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的产物 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 晶型和形貌分别发生变化，颗粒尺寸有纳米级变成微米级，直接影响其电化学性能。对比这三个样品的倍率性能，可明显看出 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 样品在大电流下放电比容量衰减很快，这是由于其具有较差的导电性。



(a) 100 mA g^{-1} 下的循环图与库伦效率图



(b) 倍率性能图

图 4 一步煅烧法合成不同晶型的 Nb_2O_5 的电化学性能图

2.4.2 循环伏安测试

图 5 是温度分别为 600 ℃、800 ℃、1 000 ℃ 的合成不同晶型的 Nb₂O₅ 初始两次循环的循环伏安法测试曲线(CV),电压范围是 1.2~3.0 V,扫速是 0.1 mV s⁻¹.从图中可以看出,在 1.2~2.0 V 的电压范围内,Li⁺ 在 Nb₂O₅ 中发生着嵌入与脱出的氧化还原反应,对应公式如式(1)所示:

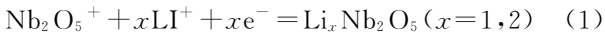
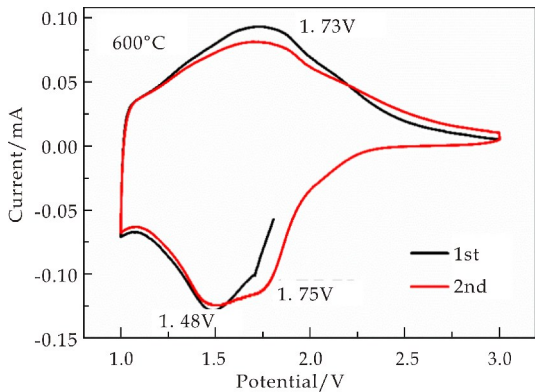
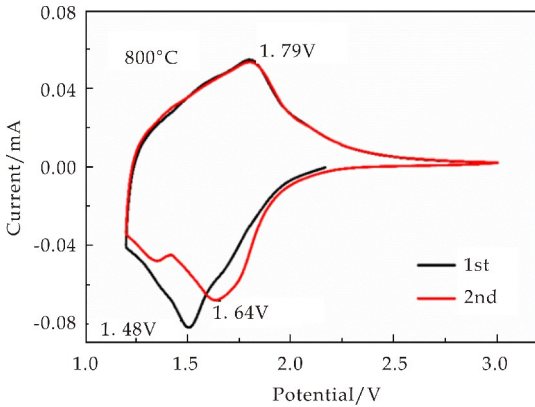


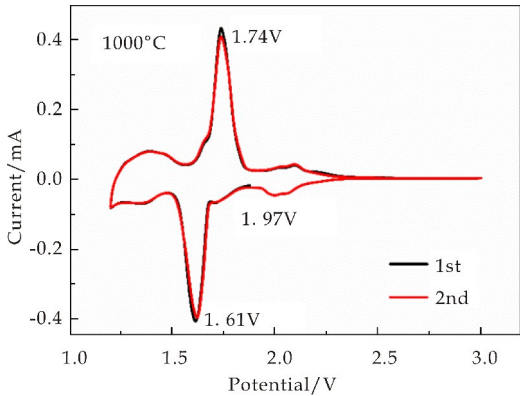
图 5(a)、(b)是 600 ℃ 和 800 ℃ 的两个样品在 1.48 V 和 1.70 V 左右处,出现了明显的两个还原峰,此时对应着 Nb⁵⁺ 转化成 Nb⁴⁺ 和 Nb⁵⁺ 转化成 Nb³⁺;在 1.75 V 左右的地方有一个较宽的氧化峰,此时 Nb³⁺ 转化成 Nb⁴⁺,进而生 Nb⁵⁺ 的过程^[17].而从图 5(c)可以看到与图 5(a)、(b)完全不同的两个尖锐的氧化还原峰.在 1.61 V 和 1.97 V 的位置,Nb⁵⁺ 转化成 Nb⁴⁺ 进一步 Nb⁵⁺ 转化成 Nb³⁺,在 1.94 V 时,Nb³⁺ 变成 Nb⁴⁺,再生成 Nb⁵⁺.图 5(a)、(b)的 CV 曲线整体形貌相似,进一步说明在 800 ℃ 下的样品中,生成的 T-Nb₂O₅ 较多一些.



(a) 600 ℃



(b) 800 ℃



(c) 1 000 ℃

图 5 一步煅烧法合成不同晶型的 Nb₂O₅ 的在 1.2~3 V 电压区间的 CV 曲线

2.4.3 容量电压曲线分析

为了进一步研究不同晶型的 Nb₂O₅ 作为锂离子电池正极材料的电化学反应的机制,图 6 展示了三个样品分别在第 1 圈、2 圈、5 圈、10 圈、50 圈和 100 圈的充放电电压平台曲线.从图 6(a)可以看出煅烧 600 ℃ 下的 T- Nb₂O₅ 的第一圈充电和放电比容量分别为 175 mAh g⁻¹ 和 201 mAh g⁻¹,首圈库伦效率为 87.5%.

对于图 6(b)800 ℃ 和 1 000 ℃ 的两个样品而言,其第一圈充电容量和放电容量分别为 150 mAh g⁻¹ 和 165 mAh g⁻¹ 与 125 mAh g⁻¹ 和 132 mAh g⁻¹,故这两个样品所对应的库伦效率为 90.9%和 94.7%.由此可以看出,首圈库伦效率 1 000 ℃ 的 H-Nb₂O₅ 最大,而 600 ℃ 下的 T-Nb₂O₅ 相对较小.这是由于在锂离子首次充放电过程中,不仅伴随着电解液的分解,而且 600 ℃ 下的 T-Nb₂O₅ 的晶粒尺寸比 1 000 ℃ 下的 H-Nb₂O₅ 小,从而 T-Nb₂O₅ 的比表面积比 H-Nb₂O₅ 大,所以 T-Nb₂O₅ 形成 SEI 膜比 H-Nb₂O₅ 形成的 SEI 膜厚,当锂离子嵌入 Nb₂O₅ 晶体时,T-Nb₂O₅ 中的锂离子比 H-Nb₂O₅ 中的锂离子更难脱出,造成了不可逆容量的损失更大^[18].

但是,T-Nb₂O₅ 作为锂离子电池电极,电池充放电比容量明显高于 800 ℃ 和 1 000 ℃ 的两个样品作为锂离子电池电极的充放电比容量.从图中也明显的看到,三个样品在 1.5 V 的位置有明显的充放电电压平台.600 ℃ 的 T-Nb₂O₅ 相比于 800 ℃ 的 T、H 混合相和 1 000 ℃ 下的 H-Nb₂O₅,其电压平台更为明显,并且电池的容量主要由插层反应提供.

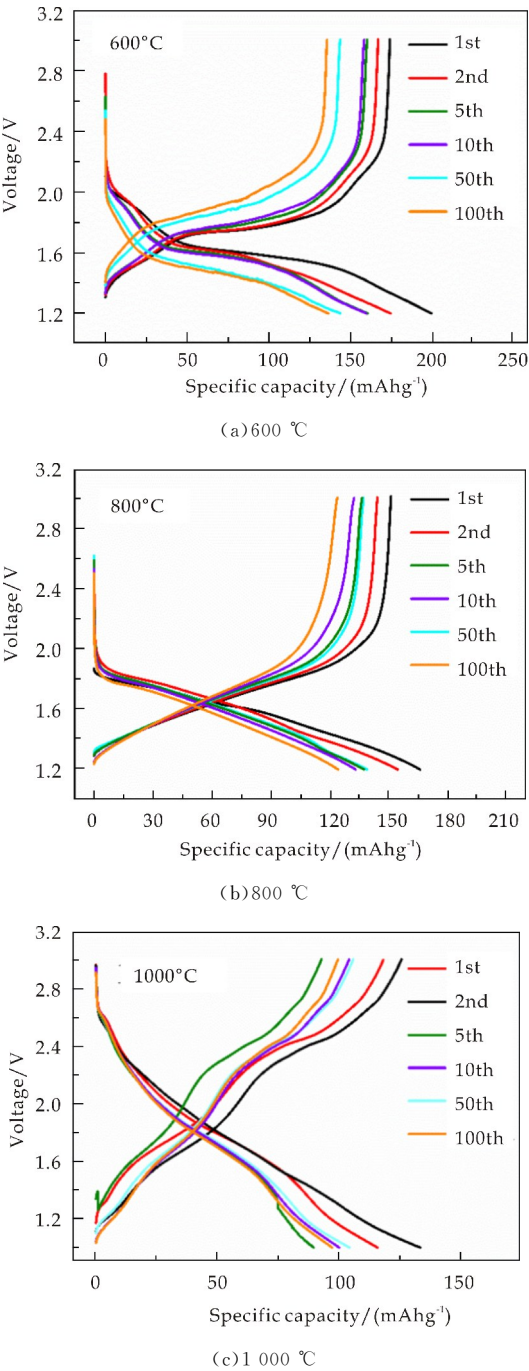


图 6 一步煅烧法合成不同晶型的 Nb₂O₅ 的恒流充放电平台(100 mA g⁻¹)

3 结论

本文采用一步煅烧法,以水合草酸铌为原料,通过不同温度下煅烧得到了不同晶型和形貌的 Nb₂O₅ 电极材料. 通过对样品进行 XRD、SEM、TEM 的表征,将其用作锂离子电池的正极材料进行电化学性能测试,得出 600 °C 下煅烧的 T-Nb₂O₅ 比 800 °C 的混合相和 1 000 °C 的 H-Nb₂O₅ 具有更小的颗粒尺寸;在用作锂离子电池正极材料

时,也具有更高的循环稳定性,并且可在 1 000 mA g⁻¹ 的电流密度下维持 160 mAh g⁻¹ 的比容量.

本研究所制备的 T-Nb₂O₅ 在用做锂离子电池正极材料时,其较高的比容量、稳定的循环性能以及优异的倍率性能,使其在未来的民用电子产品和电动汽车等应用领域中有重要的发展意义.

参考文献

[1] Pei W,Zhou S,Bai Y,et al. N-doped graphitic carbon materials hybridized with transition metals (compounds) for hydrogen evolution reaction: Understanding the synergistic effect from atomistic level[J]. Carbon,2018,133,260-266.

[2] Mota E, Neto A, Marques F, et al. Time-dependent density functional theory analysis of triphenylamine-functionalized graphene doped with transition metals for photocatalytic hydrogen production[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2018,18(7):4 987-4 991.

[3] Pan F,Deng W,Justiniano C,et al. Identification of champion transition metals centers in metal and nitrogen-codoped carbon catalysts for CO₂ reduction[J]. Applied Catalysis B Environmental,2018,226:463-472.

[4] Schlexer P,Pacchioni G. Adsorption and dimerization of late transition metal atoms on the regular and defective quartz (001) surface[J]. Topics in Catalysis,2017,60(6): 1-12.

[5] Cheong J,Kim C,Jung J,et al. Formation of a surficial bifunctional nanolayer on Nb₂O₅ for ultrastable electrodes for lithium-ion battery[J]. Small,2017,13(19):1 603 610.

[6] 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.

[7] Kumagai N,Koishikawa Y,Komaba S,et al. Thermodynamics and kinetics of lithium intercalation into Nb₂O₅ electrodes for a 2V rechargeable lithium battery[J]. Journal of The Electrochemical Society,1999,146(9):3 203-3 210.

[8] Lübke M,Sumboja A,Johnson I,et al. High power nano-Nb₂O₅,negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta,2016,192:363-369.

[9] 万明远. 煅烧温度对五氧化二铌物理性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金,2002,30(1):19-23.

[10] Cai Y,Li X,Wang L,et al. Oleylamine-assisted hydrothermal synthesis of ultrasmall NbOx nanoparticles and their in situ conversion to NbOx@C with highly reversible lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,3(4):1 396-1 399.

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0095-06

一步水热法制备 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合 材料及其光催化性能

朱建锋, 高 妍, 赵 婷, 王 芬, 牛冬娟

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过一步水热法制备出了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料,该复合物是将 TiO_2 晶体颗粒生长在二维层状 Ti_3C_2 上,得到的复合材料结合了 TiO_2 优异的光催化性能以及 Ti_3C_2 良好的电子传输性能.通过 XRD、SEM、TEM、BET 等手段分析研究了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的物相组成和显微结构,并对其进行了光催化性能测试.这种结合有利于光照条件下产生的光生载流子快速的分离和传输,达到加快光催化降解有机染料的目的.结果表明, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光催化降解效率明显优于 Ti_3C_2 和 TiO_2 .

关键词: $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$; 二维材料; 水热法; 光催化性能

中图分类号:TG146.2; TG166.3 **文献标志码:**A

Preparation of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ nanocomposites by one-step hydrothermal method and its photocatalytic activity

ZHU Jian-feng, GAO Yan, ZHAO Ting, WANG Fen, NIU Dong-juan

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

Abstract:In this study, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ nanocomposites were successfully synthesized by a simple one-step hydrothermal method. The composite is obtained by growing TiO_2 crystal particles on two-dimensional layered Ti_3C_2 , and the composite material combines the excellent photocatalytic performance of TiO_2 and the good electron transporting property of Ti_3C_2 . The phase composition and microstructure of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites were analyzed by XRD, SEM, TEM and BET, and their photocatalytic properties were tested. This combination facilitates the rapid separation and transmission of photogenerated carriers generated under illumination conditions, and achieves the purpose of accelerating photocatalytic degradation of organic dyes. The results show that the photocatalytic degradation efficiency of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composites is significantly better than that of Ti_3C_2 and TiO_2 .

Key words: $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$; two-dimensional material; hydrothermal method; photodegradation

* 收稿日期:2018-08-24

基金项目:国家自然科学基金项目(51572158, 51272154)

作者简介:朱建锋(1973—),男,甘肃静宁人,教授,博士,研究方向:功能复合材料

0 引言

为了应对日益增加的环境和能源问题,光催化被认为是一种有前景的清洁环境和可持续能源的方法.近年来,发现金属氧化物半导体在光照下对有害有机物降解为危害较小的分子具有良好的光催化活性. TiO_2 光催化剂由于其化学性质稳定,廉价易得,催化性高,氧化能力高,降解完全和可以重复使用等优点,在降解有毒有机污染物,污水处理,光电转换,清洁材料的制备等方面受到了广泛关注.然而 TiO_2 还存在带隙较宽(约 3.2 eV),只能在波长小于 378 nm 的紫外区显示光化学活性,对太阳能的利用率小于 10%,同时其光生电子和空穴容易发生复合等问题,从而使得光催化效率降低.因此,一系列的策略已经被开发,以合成二氧化钛基纳米复合材料,用于抑制电子空穴重组和扩大光吸收范围,如贵金属负载^[1],离子掺杂^[2],以及与半导体^[3],金属氧化物^[4],和碳材料^[5]复合.特别是,在含碳材料和二氧化钛的结合上有广泛的关注,因为它们二者组合的协同性能够达到增强光催化性能的目的^[6].

最近,二维(2D)的过渡金属的碳化物或碳氮化物 MXenes 因其独特的性能已经被广泛研究^[7,8]. Ti_3C_2 纳米片是目前研究最多的 MXene,其可以通过用 HF 选择性刻蚀和剥落 Ti_3AlC_2 容易地获得. Ti_3AlC_2 是典型的 MAX 相材料,它可认为是一种金属与陶瓷之间的复合物,同时兼具金属和陶瓷的优良性能.因此, Ti_3C_2 具有高的导电性和类石墨烯状二维层状结构,被认为是锂离子电池(LIB)阳极^[9],锂硫电池^[10],和电化学电容器的储能材料^[11],也正是因为独特的层状结构形态,使其具有良好的分散性和稳定性,也使 Ti_3C_2 作为染料的吸附剂^[12]和作为催化剂的载体^[13]. Ti_3C_2 已被广泛认为是一类高性能光催化剂^[14].由于提供了一个 TiO_2 和碳材料复合的天然平台, Ti_3C_2 作为复合材料的基体可延长电子-空穴对的寿命,调节带隙,吸附反应物^[14,15].

在近几年的研究中,二维纳米 MXenes 相材料(Ti_3C_2 , Ti_2C 等)在制备和性能研究方面取得了显著的成果^[16-18],但是目前对 MXenes 相结构的负载以及其复合材料在光催化领域的研究较少.本文采用钛酸丁酯为钛源,采用一步水热法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料.该复合材料可有效分离光生电子和空穴,减小带隙,提高光催化效率.在这里,我们提出了一种可能的复合材料机制,以提高光催

化降解性能.

1 实验部分

1.1 原料

碳化钛粉(TiC)、钛粉(Ti)、铝粉(Al)、氢氟酸(HF)、钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等.

1.2 Ti_3AlC_2 与 Ti_3C_2 的制备

Ti_3AlC_2 是通过真空无压烧结 TiC 、 Ti 和 Al 而制成的.将混合物通过低能球磨,真空烧结和高能球磨,最后在 40 °C 下干燥 24 h.详细内容参见文献[19].通过 40% HF 溶液在室温磁力搅拌 24 h,蚀刻 Ti_3AlC_2 中的 Al ,制备出二维层状 Ti_3C_2 .然后离心,用去离子水彻底冲洗得到的悬浮液,乙醇洗涤几次,直至 pH 值达到中性,然后在 40 °C 干燥,成功制备出 Ti_3C_2 粉末^[20].

1.3 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备

称取 0.6 g 的 Ti_3C_2 分散在 30 mL 去离子水中,进行超声处理至溶液均匀透明无沉淀.量取 1.7 mL 钛酸丁酯溶于 9 mL 无水乙醇中,缓慢加入上述溶液.将该溶液搅拌 3 h 置于水热反应釜中,在 150 °C 下水热反应 12 h.反应完成后进行离心,水洗三次,醇洗三次反应溶液,将其在 60 °C 条件下干燥 12 h,研磨,得 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料. $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备工艺如图 1 所示.

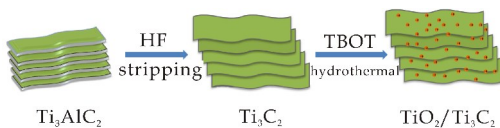


图 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备工艺

为了进行对比实验,在 150 °C 条件下,对纯钛酸丁酯进行水热处理,得到 150 °C TiO_2 ,其制备过程与 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备过程完全相同.

1.4 测试与表征

X 射线衍射分析(XRD)可以在 5 °~80 °的角度范围内探索材料的结构.通过场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)和透射电子显微镜(TEM; FEI 公司 TecnaiG220 S twin, 200kV)观察纳米复合材料的表面形貌和微观结构.能量色散型 X 射线分析仪(EDS)可以进行元素分析.通过 N_2 吸附脱附法测试材料的比表面积.使用紫外可见分光光度计(YQ2015001210)接收光学吸收光谱.

1.5 光催化性能测试

样品的光催化性能通过在 500 W 汞灯(Bi-

lang, 中国)下光催化降解甲基橙(MO)染料来评估。首先,将 30 mg 光催化剂溶解于 50 mL MO 溶液(20 mg/L)中并在黑暗条件下搅拌 1 h,直到 MO 溶液和催化剂之间建立吸附平衡。然后进行光反应。在照射过程中,每 15 min 取出 4 mL 溶液,以 8 000 r/min 的速度离心,取出上清液,并在 2 600 UV-vis 分光光度计上测量 MO 溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的物相分析

对实验所得的粉末进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。图 2 从下到上依次为 Ti₃C₂、TiO₂ 和 TiO₂/Ti₃C₂ 纳米复合材料的 XRD 图谱。从 Ti₃C₂ 的 XRD 图谱中可以看出,分别在 2θ 为 9.08°、18.51°、27.90°、35.90°、41.71°、60.80° 时出现了衍射峰,分别对应于 Ti₃C₂ 的(002)、(006)、(008)、(0010)、(0012)、(110)晶面,这与文献中报道的 Ti₃C₂ 衍射峰一致^[21]。所制备的 TiO₂ XRD 图谱与标准 TiO₂ 的 PDF 卡片(PDF # 21-1272)十分吻合。从图谱中可以看出,在 2θ 位于 25.28°、37.80°、48.05°、53.89°、55.06° 处,分别对应(101)、(004)、(200)、(105)、(204)晶面。TiO₂/Ti₃C₂ 纳米复合材料的 XRD 图谱中所有的衍射峰与 TiO₂ 和 Ti₃C₂ 的特征峰吻合,表明 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料为 TiO₂ 与 Ti₃C₂ 的共存结构。

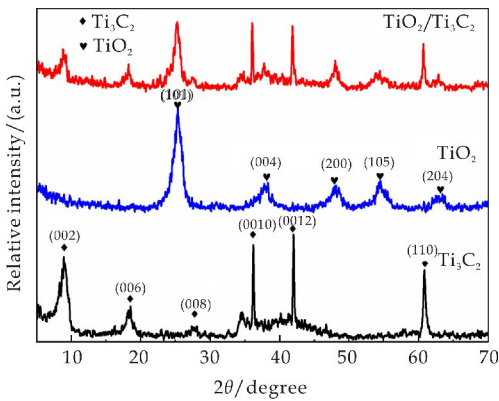
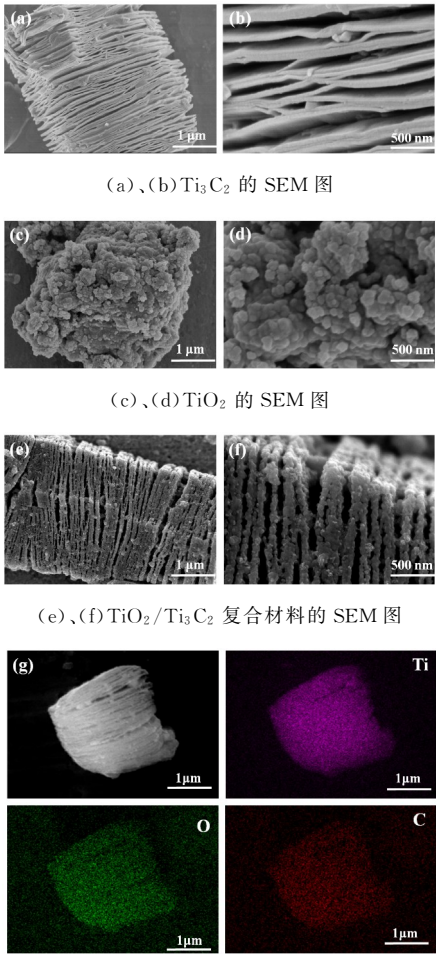


图 2 Ti₃C₂、TiO₂ 和 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料 XRD 图

2.2 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的形貌分析

图 3 为 Ti₃C₂、TiO₂、TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 SEM 图以及 TiO₂/Ti₃C₂ 的 EDAX 图。图 3(a)显示了 Ti₃C₂ 的形态,这种分层的手风琴状结构可以在所示的局部放大图 3(b)中更清晰地看到。图 3(c)、3(d)为所制备的 TiO₂ 的 SEM 图,其中图 3(d)是图 3

(c)的局部放大图,从图中可以看出纯 TiO₂ 产物表现出的平均尺寸为 1~4 μm,它是由大量小的不规则颗粒聚集而成,这些不规则颗粒的尺寸约为 80 nm。这些纳米颗粒是锐钛矿型 TiO₂ 纳米颗粒,由图 2 中的 XRD 结果证实。图 3(e)、3(f)为 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 SEM 图,在水热法之后,Ti₃C₂ 的层状形态保留,并且在层的边缘和边缘处可以观察到尺寸约为 20 nm 的不规则形状的颗粒。这些夹层纳米颗粒的存在有效地防止了 Ti₃C₂ 片的累积。同时,与纯 TiO₂ 样品相比,TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料中 TiO₂ 颗粒尺寸减小,团聚现象也明显减少。这意味着这种 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料具有大的特定表面积和高表面能。图 3(g)为 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料中对应的 Ti、O 和 C 元素分布图,能看到 Ti、O 和 C 元素均匀分布在 Ti₃C₂ 片层以及层间,可以表明 TiO₂ 颗粒负载到了 Ti₃C₂ 上。

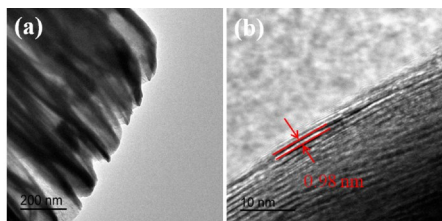


(g) TiO₂/Ti₃C₂ 及相应 Ti、O、C 元素的 EDAX 面扫图
图 3 Ti₃C₂、TiO₂ 和 TiO₂/Ti₃C₂ 的 SEM 图以及 TiO₂/Ti₃C₂ 的 EDAX 图

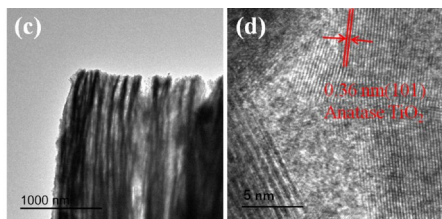
图 4 显示了 Ti₃C₂ 和 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的 TEM 和 HRTEM 图。图 4(a)为 Ti₃C₂ 的 TEM

图,从图中可以看出 Ti_3C_2 独特的二维层状类石墨结构;图 4(b)为 Ti_3C_2 的 HRTEM 图像,测得 Ti_3C_2 的晶面条纹间距约为 0.98 nm;图 4(c)为 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 TEM 图;图 4(d)为其相对应的 HRTEM 图,可以看出许多 TiO_2 纳米颗粒均匀地附着在 Ti_3C_2 薄片上,形成夹心状结构.并且测量到 0.36 nm 的晶格间距,这归属于锐钛矿的(101)晶面.这些结果证实了 TiO_2 颗粒成功负载到了 Ti_3C_2 二维层状材料上了,这与 XRD、SEM 结果吻合. $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的夹层结构有利于提供更多的接触界面,以加速它们之间的电荷载流子迁移.

经测量,图 4(a)中 Ti_3C_2 的层间距约为 120 nm,而图 4(c)中 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的层间距约为 183 nm,这表明 TiO_2 颗粒的引入不仅能有效防止 Ti_3C_2 层的堆积,还可以增大其层间距,并增加材料的比表面积.



(a) Ti_3C_2 的 TEM 图 (b) Ti_3C_2 的 HRTEM 图



(c) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的 TEM 图 (d) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的 HRTEM 图

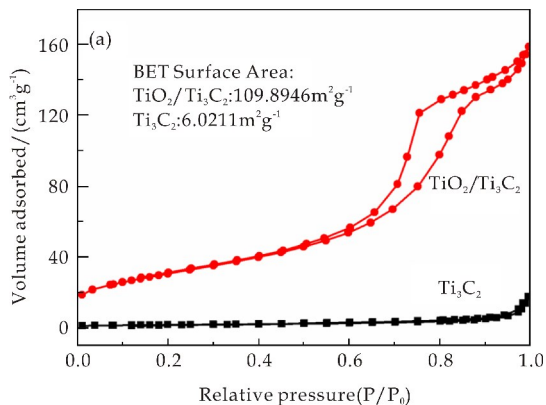
图 4 Ti_3C_2 与 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 TEM 与 HRTEM 图谱

2.3 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的比表面积及孔径分析

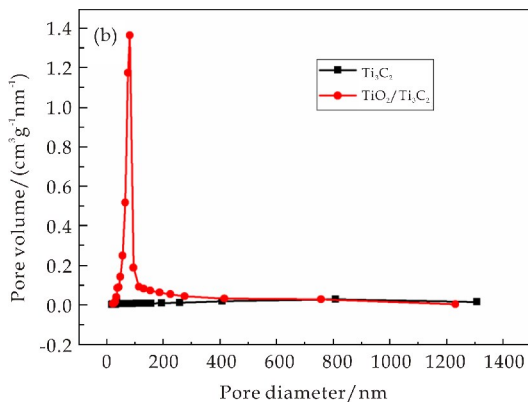
图 5 为 Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 N_2 吸附脱附等温曲线和孔径分布曲线.从图 5(a)可以看出, Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的比表面积分别为 $6.021\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、 $109.894\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.负载后的比表面积有了很大程度的提高, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的比表面积是 Ti_3C_2 近 18.25 倍,这可能是由于大量细小的 TiO_2 颗粒成功嵌入到 Ti_3C_2 层间,可防止 Ti_3C_2 片层的堆积,进而扩大片层之间的距离.

图 5(b)为 Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的

孔径分布曲线.从图 5(b)可以看出, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料大部分的孔体积位于 $20\sim100\text{ nm}$,且主峰位置大约在 82 nm .应该指出的是,复合材料具有比 Ti_3C_2 大得多的孔体积.实验结果表明,较大的比表面积和较多的孔径有利于增加染料与光催化剂的接触面积,表面的活性位点越多,从而提高光催化剂降解的性能.



(a) Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 N_2 吸附脱附等温曲线



(b) Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的孔径分布曲线

图 5 Ti_3C_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的 N_2 吸附脱附等温曲线与孔径分布曲线

2.4 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的光降解性能分析

从图 6 可以看出 Ti_3C_2 、 TiO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料的光催化活性,其通过测量甲基橙(MO)的降解作为模型反应.与纯 TiO_2 和 Ti_3C_2 相比, $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料明显显示较高的光催化活性.在最初的 30 min 内,甲基橙被 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料迅速降解,而制备的 TiO_2 的光催化降解性能相对较差, Ti_3C_2 最差.降解 60 min 后, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料的降解效率达到 90% ,远高于 TiO_2 (38%) 和 Ti_3C_2 (28%) 的降解效率.

从图 6 可以看出, Ti_3C_2 在曲线的起点降解率小于 1,说明其在暗反应阶段对染料还有一定的吸附作用,在光反应阶段也存在一定的光催化性能.

这些实验的现象表明, Ti₃C₂/TiO₂ 纳米复合材料在 UV 光照射下显示出比纯 TiO₂ 和 Ti₃C₂ 更有效的光催化降解性能, 这可能是由于 Ti₃C₂ 和 TiO₂ 的协同作用, Ti₃C₂ 有类似于石墨烯独特的结构^[20], 同时兼具金属和陶瓷的优良性能, 特别是高的电子传输效率可以有效地促进电子转移, 这可以有效地减少电子-空穴对的复合, 从而促进降解速率^[22].

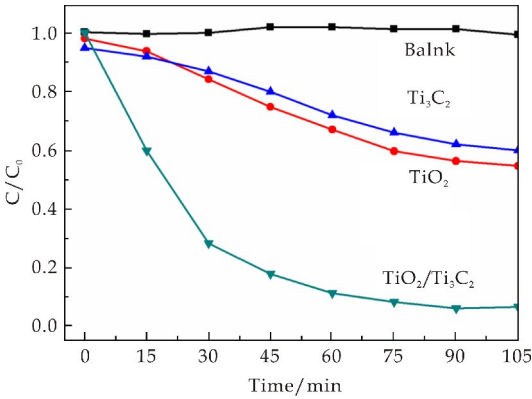


图 6 Ti₃C₂、TiO₂、TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料对甲基橙的光催化降解曲线图

图 7 是 Ti₃C₂、TiO₂ 与 TiO₂/Ti₃C₂ 纳米复合材料的光吸收性能图. 从图 7 可以看出, Ti₃C₂ 在 200~800 nm 的波长范围内对光均有良好的吸收, 说明 Ti₃C₂ 既可以吸收紫外光也可以吸收可见光; TiO₂ 只吸收紫外光, 对大于 400 nm 波长的光几乎无吸收; 相比之下, Ti₃C₂/TiO₂ 纳米复合材料表现出更宽的光吸收, 400 nm 以上的光吸收明显比纯 TiO₂ 高, 这可能归因于碳质材料的独特吸附^[22], 但比 Ti₃C₂ 低, 这是由于 TiO₂ 的形成. 结合文献^[22]可知, Ti₃C₂ 带隙窄且载流子迁移率高, 表现出了金属性, 因此, Ti₃C₂/TiO₂ 纳米复合材料的光催化活性增强可能是由于存在金属 Ti₃C₂, 其与 TiO₂ 杂化可能有利于光吸收和光催化反应.

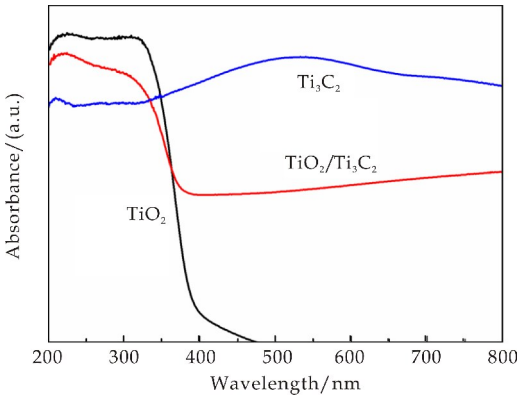


图 7 Ti₃C₂、TiO₂ 和 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的紫外-可见吸收光谱

图 8 为 TiO₂/Ti₃C₂ 的可能光催化机理. 其中, 图 8(a) 是 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的电荷转移图, 可用密度泛函理论解释. 通过文献^[23]可知, Ti₃C₂ 的费米能级相对于正常氢电极 (NHE) 为 -0.04 eV. TiO₂ 的带隙为 3.09 eV, 其导带相对于 NHE 位于 -0.25 eV, 这比 Ti₃C₂ 的费米能级更负, 表明将光生电子从 TiO₂ 转移到 Ti₃C₂ 是可行的.

图 8(b) 显示了 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的光催化增强机理. 首先, TiO₂ 颗粒的成功嵌入产生了大的比表面积, 这确保了 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料表面上的大量活性位点; 其次, 在暴露于紫外光时, 光生电子和空穴被分离. 由于 Ti₃C₂ 的费米能级与 TiO₂ 导带之间的差异非常小, 电子转移的能垒有效降低, 光生电子很容易迁移到 Ti₃C₂ 界面; 第三, 由于 Ti₃C₂ 具有良好的电子传输类型, TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料具有高电子空穴分离效率并且可以有效地降低复合率. 因此, 复合材料的 TiO₂/Ti₃C₂ 光催化活性得到显著改善.

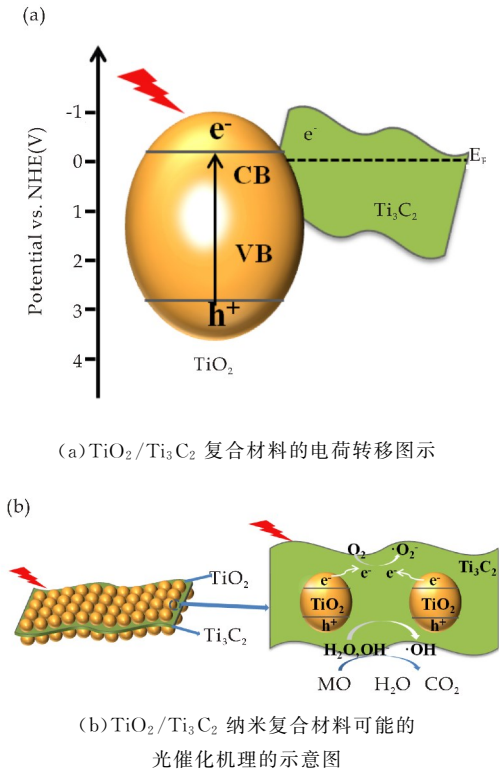


图 8 TiO₂/Ti₃C₂ 复合材料的电荷转移及机理示意图

3 结论

本实验是由钛酸丁酯为钛源, 采用简单的一步水热法成功制备了 TiO₂/Ti₃C₂ 纳米复合材料. 实验结果表明: TiO₂/Ti₃C₂ 纳米复合材料对于甲基橙的降解明显优于 TiO₂ 和 Ti₃C₂, 这可能是由于

两者的协同作用, TiO_2 颗粒进入到 Ti_3C_2 层间, 可以防止 Ti_3C_2 层的坍塌并增大层间距, 从而增大比表面积, 较大的比表面积有利于染料与催化剂的接触, 增加活性位点; 而 Ti_3C_2 由于良好的电子传输性能, 有利于光生载流子的分离和快速传输; TiO_2 与 Ti_3C_2 的结合还可以有效减少其禁带宽度, 增强对光的吸收效率, 从而进一步增强光催化效率。

参考文献

- [1] Zheng Z, Huang B, Qin X, et al. Facile in situ synthesis of visible-light plasmonic photocatalysts M@TiO_2 ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Ag}$) and evaluation of their photocatalytic oxidation of benzene to phenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(25): 9 079-9 087.
- [2] Ndong L B B, Ibondou M P, Gu X, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 nanosheets by doping with Cu for chlorinated solvent pollutants degradation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(53): 1 368-1 376.
- [3] Labiadh H, Chaabane T B, Balan L, et al. Preparation of Cu-doped ZnS QDs/ TiO_2 nanocomposites with high photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 144(2): 29-35.
- [4] Fateh R, Dillert R, Bahnemann D. Self-cleaning properties, mechanical stability, and adhesion strength of transparent photocatalytic TiO_2 -ZnO coatings on polycarbonate[J]. *Acs Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(4): 2 270-2 278.
- [5] Wojtoniszek M, Zielinska B, Chen X, et al. Synthesis and photocatalytic performance of TiO_2 nanospheres-graphene nanocomposite under visible and UV light irradiation[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(7): 3 185-3 190.
- [6] Lam S M, Sin J C, Abdullah A Z, et al. Green hydrothermal synthesis of ZnO nanotubes for photocatalytic degradation of methylparaben[J]. *Materials Letters*, 2013, 93(7): 423-426.
- [7] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(2): 1 322-1 331.
- [8] Sun D, Wang M, Li Z, et al. Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 47(10): 80-83.
- [9] Tang Q, Zhou Z, Shen P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) monolayer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(40): 16 909-16 916.
- [10] Liang X, Garsuch A, Nazar L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(13): 3 907-3 911.
- [11] Lukatskaya M R, Mashtalir O, Ren C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. *Science*, 2013, 341(6 153): 1 502-1 505.
- [12] Ying Y, Liu Y, Wang X, et al. Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium(VI) from water[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(3): 1 795-1 803.
- [13] Xie X, Chen S, Ding W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(86): 10 112-10 114.
- [14] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 741-772.
- [15] Tan L L, Chai S P, Mohamed A R. Synthesis and applications of graphene-based TiO_2 photocatalysts[J]. *ChemSuschem*, 2012, 5(10): 1 868-1 882.
- [16] Naguib M, Mashtalir O, Lukatskaya M R, et al. One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(56): 7 420-7 423.
- [17] Peng C, Yang X, Li Y, et al. Hybrids of two-dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(9): 6 051-6 060.
- [18] Zhang Y F, Liu Y, Dong S L, et al. One-step hydrothermal synthesis of a TiO_2 - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{TX}$ nanocomposite with small sized TiO_2 nanoparticles[J]. *Ceramics International*, 2017, 5(12): 30 962-30 968.
- [19] Wang F, Yang C, Duan M, et al. TiO_2 nanoparticle modified organ-like Ti_3C_2 MXene nanocomposite encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor with excellent performances[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 5 663(15): 1 022-1 028.
- [20] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4 248-4 253.
- [21] Zhu J F, Tang Y, Yang C H, et al. Composites of TiO_2 nanoparticles deposited on Ti_3C_2 MXene nanosheets with enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(5): 785-791.
- [22] Shi H, Chen J, Li G, et al. Synthesis and characterization of novel plasmonic $\text{Ag}/\text{AgX-CNTs}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2013, 25(5): 6 959-6 967.
- [23] Low J X, Zhang L Y, Tong T, et al. TiO_2 /MXene Ti_3C_2 composite with excellent photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 255-266.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2019)01-0101-07

新型 $\text{SrCaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备、电子结构及其发光性能

白少杰¹, 刘 运^{2*}, 刘丁菡², 王 凯¹, 朱 毅², 王 蓉², 张富春³

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 延安大学 物理与电子信息学院, 陕西 延安 716000)

摘要:采用一种较为温和的水热法成功地制备出一种新型白光 LED 用红色 $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.05$; $y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 荧光粉, 基于第一性原理对 CaWO_4 和 $\text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.98}\text{WO}_4$ 的电子结构进行了理论分析, 通过 X 射线衍射、Rietveld 精修和荧光光谱对样品的物相结构和发光性能进行了研究。计算结果表明: CaWO_4 、 $\text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.98}\text{WO}_4$ 晶体都是一种直接带隙半导体, 禁带宽度分别为 4.077 eV 和 4.080 eV。XRD 和精修结果表明了所制备的荧光粉是空间群为 $I41/a(88)$ 纯四方相的白钨矿结构, Eu^{3+} 和 Sr^{2+} 成功的掺杂到 CaWO_4 晶格中取代了 Ca 位。荧光光谱结果表明: 当 $x=0.05$, $y=0.02$ 时, $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉在 617 nm 处 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁发射最强, 并且在近紫外(397 nm)和蓝光区域(467 nm)处都能被有效激发, Sr^{2+} 引入到 $\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 中可以通过改变 Eu^{3+} 格位周围对称性从而增强红光发射。这些结果表明 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可以作为一种有前景的白光 LED 用红色荧光粉。

关键词: $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$; 水热法; 第一性原理; 荧光粉**中图分类号:** O482.31**文献标志码:** A

Synthesis, electronic structures and luminescent properties of novel $\text{SrCaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor

BAI Shao-jie¹, LIU Yun^{2*}, LIU Ding-han², WANG Kai¹,
ZHU Yi², WANG Rong², ZHANG Fu-chun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: A series of new red $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.05$; $y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) phosphors of white LEDs were successfully prepared by a mild hydrothermal method. The electronic structure of CaWO_4 and $\text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.98}\text{WO}_4$ was calculated and analyzed by first-principles. The phase structure and luminescence properties of the samples were studied by X-ray diffraction, Rietveld refinement and fluorescence spectroscopy. The calculation results

* 收稿日期:2018-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51272148)**作者简介:**白少杰(1994—),男,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:发光与显示材料**通讯作者:**刘 运(1963—),男,陕西富平人,教授,硕士,研究方向:无机非金属发光材料,liuyun@sust.edu.cn

show that the CaWO_4 and $\text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.98}\text{WO}_4$ crystals are all direct band gap semiconductors with band gaps of 4.077 eV and 4.080 eV, respectively. XRD and Rietveld refinement show that the prepared phosphors is a scheelite structure with a space group of $I41/a(88)$ pure tetragonal phase. Eu^{3+} and Sr^{2+} are successfully doped into the CaWO_4 lattice to replace the Ca site. Fluorescence spectroscopy results show that the $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors emit the strongest $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ electric dipole transition of Eu^{3+} at 617 nm when $x=0.05, y=0.02$. Meanwhile, it can be effectively excited in the near ultraviolet (397 nm) and blue regions (467 nm). And the introduction of Sr^{2+} into $\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ will change the symmetry around the Eu^{3+} lattice to enhance red emission. These results indicate that the phosphor is a promising red phosphor for use in W-LEDs.

Key words: $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$; hydrothermal method; first-principles; phosphor

0 引言

白光发光二极管(W-LED)由于其具有体积小、寿命长、效率高、环保无污染等优点而成为一种全新的第四代全固态照明光源,造就了照明行业的一场新的革命^[1-3]。目前,实现白光LED的方式主要有:(1)用蓝光的InGaN芯片(450~470 nm)激发黄色 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce)荧光粉实现白光;(2)将红、绿、蓝LED芯片或发光管组成一个像素实现白光;(3)用近紫外或蓝光LED芯片激发红、绿、蓝三色荧光粉从而实现白光^[4,5]。然而,YAG:Ce由于缺少红光成分发光效率和显色性能较差,红、蓝、绿LED芯片所组装的半导体器件工艺复杂、花费昂贵从而限制了它的进一步发展,所以用近紫外或者蓝光LED芯片激发红、绿、蓝三色荧光粉获得白光是目前最具有应用前景的一种方式^[6]。但是目前相对于现有的蓝、绿荧光粉而言,红色荧光粉在色纯度以及效率方面仍然存在一些缺陷,所以开发一种能被近紫外或者蓝光激发的红色荧光粉成为迫切需要解决的问题。

虽然目前一些氮化物荧光粉由于其高量子效率和热稳定性引起了广泛关注,但是其苛刻的制备条件(1 600 °C和0.5 MPa N_2 气氛)受到了很大限制^[7],然而金属钨酸盐及其衍生物(RWO_4 , $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)具有优异的热稳定性,良好的发光性能和独特的结构,可以作为一种优良的发光材料基质。其中具有白钨矿结构的 CaWO_4 是一种典型的自激活荧光材料,特别是对于 Eu^{3+} 掺杂的 CaWO_4 荧光材料, Eu^{3+} 具有4f电子层结构,符合跃迁发光的要求, WO_4^{2-} 在紫外或者近紫外区域具有强烈的吸收,并且可以将吸收的能量传递给 Eu^{3+} ,从而可以使得荧光材料产生高效的红色发光性能^[8-10]。近年来,对于 Eu^{3+} 掺杂 CaWO_4 荧光材料的研究也取得了一系列的进展。Su等^[11]通过柠檬酸辅助水热法制备了 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$,证明了这种制

备方法中 Eu^{3+} 和 Na^+ 同时取代一个Ca位,从而得出结论,可以通过共掺杂的异价离子去控制用于结构修饰的纳米结构的化学组成和发光性能。王林香^[12]通过微波辅助加热法制备了 $\text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Bi}^{3+}$ 掺杂 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$,研究了不同价态金属离子掺杂所引起的晶场环境、氧空位浓度、以及杂质缺陷的机理以及不同的掺杂浓度对材料的发光性能的影响。然而目前对于采用一种较为温和的、无任何表面活性剂的水热法,通过改变材料微观结构对称性从而提升 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉红色发光性能及其基质电子结构的研究还未曾报道。

本文将采用一种较为温和的水热法制备了一种 $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.05; y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)荧光粉,详细研究了所得到荧光粉的物相结构、发光特性和浓度猝灭机理,并且基于第一性原理对 $\text{CaWO}_4, \text{Sr}_{0.02}\text{Ca}_{0.98}\text{WO}_4$ 基质的电子结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 样品制备和表征

水热法合成 $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 0.05; y=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)样品的实验过程为:首先将 Eu_2O_3 (99.99%,国药)在加热条件下溶于稀硝酸中,配置成0.1 mol/L的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液备用。以 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的制备为例:取6 mmol(1.989 g) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于15 mL的去离子水中形成溶液A。将6 mmol(1.331 g) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.12 mmol(0.026 g) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、0.3 mmol(3 mL) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于20 mL去离子水中形成溶液B。然后在磁力搅拌器的作用下将溶液A逐滴加入到B溶液中,搅拌40 min之后用氨水调节溶液 $\text{pH}=9$,然后转移至60 mL带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,填充度为80%,加热至180 °C,保温12 h后冷却至室温,然后用去离子水和无水乙醇各洗涤三次,在

70℃干燥箱中干燥研磨后得到 Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺.

样品的物相结构分析采用日本理学公司 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪,射线源为 Cu 靶 K_{α1}(λ=1.540 6 Å),扫描范围是 10 °~80 °.样品的激发光谱和发射光谱采用具有 150 W 氙灯稳定光源的英国爱丁堡 FS5 型的荧光光谱仪进行测试.以上所有测试均在室温下进行.

1.2 计算参数设置

能带结构和态密度的理论模拟计算采用密度泛函理论结合投影缀加平面波方法的 VASP(Vienna ab initio simulation package)软件包.计算时,体系中各原子核与内层电子对外层电子之间的库仑吸引势使用超软赝势表示,平面波的截断能量为 340 eV,电子间的交互关联势选用非局域化广义梯度近似 GGA(generalization gradient approximation)的 PBE 泛函形式,迭代过程中的收敛精度为 1.0×10⁻⁶ eV/atom,K 空间取样 3×3×4,采用原胞为模型,原胞中共有 12 个原子,2 个 W,2 个 Ca,8 个 O 原子,赝势计算表明文件中 Ca、Sr、W、O 各原子的原子轨道分别为 Ca 的 p 和 s 轨道、Sr 的 p 和 s 轨道、W 的 p、d 和 s 轨道以及 O 的 s 和 p 轨道,计算前先对晶体进行了几何优化,力的收敛标准设置为 0.02 eV/Å.

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是通过水热法(180 °C 下保温 12 h)制备的 Sr_yCa_{1-x-y}WO₄:xEu³⁺(x=0,0.05;y=0,0.01,0.02,0.03,0.05)荧光粉的 XRD 图谱.由图 1 可以看出,样品的所有的衍射峰都很好的与标准卡片 JCPDF NO. 72-1624 相吻合,没有出现其他的杂相衍射峰,这说明所制备的样品均为空间群为 I41/a(88)纯的四方相结构,同时也表明了 Eu³⁺和 Sr²⁺成功的掺杂到基质 CaWO₄ 中.又因为与四配位的 W⁶⁺(r=0.42 Å)半径相比,八配位的 Eu³⁺(r=1.066 Å)、Sr²⁺(r=1.26 Å)与 Ca²⁺(r=1.12 Å)具有更为接近的离子半径,因此认为 Eu³⁺和 Sr²⁺会取代 CaWO₄ 中的 Ca 位.并且从图中 27 °~31 °之间的 XRD 放大图可以看出,对于 CaWO₄:0.05Eu³⁺,随着 Sr²⁺的掺杂会使得(112)晶面向小角度方向偏移,这主要是因为用离子半径较大的 Sr²⁺取代离子半径较小的 Ca²⁺会导致晶格膨胀,从而导致晶格参数变大.根据布拉格方程 2d sinθ=nλ 可以判断出晶格参数变大会导致衍射角 θ 变小.

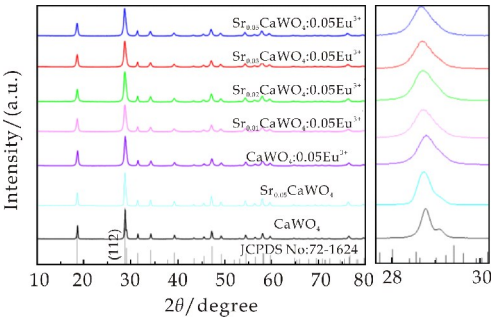
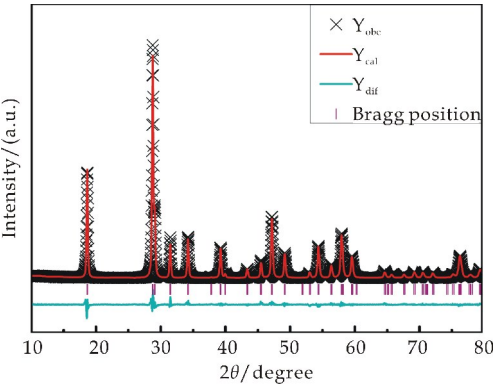


图 1 水热法(180 °C 下保温 12 h)制备的 Sr_yCa_{1-x-y}WO₄:xEu³⁺(x=0,0.05;y=0,0.01,0.02,0.03,0.05)荧光粉的 XRD 图谱

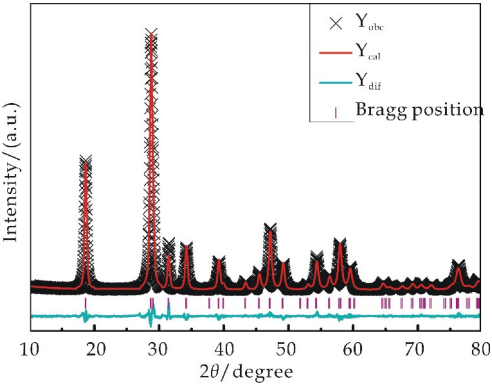
图 2(a)~(c)是通过 GASA 软件分别对 CaWO₄、CaWO₄:0.05Eu³⁺和 Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺样品的粉末衍射图谱进行 Rietveld 结构精修图谱.图谱中的十字和红线代表实验数据和计算图谱,粉红色竖线代表布拉格衍射位置,底部浅蓝色为实验数据和计算图谱数值之间的差距,可以看出实验和计算的图谱很好的相匹配.

图 3 是通过对结构精修后的晶胞参数和原子坐标所构建的 CaWO₄ 晶体结构示意图.这种结构是由 CaO₈ 多面体和 WO₄ 四面体单元通过共用氧原子组建而成,其中 W⁶⁺处于 WO₄²⁻四面体中心,而 Ca²⁺由 8 个具有 S₄ 位点对称的 O²⁻配位.

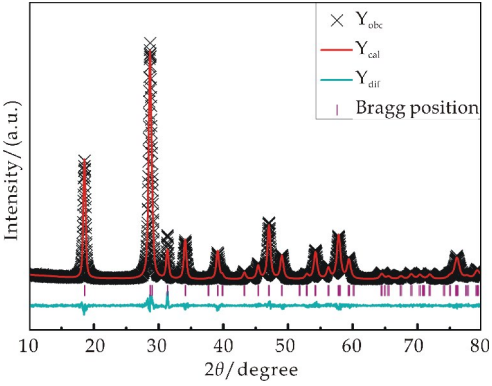
表 1~2 列出了 CaWO₄、CaWO₄:0.05Eu³⁺和 Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺的 R 因子、晶胞参数、键长和键角.可以看出当单掺杂 5% Eu³⁺之后,与 CaWO₄ 基质相比,CaWO₄:Eu³⁺的 W—O 键缩短、Ca—O 键增加;而随着 5% Eu³⁺和 2% Sr²⁺共掺杂之后,Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺与 CaWO₄:0.05Eu³⁺相比,其 W—O 键长又略微增加、Ca—O 键略微缩短,并且 O—W—O 和 O—Ca—O 键角都发生了扭曲.所以,可以认为当掺杂进去 Sr²⁺和 Eu³⁺之后,由于离子半径的不同,会一定程度的导致晶格的畸变,从而导致键长键角的变化.



(a)CaWO₄ Rietveld 结构精修图谱



(b)CaWO₄:0.05Eu³⁺ Rietveld 结构精修图谱



(c)Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄:0.05Eu³⁺ Rietveld 结构精修图谱

图 2 CaWO₄、CaWO₄:0.05Eu³⁺ 和 Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺ Rietveld 结构精修图谱

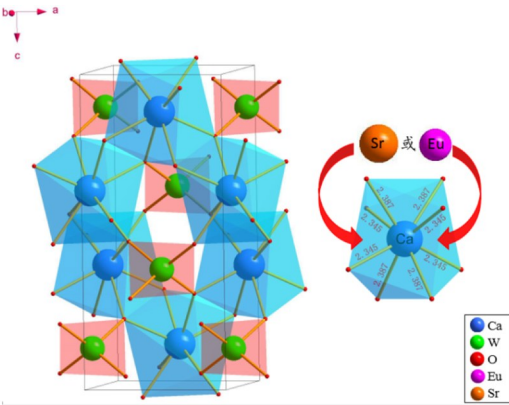


图 3 CaWO₄ 基质晶体结构

表 1 Rietveld 结构精修结果

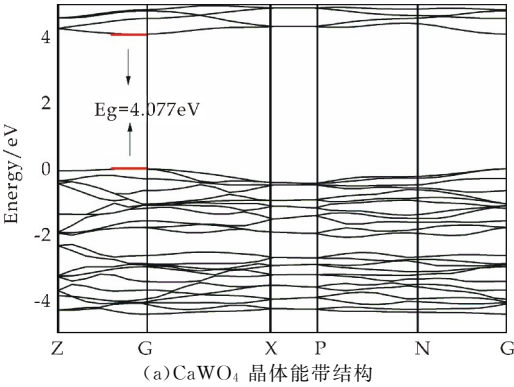
Parameters	CaWO ₄	CaWO ₄ :0.05Eu ³⁺	SCW:0.05Eu ³⁺
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	I41/a(88)	I41/a(88)	I41/a(88)
a=b/Å	5.243 493	5.252 527	5.255 114
c/Å	11.375 059	11.393 008	11.401 045
α=β=γ	90 °	90 °	90 °
V/Å ³	312.748	314.322	314.854
Z	4	4	4
R _p	10.29%	9.06%	9.85%
R _{wp}	7.21%	6.50%	6.92%
χ ²	4.583	3.591	3.472

表 2 CaWO₄、CaWO₄:0.05Eu³⁺ 和 Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺ 键长和键角

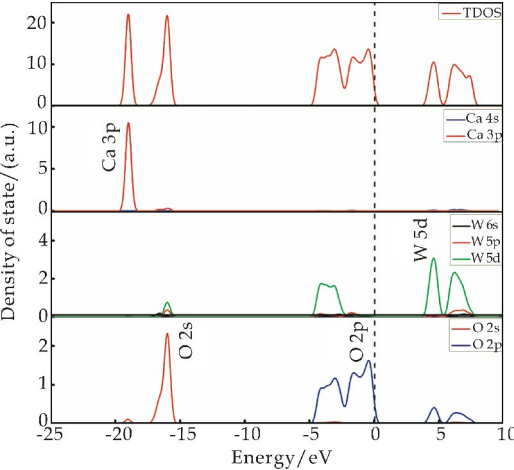
	Ca—O/Eu—O(Å)	W—O(Å)	O—W—O(°)				
CaWO ₄	2.387/2.346	1.917	104.61/119.7				
CaWO ₄ :0.05Eu ³⁺	2.436/2.411	1.837	105.49/117.76				
SCW;Eu ³⁺	2.422/2.408	1.851	105.43/117.9				
O—Ca—O/O—Eu—O(°)							
a	b	c	d	e	f	g	h
151.81	127.77	73.24	74.89	76.99	70.59	99.05	133.28
151.88	127.42	73.86	74.45	77.56	70.37	98.92	133.62
152.22	128.38	70.38	76.24	76.00	71.88	99.70	131.54

2.2 电子能带结构分析

根据晶体结构精修参数建模,基于密度泛函理论(DFT)第一性原理的方法,研究了 CaWO₄ 和 Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 晶体的能带结构和态密度.图 4 (a)~(b)分别是 CaWO₄ 晶体的能带结构和态密度图.从图 4(a)可以看出,费米能级位于能量零点处,禁带宽度为 4.077 eV,价带中能量的最高点和导带中能量的最低点均位于 G 对称点,所以它属于直接带隙半导体,也就是说它的导带的电子和价带空穴的复合属于直接复合,可以把能量几乎全部以光的形式释放出来.而且从图 4(b)CaWO₄ 晶体总态密度和各个原子分波电子态密度中可以看出价带的顶端是 O 的 2p 轨道做主要贡献,而导带的底端是 W 的 5d 轨道做主要贡献,说明 CaWO₄ 基质中存在着强烈的 O 到 W 的电荷迁移,这也说明了 CaWO₄ 本身就是一种很典型的自激活发光材料,可以作为一种优良的发光材料基质,这个也与文献所报道的结果是一致的^[13].



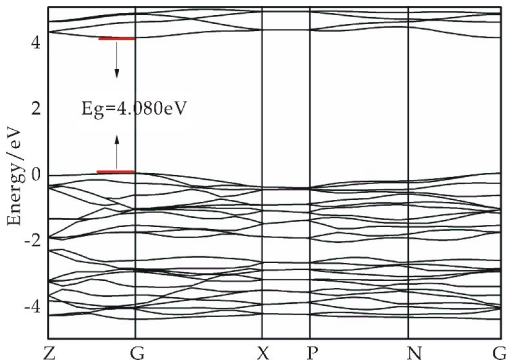
(a)CaWO₄ 晶体能带结构



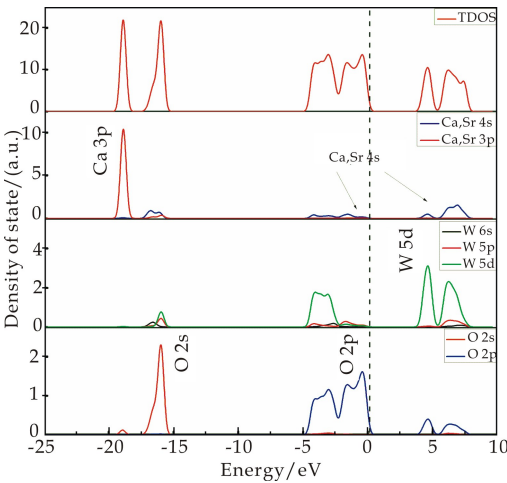
(b)CaWO₄ 晶体总态密度和各个原子分波电子态密度

图 4 CaWO₄ 晶体能带结构和态密度图

图 5(a)~(b)分别是 Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 晶体的能带结构和态密度图.从图 5 可以看出,当引入 Sr 之后,其仍然是一种直接带隙半导体,整体能带结构和态密度分布大体一致,没有发生较大变化,但是与未掺杂的 CaWO₄ 基质相比,禁带宽度变为 4.080 eV,略微增加.根据之前文献的报道,这个原因可能主要是因为由于 Sr²⁺ 和 Ca²⁺ 半径的不同,掺杂之后导致晶格畸变,导致了 W—O 键长的缩短,从而使得 W—O 原子轨道之间的相互作用增强,Ca、Sr 原子的分波电子态密度对总态密度的贡献也就会比未掺杂时的 Ca 原子对价带和导带的贡献更大,从而导致更高的带隙和晶体场强度的变化^[14].



(a)Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 晶体能带结构



(b)Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 晶体总态密度和各个原子分波电子态密度

图 5 Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 晶体能带结构和态密度图

2.3 发光性能分析

图 6 是 CaWO₄:0.05Eu³⁺ 在 617 nm 监测波长下的激发光谱图.从图 6 可以看出,该激发光谱图是由一系列尖锐的线状峰(300~500 nm)所组成.这些尖锐的线状峰分别对应 Eu³⁺ 4f 层的⁷F₀→⁵D₄ (364 nm),⁷F₀→⁵G_{2,3} (384 nm),⁷F₀→⁵L₆ (397 nm),⁷F₀→⁵D₃ (418 nm) 和⁷F₀→⁵D₂ (467

nm)跃迁.并且激发光谱中位于 397 nm 激发峰是最强的,此波长很好的与合成白光 LED 的近紫外芯片相匹配.此外,位于 467 nm 处的激发峰也较强,也可以很好的与合成白光 LED 所用的蓝光 LED 芯片相匹配.

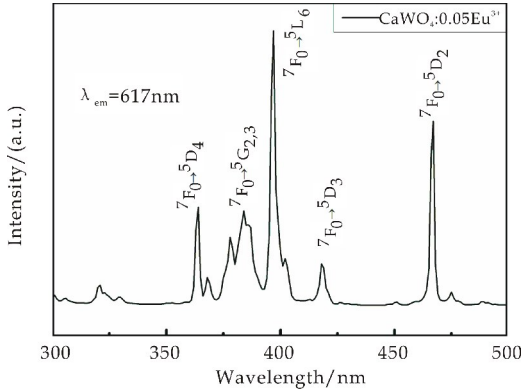


图 6 CaWO₄:0.05Eu³⁺ 荧光粉在 617 nm 监测波长下的激发光谱图

图 7 是 CaWO₄:xEu³⁺ (0,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.11)在激发波长为 397 nm 下的发射光谱图,插图是在 617 nm 处荧光粉发光强度随 Eu³⁺ 掺杂浓度变化的关系图.从图 7 可以看出,在 550~750 nm 的波长范围内,存在几组 Eu³⁺ 的 4f-4f 跃迁的锐发射峰谱线,分别对应于 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₁ (J=1,2,3,4)能级跃迁,从左往右依次为⁵D₀→⁷F₁ (593 nm),⁵D₀→⁷F₂ (617 nm),⁵D₀→⁷F₃ (656 nm),⁵D₀→⁷F₄ (703 nm),其中以 617 nm 处电偶极跃迁的发射峰为主发射峰.

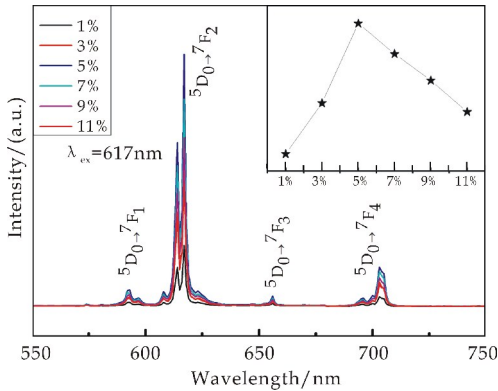


图 7 CaWO₄:xEu³⁺ (0,0.01,0.03,0.05,0.07,0.09,0.11)在激发波长为 397 nm 下的发射光谱图

从图 7 右上角附图还可以看出,随着一系列 Eu³⁺ 掺杂浓度的增加,当掺杂浓度小于 5% 时,荧光粉的发光强度逐渐增强,当掺杂浓度等于 5% 时,发光强度达到最大值,然而当 Eu³⁺ 浓度继续增加时,荧光粉的发光强度又开始逐渐降低,即发生了浓度猝灭现象.当 Eu³⁺ 的掺杂浓度达到最大掺

杂浓度时,持续增加 Eu^{3+} 浓度会使得两个紧邻的 Eu^{3+} 之间的距离缩短,从而会导致无辐射能量传递几率的增加,发光强度也会随之减弱^[15]. 其中发生非辐射能量传递的临界距离(R_c)可以通过如下公式表示:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right)^{1/3} \tag{1}$$

式(1)中: χ_c 为激活剂离子的临界掺杂浓度, N 是单位晶胞中能被激活剂离子取代的离子晶格的格位数, V 是晶胞的体积. 对于 CaWO_4 单位晶胞, $\chi_c = 0.05$, $N = 4$, $V = 312.748 \text{ \AA}^3$. 则根据式(1),可计算出 $R_c = 14.40 \text{ \AA}$. 稀土离子之间的无辐射能量传递主要是基于交换相互作用和电多极相互作用. 根据 Blasse^[16] 的报道,当 $R_c < 5 \text{ \AA}$ 时,能量传递主要是交换相互作用;当 $R_c > 5 \text{ \AA}$ 时,将会是电多极相互作用发挥主要的作用. 因此在浓度猝灭现象主要是电多极相互作用.

图 8 是 $\text{Sr}_y\text{Ca}_{0.95-y}\text{WO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 样品在 397 nm 激发下的发射光谱图,插图是在 617 nm 处样品发光强度随 Sr^{2+} 掺杂浓度变化的关系图. 从图 8 可以看出, $\text{Sr}_y\text{Ca}_{0.95-y}\text{WO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 样品的发射峰与 $\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射峰的形状和位置没有发生明显的改变,所有的发射光谱依然都是以 617 nm 处电偶极跃迁的发射峰为主发射峰,但是随着 Sr^{2+} 掺杂浓度的不同,发射峰强度出现了先上升后下降的现象,其中当 Sr^{2+} 的掺杂浓度为 0.02 时,样品的发光强度达到了最大值, $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 的发射强度大约是 $\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 发射强度的 1.5 倍. 根据 Judd-Ofelt 理论, Eu^{3+} 的发光特性与其所处基质晶格的对称性有关,其中位于 617 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁对 Eu^{3+} 周围局域环境是高度敏感的,而位于 593 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁对其是不敏感的. 通常而言,当 Eu^{3+} 占据非反演对称中心格位时,在发射光谱中将以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁红光发射为主导,而当 Eu^{3+} 占据高对称格位时,在发射光谱中将以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁橙光发射为主导. 因此,可以使用 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 发射峰的强度比值(R_{21})去评估在晶格中 Eu^{3+} 所处格位的对称性^[17,18].

$$R_{21} = \frac{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \tag{2}$$

如果对称性越低,那么 R_{21} 的值将会越高. 相反,对称性越高,那么 R_{21} 的值将会越低. 通过计算可以得到 $\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05$

Eu^{3+} 的 R_{21} 的值分别为 15.06 和 16.22 . 可以看出 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 R_{21} 值比 $\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 R_{21} 值更大,这也就表明 $2\%\text{Sr}^{2+}$ 的掺杂会使得 Eu^{3+} 格位对称性进一步降低到更加有利于红光发射,从而使得红橙光发射强度比率更大,从而也就会使得 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉有更强的红光发射.

图 9 是 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉和商用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标图. 从图 9 可以看出,与商用的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉色坐标 $(0.622, 0.651)$ 相比, $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的色坐标 $(0.655, 0.343)$ 更加接近标准的红光色坐标 $(0.671, 0.330)$,这说明了 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可以作为一种高效的白光 LED 用红色荧光粉.

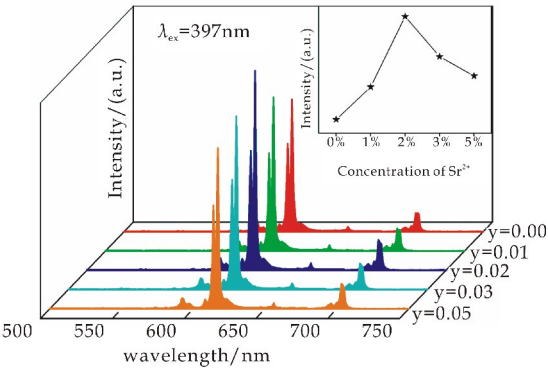


图 8 $\text{Sr}_y\text{Ca}_{0.95-y}\text{WO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) 在 397 nm 激发下的发射光谱图

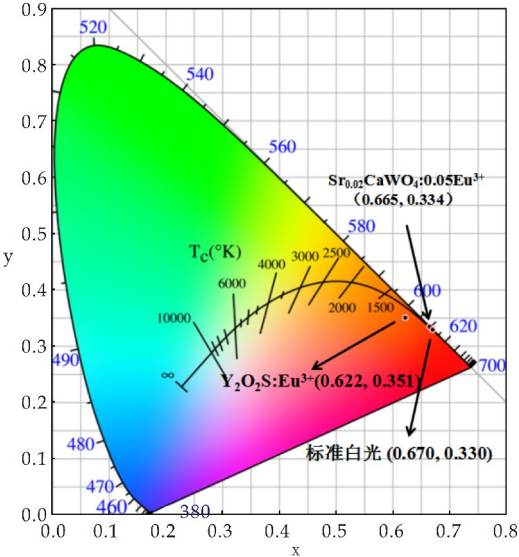


图 9 $\text{Sr}_{0.02}\text{CaWO}_4:0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉和商用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标图

3 结论

采用水热法成功地制备出一种新型的 SCW:

Eu 荧光粉,XRD 和 Rietveld 结构精修图谱都表明了所制备的荧光粉均为空间群为 I41/a(88)纯的四方相的白钨矿结构. 基于密度泛函理论对 CaWO₄、Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 基质的电子结构研究表明,CaWO₄、Sr_{0.02}Ca_{0.98}WO₄ 都是一种直接带隙半导体,禁带宽度分别为 4.077 eV 和 4.080 eV. Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺ 荧光粉在近紫外(397 nm)和蓝光区域(467 nm)处具有很强的吸收,并且在 617 nm 处 Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 跃迁具有很强的发射. 当 Sr²⁺ 引入到 CaWO₄:Eu³⁺ 荧光粉中时,发光强度增强了大约 1.5 倍. 并且 CIE 坐标显示,Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺ 荧光粉的色坐标(0.655,0.343)非常接近标准的红光色坐标(0.671,0.330). 这些研究结果表明了 Sr_{0.02}CaWO₄:0.05Eu³⁺ 荧光粉能够作为一种有前景的在 W-LED 中使用的红色荧光粉.

参考文献

[1] Ran W,Wang L,Zhang W,et al. A super energy transfer process based S-shaped cluster in ZnMoO₄ phosphors: Theoretical and experimental investigation[J]. Journal of Materials Chemistry C,2015,32(3):8 344-8 350.

[2] Guo Q,Liao L,Liu H,et al. Studies on Ce³⁺ positions and photoluminescence properties of La_{1.45}Ce_{0.05}Ba_{3.5}(SiO₄)_{1.5}(PO₄)_{1.5}F phosphor[J]. Journal of Luminescence,2016,178:1-5.

[3] 刘行仁. 白光 LED 固态照明光转换荧光体[J]. 发光学报,2007,28(3):291-301.

[4] Xia Z,Liu Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs[J]. Progress in Materials Science,2016,84:59-117.

[5] 洪广言. 稀土发光材料[M]. 北京:科学出版社,2011.

[6] Xu M,Wang L,Liu L,et al. Influence of Gd³⁺ doping on the luminescent of Sr₂P₂O₇:Eu³⁺ orange-red phosphors[J]. Journal of Luminescence,2014,146(1):475-479.

[7] Zhai Y,Zhang W,Yin Y,et al. Morphology tunable synthesis and luminescence property of NaGd(MoO₄)₂:

Sm³⁺ microcrystals[J]. Ceramics International,2016,43(1):841-846.

[8] 周 鹤,周志勇,曾 群,等. 溶胶-凝胶法制备 Li_{1.0}Nb_{0.6}Ti_{0.5}O₃:Eu³⁺ 红色荧光粉[J]. 发光学报,2018,39(7):909-914.

[9] Huang X,Li B,Guo H,et al. Molybdenum-doping-induced photoluminescence enhancement in Eu³⁺-activated CaWO₄ red-emitting phosphors for white light-emitting diodes[J]. Dyes & Pigments,2017,143:86-94.

[10] Wei B,Liu Z,Xie C,et al. Fast synthesis of red Li₃BaSrLn₃(WO₄)₈:Eu³⁺ phosphors for white LEDs under near-UV excitation by a microwave-assisted solid state reaction method and photoluminescence studies[J]. Journal of Materials Chemistry C,2015,47(3):12 322-12 327.

[11] Su Y,Li L,Li G. Synthesis and optimum luminescence of CaWO₄-based red phosphors with co-doping of Eu³⁺ and Na⁺[J]. Chemistry of Materials,2008,20:6 060-6 067.

[12] 王林香.Na⁺,Li⁺,Bi³⁺ 掺杂 CaWO₄:Eu³⁺ 荧光粉的制备及发光特性[J]. 高等学校化学学报,2018,39(1):25-31.

[13] 宋 杨.Dy³⁺/Eu³⁺ 掺杂钨钼酸盐微纳结构可控制备与发光机制研究[D]. 西安:西安理工大学,2016.

[14] Dong W K,Cho I S,Shin S S,et al. Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO₄ (M = Zn, Mg, Ca, Sr) compounds[J]. Journal of Solid State Chemistry France,2011,184(8):2 103-2 107.

[15] 李桂芳,杨 倩,卫云鸽. 复合钙钛矿型 NaLaMgWO₆:Eu³⁺ 红色荧光材料的制备及发光性能研究[J]. 无机材料学报,2017,32(9):936-942.

[16] Blasse G. Energy transfer in oxionic phosphors[J]. Physics Letters A,1968,28(6):444-445.

[17] Liang Z,Mu Z,Wang Q,et al. The synthesis and luminescence properties of a novel red-emitting phosphor: Eu³⁺-doped Ca₉La(PO₄)₇[J]. Applied Physics A,2017,123(10):612.

[18] Su J,Mi X,Sun J,et al. Tunable luminescence and energy transfer properties in YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺, phosphors[J]. Journal of Materials Science,2017,52(2):782-792.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0108-05

B₂O₃/Al₂O₃ 比例对硼酸盐玻璃结构及热性能的影响

乔荫颇^{1,2}, 李新宇¹, 陈 璞¹, 李明阳¹, 王答成²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 彩虹集团公司, 陕西 咸阳 712021)

摘 要:采用熔融冷却法制备了不同 B₂O₃/Al₂O₃ 比例的 B₂O₃-ZnO-Na₂O-Al₂O₃ 系硼酸盐玻璃,并通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、Raman 光谱、密度测试及示差扫描量热法(DSC)等对玻璃的结构和热性能进行了表征,并研究了 B₂O₃/Al₂O₃ 比例对其结构和性能的影响.研究表明,制备得到的玻璃样品的网络结构主要由[BO₃],[BO₄]和[AlO₄]相连的方式构成基本网络骨架.随玻璃基质中 B₂O₃/Al₂O₃ 比例降低(Al₂O₃ 含量增加),Al³⁺ 的存在形式由[AlO₄]向[AlO₆]转变,使得其网络结构致密性改变,密度及折射率随之变化.热性能分析表明玻璃的热稳定性参数 ΔT 大于 100,表明制备的硼酸盐玻璃具有较为优异的热性能和良好的稳定性.

关键词:硼酸盐玻璃; B₂O₃/Al₂O₃ 比例; 玻璃结构; 热稳定
中图分类号:TQ171.73 **文献标志码:**A

Effete of B₂O₃/Al₂O₃ ratio on the structure and thermal property for borate glasses

QIAO Yin-po^{1,2}, LI Xin-yu¹, CHEN Pu¹, LI Ming-yang¹, WANG Da-cheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Irico Group Corporation, Xianyang 712021, China)

Abstract:In this paper, B₂O₃-ZnO-Na₂O-Al₂O₃ system Aluminum borate glasses with different B₂O₃/Al₂O₃ molar ratio were prepared using melt-quench method. The structure and thermal properties of the glasses were characterized by XRD pattern,FT-IR spectrum,Raman spectrum, density, refractive index and DSC. The effect of B₂O₃/Al₂O₃ within glass composition on glass structure and thermal properties was further studied. It is concluded that the glass network is mainly composed of [BO₃],[BO₄] and [AlO₄],which linked together to constitute the basic network skeleton. As a glass network intermediate, Al³⁺ changed its structure from the [AlO₄] form to [AlO₆] form according to the ratio of B₂O₃/Al₂O₃. Thus,the density and the refractive index of glasses varied as the density of glass network. Thermal stability parameters of glass (ΔT) are greater than 100,which showed the

* 收稿日期:2018-08-11
基金项目:国家自然科学基金项目(51472151); 陕西省科技厅国际科技合作计划项目(2017KW-024); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1331)
作者简介:乔荫颇(1981—),男,河南孟津人,讲师,博士,研究方向:纳米功能材料、生物环境材料、光功能玻璃材料

borate glass has more excellent thermal properties and good stability.

Key words: borate glass; $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio; glass structure; thermal stability

0 引言

硼酸盐体系玻璃具有透过率高、光学性能优良、声子能量低和熔融温度较低等特点,已成为实用的玻璃体系,尤其是其可以作为功能发光玻璃的基体材料,在显示器、照明及光通讯中有广泛的应用^[1-4].

理论上, B_2O_3 可以单独形成玻璃,但其软化点低、化学稳定性差,并无多大实用价值. 通过在硼酸盐玻璃中加入玻璃调整体和中间体物质,可以改变硼酸盐玻璃的结构从而大幅度改善玻璃的性能. Al_2O_3 是典型的玻璃中间体,在玻璃中的结构与其在玻璃中的配位数密切相关,已成为主要的玻璃结构及性能的调整物质^[5-7].

近年来,很多研究者都致力于含 B_2O_3 和 Al_2O_3 玻璃的研究^[8-10]. 同时也探讨了 Al_2O_3 作为复合组分对玻璃结构及性能的影响^[11,12].

本文中选用 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 为基础玻璃组分,通过调整玻璃组分中的硼和铝的用量,制备了一系列含有不同 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的硼酸盐玻璃. 通过 X 射线衍射、红外、拉曼光谱及热性能等的对比分析,研究了硼酸盐玻璃中的 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例对其结构及性能的影响,为进一步制备性能优良的功能玻璃基质材料提供了一定的研究基础.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用高温熔融-冷却法制备了一系列 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃. 实验试剂为 B_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 ZnO 和 Na_2CO_3 , 以上试剂均为分析纯原料,使用时不用经过进一步提纯.

实验样品中的玻璃组成主要包含 B_2O_3 、 ZnO 、 Na_2O 和 Al_2O_3 等,在实验中为研究 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的影响,保持 ZnO 和 Na_2O 摩尔分数不变,调节 B_2O_3 和 Al_2O_3 的摩尔分数,同时保持两者总和相等. 实验样品组成如表 1 所示.

样品的制备流程如下:将原料按计量比准确称量,在研钵中经充分研磨混匀后置于刚玉坩埚中,放入升降炉升温,升温速率控制在 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 温度升至 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温熔制 3 h ,随后将熔融的玻璃液

迅速浇铸在模具上成型并在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中退火 2 h ,随炉冷却至室温. 退火后的玻璃样品按照测试要求进行切割、抛光备用.

表 1 实验样品组成

Sample	B_2O_3	ZnO	Na_2O	Al_2O_3
A1	77	8	15	—
A2	75	8	15	2
A3	73	8	15	4
A4	71	8	15	6
A5	69	8	15	8
A6	67	8	15	10
A7	62	8	15	15
A8	59	8	15	18
A9	56	8	15	21

1.2 玻璃样品的结构及性能表征

样品的结构及性能表征采用日本 Rigaku D/max 2200PC 型 XRD 进行. 测试条件如下: $\text{CuK}\alpha$ 射线,波长 $\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描范围 $10^\circ\sim80^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° .

样品的组成特征红外光谱采用德国布鲁克 (Bruker) VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪进行表征. 采用 KBr 压片法进行测试. 波数范围 $400\sim4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$,波数分辨率 1 cm^{-1} .

样品的结构拉曼光谱采用英国 Renishaw 公司的集成共聚焦拉曼光谱仪进行光谱测试,激光的光源为氩离子激光器,激光波长为 785 nm .

样品的密度基于阿基米德法测量并计算得到. 样品的折射率使用 V 棱镜法测试得到.

样品的热学性能采用德国生产的 NETZSCH STA449F3 型同步热分析仪进行分析测试. 测试气氛为氮气,升温速率控制在 $10\text{ K}/\text{min}$. 灵敏度为 $1\text{ mW}/\text{mg}$. 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,测试的温度范围设定为 $25\text{ }^\circ\text{C}\sim900\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 不同 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的玻璃的结构

图 1 为不同 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比的玻璃样品的 X 射线衍射图谱. 由图 1 可知, X 射线衍射图谱在 $20\text{ }^\circ\text{C}\sim30\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $40\text{ }^\circ\text{C}\sim50\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内都呈现出宽化的非晶态的弥散的散射峰,说明样品呈现非晶态的玻璃相结构,没有晶体生成. 制备的硼酸盐发光玻璃退火后成型良好,外观上为无色透明,表面平整

且无气泡。

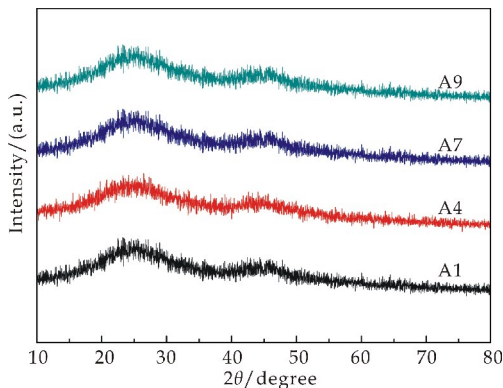


图 1 玻璃试样的 XRD 图谱

图 2 为硼酸盐玻璃样品的红外光谱. 在图 2 中 $400 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在多个吸收峰. 位于 $1\,532 \sim 1\,320\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收属于 $[\text{BO}_3]$ 中 O—B—O 键的反对称伸缩振动, $1\,285 \sim 1\,130\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收属于 $[\text{BO}_3]$ 的 B—O 键的对称伸缩振动, $1\,120 \sim 985\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收属于 $[\text{BO}_4]$ 的 B—O—B 键的反对称伸缩振动, $962 \sim 893\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收属于 $[\text{BO}_4]$ 中的 B—O—B 键的对称伸缩振动, $830 \sim 610\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收属于 $[\text{BO}_3]$ 基团 B—O—B 的弯曲振动, 470 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 $[\text{AlO}_6]$ 中 Al—O 键的弯曲振动, 770 cm^{-1} 附近的吸收属于 $[\text{AlO}_4]$ 的 Al—O 伸缩振动. 由此可说明, 所制备的玻璃样品是以 $[\text{AlO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 构成的混合网络结构. 此外, 这些特征吸收峰型均比较宽, 表明玻璃样品为非晶态, 网络结构是无序的. 与上图的 X 射线衍射分析结果一致^[13,14].

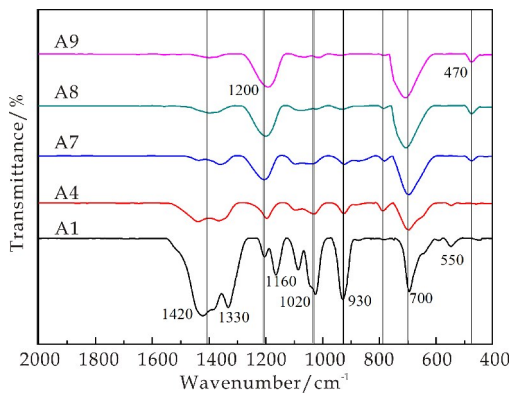


图 2 玻璃样品的红外光谱

随着 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的减小, 玻璃的吸收强度随之发生变化, 这归因于 Al^{3+} 对游离氧的争夺而对硼原子的配位产生影响. 随着 Al_2O_3 含量的增加, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例减小, 硼的总量减小, $[\text{BO}_3]$ 的吸收强度也逐渐减小, $1\,532 \sim 1\,320\text{ cm}^{-1}$

范围内归属于 $[\text{BO}_3]$ 中 O—B—O 键的反对称伸缩振动吸收峰峰强度逐渐减小. 当过多的 Al_2O_3 以高配位状态处于网络外体中时, 则破坏了玻璃的网络结构, 玻璃结构变得疏松, 此时 470 cm^{-1} 处 $[\text{AlO}_6]$ 的 Al—O 键的弯曲振动峰逐渐增强.

图 3 为样品的拉曼光谱图. 图中 $1\,520\text{ cm}^{-1}$ 的峰为—OH 键(即氢键)的弯曲振动峰, 是由于硼酸盐玻璃易吸水造成的. 800 cm^{-1} 附近的吸收峰为 B—O—B 伸缩振动, 它是由 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 组成的硼氧基团如 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 、 $(\text{B}_5\text{O}_2)^{1-}$ 等所引起的. 468 cm^{-1} 处的峰为硼氧环中三角体 $[\text{BO}_3]$ 的振动, 随着 Al_2O_3 含量的增加, 玻璃样品的振动峰强度逐渐减小, 表明 $[\text{BO}_3]$ 含量是逐渐减小的. 770 cm^{-1} 产生的强偏振峰, 是由具有一个 $[\text{BO}_4]$ 单元的六元硼酸盐环的对称振动. 随着 Al_2O_3 含量的增大, 位于 800 cm^{-1} 的散射峰强度升高, 770 cm^{-1} 的峰降低, 这表明含有两个 $[\text{BO}_4]$ 的四硼酸盐基团在减少. Al_2O_3 含量为 6% 时, 770 cm^{-1} 峰几乎消失^[15,16].

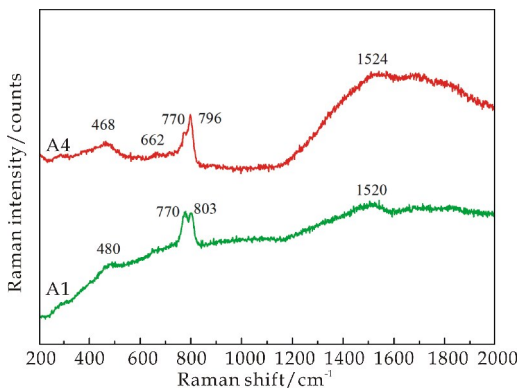


图 3 A1 和 A4 玻璃样品的拉曼光谱

2.2 不同 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例玻璃的密度及折射率

图 4 为玻璃样品的密度及折射率随玻璃中 Al_2O_3 含量的变化关系. 由图 4 可以看出, 其密度随 Al_2O_3 含量的增加先有所减小, 然后逐渐增大. 在 Al_2O_3 含量由 0~25 mol% 的变化过程中, 由不含 Al_2O_3 时的 2.30 g/cm^3 增大到 Al_2O_3 含量为 15 mol% 时的 2.475 g/cm^3 , 增长幅度达 7.6%, 而后逐渐减小. 当 Al_2O_3 含量为 6 mol% 时, 玻璃的密度最小, 为 2.19 g/cm^3 , 最大密度与最小密度变化幅度约为 13%.

这是由于在 Al_2O_3 掺杂量较少时 Al^{3+} 均以 $[\text{AlO}_4]$ 基团存在, 由于 $[\text{AlO}_4]$ 作为网络形成体其体积较 $[\text{BO}_3]$ 大, 故其密度减小. 当 Al_2O_3 加入量较多时, 游离氧不足, 此时, Al^{3+} 以 $[\text{AlO}_6]$ 基团

作为网络外体填充于玻璃网络间隙. Al³⁺ 的积聚作用大于其他的作用, 增加了玻璃网络的紧密程度, 使玻璃密度又有所增大^[17,18].

同时, 玻璃样品的折射率也呈现出同样的变化趋势. 主要原因是由于玻璃的折射率受网络致密度的影响较大, 较大的网络致密度会导致材料具有较大的密度和折射率, 反之亦然. 但是玻璃的密度也不是无限增大的, 过量的 Al₂O₃ 的引入, 导致其与玻璃形成体争夺桥氧, 玻璃形成体 B₂O₃ 含量的逐渐减少导致玻璃结构较为疏松, 密度又会随之减小, 折射率也随之而减少.

在硼酸盐体系玻璃中, 当 B₂O₃/Al₂O₃ 比例逐渐降低时, 制备的玻璃样品呈现由无色透明逐渐变至乳浊而失透, 表明玻璃样品发生了分相. 导致分相的原因是由于 B₂O₃/Al₂O₃ 比例越小, 玻璃形成体含量减少, Al₂O₃ 的含量增高, 过多的 Al₂O₃ 由于游离氧的缺乏以 [AlO₆] 处于网络间隙, 过多的非桥氧破坏了玻璃的网络结构而分相, 致使玻璃出现乳浊现象^[19].

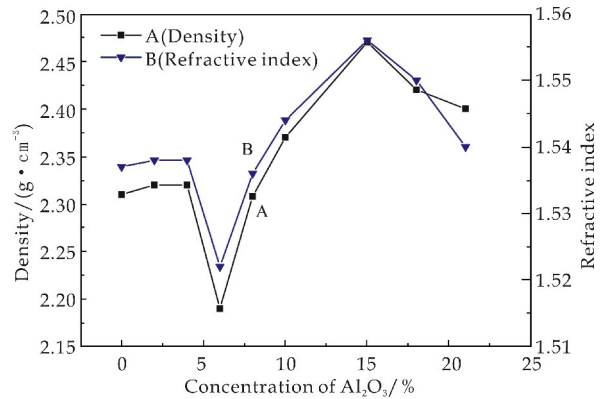


图 4 硼酸盐玻璃的密度及折射率随 Al₂O₃ 含量的变化曲线

2.3 不同 B₂O₃/Al₂O₃ 比例玻璃的热性能

图 5 为玻璃样品的 DSC 测试曲线, 玻璃样品的特征温度 T_g、T_x、T_p (最佳析晶温度) 及其稳定性参数 ΔT 如表 2 所示. 由图 5 可知, 随着 B₂O₃/Al₂O₃ 摩尔比的减小 (Al₂O₃ 含量增大), T_g、T_x、T_p 均呈现出先增大后减小的变化趋势, 且随着 Al₂O₃ 在玻璃中所占比例的增大, 玻璃的析晶峰变的较为平滑, 当 Al₂O₃ 含量达到 20 mol% 时, 析晶峰变的尖锐并且向低温区域偏移, 表明玻璃的析晶性能增强, 玻璃结构遭到破坏, 变得较为疏松.

从表 2 可以看出, 大多数玻璃的 ΔT 都大于 100 °C, 表明这些玻璃的稳定较好. 综合比较, 以 A4 玻璃样品的热稳定性较为突出.

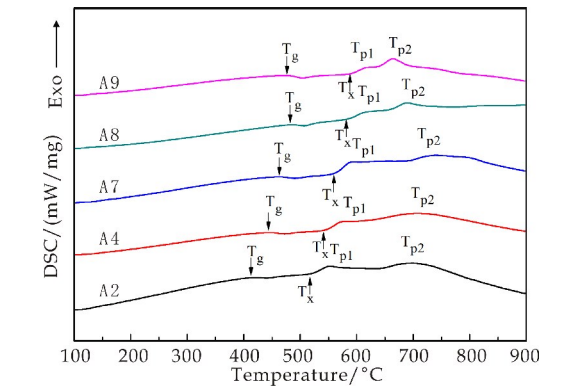


图 5 玻璃试样的 DSC 曲线 (10 K/min)

表 2 硼酸盐玻璃特征温度 (T_g、T_x、T_p 和 ΔT)

编号	T _g /°C	T _x /°C	T _{p1} /°C	T _{p2} /°C	ΔT
A2	422	515	551	697	93
A4	441	547	578	714	106
A7	462	563	590	728	101
A8	480	577	611	689	97
A9	477	581	615	665	104

玻璃样品的特征温度参数 T_g、T_x、T_p 和 ΔT 的变化主要是由于随着 Al₂O₃ 在玻璃中所占比例不断增大, Al³⁺ 夺取非桥氧, 以 [AlO₄] 进入玻璃网络, 使玻璃网络结构连接更加紧密, T_g、T_x、T_p 和 ΔT 不断增大, 玻璃的析晶能力变差, 热稳定性增强. 当玻璃体系中提供的游离氧不足时, Al³⁺ 会以 [AlO₆] 作为网络外体存在于玻璃网络间隙. 当其含量过高时, 玻璃体系中非桥氧的增多使得玻璃的结构遭到破坏, 玻璃易发生分相或析晶, 玻璃的热稳定性则随之降低^[20].

3 结论

本文中选用 B₂O₃-ZnO-Na₂O-Al₂O₃ 为基础玻璃组分, 通过调整玻璃组分中的硼和铝的用量, 制备了一系列含有不同 B₂O₃/Al₂O₃ 比例的硼酸盐玻璃. 通过 X 射线衍射、红外、拉曼光谱及热性能等的对比分析, 研究了硼酸盐玻璃中的 B₂O₃/Al₂O₃ 比例对其结构及性能的影响, 得出了以下结论: X 射线衍射、红外和拉曼光谱表明, 硼酸盐玻璃结构主要是以 [AlO₄]、[AlO₆]、[BO₃] 和 [BO₄] 构成的混合网络结构, B³⁺ 主要以 [BO₃] 形式存在为主, Al³⁺ 则随着 B₂O₃/Al₂O₃ 摩尔比的变化, 由 [AlO₄] 逐渐转变为 [AlO₆]. 随玻璃中 B₂O₃/Al₂O₃ 比例的变化, 玻璃的内部网络结构致密性发生变化, 导致其密度和折射率呈现先减小后增大的变化. 此外, 热分析表明, 玻璃样品的热稳定参数均接近 100, 具有较好的热稳定性.

参考文献

- [1] Pawar P P, Munishwar S R, Gedam R S. Eu_2O_3 doped bright orange-red luminescent lithium aluminoborate glasses for solid state lighting[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 200: 216-224.
- [2] Usui Y, Okada G, Kawaguchi N, et al. Scintillation and optical properties of $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses and glass-ceramics[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57(4): 046 203.
- [3] Yuliantini L, Hidayat R, Djamel M, et al. Development of Sm^{3+} doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glasses for optical gain medium[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2018, 482: 86-92.
- [4] Malashkevich G E, Kouhar V V, Pestryakov E V, et al. Spectral-luminescent and laser properties of the $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)(2)\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Optical Materials*, 2018, 76: 253-259.
- [5] Shi J, He F, Xie J L, et al. Kinetic analysis of crystallization in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ glass-ceramics[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2018, 491: 106-113.
- [6] Zhang L L, Lu Y D, Kang J F, et al. Selection of optimum composition of aluminoborosilicate glasses with excellent dielectric properties according to orthogonal experiment design[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(7): 5 746-5 752.
- [7] Darwish H, Gomaa M M. Effect of compositional changes on the structure and properties of alkali-alumino borosilicate glasses[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2006, 17(1): 35-42.
- [8] Zhu Q G, Wang H P, Tian Y, et al. The forming region and mechanical properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 13 810-13 816.
- [9] Kamitsos E I, Karakassides M A, Chrysos G D. A vibrational study of lithium borate glasses with high Li_2O content[J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1987, 28(5): 203-209.
- [10] Lakshminarayana G, Baki S O, Lira A, et al. Effect of alkali/mixed alkali metal ions on the thermal and spectral characteristics of Dy^{3+} : $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glasses[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2018, 481: 191-201.
- [11] Lee T H, Cho S H, Lee T G, et al. Carbon nanotube/graphene oxide-added $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass/ Al_2O_3 composite as substrate for chip-type supercapacitor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(7): 3 156-3 167.
- [12] Luo X F, Ren L C, Hu Y K, et al. Fabrication and performance of dielectric tape based on $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass/ Al_2O_3 for LTCC applications[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 6 354-6 361.
- [13] 干福熹. 玻璃的光学和光谱性质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [14] Fan H, Gao G, Wang G, et al. Infrared, Raman and XPS spectroscopic studies of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(12): 541-545.
- [15] 于再超. 物质间相互作用对拉曼散射影响的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2012.
- [16] Jr C F W, Pierce E M, Burton S D, et al. Deep-UV Raman spectroscopic analysis of structure and dissolution rates of silica-rich sodium borosilicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(10): 2 170-2 177.
- [17] Baek J Y, Shin S H, Kim S H, et al. Thermal history driven molecular structure transitions in alumino-borosilicate glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(8): 3 271-3 275.
- [18] Radu D, Ghizdave Z. Optical properties versus structural packing density for $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Glasses[J]. *Journal of Materials*, 2018, 48(2): 268-272.
- [19] Liu H, Youngman R E, Kapoor S, et al. Nano-phase separation and structural ordering in silica-rich mixed network former glasses[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(23): 15 707-15 717.
- [20] Ojha P K, Rath S K, Sudarshan K, et al. A correlation study of subnanoscopic free volume and thermo-physical properties of modified borosilicate glasses with progressive substitution of B_2O_3 by Al_2O_3 [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, 27(SI-1): S231-S238.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0113-05

改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料的制备及其抗菌性能

刘俊莉^{1,2}, 邵建真², 刘 辉², 蔡永华¹

(1. 广明源光科技股份有限公司, 广东 江门 529728; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用水浴法制备改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料,以蒙脱土(MMT)作为氧化锌(ZnO)/石墨烯复合量子点的载体,有效防止纳米粒子的团聚,同时抑制 ZnO 量子点表面光生电子和空穴的复合,系统地研究了改性剂种类、MMT 用量等对复合材料抗菌性能的影响.通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)等对所得产物的组分、形貌和结构进行表征.结果表明:采用十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)改性 MMT 制备的复合材料比采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性 MMT 及未改性 MMT 制备的复合材料具有更优异的抗菌性能,当改性 MMT/ZnO/GQDs 复合材料中 MMT 与 Zn 的比例为 12% 时,其抗菌性能最佳,最小抑菌浓度达到 1.8 mg/mL.

关键词:MMT/ZnO/GQDs; OTAC; CTAB; 抗菌性能
中图分类号:O64 **文献标志码:**A

Preparation and antibacterial properties of MMT/ZnO/GQDs nanocomposites

LIU Jun-li^{1,2}, SHAO Jian-zhen², LIU Hui², CAI Yong-hua¹

(1. Guangmingyuanguang Science & Technology Co., Ltd., Jiangmen 529728, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this study, the modified MMT/ZnO/GQDs nanocomposites were prepared by water bath method with MMT as the carrier of ZnO/Graphene quantum dots conjugates to avoiding agglomeration of particles. The addition of graphene quantum dots (GQDs) could effectively suppress the combination of electrogenerated electrons and holes on the surface of ZnO. The effects of modifier's type and the amount of MMT on the antibacterial properties of the composites were investigated in detail. The composition, morphology and structure of the obtained reaction products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffractometry (XRD). The results showed that the composites prepared by octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) modified MMT has more excellent antibacterial properties than that prepared with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) modified MMT and unmodified MMT. The Modified MMT/ZnO/GQDs composites indicated the superior antibacterial properties with the minimum inhibitory concentration was 1.8 mg/ml when the ratio of MMT to Zn in 12%.

Key words:MMT/ZnO/GQDs; OTAC; CTAB; antibacterial properties

* 收稿日期:2018-09-27
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ5083); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0114); 广明源光科技股份有限公司横向科研项目
作者简介:刘俊莉(1986—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:纳米复合抗菌材料

0 引言

近年来,随着资源的过度开发,环境破坏日益严重,由此导致了各种致病细菌、真菌和病毒引起的疾病(例如非典、禽流感、猪流感等)严重威胁着人类的健康^[1-3]. 因此,各种抗菌材料的研发成为医学研究的重点,其中无机抗菌材料由于其优良的安全性、耐久性和化学稳定性^[4-6],且使用方便,得到了越来越重要的应用. 目前应用比较广泛的无机抗菌材料主要有:银系抗菌材料、金属离子抗菌材料、光催化抗菌材料、活性氧化物类抗菌材料等. 其中活性氧化物类抗菌材料拥有良好的生物相容性、安全性以及长效性,越来越受到青睐. 对于活性氧化物抗菌材料的研究,人们最先关注的是以氧化锌(ZnO)、氧化钙、氧化镁为代表的活性氧化物,发现它们都具有良好的抗菌性,甚至较低浓度的氧化物在无光条件下也显示出了优异的抗菌性能.

ZnO 是一种宽禁带 II、VI 族化合物半导体材料,具有规整的六角形纤锌矿结构,本身为白色,稳定性好,高温下不变色、不分解、价格低廉、资源丰富,已成为无机抗菌剂研究的热点之一. 相关研究结果表明^[7]:纳米 ZnO 尺寸越小,或表面缺陷越多,其抗菌性能越好. 但是,作为一种光催化型抗菌剂,ZnO 本身存在禁带宽度大、光生电子-空穴对易复合^[8,9]等问题,制约了其应用范围. 近年来,随着人们对石墨烯、碳纳米管等碳材料研究的逐渐深入,一种尺寸更小的零维碳材料-碳量子点(carbon nano dot),由于具有生物相容性高、表面易移接等特点而备受关注^[10,11]. 然而,量子点本身尺寸较小,易团聚,需要在其表面修饰有机聚合物或是将其负载在基材上,以使其稳定存在.

基于以上研究背景,本文采用水浴法制备改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料,以蒙脱土(MMT)作为氧化锌(ZnO)/石墨烯复合量子点(GQDs)的载体,有效防止纳米粒子团聚,同时抑制 ZnO 量子点表面光生电子和空穴的复合,系统地研究了改性剂种类、MMT 用量等对复合材料抗菌性能的影响;采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对产物的物相和形貌进行了表征.

1 实验部分

1.1 实验药品

醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$, 天津市致远化学试剂有限公司);十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司);十八烷基三甲基氯化铵($\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClN}$,

AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司);氢氧化钾(KOH, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇(EtOH , 99.7%, 天津市河东区红岩试剂厂),实验中所用水均为去离子水.

1.2 石墨烯量子点(GQDs)的制备

取 4 g 柠檬酸(CA)放入 50 mL 烧杯中,加热至 200 °C,反应 30 min,得到橙色液体;在剧烈搅拌下,加入 200 mL 浓度为 10 mg/mL 氢氧化钠(NaOH)水溶液,调节体系 pH 至 7.0,透析 24 h 后旋转蒸发,即得 GQDs 水溶液.

1.3 钠基蒙脱土的有机改性

取 10 g Na-MMT 分散于 200 mL 去离子水中,在 80 °C 水浴环境下高速搅拌 30 min,接着静置 2 h. 取一定量的 OTAC、CTAB 搅拌溶于 50 mL 去离子水中,待其完全溶解后,加入钠基蒙脱土溶液中,继续在 80 °C 高速搅拌 2 h,反复抽滤去除氯离子,将滤饼置于 100 °C 烘箱中干燥 24 h,研磨,即得有机改性 Na-MMT.

1.4 改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料的制备

取 0.50 g 氢氧化钾(KOH)放入装有 50 mL 乙醇溶液的小烧杯中,磁力搅拌 30 min 后待用;取 0.98 g 醋酸锌放入装有 100 mL 乙醇溶液的烧杯中,磁力搅拌 30 min 后加入 GQDs 水溶液超声 10 min,接着加入改性 MMT,并将溶液倒入三口烧瓶中,60 °C 水浴加热,搅拌回流 30 min,加入之前待用的 KOH 乙醇溶液继续加热 20 min,接着 95 °C 反应 5 h. 冷却至室温后,用醇与水反复交替离心 3 遍,即得改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料.

1.5 样品的分析与表征

采用日本 Rigaku 的 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪对样品的物相和层间距进行分析, ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$);采用日本电子 S-4800F(场发射)型扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行观察分析.

2 结果与讨论

2.1 改性 MMT 的结构表征

图 1 为未改性 MMT, CTAB、OTAC 改性 MMT 的 XRD 图谱,未改性的 MMT 在 $2\theta = 7.0^\circ$ 的衍射峰对应于 MMT 的特征峰,而 CTAB 和 OTAC 改性 MMT 的特征衍射峰出现在角度更小的位置,衍射峰向左发生了偏移,根据衍射公式 $\lambda = 2d\sin\theta$,表明 MMT 的层间距 d 增大,且 OTAC 改性的 MMT 衍射峰角度比 CTAB 改性 MMT 更小,说明 OTAC 改性 MMT 的层间距 d 更大,这可

能是由于 OTAC 比 CTAB 的烷基部分多 2 个亚甲基 (—CH₂—), 当有机阳离子的氨基部分进入到蒙脱土片层当中时, 其烷基链也会跟着进入层间, 进而将片层撑得更开, 该结构有利于 ZnO/GQDs 量子点嵌入 MMT 层间。

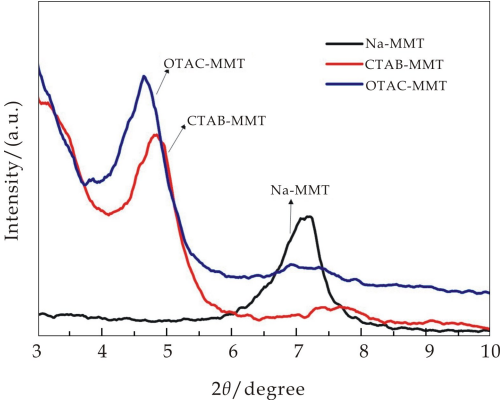


图 1 不同 MMT 的 X 射线衍射图谱

图 2 为 CTAB 和 OTAC 改性前后 MMT 的 SEM 照片, 图 2(a) 为未改性的 MMT, 其表面较为致密, 层间间隙较小。图 2(a)、(b) 分别为 CTAB 和 OTAC 改性后的 MMT, 层间变得更为疏松, 层间距有所扩大, 有利于 ZnO/GQDs 量子点的嵌入, SEM 照片与 XRD 结果一致, 说明成功制备了改性 MMT。

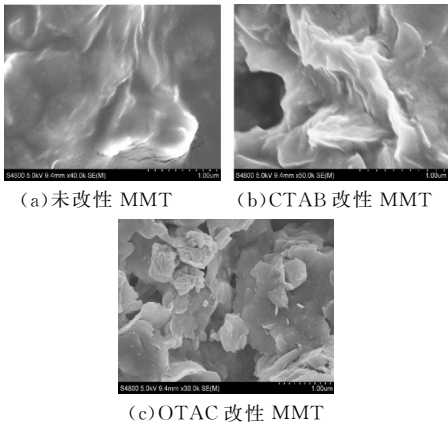


图 2 改性前后蒙脱土的 SEM 照片

2.2 改性 MMT/ZnO/GQD 的结构及抗菌性能分析

图 3 是采用不同改性剂所制备的改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料的 SEM 照片。从图 2~3 可以看出, 采用 OTAC 改性 MMT 所制备的复合材料的层间空隙比 CTAB 改性 MMT 所制备的复合材料大, 这与 XRD 的结果一致。由于改性后 MMT 的层间距有所扩大, 利于更多的 ZnO/GQDs 量子点嵌入在 MMT 层当中, 有效解决了 ZnO/GQDs 量子点的分散问题, 利于复合材料发挥协同抗菌作用。

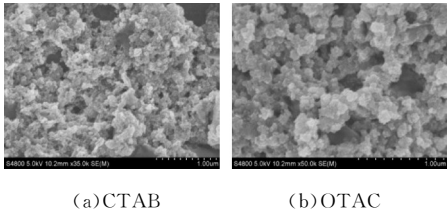


图 3 采用不同改性剂所制备的改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料的 SEM 照片

为了考察改性剂种类对所制备的改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料的抗菌性能的影响, 对改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料进行了最小抑菌浓度测试, 结果如图 4 所示。图 4(a) 的最低抑菌浓度为 2.0 mg/mL, 图 4(b) 的最低抑菌浓度为 1.8 mg/mL, 对比说明, 加入 OTAC 改性 MMT 所制备的复合材料的抗菌性能更优。同时, 平板抗菌实验如图 5 所示也说明了 OTAC 改性 MMT 所制备的复合材料的抗菌性能优于 CTAB, 这与 MIC 的测试结果一致。

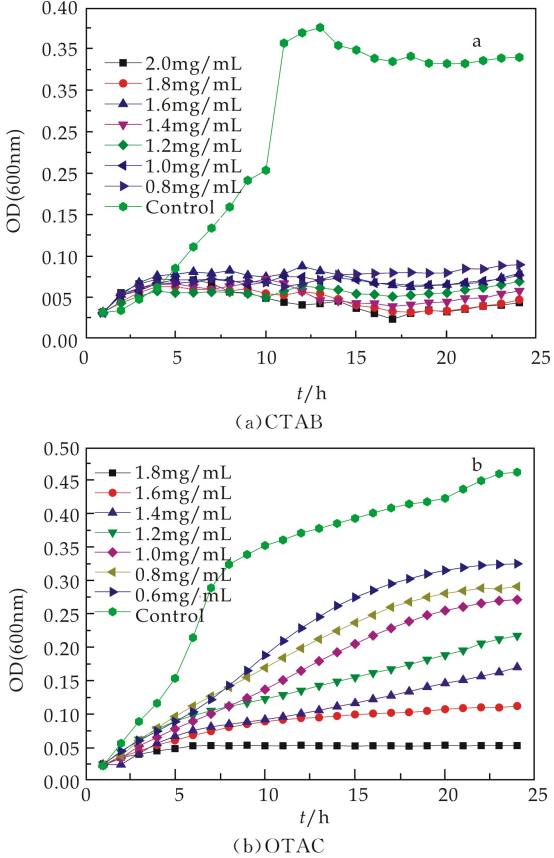


图 4 采用不同改性剂所制备的改性 MMT/ZnO/GQDs 复合材料的 MIC 生长曲线图

上述抗菌性能测试结果与复合材料的结构密切相关, 如 XRD 测试结果表明: 采用 OTAC 改性 MMT 的层间距有明显提高, 利于纳米粒子的嵌

入;SEM 测试结果显示,采用 OTAC 改性 MMT 所制备的复合材料 ZnO/GQDs 量子点较为均匀地分布在 MMT 层间.因此,采用 OTAC 改性 MMT 所制备的复合材料抗菌性能较好.

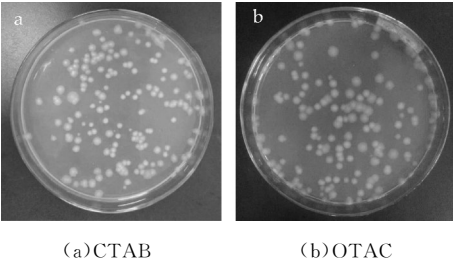


图 5 采用不同改性剂所制备的改性 MMT/ZnO/GQDs 复合材料的菌落生长情况

2.3 MMT 用量对复合材料结构及抗菌性能影响

图 6 是 MMT 用量对改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料 SEM 测试结果的影响.从图 6 可以看出:蒙脱土呈超薄片层结构,ZnO/GQDs 量子点成功地分散在 MMT 片层间.通过对比发现,随着 MMT 含量的增加,体系中片层厚度逐渐增大,当 MMT 比例为 12% 时,ZnO/GQDs 量子点在 MMT 片层中分布地最均匀.与此同时,MMT 含量过高和过低,ZnO/GQDs 量子点都会出现较为严重的团聚现象.

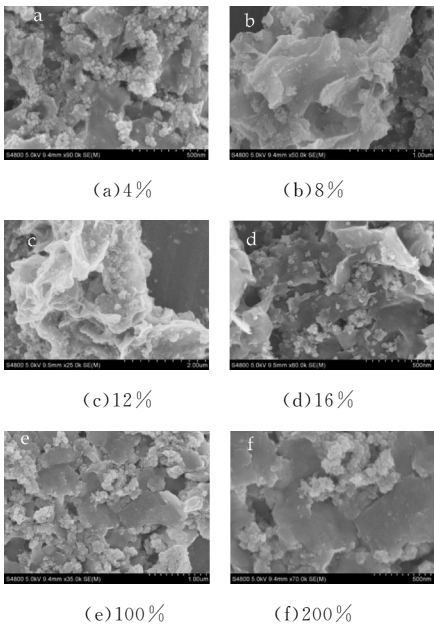
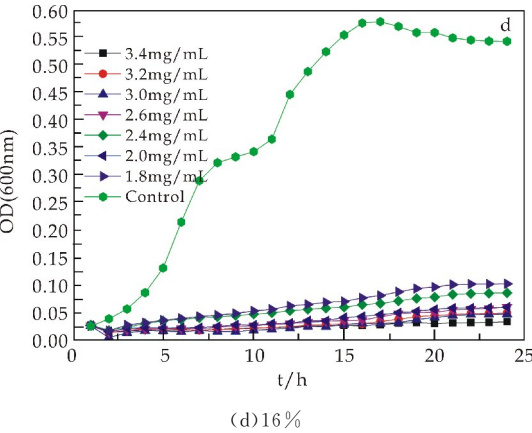
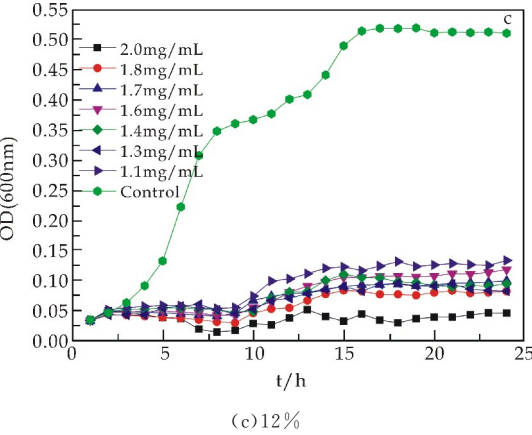
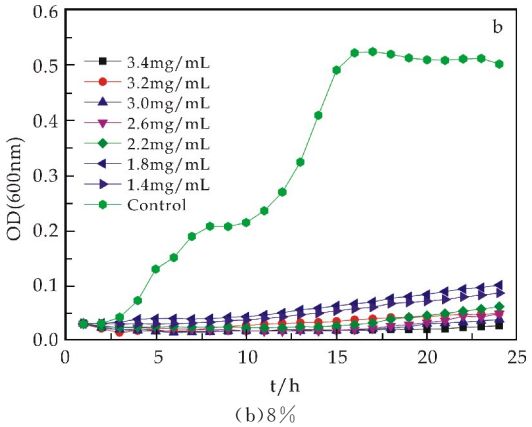
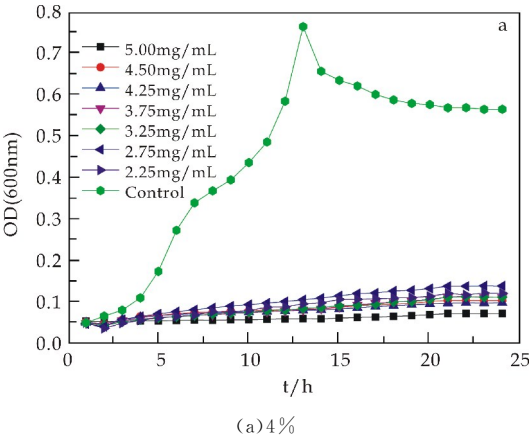


图 6 MMT 用量对改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料 SEM 测试结果

图 7 是 MMT 含量对改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料生长曲线测试结果的影响.MMT 含量分别是 4%、8%、12%、16% 时,所得改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合材料最低抑菌浓度分别为 5.0 mg/mL、3.4 mg/mL、2.0 mg/mL 和 3.4 mg/mL,

说明加入 12% 的 MMT 所制备的复合材料的抗菌性能最为优异.



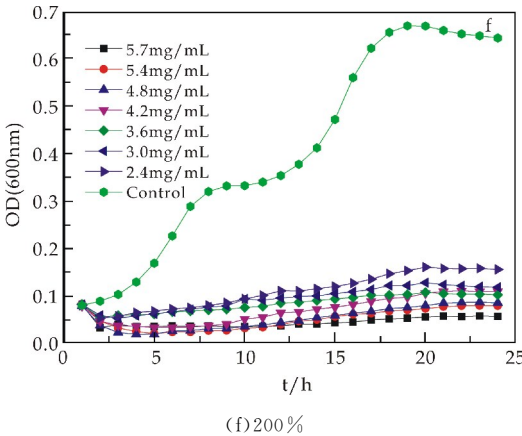
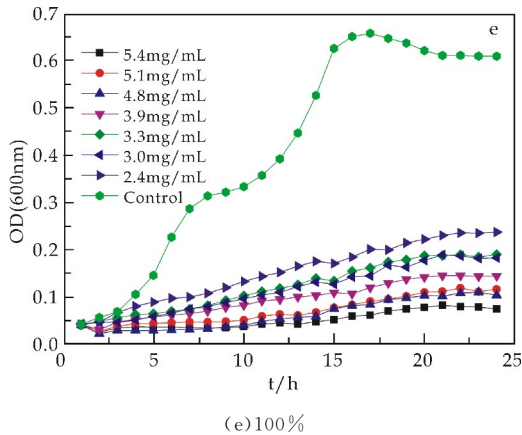


图 7 MMT 用量对改性 MMT/ZnO/GQDs 复合材料的 MIC 生长曲线的影响

为了更直观的评价样品的抗菌性能,对不同 MMT 用量所制备的改性 MMT/ZnO/GQDs 复合材料做了平板抗菌实验,结果如图 8 所示,显然可以看出 MMT 用量为 12%(如图 8(d)所示)时菌落数最少,抗菌效果最好,这与 MIC 的测试结果一致.

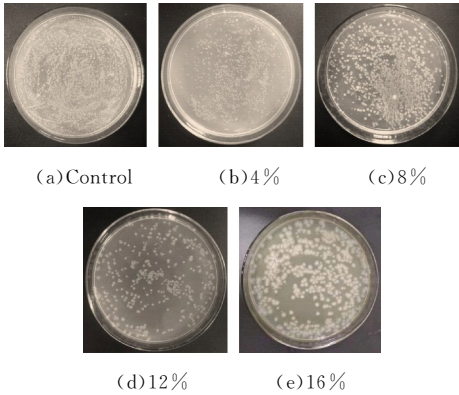


图 8 MMT 用量对改性 MMT/ZnO/GQDs 复合材料的菌落生长情况的影响

3 结论

采用水浴法使 ZnO/GQDs 嵌入蒙脱土层间,成功地制备了改性 MMT/ZnO/GQDs 纳米复合抗菌材料.

(1)对 MMT 进行有机化改性,可提高复合材料的抗菌性能,其中 OTAC 改性后 MMT 所制备的复合材料的抗菌性能最佳.

(2)MMT 用量对复合材料抗菌性能有较大影响,其中 MMT 与 Zn 的比例为 12%时,复合材料的抗菌性能最优,最小抑菌浓度达到 2.0 mg/mL.

参考文献

[1] Zhu Y P, Ma T Y, Ren T Z. Highly dispersed photoactive zinc oxide nanoparticles on mesoporous phosphonated titania hybrid [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 156(3): 44-52.

[2] Han C, Yang M Q, Weng B. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon [J]. Physical Chemistry Chemical Physics 2014, 32(16): 16 891-16 903.

[3] Chandan P, Johan B P, Erik K, et al. The structure and diversity of human, animal and environmental resistomes [J]. Microbiome, 2016, 54(4): 1-15.

[4] Chen, M, Hu, L. F, Xu, J. X. ZnO hollow-sphere nanofilm based high performance and low-cost photodetector[J]. Small, 2011, 17(7): 2 449-2 453.

[5] Liu, H. L, Yang, J. H, Zhang, Y. J. Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO prepared by the sol-gel method[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21 (14): 1 118-1 129.

[6] wang, D. K, M. S. Oh. ZnO-based light-emitting metal-insulator-semiconductor diodes [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12): 1-33.

[7] Hsu, S. H, Lin, Y. Y, Huang, S, et al. Synthesis of water-dispersible zinc oxide quantum dots with antibacterial activity and low cytotoxicity for cell labelin[J]. Nanotechnology, 2013, 47(24): 475 102-475 112.

[8] Zhu, Y. P, Ma, T. Y, Ren, T. Z, et al. Highly dispersed photoactive zinc oxide nanoparticles on mesoporous phosphonated titania hybrid [J]. Appl. Catal. B-Environ., 2014, 156: 44-52.

[9] Liu, J. L, Rojas Andrade, M. D, Peng, Y, et al. Photo-enhanced antibacterial activity of ZnO/GrapheneQuantum dot nanocomposites[J]. Nanoscale, 2018, 10(1): 158-166.

[10] Kuo, W. S, Chang, C. Y, Chen, H. H, et al. Two photon photoexcited photodynamic therapy and contrast agent with antimicrobial graphene quantum dots[J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2016, 44(8): 30 467-30 474.

[11] Wang, J. G, Cao, S, Ding, Y, et al. Theoretical investigations of optical origins of fluorescent graphene quantum dots[J]. Sci. Re., 2016, 6(1): 24 850-24 854.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0118-06

冲焊型液力变矩器叶轮辊铆工艺的研究

任工昌, 高翔, 杨宇龙, 何舟

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:冲焊型液力变矩器在汽车和工程机械领域被广泛使用,其叶轮与叶片的铆接过程比较复杂,国内缺乏统一的加工工艺.以某型号冲焊型液力变矩器为研究对象,根据叶片辊铆的加工工况和工艺要求,对叶片的辊铆过程和辊铆力进行了分析,提出了一种新的辊铆力计算方法,并基于 ABAQUS 有限元分析软件对叶片变形过程进行了模拟仿真,通过对比仿真和实验的结果验证了力学计算方法的可行性.经过以上研究完善了叶片的辊铆工艺理论,为辊铆机的设计计算和辊铆头的国产化提供了理论依据.

关键词:液力变矩器; 辊铆加工; ABAQUS; 有限元分析

中图分类号:TH162; TG306 **文献标志码:** A

Research on roller riveting technology of hydraulic torque converter impeller

REN Gong-chang, GAO Xiang, YANG Yu-long, HE Zhou

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

Abstract: The stamping and welding type torque converter is widely used in the automobile and engineering fields. The riveting process of the impeller and the blade is very complicated, and it lacks of a unified processing technology in our country. This paper studies a certain type of stamping and welding type torque converter and focuses on the analysis of the blade roller riveting process. According to the working conditions and technological requirements of the blade roller riveting, the mechanical analysis of the roller riveting process is carried out and a new calculation method is developed. In order to verify the feasibility of the proposed method, the finite element analysis of the blade deformation process is implemented by using ABAQUS software and comparing the results of simulations and experiments. Based on the studies in this paper, the roller riveting process of the blade is improved, which provides a theoretical basis for the design and calculation of the roller riveting machine and the localization of the roller riveting head.

Key words: hydraulic torque converter; rivet processing; ABAQUS; finite element analysis

* 收稿日期:2018-08-29
基金项目:国家自然科学基金项目(51175314); 陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014GY2-04)
作者简介:任工昌(1962—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:基于网络的异地合作设计、产品创新理论、机电设备状态监控

0 引言

液力变矩器是一种以液压油为工作介质的非刚性扭矩变换器,具有良好的自动变速性能和过载保护性能,能够有效的消除动力传递中的冲击和震动,是液力传动的主要形式之一^[1,2]。液力变矩器主要由叶轮(涡轮、泵轮)、导轮、离合器等部分组成,根据叶轮的制造方法可以分为冲压焊接型液力变矩器(以下简称冲焊型液力变矩器)和铸造型液力变矩器。其中冲焊型液力变矩器与铸造型相比具有重量轻、密封性好、适合大批量生产等优势^[3,4],在现代汽车和工程机械领域被广泛使用。

辊铆加工主要用于冲焊型液力变矩器的生产制造,由于适用范围窄,国内的辊铆工艺理论尚不完善。现有的研究主要是将连接片的弯曲过程类比于一般的钣金折弯过程,参照钣金 V 型件的自由弯曲进行力学分析和计算^[5-7]。由于叶片的形状和弯曲方向并不规则,其辊铆过程与钣金弯曲过程具有较大差异,这种计算方法误差较大,加工中容易产生连接片根部鼓起和发生自接触变形等问题,导致连接片弯曲角度不足,与叶轮内/外环贴合不紧密,影响铆接效果。

本研究以某型号冲焊型液力变矩器涡轮叶片为研究对象,拟采用材料力学的基本理论对辊铆过程进行分析计算,并使用 ABAQUS 有限元分析软件进行仿真,通过对比仿真和实验的结果验证力学计算方法的可行性。解决了连接片弯曲角度不足,与叶轮内/外环贴合不紧密等问题,完善辊铆加工工艺理论,提高液力变矩器的生产效率,为辊铆机的设计计算和辊铆头的国产化提供理论依据。

1 辊铆过程分析

冲焊型液力变矩器叶轮的内环、外环以及叶片分别使用钢板冲压制造而成,然后再装配成完整的工作叶轮。叶轮的内环、外环及叶片的连接主要有焊接和铆接两种方式,与焊接相比,铆接连接变形小,不易产生疲劳破坏,对连接环境要求较低^[8,9],特别适合薄件连接。叶片与叶轮内/外环的连接属于典型的薄件连接,可以充分发挥铆接的优势,所以在叶轮的生产中主要通过辊铆加工进行铆接。

液力变矩器的涡轮叶片由叶片主体和若干连接片组成,涡轮叶片结构如图 1 所示。叶片的辊铆加工是指将叶片的连接片弯曲并与内/外环的表面紧密贴合,从而达到铆接的目的。加工效果要求连接片弯曲且方向和形状相同,与涡轮内/外环完全贴合,并要求间隙小于 0.2 mm。

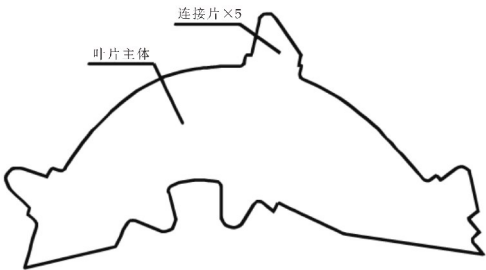


图 1 涡轮叶片结构

辊铆加工的过程主要分为插装定位、压弯及滚压三个阶段。在辊铆加工之前,首先要对叶片插装完成的涡轮进行定位,插装完成效果如图 2 所示。涡轮在辊铆过程中受力作用下,易在 X、Y、Z 轴方向上发生位移和回转,应以涡轮外环为定位基准,固定涡轮的六个自由度。

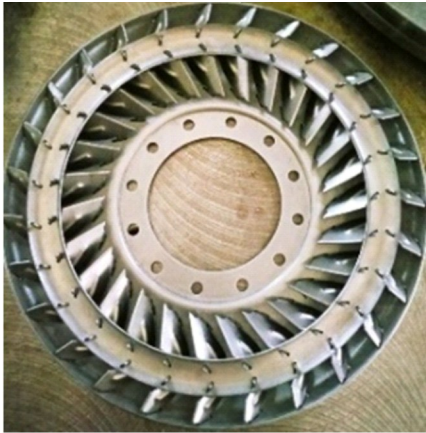


图 2 叶片插装效果

预压弯阶段是指通过辊铆头的拨倒装置将插装完成的连接片从根部折弯,令其与涡轮内/外环的夹角小于等于 30°。预压弯的目的是防止连接片的根部在滚压阶段鼓起,导致连接片发生自接触变形,从而影响铆接质量。

滚压阶段是指通过辊铆头上的滚轮对已经折弯的连接片进行滚压,令其进一步弯曲,减小连接片与涡轮内/外环表面的缝隙,使连接片与表面紧密贴合,保证叶片的铆接质量,辊铆加工效果如图 3 所示。



图 3 辊铆完成效果

2 辊铆过程的力学计算

以某型号冲焊型液力变矩器的涡轮叶片为例,对叶片连接片的弯曲过程进行力学计算.已知叶片由厚度为 1.2 mm 的 08AL 深冲钢板冲压而成,材料特性^[10]如表 1 所示.

表 1 叶片材料特性

材料名称	质量密度 /(kg·m ⁻³)	弹性模量 /GPa	屈服极限 σ _s /MPa	抗拉强度 σ _b /MPa	泊松比 /μ
08AL 深冲钢板	7 800	207	270~410	325	0.3

2.1 压弯力的计算

由弯曲正应力公式 $\sigma_{\max} = \frac{M}{W_z}$, 可得:

$$M_{\min} = \sigma_{\max} W_z \geq [\sigma_s] W_z \tag{1}$$

式(1)中: M/Nm —弯矩; W_z/mm^3 —抗弯截面系数; σ_s/MPa —叶片的屈服强度.

已知折弯处横截面为矩形

$$W_z = \frac{bh^2}{6} = 1.47 \text{ mm}^3 \tag{2}$$

式(2)中:连接片宽度 $b=6.11 \text{ mm}$,连接片厚度 $h=1.20 \text{ mm}$ (计算与测量结果取两位有效数字,下同).

由式(1)可得:

$$M = 0.60 \text{ Nm} \tag{3}$$

对连接片弯曲过程进行受力分析如图 4 所示.在图 4 中: F_s/N —拨倒装置的推力; F_n/N —连接片的支撑反力; $\theta/(\circ)$ —连接片的弯曲角度;连接片高度 $l=6.27 \text{ mm}$.

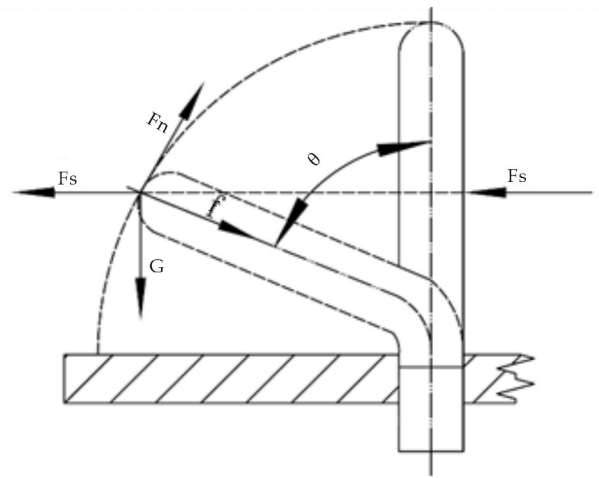


图 4 压弯阶段受力分析

由图 4 可得:

$$M = F_n L_1 = F_n \frac{l}{2 \cos \theta} \tag{4}$$

$$F_s = F_n \cos \theta + f \sin \theta =$$

$$\frac{2M}{l} \cos^2 \theta + f \sin \theta \quad (0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{3}) \tag{5}$$

不计摩擦力,当 $\theta=0$ 时压弯力取得最大值 $F_{s_{\max}} = 192.25 \text{ N}$.

2.2 滚压力的计算

在叶片滚压阶段,通过滚轮对连接片顶端的逐次滚压将连接片进一步弯曲至 90° 与叶轮内/外环紧密贴合.滚压阶段连接片的受力分析如图 5 所示.在图 5 中:滚轮推力 $F'_s = F_{s_{\max}}$, F_v/N —滚压力, $\alpha/(\circ)$ —连接片与涡轮内环的夹角, L_2/mm —力的作用点到折弯处的距离.

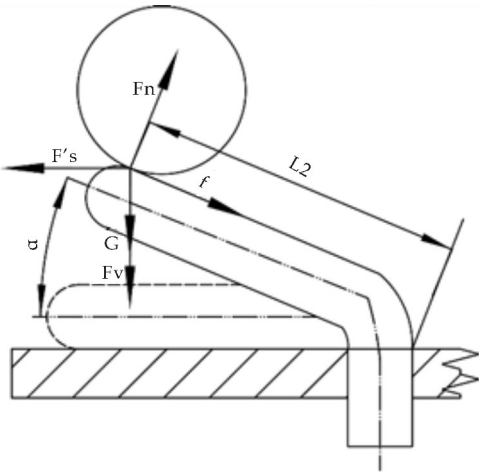


图 5 滚压阶段受力分析

忽略连接片根部变形对力臂长度的影响,可得:

$$F_n = \frac{M}{L_2} = \frac{M}{l} = (F'_s \sin \alpha + F_v \cos \alpha + mg \cos \alpha) \tag{6}$$

则连接片顶端受到的滚铆力为:

$$F_v = \frac{M \sec \alpha}{l} - F'_s \tan \alpha - mg \quad (0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{6}) \tag{7}$$

连接片自重不计,当 $\alpha=0$ 时滚压力取得最大值 $F_{v_{\max}} = 99.92 \text{ N}$.

3 连接片变形有限元分析与实验验证

3.1 连接片变形有限元分析

ABAQUS 有限元分析软件致力于复杂和深入的工程问题,其强大的非线性分析功能在设计和研究的用户中得到了广泛的认可^[11].在辊铆加工中,连接片的变形类型属于非线性变形,本研究拟采用 ABAQUS 软件对连接片变形过程进行模拟仿真,从而对上文的计算结果进行分析验证,ABAQUS 非独立实体功能模块使用顺序^[12]如图 6 所示.

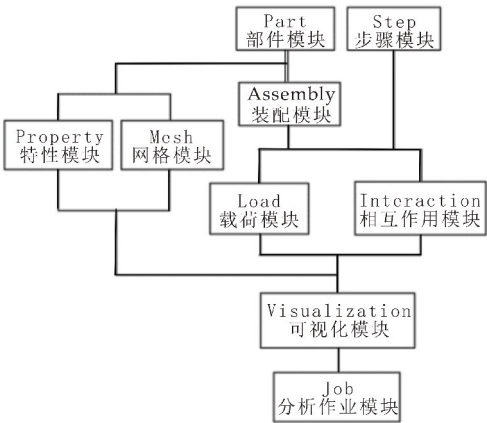


图 6 模块使用顺序

3.1.1 ABAQUS 有限元仿真

为了减小计算量和求解时间,本次仿真将叶片的其中一个连接片单独分离出来进行分析,用刚体平面代替涡轮内环。

首先,对连接片和刚体平面进行三维建模,使用 SolidWorks 软件对其进行三维建模,通过 ABAQUS 软件通讯接口导入模型并且进行装配。接下来,在 Property 功能模块中创建材料并分配截面,连接片材料性能如表 1 所示。本次分析对象为连接片,为了减少涡轮内环变形对分析结果的影响,将涡轮内环设置为离散刚体。在 Mesh 功能模块,对连接片和刚体平面进行网格划分,网格划分效果如图 7 所示。

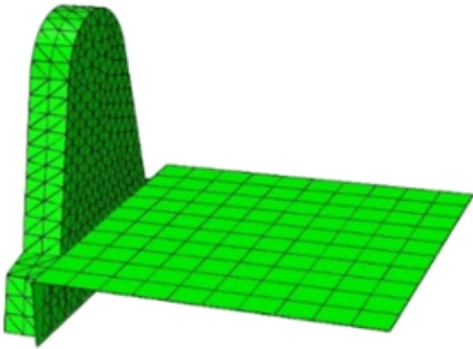


图 7 网格划分效果

连接片的变形分为两个阶段,因此建立两个 General 分析步,Step1 进行预压弯阶段的分析,Step2 进行滚压阶段的分析。由于以上两个阶段连接片的变形都是塑性大变形,因此选择迭代求解器,开启 Nlgeom(几何非线性)选项,选择 convert severe discontinuity iterations(转换严重不连续的迭代)选项,防止网格过度变形引起的迭代不收敛的问题。

分析辊铆过程可知,连接片所受的载荷是移动

变载荷,其大小随作用点位置变化,并且载荷的施加位置也随时间变化。ABAQUS / Standard 为用户提供了大量的用户子程序,能够使 ABAQUS 适应其特定的分析需求。当负载是时间和/或位置的复杂函数时,通常使用 ABAQUS 用户子程序 DLOAD^[13-15]。本次模拟使用 FORTRAN 语言编写子程序代码,并通过 DLOAD 子程序接口定义载荷,部分代码如下。

```
...
SUBROUTINE DLOAD(F,KSTEP,KINC,
TIME,NOEL,NPT,
1 LAYER, KSPT, COORDS, JLTYP,
SNAME)
C
INCLUDE 'ABA_PARAM.INC'
C
DIMENSION TIME(2),COORDS(3)
CHARACTER * 80 SNAME
PARAMETER(P0 = 192. 25, Dm0 = 6. 27,
Dmiu=0. 002, speed=1, width=0. 2)
Pi=3. 14
Disp=TIME(1) * speed
CONST=COORDS(2)/(0. 31+Disp)
xMin=Disp+0. 002
xMax=Disp+width-0. 002
IF (COORDS (2). ge. xMin. and. COORDS
(2). lt. xMax) THEN
F=P0 * CONST * CONST
ELSE
F=0
END IF
...
```

接下来设置边界条件,选择 ENCASTRE 选项将连接片的底部和刚体平面完全固定,然后建立接触,定义连接片的弯曲面与刚体的上表面为 Surface-to-surface contact 接触,其中刚体的上表面为主面,连接片为从面。不计摩擦力,将切向属性设置为 Frictionless,采用小滑移计算公式,数据检查无误后提交作业。

3.1.2 仿真结果分析

进入 Visualization 模块,查看分析结果,两个分析步的等效塑性应变结果如图 8 所示。为了更加直观的分析连接片的受力变形过程,在连接片内侧顶部建立了参考点,通过其竖直方向的位移来体现连接片的变形程度。

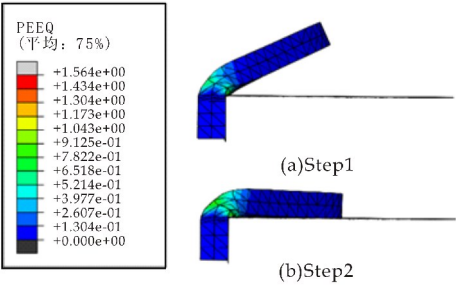


图 8 等效塑性应变云图

在 Result 模块中输出 ODB 场变量,并在 Origin 中绘制了参考点的位移与载荷的变化曲线,参考点位移与载荷变化趋势如图 9 所示.从图 9 可以看出,压弯力和滚压力的数值和变化趋势与计算结果相符,其中预压弯阶段和滚压阶段参考点的竖直位移分别为 3.18 mm 和 3.09 mm,压弯力和滚压力的峰值分别为 192.25 N 和 99.2 N.

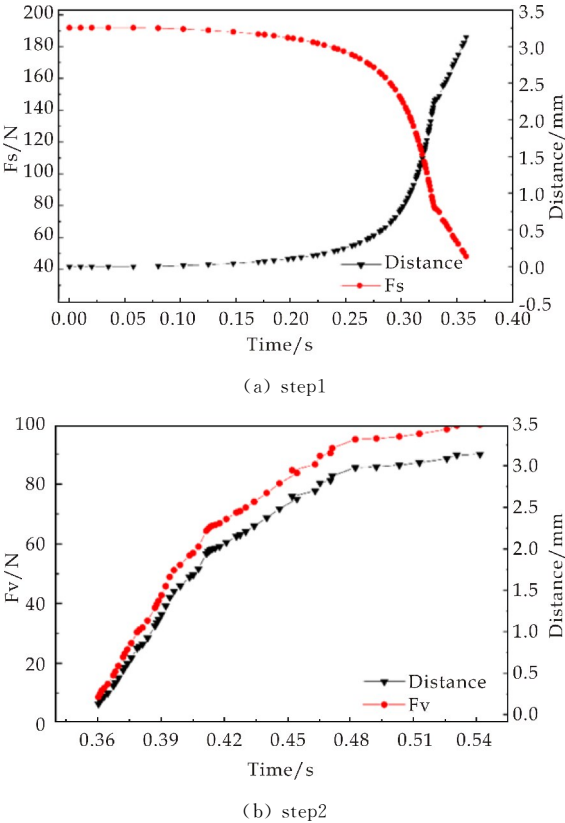


图 9 位移-载荷曲线图

使用 Query 选项中的 Angle 和 Distance 工具对仿真结果进行测量,测量结果如表 2 所示.连接片的弯曲角度和与涡轮内环的间隙均满足加工要求.

表 2 测量结果

分析步	连接片与涡轮内环 夹角 $\theta/(^{\circ})$	连接片与涡轮内环的 距离 a/mm
Step1	29.47	3.08
Step2	0.09	0.93×10^{-1}

3.2 验证实验

使用 ABAQUS 软件对连接片的变形过程进行模拟仿真,可以预见连接片的变形过程和结果,初步验证了力学计算方法的可行性.零件在实际加工中的工况比较复杂,影响加工效果的因素很多,模拟仿真存在一定的局限性,因此接下来对叶轮的辊铆过程进行实验验证.

影响连接片铆接效果的工艺参数主要有拨倒力、滚压力、保压时间等,本研究借助陕西某企业的 P-802753 型辊铆机对上述叶轮进行实验验证,部分工艺参数如表 3 所示.

表 3 工艺参数

拨倒力(单片) F_s/N	滚压力(单片) F_v/N	辊铆头下降 速度 $v/(\text{m/s})$	辊铆头旋转 速度 $\omega/(\text{r/s})$	保压时间 t/s
195	100	0.1	0.5	5

本次实验随机选取了十二个叶片插装完成后的液力变矩器的涡轮,对涡轮的内环进行了辊铆加工,铆接效果如图 10 所示.



图 10 实验结果细节

在每个加工完成的涡轮内环上随机选取了一个连接片进行测量,使用式(8)计算出了涡轮内环与连接片的间隙,计算结果如表 4 所示.

$$S = m - (h + n) \tag{8}$$

式(8)中: S/mm —间隙, m/mm —涡轮内环与连接片的总厚度, n/mm —涡轮叶片厚度, h 同上.

表 4 计算结果

涡轮编号	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
S/mm	0.14	0.09	0.15	0.08	0.19	0.17	0.10	0.20	0.16	0.07	0.18	0.05

分析实验结果,去掉最大值 0.20 和最小值 0.05,可得:

$$\bar{S} = 0.13 \text{ mm}$$

另外,还可由表 2 知,ABAQUS 软件的仿真结果,连接片与涡轮内环的间隙

$$a = 0.93 \times 10^{-1} \text{ mm} < \bar{S} < 0.20 \text{ mm}$$

实验结果与仿真结果虽然略有差别,但仍然满足加工要求.考虑到仿真过程中忽略了涡轮内环的变形等因素,误差仍在可接受范围之内,进一步验证了辊铆力学计算方法的正确性及有效性.

4 结论

本文根据冲焊型液力变矩器的叶轮结构和加工工况,分析了叶轮的辊铆加工过程. 针对当前生产中存在的连接片弯曲角度不足,与叶轮内/外环贴合不紧密等问题,改进了辊铆加工中压弯力和滚压力的计算方法并通过 ABAQUS 软件对连接片的变形过程进行了仿真,通过对比仿真和实验的结果验证了计算方法的可行性.

本研究以某型号冲焊型液力变矩器为研究对象,对连接片及涡轮内环进行了适当的简化,忽略了加工中的摩擦力,未考虑涡轮在加工中存在的弹性变形等问题,具有一定的局限性. 液力变矩器的叶片形状多种多样,应当具体问题具体分析.

参考文献

[1] 吴光强,王 欢. 液力变矩器研究综述[J]. 汽车技术, 2009,40(3):1-6.

[2] 孙冬野,秦大同. 液力变矩器-机械无级变速器自动变速汽车综合控制策略研究[J]. 机械工程学报, 2003,39(2): 102-105.

[3] Wei Z, Chen R. Re-manufacture feasibility analysis for stamping and welding type torque converter[J]. Journal of Tongji University, 2014,39(7):941-948.

[4] 葛安林. 自动变速器(二)——液力变矩器[J]. 汽车技术,

2001,32(6):1-5.

[5] Zhu X L, Liu C B, Wen Xing Ma, et al. Performance comparison and analysis of stamping/welding and foundry hydrodynamic torque converters[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2012,38(3):335-339.

[6] 潘文宏,曹巨江,邹 锋,等. 基于 ANSYS Workbench 的液力变矩器叶片外环滚铆力学分析[J]. 现代制造工程, 2017(2):149-152.

[7] 李 静. 一种液力变矩器叶片强度的分析研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.

[8] 奥尔特温·哈恩,乌韦·克勒门斯. 机械变形连接[M]. 1 版. 北京:化学工业出版社, 2005.

[9] 惠记庄,曹 杰,邹亚科,等. 钣金型液力变矩器疲劳寿命模拟仿真与实验研究[J]. 机械设计, 2011,28(6):74-78.

[10] 成大先. 机械设计手册[M]. 5 版. 北京:化学工业出版社, 2010.

[11] 梁明刚. 非线性有限元软件 ABAQUS[J]. 航空制造技术, 2006,49(8):109-110.

[12] 刘 展,祖景平,钱英莉,等. ABAQUS 6. 6 基础教程与实例详解[M]. 北京:中国水利水电出版社, 2008.

[13] Hibbitt, Karlsson, Sorensen. Writinguser Subroutines with ABAQUS[M]. First Edition. Providence, Inc. Dassault SIMULIA, 2001:32-33.

[14] 陈 帅,于存贵,李宗涛,等. ABAQUS 子程序 UAMP 的应用[J]. 兵器装备工程学报, 2014,35(1):149-152 .

[15] 赵腾伦. ABAQUS 6. 6 在机械工程中的应用[M]. 1 版. 北京:中国水利水电出版社, 2007.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 94 页)

[11] 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.

[12] Rahman M, Rani R, Sadek A, et al. A vein-like nanoporous network of Nb₂O₅ with a higher lithium intercalation discharge cut-off voltage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013,36(1):11 019-11 025.

[13] Wang L, Ruan B, Xu J, et al. Amorphous carbon layer contributing Li storage capacity to Nb₂O₅@C nanosheets[J]. RSC Advances, 2015,45(5):36 104-36 107.

[14] Wang X, Li G, Tjandra R, et al. Fast lithium-ion storage of Nb₂O₅ nanocrystals in situ grown on carbon nanotubes for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. RSC Advances, 2015,51(5):41 179-41 185.

[15] Luo H, Wei M, Wei K. Synthesis of Nb₂O₅ nanosheets and its electrochemical measurements[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010,120(1):6-9.

[16] Reddy M, Jose R, Viet A, et al. Studies on the lithium ion diffusion coefficients of electrospun Nb₂O₅ nanostructures using galvanostatic intermittent titration and electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2014,128(5): 198-202.

[17] Wang X, Li G, Chen Z, et al. High-performance supercapacitors based on nanocomposites of Nb₂O₅, nanocrystals and carbon nanotubes[J]. Advanced Energy Materials, 2011,6(1):1 089-1 093.

[18] Shinagawa C, Ushiyama H, Yamashit K. Multiscale simulations for lithium-ion batteries: SEI film growth and capacity fading[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017,164(13):3 018-3 024.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0124-04

微器件形状对液桥自组装能力的影响

朱朝飞, 常 博

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用液体表面张力进行微器件组装的技术在微电子机械和电子制造领域被广泛使用. 因为液体表面张力和表面形态在组装过程中变化的复杂性, 目前缺乏通用的解析方法来计算液桥力. 本文以常见形状的组装器件为研究对象, 基于 Surface Evolver 有限元分析软件建立液桥的仿真模型, 通过仿真计算得到液桥的能量和受力, 分析器件相对装配基底发生水平错动时作用在微器件上的回复力的变化规律, 研究不同形状器件对回复力的影响, 并阐述影响液桥组装能力的物理本质, 为微器件的装配技术提供理论依据.

关键词:微电子机械系统; 液桥; 表面张力; 自组装; 仿真计算

中图分类号: TB121 **文献标志码:** A

Influence of micro-device shape on self-assembly ability using liquid bridge

ZHU Zhao-fei, CHANG Bo

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

Abstract: The liquid surface tension is widely used to assemble micro device in the fields of microelectronics and electronics manufacturing. Because of the complexity of liquid surface tension and surface morphology during assembly, there is no general analytical method for calculating liquid bridge forces. In this paper, the micro-devices with common shape are studied. Based on finite element analysis method, the simulation model of the liquid bridge is established by Surface Evolver. The changes in energy and force of the liquid bridge are obtained and analyzed when there is horizontal displacement between the device and the assembly substrate. The influence of the different shape on the restoring force is discussed, and the physical essence of the influence on the assembly ability of liquid bridge is expounded, which provides a theoretical basis for the assembly technology of the micro device.

Key words: MEMS; liquid bridge; surface tension; self-assembly; simulation

* 收稿日期:2018-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目(61703255); 陕西省教育厅专项科研计划项目(18JK0107); 陕西科技大学自然科学基金预研基金项目(2017BJ-01)

作者简介:朱朝飞(1984—),男,河南南阳人,讲师,博士,研究方向:微电子机械系统、微纳操作及微纳组装技术、电子封装

0 引言

微电子机械系统(MEMS)在国民经济与国家安全等相关领域已经证明了其重要意义,作为国家战略必争的前沿高科技因其微型化、成本低和批量化的特点成为全世界增长最快的产业之一^[1]. 伴随着微/纳制造技术的发展,现代微/纳器件的特征尺寸从毫米减小到微米,并向着纳米尺度快速发展,器件的表面效应对 MEMS 特性的影响也越来越大^[2,3]. 如何实现器件的快速精确装配,成为相关学者的研究重点和难点^[4,5]. 在工程领域利用液体表面张力实现微器件的自组装已经得到了充分的应用. 随着 MEMS 尺度的不断减小,与面积相关的力成为决定系统特性的主要因素. 为了更好的借助于回流焊接或者液体表面张力的工艺方法,提高微/纳器件的微组装精度、效率及其成功率,无论是从理论价值或实用价值而言,都有必要充分理解自组装过程中液体表面张力及液桥受力变化的规律^[6].

国内外关于液桥受力的研究主要采用以下两种思路:一种是根据平衡液桥内压强具有连续性的原则,从 Young-Laplace 方程出发,根据液桥表面几何形态建立可解的简化力学模型. 但受边界条件或液桥形态的复杂性的限制,该方法仅针对少部分轴对称或悬链曲面进行合理简化后可以直接得到液气界面几何形态的解析解,进而得到其表面张力、毛细作用力等受力情况. 另一种是根据能量最小化原理,液体界面形态总是向其系统能量最小值变化至能量最小的稳定形态. 该方法通常借助于有限元的思想,可以解决复杂液态曲面的求解问题.

本研究的重点是探究 MEMS 中常用形状(圆形、方形)微/纳器件与组装基底发生水平错动时,利用液体表面张力实现自组装对齐过程中的液桥受力变化规律. 在组装器件与装配基底错动时,液气界面形态表现为复杂的非轴对称曲面,组装圆形或方形结构的微器件时液桥形态特征也不尽相同. 因此,本研究将采用有限元的思想建立适当的模型,基于能量最小的原则利用梯度下降法,定量仿真分析不同形状的微器件与组装基底间的液桥在自组装过程中液桥力的变化情况. 为提高液桥组装精度、成功率提供理论依据. 本研究也可以为微机械电子系统的装配,微通道制造,微流体传输,微器件的黏着失效及相关领域的研究提供理论依据.

1 力学模型及受力分析

1.1 基本组装模型及假设

如图 1 所示,以圆形和方形微器件的组合作为研究对象. 当被组装器件与基底存在水平位置错动 Δx 时,根据能量最小原则,液体表面张力总是试图通过收缩系统的液气表面积,使系统能量达到最小^[7,8],因此必然会产生相应的回复力 F_x 拖动上部器件向平衡位置运动.

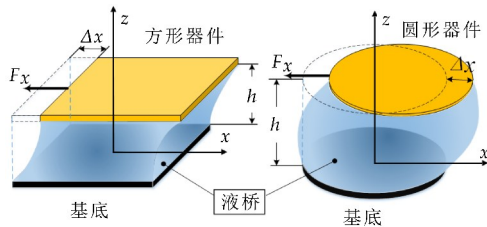


图 1 液桥回复力模型

在微器件的自组过程中,为了保证液桥有足够的回复力,液桥的体积必须满足液体布满基底和器件的对应表面. 为了研究液桥回复力,首先对液气界面做出以下合理性假设:

- (1) 自组装过程中,忽略液体蒸发的影响,液桥体积恒定.
- (2) 液体完全润湿基底的上表面和被组装器件的下表面(液体体积足够大).
- (3) 自组装过程中液桥高度 h 不变,微器件平行于基底运动(实际组装过程中高度变化很小).
- (4) 器件相对基底只在单一方向发生错动且液体不溢出器件或基底.

1.2 能量及回复力计算

在自组装过程中,系统的总能量随着液气表面积的减小向着能量最小的平衡状态变化^[6,9,10]. 系统能量可以表示为:

$$E = E_s + E_g \quad (1)$$

式(1)中: E_s 表示界面能量可通过对面积微元上的表面能积分而来^[10]:

$$E_s = \int_S \gamma dS = \int_{S_0} \gamma_{LG} dS + \int_{S_1} \gamma_{LS1} dS + \int_{S_2} \gamma_{LS2} dS \quad (2)$$

式(2)中: γ_{LG} 表示液体和气体界面的表面张力; γ_{LS1} 表示液体和器件接触面的表面张力; γ_{LS2} 表示液体和基底接触面的表面张力; S_0 为液气界面面积; S_1 为液体在器件上的接触面积; S_2 为液体在基底上的接触面积. E_g 表示液桥系统所具有的势能:

$$E_g = \int_V \rho g z dV \quad (3)$$

式(3)中: ρ 表示液体的密度; V 表示液桥体积; g 为重力加速度. 根据杨氏方程可知,

$$\gamma_{LSi} = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} \cos \theta_i \quad (i = 1, 2) \quad (4)$$

式(4)中: γ_{SG} 表示气体与固体界面的表面张力;当 $i=1$ 时, θ_i 表示液体在器件上的润湿角;当 $i=2$ 时, θ_i 表示液体在基底上的润湿角;将等式(2)、(3)、(4)代入等式(1),忽略积分为0的部分^[10]:

$$E = E_S + E_g = \int_{S_0} \gamma_{LG} dS - \int_{S_1} \gamma_{LG} \cos\theta_1 dS - \int_{S_2} \gamma_{LG} \cos\theta_2 dS + \int_v \rho g z dV \tag{5}$$

由于器件自组装过程中,在竖直方面高度不变,即势能 E_g 的变化对回复力的影响可以忽略,因此器件所受的回弹力可表示为^[11]:

$$F_x = \frac{\partial E}{\partial x} = \gamma_{LG} \frac{\partial S_0}{\partial x} - \gamma_{LG} \cos\theta_1 \frac{\partial S_1}{\partial x} - \gamma_{LG} \cos\theta_2 \frac{\partial S_2}{\partial x} \tag{6}$$

表 1 仿真器件和液态焊点基本特征参数

焊锡表面张力 γ	焊锡密度 ρ	接触角 θ	焊锡体积 V	器件周长 L	器件面积 S	错位量 Δd	液桥高度 h
0.415 N/m	7 400 kg/m ³	20°	0.003 mm ³	2 mm	0.25 mm ²	0~0.2 mm	0.1 mm

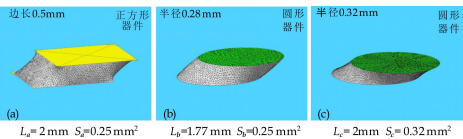


图 2 器件、基底水平错位下的液气界面形态仿真

2.2 仿真实验及结果分析

以回流焊接工艺过程中的液态焊锡具有的表面张力作为器件的自组装驱动力,分析不同错位量下圆形和正方形微器件周长和面积相同时的液桥受力情况,相关参数如表 1 所示.液桥系统毛细长度为:

$$L_{capillary} = \sqrt{\gamma/\rho g} \approx 2.4 \text{ mm} \tag{7}$$

由表 1 可知,液桥系统尺寸小于其毛细长度,因此重力相较于表面张力可以忽略不计.

借助 SE 软件仿真得到如图 2 所示的仿真结果,其中 L_a 、 S_a 、 L_b 、 S_b 、 L_c 、 S_c 分别表示正方形器件、圆形器件 a 和 b 的周长、面积.由等式(5)可知,在器件相对基底存在不同水平错位量 Δd 时,液桥系统能量 E 的变化趋势如图 3 所示.这符合能量最小原理,即当器件与基底平时系统处于受力平衡的稳定状态液桥系统能量最小^[14],随着器件与基底错位量的增加,对应的系统能量也不断增大.结合图 2 和图 3 分析可知,器件的边长和面积都是影响液桥的系统能量的主要因素.因此要评价方形器件和圆形器件的组装能力,还需要结合器件水平错位时回复力的大小来分析.

根据等式(6)可知,回复力 F_x 可以由能量对错位量的微分得来,如图 4 所示的不同错位量下液桥

2 有限元软件仿真及不同形态液桥回复力分析

2.1 仿真工具及仿真对象参数介绍

自由界面形态的求解问题多是复杂非线性问题,借助于 Surface Evolver(SE)软件可以基于最小能量原理和有限元数值分析的方法,通过梯度法实现界面的连续拓扑变换,使所研究的系统能量逼近最小平衡状态,用于分析处理自由表面经过演化形成接近其平衡态的表面形态及系统所具有的能量^[12].研究在重力、表面张力以及其他外力作用下一定体积液面形态,迭代计算不同表面积时系统总体能量.基于有限元思想的 SE 软件将表面离散为由三角微片构成的网络,然后根据能量最小原理智能控制网络演化到最终的平衡构型^[13].

作用在器件上的回复力.回复力 F_x 的变化趋势与液桥系统能量 E 的变化趋势是一致的,随着错位量的增加,液桥回复力也不断的增加,但回复力的增加量随着错动的增大而不断减小,并最终会达到一个极限值后开始下降.这是因为当错位量大于一定值时,液体将无法完全覆盖器件或基底的表面,此时随着器件与基底错位量的增加回复力将不断下降.

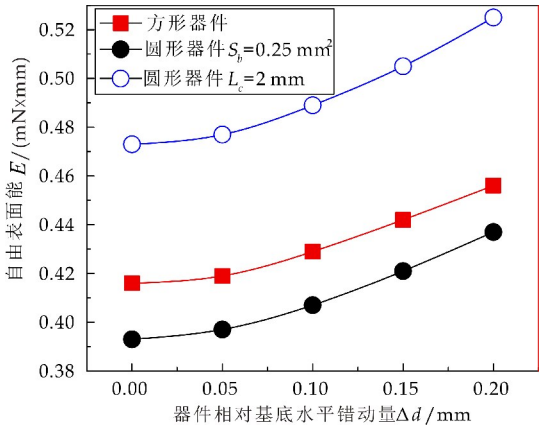


图 3 器件在不同错位位置下的液气界面能量变化

结合图 2 所示的三种尺寸的器件和表 1 给定的相关液态焊锡参数,分析图 4 可知:

(1)如图 2(a)和图 2(b)所示,当圆形器件面积和正方形面积相等时($S_a = S_b = 0.25 \text{ mm}^2$),正方形器件的周长大于圆形器件的周长($L_a > L_b$).此种情况下,虽然正方形器件间的液桥系统能量大于圆形器件间的液桥系统能量(如图 3 所示),但反映在回复力上,圆形器件间的液桥回复力大于方形器件间的液桥回复力(如图 4 所示).

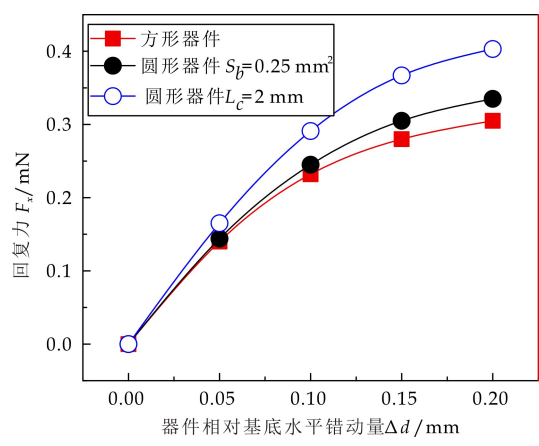


图 4 液桥作用在错动器件上的回复力 F_x

(2)如图 2(a)和图 2(c)所示,当圆形器件周长和正方形周长相等时($S_a = S_c = 2 \text{ mm}$),正方形器件的面积小于圆形器件的面积($S_a < S_b$),此种情况下,不仅正方形器件间的液桥系统能量小于圆形器件间的液桥系统能量(如图 3 所示),而且正方形器件的回复力也小于圆形器件间的回复力(如图 4 所示)。

结合图 3 和图 4,可以明确证明圆形器件可组装能力明显强于方形器件,这也符合工程实践中采用圆形焊盘的电子器件的组装成功率明显高于具有方形焊盘的器件的组装成功率.产生这种现象的本质物理原因是:液桥作用在器件上的回复力主要是因为作用在液气固三相接触线上的表面张力的水平分量产生的.对于圆形器件与基底发生水平错动时,他们之间的液桥表面张力也将 在器件或基底的边界约束下沿边界分布,且都能够在水平方向上产生对应的分量.对于方形器件而言,由于平行于错动方向的两边处的液体表面张力未发生较大的角度变化,因此由等式(4)可知其所提供的水平分力很小,水平方向上的回复力主要是由垂直于错动方向上的两个边处约束的液体表面张力提供.因为在相同参数下,圆形器件可组装能力明显强于方形器件,所以在微机械系统中采用圆形器件的组装精度和组装成功率也会高于方形器件。

3 结论

针对微机械电子工业领域常见的利用液体表面张力组装微小器件的技术,分析器件形状(圆形、正方形)对液体组装能力的影响.本研究采用有限元思想建立适当的模型,基于能量最小原则利用梯度下降法,定量仿真分析微器件与组装基底间的液桥在自组装过程中系统能量和液桥力的变化情况.从力学的角度证明了在液桥参数相同情况下,圆形器件相比方形器件具有更好的可组装性能.可以为电子装配领域提高液桥组装精度、成功率提供理论依据.本研究结论可以为微机械电子系统的装

配,微器件的黏着失效及相关领域的研究提供有益的理论借鉴.

本研究以常见规则形状器件为研究对象,对液桥形态变化进行了适当的简化或假设,忽略了张力自组装过程中的液桥高度变化,具有一定的局限性.另外在实际工业应用中存在形状更加复杂的器件组装问题,还需要根据实际情况具体分析。

参考文献

[1] 国家自然科学基金委员会. 机械工程学科发展战略报告 (2011-2020)[M]. 北京:科学出版社,2010.

[2] Kevin F, Yung Cheng Lee. Modeling for solder self-assembled MEMS[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering,1998;3 289(4):177-184.

[3] Py Charlotte,Paul Reverdy,Lionel Doppler,et al. Capillary origami:Spontaneous wrapping of a droplet with an elastic sheet[J]. Physical Review Letters,2007,98(15): 156 103.

[4] Yuka Ito,Takafumi Fukushima. Vertical-cavity surface-emitting laser chip bonding by surface-tension-driven self-assembly for optoelectronic heterogeneous integration[J]. Japanese Journal of Applied Physics,2015,54(3): 030 206.

[5] Chang Bo,Zhaofei Zhu,Mikko Koverola,et al. Laser-assisted mist capillary self-alignment[J]. Micromachines,2017,8(12): 361.

[6] Mastrangeli M,Q Zhou,V Sariola,et al. Surface tension-driven self-alignment[J]. Soft Matter,2017,13(2):304-327.

[7] Gao Shiqiao. The liquid-bridge with large gap in micro structural systems[J]. Journal of Modern Physics,2011,2(5):404-415.

[8] Broesch David. Breaking symmetry in liquid bridges: The effect of pinning and aspect ratio on capillary forces[D]. Baltimore Maryland: Johns Hopkins University,2014.

[9] Huai Zheng,Wang Yiman,Li Lan,et al. Mechanism investigation on die tilt in die attach process based on minimal free energy theory[C]//Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm). Orlando: IEEE,2014;1 251-1 255.

[10] Krammer Oliv r. Modelling the self-alignment of passive chip components during reflow soldering[J]. Microelectronics Reliability,2014,54(2):457-463.

[11] Berthier Jean,Sébastien Mermoz,Kenneth Brakke,et al. Capillary self-alignment of polygonal chips:A generalization for the shift-restoring force[J]. Microfluidics and Nanofluidics,2013,14(5):845-858.

[12] Brakke Kenneth A. Surface evolver manual[M]. Selinsgrove,Susquehanna University,1994.

[13] 高世卿. 微纳米系统毛细相互作用的理论建模及应用 [D]. 兰州:兰州大学,2014.

[14] Lambert Pierre. Surface tension in microsystems; Engineering below the capillary length[M]. Berlin: Springer Science & Business Media,2013.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0128-07

果蔬干燥箱气流分配室的数值模拟与结构优化

王 健¹, 董继先^{1,2}, 王 栋¹, 刘育晟¹

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了改善果蔬干燥箱气流分配室流场结构,提高气流分配的均匀性,本文使用 Fluent 软件对果蔬热风干燥箱原始气流分配室流场特征和出风口风速进行模拟. 根据模拟情况对气流分配室原始结构提出了 4 种优化方法,然后对改进后的结构进行模拟,并将模拟结果与原始结构流场特征和速度分布进行对比分析,同时引入速度偏差比 E 和速度不均匀系数 M 对各种结构的流速均匀性进行评估. 最终得到了在设计工况下较优的果蔬热风干燥箱气流分配室结构.

关键词:干燥箱; 气流分配室; 模拟; 优化

中图分类号:S226.6 **文献标志码:** A

Numerical simulation and structure optimization of air distribution chamber in fruit and vegetable drying box

WANG Jian¹, DONG Ji-xian^{1,2}, WANG Dong¹, LIU Yu-sheng¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to improve the flow field structure of the air distribution chamber of the drying box for fruit and vegetable,improving the uniformity of airflow distribution. In this paper,the Fluent software was used to simulate the flow field characteristics and the outlet air velocity of the original air distribution chamber in the hot air drying box of fruit and vegetable. According to the simulation,4 optimization methods were put forward for the structure of the original air distribution chamber. Then the improved structure was simulated,and the simulation results compared with the flow field characteristics and velocity distribution of the original structure. at the same time. The speed deviation ratio E and speed non-uniformity coefficient M were introduced to evaluate the uniformity of various structural speeds. Finally, the structure of air distribution chamber in the hot air drying box was obtained under the design condition.

Key words:hot air drying box; air distribution chamber; simulation; optimization

* 收稿日期:2018-09-21

基金项目:陕西省科技厅国际合作科技计划项目(2017KW-001); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0089); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-19)

作者简介:王 健(1993—),男,河南信阳人,在读硕士研究生,研究方向:机械工程

0 引言

热风干燥设备具有操作简单、成本低、产量大等优点,在食品干燥加工中的应用非常广泛. 据相关数据统计,市面 90% 的果蔬干制品均是采用热风干燥加工方式获得^[1]. 但是热风干燥过程中仍然存在干燥不均匀的缺陷. 风速是影响物料干燥特性的重要因素,当热风进入干燥箱分布不均时,物料受风受热不均匀,极大的影响干燥箱的干燥质量^[2-4],气流分配装置是热风类干燥箱常用的气体分流结构,因此,模拟气流分配室的气流分配情况,优化气流分配室的结构,对于提高热风类干燥箱的干燥质量具有重大意义.

计算流体动力学(CFD)是一种通过建立物理和数学模型,然后借助计算机模拟,可视化呈现出流体的速度场、温度场、压力场等参数分布的研究方法. 比起传统的设计、制造、再改进,明显缩短了生产加工周期,节约了时间和成本^[5-7]. 近年来,CFD 软件在食品、农业机械设备等工程实际中的运用越来越广泛. 谢晶等^[8]运用 CFD 软件对冷藏库内流场做了数值模拟,表明拐角挡板、货物等多个参数对冷藏库内流场有巨大影响,但并没有进一步对冷藏库结构进行优化设计. 田松涛等^[9]使用 Fluent 软件对气体射流冲击烤箱气流分配室进行了模拟研究,但其只进行了两种模型改进,优化结果太单一,缺少对比. 代建武等^[10]运用 Fluent 软件对气体射流冲击干燥机气流分配室进行了流场模拟,改善了气流分配室的均匀性,但是其设计的气流分配室出风口采用 105 个喷管,成本高,难以推广. 本文使用 Fluent 15.0 软件对果蔬热风干燥箱的气流分配室进行模拟,主要对气流分配腔室流场特征和条形出风口风速进行模拟,根据模拟情况对气流分配室提出了 4 种优化方法,然后分别对改进后的 4 种结构进行模拟,并将模拟结果与原始结构流场特征和速度分布进行对比分析,以期得到最佳的果蔬干燥箱气流分配室结构^[11],为类似热风干燥箱均匀分配气流提供一定的研究思路和参考.

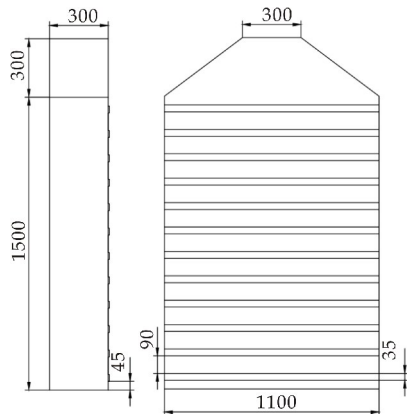
1 果蔬干燥箱气流分配室的数值模拟

1.1 原始模型的创建与网格划分

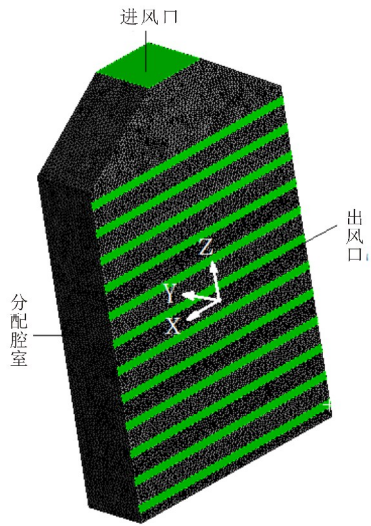
根据 CT-C I 型热风循环干燥箱,将其气流分配室进行简化. 如图 1 所示,气流分配室由进风口、分配腔室、12 排条形出风口组成,在热风干燥过程中,热风经进风口进入气流分配腔室,经过气流分配腔室的分配,从 12 排出风口排出. 其中分配腔室

呈长方体状,长、宽、高分别为 1 100 mm、300 mm、1 500 mm,分配腔室正上方为正方形进风口,进风口大小为 300 mm×300 mm,侧边有 12 排条形出风口,标定最上端为第 1 排出风口,依次至最下端为第 12 排出风口,条形出风口长与宽分别为 1 100 mm 和 35 mm,条形出风口之间间距为 90 mm,第 12 排出风口距离最下端为 45 mm,原始模型结构简图如图 1(a)所示.

首先在 Solid Works 软件中按照实际尺寸对干燥箱气流分配室进行三维建模,然后导入 Fluent 软件,使用 Meshing 模块进行网格划分,生成四面体非结构化网格,网格总数约为 120 万个,网格示意图如图 1(b)所示. 本文设定气流分配室沿着长度方向为 X 轴,宽度方向为 Y 轴,高度方向为 Z 轴,坐标原点为气流分配腔室出风口一侧外表面的几何中心.



(a)原始模型结构简图



(b)网格示意图

图 1 气流分配室原始模型结构简图及网格示意图

1.2 边界条件

进口边界条件选择速度入口边界条件,入口速度设定为 10 m/s,进、出口热风温度均设置为 323 K(50℃),出口边界条件采用压力出口边界条件,设定大气条件为压力出口边界值,固壁条件采用无滑移绝热壁面边界条件^[12].

1.3 数值计算方法及数据处理

流体部分采用 RNG $k-\epsilon$ 湍流模型,控制方程采用有限容积法离散,压力速度耦合计算采用 SIMPLE 算法,残差精度设定为 10^{-4} 来进行模拟计算^[12].同时引入两个评定指标来分别定量评价出风口的风速偏差程度和整体出风口速度分布的均匀性.速度偏差比 E 用来评价不同高度条形出风口热风速度的偏差程度,速度不均匀系数 M 用来评价整体出风口速度分布的均匀性^[13,14].

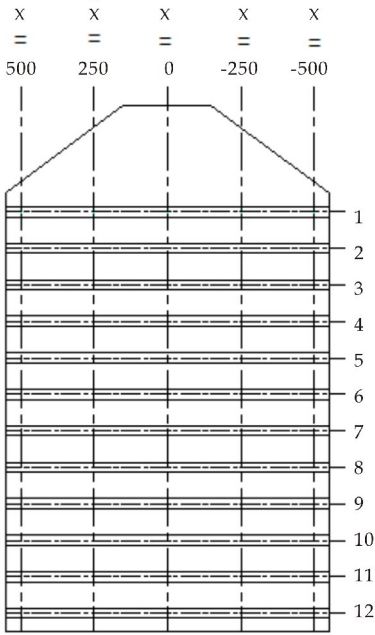
$$E = \frac{|\bar{V}_L - \bar{V}_a|}{\bar{V}_a} \times 100\% \tag{1}$$

$$M = \frac{\sigma_v}{\bar{V}_a} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V}_a)^2}}{\bar{V}_a} \times 100\% \tag{2}$$

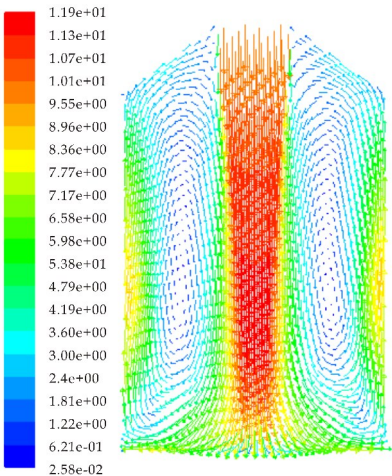
式(1)、(2)中: E 为各排条形出风口速度偏差比; \bar{V}_L 为各排条形出风口速度的平均值, m/s; \bar{V}_a 为 12 排出风口速度的总体均值; M 为各排出风口的速度不均匀系数; σ_v 为标准偏差; n 为节点数; V_i 为各排出风口风速模拟测量点的风速值, m/s.

1.4 原始模型模拟计算结果及分析

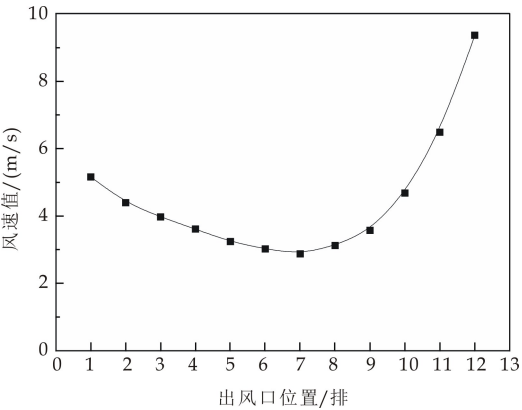
如图 2(a)所示,在每排出风口平面等距离截取 5 个点位进行模拟测量风速值^[15],每排出风口的点位分别为 $X = 500 \text{ mm}$ 、 $X = 250 \text{ mm}$ 、 $X = 0 \text{ mm}$ 、 $X = -250 \text{ mm}$ 、 $X = -500 \text{ mm}$ 平面与各条形出风口中轴线的交点.根据模拟结果,由图 2(b)可以看出,热风由进风口进入气流分配室,由于自身运动惯性,气流分配室中部形成高速风区,由于分配腔室下底板的阻挡,一部分热风从出风口排出,一部分热风向两侧回转,轴线两侧形成两个对称的反向涡流区,导致风速沿高度方向梯度很大,中间小,两端高.从图 2(c)各排出风口风速模拟结果可以看出,出风口风速值从第一排 5.2m/s 开始不断降低至第 7 排 2.9 m/s,然后又逐渐增大至第 12 排 9.3m/s,原始简化模型的速度偏差比最大值高达 109%,速度不均匀系数为 42%,显然不能满足热风干燥均匀性的要求,所以需要对原始模型进行改进优化.



(a) 风速模拟测量点



(b) 垂直于 Y 轴平面风速矢量



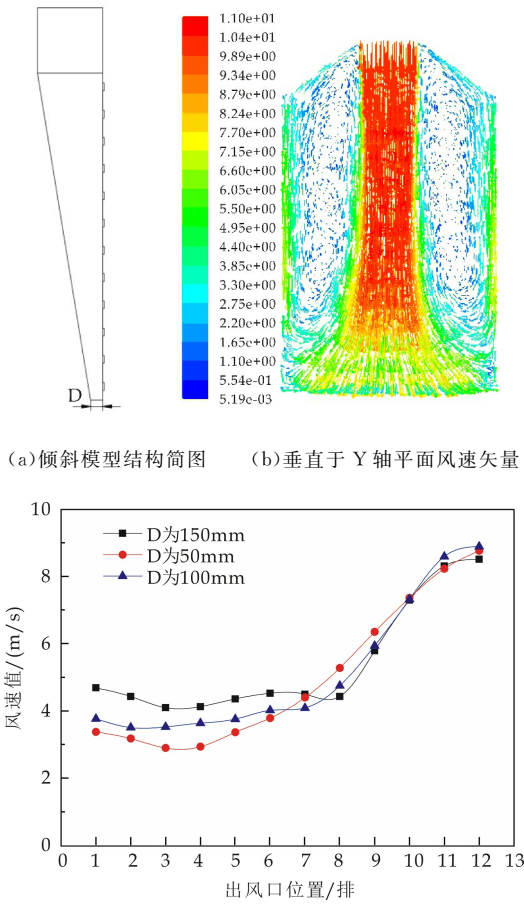
(c) 各排出风口平均速度模拟值分布图

图 2 气流分配室原始简化模型流场特征分布图

2 模型改进与优化

2.1 减小底板宽度

减小底板宽度,构造一定倾角,利用斜面改善模型腔室内气流分布规律是常用的优化设计思路^[9].如图 3(a)所示,将原始气流分配室底板宽度 D 分别缩短至 50 mm、100 mm、150 mm 加以模拟分析比较,D=100 mm 的模型模拟结果如图 3(b)所示,可以看出,由于倾斜壁面的作用,涡流区有所缩小和上移,涡流区跟原始模型相似,但底部高速风区面积有所增大.由图 3(c)可以看出,3 种情况,速度分布图趋势基本一致,底板宽度为 150 mm 相对均匀效果最好,前 8 排出口速度分布在 4.4 m/s 至 4.7 m/s,速度趋于稳定,波动不大,后面 4 排出口风速从 4.4 m/s 到 8.5 m/s 不断增大,均匀性较差,最大速度偏差比为 57%,速度不均匀系数为 31%,均匀性与原始模型相比有了一定的提高,但是整体气流强弱之分依然明显,因此,倾斜模型不能很好的保证各排出口热风的均匀性.



(c)各排出口平均速度模拟值分布图
图 3 倾斜模型流场特征分布图

2.2 划分等宽流道

划分独立流道对流体流动方向与气流分配均匀性能产生积极影响^[16],因此,将气流分配室划分为若干独立流道,借助流道的导流作用来均布气流.如图 4(a)所示,对气流分配室沿宽度方向等分为若干间距为 d 的独立流道,其中每个分流板呈 L 型,厚度为 1 mm,分流板的底板与上下两流道邻近的两出风口中线齐平,即 h 等于气流分配腔室总高度除以流道个数,竖直板高度与上一流道出风口一侧中线齐平,即 $h_1=1/2h$.前期模拟发现当每一独立流道内出风口多于两排时,气流均匀性较差,甚至不如原始模型,予以排除.本文将气流分配室进行了两种独立流道划分,并加以模拟对比分析,两种流道分别为,一排出风口一流道,两排出风口一流道.

两排出风口一流道的风速云图如图 4(b)所示.结果表明,在每一独立流道内两排出风口风速呈一小一大跳跃分布,同一流道内下端出风口的风速大,上方出风口风速小.

两排出风口一流道的风速矢量图如图 4(c)所示,由于 L 型底板的扰流作用,在宽度方向上每个独立流道内的气流沿中轴线两边形成了对称的涡流区,中间的高速气流向两边扰动扩散,对宽度方向上气流的均匀性产生了积极影响.

如图 4(d)可以看出,一排出风口一流道,整体风速均匀性相对较好,但中间流道出风口风速大,两边流道风速小,分析认为由于流道划分过多,每流道宽度值 d 过小,由于气流自身惯性作用,大量气流从中间流入,两边气流不足,导致整体风速中间出风口风速大,两端出风口风速小.两排出风口一流道,风速呈一小一大跳跃分布,波动明显,根据图 4(b)加以分析,是因为 L 型分流板的导流作用,绝大部分气流沿着分流板直接从底口排出,少部分气流向上回转,上方区域气流不足,导致上方出风口风速小,下方出风口风速大,其最大速度偏差比为 67%,速度不均匀系数为 35%.划分等宽流道的较优结构为一排出风口一流道,其最大速度偏差比降为 26%,速度不均匀系数降为 17%,整体出风口速度均匀性有了很大提高,但是一排出风口一流道容易导致中间流道风速大,两边流道风速值小.

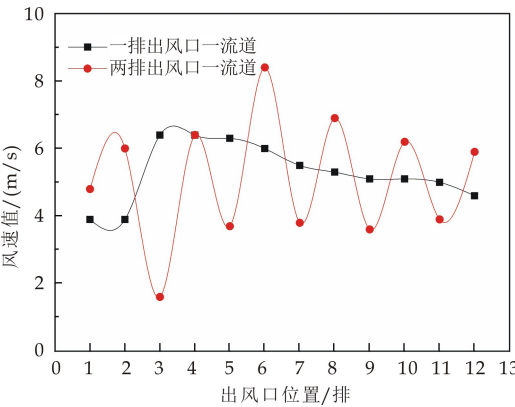
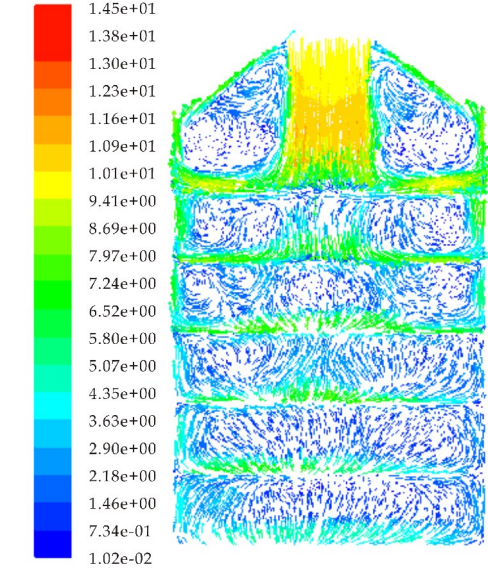
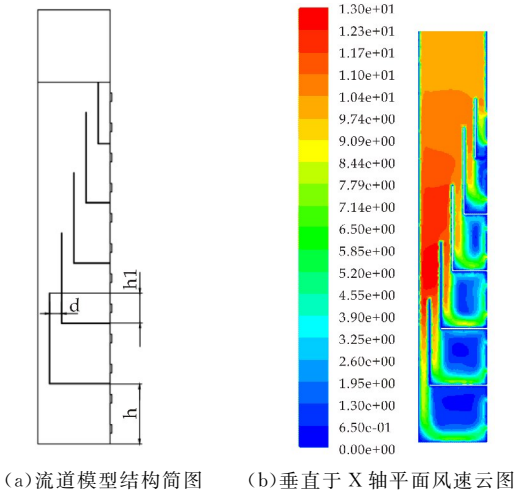


图 4 划分流道模型流场特征分布图

2.3 安装扰流平板

研究表明,安装多块扰流平板能对气流分配室的气流均布起到积极作用^[17].如图 5(a)所示,在气流分配室出风口反向一侧安装四块扰流平板,平板长度与气流分配室等长,宽度为气流分配室宽度的 $3/5$,厚度为 3 mm ,平板间距 H 为气流分配室高度的 $1/4$,分别选取第一块扰流板与第一排出风口中

线齐平、高于第一排出风口中线 35 mm (1 倍条形出风口宽度)、低于第一排出风口中线 35 mm 三种情况加以模拟对比分析^[10].

如图 5(c)所示,热风经进风口进入气流分配腔室,由于平板扰流作用,形成了两侧对称、面积近似相等、位置均布的四层涡流区,气流掺混融合更加均匀,对出风口的速度均布起到了非常积极的影响.

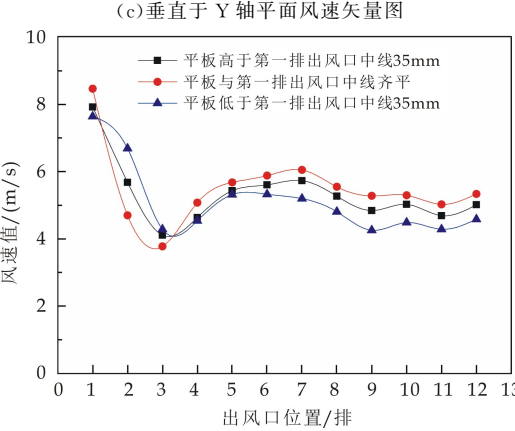
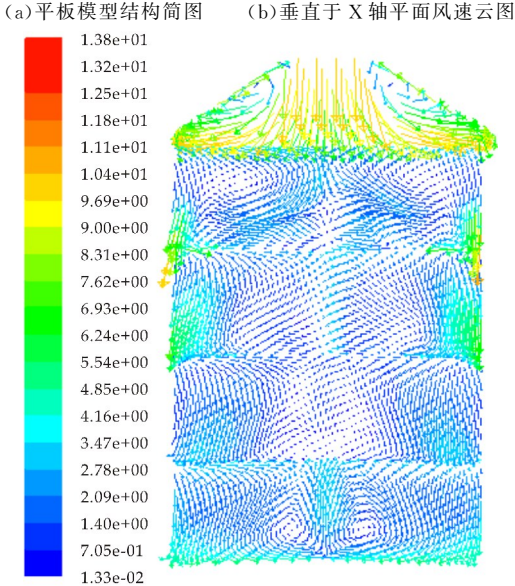
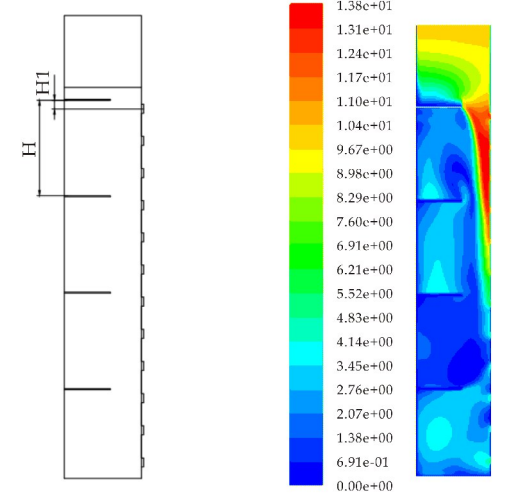


图 5 平板模型流场特征分布图

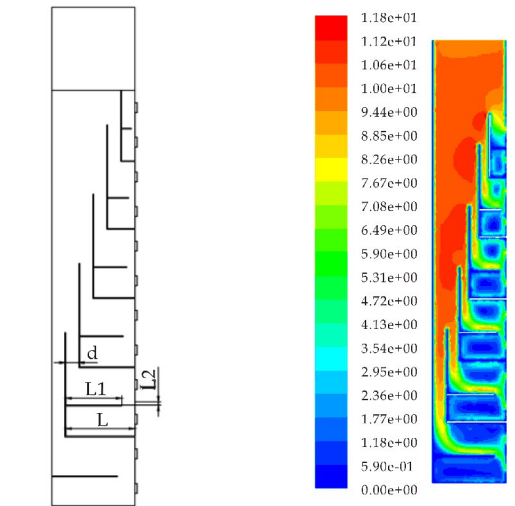
如图 5(d)所示,3 种情况速度分布曲线走势近似一致,高于第一排出风口中线 35 mm 均匀性最好,根据图 5(b)加以分析,由于受到靠近入口扰流板的突然扰流作用,一部分气流从前几排出口直接流出,一部分气流进入气流分配室形成漩涡,导致气流第 1 排出风口的速度值偏大,前 3 排出风口风速值变化明显,风速从 7.6 m/s 降至 4.3 m/s,其余位置速度较为均匀,稳定在 4.3 m/s 至 5.3 m/s. 该模型最大速度偏差比为 48%,速度不均匀系数为 20%,表明安装扰流平板能够提高气流分配室整体风速的均匀性,但受靠近入口扰流板的扰流作用,第一排出风口风速偏大,导致局部风速偏差比很大.

2.4 划分流道与安装扰流平板结合

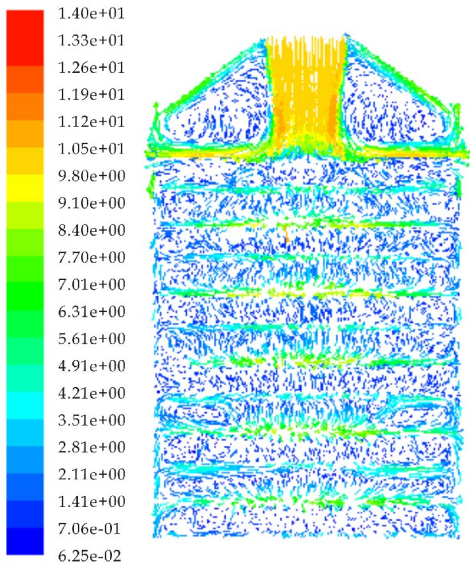
由上述模拟发现,划分流道和安装扰流平板均能对气流的均布产生一定的积极影响,本文尝试将两种方式进行组合. 如图 6(a)所示,在两排出风口一等宽流道的基础上,在每一流道底部安装扰流平板,前期模拟发现,在独立流道内,平板安装位置低于两出风口中线 1/3 条形出风口宽度效果最佳,即 L2 等于 1/3 条形出风口宽度,因此以此限定平板安装位置,选择等宽流道(d 值相等), $L1=3/5L$ 、等宽流道, $L1=4/5L$ 、两侧流道加宽, $L1=4/5L$ 三种情况加以模拟对比.

两侧流道加宽模型风速云图模拟结果如图 6(b)所示,可以看出热风经进风口进入气流分配腔室,由于分流板的分流作用,气流分散进入各个流道,在每个独立的流道内,由于平板的扰流作用气流被分隔成上下两个涡流区,两侧流道加宽模型风速矢量模拟结果如图 6(c)所示,可以看出由于气流运动惯性,中间气流集中,风速较大,经过平板和壁面扰流的同时,热风向两端气流不足的地方扩散,沿气流分配室长度方向也形成大面积涡流区,使得气流掺混融合更加均匀.

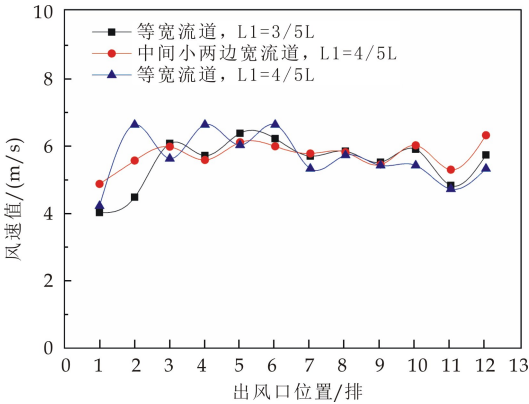
根据图 6(d)速度分布图可以看出,两侧流道加宽, $L1=4/5L$ 模型均匀性最好. 如图 6(a)所示,两侧加宽的具体尺寸为,从左至右 6 个流道的宽度值 d 依次为 60 mm、50 mm、40 mm、40 mm、40 mm、70 mm. 该结构所有出风口风速稳定在 4.8 m/s 至 6.3 m/s,速度偏差比最大值由原始模型 109%降为 15%,速度不均匀系数由 42%降为 7%,表明各个出风口风速偏差很小,很好的提高了气流分配室气流分配的均匀性,为类似热风干燥箱均匀分配气流提供了研究思路和参考.



(a)组合模型结构简图 (b)垂直于 X 轴平面风速云图



(c)垂直于 Y 轴平面风速矢量图



(d)各排出风口平均速度模拟值分布图

图 6 组合模型流场特征分布图

3 结论

(1)CT-C I 型热风循环干燥箱原始简化的气

流分配室出风口风速值从上至下呈先减小后增大的趋势,速度偏差比最大值高达 109%,速度不均匀系数为 42%,不能满足热风干燥的均匀性要求.减小气流分配室底板宽度,虽然热风均匀性与原始模型相比有了很大提高,但各排出风口气流强弱之分依然明显,不能解决热风干燥的均匀性问题.

(2)划分等宽流道能够提高气流分配室风速的整体均匀性,当每一独立流道内出风口排数越少整体均匀性越好,当每一独立流道内两排出风口时,每一独立流道内风速值呈跳跃性分布,下排出风口的风速值大,上排出风口风速值小.一排出风口一独立流道的结构均匀性相对较好,但会导致中间流道出风口风速值大,两侧流道出风口风速值小.安装多块扰流平板能对气流分配室的气流均布起到积极作用,但是受入口扰流板的影响第一排出风口的速度值会偏大,影响整体风速的均匀性.

(3)划分流道与安装扰流平板的组合结构,对气流的均匀分配能起到积极作用,在设计工况条件下,两侧流道加宽,同时 $L1=4/5L$ 时(两侧加宽的具体尺寸为,从左至右 6 个流道的宽度值 d 依次为 60 mm、50 mm、40 mm、40 mm、40 mm、70 mm),均匀效果最好,速度偏差比最大值由原始模型 109%降为 15%,速度不均匀系数由 42%降为 7%,显示各个出风口风速偏差很小,很好的提高了气流分配室气流分配的均匀性,为类似热风干燥箱均匀分配气流提供了研究思路和参考.

参考文献

- [1] 孙 芳,江水泉.我国果蔬干燥加工技术现状及发展前景[J].粮食与食品工业,2016,23(4):11-15.
- [2] Xiao H W, Gao Z J, Hai L, et al. Air impingement drying characteristics and quality of carrot cubes[J]. Journal of

Food Process Engineering, 2010, 33(5): 899-918.

- [3] 高振江. 气体射流冲击颗粒物料干燥机理与参数试验研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2000.
- [4] 王丽红, 高振江, 肖红伟, 等. 圣女果的气体射流冲击干燥动力学[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2011, 32(5): 540-544.
- [5] 任海伟, 李金平, 刘增光, 等. 太阳能干燥室内部气流场分布 CFD 数值模拟[J]. 农业机械学报, 2012, 43(S1): 235-238.
- [6] 徐 鹏, 史永征, 傅忠诚. 燃气壁挂炉气流分配室的优化设计[J]. 煤气与热力, 2005, 25(6): 5-8.
- [7] 乔长晟, 李 雪, 楼 鹏, 等. 基于 CFD 模拟的恒温振荡器内部流场分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(9): 332-336.
- [8] 谢 晶, 瞿晓华, 徐世琼. 冷藏库内气体流场数值模拟与验证[J]. 农业工程学报, 2005, 21(2): 11-16.
- [9] 田松涛, 高振江. 基于 Fluent 的气体射流冲击烤箱气流分配室改进设计[J]. 现代食品科技, 2009, 25(6): 612-616.
- [10] 代建武, 肖红伟, 白峻文, 等. 气体射流冲击干燥机气流分配室流场模拟与结构优化[J]. 农业工程学报, 2013, 29(3): 69-76.
- [11] 董继先, 王文茹. 果蔬干燥设备的数值分析与设计[J]. 食品工业, 2017, 38(3): 183-185.
- [12] 唐家鹏. ANSYS FLUENT 16.0 超级学习手册[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2016.
- [13] 雷贤良, 李会雄, 张 庆, 等. 锅炉转向室烟气调节屏的调节性能与优化设计[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(10): 128-132.
- [14] 韩文霆, 吴普特, 杨 青, 等. 喷灌水量分布均匀性评价指标比较及研究进展[J]. 农业工程学报, 2005, 21(9): 172-177.
- [15] 谢永康, 林雅文, 朱广飞, 等. 基于加热均匀性的射频干燥系统结构优化与试验[J]. 农业工程学报, 2018, 34(5): 248-255.
- [16] 张明友, 陈 静, 李 月, 等. 一种均风装置[P]. 中国专利: CN205684347U, 2016-11-16.
- [17] 代建武, 杨 洋, 张黎骅, 等. 一种扰流式气流均匀分配室[P]. 中国专利: CN206420290U, 2017-08-18.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0135-05

基于域适应的旅游景点个性化推荐算法研究

郑恩让, 韩国锋, 刘 晨

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对旅游景点个性化推荐系统中,由于缺少标记数据,导致推荐系统的推荐性能大大降低的难点问题.本文提出了基于域适应的旅游景点个性化推荐算法,通过使用域适应技术,将与目标任务相关的其他领域的大量已标记数据作为辅助数据,进而对推荐模型进行训练,从而得到性能良好的推荐系统.实验表明,该个性化推荐算法可以很好地解决标记数据稀疏的难题,并且训练得到推荐系统的推荐性能良好.

关键词:域适应; 个性化推荐; 旅游推荐

中图分类号:TP181 **文献标志码:**A

Research on personalized recommendation algorithm of travel attraction based on domain adaptation

ZHENG En-rang, HAN Guo-feng, LIU Chen

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

Abstract: For the difficulty, in the recommendation system of travel attraction, that the shortage of the labeled data will have an extremely impact on the performance of recommendation. The personalized recommendation algorithm of travel attraction based on domain adaptation is proposed. Utilizing the domain adaptation method, the majority of labeled data which collected from the related field are considered as the auxiliary data. With the aid of the auxiliary data, the recommendation model is trained and obtain the good performance. The experimental results show that the proposed algorithm can not only address the problem of lacking the labeled data but the recommendation result is satisfying.

Key words: domain adaptation; personalized recommendation; travel recommendation

0 引言

随着网络技术的迅速普及和发展,人们通过互联网可以便捷地、快速地获取自身所需的旅游信息,并且人们也可以在互联网中上传各种旅游游记,照片等信息.但是,随着用户生成海量的旅游相关信息,导致了信息过载的问题,使得人们并不能从海量数据中迅速获取想要查询的旅游信息.因

此,人们提出旅游信息推荐系统.

在旅游推荐系统中,根据旅游推荐算法是否可以为用户推荐“量身定做”的推荐结果,可以将其分为基于大众行为的旅游推荐和个性化旅游推荐.基于大众行为的旅游推荐是指推荐结果没有因为个体差异而不同,例如推荐给用户热门景点.为提升用户体验,以精准化个性化服务为目标,提出基于个性化旅游推荐,即推荐系统根据用户个体

* 收稿日期:2018-10-21

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ6076)

作者简介:郑恩让(1962—),男,陕西凤翔人,教授,博士生导师,研究方向:智能控制与系统仿真、工业过程控制系统建模与优化

差异进行针对性推荐. 常见的个性化旅游推荐算法是基于协同过滤的旅游推荐^[1]和基于内容的旅游推荐^[2].

基于协同过滤的旅游推荐算法主要通过分析用户与用户之间的关系,将目标用户的相似用户的喜好推荐给目标用户. 基于协同过滤的旅游推荐算法可以分为基于景点的协同过滤旅游推荐(item-based collaborative filtering recommendation)和基于用户的协同过滤旅游推荐(user-based collaborative filtering recommendation). 基于景点的协同过滤旅游推荐是通过计算不同用户对不同景点的评分获得景点间的关系;基于用户的协同过滤旅游推荐^[3]是根据用户对不同景点类型的兴趣特征,然后计算目标用户与其他用户的相似度,再采用K近邻算法发现与目标用户有类似喜好的相似用户,最后根据相似用户的兴趣喜好实现对目标用户进行推荐.

但是,基于协同过滤的旅游推荐会面临数据稀疏和冷启动两大难题,大大影响了推荐效果. 而基于内容的旅游推荐更加专注于分析景点信息的特征从而挖掘有价值的信息,进而为用户推荐与其历史偏好相似的景点,并且基于内容的旅游推荐可以有效地避免协同过滤的冷启动问题. 因此,融入基于内容的旅游推荐可以很好的弥补基于用户的协同过滤旅游推荐的缺陷. 所以,本文采用混合旅游推荐,即基于协同过滤的旅游推荐和基于内容的旅游推荐相结合. 文献[4]和文献[5]通过利用混合推荐方法提升个性化旅游推荐系统的推荐性能.

然而,传统的机器学习算法需要大量的已标记数据进行训练,从而得到性能良好的推荐模型. 但是,实际情况是网络获取的大量用户生成数据都是缺少标记,而大量的人工标记耗费太多的时间. 针对缺少已标记数据的问题,考虑利用与目标任务相关的其他领域的大量已标记数据,在已标记数据的辅助之下,对目标模型进行训练,从而得到性能良好的推荐模型. 将其他领域的已标记数据记为辅助数据,目标领域的的数据记为目标数据,因此引入域适应(Domain Adaptation)^[6],主要解决当辅助域任务与目标域任务相同时,辅助数据与目标数据之间存在分布差异的问题. 文献[7]为了解决标记数据稀少而导致的冷启动问题,提出一种跨域推荐方法来得到用户兴趣.

因此,本文提出一种基于域适应的旅游景点个性化推荐模型,它可以有效地解决已标记数据稀疏的问题,并且通过混合推荐更高效地挖掘用户的潜在兴趣,从而实现个性化推荐. 首先,利用域适应解决标记数据稀少的问题;其次,采用混合旅游推荐方法更好地获取用户的潜在兴趣;最后实现基于域

适应的旅游景点个性化推荐. 本文通过引入全标记的辅助数据集,通过域适应方法解决目标数据集中已标记的景点数据稀少的问题,并且使用混合推荐算法,实现个性化旅游景点推荐.

1 基于域适应的旅游景点个性化推荐模型框图

为解决个性化旅游推荐的问题,当使用基于协同过滤的旅游推荐时,会由于数据稀疏和冷启动问题而影响整体推荐效果,所以,为了解决问题采用混合旅游推荐,在协同过滤的基础上融入了基于内容的旅游推荐. 同时,又由于存在缺少已标记数据的问题,因此,本文提出的基于域适应的旅游景点个性化推荐模型,旨在利用已有的景点标记数据来辅助解决只有少量景点标记数据的旅游景点推荐问题.

图1给出基于域适应的旅游景点个性化推荐模型框图. 首先,从社交媒体信息中获取用户上传相册作为目标数据集(其中少量照片带有标记),并且从搜索引擎上爬取认为有标记的图像作为辅助数据集. 其次,对目标数据集和辅助数据集进行特征提取. 在特征层面,由于目标数据集与辅助数据集之间存在分布差异,所以需要减小两者之间的分布差异;然后进行分类,进而得到用户喜好. 最后,根据用户与用户之间的关系,推荐用户潜在感兴趣的景点,从而实现基于域适应的旅游景点个性化推荐.

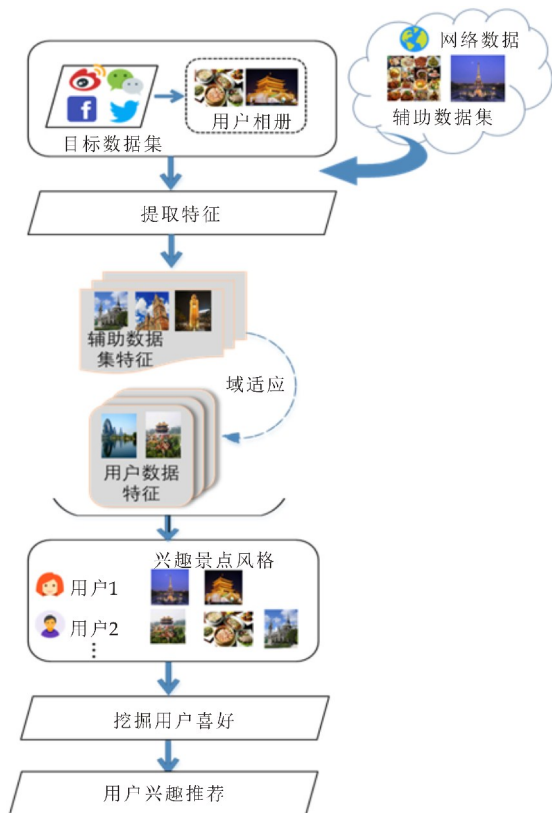


图1 基于域适应的旅游景点个性化推荐模型

2 基于域适应的旅游景点推荐算法

基于域适应的旅游景点个性化推荐模型分为四部分. 第一部分是对目标数据集和辅助数据集进行特征提取; 第二部分是通过域适应方法来解决目标数据集特征(用户相册)和辅助数据集特征(景点类型数据集)之间的数据分布差异; 第三部分是通过分类器对目标数据集(用户相册)进行分类, 从而得到用户相册的景点类型; 第四部分是在已经成功分类用户相册的基础上, 使用基于用户的协同过滤推荐方法分析用户与用户之间的关系, 从而实现个性化推荐.

2.1 特征提取

在旅游景点推荐系统中, 提取出来的旅游景点图像特征的效果好坏会直接影响到景点类型分类的结果. 随着特征提取技术的迅速发展, 视觉词袋模型(Bag-of-Words, BoW)^[8]是当前常用的图像表示方法.

视觉词袋模型的生成过程为: 首先, 利用 SIFT 算法^[9]提取图像局部特征, 得到图像的描述子; 然后利用 K-means 算法^[10]对图像描述子进行聚类生成视觉词典, K-means 算法将描述子分为 K 个簇, 簇内相似度较高, 而簇间相似度较低, 聚类中心有 K 个, 视觉词典为 K ; 最后, 统计图像中所有视觉词汇的出现频率, 进而将图像表示成一个 K 维数值向量.

令 $S = \{S_i\}_{i=1}^N$ 为辅助数据集, S_i 表示第 i 种景点类型, $S_i = \{I^i\}$, I^i 表示第 i 种景点类型的图像集, 且将从 I^i 中提取出来的特征集合表示为 $F^i = \{F_u^i, y_i = i\}_{u=1}^{N_u}$, F_u^i 表示第 i 种景点类型图像的特征向量, $y_i = i$ 表示将第 i 种景点类型的特征向量标记为 i ; 另外, 令 $U = \{u_1, u_2, u_3, \dots, u_i\}$ 表示目标数据集, 即, 用户相册, u_i 表示第 i 个用户, 将第 i 个用户的相册图像数据集表示为 $u_i = I_u^i$, 且将从 I_u^i 中提取出来的特征向量集合表示为 $F_u^i = F_u^i \cup F_{um}^i$, 即, 由少量的已标记数据 F_u^i 和大量未标记数据 F_{um}^i 组成.

2.2 域适应

由于目标数据集(用户相册数据集) U 与辅助数据集(景点类型数据集) S 之间存在分布差异, 所以需要减小两者之间的分布差异, 从而实现辅助域数据与目标域数据同分布. 针对数据分布差异的问题, 文献^[11]提出一种最小化最大均值差异方法, 它可以度量在再生希尔伯特空间中辅助域数据与目标域数据之间的距离. 然后, 通过最小化在再生希尔伯特空间中辅助域数据与目标域数据之间的距离, 以此来减小辅助域数据与目标域数据之间

的分布差异. 公式可表示为:

$$DIST_k(U, S) = \left\| \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \varphi(F_u^i) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi(F^i) \right\|_H \quad (1)$$

式(1)中: F_u^i 和 F^i 分别为用户相册特征和景点类型数据集特征, $\varphi(\cdot)$ 表示特征映射函数, 即, $k(F_u^i, F^i) = \varphi(F_u^i) \varphi(F^i)'$.

因此, 可以通过最小化 $DIST_k(U, S)$, 从而减小用户相册数据集与景点类型数据集之间的分布差异.

2.3 基于域适应的旅游景点推荐

在减少辅助域特征数据与目标域特征数据之间的分布差异基础上, 利用已标记的辅助数据集(景点类型数据集) S 来训练得到一个辅助分类器 $f^a(x)$, 目标是在辅助分类器 $f^a(x)$ 的基础上, 训练得到一个可以准确分类目标数据集(用户相册数据集) U 的分类器 $f(x)$. 在辅助分类器 $f^a(x)$ 的基础上, 引入 $\Delta f(x)$, 则 $f(x)$ 可表示为:

$$f(x) = f^a(x) + \Delta f(x) = f^a(x) + \omega^T \varphi(x) \quad (2)$$

由公式(2)可得目标函数:

$$\min_{\omega} \frac{1}{2} \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^N \zeta_i \quad (3)$$

$$s. t. \quad \zeta_i \geq 0$$

$$y_i f^a(x_i) + y_i \omega^T \varphi(x_i) \geq 1 - \zeta_i, \forall (x_i, y_i) \in F_{ud}^i$$

式(3)中: $\sum_{i=1}^N \zeta_i$ 为度量目标分类器 $f(x)$ 的分类错误率, C 为惩罚系数.

公式(3)的拉格朗日式可表示为:

$$L_p = \frac{1}{2} \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^N \zeta_i - \sum_{i=1}^N \mu_i \zeta_i - \sum_{i=1}^N \alpha_i (y_i f^a(x_i) + y_i \omega^T \varphi(x_i) - (1 - \zeta_i)) \quad (4)$$

式(4)中: 拉格朗日乘子 $\alpha_i \geq 0, \mu_i \geq 0$.

然后, 令 $\frac{\partial L_p}{\partial \omega} = 0, \frac{\partial L_p}{\partial \zeta} = 0$ 可得:

$$\begin{aligned} \omega &= \sum_{i=1}^N \alpha_i y_i \varphi(x_i) \\ \alpha_i &= C - \mu_i, \forall i \end{aligned} \quad (5)$$

由公式(2)和公式(5)可得:

$$\begin{aligned} f(x) &= f^a(x) + \omega^T \varphi(x) = \\ &= f^a(x) + \sum_{i=1}^N \alpha_i y_i K(x, x_i) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{所以, } \Delta f(x) = \sum_{i=1}^N \alpha_i y_i K(x, x_i).$$

因此, 由上式可得,

$$\begin{aligned} \|f(x) - f^a(x)\| &= \|\Delta f(x)\|^2 = \\ \langle \Delta f(x), \Delta f(x) \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) = \\ \|\omega\|^2 & \end{aligned} \quad (7)$$

所以,由公式(7)可知,在再生希尔伯特空间中,辅助函数 $f^a(x)$ 与目标函数 $f(x)$ 之间的距离可以通过正则式 $\|\omega\|^2$ 来减小.同时,将公式(5)代入公式(4)可得目标函数的拉格朗日对偶式:

$$L_D = \sum_{i=1}^N (1 - \lambda_i) \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) \quad (8)$$

式(8)中: $\lambda_i = y_i f^a(x_i)$, $(x_i, y_i) \in F_{ul}^i$; 通过最大化 L_D 来求得参数 α_i 且 $0 < \alpha_i < C$.

因为最小化 L_p 和最大化 L_D 是一个对偶问题,所以可以通过求解最大化 L_D 来解决最小化 L_p .在公式(8)中,若 $\lambda_i < 0$,则辅助分类器 $f^a(x)$ 错误分类了 x_i ,但是为了最大化 L_D ,会得到一个更大的 α_i .所以,当辅助分类器 $f^a(x)$ 错误分类了 x_i ,目标分类器 $f(x)$ 通过得到一个较大的权重 α_i ,以此输出不同于辅助分类器的结果;当辅助分类器 $f^a(x)$ 正确分类了 x_i ,目标分类器 $f(x)$ 通过得到一个较小甚至为零的权重 α_i ,且分类结果与辅助分类器一致.

因此,可以用已经训练好的目标分类器 $f(x)$ 对目标数据集(用户相册数据集)进行分类,从而得到用户相册的景点类型 y_i .在得到用户相册的不同景点类型基础之上,通过基于用户的协同过滤推荐方法来实现旅游景点个性化推荐.

2.4 个性化景点推荐

首先,计算目标用户与其他用户的相似度,本文采用余弦相似度计算两个用户之间的相似度.设 $N(u)$ 表示用户 u 喜欢的景点类型的集合, $N(v)$ 表示用户 v 喜欢的景点类型的集合,则用户 u 和用户 v 之间的余弦相似度可表示为:

$$\text{sim}(u, v) = \frac{|N(u) \cap N(v)|}{\sqrt{|N(u)| \times |N(v)|}} \quad (9)$$

假设,共有 n 个用户,则可以构建一个相似度矩阵 $M \in R_{n \times n}$,其中 $\text{sim}(u, v)$ 越大,表示用户 u 和用户 v 之间的相似度越高.因此,通过相似度矩阵,可以得到与目标用户 u 最相似的 K 个用户,表示为集合 $T(u, K)$,然后将集合 T 中用户喜爱的景点进行分类,并去除用户 u 已经喜爱的景点类型.对于每个候选景点类型 y_i ,用户 u 对其的兴趣程度用如下公式计算:

$$p(u, i) = \sum_{v \in T(u, K) \cap N(i)} \text{sim}_{uv} \times r_{vi} \quad (10)$$

式(10)中: r_{vi} 表示用户 v 对景点类型 y_i 的喜好程度,在本文中 r_{vi} 都为 1; $N(i)$ 表示喜爱景点类型 y_i 的所有用户集合.

最后,根据用户 u 对候选景点类型 y_i 的兴趣程度来对用户 u 实现景点推荐.

3 实验测试与分析

3.1 实验数据说明

本实验目标数据集使用 Flickr 旅游数据集^[12],目标数据集由 4685 名用户提供的 206776 张图片组成,一共涵盖九座城市,分别是巴塞罗那、柏林、芝加哥、伦敦、洛杉矶、纽约、巴黎、罗马和旧金山.辅助数据集从网络爬取 4 000 张八类不同的景点类型,分别是自然风光、历史古迹、艺术文化、购物、运动、娱乐、饮食和夜景,其中每一种景点类型有 500 张.

3.2 对比算法

(1)支持向量机算法^[13] (Support Vector Machine, SVM)通过全标记训练数据集训练得到的分类器对只有少量标记的测试集进行分类.

(2)跨域支持向量机算法^[14] (Cross-Domain SVM, CDSVM)利用目标数据集对辅助数据集产生新的权重,然后使用新权重的辅助数据集来训练得到新的分类器.

(3)多核学习^[15] (Multiple Kernel Learning, MKL)学习一个由多个核函数线性组合的核函数,然后对目标数据集进行分类.

3.3 评价指标

3.3.1 分类评价指标

采用查准率(P)、查全率(R)^[16] 作为景点类型分类实验的评价准则.

(1)查准率

$$P = \frac{TP}{TP + FP} \times 100\% \quad (11)$$

(2)查全率

$$R = \frac{TP}{TP + FN} \times 100\% \quad (12)$$

式(11)和式(12)中: TP 表示正样本被预测为正; FP 表示负样本被预测为正; FN 表示正样本被预测为负.

3.3.2 推荐评价指标

采用准确率(Precision)、召回率(Recall)^[16] 作为实验的评价准则,比较本文提出的推荐模型与对比算法的推荐效果.准确率表示用户对推荐景点感兴趣的概率,召回率表示用户感兴趣景点被推荐概率.

(1)准确率

$$\text{Recall} = \frac{P_r \cap P_v}{P_v} \quad (13)$$

(2)召回率

$$\text{Precision} = \frac{P_r \cap P_v}{P_r} \quad (14)$$

式(13)和式(14)中: P_r 表示推荐给用户的景

点, P_v 表示用户感兴趣的景点。

3.4 实验条件

本实验在联想 E4430(Intel(R) Core(TM) i5-4210M CPU @ 2.6GHz,内存为 16G)64 位 Windows10 旗舰版操作系统上实现。

3.5 实验过程

基于域适应的旅游景点个性化推荐算法的实验过程如下:

(1)提取景点类型相册和用户相册的视觉词袋模型特征.采用 SIFT 算法得到图像的描述子,再对描述子进行 K-means 聚类生成视觉词典,本实验的 K 值选定为 1 000。

(2)减小数据集特征之间的分布差异.通过最小化最大均值差异的方法来实现景点类型相册和用户相册同分布。

(3)采用分类器分类得到用户相册景点类型.在减小景点类型相册和用户相册之间的分布差异

的基础上,分类器分类得到用户相册的景点类型。
(4)得到用户感兴趣的景点类型.根据分类得到的用户相册的景点类型,采用基于用户的协同过滤推荐方法得到用户感兴趣的景点类型,进而对用户进行旅游景点推荐。

3.6 实验结果与分析

3.6.1 基于域适应的旅游景点类型分类算法

首先,以 Flickr 用户相册做为目标数据集,景点类型相册做为辅助数据集,采用交叉验证的方式,随机选取 80%数据作为训练数据,20%数据作为测试数据.然后分别使用 Domain Adaptation 算法和对比算法对用户相册进行景点类型分类,共进行 5 次交叉验证实验,取 5 次实验的查准率和查全率的平均值做为结果,并计算每种分类算法的查全率和查准率的平均值,景点类型分类结果如表 1 所示。

表 1 景点类型分类结果

算法	巴塞罗那		柏林		芝加哥		伦敦		洛杉矶		纽约		巴黎		罗马		旧金山		平均值	
	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%	P/%	R/%
SVM	43.8	42.1	42.9	41.2	42.5	41.1	42.3	40.6	41.9	40.7	42.4	41.8	45.1	43.6	42.9	41.3	42.4	40.9	42.9	41.5
CDSVM	61.9	60.9	62.3	61.5	61.1	60.5	62.0	60.7	62.2	60.8	61.8	60.6	64.2	63.4	62.5	61.3	61.4	60.5	62.1	61.1
MKL	65.3	64.5	65.9	64.1	64.2	63.4	64.7	63.6	65.8	64.9	64.1	62.9	63.7	62.9	64.9	63.5	66.2	64.7	64.9	63.8
DA	66.4	65.3	65.8	64.6	67.0	66.2	66.3	65.6	66.7	65.8	67.3	66.4	66.6	65.2	66.1	65.7	66.9	66.0	66.5	65.6

3.6.2 个性化推荐算法评估

在得到用户相册的景点类型基础上,分别在最近邻用户个数为 10、20、40、60、80、100 的情况下将基于用户的协同过滤算法与本文的混合推荐算法进行对比,得到推荐结果如图 2 所示。

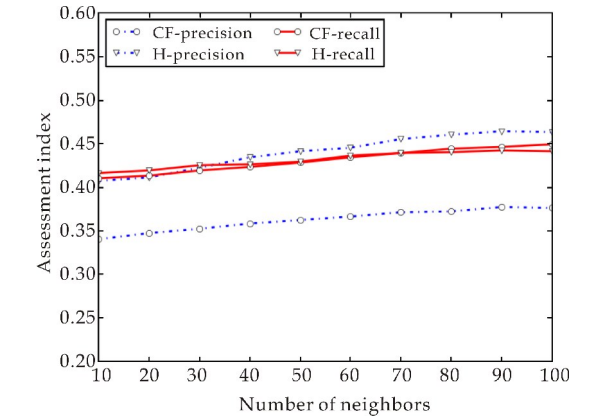


图 2 评价指标对比图

在图 2 中,CF 为基于用户的协同过滤推荐算法,H 为本文采用的混合推荐算法.由图 2 可知,随着最近邻用户个数的增加,准确率和召回率也在增加,当近邻用户个数达到 80 时,准确率和召回率趋于平稳.并且,实验表明,本文提出的基于域适应的推荐模型在推荐准确率与召回率方面优于对比方法,提升了推荐性能。

3.6.3 视觉示例

图 3 展示了基于域适应的旅游景点推荐的视觉示例.通过分析用户上传相册和用户与用户之间的关系,得到用户的兴趣景点类型,然后根据用户的兴趣景点类型向用户进行景点推荐。

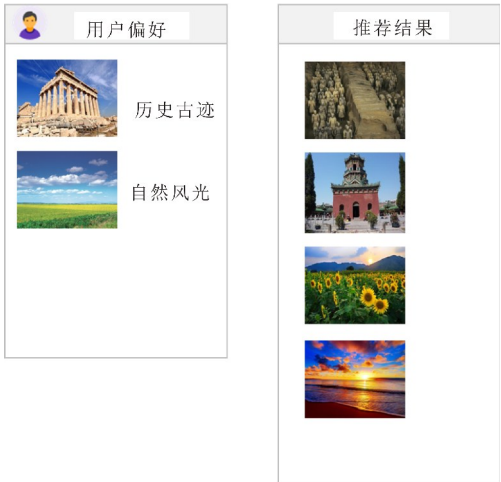


图 3 基于域适应的旅游景点推荐的视觉示例

4 结论

利用社交网络中海量的数据信息,以实现为用户提供更加精确的旅游景点推荐,本文提出了基于域适应的旅游景点个性化推荐模型,首先通过域适应方法降低了目标数据集(用户相册数据集)与辅

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0140-06

基于 LoRa 的文物预防性保护 环境监测系统的设计

郭文强¹, 韩 阳¹, 全定可², 贾 甲³, 高文强¹

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安元智系统技术有限责任公司, 陕西 西安 710077; 3. 陕西省文物保护研究院, 陕西 西安 710075)

摘 要:我国有数量众多的馆藏文物,需要对文物进行预防性保护,然而博物馆展厅多、建筑面积大,传统的监测系统拓展性差且成本较高.设计了一种基于 LoRa 通信技术的博物馆环境监测系统,可以满足博物馆环境监测通信覆盖范围大、信号穿透性强、成本相对低廉、拓展方便的应用需求.系统包含采集终端、无线数据传输、上位机监控中心等模块,将采集终端的传感器所采集的温湿度、光照强度等环境参数,利用 LoRa 无线通信技术,将数据传输到汇聚节点,再通过 GPRS、3G\4G 等公网通信技术传至监控中心进行数据处理,从而达到监测博物馆环境参数的目的.此外,通过聚类算法处理所上传的数据,依据数据间的相似性对环境数据进行自动分类,依据分类结果对博物馆环境进行等级划分,实现对博物馆环境状况的等级评价.本系统在多家博物馆环境实时监测项目中运行效果良好,并对智慧农业、智慧城市的设计与应用等具有一定的借鉴意义.

关键词:LoRa 通信; 环境监测; 环境等级评价; K-means 聚类算法

中图分类号:TN919.3 **文献标志码:**A

Design of environmental monitoring system for cultural relics preventive protection based on LoRa

GUO Wen-qiang¹, HAN Yang¹, QUAN Ding-ke², JIA Jia³, GAO Wen-qiang¹

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Yuanzhi System Technology Company with Limited Liability, Xi'an 710077, China; 3. Shaanxi Provincial Institute of Cultural Relics Protection, Xi'an 710075, China)

Abstract: The preventive protection of cultural relics is in need to the cultural relics in China. To meet the demands of the museum's environmental monitoring and communication coverage, a museum environmental monitoring system based on Lora communication technology is designed with performances on the strong signal penetration and low cost. The system is consisted of data acquisition terminals, wireless data transmission modules and the host computer monitoring center. The sensor terminals collect the environmental parameters such as tem-

* 收稿日期:2018-10-23
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JM6057); 陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK1114); 陕西省教育厅服务地方科研计划项目(18JC003)
作者简介:郭文强(1971—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:模式识别、故障诊断

perature, humidity and light intensity and so on. Then LoRa wireless communication technology is used to transmit the data to the sink nodes followed by the uploading the data to the host computer monitoring center via GPRS or 3G/4G network communication. The clustering algorithm is used to classify the environmental data automatically based on their similarity, and the museum environmental grades according to the classification results are derived. The proposed system works well in many museum environment real-time monitoring projects, and it can also be used in the design for the smart agriculture or smart city applications.

Key words: LoRa communication; environmental monitoring; grade evaluation of environment; K-means clustering algorithm

0 引言

博物馆是展示一个国家、一个民族文化底蕴和历史的最好平台之一,随着中国经济的发展和现代化,我国越来越重视历史文化的传承,而馆藏壁画艺术等作为展示中华文化的主要文物,蕴涵着大量的历史、文化、艺术信息,具有重要的历史、科学和艺术价值^[1]. 根据文献[2]可知,馆藏文物受其保存环境影响,在温湿度发生急剧变化时,馆藏文物可能会过分干燥或高湿度,从而导致馆藏文物的损坏;而光化学作用会使高分子聚合物类珍贵文物氧化变质等. 因此,开展加强博物馆文物保存环境的监测和等级评价工作,可以从源头上预防性地对珍贵文物进行保护,具有重要的现实意义和深远的战略意义^[3].

目前博物馆环境监测的研究与应用工作在国内受到了广泛重视. 文献[4]设计了一种文物保存环境的监测方案,在几个重点监测的位置放置相应的传感器,并通过数据采集员每隔一段时间采集传感器上获取的数据,然而这种人工采集数据的方式费时费力,同时也不利于对文物的保护;文献[5]提出了一种基于 ZigBee 技术的博物馆状况无线监测系统,通过路由器进行多跳远程无线传输,在 PC 上位机中进行数据存储、分析和图形界面显示,该系统可以实现对博物馆环境状况的实时监控,节约了人工成本,解决了分散数据集中处理的问题,但 ZigBee 技术传输距离较短,需要采用大量的路由器网络实现数据传输,使得构建系统的成本较高;文献[6]提出了基于 Wi-Fi 技术的室内环境监测系统,该系统利用 Gainspan 平台完成处理器模块、传感器模块、无线通信模块、电源模块的构建,实现环境参数采集、数据的无线传输,虽然采用 Wi-Fi 技术进行数据传输时传输速率快,但存在着功耗大、

传输距离短、成本较高的问题.

本文通过实际性能需求分析,设计了一种基于 LoRa 技术的文物预防性保护监测系统,通过能够实现长距离通信的 LoRa 通信技术将传感器采集到的环境数据传输至汇聚节点,在上位机监控中心,利用聚类算法对所采集的数据依据相似性分析进行分类,根据分类结果划分博物馆环境等级,对文物的预防性保护提供了新的方案,并为管理部门提供环境质量评价依据. 与传统的监测方法相比,本文提出的方案不仅能够实现在范围较大的博物馆内监测环境参数,而且增加了环境等级评价的功能,系统在智能性、能耗和成本方面均具有明显优势.

1 博物馆环境参数监测系统设计

1.1 总体设计方案

在本文中,监测博物馆展台数上限为 2 000 个,每个展台的两侧及中间放置终端,每个终端内置 3 个传感器模块. 博物馆建筑场馆典型范围在 5 平方千米,以陕西省历史博物馆为例,根据文献,博物馆基本陈列部分共分上下两层,有 3 个展厅,共 4 600 m²,展线总长 2 300 米^[7]. 由于 LoRa 通信技术采用了扩频技术,不同传输速率的通信不会互相干扰,且还会创建一组“虚拟化”的频段来增加网关容量,其数据传输速率范围为 0.3 kb/s 至 37.5 kb/s^[8]. 为了最大化终端设备电池的寿命和整个网络容量,LoRa 技术采取一种速率自适应方案来控制数据传输速率和每一终端设备的射频输出功率. LoRa 技术在其他条件相同的情况下,与 Wi-Fi、ZigBee 等技术的关键特性对比如表 1 所示^[9,10].

从表 1 可知,本文将 LoRa 通信技术应用到博物馆环境监测系统中,对比利用 Wi-Fi、ZigBee 技术的监测系统,具有明显优势:LoRa 优势在于远

距离传输,但传输速率相对较低,而在博物馆监测系统中,一方面,博物馆监测的数据主要是温湿度、光照强度等小规模数据,在 5M 服务器带宽的情况下,即使所有终端同时发送数据至汇聚节点,带宽也能满足数据传输需求。

表 1 LoRa、Wi-Fi、ZigBee 关键特性对比

技术	LoRa	Wi-Fi	ZigBee
灵敏度/dBm	-142	-82	-100
最远传输距离/m	15 000	100	75
最高传输速率/(kb/s)	4 800	55 296	250

另一方面,本文采取的 LoRa 通信技术,最远传输距离为 15 km,可以覆盖约 225 km² 的范围,并且经实测,在标准层高为 3.8 米的情况下,可以穿透楼层进行通信,因此 LoRa 通信技术的传输覆盖范围及其穿透性可以满足博物馆数据通信的需求。

基于 LoRa 的博物馆环境监测系统整体设计框图如图 1 所示。整个系统主要由博物馆环境参数采集终端、汇聚节点、网关和监控中心组成。其中环境参数采集终端由传感器采集环境数据,利用 LoRa 技术完成数据通信任务。系统通过 LoRa 通信模块将传感器采集的数据传输至汇聚节点,汇聚节点与监控中心之间通过 GPRS、3G、4G 等通信技术构成的网关进行数据传输。在这个数据传输架构中,LoRa 通信模块是一个透明传输的中继,连接终端设备和汇聚节点;网关与节点之间通过标准 IP 连接,终端设备采用单跳与一个或多个节点通信。所有的节点与网关间均是双向通信;终端与网关之间的通信是在不同频率和数据传输速率基础上完成的。

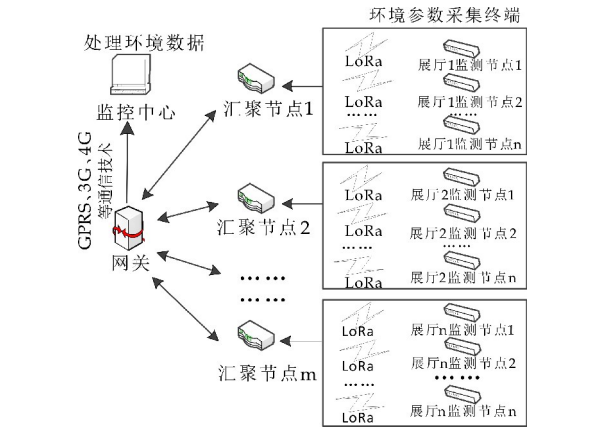


图 1 博物馆环境监测系统整体设计框图

基于以上总体设计方案,本系统可以实现的主要功能如下:

(1)采用能耗低、成本低的 LoRa 无线传输技术实现博物馆环境数据的远距离传输;

(2)实现博物馆环境参数的在线监测;

(3)对监测所得到的环境参数进行数据处理,建立具有环境等级评价功能的博物馆环境监测系统。

1.2 环境参数采集终端的设计

环境参数采集终端的每一个传感器节点由传感器模块(由温湿度传感器、光照强度传感器等传感器以及 A/D 转换功能模块组成)、数据处理模块(包括 CPU、存储器等)、电源模块组成,传感器节点与 LoRa 无线扩频模块组合,实现温度、湿度、二氧化碳(ppm)、露点-霜点、有机挥发物等 9 项环境参数数据的收发。图 2 所示为环境参数采集终端结构。

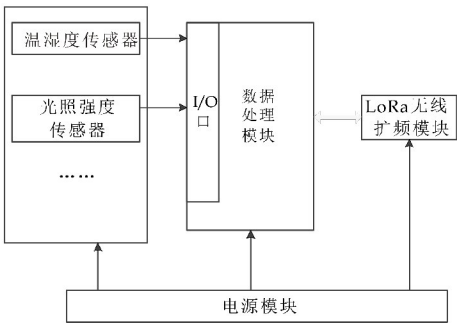


图 2 环境参数采集终端结构

微控制器选用 STM32FX 系列,而系统所使用的主要传感器选用西安元智公司自主开发产品,如温湿度传感器选择 MW302GA-HN 传感芯片;光照强度传感器选择 MW370GA-LUX 模块等。传感器将采集到的数据传送给微控制器,微控制器处理接收到的数据,再通过串口发送给 LoRa 无线通信模块,通过 LoRa 模块将数据发送至汇聚节点,经由汇聚节点传输至上位机监控中心进行处理,完成对博物馆环境数据采集、处理与传输的功能。

另外考虑到功耗问题,采集终端采取“休眠-自动唤醒-数据采集及发送”机制。采集终端大部分时间处于休眠状态,经过固定时间周期(2~5 s 可调)后会自动唤醒,读取传感器的采集数据,发送到上位机监控中心,然后再进行休眠,这种机制可以使采集终端不需经常更换电池,有利于系统的长期、稳定运行。

1.3 通信模块的选择

本系统采用 LoRa 技术进行传感器与汇聚节点之间环境数据的传输,选取 Semtech 公司的 SX1278 芯片,芯片采用 LoRa 调制技术,最高 20 dBm 的射频功率输出及-142 dBm 的灵敏度保证了在博物馆障碍物多、干扰强的复杂环境下的数据

传输. 通信模块的数据传输通信流程如图 3 所示.

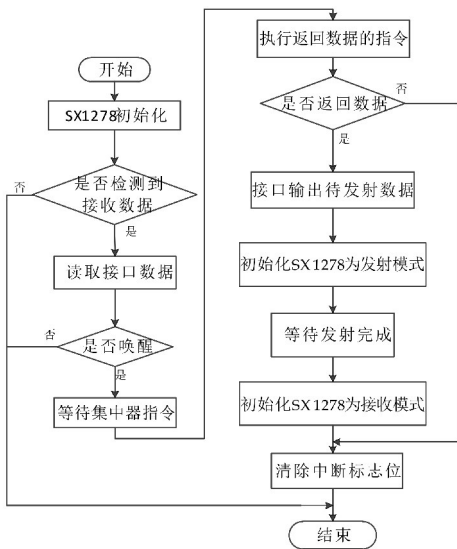


图 3 基于 SX1278 的数据通信流程图

1.4 上位机监控中心页面设计

博物馆环境监测系统以博物馆预防性保护为背景,解决博物馆环境参数的监测、评估分析等问题,为博物馆建立“洁净、平稳”环境提供技术支持.上位机监控中心页面设计如图 4 所示,监控中心功能如下:

- (1)对环境数据进行聚类划分,依据划分结果再划分环境等级并直观显示出等级情况;
 - (2)显示当前环境监测数据,包括温度、湿度等监测数据;
 - (3)直观显示近一周等历史环境数据变化情况,以便掌握环境变化趋势.
- 监控中心分为导航栏、功能选项、环境参数选项三个部分,工作人员通过导航栏确定所要查看的展厅,通过功能选项栏,工作人员可查看系统介绍、展厅各环境参数在一周内的历史数据,通过环境参数选项,工作人员可查看各展厅某参数在一天内监测值波动范围、当前的监测值以及该参数等级评价的阈值,导航栏与环境参数选项卡结合,可以查看某个展厅的某个环境参数在一天内的变化范围.

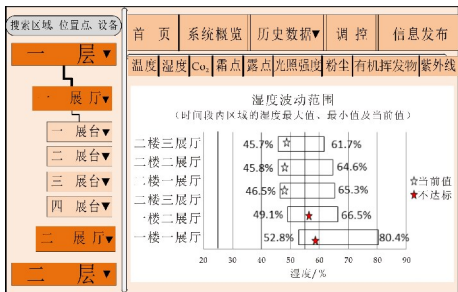


图 4 上位机监控中心主界面设计图

当展厅总体环境等级不达标时,代表当前值的星形标志变为红色并语音提示工作人员,达到预警效果,工作人员根据监控中心所反馈的信息判断当前环境是否有利于藏品保存,并根据其工作经验决定是否通过监控中心调控展台灯光、温湿度等环境参数以预防藏品发生损坏.

2 博物馆环境参数评价子系统设计

为了对博物馆环境的监测及运行维护提供指导,监控中心基于 K-means 聚类算法对监测得到的数据进行分析处理,得到博物馆环境参数聚类分析后的模型^[11],根据分析得到的模型对环境参数进行等级评估.本文提出的基于 K-means 聚类算法的博物馆环境参数评价子系统流程如图 5 所示,具体步骤如下:

- 步骤 1:输入总样本,任选 k 个对象作为环境数据并计算初始聚类中心^[12];
- 步骤 2:判断数据是否已建模,若已建模,则执行步骤 6;若没有建模,则执行步骤 3;
- 步骤 3:在总样本中随机选取所需数量的训练样本,根据公式(1)计算每个实验样本分别到 k 个初始聚类中心 m_k 的欧式距离

$$d(x_i, x_j) = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (1)$$

式(1)中: $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$ 与 $x_j = (x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jn})$ 为训练样本,样本之间的相似度通常用两者之间的欧式距离 $d(x_i, x_j)$ 表示;

步骤 4:遵循最近距离原则,结合步骤 3 所计算出的欧式距离 $d(x_i, x_j)$,依据文献[12]的方法更新初始聚类中心 m_k ,再一次根据公式(1)计算每个实验样本到更新之后的聚类中心 m_k 的欧式距离,依据距离最近原则进行新一轮的聚类划分;

步骤 5:根据公式(2)计算评价函数值,判断评价函数值是否收敛,若收敛,则步骤 4 的迭代结束,依据步骤 4 所得到的最新聚类中心 m_k 进行聚类划分,再执行步骤 6;若不收敛,则返回步骤 4 继续迭代,更新聚类中心,划分新的聚类.

$$E = \sum_{i=1}^k \sum_{p \in x_i} \|p - m_k\| \quad (2)$$

式(2)中: x_i 表示给定数据样本中包含的聚类子集, m_k 表示聚类中心;

步骤 6:输入总样本中的待分类样本,根据公式(1)计算与最新聚类中心 m_k 的欧式距离 d ,依据距离最近原则将数据分到相应类别.

本文中的数据来自博物馆环境监测系统项目实地监测,如表 2 所示.

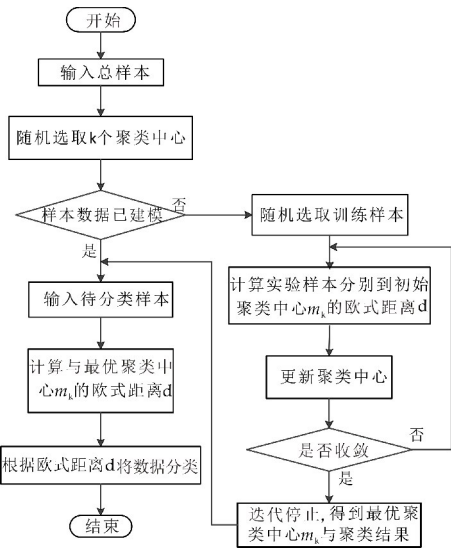


图 5 环境评价系统数据处理算法流程图

表 2 监测点部分监测数据

日期	时间	环境参数				
		温度 /℃	湿度 /%	二氧化碳 /ppm	露点-霜点 /℃
2017/01/01	00:00:00	35.4	18.4	484	2.8
.....
2017/01/01	00:30:00	35.2	18.4	488	2.7
.....
2017/12/31	23:59:55	45.5	15.0	549	3.3

表 3 所示是文献[13]、[14]中建议的环境等级评价准则。

表 3 博物馆环境等级评价准则

环境参数	环境等级		
	优	良	不达标
温度/℃	18.3~23.8	>10 且 <18.3	<10 或 >23.8
湿度/%	40~55	>25 且 <40	<25 或 >55
...
光照强度/lux	照度≤50	照度≤150	照度>150

根据此准则，基于 K-means 聚类算法的参数评价子系统可将博物馆环境各个监测指标分为“优”、“良”、“不达标”三个等级，故聚类中心个数 k 值取 3。以环境参数历史数据为实验样本，建立聚类模型，以当日实时环境参数为待分类样本，确定各个参数指标的等级。整体评价结果依照从严原则，即：所有指标为“优”，评价输出结果为“优”；有一项指标“不达标”，则整体评价输出结果为“不达标”；其余，博物馆环境参数评价系统均输出结果为“良”。

本文选取监测点数据中的 500 组温湿度数据作为实验总样本进行环境等级评价实验，基于 K-means 聚类算法，以样本点与聚类中心的欧式距离作为相似性指标完成聚类划分，聚类完成后再依据表 2 的评价准则对数据进行等级评价。对样本数据

进行实验的结果如图 6 所示。其中，绿色星型数据点代表等级为优，黄色三角数据点代表等级为良，红色圆形数据点代表等级为不达标。

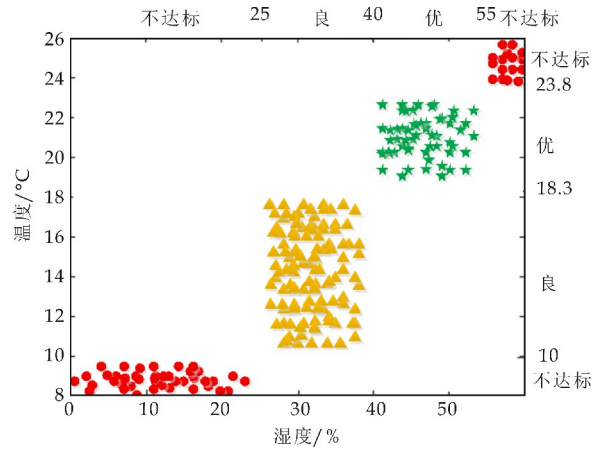


图 6 基于 K-means 聚类算法实验结果

3 结论

本文提出的博物馆环境监测系统，利用 LoRa 技术实现了采集终端与博物馆监控中心间的数据传输。监控中心利用聚类算法，依据数据间的相似性对环境数据进行建模、分类，确定出环境评价等级，满足了博物馆环境参数监控、查询、预警等预防性保护需求。

本系统在陕西历史博物馆环境监测系统项目、陕西历史博物馆文物外展综合信息监测及管理系统项目中得以调试、运行，收到良好的应用效果。基于 LoRa 技术的环境监测系统，对智慧农业、智慧城市、智能家居的设计与应用等具有一定的借鉴意义。

参考文献

[1] 周 焯. 基于物联网的博物馆环境监测系统的研究与设计 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.

[2] 戴子佳. 甘肃博物馆馆藏文物保存环境现状调查与保护技术的应用研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.

[3] 简超峰, 郭晓金, 陆奕帆, 等. 博物馆环境监测系统的设计 [J]. 广东通信技术, 2015, 35(8): 32-34, 67.

[4] 徐方圆, 吴来明, 解玉林. 武汉博物馆文物保存环境研究 [J]. 文物保护与考古科学, 2007, 19(1): 8-17.

[5] 樊 静, 王建明. 基于 CC2530 的博物馆状况无线监测系统 [J]. 电子测量技术, 2011, 34(6): 105-109.

[6] 李 山, 杨 波. 基于 WiFi 的环境监测系统 [J]. 软件, 2011, 32(1): 42-45.

[7] 强 跃. 而今迈步从头越——写在陕西历史博物馆新馆建成开放二十五周年之际 [J]. 文物天地, 2016(6): 4-5.

[8] 罗贵英. 基于 LoRa 的水表抄表系统设计与实现[D]. 杭州:浙江工业大学, 2016.

[9] 龚天平. LORA 技术实现远距离、低功耗无线数据传输[J]. 电子世界, 2016(10):115-117.

[10] 赵 静, 苏光添. LoRa 无线网络技术分析[J]. 移动通信, 2016, 40(21):50-57.

[11] 于佐军, 秦 欢. 基于改进蜂群算法的 K-means 算法[J]. 控制与决策, 2018, 33(1):181-185.

[12] 蒋 帅. K-均值聚类算法研究[D]. 西安:陕西师范大学, 2010.

[13] 张艳红, 刘根亮. 天津博物馆文物库房保存环境现状调查[J]. 中国文物科学研究, 2016(3):59-64.

[14] 陈元生, 解玉林. 博物馆文物保存环境质量标准研究[J]. 文物保护与考古科学, 2002, 14(S1):152-191.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 139 页)

助数据集(景点类型数据集)之间存在分布差异, 分类得到每个用户的兴趣景点类型;然后根据用户的不同偏好, 采用基于用户的协同过滤推荐算法对目标用户实现个性化景点推荐. 实验表明, 本文提出的基于域适应的旅游景点推荐模型提升了个性化推荐性能.

参考文献

[1] Breese J S, Heckerman D, Kadie C. Empirical analysis of predictive algorithms for collaborative filtering[J]. Uncertainty in Artificial Intelligence, 2013, 98(7):43-52.

[2] 项 亮. 推荐系统实践[M]. 北京:人民邮电出版社, 2012: 41-43.

[3] Zhao Z D, Shang M S. User-based collaborative-filtering recommendation algorithms on hadoop[C]//International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. Phuket:IEEE, 2010:478-481.

[4] Renjith S, Anjali C. A personalized mobile travel recommender system using hybrid algorithm[C]//International Conference on Computational Systems and Communications. Trivandrum:IEEE, 2014:12-17.

[5] Kbaier M E B H, Masri H, Krichen S. A personalized hybrid tourism recommender system [C]//International Conference on Computer Systems and Applications. Hammamet:IEEE, 2018:244-250.

[6] Pan S J, Yang Q. A survey on transfer learning[J]. IEEE Transactions on Knowledge & Data Engineering, 2010, 22(10):1 345-1 359.

[7] Tan S, Bu J, Qin X, et al. Cross domain recommendation

based on multi-type media fusion[J]. Neurocomputing, 2014, 127(3):124-134.

[8] Wu L, Hoi S, Yu N. Semantics-preserving bag-of-words models and applications[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2010, 19(7):1 908-1 920.

[9] Lowe D G. Distinctive image features from scale-invariant keypoints[J]. International Journal of Computer Vision, 2004, 60(2):91-110.

[10] Hartigan J A, Wong M A. Algorithm AS 136: A K-means clustering algorithm[J]. Journal of the Royal Statistical Society, 1979, 28(1):100-108.

[11] Borgwardt K M, Gretton A, Rasch M J, et al. Integrating structured biological data by kernel maximum mean discrepancy[J]. Bioinformatics, 2006, 22(14):49-57.

[12] Jiang S, Qian X, Shen J, et al. Travel recommendation via author topic model based collaborative filtering[C]//International Conference on Multimedia Modeling. Switzerland:Springer International Publishing, 2015:392-402.

[13] Cortes C. Support vector network[J]. Machine Learning, 1995, 20(3):273-297.

[14] Jiang W, Zavesky E, Chang S F, et al. Cross-domain learning methods for high-level visual concept classification[C]//IEEE International Conference on Image Processing. San Diego:IEEE, 2008:161-164.

[15] Bach F, Lanckriet G, Jordan M I. Multiple kernel learning, conic duality, and the SMO algorithm[C]//International Conference on Machine Learning. Banff: ACM, 2004:6.

[16] 朱郁筱, 吕琳媛. 推荐系统评价指标综述[J]. 电子科技大学学报, 2012, 41(2):163-175.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0146-06

基于时空上下文与 Kalman 滤波 的视频目标跟踪

亢 洁, 孙 阳, 李晓静, 李思禹, 李长仁

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对视频目标跟踪过程中当目标被严重遮挡时基于时空上下文的跟踪算法(Spatio-Temporal Context Learning,STC)容易出现跟踪失效的问题,设计了一种基于时空上下文与 Kalman 滤波的改进视频目标跟踪算法.该算法以 Kalman 滤波过程为基础,当目标未发生遮挡时,将 STC 跟踪所得的目标位置作为 Kalman 滤波器的观测值来对目标位置进行更新;当目标发生严重遮挡时,以 Kalman 滤波器的预测值作为 Kalman 的观测值对目标位置进行更新,最终完成目标跟踪.仿真结果表明,改进的视频目标跟踪算法可以克服遮挡带来的跟踪失效问题,且能够实现实时的目标跟踪.

关键词:目标跟踪;时空上下文;Kalman 滤波;相关系数

中图分类号:TP391 **文献标志码:**A

Video object tracking based on spatio-temporal context and Kalman filtering

KANG Jie, SUN Yang, LI Xiao-jing, LI Si-yu, LI Chang-ren

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

Abstract: Since Spatio-Temporal Context Learning (STC) algorithm which based on temporal spatial context is easy to appear with the tracking failure problem when the object is severely occluded in the process of target tracking,an improved video object tracking algorithm based on spatio-temporal context and Kalman filtering is proposed. The algorithm is based on Kalman filtering process,and when the target is not occluded the target position obtained by STC tracking is used as the observation of Kalman filter to update the target position; when the object is severely occluded,the predictive value of Kalman filter is used as the observed value of Kalman to update the target location,and the object tracking is finished. The simulation results show that the proposed video target tracking algorithm can overcome the problem of tracking failure caused by occlusion and can achieve real-time target tracking.

Key words:object tracking; spatio-temporal context; Kalman filtering; correlation coefficient

0 引言

视频目标跟踪^[1]是机器视觉领域的基础问题之一,它是目标识别、行为识别等后续应用的基础,在社会安全、航空航天等重大项目中有着广阔的应用前景^[2-5].一般常用的目标跟踪方法包括均值漂移(MeanShift)算法、基于 Kalman 滤波的目标跟踪、基于粒子滤波的目标跟踪和基于对运动目标建模的跟踪. MeanShift 算法^[6]可以通过较少的迭代次数快速找到与目标最相似的位置,但是不能解决目标的遮挡问题且不能适应运动目标的形状和大小变化等.对其改进的算法有连续自适应的 Mean-Shift 算法(CamShift)^[7],此算法可以适应运动目标大小形状的改变,具有较好的跟踪效果,但当背景颜色与目标颜色接近时,容易使目标的区域变大,最终有可能导致目标跟丢.基于 Kalman 滤波的目标跟踪^[8]认为物体的运动模型服从高斯分布来对目标的位置进行预测,然后通过观察模型对比,根据误差来更新运动目标的状态.基于粒子滤波的目标跟踪^[9]每次通过当前的跟踪结果重采样粒子的分布,然后根据粒子的分布对粒子进行扩散,再通过扩散的结果来重新观察目标的状态,最后归一化更新目标的状态.此类算法的特点是跟踪速度快^[10],并且能够解决部分遮挡的问题,但是当目标发生严重遮挡时,跟踪效果很差.基于对运动目标建模的方法^[11]需要对跟踪的运动目标进行建模,然后利用该模型来跟踪运动目标.此类方法因为要依据先验知识,因此具有一定的局限性.

基于时空上下文的目标跟踪是 Zhang 等^[12]2013 年提出的一种目标跟踪算法.该算法基于贝叶斯框架建立了目标与周围内容的时空关系,在低阶特征上对目标与附近区域进行了统计关系建模,通过计算置信图找到似然概率最大的位置即为目标跟踪结果.此算法跟踪速度快,可以实现实时的跟踪,但当目标被严重遮挡时,则容易出现跟错或者跟丢的问题.

综上所述,在运动目标跟踪过程中严重遮挡问题是现有的跟踪算法面临的一项巨大挑战^[13],考虑到以上跟踪算法的特性,本文设计了一种基于时空上下文与 Kalman 滤波的目标跟踪算法,能够解决由于目标被严重遮挡而出现的跟踪失效问题.

1 基于时空上下文的目标跟踪

基于时空上下文的目标跟踪算法的主要思想是通过贝叶斯框架对要跟踪的目标和它的局部上

下文区域的时空关系进行建模,得到目标和其周围区域低级特征的统计相关性.然后综合这一时空关系和生物视觉系统上的关注特性来评估新的一帧中目标出现位置的置信图,置信值最大的位置就是新一帧中目标的位置.

在运动目标跟踪过程中,可以将跟踪问题描述为计算一个估计目标位置 \mathbf{X} 似然的置信图:

$$\begin{aligned} c(\mathbf{X}) &= P(\mathbf{X} | o) = \\ &= \sum_{c(\mathbf{Z}) \in \mathbf{X}^*} P(\mathbf{X}, c(\mathbf{Z}) | o) = \\ &= \sum_{c(\mathbf{Z}) \in \mathbf{X}^*} P(\mathbf{X} | c(\mathbf{Z}), o) * P(c(\mathbf{Z}) | o) \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)中: $\mathbf{X} \in \mathbf{R}^2$ 是运动目标的位置, o 表示场景中存在的对象.置信图 $c(\mathbf{X})$ 中最大的位置 \mathbf{X}^* 就是运动目标的位置.从式(1)中可以看到,似然函数可以分解为两个概率部分.一个是建模目标与周围上下文信息空间关系的条件概率 $P(\mathbf{X} | c(\mathbf{Z}), o)$, 一个是建模目标局部上下文各个点 \mathbf{X} 的上下文先验概率 $P(c(\mathbf{X}) | o)$.而目标位置与它的时空上下文关系即条件概率 $P(\mathbf{X} | c(\mathbf{Z}), o)$ 需要通过学习得到.

(1) 空间上下文模型

空间上下文模型描述的是条件概率函数:

$$P(\mathbf{X} | c(\mathbf{Z}), o) = h^*(\mathbf{X} - \mathbf{Z}) \quad (2)$$

式(2)中: $h^*(\mathbf{X} - \mathbf{Z})$ 表示的是目标和其时空上下文的关系.此模型通过在线学习获得且随着跟踪的进行不断更新.

(2) 上下文先验模型

上下文先验模型描述的是先验概率函数:

$$P(c(\mathbf{Z}) | o) = I(\mathbf{Z}) * \omega_\sigma(\mathbf{Z} - \mathbf{X}^*) \quad (3)$$

式(3)中: $I(\mathbf{Z})$ 为点 \mathbf{Z} 的灰度值,描述的是上下文 \mathbf{Z} 的外观特征. ω_σ 是一个加权函数,其定义如下:

$$\omega_\sigma(\mathbf{Z}) = \alpha * e^{-\frac{|\mathbf{Z}|^2}{\sigma^2}} \quad (4)$$

(3) 置信图

置信图的定义如式(5)所示:

$$c(\mathbf{X}) = P(\mathbf{X} | o) = b e^{-\left| \frac{\mathbf{X} - \mathbf{X}^*}{\alpha} \right|^\beta} \quad (5)$$

目标 \mathbf{X}^* 的位置已知,则可以根据式(5)计算上下文区域中任一点 \mathbf{X} 的似然得出上式中的置信图.其中 b 是一个标准化常数, α 是尺度参数, β 是形状参数.

(4) 时空模型的学习

基于上下文先验模型和置信图来学习时空模型:

$$c(\mathbf{X}) = b e^{-\left| \frac{\mathbf{X} - \mathbf{X}^*}{\alpha} \right|^\beta} =$$

$$\sum_{\mathbf{Z} \in \Omega_c(\mathbf{X}^*)} h^*(\mathbf{X} - \mathbf{Z}) * I(\mathbf{Z}) * \omega_\sigma(\mathbf{Z} - \mathbf{X}^*) = h^*(\mathbf{X}) \otimes (I(\mathbf{X}) * \omega(\mathbf{X} - \mathbf{X}^*)) \quad (6)$$

式(6)中的卷积可以通过快速傅里叶变换来加速运算:

$$F(b e^{-|\frac{\mathbf{x}-\mathbf{x}^*}{\sigma}|^\beta}) = F(h^*(\mathbf{X})) * F(I(\mathbf{X}) * \omega_\sigma(\mathbf{X} - \mathbf{X}^*)) \quad (7)$$

由式(7)可以得到学习的空间上下文模型如下:

$$h^*(\mathbf{X}) = F^{-1} \left(\frac{F(b e^{-|\frac{\mathbf{x}-\mathbf{x}^*}{\sigma}|^\beta})}{F(I(\mathbf{X}) * \omega_\sigma(\mathbf{X} - \mathbf{X}^*))} \right) \quad (8)$$

根据式(8)可以对时空上下文模型进行更新:

$$H_{t+1}^{sc} = (1 - \rho) * H_t^{sc} + \rho * h_s^* \quad (9)$$

得到时空上下文模型后就可以在新的一帧图像中计算目标的置信图,置信图中值最大的位置就是目标的位置.

$$c_{t+1}(\mathbf{X}) = F^{-1}(F(H_{t+1}^{sc}(\mathbf{X})) * F(I_{t+1}(\mathbf{X}) * \omega_\sigma(\mathbf{X} - \mathbf{X}_t^*))) \quad (10)$$

$$\mathbf{X}_{t+1}^* = \arg \max_{\mathbf{X} \in \Omega_c(\mathbf{X}_t^*)} c_{t+1}(\mathbf{X}) \quad (11)$$

基于时空上下文的运动目标跟踪算法步骤如下:

Step1 对于第 k 帧图像,根据第 k 帧中运动目标的位置学习时空上下文模型;

Step2 由时空上下文模型更新公式计算得到第 $k+1$ 帧的时空上下文模型;

Step3 根据第 $k+1$ 帧的时空上下文模型及上下文先验模型可得到第 $k+1$ 帧的置信图;

Step4 通过计算第 $k+1$ 帧置信图中的最大值最终得到 $k+1$ 帧时运动目标所在位置.

2 Kalman 滤波

Kalman 滤波^[14]利用目标的动态信息,设法去掉噪声的影响,得到一个关于目标位置的较好估计.这个估计值可以是对当前目标位置的估计(滤波),也可以是对将来位置的估计(预测),也可以是对过去位置的估计(插值或平滑).本文引入 Kalman 滤波利用目标的历史位置信息来对目标当前帧的位置进行估计.其中 Kalman 滤波中的状态变量和观测值均为目标的位置信息. Kalman 滤波算法的模型如式(12)、(13)所示:

信号模型:

$$\mathbf{X}_k = \mathbf{A}_k \mathbf{X}_{k-1} + \mathbf{B}_k \mathbf{X}_k \quad (12)$$

观测模型:

$$\mathbf{Z}_k = \mathbf{H}_k \mathbf{X}_k + \mathbf{V}_k \quad (13)$$

式(12)~(13)中: \mathbf{A}_k 是系统矩阵, \mathbf{B}_k 是输入矩阵, \mathbf{X}_k 为状态向量,动态噪声 \mathbf{W}_k 和观测噪声 \mathbf{V}_k 为互不相关的均值白噪声序列; \mathbf{H}_k 为观测矩阵, \mathbf{Z}_k 为观测向量.

要完成运动目标的跟踪,首先要解决运动目标的模型问题,假设目标是匀速运动的,则运动目标动态特性包括位置、速度,由状态向量 $\mathbf{X}_k = [x_k, y_k, v_{xk}, v_{yk}]^T$ 表示,其中 x_k, y_k 分别为目标质心的 x, y 坐标; v_{xk}, v_{yk} 分别为目标速度在 x, y 轴上的分量;观测向量 $\mathbf{Z}_k = [x_k, y_k]^T$.

本文所采用的信号模型为:

$$\begin{bmatrix} x_k \\ y_k \\ v_{xk} \\ v_{yk} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & dt & 0 \\ 0 & 1 & 0 & dt \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{k-1} \\ y_{k-1} \\ v_{xk-1} \\ v_{yk-1} \end{bmatrix} \quad (14)$$

观测模型为:

$$\begin{bmatrix} x_k \\ y_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_k \\ y_k \\ v_{xk} \\ v_{yk} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} v_k \quad (15)$$

Kalman 滤波方程如下:

时间更新:

$$\mathbf{X}'_k = \mathbf{A} \mathbf{X}'_{k-1} + \mathbf{B} \mathbf{u}_{k-1} \quad (16)$$

$$\mathbf{P}'_k = \mathbf{A} \mathbf{P}_{k-1} \mathbf{A}^T + \mathbf{Q} \quad (17)$$

状态更新:

$$\mathbf{K}_k = \mathbf{P}'_k \mathbf{H}^T (\mathbf{H} \mathbf{P}'_k \mathbf{H}^T + \mathbf{R})^{-1} \quad (18)$$

$$\mathbf{X}_k = \mathbf{X}'_k + \mathbf{K}_k (\mathbf{Z}_k - \mathbf{H} \mathbf{X}'_k) \quad (19)$$

$$\mathbf{P}_k = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \mathbf{H}) \mathbf{P}'_k \quad (20)$$

式(16)~(20)中: \mathbf{X}'_k 是根据上一状态预测的结果; \mathbf{X}'_{k-1} 是上一个状态最优的结果; \mathbf{u}_{k-1} 为上一状态的控制量; \mathbf{P}_k 是 \mathbf{X}_k 对应的先验误差; \mathbf{P}_{k-1} 是 \mathbf{X}_{k-1} 对应的后验误差; \mathbf{A}^T 是 \mathbf{A} 的转置矩阵; \mathbf{Q} 是系统过程的先验概率; \mathbf{K}_k 为卡尔曼增益矩阵.

本文中引入 Kalman 滤波对目标的位置进行估计,因此输入状态向量 $\mathbf{u}_{k-1} = 0$. 在 Kalman 滤波过程中观测向量对滤波状态的更新起着至关重要的作用.

基于卡尔曼滤波运动目标跟踪算法的步骤如下:

Step1 检测运动目标,并为该目标初始化卡尔曼滤波器,用于预测运动目标的运动状态,并根据运动目标检测的结果,将其作为系统的观测值;

Step2 进行运动目标状态的预测,由运动目标

上一时刻的状态 X_{k-1} ,得到下一时刻运动目标状态的预测值 X'_k ;

Step3 误差协方差矩阵时间更新,由上一时刻的误差协方差 P_{k-1} ,得到下一时刻的误差协方差;

Step4 计算滤波增益矩阵,由误差协方差的预测结果 P'_k 和观测结果的不确定性 R 计算卡尔曼滤波增益;

Step5 误差协方差的修正,根据误差协方差的预测结果修正得到误差协方差矩阵,得到最小化的误差协方差;

Step6 运动目标状态的修正,对状态预测结果和观测结果做加权平均,得到当前时刻的状态估计.

3 基于时空上下文与 Kalman 滤波的目标跟踪

根据基于时空上下文的目标跟踪算法原理可以知道,算法是根据前一帧的时空上下文模型更新计算得到当前帧的时空上下文模型的,而当前帧的时空上下文模型直接决定了当前帧目标跟踪位置的准确性.当目标没有发生严重遮挡时,算法可以准确地跟踪运动目标,但是当目标发生严重遮挡且持续时间较长的情况下,基于时空上下文的跟踪会将遮挡物误认为跟踪目标,从而使得跟踪失效.而 Kalman 滤波过程包括预测和修正两个部分,其可以根据系统的历史状态信息得到对当前状态的一个较好估计.因而,为了解决跟踪过程中由于遮挡带来的跟踪失效问题,本文考虑当目标发生严重遮挡时,采用 Kalman 滤波的时间更新,利用目标历史位置信息与运动信息从而得到对当前帧目标位置的一个初始估计.

因此,本文提出了一种基于时空上下文与 Kalman 滤波的视频目标跟踪算法,其具体过程为:首先通过鼠标手动框出运动目标作为初始化的目标位置,同时对运动目标所在区域进行提取;然后通过基于时空上下文的跟踪算法对运动目标进行跟踪;在每一帧中首先判断目标是否发生了严重遮挡,当目标没有发生遮挡时,则以基于时空上下文的跟踪结果作为 Kalman 滤波的观测值来更新 Kalman 的滤波状态;当目标发生严重遮挡时,此时基于时空上下文的跟踪结果失效,则以 Kalman 的预测值作为 Kalman 滤波的观测值来更新 Kalman 的滤波状态.

当目标发生严重遮挡时,基于时空上下文的运动目标检测会出现误跟现象,此时若以其跟踪结果作为 Kalman 滤波的观测值来更新 Kalman 滤波的状态必然会导致跟踪错误.因此首先需要判断目

标是否发生了严重遮挡.

在通过手动框选运动目标之后,以此时的位置作为目标的初始位置,记为 $[x_0, y_0, width, height]$.在初始帧中提取运动目标所在区域记为 `img_src`,根据当前帧中基于时空上下文的目标跟踪结果 $[x, y, width, height]$ 提取目标在当前帧中的所在区域记为 `img_dst`,通过计算在不同帧中提取的运动目标所在区域图像对应的灰度直方图向量的相关系数^[15]来判断目标是否发生了严重遮挡.

相关系数 r 是一种数学距离,可以用来衡量两个向量的相似程度.它起源于余弦定理:

$$\cos(\mathbf{A}) = (a^2 + c^2 - b^2)/2bc \tag{21}$$

如果两个向量的夹角为 0 度(对应 $r=1$),说明其完全相似;如果夹角为 90 度($r=0$),则其完全不相似;如果夹角为 180 度($r=-1$),则其完全相反.把余弦定理写成向量的形式:

$$\cos(\mathbf{A}) = \langle b, c \rangle (|b| * |c|) \tag{22}$$

即:

$$\cos(\mathbf{A}) = \frac{(b_1c_1 + b_2c_2 + \cdots + b_nc_n)}{\sqrt{(b_1^2 + b_2^2 + \cdots + b_n^2) * (c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_n^2)}} \tag{23}$$

式(23)中:分子为两个向量的内积,分母表示两个向量的模相乘.本文通过设定特定阈值 T 来判断目标是否发生了严重遮挡,其中 $0 < T \leq 1$.

阈值 T 的确定:通过统计不同相关系数阈值下遮挡判断的准确率来确定最终的阈值.比如在 `pets2009` 视频集的 `camera2` 测试视频中,遮挡情况下相关系数阈值分别取 0.6、0.7、0.8、0.9 时的遮挡情况判断准确率如表 1 所示.

表 1 不同阈值遮挡情况判断结果

阈值	实际遮挡	判断结果	准确率/%
0.6	60	32	53.33
0.7	60	38	63.33
0.8	60	43	71.67
0.9	60	49	81.67

由表 1 的数据可以看到,当阈值取为 0.9 时遮挡判断准确最好,所以本文将阈值取为 0.9.本文仿真实验中其他视频集按照该方法选取的阈值是 0.9.

若当前帧中相关系数 r 小于阈值 T 时,认为目标发生了严重遮挡,此时将 Kalman 滤波根据上一帧跟踪结果所得的预测位置作为当前帧 Kalman 滤波的观测值对当前帧 Kalman 滤波状态进行更新;若相关系数 r 大于阈值 T 时,则认为运动目标没有发生严重遮挡,采用基于时空上下文的当前帧目标跟踪结果作为当前帧 Kalman 滤波的观

测值对当前帧 Kalman 滤波状态进行更新.

本文提出的改进视频目标跟踪算法流程图如图 1 所示.

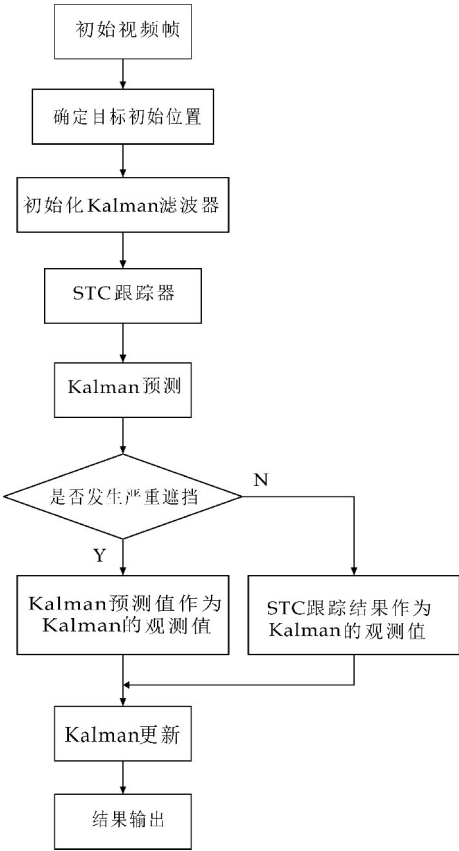
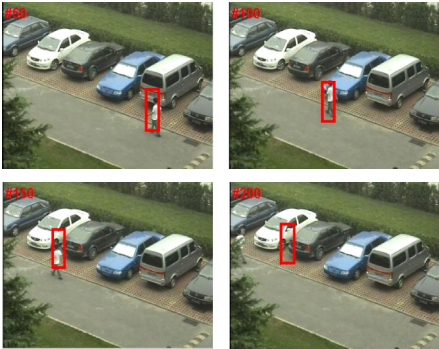


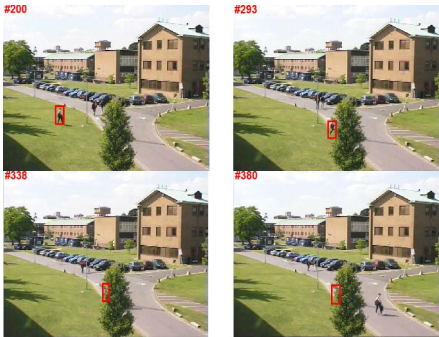
图 1 本文提出的改进目标跟踪算法流程图

4 仿真结果分析

本文以中科院人体行为分析数据库中的 walk 视频与 pets2009 视频集为测试视频,其中 walk 视频为目标未发生严重遮挡的情况,pets2009 为目标发生严重遮挡的情况.在这两组测试视频上分别对 MeansShift 目标跟踪、基于时空上下文的目标跟踪与本文提出的改进目标跟踪算法进行仿真,其跟踪效果如图 2~4 所示.

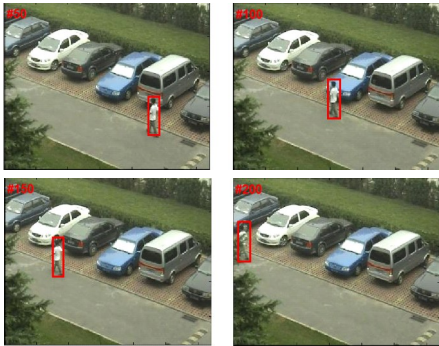


(a)未发生严重遮挡情况下的目标跟踪效果图

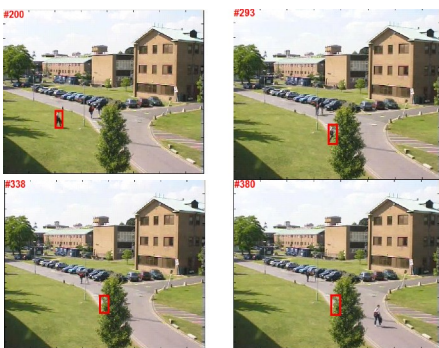


(b)发生严重遮挡情况下的目标跟踪效果图

图 2 Meanshift 目标跟踪效果图

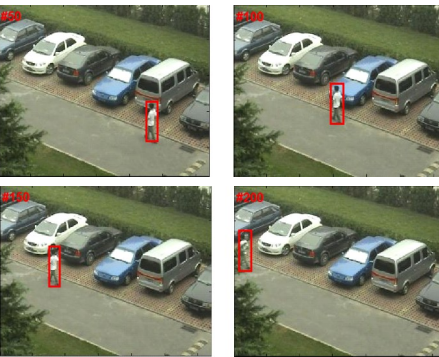


(a)未发生严重遮挡情况下的目标跟踪效果图



(b)发生严重遮挡情况下的目标跟踪效果图

图 3 基于时空上下文的目标跟踪效果图



(a)未发生严重遮挡情况下的目标跟踪效果图





(b)发生严重遮挡情况下的目标跟踪效果图

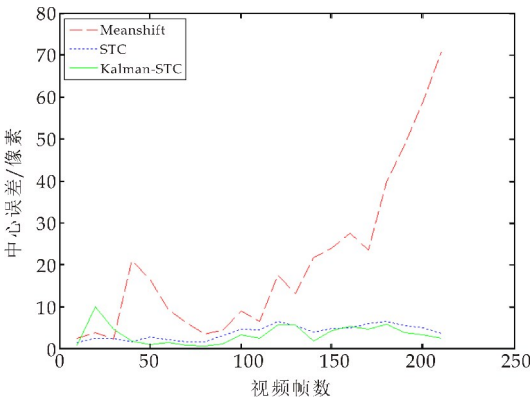
图 4 基于时空上下文与 Kalman 滤波算法目标跟踪效果图

通过对比仿真结果图可以看到,当目标未发生严重遮挡情况时,MeanShift 目标跟踪当目标颜色与背景颜色接近时出现了误跟,而基于时空上下文的目标跟踪与本文算法的目标跟踪效果较接近,都能实现准确的目标跟踪,且对目标部分遮挡都具有较好的抗干扰性,例如图 3(a)里的 200 帧与图 4(a)里的 200 帧跟踪效果图;当目标发生严重遮挡时,可以看到 MeanShift 目标跟踪与基于时空上下文的目标跟踪均出现了跟踪失效,如图 2(b)里的 338 帧和 380 帧跟踪效果图以及图 3(b)里的 338 帧和 380 帧跟踪效果图. 而本文算法依然可以实现准确的目标跟踪,如图 4(b)里的 338 帧和 380 帧跟踪效果图.

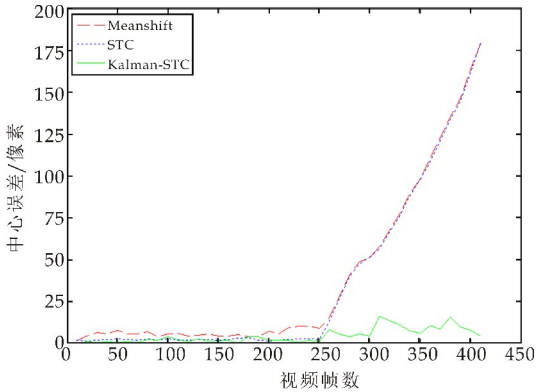
为了定量评价算法的跟踪效果,本文通过跟踪中心误差以及跟踪速率来对算法进行评价. 其中跟踪中心位置误差可以用跟踪目标的中心位置 (x, y) 与手工标注的真实位置 (x', y') 的平均欧式距离来表示. 如式(24)所示:

$$D = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2} \quad (24)$$

本文以人体行为分析数据库中的 walk 视频、pets2009 中的 camera2 视频为测试视频,通过手工标定目标的中心位置. 其中 walk 视频中存在背景与前景颜色相近以及部分遮挡等情况;camera2 中存在目标被完全遮挡的情况. 三种目标跟踪算法在不同视频集上的跟踪中心误差如图 5 所示.



(a)walk 视频上的跟踪误差对比



(b)pets2009 视频上的跟踪误差对比

图 5 三种目标跟踪算法在不同视频上的跟踪中心误差变化曲线

通过对比图 5 中基于时空上下文与本文算法的跟踪中心误差变化曲线可以看到,在目标未发生严重遮挡的情况下,本文算法的整体跟踪误差要小于时空上下文目标跟踪与 MeanShift 目标跟踪;当目标被严重遮挡时,时空上下文的目标跟踪算法与 MeanShift 跟踪均失效,中心误差逐渐增大,本文算法跟踪中心误差虽然也有所增加但是跟踪中心误差最大不超过 25,所以综合来看本文算法跟踪中心误差要小于时空上下文的跟踪,算法具有一定的抗遮挡性.

两种算法的平均跟踪速率对比如表 2 所示.

表 2 平均跟踪速率对比

	MeanShift	STC	Kalman-STC
平均跟踪速率/(帧/s)	4	16	20

通过表 2 可以看到,本文算法由于加入了 Kalman 滤波机制,因此平均跟踪速率相较于时空上下文跟踪有所提升,可以达到 20 帧/s,因此可以实现目标的实时跟踪.

5 结论

针对目标跟踪过程中,当目标发生严重遮挡时基于时空上下文的目标跟踪算法容易出现跟踪失效的问题,本文提出了一种基于时空上下文与 Kalman 滤波的视频目标跟踪算法,能够克服当目标发生严重遮挡时误跟与错跟的问题,可以实现准确的目标跟踪,且能够实时跟踪运动目标. 但是在跟踪过程中算法并没有考虑多尺度目标跟踪的问题,因此在后续工作中将加入多尺度因素从而使算法能够达到更好的跟踪效果.

(下转第 156 页)

* 文章编号:2096-398X(2019)01-0152-05

具有时变时滞的 T-S 模糊系统的稳定性分析

杨佳秀, 张大伟

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘要:讨论了一类具有时变时滞的连续 Takagi-Sugeno(T-S)模糊系统的稳定性分析问题.构造出一个新颖的合适的增广 Lyapunov-Krasovskii 泛函(LKF),使用 Bessel-Legendre 不等式和相互凸引理,得到了具有更小保守性的系统渐近稳定性判据,并通过数值例子说明该方法的有效性.

关键词:T-S 模糊系统; Lyapunov-Krasovskii 泛函; 时变时滞; Bessel-Legendre 不等式

中图分类号:TP13 文献标志码: A

Stability analysis of T-S fuzzy systems with time-varying delays

YANG Jia-xiu, ZHANG Da-wei

(School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan, 030006, China)

Abstract: This paper considers the stability analysis of a class of continuous Takagi-Sugeno (T-S) fuzzy systems with time-varying delays. A novel and appropriate augmented Lyapunov-Krasovskii functional is constructed, and by using the Bessel-Legendre inequality and reciprocally convex lemma, a less conservative condition of asymptotic stability for T-S fuzzy systems with time-varying delays is obtained. Finally, a numerical example is given to illustrate the effectiveness of the conclusion proposed in this paper.

Key words: T-S fuzzy systems; Lyapunov-Krasovskii functional; time-varying delay; Bessel-Legendre inequality

0 引言

最近几年, T-S 模糊系统已经广泛应用在工业、航空、医学等各个领域. 由于 T-S 模糊系统可以有效地逼近实际应用中的非线性系统, 因此受到越来越多的关注. 目前, T-S 模糊系统的研究已经得到了大量的成果, 特别是对于时变时滞的 T-S 模糊系统^[1-2]. 那么, 对于一个 T-S 模糊系统要得到可允许的时延上界来保证系统的稳定性, 如何构造合适的 Lyapunov-Krasovskii 泛函(LKF)和如何估计 LKF 关于时间的倒数得到较小保守性的稳定性条件是最基本的两个问题, 也正是本文的研究目的.

Tian E 等^[3]通过使用自由矩阵方法来得到稳定性判据. 而 Li L 等^[4]通过引入一些积分不等式和自由变量改善了 Tian E 等^[3]的结果. Kwon O M 等^[5]利用含双积分项的增广 Lyapunov-Krasovskii 泛函(LKF)得到较小保守性的结果. Peng C

* 收稿日期:2018-11-01

基金项目:国家自然科学基金项目(U1610116); 山西省青年基金面上项目(201601D021081)

作者简介:杨佳秀(1993—), 女, 陕西宝鸡人, 在读硕士研究生, 研究方向:网络化控制系统

等^[6]采用了时滞分割和相互凸组合方法,这种方法与 Kwon O M 等^[5]的方法相比,有更小的保守性.最近,Souza F O 等^[7]通过使用带有双积分项的部分非正定 LKF 提出一个新的方法来降低保守性,但是,Souza F O 等^[7]的方法基于 Jensen 不等式得到的结果导致了较大的保守性,则为了降低保守性,Feng Z G 等^[8]提出相互凸组合方法,对上述的问题进行改进,得到较好的结果.同时,研究时变时滞系统的无限维性质时,相比于先前的文献,Seuret A 等^[9]提出的 Bessel-Legendre 不等式可以提供一个更可能紧的上界,并且使用 Bessel-Legendre 不等式时,构造的 LKF 应该依赖于 Bessel-Legendre 不等式.因此,如何使用 Bessel-Legendre 不等式得到使具有时变时滞的 T-S 模糊系统稳定的较小保守性判据,正是本文的主要工作.

本文也将讨论具有时变时滞的 T-S 模糊系统的稳定性问题.通过构造一个新颖的合适的增广 Lyapunov-Krasovskii 泛函(LKF),并且基于 Bessel-Legendre 不等式及相互凸组合引理,给出具有时变时滞的 T-S 模糊系统的一般稳定性条件.相比于先前文章中的 Wirtinger 不等式^[10]、辅助函数积分不等式^[11]和自由矩阵不等式^[12]等,本文所提出的新的稳定性条件是对它们的推广,并且可以推广到一些常(离散或分布式的)时滞 T-S 模糊系统中.最后,通过数值例子,能够更直观地看出文中定理的优越性.

1 问题描述

考虑一个具有时变时滞的非线性系统,由下列的 T-S 模糊时变时滞模型定义:

规则 i:

如果 $\theta_1(t)$ 是 $M_{i1}, \dots, \theta_p(t)$ 是 M_{ip} , 则:

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = A_i x(t) + A_{di} x(t - \tau(t)) \\ x(t) = \phi(t) \end{cases} \quad t \in [-\tau, 0] \quad (1)$$

系统(1)中: $x(t) \in R^n$ 是状态向量, A_i 和 A_{di} 是适当维的常数矩阵. 在区间 $[-\tau, 0]$ 上定义初始函数 $\phi(t)$. M_{ip} 是第 i 条模糊规则的前件变量 $\theta_p(t)$ 的模糊集, $i \in \{1, 2, \dots, r\}$ 是模糊规则的个数. $\tau(t)$ 是时变时滞函数, 满足下列关系: 其中, τ 和 μ 都是正常数.

$$0 \leq \tau(t) \leq \tau, \dot{\tau}(t) \leq \mu \quad (2)$$

通过中心加权反模糊化,乘积推理和单点模糊化,可以将系统(1)表达为 T-S 模糊系统:

$$\dot{x}(t) = \sum_{i=1}^r \lambda_i(\theta(t)) [A_i x(t) + A_{di} x(t - \tau(t))] \quad (3)$$

系统(3)中: $\lambda_i(\theta(t))$ 为 M_{ip} 的隶属度函数,

$$\sum_{i=1}^r \lambda_i(\theta(t)) = 1,$$

$$\lambda_i(\theta(t)) = \omega_i(\theta(t)) / \sum_{i=1}^r \omega_i(\theta(t)),$$

$$\omega_i(\theta(t)) = \prod_{j=1}^p M_{ij}(\theta_j(t)).$$

引理 1^[13] 对于给定的整数 $N \geq 0$, 一个实对称正定矩阵 R , 两个标量 a 和 b , 且 $b > a$, 和一个向量值微分函数 $\omega: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^n$, 则下列不等式成立:

$$-\int_a^b \dot{\omega}^T(s) R \dot{\omega}(s) ds \leq -\frac{1}{b-a} \bar{\omega}_N^T \Lambda_N^T \Theta_N^T \mathcal{R}_N \Theta_N \Lambda_N \bar{\omega}_N \quad (4)$$

式(4)中:

$$\Theta_N := \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & (-1)^1 \binom{1}{1} \binom{1+1}{1} 1 & \dots & 0 \\ 1 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & (-1)^1 \binom{N}{1} \binom{N+1}{1} 1 & \dots & (-1)^N \binom{N}{N} \binom{N+N}{N} 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$\Lambda_N := \begin{bmatrix} I & -I & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -I & I & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -I & 0 & 2I & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & -I & 0 & 0 & \dots & NI \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\mathcal{R}_N := \text{diag}\{R, 3R, \dots, (2N+1)R\} \quad (7)$$

$$\bar{\omega}_N := \text{col}\{\omega(b), \omega(a), \delta_1, \delta_2, \dots, \delta_N\} \quad (8)$$

$$\delta_k := \int_a^b \frac{(b-a)^{(k-1)}}{(b-a)^k} \omega(s) ds, (k=1, 2, \dots, N) \quad (9)$$

引理 2^[14] 令 $\mathcal{T}_1, \mathcal{T}_2 \in \mathbb{R}^{(p \times p)}$ 是实对称正定矩阵, $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2 \in \mathbb{R}^p$, $\alpha \in (0, 1)$. 对于任意 $X_1, X_2 \in \mathbb{R}^{(p \times p)}$, 下列不等式成立:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\alpha} \bar{\omega}_1^T \mathcal{T}_1 \bar{\omega}_1 + \frac{1}{1-\alpha} \bar{\omega}_2^T \mathcal{T}_2 \bar{\omega}_2 \geq \\ & \bar{\omega}_1^T [\mathcal{T}_1 + (1-\alpha)(\mathcal{T}_1 - X_1 \mathcal{T}_2^{-1} X_1^T)] \bar{\omega}_1 + \\ & \bar{\omega}_2^T [\mathcal{T}_2 + \alpha(\mathcal{T}_2 - X_2 \mathcal{T}_1^{-1} X_2^T)] \bar{\omega}_2 + \\ & 2\bar{\omega}_1^T [\alpha X_1 + (1-\alpha)X_2] \bar{\omega}_2 \end{aligned} \quad (10)$$

2 稳定性分析

假设时变时滞 $\tau(t)$ 函数满足条件(2), 在这种情况下, 通过使用标准积分不等式分析 T-S 模糊系统(3)的稳定性. 在此, 定义:

$$\varphi_i(t) := \frac{1}{\tau^i(t)} \int_{t-\tau(t)}^t (t-s)^{i-1} x(s) ds \quad (11)$$

$$\phi_i(t) := \frac{1}{(\tau - \tau(t))^i} \int_{t-\tau}^{t-\tau(t)} (t-\tau(t)-s)^{i-1} x(s) ds \quad (12)$$

定理 1 对于给定的标量 τ 和 μ , 在条件(2)下系统(3)是渐近稳定的, 如果存在实对称正定矩阵

P_N, Q_1, Q_2, R 和适当维数的矩阵 Y_{1N} 和 Y_{2N} 使得对于任意的 $\tau(t) \in \{0, \tau\}$ 有下面的不等式成立:

$$\Delta_{1Ni}(0, \mu) := \begin{bmatrix} \Xi_i(0, \mu) & (Y_{1N}^T \Gamma_{1N})^T \\ * & -\mathcal{R}_N \end{bmatrix} < 0 \quad (13)$$

$$\Delta_{2Ni}(\tau, \mu) := \begin{bmatrix} \Xi_i(\tau, \mu) & (Y_{2N}^T \Gamma_{2N})^T \\ * & -\mathcal{R}_N \end{bmatrix} < 0 \quad (14)$$

式(13)、(14)中:

$$\Xi_i(\tau(t), \dot{\tau}(t)) := \Omega_{1Ni} + \Omega_{2Ni} + \Omega_{3Ni} + \Omega_{4Ni}$$

$$\Omega_{1Ni} := He \{ C_{1Ni}^T P_{1N} C_{12Ni} + C_{2Ni}^T P_{2N} C_{22Ni} + C_{3Ni}^T P_{3N} C_{32Ni} \}$$

$$\Omega_{2Ni} := \dot{\tau}(t) (C_{21Ni}^T P_{2N} C_{21Ni} - C_{31Ni}^T P_{3N} C_{31Ni}) + AD_i^T (\tau^2 R) AD_i$$

$$\Omega_{3Ni} := \epsilon_{1Ni}^T Q_1 \epsilon_{1Ni} - \epsilon_{3Ni}^T Q_2 \epsilon_{3Ni} -$$

$$(1 - \dot{\tau}(t)) \epsilon_{2Ni}^T (Q_1 - Q_2) \epsilon_{2Ni}$$

$$\Omega_{4Ni} := -(2 - \alpha) \Gamma_{1N}^T R_N \Gamma_{1N} - (1 + \alpha) \Gamma_{2N}^T R_N \Gamma_{2N} -$$

$$He \{ \Gamma_{1N}^T [\alpha Y_{1N} + (1 - \alpha) Y_{2N}] \Gamma_{2N} \}$$

$$C_{11Ni} := \text{col}\{e_1, e_2, e_3, \tau(t)e_6, \dots, \tau(t)e_{N+5},$$

$$(\tau - \tau(t))e_{(N+6)}, \dots, (\tau - \tau(t))e_{2N+5}\}$$

$$C_{12Ni} := \text{col}\{AD_i, (1 - \dot{\tau}(t))e_4, e_5, L_N\}$$

$$C_{21Ni} := \text{col}\{e_1, e_2, e_3, e_6, \dots, e_{N+5}\}$$

$$C_{31Ni} := \text{col}\{e_1, e_2, e_3, e_{N+6}, \dots, e_{2N+5}\}$$

$$C_{22Ni} := \text{col}\{\tau(t)AD_i, \tau(t)(1 - \dot{\tau}(t))e_4, \tau(t)e_5,$$

$$\vartheta_{11}, \dots, \vartheta_{1N}\}$$

$$C_{32Ni} := \text{col}\{(\tau - \tau(t))AD_i,$$

$$(\tau - \tau(t))(1 - \dot{\tau}(t))e_4,$$

$$(\tau - \tau(t))e_5, \vartheta_{21}, \dots, \vartheta_{2N}\}$$

$$AD_i := A_i e_1 + A_{di} e_2, \epsilon_{1Ni} := \text{col}\{e_1, AD_i\}$$

$$\epsilon_{3Ni} := \text{col}\{e_3, e_5\}, \epsilon_{2Ni} := \text{col}\{e_2, e_4\}$$

$$L_N := \text{col}\{l_1, l_2, \dots, l_N\}, l_j := \text{col}\{l_{1j}, l_{2j}\}$$

$$l_{1j} := \begin{cases} e_1 - (1 - \dot{\tau}(t))e_2, & j = 1 \\ (j - 1)(e_{j+4} - \dot{\tau}(t)e_{j+5}) - (1 - \dot{\tau}(t))e_2, & j > 1 \end{cases}$$

$$l_{2j} := \begin{cases} (1 - \dot{\tau}(t))e_2 - e_3, & j = 1 \\ (j - 1)((1 - \dot{\tau}(t))e_{j+4} + \dot{\tau}(t)e_{j+5}) - e_3, & j > 1 \end{cases}$$

$$\Gamma_{1N} := \Theta_N \Lambda_N \text{col}\{e_1, e_2, e_6, \dots, e_{N+5}\}$$

$$\Gamma_{2N} := \Theta_N \Lambda_N \text{col}\{e_2, e_3, e_{N+6}, \dots, e_{2N+5}\}$$

$$e_i := [(0_{n \times (i-1)n} \quad I_n \quad 0_{n \times (N+5-i)n})], (i=1, \dots, N+5)$$

证明: 构造 Lyapunov-Krasovskii 泛函如下所示:

$$V(t, x_t) = \sum_{i=1}^4 V_i(t, x_t) \quad (15)$$

$$V_1(t, x_t) = \hat{x}_{1N}^T(t) P_{1N} \hat{x}_{1N}(t) \quad (16)$$

$$V_2(t, x_t) = \tau(t) \hat{x}_{2N}^T(t) P_{2N} \hat{x}_{2N}(t) + (\tau - \tau(t)) \hat{x}_{3N}^T(t) P_{3N} \hat{x}_{3N}(t) \quad (17)$$

$$V_3(t, x_t) = \int_{t-\tau(t)}^t \xi^T(s) Q_1 \xi(s) ds + \int_{t-\tau}^{t-\tau(t)} \xi^T(s) Q_2 \xi(s) ds \quad (18)$$

$$V_4(t, x_t) = \tau \int_{-\tau}^0 \int_{t+\theta}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds d\theta \quad (19)$$

式(16)、(17)、(18)中:

$$\hat{x}_{1N}(t) := \text{col}\{x(t), x(t - \tau(t)), x(t - \tau),$$

$$\tau(t)\varphi(t), (\tau - \tau(t))\psi(t)\}$$

$$\hat{x}_{2N}(t) := \text{col}\{x(t), x(t - \tau(t)), x(t - \tau), \varphi(t)\}$$

$$\hat{x}_{3N}(t) := \text{col}\{x(t), x(t - \tau(t)), x(t - \tau), \psi(t)\}$$

$$\xi(s) := \text{col}\{x(s), \dot{x}(s)\}$$

$$\varphi(t) := \text{col}\{\varphi_1(t), \varphi_2(t), \dots, \varphi_N(t)\}$$

$$\psi(t) := \text{col}\{\psi_1(t), \psi_2(t), \dots, \psi_N(t)\}$$

对 $V(t, x_t)$ 求导, 得:

$$\dot{V}_1(t, x_t) = 2\hat{x}_{1N}^T(t) P_{1N} \dot{\hat{x}}_{1N}(t)$$

$$\dot{V}_2(t, x_t) = 2\tau(t) \hat{x}_{2N}^T(t) P_{2N} \dot{\hat{x}}_{2N}(t) +$$

$$2(\tau - \tau(t)) \hat{x}_{3N}^T(t) P_{3N} \dot{\hat{x}}_{3N}(t) +$$

$$\dot{\tau}(t) \hat{x}_{2N}^T(t) P_{2N} \hat{x}_{2N}(t) -$$

$$\dot{\tau}(t) \hat{x}_{3N}^T(t) P_{3N} \hat{x}_{3N}(t)$$

$$\dot{V}_3(t, x_t) = \dot{\xi}^T(t) Q_1 \xi(t) - \dot{\xi}^T(t - \tau) Q_2 \xi(t - \tau) -$$

$$(1 - \dot{\tau}(t)) \dot{\xi}^T(t - \tau(t)) Q_1 \xi(t - \tau(t)) +$$

$$(1 - \dot{\tau}(t)) \dot{\xi}^T(t - \tau(t)) Q_2 \xi(t - \tau(t))$$

$$\dot{V}_4(t, x_t) = \tau^2 \dot{x}^T(t) R \dot{x}(t) - \tau \int_{t-\tau}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds$$

定义:

$$\eta(t) := \text{col}\{x(t), x(t - \tau(t)), x(t - \tau), \eta_1(t)\}$$

$$\eta_1(t) := \text{col}\{\dot{x}(t - \tau(t)), \dot{x}(t - \tau), \varphi(t), \psi(t)\}$$

$$\vartheta_{1j} := \tau_i \dot{\varphi}_{j(t)} =$$

$$\begin{cases} -(1 - \dot{\tau}(t))e_2 + e_1 - \dot{\tau}(t)e_6(t), & j = 1 \\ -(1 - \dot{\tau}(t))e_2 + (j - 1)e_{j+5} - j\dot{\tau}(t)e_{j+5}, & j > 1 \end{cases}$$

$$\vartheta_{2j} := (\tau - \tau_i) \dot{\psi}_j(t) =$$

$$\begin{cases} -e_3 - (1 - \dot{\tau}(t))e_2 + \dot{\tau}(t)e_{N+6}(t), & j = 1 \\ -e_3 + (j - 1)(1 - \dot{\tau}(t))e_{N+4+j} + j\dot{\tau}(t)e_{j+N+5}, & j > 1 \end{cases}$$

$$(j=1, 2, \dots, N)$$

因此, Lyapunov 函数(15)式的导数可被改写为:

$$\dot{V}(t, x_t) = \sum_{i=1}^r \lambda_i(\theta(t)) \eta^T(t) (\Omega_{1Ni} + \Omega_{2Ni} + \Omega_{3Ni}) \eta(t) - \tau \int_{t-\tau}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds \quad (20)$$

为了方便对 $\dot{V}_4(t, x_t)$ 中的积分项进行处理, 首先需将积分项写成:

$$\tau \int_{t-\tau}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds = \tau \int_{t-\tau}^{t-\tau(t)} \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds +$$

$$\tau \int_{t-\tau(t)}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds \tag{21}$$

然后,使用引理 1 对式(21)进行估计,则有:

$$-\tau \int_{t-\tau(t)}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds \leqslant -\frac{\tau}{\tau(t)} \eta^T(t) \Gamma_{1N}^T \mathcal{R}_N \Gamma_{1N} \eta(t) \tag{22}$$

$$-\tau \int_{t-\tau}^{t-\tau(t)} \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds \leqslant -\frac{\tau}{\tau-\tau(t)} \eta^T(t) \Gamma_{2N}^T \mathcal{R}_N \Gamma_{2N} \eta(t) \tag{23}$$

根据引理 2 ,对式(22)、(23)中的凸组合项进行处理,可以得到:

$$\tau \int_{t-\tau}^{t-\tau(t)} \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds + \tau \int_{t-\tau(t)}^t \dot{x}^T(s) R \dot{x}(s) ds \geqslant -\eta^T(t) \{ \Omega_{3Ni} + (1+\alpha) \Gamma_{1N}^T Y_{1N} R_N^{-1} Y_{1N}^T \Gamma_{1N} + \alpha \Gamma_{2N}^T Y_{2N} R_N^{-1} Y_{2N}^T \Gamma_{2N} \} \eta(t) \tag{24}$$

式(24)中: $\alpha := \tau(t)/\tau$. 最后,联立 (20)、(24) 式有:

$$\dot{V}(t, x_t) \leqslant \sum_{i=1}^r \lambda_i(\theta(t)) \{ \eta^T(t) [\Xi_i(\tau(t), \dot{\tau}(t)) + (1+\alpha) \Gamma_{1N}^T Y_{1N} R_N^{-1} Y_{1N}^T \Gamma_{1N} + \alpha \Gamma_{2N}^T Y_{2N} R_N^{-1} Y_{2N}^T \Gamma_{2N}] \eta(t) \} \tag{25}$$

如果式(13)、(14)成立,则可以得到 $\dot{V}(t, x_t) < 0$, 证明完毕.

定理 2 给定时滞系统(3),可允许时延满足式(2),如果存在正整数 N_0 ,使得定理 1 的线性矩阵不等式满足 N_0 ,那么证明同样的线性矩阵不等式满足所有的 $N \geqslant N_0$.

3 数值例子

在这一节提出一个数字例子证明定理 1 的有效性. 现考虑 T-S 模糊系统(3),其中系统矩阵如下:

$$A_1 = \begin{bmatrix} -0.2 & 0 \\ 0 & -0.9 \end{bmatrix}, A_{d1} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \\ A_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0.5 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, A_{d2} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0.1 & -1 \end{bmatrix}$$

隶属函数为:

$$\lambda_1(\theta(t)) = \frac{1}{(1 + \exp(-2\theta(t)))}, \\ \lambda_2(\theta(t)) = 1 - \lambda_1(\theta(t)), \theta(t) = x_1(t)$$

应用定理 1,在这里令 $\mu=0.1$,利用 Matlab 中的 Yalmip 工具箱求得当 $N=\{1,2,3\}$ 时的最大允许时延上界. 文献[8]中 $\tau(t)$ 的最大允许上界与定理 1 得到的最大允许上界列于表 1 中. 很容易得出本文所提方法比上述文献有较低的保守性.

表 1 $\mu=0.1, \tau(t)$ 的最大允许时延上界

方法	τ	方法	τ
文献[8]	1.827 6	Th. 1 $N=2$	2.528 7
Th. 1 $N=1$	2.495 5	Th. 1 $N=3$	2.623 8

在初始条件 $\phi(t)=[1.5 \ 1]^T$ 下,在图 1、2 中给出了 $\tau(t)=2.2+0.1\sin(t), \tau(t)=2.623\ 8+0.1\sin(t)$ 的系统轨迹图,以此证明所考虑的系统对于任意时延在 $\tau \leqslant 2.623\ 8$ 时是渐近稳定的,但随着时延允许范围的增大,系统稳定所需要的时间也越长.

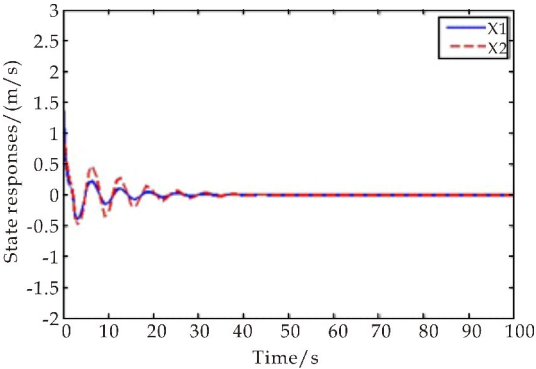


图 1 $\tau(t)=2.2+0.1\sin(t)$

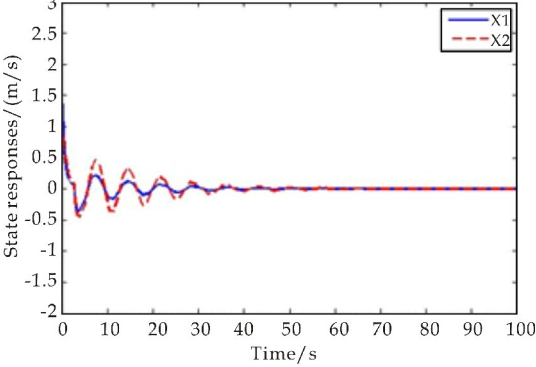


图 2 $\tau(t)=2.623\ 8+0.1\sin(t)$

4 结论

本文讨论了具有时变时滞的 T-S 模糊系统的稳定性分析问题. 构造了一个依赖于标准 Bessel-Legendre 不等式的合适的增广 Lyapunov-Krasovskii 泛函,提出带有时变时滞的 T-S 模糊系统渐近稳定的充分条件. 这种方法是对基于先前文章中的不等式得到的稳定性判据的一个推广,也有了明显的改进,从仿真例子中可得知. 并且,这组线性不等式条件形成了一个分层,也就是随着 Legendre 不等式 N 的阶数的增大,能有效改善结果的保守性.

参考文献

[1] Xie X, Dong Y, Zhang H, et al. Control synthesis of discrete-time T-S fuzzy systems: Reducing the conservatism whilst alleviating the computational burden [J]. IEEE

Transactions on Cybernetics,2016,47(9):2 480-2 491.

[2] Su X,Shi P,Wu L,et al. Fault detection filtering for non-linear switched stochastic systems[J]. IEEE Transactions on Automatic Control,2016,61(5):1 310-1 315.

[3] Tian E,Peng C. Delay-dependent stability analysis and synthesis of uncertain T-S fuzzy systems with time-varying delay[J]. Fuzzy Sets & Systems,2006,157(4):544-559.

[4] Li L,Liu X,Chai T. New approaches on H^∞ control of T-S fuzzy systems with interval time-varying delay[J]. Fuzzy Sets & Systems,2009,160(12):1 669-1 688.

[5] Kwon O M,Park M J,Lee S M,et al. Augmented Lyapunov-Krasovskii functional approaches to robust stability criteria for uncertain Takagi-Sugeno fuzzy systems with time-varying delays[J]. Fuzzy Sets & Systems,2012,201(16):1-19.

[6] Peng C,Fei M R. An improved result on the stability of uncertain T-S fuzzy systems with interval time-varying delay[J]. Fuzzy Sets & Systems,2013,212(1):97-109.

[7] Souza F O,Campos V C S,Palhares R M. On delay-dependent stability conditions for Takagi-Sugeno fuzzy systems[J]. Journal of the Franklin Institute,2014,351(7):3 707-3 718.

[8] Feng Z G,Zheng W X. Improved stability condition for Takagi-Sugeno fuzzy systems with time-varying delay[J]. IEEE Transactions on Cybernetics,2017,47(3):661-670.

[9] Seuret A,Gouaisbaut F. Hierarchy of LMI conditions for the stability analysis of time-delay systems[J]. Systems & Control Letters,2015,81:1-7.

[10] Seuret A,Gouaisbaut F. Wirtinger-based integral inequality:Application to time-delay systems[J]. Automatica,2013,49(9):2 860-2 866.

[11] Park P G,Lee W I,Lee S Y. Auxiliary function-based integral inequalities for quadratic functions and their applications to time-delay systems[J]. Journal of the Franklin Institute,2015,352(4):1 378-1 396.

[12] Zeng H B,He Y,Wu M,et al. Free-matrix-based integral inequality for stability analysis of systems with time-varying delay[J]. IEEE Transactions on Automatic Control,2015,60(10):2 768-2 772.

[13] Zhang X M,Han Q L,Zeng Z G. Hierarchical type stability criteria for delayed neural networks via canonical bessel-legendre inequalities[J]. IEEE Transactions on Cybernetics,2018,48(5):1 660-1 671.

[14] Zhang X M,Han Q L,Seuret A,et al. An improved reciprocally convex inequality and an augmented Lyapunov-Krasovskii functional for stability of linear systems with time-varying delay[J]. Automatica,2017,84:221-226.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 151 页)

参考文献

[1] 闫庆森,李临生,徐晓峰,等. 视频跟踪算法研究综述[J]. 计算机科学,2013,40(S1):204-209.

[2] Yilmaz,Javed O,Shah M. Object tracking:A survey[J]. ACM Journal of Computing Surveys,2006,38(4):1-45.

[3] Cannons K. A review of visual tracking[R]. Canada:Department of Computer Science and Engineering and the Center for Vision Research,2008.

[4] Yang Hanxuan,Shao Ling,Zheng Feng,et al. Recent advances and trends in visual tracking:A review[J]. Neurocomputing,2011,74(6):3 823-3 831.

[5] 蔡荣太,吴元昊,王明佳,等. 视频目标跟踪算法综述[J]. 视频技术应用与工程,2010,34(12):135-142.

[6] 张颖颖,王红娟,黄义定. 基于 Meanshift 和粒子滤波的行人目标跟踪方法[J]. 计算机与现代化,2012(3):40-43.

[7] 谢 红,袁 博,解 武. 基于 ORB 特征点匹配的改进 Camshift 运动目标跟踪算法[J]. 应用科技,2016,43(5):7-13.

[8] 史国荣,戴洪德,孙玉玉,等. 基于卡尔曼预测和滤波的视频目标跟踪[J]. 仪表技术,2014(1):42-44.

[9] 马丽丽,陈金广,胡西民,等. 目标跟踪滤波性能的评价准

则[J]. 西安工程大学学报,2013,27(3):364-368.

[10] 李 沫,郝伟博,范哲意,等. 一种改进的粒子滤波和 Mean Shift 联合跟踪算法[J]. 中国电子科学研究院学报,2013,8(6):599-604.

[11] 丁 欢,张文生. 融合 SPA 遮挡分割的多目标跟踪方法[J]. 中国图像图形学报,2012,17(1):90-98.

[12] Zhang K,Zhang L,Liu Q,et al. Fast visual tracking via dense spatio-temporal context learning [C]//European Conference on Computer Vision. Springer:Cham,2014:127-141.

[13] Marcenaro L,Ferrari M,Marchesotti L,et al. Multiple object tracking under heavy occlusions by using Kalman filters based on shape matching[C]//International Conference on Image Processing. Rochester:IEEE,2002:341-344.

[14] 王 炜,郭 毓,俞 信. 基于卡尔曼滤波的多区域关联运动目标跟踪[J]. 计算机应用,2012,32(11):3 174-3 177.

[15] 王宗祺,范 勇,高 琳,等. 基于局部特征匹配的多目标跟踪算法[J]. 计算机工程与设计,2014,35(12):4 306-4 310.

【责任编辑:蒋亚儒】