

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

陕西科技大学学报

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Shaanxi Keji Daxue Xuebao
(双月刊 1982年创刊) 第39卷 第3期 2021年6月25日出版

(Bimonthly Started in 1982)
Vol. 39 No. 3 Jun. 2021

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

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

主 编：黄剑锋
副 主 编：杨 军

Chief Editor Huang Jian-feng
Associate Editor Yang Jun

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

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

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

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

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

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

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

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



陕西科技大学学报

第三十九卷 第三期（总第196期）

二〇二一年六月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 全国中文核心期刊（2020版）
- 中国科技核心期刊
- 中国高校优秀科技期刊
- 陕西省优秀科技期刊

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

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

SHANXI KEJI DAXUE XUEBAO

3

第39卷 第3期
VOL. 39 NO. 3

2021

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工科学与工程 ·

- 胶原自组装与化学交联制备水凝胶及其性能表征 田振华, 何静瑄, 王 颖(1)
- 老化时间对纳米 TiO_2 光催化降解 NO 性能的影响 刘建利, 董国辉(7)
- 喷施 SA 和 Pro 对白桦光合特性及转移 Cd 的效应 赵串串, 熊梦琪, 温怀峰, 等(14)
- 基于响应面法的玉米秸秆稀酸水解条件对菌株 YA001 产氢性能的影响
..... 吕政颐, 孙根行, 安 丹, 等(20)
- 超临界 CO_2 萃取铅锌尾矿重金属工艺研究 花 莉, 常江峰, 李军军(27)

· 食品科学与生物工程 ·

- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ 的制备及用于食用植物油中多环芳烃的分析
..... 朱振宝, 赵远利, 李国梁(34)
- 基于脂质组学的不同原料茯茶“发花”前后脂类变化研究
..... 赵燕妮, 陈 丹, 陈雪峰, 等(40)
- 碱蓬内生菌 PTL-1 的分离鉴定及其次生代谢产物 赵倩倩, 王敏敏, 罗 成, 等(48)
- 无胆附子炮制工艺开发及其抗氧化活性研究 夏 飞, 曹静静, 冯 婕, 等(54)

· 化学与化学工程 ·

- 超疏水纳米 TiO_2 及其复合金属防腐涂层 TGP/WEP 的制备及其性能
..... 吕生华, 杨 震, 孙 立, 等(61)
- 纳米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ 粒子的微流控合成及其有机污染物的吸附分离应用
..... 高可奕, 杨百勤, 雷 蕾, 等(70)
- 三金属 NiFeGa 水滑石材料的制备及其电解水析氧性能
..... 杨 阳, 王雯洁, 郭鹏飞, 等(75)

抗氧化 Ag@Cu 核壳结构的制备及其性能	迟聪聪, 张 萌, 夏 亮, 等(81)
颜料 N-(2-甲氧苯基)-3-氧代-2-[4-(2,4,6-三氧代四氢嘧啶-5-亚乙基)-苯偶氮]丁酰胺的合成	王高飞, 杨百勤, 王莉贤, 等(88)
· 材料科学与工程 ·	
泡沫镍@氮掺杂碳/二氧化锰一体化电极的制备及其在直接甲醇燃料电池中的应用	方 园, 张宇航, 张婷婷, 等(94)
Dy ³⁺ , Eu ³⁺ 共掺 NaGd(WO ₄) ₂ 荧光粉的发光性能、能量传递和 J-O 理论分析	叶 森, 刘 运, 刘文龙, 等(101)
V ₂ AlC 的制备及其吸波性能	齐 珺, 孔 璐, 骆思翰, 等(108)
(Ti, V) ₃ AlC ₂ 固溶体的宽温域摩擦学性能研究	方 媛, 冯宇霞, 刘小华, 等(115)
三元氧化物润滑材料研究进展	高东强, 曹王博(122)
· 机械、电气工程与信息科学 ·	
质量偏心对航空渐开线花键副非线性动态啮合力的影响	薛向珍, 霍启新, 李文贤, 等(130)
基于激光雷达提取特征的改进匹配算法	任工昌, 刘 朋, 何 舟(138)
基于机器学习的脑功能时间序列图像高精度配准算法	康伟民, 李 峰(145)
基于多传感器信息融合的未知环境下移动机器人的地图创建	李 艳, 唐达明, 戴庆瑜(151)
基于虚拟直流机技术的微网储能装置充放电策略研究	陈景文, 周 媛, 田毅韬, 等(160)
新型容性整流移相全桥变换器研究	户毅仁, 石 勇, 张林博, 等(166)
· 物理与数学科学 ·	
单层 SnS 薄膜的光吸收特性及应变调控: 基于第一性原理计算的 GW-BSE 方法	李文涛(172)
(K, t)-Wythoff 博弈模型多项式时间的取胜策略	李海燕, 白云霄, 曹 慧(177)
基于 PINNs 方法求解非定常 Stokes 方程	李峻屹(182)



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Published on Jun. 25, 2021

Vol. 39

No. 3

Sum No. 196

CONTENTS

Preparation and characterization of hydrogels based on collagen self-assembly and chemical cross-linking	TIAN Zhen-hua , HE Jing-xuan , WANG Ying (1)
The effect of aging time on the photocatalytic degradation of NO by nano-TiO ₂	LIU Jian-li , DONG Guo-hui (7)
Effects of spraying SA and Pro on photosynthetic characteristics and translocation of Cd in <i>Betula Platyphylla Suk.</i>	ZHAO Chuan-chuan , XIONG Meng-qi , WEN Huai-feng , et al (14)
Effect of diluted acid hydrolysis conditions of cornstalk on performance of hydrogen production from strain YA001 based on response surface analysis	LV Zheng-yi , SUN Gen-xing , AN Dan , et al (20)
Study on the process of supercritical CO ₂ extraction of heavy metals from lead and zinc tailings	HUA Li , CHANG Jiang-feng , LI Jun-jun (27)
Synthesis of Fe ₃ O ₄ @COF for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil	ZHU Zhen-bao , ZHAO Yuan-li , LI Guo-liang (34)
Study on the change of lipids before and after fungal-fermentation process of Fu brick tea with different raw materials based on lipidomics	ZHAO Yan-ni , CHEN Dan , CHEN Xue-feng , et al (40)
Isolation and identification of endophyte PTL-1 from <i>Suaeda salsa</i> and its secondary metabolites	ZHAO Qian-qian , WANG Min-min , LUO Cheng , et al (48)
Study on the processing technology development and antioxidant activity of Aconite	XIA Fei , CAO Jing-jing , FENG Jie , et al (54)
Preparation and performances of superhydrophobic nano-TiO ₂ and composite metal anticorrosion coating of TGP/WEP	LV Sheng-hua , YANG Zhen , SUN Li , et al (61)
Microfluidic synthesis of Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @mSiO ₂ nanoparticles used for the removal of organic pollution	GAO Ke-yi , YANG Bai-qin , LEI Lei , et al (70)
Preparation of NiFeGa-LDH and its properties of electrolytic water oxygen evolving	YANG Yang , WANG Wen-jie , GUO Peng-fei , et al (75)

Preparation and characterization of antioxidant Ag@Cu structure	CHI Cong-cong , ZHANG Meng , XIA Liang , et al (81)
Synthesis and properties of pigment N-(2-methoxy-phenyl)-3-oxo-2-[4-(2,4,6-trioxo-tetrahydro-pyrimidin-5-ylidenemethyl)-phenylazo]-butyramide	WANG Gao-fei , YANG Bai-qin , WANG Li-xian , et al (88)
Preparation of Ni-foam@ Nitrogen doped carbon/MnO ₂ integrated electrode and its application in direct methanol fuel cell	FANG Yuan , ZHANG Yu-hang , ZHANG Ting-ting , et al (94)
Luminescence,energy transfer and J-O analysis of Dy ³⁺ ,Eu ³⁺ Co-doped NaGd(WO ₄) ₂ phosphor	YE Sen , LIU Yun , LIU Wen-long , et al (101)
Preparation and electromagnetic absorption properties of V ₂ AlC	QI Jun , KONG Luo , LUO Si-han , et al (108)
Study on tribological properties of (Ti,V) ₃ AlC ₂ solid solution in wide temperature range	FANG Yuan , FENG Yu-xia , LIU Xiao-hua , et al (115)
Research progress of ternary oxide lubricating materials	GAO Dong-qiang , CAO Wang-bo (122)
Influence of mass eccentricity on nonlinear dynamic mesh force of aviation involute spline couplings	XUE Xiang-zhen , HUO Qi-xin , LI Wen-xian , et al (130)
An improved matching algorithm based on lidar feature extraction	REN Gong-chang , LIU Peng , HE Zhou (138)
High precision registration algorithm for brain functional time series images based on machine learning	KANG Wei-min , LI Feng (145)
Map-building of mobile robot in unknown environment based on multi sensor information fusion	LI Yan , TANG Da-ming , DAI Qing-yu (151)
Research on charging and discharging strategy of microgrid energy storage device based on virtual DC machine technology	CHEN Jing-wen , ZHOU Yuan , TIAN Yi-tao , et al (160)
Study on a novel phase-shifted full bridge converter with capacitive rectifier	HU Yi-ren , SHI Yong , ZHANG Lin-bo , et al (166)
Strain-tunable optical properties of the monolayer SnS:A first-principles GW-BSE study	LI Wen-tao (172)
A polynomial time winning strategy for (K,t)-Wythoff game	LI Hai-yan , BAI Yun-xiao , CAO Hui (177)
Based on the PINNs method to solve the unsteady Stokes equation	LI Jun-yi (182)

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0001-06

胶原自组装与化学交联制备水凝胶及其性能表征

田振华, 何静瑄, 王 颖

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

摘 要:借助胶原(Col)自组装制备水凝胶并采用氧化羧甲基纤维素钠(OCMC)对其交联改性. 红外图谱表明改性前后胶原均具有完整三股螺旋结构. 当 OCMC : Col(w/w)≤0.3 : 1 时, 相邻胶原纤维交联形成“纤维单元”, 热变性温度(T_d)和储能模量(G')分别从 47.0 °C、101.3 Pa 增加至 52.1 °C、112.1 Pa; 当 0.3 : 1 < OCMC : Col(w/w)≤5 : 1 时, 交联度提高至 43.9%, 多个纤维单元进一步交联聚集, T_d 和 G' 分别提高 7.0 °C、23.9 Pa, 形变率降低 5.1%; 当 OCMC : Col(w/w) > 5 : 1 后, 交联剂虽翻倍增加, 但纤维排列已非常紧密, 因此 T_d 、 G' 及形变率的变化量仅为 2.6 °C、5.0 Pa 和 0.1%.
关键词:胶原水凝胶; 氧化羧甲基纤维素钠; 自组装; 交联; 性能
中图分类号: O629 **文献标志码:** A

Preparation and characterization of hydrogels based on collagen self-assembly and chemical cross-linking

TIAN Zhen-hua, HE Jing-xuan, WANG Ying

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

Abstract: Collagen(Col) hydrogel was prepared via collagen self-assembly and then modified by oxidized sodium carboxymethyl cellulose (OCMC). FT-IR spectra showed that both the uncrosslinked and crosslinked collagens had the complete triple-helical structure. As the ratio of OCMC/collagen was no more than 0.3 : 1, the adjacent collagen fibrils were preferentially crosslinked and formed "fibril units". The thermal denaturation temperature (T_d) and storage modulus (G') increased from 47.0 °C and 101.3 Pa to 52.1 °C and 112.1 Pa, respectively. At 0.3 : 1 < OCMC : Col(w/w) ≤ 5 : 1, the crosslinking degree increased to 43.9% and the "fibril units" gradually aggregated. As a result, the values of T_d and G' increased obviously by 7.0 °C and 23.9 Pa, respectively, and the deformation rate decreased by 5.1%. When the ratio of OCMC to collagen was more than 5 : 1, although the OCMC amount was doubled, the collagen fibrils had aggregated closely; the variations of T_d , G' and deformation rate were only 2.6 °C, 5.0 Pa and 0.1%, respectively.
Key words: collagen hydrogel; oxidized sodium carboxymethyl cellulose; self-assembly; crosslinking; characterization

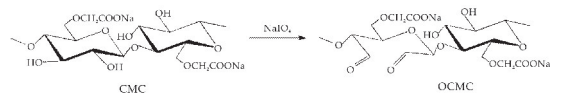
* 收稿日期:2021-01-18
基金项目:国家自然科学基金项目(21706151); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-027); 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学)开放课题(2018QGSJ02-16)
作者简介:田振华(1989—),女,山西临汾人,讲师,博士,研究方向:胶原材料制备及构效关系

0 引言

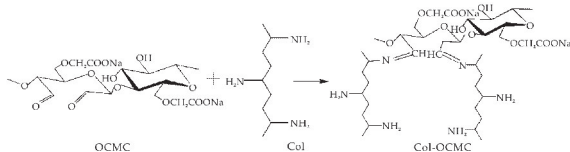
胶原是一种广泛分布于生物体内,具有特殊功能的蛋白质.因具有优异的生物学性能,胶原被广泛应用于生物医药、食品、化妆品等领域^[1].在生理条件下,胶原分子能够自组装形成胶原纤维并包裹水溶液形成胶原水凝胶,进而构成宏观网络结构.与胶原分子相比,胶原纤维降解速率更慢,引起的炎症反应更轻,更易于与细胞结合,可作为一种重要的组织工程支架材料.因此,基于胶原自组装设计和合成形成具有纤维结构的生物功能材料已成为研究热点^[2].

然而,自组装形成的胶原水凝胶力学性能和热稳定性较差,在生物医学材料领域的应用受到了一定限制^[3].为提升胶原水凝胶的性能,人们通常对胶原水凝胶进行化学改性^[4,5].羧甲基纤维素(CMC)是天然纤维经过化学改性后获得的一种水溶性好的聚阴离子化合物.它廉价易得,具有保水性、成膜成型性、分散稳定性的优点^[6].CMC经氧化后所得到的氧化羧甲基纤维素(OCMC)具有高活性的醛基,可与胶原的氨基发生有效的共价结合^[7](如图1所示).

Tan等^[8]用双醛羧甲基纤维素作为交联剂通过冻融法制备海绵状胶原冻凝胶,改性后凝胶表现出较好的热稳定性,表明OCMC可作为良好的交联剂.然而,先前的研究多关注OCMC交联胶原分子,对于OCMC对胶原纤维所构建的胶原水凝胶性能的影响探究较少,因此本课题提出先借助自组装机理制备胶原水凝胶,再用OCMC进行化学改性,期望提高胶原水凝胶的性能.



(a) OCMC 制备原理示意图



(b) OCMC 与胶原的反应示意图

图1 OCMC 制备及其与胶原的反应示意图

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

胶原海绵、氧化羧甲基纤维素钠,实验室自制;氯化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠,AR,广东光华科技股份有限公司;茚三酮,AR,国药集团化学试剂

有限公司.

1.1.2 主要仪器

TU-1900 紫外可见分光光度计,北京谱析通用仪器有限责任公司;Vertex70 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;Agilent 5100 原子力显微镜,美国 Agilent 公司;DSC 200P3 差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司;DHR-1 流变仪,美国 TA 公司.

1.2 胶原水凝胶的制备

将冻干的胶原海绵于冰水浴下用磷酸盐缓冲液(PBS, 10 mmol/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, 100 mmol/L NaCl, pH~7.4)进行溶解,得到 5 mg/mL 的胶原溶液.于 37 °C 下培养 3 h 制备胶原水凝胶,随后将水凝胶浸泡于含有不同量 OCMC 的 PBS 缓冲溶液中,室温下反应 24 h,最终得到 OCMC 与胶原的质量比(OCMC : Col(w/w))分别为 0 : 1、0.3 : 1、1 : 1、2.5 : 1、5 : 1 和 10 : 1 的改性胶原水凝胶,依次命名为 Col(0)、Col(0.3)、Col(1)、Col(2.5)、Col(5)、Col(10).

1.3 胶原水凝胶的性能检测

1.3.1 交联度检测

采用茚三酮法测定改性前后胶原水凝胶中自由氨基数量以计算交联度^[9].将 1 g 胶原水凝胶、2 mL PBS 缓冲溶液以及 1 mL 茚三酮溶液(5 mg/mL)于试管中均匀混合.沸水中避光反应 15 min,将产生的蓝紫色溶液立即冷却.用紫外分光光度计测定显色溶液在 570 nm 处的吸光度,参比为去离子水.所有样品均测试三次取平均值.改性水凝胶的交联度(Crosslinking Degree)可以通过公式(1)计算:

$$\text{Crosslinking Degree}(\%) = \frac{A_n - A_c}{A_n} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: A_n —纯胶原水凝胶吸光度; A_c —改性胶原水凝胶吸光度.

1.3.2 红外光谱

将胶原水凝胶样品置于硅胶板上、于室温(25 °C、RH 65%±5%)下风干成膜,用去离子水多次洗涤去除盐,再次风干^[10].采用傅里叶变换红外光谱仪检测,分辨率为 2 cm^{-1} ,波数范围 4 000~400 cm^{-1} .

1.3.3 原子力显微镜

将胶原水凝胶剪成小条,粘贴在新剥离的云母片上;将 OCMC 配制浓度为 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的待测液,取 5 μL 待测液滴在新剥离的云母片上.样品于室温条件下干燥 24 h 后以 1 Hz 的扫描速率在轻敲模式下进行测试.每个样品至少观察 3 个不同的位置以确定所得到的形貌的一致性.

1.3.4 热稳定性检测

准确称取胶原水凝胶(~10 mg)密封于铝坩锅中,以 PBS 缓冲溶液作参比.在温度范围 30 °C

~ 85 ℃,升温速率 5 ℃/min,吹扫气 20 mL/min 条件下得到 DSC 曲线,曲线峰值即对应样品的热变性温度(T_d).

1.3.5 动态频率扫描测试

将样品分别置于平板直径为 40 mm,板间距为 2.5 mm 的流变仪中,选取 2% 的恒定应变^[11],于 30 ℃ 下进行动态频率扫描,频率范围为 0.01~10 Hz,记录样品的储能模量、损耗模量以及损耗因子随频率变化的曲线图.

1.3.6 蠕变测试

将样品分别置于平板直径为 40 mm,板间距为 2.5 mm 的流变仪中,温度设为 30 ℃,施加 8 Pa 的恒定应力并持续 100 s,记录样品的形变率.

2 结果与讨论

2.1 交联度

图 2 为不同量 OCMC 改性胶原水凝胶的交联度曲线.随着 OCMC 用量的增加,胶原水凝胶的交联度呈上升的趋势.Col(0)、Col(0.3)、Col(1)、Col(2.5)、Col(5)、Col(10) 的交联度分别为 0、16.7%、21.3%、26.8%、43.9% 和 60.6%.

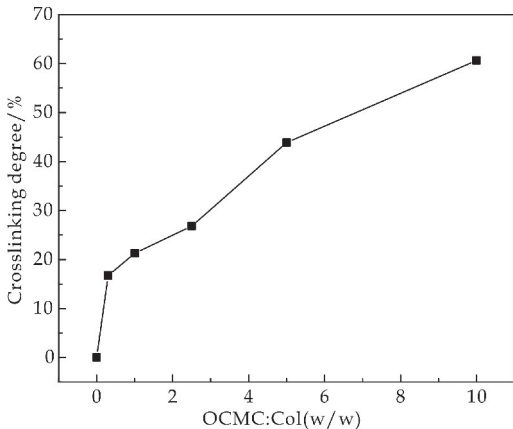


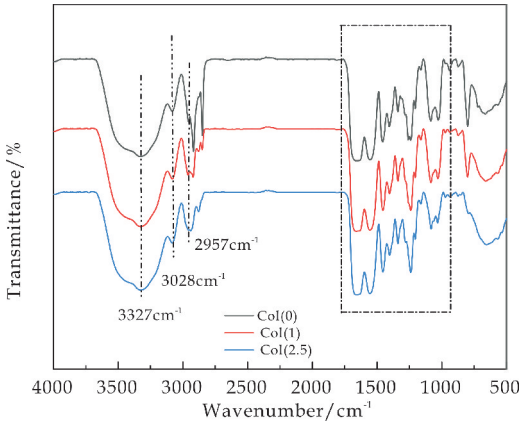
图 2 不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的交联度

当 OCMC : Col(w/w) ≤ 0.3 : 1 时交联度上升较快,说明胶原纤维中与 OCMC 醛基进行交联的活性氨基较多.当 OCMC : Col(w/w) > 0.3 : 1 后,交联度变化缓和,说明参与反应的活性氨基数量在逐渐减少.理论上,当 OCMC 分子的醛基与胶原纤维的活性氨基数量比值为 1 : 1 时,胶原内的自由氨基基本完全反应,交联度达到 100%^[12].然而 Col(10) 的交联度仅为 60.6%.推测原因是赖氨酸以及羟赖氨酸侧链上的一些活性氨基被包裹在纤维内部,而大分子 OCMC 由于空间位阻难以进入纤维内部与氨基反应.

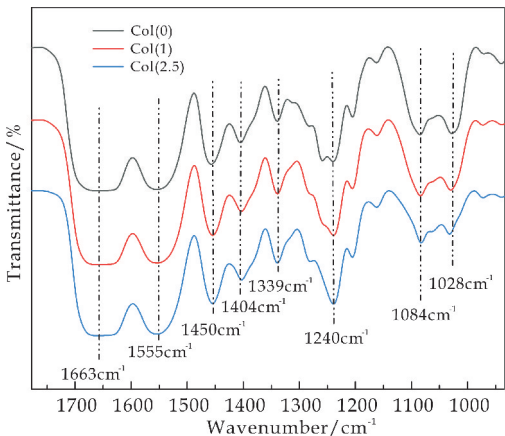
2.2 红外光谱

图 3 为纯胶原水凝胶及改性胶原水凝胶的红外光

谱及其局部放大图.从图中观察到,酰胺 A 带、B 带出现在约 3 327 cm^{-1} 处和 3 082 cm^{-1} 处,归属于 N—H 的伸缩振动与氢键的耦合及 C—H 的伸缩振动;酰胺 I 带出现在 1 663 cm^{-1} 处,归属于 C=O 基团的拉伸振动;酰胺 II 带出现在 1 555 cm^{-1} 处,归属于酰胺基中 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的耦合;酰胺 III 带出现在 1 240 cm^{-1} 左右,归属于 C—O 的伸缩振动;1 450 cm^{-1} 归属于 CH_3 不对称弯曲振动.理论上 OCMC 分子中的醛基与胶原中的自由氨基发生交联生成 C=N 基团,但在红外光谱上并未观察到 C=N 基团的吸收峰,主要的原因是其吸收峰位于 1 650 cm^{-1} 附近,被强度较高的酰胺 I 带(1 663 cm^{-1}) 所掩盖^[13].此外,分别出现在 1 660 cm^{-1} 、1 555 cm^{-1} 附近的酰胺基中的 C=O 伸缩振动、N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动吸收峰来自螺旋结构^[14],在一定程度上可说明胶原的三股螺旋结构存在与否.而且,胶原的酰胺 A 带、B 带以及 III 带也与其三股螺旋结构密切相关^[15].改性后胶原的这五个特征吸收峰均未发生明显移动,表明胶原的三股螺旋结构构象仍然保留^[16,17].



(a) 全波段红外光谱图(4 000~400 cm^{-1})



(b) 红外光谱局部放大图(1 780~930 cm^{-1})

图 3 不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的红外光谱

为了进一步证实胶原的三股螺旋是否保持完整,通过以下两种方法来判断:

(1) A_{III}/A_{1450} 表示酰胺 III 带与 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰的吸光度比值,若比值接近于 1.00,表明胶原的三股螺旋结构完整;反之,若比值远小于 1.0 则说明胶原三股螺旋结构被破坏.例如明胶,虽与胶原的氨基酸组成一样,但不具有三股螺旋结构,其比值为 0.59^[18].

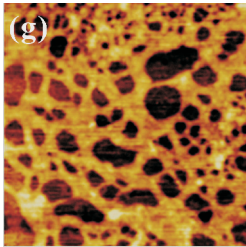
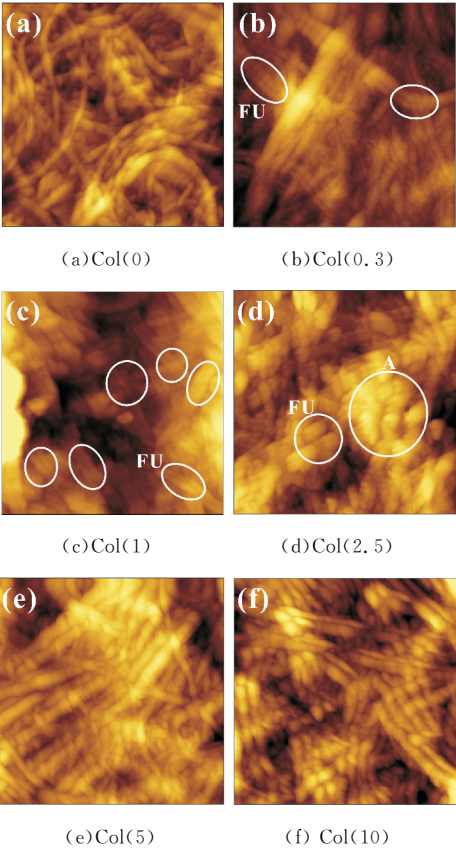
(2) $\Delta v=v_1-v_2$ 表示酰胺 I 与酰胺 II 之间波数的差值,若差值接近 100 cm^{-1} 则判断胶原三股螺旋结构具有完整性^[19].

表 1 为不同用量 OCMC 交联胶原的 A_{III}/A_{1450} 与 Δv 值.两者均可以说明改性胶原仍具有完整的三股螺旋.

样品	A_{III}/A_{1450}	$\Delta v/\text{cm}^{-1}$
Col(0)	1.00	108
Col(1)	1.01	106
Col(2.5)	1.02	106

2.3 微观形貌

图 4 为 OCMC 及不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的 AFM 图.纯胶原水凝胶表面以自组装形成的纤维结构为主^[12],排列杂乱且多以单根纤维的形式存在.而改性胶原水凝胶的微观结构虽同样具有典型纤维结构,在纤维的分布排列上却有明显差异.



(g) OCMC

图 4 不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的 AFM 图(尺寸: $2\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ }\mu\text{m}$)

Col(0.3)和 Col(1)中胶原纤维开始两两结合形成“纤维单元(FU)”^[12],表明交联反应首先发生在相邻胶原纤维之间.Col(2.5)中 OCMC 浓度的提高使得交联作用更加明显,FU 间开始发生交联,多个 FU 聚集成团(A),且排列具有一定的方向性.Col(5)中相距较远的胶原纤维在不同方向上发生相互交联,出现聚集现象.这是由于胶原纤维之间的 OCMC 分子变多,彼此之间发生自聚,导致分子链变长,相距较远的胶原纤维得以在不同方向上发生交联.Col(10)中胶原纤维之间的排列已经非常紧密并趋于稳定.综上所述,OCMC 的引入使得改性胶原水凝胶结构更加规整紧密.而 OCMC 本身粘连较为严重,基本观察不到纤维形态.证明改性胶原水凝胶的规整结构是由于交联作用而不是 OCMC 自身的形貌.

2.4 热稳定性

图 5 为不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的热变性温度曲线.图中 Col(0)的 T_d 值为 $47.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,改性水凝胶的最高 T_d 值达到 $61.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,相较于 Col(0)提高了 $14.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

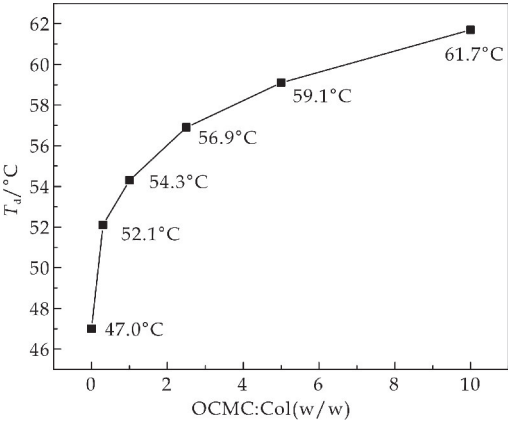


图 5 不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的热变性温度曲线

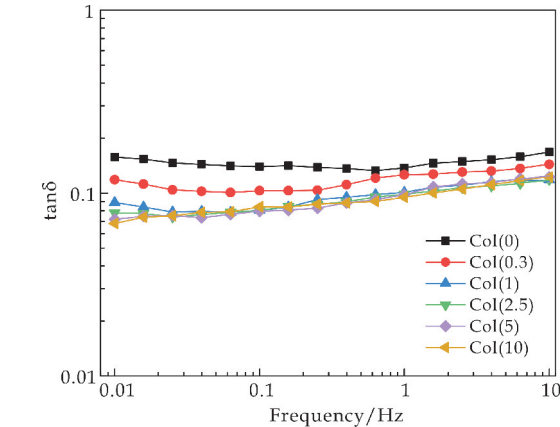
当 $\text{OCMC}:\text{Col}(\text{w}/\text{w})\leq 0.3:1$ 时,胶原纤维开始相互交联并定向排列,改性胶原水凝胶热变性温度从 $47.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提升至 $52.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,提升幅度较大.当 $0.3:1<\text{OCMC}:\text{Col}(\text{w}/\text{w})\leq 5:1$ 时,相邻纤维之间的交联

进一步加强, FU 数量也随之增多, FU 之间发生交联, 定向排列紧密, 热变性温度从 52.1 °C 增加到 56.9 °C, 变化幅度较前有所降低. 当 OCMC : Col(w/w) > 5 : 1 时, 虽然交联剂浓度翻倍增加, 但热变性温度的变化并不明显. 这是因为胶原纤维的聚集程度已经基本趋于稳定, 热变性温度仅提升了 2.6 °C.

与纯胶原水凝胶相比, 改性胶原水凝胶的热稳定性有所提高, 完全破坏其三股螺旋结构需要的热量随之提高, 大大拓宽了胶原水凝胶的应用范围^[20].

2.5 动态频率扫描

图 6 为不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 及损耗因子 $\tan\delta$ 值随频率变化的曲线. 储能模量 G' 是胶原水凝胶发生弹性形变时储存的能量, 它反应胶原水凝胶的弹性行为, 与胶原水凝胶的交联程度有关. 而损耗模量 G'' 则是作为评价胶原水凝胶粘性特征的一个指标^[21]. 从储能模量曲线来看, 随着交联剂浓度的增加, 胶原水凝胶的储能模量呈现递增的趋势, 曲线的斜率却在减小, 说明在同频率变化范围内, 改性胶原水凝胶比纯胶原水凝胶对频率变化的敏感程度要弱, 且弹性特征越来越明显, 抵抗外力的能力增强.



(c) 损耗因子 $\tan\delta$

图 6 不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的动态扫描曲线

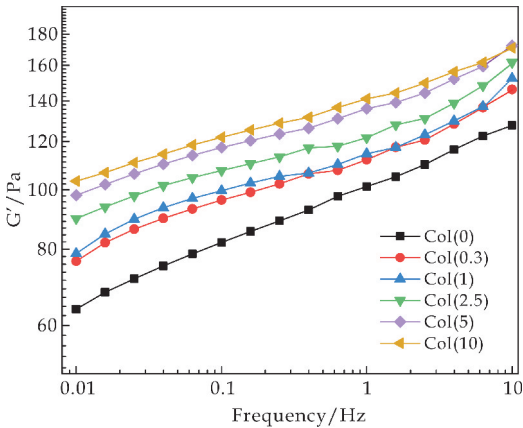
表 2 为 1 Hz 下不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 值. Col(0.3) 的储能模量相较 Col(0) 提升了 10.8 Pa, 变化幅度较大, 说明相邻胶原纤维间的交联大大增加了胶原水凝胶的储能模量. Col(1) 的储能模量相较 Col(0.3) 仅提升 2.6 Pa, 变化幅度相对较小, 而 Col(5) 储能模量较 Col(1) 增加了 21.3 Pa, 变化幅度有所提升. 推测由于交联剂使纤维单元之间的交联进一步加强形成纤维单元, 继而相距较远的胶原纤维之间也进行交联, 胶原纤维出现聚集现象. 由于胶原纤维之间的交联聚集排列基本趋于稳定, 虽然交联剂用量翻倍增加, Col(10) 的储能模量仅提升 5 Pa, 变化幅度不大.

表 2 1 Hz 时胶原水凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 值

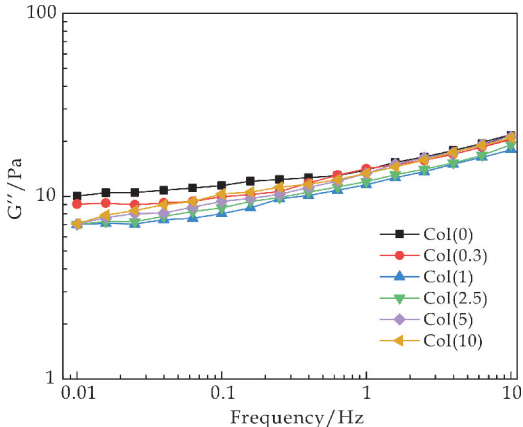
样品	G' / Pa	G'' / Pa	$\tan\delta$
Col(0)	101.3	13.9	0.137
Col(0.3)	112.1	14.1	0.121
Col(1)	114.7	11.6	0.101
Col(2.5)	121.8	12.0	0.098
Col(5)	136.0	13.3	0.097
Col(10)	141.0	13.4	0.094

在整个频率范围内, 不同胶原水凝胶的 G' 值远远超过 G'' 值, 说明自组装时胶原纤维间的缠结作用赋予了纯胶原水凝胶明显的弹性特征. 随着 OCMC 用量的增加, G'' 只是在小范围内波动. 表明交联剂并未破坏纤维之间的物理缠结, 胶原水凝胶弹性提升的同时, 仍保留了部分柔性. 不同改性程度的胶原水凝胶表现出相近的柔性, 因此随着 OCMC 用量的增加, 粘性模量基本相近.

损耗因子 $\tan\delta$ 为损耗模量 G'' 与储能模量 G' 的比值, 当 $\tan\delta < 1$ 时, 材料主要表现弹性特征, 当 $\tan\delta > 1$ 时, 材料表现的是粘性特征. 如表 2 所示, 在 1 Hz 时 $\tan\delta$ 值均小于 0.14, 说明胶原水凝胶的弹性特征占主导. 当 OCMC : Col(w/w) ≤ 0.3 : 1 时, 从 $\tan\delta$ 曲线相



(a) 储能模量 G'



(b) 损耗模量 G''

对位置可以看出,这一过程对胶原水凝胶弹性的影响比较显著, $\tan\delta$ 值降低幅度较大. 而当 OCMC : Col(w/w) $\geq 1:1$ 后, OCMC 用量增加, $\tan\delta$ 值仍在减小, 变化幅度却较小, Col(10)与 Col(0)相比, 损耗因子从 0.137 降至 0.094.

综上,不同用量 OCMC 对胶原水凝胶进行交联改性能够进一步提高胶原水凝胶的弹性,使胶原水凝胶抵抗形变的能力得到提升.

2.6 蠕变分析

图 7 是不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的形变率(Deformation Rate)随时间的变化曲线. 在施加应力后,不同交联剂用量的胶原水凝胶都发生了一定程度的形变,表明胶原水凝胶是一种弹性材料,具有蠕变性^[10]. 其中 Col(0)的形变率最大,达到了 13.4%, Col(10)的形变率最低,只有 7.9%. Col(0.3)、Col(1)、Col(2.5)和 Col(5)的形变率介于两者之间,分别为 13.1%、10.7%、8.7%、8.0%.

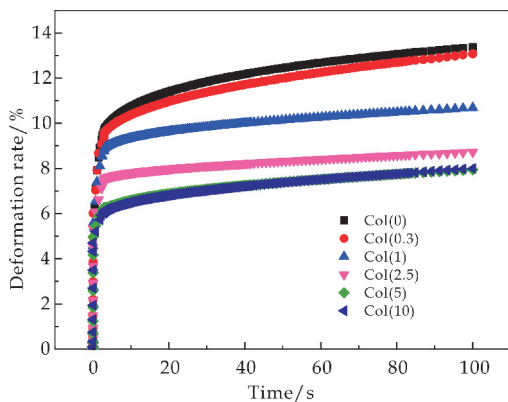


图 7 不同用量 OCMC 交联胶原水凝胶的形变率

胶原水凝胶的形变率与其抵抗形变的能力直接相关,形变率越大,该胶原水凝胶抵抗形变的能力越弱^[21]. 交联键的引入使得胶原纤维之间的交联作用加强,水凝胶抗形变的能力得到提高,不容易发生形变. Col(0.3)与 Col(0)相比,由于交联剂浓度较低,胶原纤维虽交联形成了纤维单元,但水凝胶的形变率仅从 13.4%降至 13.1%. 当 $0.3:1 < \text{OCMC} : \text{Col(w/w)} \leq 5:1$ 时,胶原纤维间的交联作用加强,排列紧密有序,形变率降低幅度相对较大. 当 $\text{OCMC} : \text{Col(w/w)} > 5:1$ 后,虽然交联剂用量翻倍增加,但由于胶原纤维之间的排列已经非常紧密且基本趋于稳定,形变率变化并不明显,仅为 0.1%.

综上,加入 OCMC 进行交联后,胶原水凝胶的胶原纤维间交联程度逐步提高,最终聚集排列紧密,并趋于稳定,因此形变率逐渐降低,即抵抗形变

的能力增强.

3 结论

借助胶原自组装机理制备水凝胶,经氧化羧甲基纤维素钠交联后得到改性胶原水凝胶. 改性后的胶原仍保留完整的三股螺旋结构. 随着交联剂用量的增加,水凝胶的性能先升高后趋于稳定. 当 $\text{OCMC} : \text{Col(w/w)} \leq 5:1$ 时,改性水凝胶性能提升最快. 当 $\text{OCMC} : \text{Col(w/w)} = 5:1$ 时水凝胶的热变性温度、储能模量和形变率分别为 59.1 °C、136.0 Pa 和 8.0%. 而后 OCMC 用量虽翻倍增加,但胶原纤维排列已非常紧密,水凝胶性能变化不大.

参考文献

- [1] 田思涵. 胶原蛋白的概况、性质与应用[J]. 化工管理, 2018 (5): 160.
- [2] 白忠祥, 但年华, 但卫华, 等. 双醛羧甲基纤维素-胶原复合止血材料的研制[J]. 材料导报, 2018, 32(20): 3 628-3 633.
- [3] Duan L, Liu W T, Tian Z H. Properties of collagen gels cross-linked by N-hydroxysuccinimide activated adipic acid derivative[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69: 482-488.
- [4] 张 雯, 王学川, 强涛涛, 等. 细菌纤维素/胶原蛋白多孔微球的制备及其性能[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(1): 18-24, 58.
- [5] 王学川, 宗奕珊, 强涛涛. 胶原蛋白的改性原理及其应用研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2013, 31(5): 28-34.
- [6] 张美云, 刘 鑫, 申前峰, 等. 胶原蛋白/羧甲基纤维素(CMC)膜的制备及其力学性能研究[J]. 中国皮革, 2006, 35(13): 9-12.
- [7] 张 霞, 周 浩, 杨宇红, 等. 氧化纤维素增强胶原水凝胶[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(10): 2 040-2 046.
- [8] Tan H, Wu B, Li C P. Collagen cryogel cross-linked by naturally derived dialdehyde carboxymethyl cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 129: 17-23.
- [9] 沙鑫家, 王玉睿, 周三玲, 等. 京尼平预处理对脱矿牙本质胶原机械性能的影响[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2014, 24(8): 451-454.
- [10] Tian Z H, Wu K, Liu W T. Two-dimensional infrared spectroscopic study on the thermally induced structural changes of glutaraldehyde-crosslinked collagen[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 140: 356-363.
- [11] Shen L R, Tian Z H, Liu W T. Influence on the physico-chemical properties of fish collagen gels using self-assembly and simultaneous cross-linking with the N-hydroxy-succinimide adipic acid derivative[J]. Connective Tissue Research, 2015, 56(3): 1-9.

(下转第 13 页)

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0007-07

老化时间对纳米 TiO₂ 光催化降解 NO 性能的影响

刘建利, 董国辉*

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 纳米二氧化钛(TiO₂)是一种多功能的宽禁带半导体金属氧化物,直接水解法是合成纳米 TiO₂ 的一种简单手段. 钛酸四丁酯的水解过程是一个与水的亲核取代反应,OH⁻取代丁基形成 Ti(OH)_x 沉淀和丁醇分子,而经过不同水解时长的前驱体在煅烧后得到的 TiO₂ 具有不同的催化活性,也影响其对 NO 的降解性能. 本研究以钛酸四丁酯作为原料,通过控制钛酸四丁酯的老化时间制备出了一系列 Xh-TiO₂ 样品. 其中,8h-TiO₂ 在浓度 600 ppb 的流动相 NO 气流中具有 52% 以上的去除活性,循环测试表明样品具有良好的催化稳定性. XRD 表征证实所有样品均为典型的锐钛矿晶相,SEM 观察其表面形貌,活性物种捕获实验证实光生空穴在催化 NO 去除中起重要作用.

关键词: 二氧化钛; 光催化; NO 去除; 水解
中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A

The effect of aging time on the photocatalytic degradation of NO by nano-TiO₂

LIU Jian-li, DONG Guo-hui*

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

Abstract: Nano-titanium dioxide (TiO₂) is a kind of multi-functional wide band gap semiconductor metal oxide. Direct hydrolysis method is a simple method to synthesize TiO₂. The hydrolysis process of tetrabutyl titanate is a nucleophilic substitution reaction with water, in which OH⁻ replaces butyl group to form Ti(OH)_x precipitation and butanol molecules. However, TiO₂ obtained after calcination of precursors with different hydrolysis time has different catalytic activities, which also affects NO degradation activity. In this study, a series of Xh-TiO₂ samples were synthesized by using tetra-butyl titanate as raw material and controlling different aging time. The removal activity of 8h-TiO₂ in the mobile phase NO flow with a concentration of 600 ppb was more than 52%, cyclic test showed that the sample had good

* 收稿日期:2021-04-01
基金项目:国家自然科学基金项目(21603271, 21876104)
作者简介:刘建利(1995—),男,陕西榆林人,在读硕士研究生,研究方向:光催化去除 NO
通讯作者:董国辉(1984—),男,山西运城人,教授,博士,研究方向:环境功能材料,dongguohui@sust.edu.cn

catalytic stability. XRD characterization confirmed that all the samples were typical anatase crystal phase, SEM observation of the surface morphology, active species capture experiment confirmed that photogenerated holes plays an important role in the catalytic removal of NO.

Key words: titanium dioxide; photocatalytic; NO removal; hydrolysis

0 引言

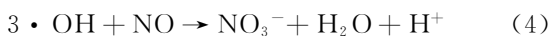
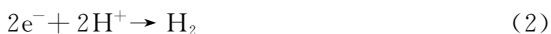
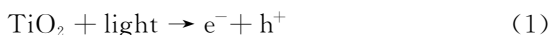
在大气污染物中,颗粒物和烟尘容易在自然沉降或雨水天气中溶解沉降,达到污染物去除的目的,这里我们不做过多的赘述.而 SO_2 、 NO_x 和各种挥发性有机化合物(VOCs)等污染物能在大气中长期滞留,且大部分都不易溶于水,对动植物、人体健康和环境都有着巨大的危害,其中 NO_x 是造成我国大气污染的主要污染源之一^[1-3].通常情况下 NO_x 的产生途径可以分为以下两类:自然环境中由于雷电、臭氧和细菌的代谢作用会产生一定的 NO_x ,但由于自然选择的作用总能维持生态平衡,不会造成严重的环境危害.但由于人类工业化城市化的进程不断加快,大量燃料的燃烧及化学工业生产活动造成大量 NO_x 的排放.例如火电厂、化工厂等利用燃料燃烧进行生产运行的固定发生源,和汽车尾气排放.在大部分高温燃烧造成的 NO_x 排放情况中, NO_x 成分以 NO 为主,占总量的 95%.据统计,目前全球每年排放的 NO_x 总量达 5 000 万吨以上^[4,5],造成了严重的环境污染,且总量还在持续增加,对 NO_x 的减排和治理工作已经刻不容缓.

大气中的 NO_x 和 SO_x 都能在太阳的辐射作用下发生分解,产生活性氧原子,氧原子经过一系列反应能生成后与碳氢化合物作用,产生二次污染,形成光化学烟雾^[6,7].光化学烟雾具有强烈的刺激作用,对人和动物的呼吸系统具有严重的危害作用,它也能对植物产生损害.此外,除了对人体动植物的危害,对工农业也会产生一定的危害,当大气中酸性物质含量较多时,将产生酸雨,对建筑及设备产生腐蚀.NO 进入大气环境后容易被氧化成 NO_2 , NO_2 和 SO_2 是造成酸雨的主要原因,此外 NO 还容易与臭氧发生反应,破坏臭氧层,造成严重的环境危害.

自 Fujishima 等^[7]发现 TiO_2 能在光照下分解水产生氢气后,利用光催化技术还原水制氢气以及去除各种污染物便成为了人们研究的热点^[8-10].锐钛矿相二氧化钛(TiO_2)具有氧化能力强、无毒无害、廉价易得、化学稳定性良好等诸多优点,被认为是最有前景的光催化材料^[11-13].被光激发的 TiO_2

会产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)这两种活性物质(式(1)),然后迁移到材料表面后光生电子可以还原 H^+ 产生 H_2 (式(2))^[14-18].而光生空穴则可以将 OH^- 氧化成具有超强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,再由 $\cdot\text{OH}$ 自由基作用于各种污染物分子,达到深度氧化降解的目标.

目前,针对光催化去除 NO 的研究已有广泛报道^[7,9],一种途径是通过光生空穴氧化 OH^- 生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,由 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性将 NO 氧化为 NO_3^- (式(3)和式(4));另一种途径是光生空穴直接作用于 NO 分子,将其氧化为 NO_3^- ,实现 NO 的去除(式(5)).



然而, TiO_2 的禁带宽度 3.2 eV,只能被波长小于 387 nm 的紫外光激发驱动进行一系列的催化反应,对可见光的响应能力差,造成其对太阳光子的利用率不高^[19-22];此外,在光催化反应进行中,被光激发的光生电子-空穴对的再复合现象严重,导致材料量子效率很低^[14,23-25].这两方面的固有缺陷对 TiO_2 在光催化领域的应用构成了严重限制.

本文采用直接水解法,通过控制钛酸四丁酯的老化时间制备出了一系列锐钛矿 TiO_2 材料,并对其光催化活性等理化性质和催化机理进行了详细的表征和研究,具体内容如下.

1 实验部分

1.1 实验试剂与药品

本实验中使用的化学试剂和溶剂均为分析纯级别,无需进一步纯化.钛酸四丁酯(TBOT)购自国药股份有限公司,碘化钾(KI)和叔丁醇(TBA)均购自天津富于有限公司.所有实验均采用电阻率高于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的超纯水.

1.2 TiO_2 光催化剂的制备

吸取 5 mL TBOT 缓慢的注入 50 mL 去离子水中,形成浅黄色沉淀.静置水解 2 h、4 h、6 h、8 h、

10 h,形成不同颜色的 TiO₂ 前驱体.在老化过程中,随着水解反应的缓慢进行,沉淀的颜色逐渐变为白色,表明无序化非晶 Ti(OH)₄ 的形成.然后将前驱体沉淀用去离子水和无水乙醇进行洗涤数次,60 ℃烘箱中干燥 24 h,最后在 350 ℃马弗炉内煅烧 4 h,控制升温速率 10 ℃/min,就制得一系列 TiO₂ 样品.不同老化时间得到的样品标记为 Xh-TiO₂ (X=2、4、6、8、10).

1.3 光催化去除 NO 的活性测试

在 NO 的去除实验在密封的玻璃柱状反应器中进行,反应器半径为 4 cm,高度为 10 cm,顶端带石英天窗.实验过程中,控制 NO 的流速为 0.284 L/min,空气流速为 1.1 L/min(空气作为 NO 的载流气体,使其更快的在反应装置内流通,O₂ 未参与光催化反应),混合气流不断地流过样品表面,最后通过检测器系统测得其中 NO 和 NO₂ 的实际浓度,在黑暗环境下测得混合气流中 NO 浓度为 600±5 ppb.同时,在反应器的石英天窗上方垂直放置 300 W 的氙灯,其可见光源为波长大于 420 nm 的模拟太阳光.在样品表面达到吸附平衡以后,开灯光照,开始光催化去除 NO 的反应,直到 NO 的浓度降低到最小值.

1.4 活性物种捕获试验

为了确认在光催化反应中·OH 和空穴(h⁺)的作用,分别选用叔丁醇(TBA)和碘化钾(KI)分别作为·OH 和 h⁺ 的清除剂.具体的实验过程如下:首先,向 50 mg 催化剂样品分别加入一种捕获剂(TBA:0.1 mM 或者 KI:0.1 g),再加入 10 mL 去离子水得到催化剂的悬浊液;为使催化剂材料均匀分散于溶液中,将混合悬浮液超声处理 20 min.然后转移至半径为 3 cm 的玻璃表面皿中,放入 60 ℃烘箱中烘干,一段时间后就可以得到干燥的 TiO₂ 薄膜样品,可以用于 NO 的降解测试.同时采用不加清除剂的样品进行活性测试,反映材料自身的 NO 去除活性.

1.5 分析方法

整个 NO 光催化去除过程中,NO 浓度由 NO_x 分析仪(42i, Thermo Scientific)监测并实时记录.根据开灯前后 NO 的浓度变化(C/C₀)反映样品的催化活性;采用 X 射线衍射(XRD)表征材料结晶性及晶体结构的相关信息,仪器型号为布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪;利用扫描电子显微镜(SEM)拍摄纳米 TiO₂ 的显微照片,观察其表面形貌特征,型号为 Zeiss Sigma 500;利用傅里叶红外光谱(FT-IR)探究化学键及官能团结构,型号为

Bruker Vertex 70v;顺磁共振波谱(EPR)用于分析材料内的缺陷类型,本实验中采用的顺磁共振仪是 Bruker A300;N₂ 吸附脱附测试(BET)用于分析材料的比表面积和孔径结构,用到的仪器型号为 ASAP 2600.

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 的结构表征

首先,利用 X 射线衍射(XRD)表征样品的结晶性能,根据图谱的衍射峰位置及强度,对照 JCPDS 中的标准卡片就可以有效的分辨不同结晶物质的种类与晶型.从图 1 可以看出,所有样品均为单一的锐钛矿晶型,衍射峰的位置与标准卡片库中 PDF # 71-1166(anatase)完全一致.此外,衍射峰的强度可以反映材料的结晶性能,结晶度高的 TiO₂ 材料具有更完善的 Ti-O-Ti 晶格排列.

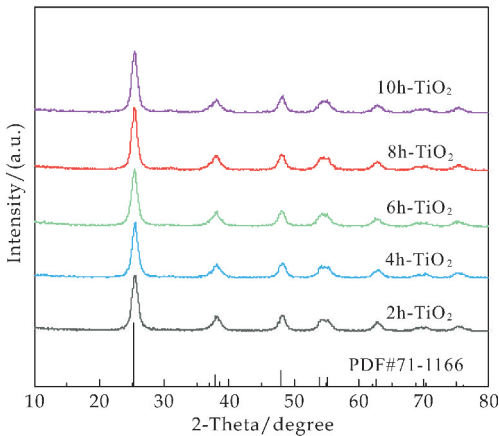


图 1 Xh-TiO₂ 的 XRD 图谱

从图 2 可以看出,不同 TiO₂ 样品粉末颜色有着明显的差异,其中 2h-TiO₂ 的粉末颜色呈明显的棕色,推测可能是由于 TBOT 的水解不彻底,部分有机烷烃类的物质沉积在水解后的 TiO₂ 前驱体表面,在高温煅烧的过程中有机物挥发,又在退火降温的过程中吸附于样品表面,呈现出棕色.而其他的 TiO₂ 样品均呈现出典型的白色粉末特征,表明锐钛矿型 TiO₂ 材料的成功制备.

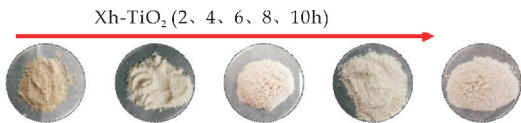


图 2 Xh-TiO₂ 的形貌照片

利用 SEM 来观察 TiO₂ 的表面结构和形态特征.图 3 显示制备的 TiO₂ 样品表面呈现出光滑、连续的球形颗粒形态,放大后发现球形颗粒内包含

有细小的纳米 TiO₂ 颗粒,颗粒尺寸约为 10 nm.

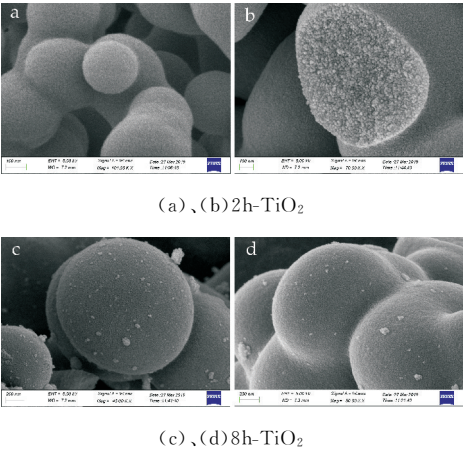


图 3 样品的扫描电子显微镜照片

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)用于表征 X-TiO₂ 样品的化学键结构特征. 如图 4 所示,所有的 Xh-TiO₂ 纳米颗粒显示出类似的 FT-IR 光谱振动模式. 其中位于 3 600~3 400 cm⁻¹ 处的宽峰可归因于表面吸附水分子的一OH 伸缩振动,在 1 628 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于 H₂O 的弯曲振动. 而在 800~400 cm⁻¹ 的低波长区域中强烈且分布最宽的吸收峰是来自于 TiO₂ 晶格的 Ti-O-Ti 键的伸缩振动信号.

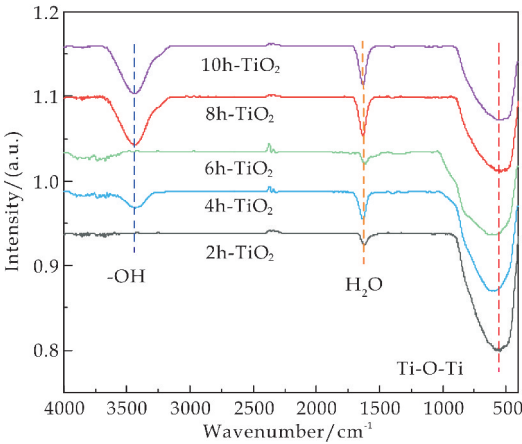
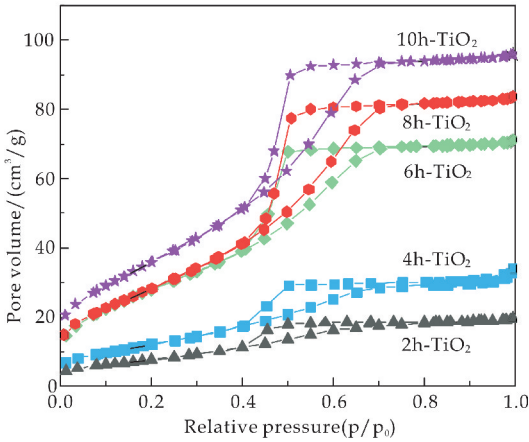


图 4 Xh-TiO₂ 的 FT-IR 图谱

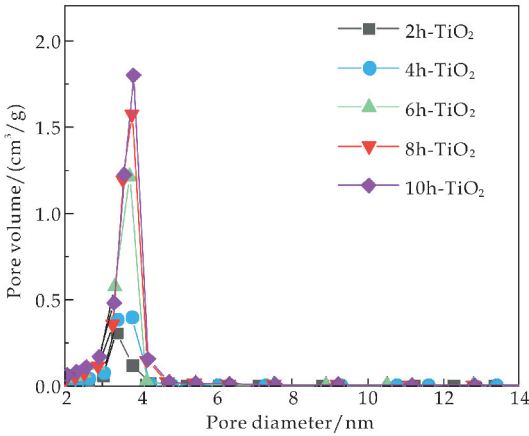
比表面积是衡量催化剂性能的重要指标. TiO₂ 材料的 N₂ 吸附-解吸等温曲线和孔径分布 (PSDs)情况如图 5(a)和(b)所示. 根据国际应用化学联合会(IUPAC)分类,样品 Xh-TiO₂ 的等温线在相对压力范围 0.4~0.6 区间内表现为 IV 型等温线特征和 H₂ 型滞后环结构(图 5(a)),表明存在介孔结构.

相关比表面积和孔径分布的情况列于表 1 中,可以 8h-TiO₂ 纳米颗粒具有最大的比表面积,达到 133.78 m²/g). 随着水解时间的增长,样品的比表面积逐渐增大,这是因为水解的过程实质上是纳米 TiO₂ 结晶生长一个过程,在此过程中 TiO₂ 纳

米颗粒的堆叠生长就形成了大量的介孔结构,造成了材料比表面积的扩大,也为材料提供了更多的活性位点进行光催化反应.



(a)样品的吸附-解吸等温线



(b)样品的孔径分布情况

图 5 样品的 BET 表征测试

表 1 Xh-TiO₂ 纳米粒子的物理性质

样品	S _{BET} /(m ² /g)	Pore size /nm	Pore volume /(cm ³ /g)
2h-TiO ₂	46.32	4.14	0.054
4h-TiO ₂	94.67	3.78	0.107
6h-TiO ₂	108.41	4.04	0.134
8h-TiO ₂	133.78	3.65	0.141
10h-TiO ₂	124.01	3.77	0.139

电子顺磁共振(EPR)对于检测材料结构中的缺陷具有很高的灵敏度,可以对 TiO₂ 晶体内的缺陷结构进行定性和定量的检测. 如图 6 所示, Xh-TiO₂ 样品在 g=2.003 处均表现 EPR 顺磁响应信号,表明材料中存在氧空位缺陷结构. 此外,并没有观察到 Ti³⁺ 代表的相关信号,表明所制备的 TiO₂ 样品中仅有氧空位这一种缺陷. 氧空位是半导体金属氧化物中常见的一种缺陷,对材料的性能有着重要影响. 许多报导指出氧空位可以促进材料对可见光的吸收^[26,27],改善材料的载流子分离效率.

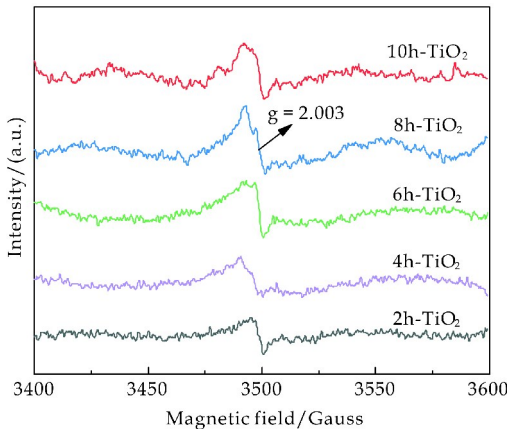


图 6 样品 Xh-TiO₂ 的 EPR 测试图谱

2.2 Xh-TiO₂ 的催化活性测试

图 7 显示了不同 Xh-TiO₂ 样品在活性测试中 NO 浓度随光照时间的变化(C/C₀)情况。首先,在前 10 min 的避光黑暗环境下,所有的 TiO₂ 样品均未表现出任何的催化活性。待 TiO₂ 表面的 NO 气体分子达到吸附-解吸的平衡状态后,打开氙灯(功率 300 W),开始 NO 降解去除实验。由于光催化反应的进行,NO 浓度在开灯后的前 5 min 内迅速下降,最终样品表面的流动 NO 气氛浓度达到稳定值,就可以根据反应前后 NO 的浓度变化(C/C₀)反应不同催化剂的活性情况。从图 7 我们可以看出,8h-TiO₂ 和 10h-TiO₂ 具有最高的催化活性,对 NO 去除效率达到 52% 以上,相对应的性能最差的样品 2h-TiO₂ 仅有 25% 的催化性能。

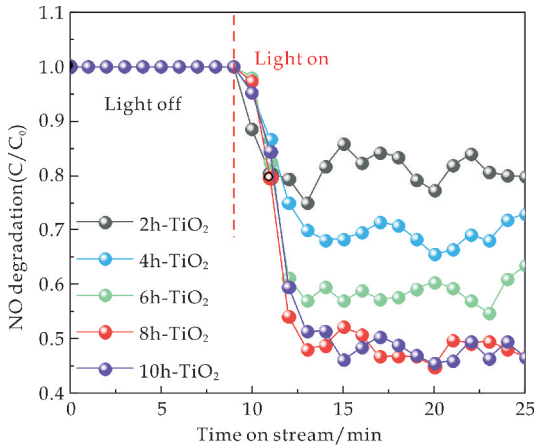


图 7 Xh-TiO₂ 的 NO 去除活性测试

活性物种捕获实验将进一步探索 TiO₂ 样品去除 NO 的主要机制。本研究使用碘化钾(KI)捕获 h⁺,使用叔丁醇(TBA)清除 ·OH。从图 8 可以看出,与不添加捕获剂的空白 8h-TiO₂ 样品相比,添加活性物种清除剂后均对 NO 的去除活性造成了明显抑制。其中添加 TBA 后 TiO₂ 样品的催化活性从 52% 降低至 40%,而添加 KI 后 TiO₂ 的

活性降低至 12%。由此可以得出结论:TiO₂ 对 NO 的催化降解反应主要通过其光生 h⁺ 作用进行,反应过程如式(6)所示。反应途径式(7)、(8)的过程对 NO 去除的贡献较弱,可能归因于样品表面缺乏相应的 OH⁻ 离子,反应进行不充分造成。

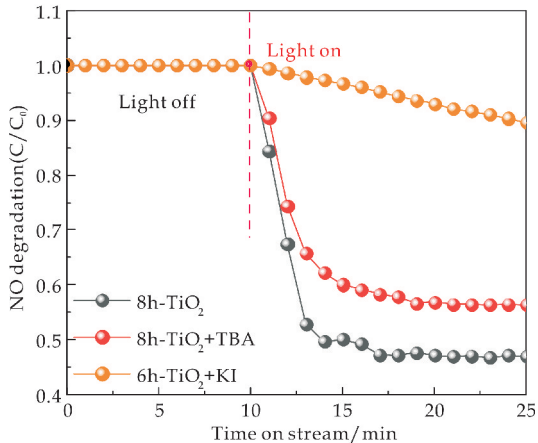
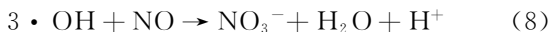


图 8 8h-TiO₂ 的活性物种捕获测试



除了光催化活性外,催化剂的稳定性也是影响其应用的重要因素。为了考察 8h-TiO₂ 催化剂的稳定性,对样品进行了连续 5 次的 NO 光降解实验,其实验结果如图 9 所示。在循环降解实验中,催化剂对 NO 的降解率有略微的下降,在第 5 次循环测试中对 NO 的降解率从 52% 下降至 49%,归因于生成的 NO₃⁻ 不断积累在 TiO₂ 表面的活性位点上。但是在多次循环测试后材料依然有接近 49% 降解活性,样品的稳定性令人满意,有望在工业上得到应用。

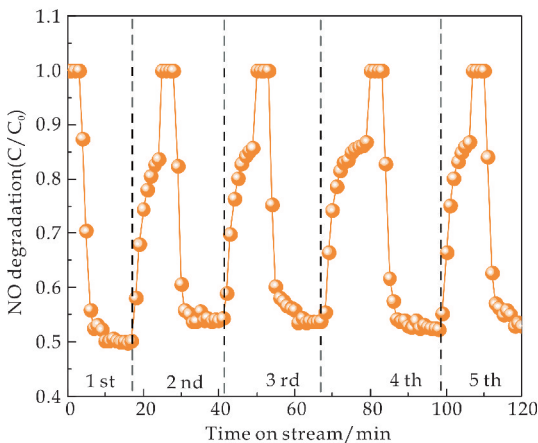
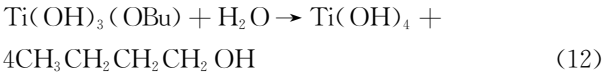
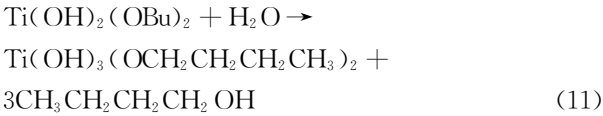
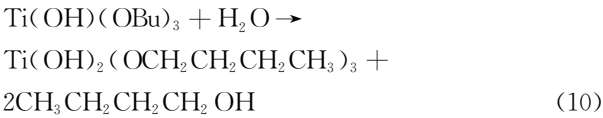
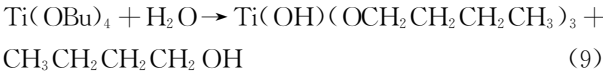


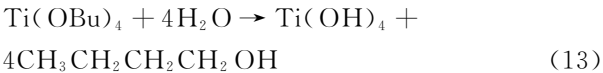
图 9 8h-TiO₂ 的循环性测试

在本实验方案设计中,样品的合成阶段仅以控制钛酸四丁酯的水解时间为唯一的变量因素,但是

其对纳米 TiO₂ 的物理性能和催化活性造成了显著的影响,其机理是值得进行研究的. TBOT 的水解过程可以用反应方程式(9)~(13)所示的四步反应来表示:



总反应式:



TBOT 的水解过程是一个多步的亲核取代反应,最终产物是 Ti(OH)₄ 和丁醇分子,在对沉淀进行洗涤的过程中除去了游离的有机物,但是如果水解过程不彻底,那么带有丁基基团的前驱体在煅烧中就会形成不同的 TiO₂ 结构,对其催化活性造成影响. BET 测试的结果表明,长时间水解的样品具有更大的比表面积,可以为催化反应提供更多的活性位点,表明水解的过程还是材料内介孔结构产生的过程.

3 结论

水解法是一种合成纳米 TiO₂ 催化剂的有效方法,但是 TBOT 的水解时间也会对材料的催化活性造成明显的影响. 实验结果显示,虽然不同的 Xh-TiO₂ 前驱体在煅烧后都会形成锐钛矿晶相的 TiO₂ 样品,但是 XRD 测试表明老化时间不足的样品结晶度较低,反映的是纳米 TiO₂ 颗粒结晶生长的不彻底,且 BET 测试也发现水解的过程还是 TiO₂ 生成介孔结构的过程,并具有更大的比表面积可以提供更多的活性位点,有利于其吸附更多的污染物分子进行光催化反应.

参考文献

[1] 张琳,张秀玲,代斌,等. 催化脱除大气污染物 NO_x 研究进展[J]. 低温与特气,2000,18(4):7-10.
[2] 薛志钢,杜谨宏,任岩军,等. 我国大气污染源排放清单发展历程和对策建议[J]. 环境科学研究,2019,32(10):66-74.

[3] 叶荣森. 大气污染环境监测与治理对策[J]. 能源与节能,2020(6):84-85.
[4] 郭伟,程燕,樊巍,等. 西安市大气污染物浓度特征及影响因素分析[J]. 地球环境学报,2014,25(4):236-244.
[5] 张淑平,韩立建,周伟奇,等. 城市规模对大气污染物 NO₂ 和 PM_{2.5} 浓度的影响[J]. 生态学报,2016,36(16):5 049-5 057.
[6] 李伊明,彭杏,皇甫延琦,等. 呼包鄂地区沙尘期间大气污染特征研究[J]. 环境科学研究,2020,33(4):792-800.
[7] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5 358):37-38.
[8] Hot J, Bradley P, Cooper J, et al. In situ investigation of NO_x photocatalytic degradation: Case study in an open space office in manchester[J]. Health and Environment, 2019,1:476-486.
[9] Poon C S, Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials[J]. Construction & Building Materials, 2007, 21 (8): 1 746-1 753.
[10] Li L, Zhuang H, Bu D. Preparation and photocatalytic activity of (Cu_{0.94}La_{0.06})₂SnO₄ nano composite photocatalyst under simulated sunlight[J]. Catalysis Letters, 2012, 14 (3): 384-388.
[11] Wen Zhang, Dong Qin. Visible-light photocatalytic removal of NO in air over BiOX (X= Cl, Br, I) single-crystal nanoplates prepared at room temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 17: 1 452-1 461.
[12] Shi L, Dai Y. Synthesis and photocatalytic activity of Zn₂SnO₄ nanotube arrays[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 41(1):12 981-12 986.
[13] Nguyen N H, Bai H. Photocatalytic removal of NO and NO₂ using titania nanotubes synthesized by hydrothermal method[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 31:1 454-1 461.
[14] Kwon Y T, Song K Y, Lee W I, et al. Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction[J]. Journal of Catalysis, 2000, 19(1):192-199.
[15] Yoo T H, Ryou H, Lee I G, et al. Comparison of Ga₂O₃ and TiO₂ nanostructures for photocatalytic degradation of volatile organic compounds[J]. Catalysts, 2020, 10 (5):545-550.
[16] Lalliansanga, Tiwari D, Lee S M, et al. New insights in photocatalytic removal of alizarin yellow using reduced Ce/TiO₂ catalyst[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 28(7):1-11.
[17] Chan Geun Song, Kim T H, Jong Won Yoon, et al. Fabrication of TiO₂ photocatalytic electrode and contamination control with atmospheric pressure O₂ plasma jet[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 17(2):797-804.
[18] Peng X, Zhang R, Feng R R, et al. Active species in pho-

tocatalytic reactions of methanol on TiO₂(110) identified by surface sum frequency generation vibrational spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 12(22): 477-483.

[19] Razak S, Salleh, Nawawi W I, et al. Effect of photoetching process onto immobilized PANI/TiO₂ films towards photocatalytic degradation of RR2 dye[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 17(1): 12-25.

[20] Taheri F, Amini A, Kouhsari E, et al. Photocatalytic inactivation of microorganisms in water under ultraviolet irradiation and TiO₂ [J]. Reviews in Medical Microbiology, 2020, 31: 311-320.

[21] Divyasri Y V, Reddy N L, Kiyoun Lee, et al. Optimization of N doping in TiO₂ nanotubes for the enhanced solar light mediated photocatalytic H₂ production and dye degradation[J]. Environmental Pollution, 2020, 26: 364-370.

[22] Neto J S G, Satyro S, Saggiaro E M, et al. Investigation of mechanism and kinetics in the TiO₂ photocatalytic degradation of indigo carmine dye using radical scavengers[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 37: 477-485.

[23] Pliekhova O, Pliekhov O, Fanetti M, et al. Cu and Zr surface sites in photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles; The effect of Zr distribution[J]. Catalysis Today, 2019, 12(5): 69-78.

[24] Zhou P, Zhang H, Ji H, et al. Identifying the active photocatalytic H₂ production sites on TiO₂ supported Pt nanoparticles by the in-situ infrared spectrum of CO[J]. Science China, 2020, 3: 354-360.

[25] Zikalala S A, Selvaraj R, Marzouqi F A, et al. Amorphous carbon nanotube residue modification of solgel-synthesized C-N-doped TiO₂ for photocatalytic applications[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22: 374-382.

[26] Shen X, Dong G, Wang L, et al. Enhancing photocatalytic activity of NO removal through an in-situ control of oxygen vacancies in growth of TiO₂[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(19): 647-654.

[27] Liu H, Zhang H, Yang H, et al. Photocatalytic removal of nitric oxide by multi-walled carbon nanotubes supported TiO₂[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 9: 81-87.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 6 页)

[12] Tian Z H, Liu W T, Li G Y. The microstructure and stability of collagen hydrogel cross-linked by glutaraldehyde [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130: 264-270.

[13] 蔡 洁. 新型交联剂的合成及交联改性胶原的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.

[14] Erik Goormaghtigh, Jean Marie Ruyschaert, Vincent Raussens. Evaluation of the information content in infrared spectra for protein secondary structure determination[J]. Biophysical Journal, 2006, 90 (8): 2 946-2 957.

[15] 张 霞. 氧化多糖改性胶原水凝胶[D]. 上海:复旦大学, 2014.

[16] 陈以会, 李国英. 采用二维红外技术研究交联对碱溶胶原结构的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(7): 859-862.

[17] Sionkowska A, Skopinska Wisniewska J, Gawron M, et al. Chemical and thermal cross-linking of collagen and elastin hydrolysates[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47(4): 570-577.

[18] He L R, Mu C D, Shi J B. Modification of collagen with a natural cross-linker, procyanidin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(2): 354-359.

[19] Albu M G, Ghica M V, Leca M. Doxycycline delivery from collagen matrices crosslinked with tannic acid[J]. Florida State University, 2010, 523: 97-105.

[20] Tian Z H, Shen L R, Liu W T. Construction of collagen gel with high viscoelasticity and thermal stability via combining cross-linking and dehydration[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2020, 108(9): 1 934-1 943.

[21] Ding C C, Zhang M, Li G Y. Rheological properties of collagen/hydroxypropyl methylcellulose (COL/HPMC) blended solutions[J]. Applied Polymer, 2014, 131(7): 1-10.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0014-06

喷施 SA 和 Pro 对白桦光合特性 及转移 Cd 的效应

赵串串, 熊梦琪, 温怀峰, 王 雪, 张楚朋, 张开宇, 何家梁, 王星宇

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为揭示 Cd 处理下外源水杨酸(SA)和脯氨酸(Pro)对白桦(*Betula Platyphylla Suk.*)幼苗光合与转移 Cd 的影响,以 2 年生幼苗为试材,采用盆栽控水试验,添加不同浓度外源物(0.1、0.5 和 1 mmol/L),研究其对 10 mg/kg Cd 处理下白桦叶片光合气体交换参数和转移 Cd 的效应.结果表明:(1)10 mg/kg Cd 处理对白桦无显著胁迫现象,本研究中影响光合速率的因子主要是气孔因素.喷施 SA 和 Pro 后,白桦苗木叶片的气孔导度(G_s)和净光合速率(P_n)显著提高;胞间二氧化碳浓度(C_i)显著降低;地上部分 Cd 占比显著增加($P<0.05$).与单独 10 mg/kg Cd 处理组相比,喷施 SA 和 Pro 显著增大了白桦地上部分 Cd 含量($P<0.05$). (2)当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦的转运系数(TF)达到最大值为 2.46 和 2.30,较 10 Cd 单独处理分别提高了 3.24 和 2.97 倍;单株白桦幼苗对 Cd 累积量分别达到了 1 676.45 和 1 447.75 μg . 研究显示,外源 SA 和 Pro 显著增大了白桦幼苗地上部分 Cd 含量,且以 0.5 mmol/L SA 处理效果较好.

关键词:水杨酸; 脯氨酸; Cd; 植物修复
中图分类号:X53 **文献标志码:**A

Effects of spraying SA and Pro on photosynthetic characteristics and translocation of Cd in *Betula Platyphylla Suk.*

ZHAO Chuan-chuan, XIONG Meng-qi, WEN Huai-feng, WANG Xue,
ZHANG Chu-peng, ZHANG Kai-yu, HE Jia-liang, WANG Xing-yu

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

Abstract:To reveal the effects of the exogenous proline (Pro) and salicylic acid (SA) on photosynthetic characteristics of *Betula Platyphylla Suk* under cadmium (Cd) stress,two-year-old seedlings of *Betula Platyphylla Suk* were used in a pot experiment to investigate the effects of spraying treatment (0.1,0.5 and 1 mmol/L concentrations) on photosynthetic gas exchange parameters and the translocation of Cd under 10 mg/kg Cd stress. The results showed that:(1)There was no significant stress on *Betula platyphylla* under 10 mg/kg Cd treatment. The main factor affecting photosynthetic rate is stomatal restriction in this study.

* 收稿日期:2021-01-07
基金项目:青海省黄土丘陵区公益林生态效益监测项目(210170051); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S201910708077)
作者简介:赵串串(1976—),女,陕西临潼人,副教授,研究方向:环境污染生态修复、流域水环境监测与评价

After spraying SA and Pro,the stomata conductance (G_s) and the photosynthetic rate (P_n) of *Betula platyphylla* seedlings increased significantly,the intercellular carbon dioxide concentration (C_i) decreased significantly and the ratio of Cd content in aboveground part increased significantly ($P<0.05$). Spraying SA and Pro significantly increased Cd content in aboveground parts of *Betula platyphylla* ($P<0.05$). (2)When spraying 0.5 mmol/L SA and Pro,the maximum TF of *Betula platyphylla* was 2.46 and 2.30,which is 3.24 and 2.97 times higher than that of 10 Cd treatment. And Cd accumulation of the single seedling reached 1 676.45 and 1 447.75 μg ,respectively. The results showed that SA and Pro significantly increased the Cd content in the aerial part of *Betula platyphylla* seedlings,and the effect of 0.5 mmol/L SA treatment was the better.

Key words:salicylic acid; proline; cadmium; phytoremediation

0 引言

1984 年,联合国环境规划署提出 12 种具有全球性意义的危险化学物质,其中 Cadmium(Cd)被列为首位. Cd 作为毒性最大的元素之一,对土壤生物活性、动植物新陈代谢以及人类健康有极大的风险,且具有强而不可逆转的积累趋势. 研究表明,植物长期暴露于 Cd 环境下,导致 Cd 通过根系从土壤进入植物体内,破坏叶绿体的结构,同时阻碍叶绿素的合成^[1,2],使叶绿素含量显著减少^[3],减弱植物光合作用;进而影响植物生长^[4]. 基于外源强化措施^[5,6],使植物保持较高的光化学效率,提高其对 Cd 的富集转移能力,是植物修复效应的关键技术^[7].

水杨酸(SA)^[8]是一种广泛存在于植物体内的内源性植物激素,能够通过改变 Cd 在样株各器官的分布,通过矿质元素调节诱导样株形成一定的抗逆性,实现缓解 Cd(浓度 6 mg/kg)对样株的毒性,促进光合生长. 脯氨酸(Pro)是植物体内水溶性最大的氨基酸,是干旱、高温、高盐、冰冻、紫外光照射和重金属等逆境胁迫下植物体内积累的主要渗透调节物质^[9]. 目前,外源 SA 和 Pro 在小麦、玉米^[10]和番茄^[11]等作物方面研究较多. 木本植物具有生物量大、根系发达、对 Cd 耐性好、经济可行等优势,将其应用于 Cd 污染土壤的修复具有良好的前景^[12]. 研究表明,白桦 (*Betula Platyphylla Suk.*)对逆境胁迫具有较好的适应性和较强的调控能力^[13]. 本文以 2 年生白桦为研究对象,通过盆栽试验,探究 Cd 处理下外源水杨酸 (SA)和脯氨酸(Pro)对白桦 (*Betula Platyphylla Suk.*) 幼苗光合与转移 Cd 的影响.

1 实验部分

1.1 研究对象

试验材料 2 年生白桦幼苗采自青海省门源县仙米林场. 2019 年 3 月上旬采集后,将其栽种于直径 15 cm、高 25 cm 的塑料盆中,土壤质量约 5 Kg,每盆 3 株幼苗. 土壤采集于陕西科技大学试验区,室内自然风干 10 d,去除杂质,研磨过 100 目筛得供试土样. 取适量土样测定理化性质,结果如表 1 所示.

表 1 供试土壤理化性质测定结果

测定参数	pH	有机质 /(g/kg)	速效氮 /(mg/kg)	速效磷 /(mg/kg)	速效钾 /(mg/kg)	总 Cd /(mg/kg)
浓度	8.32	36.02	62	37	113	0.30

苗木移栽后,每周对所有供试植株统一浇蒸馏水,消除水分胁迫的影响,20 天后选择长势均匀的盆栽苗木进行 Cd 胁迫处理和外源处理. 外源喷施每周一次,每周日傍晚给样株叶面喷施等量的去离子水或不同浓度的外源物,以叶面刚好完全打湿为标准,每次对所有供试植株进行统一管理,采用重量差减法使各处理组保持相同的土壤含水量.

1.2 实验处理及仪器

将 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (AR)与去离子水配成母液,然后稀释成所需的处理浓度,施入相应的盆栽土壤中. 设定土壤 Cd 浓度为 10 mg/kg,SA 和 Pro 处理浓度设定为 0.1 mmol/L、0.5 mmol/L 和 1 mmol/L 3 组,分别记为 10 Cd、10+0.1 SA、10+0.5 SA、10+1 SA、10+0.1 Pro、10+0.5 Pro、10+1 Pro. 共 7 组处理,每个处理设定 3 个重复. 采用 LI-6400XT (LI-COR Inc., Lincoln, Nebraska, USA)测定光合作用气体交换参数. 胁迫 10 周后于 09:00~11:30 时段进行测定. 实验前选取大小相似,长势相近的叶片 3 枚作为实验样本,每片树叶测定 3 次.

1.3 实验方法

采用 LI-6400XT 便携式光合作用快速测定仪,基于标准透明叶室(type 6400-00)测定气体交换参数.将分析头夹在叶片合适位置,使叶片充满叶室,待数据稳定后,记录主要气体交换参数:净光合速率(P_n),气孔导度(G_s),胞间 CO_2 浓度(C_i),蒸腾速率(T_r).

白桦叶片叶绿素含量测定依据 Elsayed 等^[14]采用分光光度法测定白桦叶片的叶绿素 a 和叶绿素 b.

实验结束后将白桦收获后洗净,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下杀青 30 min 后,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重.使用分析天平分别测定白桦地上部分和根样品的重量后将其破碎. Cd 含量的测定采用火焰原子吸收法.白桦对 Cd 的转运系数(Translocation factor, TF)^[15]、耐受性指数(TI)^[16]和累积量通过公式(1)~(3)进行计算:

$$TF = \frac{C_s}{C_r} \tag{1}$$

$$TI = \frac{W_{f1}}{W_{f0}} \tag{2}$$

$$W = C_i * D_w \tag{3}$$

式(1)~(3)中:TF 为转运系数; C_s 和 C_r 分别为植物地上部分和根系部分 Cd 含量, $\mu\text{g}/\text{mg}$; TI 为植物对镉的耐受性指数,%; W_{f1} 和 W_{f0} 分别为处理组 and 对照组植物的平均鲜重, mg; W 为累积量, μg ; C_i 为植物体内 Cd 的含量, $\mu\text{g}/\text{mg}$; D_w 为植物干重, mg.

1.4 数理统计与分析

数据表示为平均值±标准误差.采用 SPSS20.0 软件进行数据分析,以 $P<0.05$ 水平进行单因素方差分析(Analysis of variances)(ANOVA),用 Origin 8.6 进行绘图.

2 结果与讨论

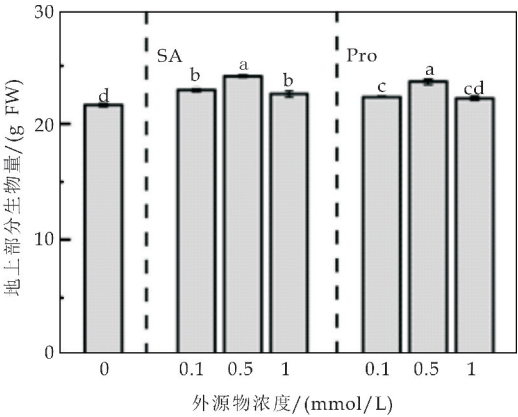
2.1 喷施 SA 和 Pro 对白桦叶片光合气体交换参数的影响

外源喷施处理对白桦苗木光合气体交换参数的统计分析如表 2 所示.由表 2 可知,与单独 Cd 处理相比,外源喷施处理显著提高了白桦叶片光合相关参数指标;外源喷施 c(SA)为 0.5 mmol/L 下,桦树叶片 P_n 较对照组显著提高 10.05% , G_s 显著提高 31.58% .单因素方差分析表明,外源喷施 SA 处理作为独立因子时对光合参数均有显著影响,显著促进了 P_n 、 G_s 和 T_r 的上升,降低了 C_i 值.外源

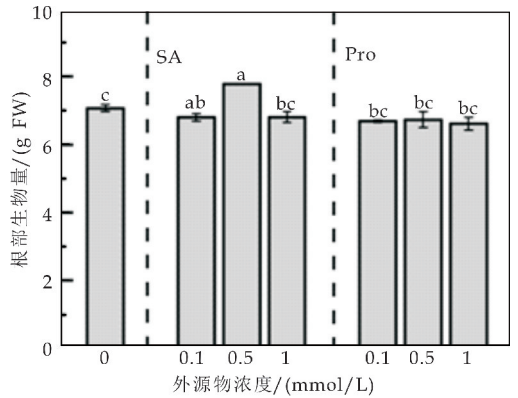
Pro 喷施处理作为独立因子时显著促进了 P_n 和 G_s 的上升,降低了 C_i 值;仅对 T_r 无显著影响.

2.2 喷施 SA 和 Pro 对白桦生物量及 TI 的影响

喷施 SA 和 Pro 对白桦生物量的影响如图 1 所示.由图 1 可知,喷施 SA 和 Pro 显著增大了白桦地上部分的生物量($P<0.05$). 10 mg/kg Cd 处理下,当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦地上部分生物量达到最大为 24.13 g 和 23.66 g ,较 10 Cd 分别增大了 11.50% 和 9.32% . SA 和 Pro 对白桦根部生物量的促进效果整体较弱, 10 mg/kg Cd 处理下,仅当喷施 0.5 mmol/L SA 时,白桦根部的生物量达到最大为 7.779 g ;其它处理均无显著变化($P<0.05$).



(a)地上部分生物量



(b)根部生物量

图 1 喷施 SA/Pro 对白桦生物量的影响

SA/Pro 能调节气孔导度,促进叶片碳的羧化作用,提高水分利用效率,从而提高植株生长量的累积^[17].学术界对于光合速率的限制^[18]主要归因于气孔因素和非气孔因素两个因素气孔限制,气孔因素是由部分气孔关闭导致,而非气孔因素是由光合活性下降导致^[19].本研究中, 10 mg/kg Cd 处理属于气孔因素限制,气孔作为空气和水蒸气的通路,在碳同化、呼吸、蒸腾作用等气体代谢中起到关键作用^[20].分析原因,喷施 SA 和 Pro,可能是减弱

了白桦幼苗生长期的光合午休现象,缓解了气孔限制因素,促进生物量的积累.

喷施 SA 和 Pro 对白桦 TI 的影响如图 2 所示. 由图 2 可知,各组处理下白桦干重的耐受性指数均大于 1,即表示各组处理均有利于白桦的生长. 其中,10 mg/kg Cd 处理下,当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦的 TI 最大为 1.16 和 1.10,较 10 Cd 处理增大了 11.54% 和 5.77%. 韩鹰等^[21]研究了路易斯安娜鸢尾对重金属镉的吸收和转运,明确了 SA 预处理可明显缓解重金属对样株的伤害,发现矿质元素的积累调节是其毒害缓解和促进转移的重要原因.

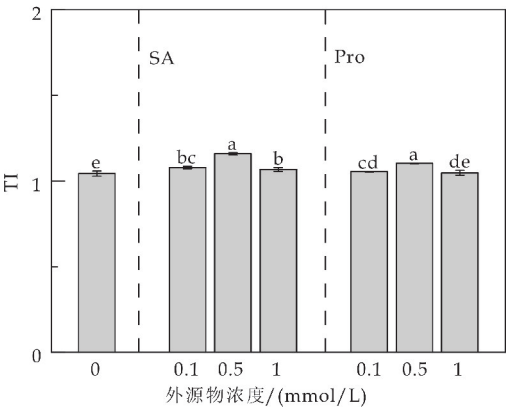


图 2 喷施 SA/Pro 对白桦 TI 的影响

表 2 喷施 SA/Pro 对白桦气体交换参数的影响

Cd 处理	外源 喷施	净光合速率(P_n) /($\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)	气孔导度(G_s) /($\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)	胞间二氧化碳浓度(C_i) /($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	蒸腾速率(T_r) /($\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)
$w(\text{Cd})$ /(mg/kg)	10 0	7.86 ± 0.97^a	0.19 ± 0.00^{ab}	276.20 ± 7.44^e	1.82 ± 0.06^a
	0.1SA	8.14 ± 0.08^c	0.21 ± 0.02^c	245.40 ± 5.51^c	1.88 ± 0.02^{bcd}
	10 0.5SA	8.65 ± 0.15^e	0.25 ± 0.06^e	221.27 ± 6.15^a	1.92 ± 0.03^d
	1SA	8.11 ± 0.42^c	0.21 ± 0.05^c	248.78 ± 6.19^c	1.85 ± 0.05^{ab}
	0.1Pro	8.13 ± 0.02^c	0.19 ± 0.04^b	251.59 ± 7.39^c	1.85 ± 0.03^{abc}
	10 0.5Pro	8.44 ± 0.17^d	0.24 ± 0.04^d	235.61 ± 7.31^b	1.90 ± 0.09^{cd}
	1Pro	7.99 ± 9.03^b	0.18 ± 0.02^a	260.71 ± 6.24^d	1.86 ± 0.02^{abc}
	显著性 分析	FSA FPro	* *	* *	* NS

注:数据为平均值±标准差,n=9. 每列数据右侧字母相同者表示差异未达显著水平($P>0.05$);字母不同者表示差异达显著水平($P<0.05$). 单因素方差分析结果:NS表示无显著差异;*表示差异显著($P<0.05$)

2.3 喷施 SA 和 Pro 对白桦叶绿素含量影响

喷施 SA 和 Pro 对白桦叶绿素含量的影响如图 3 所示. 由图 3 可知,喷施 SA 和 Pro 使白桦叶绿素含量显著增多($P<0.05$). 10 mg/kg Cd 处理下,喷施 SA 和 Pro 处理,白桦叶绿素含量显著增多($P<0.05$). 当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦叶片叶绿素 a 含量较 10 Cd 单独处理分别增多了 11.71% 和 9.76%;白桦叶片叶绿素 b 含量较 10 Cd 分别增多了 9.79% 和 8.54%.

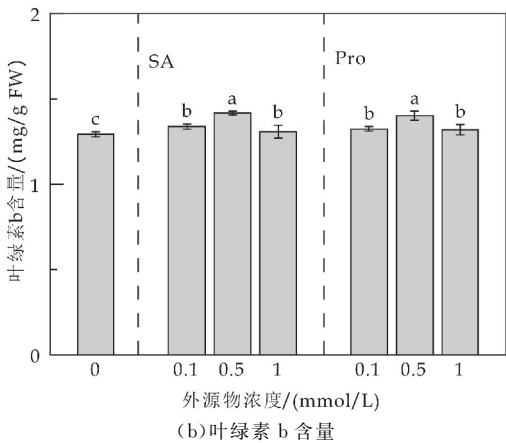


图 3 喷施 SA 和 Pro 对白桦叶绿素含量的影响

叶绿素参与光合作用中光能的吸收、传递和转化,在植物光合作用中起着关键性的作用^[22]. 本研究中 10 mg/kg Cd 处理,喷施 SA 和 Pro,叶绿素含量均有显著增高. 说明外源物 SA 和 Pro 有助于维持白桦叶片叶绿素含量及其构成的稳定性,可能是外源物维持了类囊体膜的稳定性,优化了光合电子传递途径,从而提高了能量利用效率. 这与高明远等^[23]在白榆幼苗上的研究结果基本一致.

2.4 喷施 SA 和 Pro 对白桦体内 Cd 分布影响

喷施 SA 和 Pro 对白桦体内 Cd 分布的影响如

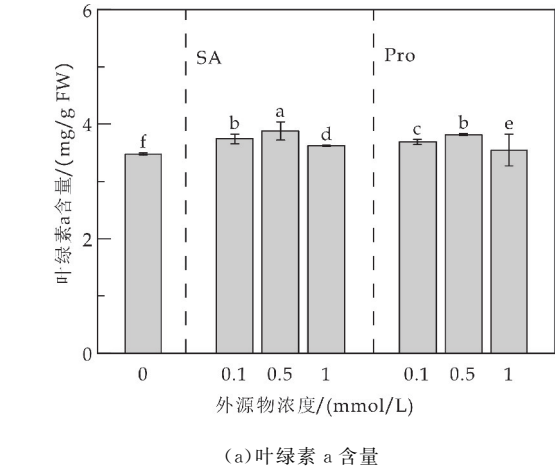


图 4 所示. 由图 4 可知,10 mg/kg Cd 处理单独处理下,白桦地上部分 Cd 含量仅为 36.56%;喷施 SA 和 Pro 后,白桦地上部分 Cd 含量占比显著增加($P<0.05$),其中当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦地上部分 Cd 含量占比达到最高为 70.86%和 69.71%. 分析原因,外源物喷施使得样株地上部分 Cd 含量均高出根部含量,有效促进 Cd 从根部向地上的转移. 与 Drazic 等^[8] 对大豆幼苗的研究结论一致,SA 是通过改变 Cd 在样株各器官的分布实现缓解效应.

2.5 喷施 SA 和 Pro 白桦 Cd 转运系数的影响

喷施 SA 和 Pro 对白桦 TF 的影响如表 3 所示. 由表 3 可知,白桦对 Cd 的 TF 随着 SA 和 Pro 处理浓度的增大呈先增大,后减小的趋势. 10 mg/kg Cd 处理下,当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦的 TF 也达到了最大值为 2.46 和 2.30,较 10 Cd 分别提高了 3.24 和 2.97 倍.

Drazic 等^[8] 报道了 SA 缓解 Cd(6 mg/kg)胁迫对大豆幼苗的研究,SA 能促进大豆对 Cd 的吸收和转移. 张永超等^[24] 认为重金属主要积累在植物地下部分,向地上部分转移的量较低. 本研究中,喷施 SA 和 Pro 后,白桦地上部分 Cd 含量占比显著增加($P<0.05$). 当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦地上部分富集的 Cd 含量达到最大,分别为 61.34 和 54.50 mg/kg;白桦地上部分 Cd 含量占比达到最高,分别为 70.86%和 69.71%.

表 3 喷施 SA 和 Pro 对白桦 TF 的影响

外源添加物	Cd 处理/(mg/kg)	指标	外源物浓度/(mmol/L)			
			0	0.1	0.5	1
SA	10	TF	0.58±0.04 ^d	1.86±0.02 ^b	2.46±0.3 ^a	1.52±0.05 ^c
Pro	10	TF	0.58±0.04 ^d	1.60±0.1 ^{3b}	2.30±0.19 ^a	1.38±0.27 ^c

注:表中数据为平均值±标准差($n=3$),同一栏中不同字母表示差异显著($P<0.05$),下同.

表 4 喷施 SA 和 Pro 对单株白桦幼苗 Cd 累积量(μg)

外源添加物	Cd 处理/(mg/kg)	指标	外源物浓度/(mmol/L)			
			0	0.1	0.5	1
SA	10	累积量	509.17±10.11 ^d	1 142.53±81.34 ^b	1 676.45±42.61 ^a	886.24±26.86 ^c
Pro	10	累积量	509.17±10.11 ^d	939.49±49.56 ^b	1 447.75±128.02 ^a	757.01±98.45 ^c

3 结论

(1)10 mg/kg Cd 处理对白桦幼苗无显著胁迫现象,本研究中影响光合速率的因子主要是气孔因素. 喷施 SA 和 Pro 后,白桦幼苗叶片的 G_s 和 P_n 显著提高; C_i 显著降低;地上部分 Cd 占比显著增加($P<0.05$). 与单独 10 mg/kg Cd 处理组相比,喷施 SA 和 Pro 显著增加了白桦样株 Cd 地上部分的含量($P<0.05$).

(2)当喷施 0.5 mmol/L SA 和 Pro 时,白桦地上部分富集的 Cd 含量达到最大值为 61.34 mg/kg

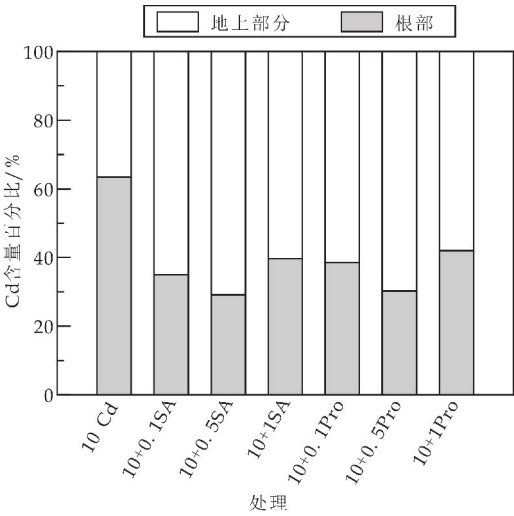


图 4 喷施 SA 和 Pro 对白桦体内 Cd 分布的影响

2.6 喷施 SA 和 Pro 白桦对 Cd 累积量的影响

喷施 SA 和 Pro 对白桦 Cd 累积量的影响如表 4 所示. 由表 4 可知,喷施 SA 和 Pro 使白桦 Cd 累积量显著增大($P<0.05$). 其中,10 mg/kg Cd 处理下,当喷施 0.5 mmol/L SA 时,单株白桦幼苗 Cd 累积量最高为 1676.45 μg,较 10 Cd 单独处理提高了 2.29 倍;当喷施 0.5 mmol/L Pro 时,单株白桦幼苗 Cd 累积量最高为 1 447.75 μg,较 10 Cd 单独处理提高了 1.84 倍. 分析原因,喷施 SA 和 Pro,显著增加了白桦样株 Cd 地上部分的含量,实现其对 Cd 的吸收和转移.

和 54.50 mg/kg;白桦的 TF 呈现最大值为 2.46 和 2.30,较 10 Cd 单独处理分别提高了 3.24 和 2.97倍. SA 和 Pro 可有效调控白桦幼苗叶片的光合特征参数,使得幼苗能够维持较高的光化学效率,Cd 呈现较好的转移效应.

参考文献

[1] 张永平,陈幼源,杨少军,等. 外源水杨酸对镉胁迫甜瓜幼苗生长与光合气体交换和叶绿素荧光特性的影响[J]. 西北植物学报,2014,34(4):778-785.
[2] Kaya C, Akram N A, Sürücü A, et al. Alleviating effect of

- nitric oxide on oxidative stress and antioxidant defence system in pepper (*Capsicum annuum* L.) plants exposed to cadmium and lead toxicity applied separately or in combination[J]. *Scientia Horticulturae*, 2019, 255: 52-60.
- [3] Feng X, Liu W X, Sehar S, et al. Application of sulfur fertilizer reduces cadmium accumulation and toxicity in tobacco seedlings (*Nicotiana tabacum*) [J]. *Plant Growth Regulation*, 2018, 85(1): 165-170.
- [4] Sergeant K, Kieffer P, Dommes J, et al. Proteomic changes in leaves of poplar exposed to both cadmium and low-temperature[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2014, 106: 112-123.
- [5] Ali Zade V, Alirzayeva E, Shirvani T. Plant adaptation and phytoremediation[M]. Springer Netherlands, 2010: 173-192.
- [6] Rungwa S, Arpa G, Sakulas H, et al. Phytoremediation an eco-friendly and sustainable method of heavy metal removal from closed mine environments in papua mew guinea[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, 6: 269-277.
- [7] 陈红纯, 吴科君, 李 瑞, 等. 外源有机酸对镉胁迫下秋华柳镉积累特征的影响[J]. *生态学报*, 2019, 39(12): 4 510-4 518.
- [8] Drazic G, Mihailovic N. Modification of cadmium toxicity in soybean seedlings by salicylic acid[J]. *Plant Science*, 2005, 168: 511-517.
- [9] Suekawa M, Fujikawa Y, Esaka M. Exogenous proline has favorable effects on growth and browning suppression in rice but not in tobacco[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2019, 142: 1-7.
- [10] 赵新月. 水杨酸和钙对镉胁迫下玉米毒害修复的生理生态基础研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [11] Guo J K, Zhou R, Ren X H, et al. Effects of salicylic acid, Epi-brassinolide and calcium on stress alleviation and Cd accumulation in tomato plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 157: 491-496.
- [12] Mihucz V G, Csog A, Fodor F, et al. Impact of two iron (III) chelators on the iron, cadmium, lead and nickel accumulation in poplar grown under heavy metal stress in hydroponics[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2012, 169: 561-566.
- [13] Ning K, Chen S, Huang H, et al. Molecular characterization and expression analysis of the SPL gene family with BpSPL9 transgenic lines found to confer tolerance to abiotic stress in *Betula Platyphylla Suk* [J]. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, 2017, 130(3): 469-481.
- [14] Elsayed S, El Gozayer K, Allam A, et al. Passive reflectance sensing using regression and multivariate analysis to estimate biochemical parameters of different fruits kinds[J]. *Scientia Horticulturae*, 2019, 243: 21-33.
- [15] Hussain A, Amna, Kamran M A, et al. Individual and combinatorial application of Kocuria rhizophila and citric acid on phytoextraction of multi-metal contaminated soils by *Glycine max* L[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2019, 159: 23-33.
- [16] Sarabi B, Fresneau C, Ghaderi N, et al. Stomatal and non-stomatal limitations are responsible in down-regulation of photosynthesis in melon plants grown under the saline condition; Application of carbon isotope discrimination as a reliable proxy[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2019, 141: 1-19.
- [17] Arena C, Figlioli F, Sorrentino M C, et al. Ultrastructural, protein and photosynthetic alterations induced by Pb and Cd in *Cynara cardunculus* L., and its potential for phytoremediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 83-89.
- [18] Gu C S, Yang Y H, Shao Y F, et al. The effects of exogenous salicylic acid on alleviating cadmium toxicity in *Nymphaea tetragona* Georgi[J]. *South African Journal of Botany*, 2018, 114: 267-271.
- [19] 郝水源, 苗三明, 宝格日乐, 等. 腐殖酸对加工番茄开花期光合特性及产量的影响[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(6): 114-118.
- [20] 姚俊修, 乔艳辉, 杨庆山, 等. 重金属镉胁迫对黑杨派无性系光合生理及生长的影响[J]. *西北林学院学报*, 2020, 35(2): 40-46, 107.
- [21] 韩 鹰, 邓 鹏, 陈 刚. 外源水杨酸改善 Cd 胁迫下路易斯安娜鸢尾的生长和养分吸收[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(10): 3 153-3 159.
- [22] 常云霞, 徐克东, 陈 璨, 等. 水杨酸对低温胁迫下大豆幼苗生长抑制的缓解效应[J]. *大豆科学*, 2012, 31(6): 927-931.
- [23] 高明远, 甘红豪, 李清河, 等. 外源水杨酸对盐胁迫下白榆生理特性的影响[J]. *林业科学研究*, 2018, 31(6): 138-143.
- [24] 张永超, 陈存根, 钟发明, 等. 重金属铅、镉在白榆中分布规律和累积特性研究[J]. *西北林学院学报*, 2011, 26(5): 6-11.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0020-07

基于响应面法的玉米秸秆稀酸水解条件 对菌株 YA001 产氢性能的影响

吕政颐, 孙根行*, 安 丹, 谢林花

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:木质纤维素原料的暗发酵是一种极具前景的制氢方法,而木质纤维素原料的不同预处理方式会直接影响其性能.低成本高效率的木质纤维素预处理方法对大规模生物制氢具有重要意义.采用响应面法(RSM)对玉米秸秆稀酸水解的关键参数进行了研究.在 0.61 wt% HCl、129.85 ℃、水解次数 3 次、反应时间 30 min、固/液比 10% (w/v)的条件下,拜氏梭菌 YA001 获得了最大的产氢量(149.52 mL/g-TVS)和还原糖产量(581.7 mg/g-TVS).显微镜射线衍射分析证实,稀 HCl 能有效破坏纤维素的水凝胶键网络.
关键词:玉米秸秆;拜氏梭状芽胞杆菌 YA001;响应面分析法;产氢性能
中图分类号:TQ116.2 **文献标志码:**A

Effect of diluted acid hydrolysis conditions of cornstalk on performance of hydrogen production from strain YA001 based on response surface analysis

LV Zheng-yi, SUN Gen-xing*, AN Dan, XIE Lin-hua

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

Abstract:Dark fermentation of lignocellulosic materials is a very promising way for hydrogen production, and different pretreatment of lignocellulosic materials directly affects the performance. A low-cost high-efficiency method for pretreatment of lignocellulosic materials is very important for large scale bio-hydrogen production. In this study, the key parameters of cornstalk dilute acid hydrolysis were investigated using response surface methodology (RSM). The maximum hydrogen yield (149.52 mL/g-TVS) and the reducing sugar yield (581.7 mg/g-TVS) were obtained with 0.61 wt. % HCl, 129.85 ℃, number of hydrolysis 3, reaction time 30 min and 10% (w/v) solid/liquid (S/L) ratios by *Clostridium beijerinckii* YA001. Microscopy-ray diffraction analysis has confirmed that the dilute HCl can effectively destroy the hydrogel-bond network of cellulose.
Key words:cornstalk; *clostridium beijerinckii* YA001; response surface methodology; hydrogen production performance

* 收稿日期:2021-01-22
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ5216);浙江省温州市水污染控制与治理科技创新计划项目(S20160006)
作者简介:吕政颐(1997—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:光合细菌、暗细菌制氢
通讯作者:孙根行(1963—),男,陕西乾县人,教授,研究方向:废弃物资源化,sungenxing@sust.edu.cn

0 引言

氢气作为一种清洁能源,被认为是缓解能源短缺和环境污染问题的理想燃料^[1,2]。目前,大部分氢气是由煤、石油、天然气等不可再生资源催化重整或水电解产生的,这些传统方法耗能大且对环境不友好。与其他制氢方法相比,利用可再生资源进行发酵制氢具有环境友好、在温和条件下能耗低等优点,是一种很有前途的制氢方法^[3]。

木质纤维素生物质因其丰富、廉价、可再生的特点,被用于氢气的生产,以实现资源的可持续发展。在生产过程中,首先将经过预处理的木质纤维素生物质通过机械法、物理法、化学法、生物法以及这些方法的综合运用^[4-8]转化为单糖,再通过发酵生成 H_2 。

纤维素生物质生物降解的主要困难是由于其高度有序的晶体结构被分子间氢键所稳定。过去几十年来,人们对不同木质纤维素生物质和预处理的水解进行了广泛研究。在所有预处理方法中,稀酸预处理被认为是制氢最有效的方法。玉米秸秆稀酸预处理工艺参数对制氢的影响研究较少。利用响应面法进行统计实验设计,可以有效地筛选关键因素,优化水解工艺参数^[9-13]。

因此,为优化玉米秸秆稀酸水解预处理水解参数,采用标准 RSM 设计,以水解物为碳源,进行暗发酵制氢试验。

1 实验部分

1.1 产氢细菌的筛选

该微生物从西安市郊区采集的奶牛粪便中分离得来。产氢菌株的富集、分离和培养所使用的基本培养基及菌株分离的方法^[14]在前人的研究中已经提到。本研究分离出多个梭菌菌株,得到产氢量最高的菌株 YA001。

1.2 材料

玉米秸秆从西安郊区收集,并研磨成 60 目左右的大小,收集固体颗粒,在 80 °C 下干燥 12 小时后装入密封塑料袋,在 4 °C 下保存。其性状如下:总固体含量(TS)96.51%,总挥发性固体含量(TVS)84.61%,灰分含量 11.9%。

1.3 玉米秸秆水解

通过改变水解温度、反应时间、水解次数、盐酸浓度和固液比等参数优化水解参数。水解过程中,将水解液用布氏漏斗过滤,然后用蒸馏水洗涤固体

残渣,直至洗涤水变成 pH 7.0,再用固体残渣进行下一步稀酸水解。样品取自每一步的水解产物。收集所有水解产物进行分析和氢气发酵。

1.4 发酵制氢

所有实验均在 330 mL 反应器中进行。在反应器中,混合液 250 mL 包括接种量(5%)、2.5 g 玉米秸秆的总水解物、10 mL $KH_2PO_4-K_2HPO_4$ 缓冲液(终浓度 50 mM, pH 值 6.8)和 20 mL 营养液。将培养基的初始 pH 值调整为 6.8。反应器最初用氮气冲洗以去除氧气,盖上橡胶塞子在中温($37 \pm 1^\circ C$)条件下,将反应器放置在转速为 150 r/min 的轨道摇床中。所有实验均独立进行 3 次,取平均数据作为实验结果。

1.5 分析方法

采用气相色谱仪(SP-3400)进行氢气浓度的测定。测试条件:后检测器温度:250 °C;柱箱温度:90 °C;载气:Ar。

氢气体积依据公式(1)计算^[14]:

$$V = V_o r_i + \sum V_i r_i \quad (1)$$

式(1)中: V —累计产氢量; V_o —反应器上部空间; V_i —反应器实时排出的液体体积; r_i —实时氢气浓度。

采用 3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS)^[15]测定可溶性糖的含量;采用重量分析法分别在 105 °C 干燥箱和 600 °C 马弗炉中测定 TS 和 TVS 的含量;玉米秸秆样品的结晶度指数(CrI)通过衍射仪(PANalytical:X'pert PRD)在 40 kV 和 40 mA 铜辐射下测定;根据 segal 经验方法^[16]计算 CrI。用扫描电子显微镜(SEM)拍摄玉米秸秆的显微照片。

1.6 实验设计

1.6.1 Plackett-Burman 设计

第一步优化的目的是在一阶多项式模型的基础上,利用 Plackett-Burman 设计筛选对制氢有显著影响的因素,这是一种筛选重要变量的有效技术^[17]。

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i \quad (2)$$

式(2)中: Y 为反应量即氢气产量($mL H_2/g$ -TVS); β_0 、 β_i 和 x_i 分别为模型截距、线性系数和自变量水平。

对酸浓度、反应时间、温度、水解次数和固液比等 5 个因素进行了研究。基于 Plackett-Burman 设计,对每个因子进行两个水平测试:低水平为 -1,高水平为 +1。表 1 显示了各因素的水平 and 显著性,

表 2 列出了设计矩阵. 通过 12 个实验考察 5 个因素. 三次产氢量取平均值作为响应. 选取 95% 水平 ($P<0.05$) 的因素作为产氢的重要因素并进行进一步研究. 为了获得最优区域, 沿路径进行了最速上升实验, 如表 3 所示.

表 1 Plackett-Burman 设计的变量水平
与统计分析

因素	变量	(-1)	(+1)	影响	T 值	P 值	显著性
X_1	酸浓度 /(w/w)	0.1	0.2	19.200	2.32	0.060	3
X_2	温度/℃	100	120	22.746	2.74	0.034	1
X_3	水解次数	1	2	22.131	2.67	0.037	2
X_4	反应时间 /min	30	60	8.473	1.02	0.346	4
X_5	固液比 (w/v)	1:10	1:15	-2.617	-0.32	0.763	5

表 2 Plackett-Burman 实验设计矩阵

序号	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	产氢量/(mLH ₂ /g-TVS)
1	-1	-1	-1	1	-1	0.78
2	1	1	-1	1	1	54.19
3	1	-1	1	1	1	36.40
4	-1	-1	-1	-1	-1	0.37
5	-1	1	-1	1	1	1.05
6	-1	1	1	-1	1	35.90
7	-1	-1	1	-1	1	0.90
8	1	1	-1	-1	-1	13.50
9	1	-1	1	1	-1	29.60
10	-1	1	1	1	-1	42.00
11	1	-1	-1	-1	1	2.31
12	1	1	1	-1	-1	60.20

表 3 实验设计及最速上升结果

序号	酸浓度 /(w/w) X_1	温度/℃ X_2	水解次数 X_3	产氢量 /(mLH ₂ /g-TVS)
1	0.2	110	2	32.99
2	0.3	115	2	46.20
3	0.4	120	3	67.82
4	0.5	125	3	75.37
5	0.6	130	3	146.09
6	0.7	135	4	112.94

1.6.2 Box-Behnken 设计

在 Box-Behnken 设计的基础上, 采用 RSM 对筛选的制氢变量进行优化. 在统计计算中, 编码值与实际值的关系描述为:

$$x_i = (X_i - X_i^*) / \Delta X_i \tag{3}$$

式(3)中: x_i 为变量的编码值; X_i 为变量的实际值; X_i^* 为中心点的实际值; ΔX_i 为变量的阶梯变化.

变量的水平和实验设计如表 4 所示. 在本实验中共进行了 15 次试验, 反应值为三次试验的平均值.

根据实验数据, 进行回归分析. 二次多项式方程拟合变量与响应之间的关系, 以预测最佳条件,

二阶多项式模型如式(4)所示:

$$Y_i = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \tag{4}$$

式(4)中: Y_i 为预测响应; β_0 为常数; β_i 为衬垫系数; β_{ii} 为平方系数, β_{ij} 为交乘系数, x_i 、 x_j 为独立变量.

分别使用软件 Minitab 16.0 版和 origin 9.0 对实验数据进行进一步的回归和图形分析. 通过求解回归方程, 同时分析响应面等值线图, 得到所选变量的最优值^[18].

2 结果与讨论

2.1 菌种的分离和鉴定

将去离子水浸泡过的奶牛粪便的细菌滤液富集在基础生长培养基中. 在琼脂平板上培养后, 选择 44 个菌株进行产氢试验. 其中, 菌株 YA001 的产氢性能最高, 菌株 YA001 呈椭圆形, 末端为圆形, 宽度为 1.0 μm , 长度为 2.0~2.5 μm ^[19]. 它们是双分裂、革兰氏阴性、孢子菌. 该菌株可在厌氧条件下生长.

利用 Blast 程序将 YA001 菌株的 16S rRNA 序列(1471bp)与 NCBI 网站的公共基因库进行比对. 菌株 YA001 的 16S rRNA 序列与 *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052 有 99% 的同一性, 因此将 YA001 菌株鉴定为 *Clostridium beijerinckii*^[19].

2.2 利用 Plackett-Burman 设计评价影响产氢的因素

采用 placketer-burman 设计方法研究了酸浓度、反应时间、反应温度、水解次数和固液比在制氢中的相对重要性. Plackett-Burman 设计统计分析中的参数值列于表 1. X_1 (酸浓度)、 X_2 (温度)和 X_3 (水解次数)对产氢量有显著性, 将被纳入进一步优化实验. 其他变量对产氢的显著性较低, 所以在接下来的实验中均以低水平(-1)使用.

2.3 最速的上升路径

根据 Plackett-Burman 设计的结果, 设计了最陡上升, 增加 X_1 (酸浓度)、 X_2 (温度)和 X_3 (水解次数), 以提高反应速度, 接近最值区域. 在酸浓度 0.6%, 反应温度 130 $^{\circ}\text{C}$, 水解次数 3 的条件下, 达到了最佳区域, 最高响应为 146.09 mL H₂/g-TVS. 表明该步已接近优化区域, 选择进一步优化以获得最高响应.

2.4 优化稀酸水解制氢的关键因素

2.4.1 回归分析及方差分析

通过 RSM 的 Box-Behnken 设计,研究了关键因素(酸浓度、温度和水解次数)的最佳水平及其相互作用对产氢的影响. 实验设计、各变量的实际水平及所进行的各项实验结果如表 4 所示.

表 4 三个独立变量的 Box-Behnken 设计

序号	酸浓度/(w/w)		温度/℃		水解次数		产氢量 /(mL H ₂ /g-TVS)
	X ₁	Code X ₁	X ₂	Code X ₂	X ₃	Code X ₃	
1	0.6	0	125	-1	2	-1	70.27
2	0.6	0	130	0	3	0	146.09
3	0.6	0	135	1	4	1	100.6
4	0.6	0	135	1	2	-1	74.41
5	0.7	1	130	0	3	1	136.44
6	0.5	-1	130	0	2	-1	85.44
7	0.6	0	125	-1	4	1	111.63
8	0.6	0	130	0	3	0	146.09
9	0.5	-1	125	-1	3	0	75.37
10	0.6	0	130	0	3	0	146.09
11	0.7	1	125	-1	3	0	122.65
12	0.7	1	130	0	2	-1	118.52
13	0.5	-1	130	0	4	1	110.25
14	0.7	1	135	1	3	0	113
15	0.5	-1	135	1	3	0	74.41

产氢量的 Box-Behnken 设计的回归分析和方差分析分别如表 5 和表 6 所示.

表 5 Box-Behnken 设计回归分析结果

项目	系数	标准差	T 值	P 值
试验号	146.090	3.338	43.760	0.000
X ₁	18.142	2.004	8.874	0.000*
X ₂	-2.187	2.004	-1.070	0.334
X ₃	13.785	2.004	6.743	0.001*
X ₁ ²	-10.149	3.009	-4.369	0.007*
X ₂ ²	-36.584	3.009	-12.157	0.000*
X ₃ ²	-20.279	3.009	-6.739	0.001*
X ₁ X ₂	-2.172	2.891	-0.751	0.486
X ₁ X ₃	-1.723	2.891	-0.596	0.577
X ₂ X ₃	-3.793	2.891	-1.312	0.247

注: * 表示重要变量

表 6 回归模型方差分析结果

变异来源	自由度	平方和	均方和	F 值	P 值
模型	9	10 662.8	1 184.76	35.43	0.001*
线性度	3	4 191.7	1 397.23	41.79	0.001
方差	3	6 382.9	2 127.62	63.63	0.001
交互度	3	88.3	29.43	0.88	0.601
残差	5	167.2	33.44		
拟合度	3	167.2	55.73		
纯误差	2	0.0	0.00		
总和	14				
S=5.782 37		R ² =98.46%	R ² (adj)=95.68%		

注: * 表示重要变量

通过对实验数据进行多元回归分析,得到二阶多项式方程数学模型,如式(5)所示:

$$Y=146.090+18.142X_1-2.187X_2+13.785X_3-13.149X_1^2-36.584X_2^2-20.279X_3^2-2.172X_1X_2-1.723X_1X_3-3.793X_2X_3$$

(5)

式(5)中:Y 为预测产氢量(mL H₂/g-TVS);

X₁、X₂ 和 X₃ 分别为酸浓度、温度和水解次数的编码值.

采用方差分析(ANOVA)检验二次方程模型拟合的充分性和显著性,方差分析的总结如表 6 所示. 这里的 R² 值,即测定系数,是衡量模型拟合度好坏的指标,接近 1.0 表明二次方程模型与实验数据表现出非常好的拟合度. 在该模型中,R² 为 98.46%、95.68%,这表明该模型在本研究中对氢气生产非常可靠.

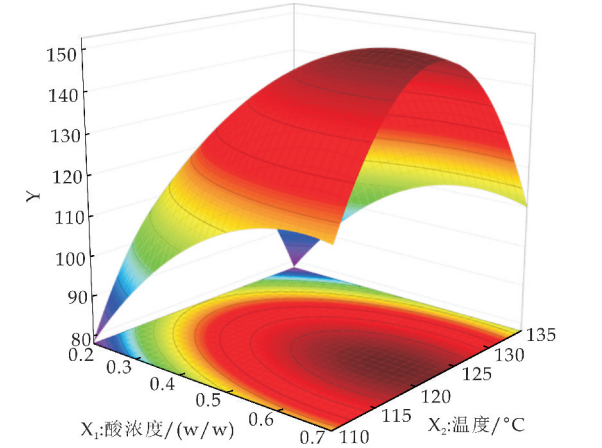
2.4.2 关键因素对产氢量的影响

响应面图和等高线图如图 1 所示. 图 1 描述了在保持其他变量不变的情况下,两个变量之间的响应相互作用. 变量之间的交互作用的意义可以通过等高线图的形状(圆或椭圆)来描述^[20]. 椭圆说明它们在独立变量之间具有完美的交互作用. P 值小于 0.05 说明各变量对模型有显著影响. 在表 5 中,对反应的影响最显著,产氢量排序为:X₂²>X₁>X₃>X₃²>X₁². 其他对模型影响不显著(P>0.05),未列出.

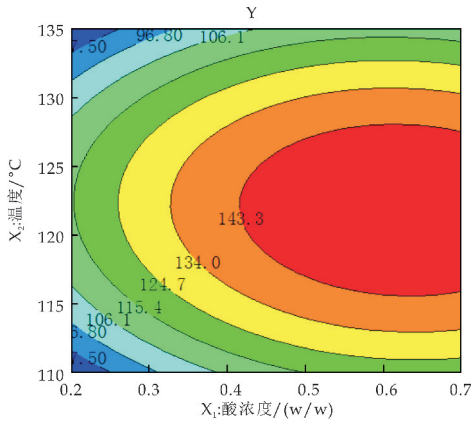
(1)酸浓度对产氢量的影响

酸浓度是酸水解过程中糖类释放和降解的关键参数,对产氢量也起着重要作用,如图 1(a)~(d)所示,在温度或水解次数不变的情况下,随着酸浓度的逐渐升高产氢量越高. 产氢量随酸浓度的增加而升高,是因为酸浓度的增加使氢离子数量增加,边界层电荷扰动增加,促进了还原糖的释放^[21].

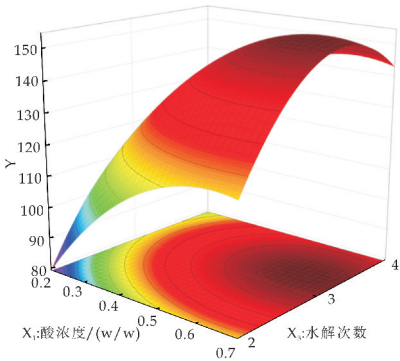
产氢量随酸浓度的增加而升高,是因为在抑制浓度下,产氢量与还原糖含量的增加呈正相关. 产氢量随酸浓度的进一步增加而降低,超过其最佳点,如图 1(a)~(d)所示,这是由于在含高浓度酸的预处理条件下,还原糖降解为糠醛、5-HMF 或其他副产物所致^[22].



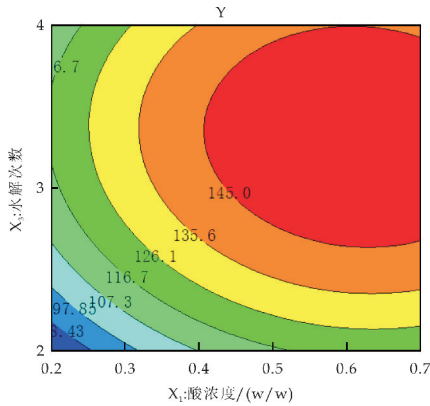
(a)温度和酸浓度对产氢量影响的响应面图



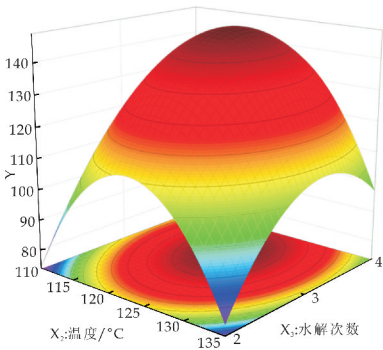
(b) 温度和酸浓度的等高线图



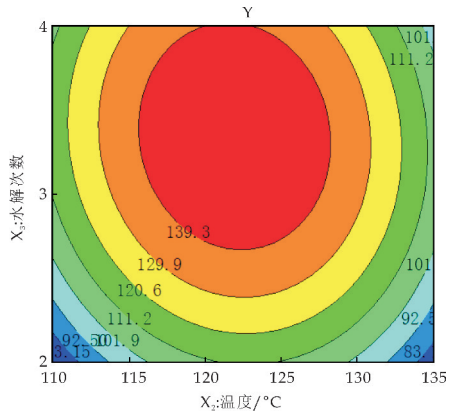
(c) 水解次数和酸浓度对产氢量影响的响应面图



(d) 水解次数和酸浓度的等高线图



(e) 温度和水解次数对产氢量影响的响应面图



(f) 水解次数和温度的等高线图

图 1 产氢量的响应面图和相应的等高线图

(2) 水解次数对产氢量的影响

水解次数对糖的释放有很大的影响,从而对产氢量产生较大影响.如图 1(e)、(f)所示,随着水解次数的增加,产氢量迅速增加.在水解次数为 3 次时,产氢量达到最大值,之后随着水解次数的进一步增加,产氢量降低.由表 7 所示,随着水解次数的增加,还原糖产率和水解率迅速下降,而且随着水解次数的增加,糠醛、5-HMF 和乙酸不断积累^[23],导致产氢率下降.当水解次数超过 3 次时,还原糖的产量不会大幅度提高,而且积累了更多对制氢有害的副产物.因此水解次数不应超过 3 次.

(3) 温度对产氢量的影响

温度是影响产氢量的重要因素,如图 1(a)、(b)、(e)、(f)所示,在达到最高点之前,在酸水解浓度的条件下,产氢量会随着温度的升高而变高,这是由于玉米秸秆的结构受到温度的破坏.在常温下,多糖以稳定的结晶形式(环状)存在.在较高温度下,多糖中的大部分单糖以开链形式存在.随着温度的升高,分子获得了更高的动能,氢离子与玉米秸秆之间的碰撞速率加大,氢离子随机攻击糖苷键,超过了活化能屏障,导致水解降解反应的发生^[21].随着温度的进一步升高,产氢量逐渐下降.对于该现象,Bustos 等^[24]和 Lee 等^[25]认为,酸用于水解,需要相对较高的预处理温度,在较高的预处理温度下产生糠醛、5-HMF 等有机酸抑制性产物,抑制了后期氢气的产生.

2.4.3 各因素之间的相互作用对产氢量的影响

图 1(b)、(d)、(f) 所示的椭圆等高线图表明变量间的相互作用是显著的.相反,图 1(f)所示为圆形等高线图,这表明温度和水解次数之间的相互作用是轻微的相互依赖,它们的相互作用对制氢的影响可以忽略不计.如图 1(a)、(b)所示,温度的变化对产氢量的影响比酸浓度的变化大.如图 1(c)、(d)所示,水解次数的变化对产氢量的影响比较显

著,而酸浓度的变化不重要.此外,如图 1(e)、(f)所示,与温度的变化相比,水解次数的变化不太显著.总体来说,三个变量对产氢量的重要性为:温度>水解次数>酸浓度.本研究表明,温度对稀酸水解玉米秸秆水解液产氢起着重要作用.

2.5 模型的验证

根据统计设计的实验结果,优化后的玉米秸秆稀酸水解参数为:盐酸浓度 0.61%,温度 129.85℃,水解次数 3 次,反应时间 30 min,固液比 1:10.在上述优化条件下,得到产氢量为 149.52 mL H₂/g-TVS,远高于未进行预处理时的 0.78 mL/g-TVS.

2.6 玉米秸秆的生物降解机制

2.6.1 玉米秸秆的 X-射线衍射(XRD)分析

纤维素生物质的结晶度经常被作为评价生物质水解和生物利用的一个因素.测定了原玉米秸秆(RC)、水解 1~4 次(ACO、ACT、ACS 和 ACF)以及制氢后的玉米秆残渣样品(ACH)等的 X 射线衍射图谱,其结果如图 2 所示. CrI 由 XRD 测试数据确定和估算. ACO、ACT、ACS、ACF、ACH 和 RC 的降解率(DR)、CrI 和可溶性糖产率(SSY)如表 7 所示.

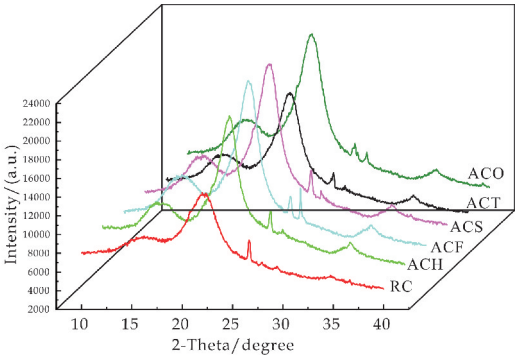


图 2 RC、ACO、ACS、ACT、ACF 和 ACH 的 X 射线衍射图谱

表 7 ACO、ACT、ACS、ACF、ACH 和 RC 的 DR、CrI 和 SSY

项目	DR/%	CrI/%	SSY/(mg/g-TVS)
RC	0	35.55	0
ACO	39.37	50.91	416.67
ACT	14.08	47.24	112.91
ACS	9.3	52.66	52.13
ACF	4.3	51.26	10.42
ACH	4.1	48.12	—

注:分别以处理后的玉米秸秆烘干固体渣为基础,计算 ACO、ACT、ACS、ACF、ACH 和 RC 的 DR、CrI 和 SSY.

由于去除了半纤维素,CrI、DR 和 SSY 分别由 35.55%、0% 和 0 mg/g tvs 提高到 50.91%、39.37%和 416.67 mg/g tvs. ACO、ACT、ACS 和 ACF 样品的 DR 和 SSY 随水解次数的增加而逐渐降低,得出水解次数不应超过三次的结论. ACT 的

CrI 从 ACO 的 50.91%降至 47.24%,表明可以降低纤维素,但纤维素的降解率很低. ACS 和 ACF 的 CrI、DR 和 SSY 变化不大,说明半纤维素完全降解,纤维素降解缓慢.

产氢后,ACH 的 DR 和 CrI 分别下降到 3.9%和 48.2%,说明产氢菌进一步破坏了玉米秸秆的结晶.但与 ACF 相比,ACH 的 DR 和 CrI 变化不大,说明稀酸水解对玉米秸秆产氢的影响较大.

2.6.2 玉米秸秆在降解过程中的形态变化分析

常用 SEM 来观察和研究纤维素生物质的表面特征和形态特征.图 3 显示了玉米秸秆水解过程中各步骤的形态变化和制氢后玉米秆的形态.未被破坏的玉米秆表面光滑、连续(如图 3(a)所示).玉米秆表面越来越松散,逐渐被破坏,说明随着水解次数的增加,木质素、纤维素被破坏,半纤维素溶解(如图 3(b)~(e)所示).稀酸水解样品的固体秸秆样品经氢气发酵降解成蜂窝状微孔,表明产氢微生物对玉米秸秆残渣的形态(如图 3(f)所示)破坏明显.图 3 片证明玉米秸秆的形态变化不仅来自于酸水解,也来自于微生物降解.

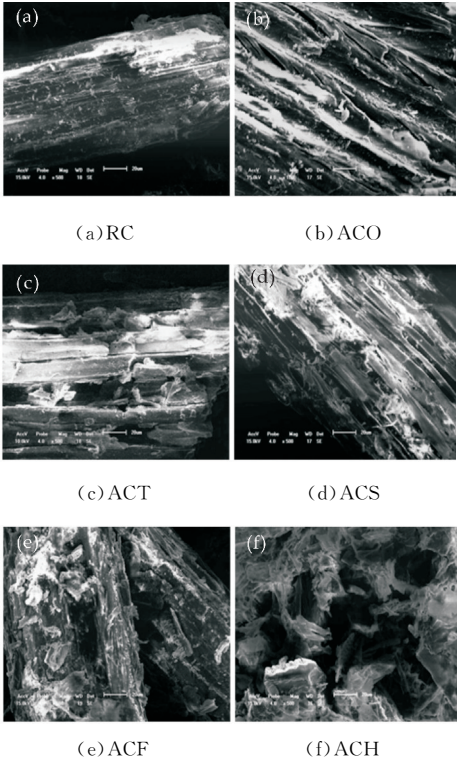


图 3 玉米秸秆样品的扫描电子显微照片

2.7 生物制氢的产量

表 8 总结了一些文献中关于纤维素原料水解用酸催化剂进行生物制氢的研究.本研究中获得最高产氢量为 149.52 mL H₂/g-TVS;257.04 mL H₂/g R-sugar,与已有研究相比处于中上水平.

表 8 利用纤维素水解物发酵制氢产量的比较

细菌/来源	底物	水解方法和条件	温度/℃	初始 pH	H ₂ 产量	参考文献
牛粪堆肥	麦秸	酸水解 (2.0% HCl、微波 8 min)	36	7.0	68.1 mL H ₂ /g-TVS	[8]
牛粪堆肥	玉米秸秆	酸水解 (0.2% HCl、30 min)	36	7.0	149.7 mL H ₂ /g-TVS	[9]
种子污泥	稻草	3wt%(酸/生物量)、150 ℃、60 min	45	6.5	234.8 mL H ₂ /g-RS)	[26]
C. butyricum TISTR 1032	甘蔗渣	酸水解 (0.5% H ₂ SO ₄ 、 121 ℃、60 min)	37	5.5	215.3 mL H ₂ /g-total sugar	[27]
污水污泥	棉花	酸水解 (55% H ₂ SO ₄ 、 40 ℃、120 min)	37	8.4	123.2 molL H ₂ /g R-sugar	[28]
Thermoanaero bacterium thermosacchar olyticum W16	玉米秸秆	酸水解 (2.13% H ₂ SO ₄ 、 121 ℃、105 min)	60	7.0	278.7 mL H ₂ /g-sugar	[29]
C. beijerinckii YA001	玉米秸秆	酸水解 (0.61% HCl、 129.65 ℃、30 min)	37	7.0	149.52 mL H ₂ /g-TVS; 257.04 mK H ₂ /g R-sugar	本研究

3 结论

响应面设计是优化玉米秸秆水解关键工艺参数的一种有效方法,可以最大限度地提高玉米秸秆的制氢效率. 实验结果表明,在酸浓度为 HCL 0.61%、温度 129.85 ℃、水解时间 30 min、水解次数为 3、固液比 1:10 的条件下,还原糖产率为 581.7 mg/g-TVS,最大产氢量为 149.52 mL/g-TVS.

利用扫描电镜对玉米秸秆水解制氢前后的微生物特性和表面结构进行了进一步研究. 结果表明,稀酸水解对玉米秸秆的制氢还原糖具有重要作用,玉米秸秆的降解不仅是水解反应,而且是生物降解反应.

参考文献

[1] Lo Y C, Bai M D, Chen W M, et al. Cellulosic hydrogen production with a sequencing bacterial hydrolysis and dark fermentation strategy[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8 299-8 303.

[2] Pan C, Zhang S, Fan Y, et al. Bioconversion of corncob to hydrogen using anaerobic mixed microflora[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 2 663-2 669.

[3] Fang H H P, Li C, Zhang T. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(6): 683-692.

[4] Datar R, Huang J, Maness P C, et al. Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(8): 932-939.

[5] Vrije T D, Haas G G D, Tan G B, et al. Pretreatment of miscanthus for hydrogen production by thermotoga elfii [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27 (11/12): 1 381-1 390.

[6] Hou P H W. Enhanced cellulose-hydrogen production from corn stalk by lesser panda manure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(21): 6 058-6 065.

[7] Fan Y T, Zhang Y H, Zhang S F, et al. Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost[J]. Bioresour Technol, 2006, 97(3): 500-505.

[8] Zhang M L, Fan Y T, Xing Y, et al. Enhanced biohydrogen production from cornstalk wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures[J]. Biomass & Bioenergy, 2007, 31(4): 250-254.

[9] Nassiri H, Arabi H, Hakim S, et al. Polymerization of propylene with Ziegler-Natta catalyst; Optimization of operating conditions by response surface methodology (RSM) [J]. Polymer Bulletin, 2011, 67(7): 1 393-1 411.

[10] Iwuchukwu I J, Iwuchukwu E B, Rosemary L A, et al. Optimization of photosynthetic hydrogen yield from platinized photosystem I complexes using response surface methodology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11 684-11 692.

[11] Priya R, Kanmani S. Optimization of photocatalytic production of hydrogen from hydrogen sulfide in alkaline solution using response surface methodology[J]. Desalination, 2011, 276(1-3): 222-227.

[12] Jung K W, Kim D H, Kim H W, et al. Optimization of combined (acid + thermal) pretreatment for fermentative hydrogen production from laminaria japonica using response surface methodology (RSM) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 9 626-9 631.

[13] Baoxin Z, Xiangjing W, Wensheng X. Optimization of fermentation medium for enhanced production of milbemycin by a mutant of streptomyces bingchenggensis BC-X-1 using response surface methodology [J]. African Journal of Biotechnology, 2011, 10(37): 7 225-7 235.

[14] Dan A, Li Q, Wang X, et al. Characterization on hydrogen production performance of a newly isolated clostridium beijerinckii YA001 using xylose[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 19 928-19 936.

[15] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. Analytical Biochemistry, 1959, 31(3): 426-428.

[16] Tserki V, Matzinos P, Kokkou S, et al. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour[J]. Composites: Part A, 2005, 36(7): 965-974.

[17] Wang J, Wan W. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 235-244.

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0027-07

超临界 CO₂ 萃取铅锌尾矿重金属工艺研究

花莉¹, 常江峰¹, 李军军²

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 河南省栾川县自然资源局, 河南 栾川 471500)

摘 要: 铅锌尾矿中含有多种有毒有害重金属, 进行尾矿无害化处理, 对实现矿业资源利用与生态环境保护具有重要意义. 以二乙基二硫代氨基甲酸钠为络合剂, 利用超临界 CO₂ 萃取技术探究了络合剂添加量、萃取温度、萃取压力和萃取时间对铅锌尾矿中重金属萃取率的影响, 并通过正交试验得到重金属的最佳萃取条件及影响因素大小, 根据萃取反应前后铅锌尾矿的 XRD、SEM 结果等分析该过程对尾矿样品性质的影响. 结果表明: 选取络合剂添加量为 7% (w/w), 萃取温度为 45 ℃, 萃取压力为 25 MPa, 萃取时间为 100 min, 超临界 CO₂ 萃取技术对尾矿中重金属具有较好的萃取率; 不同因素对 Pb 萃取率的影响大小为萃取温度>萃取时间>萃取压力, 且在 60 min、45 ℃、25 MPa 条件下, 萃取率最佳可达 69.42%. Zn 和 Cu 的最佳萃取条件分别为 100 min、50 ℃、30 MPa 和 80 min、45 ℃、30 MPa; 萃取过程对尾矿的微观形态和矿物组成影响不大, 这也为超临界 CO₂ 萃取技术用于尾矿资源化提供了保障.

关键词: 铅锌尾矿; 超临界 CO₂ 萃取技术; 萃取率; 最佳萃取条件

中图分类号: X753 **文献标志码:** A

Study on the process of supercritical CO₂ extraction of heavy metals from lead and zinc tailings

HUA Li¹, CHANG Jiang-feng¹, LI Jun-jun²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Luanchuan Natural Resources Bureau of Henan Province, Luanchuan 471500, China)

Abstract: Lead-zinc tailings contain a variety of toxic and harmful heavy metals, and the harmless treatment of tailings is of great significance to the realization of mining resource utilization and ecological environment protection. In this study, sodium diethyldithiocarbamate was selected as the complexing agent, and the supercritical CO₂ complex extraction technology was used to study the effects of various parameters, including the amount of complexing agent, extraction temperature, extraction pressure and extraction time on the extraction rate of heavy metals in lead-zinc tailings, and the optimal extraction conditions of heavy metals and the effects level of these factors are obtained through orthogonal experiments. According to the XRD patterns and SEM results of the lead-zinc tailings before and after the extraction

* 收稿日期:2021-01-19

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(S2018-YF-YBSF-0369); 陕西省西安市科技计划项目(2019GX YD1.9); 陕西省西安市未央区科技计划项目(202043)

作者简介:花莉(1979—),女,贵州兴义人,教授,博士,研究方向:固体废物资源化及土壤污染修复

reaction, the influence of this process on the properties of tailings samples were analyzed. The results showed that the optimum extraction of heavy metals from tailings could be obtained when complexing agent dosage was 7% (w/w), extracting temperature was 45 °C, pressure was 25 MPa and time was 100 min. Different parameters impact the the Pb extraction rate followed by Temperature > Time > Pressure, and the maximum extracting rate reached 69.42% under the conditons of 60 min, 45 °C, and 25 MPa. The optimal extraction conditions for Zn and Cu were 100 min, 50 °C, 30 MPa and 80 min, 45 °C, 30 MPa, respectively. The whole extraction process had little effect on the microscopic morphology and elemental composition of the tailings, which provides a strong technical support for the safe use of supercritical CO₂ extraction in tailings resource utilization.

Key words: lead-zinc tailings; supercritical CO₂ extraction technology; extraction rate; optimal extraction conditions

0 引言

矿产资源是一种不可或缺的能源物质,对推进人类社会文明起着无可替代的重要作用,同时它又属于不可再生自然资源^[1].然而随着对矿产需求的增加,尾矿的产生和堆积问题越来越严重.不但占据大量的土地,同时尾矿中重金属可能对环境及人畜健康带来危害.铅锌尾矿是一种储存量大、成分复杂、有价金属不易提取但仍然具有一定的潜在利用价值^[2,3]的可回收利用资源.数据显示^[4-6],我国的铅锌尾矿量已超过 120 亿吨,而其利用率仅在 7% 左右,同时又以 10 亿吨/年的增长速度急剧增加.近年来尾矿的综合利用发展迅速并取得了一定的成果,但由于成本高、技术不成熟、金属纯度低等诸多问题,目前对尾矿的处理仍处于探索阶段^[7-9].

超临界 CO₂ 萃取主要是改变体系的萃取压力和温度以改变 CO₂ 超临界流体的密度,从而将待萃取物质得以分离萃取的过程.超临界 CO₂ 萃取可选择性地^[10]对物质进行分离,并且条件易达到,可控性强^[11];反应体系将萃取分离过程合二为一^[12,13],从而大大提高了生产效率和操作成本,并且较其他流体更容易达到,因此逐渐成为一种高效的新型分离方法.

Jin Wang 等^[14]以二丁基二硫代氨基甲酸四丁胺为络合剂,用超临界 CO₂ 络合萃取 Cd、Pb、Zn 3 种重金属效果显著;Ke Laintz 等^[15]以氟化物双(三氟乙基)二硫代氨基(FDDC)为络合剂,用超临界 CO₂ 络合萃取 Pd、Zn、Cu 等重金属,在 7.93 MPa、35 °C、30 min 条件下,从水溶液中的萃取率可以达到 90% 以上;Hong 等^[16]利用 TBP 和 HT-TA 联合络合剂分别从污染的沙和土壤中萃取出铀,效率可以达到 94% 和 75%.

目前,大量研究主要集中在超临界 CO₂ 萃取不同介质中的重金属,关于萃取铅锌尾矿重金属及其影响因素上的研究还较少,因此本研究以去除铅锌尾矿中高迁移性重金属为目标,二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为络合剂,利用超临界 CO₂ 萃取技术处理铅锌尾矿并得出最佳萃取条件.同时,研究萃取尾矿中重金属的主要限制因素,并分析萃取反应过程对尾矿样品性质的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

(1)主要试剂:二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC),AR,天津市大茂化学试剂厂;二氧化碳(CO₂),AR,西安北普气体有限责任公司;氢氟酸(HF)、硝酸(HNO₃)、盐酸(HCL),AR,均购于国药集团化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:HA120-50-01 超临界 CO₂ 萃取装置,南通市华安超临界萃取有限公司;IRIS Intrepid II 电感耦合等离子发射光谱仪,美国 Thermofisher 公司;D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;FEI Q45 扫描电镜,美国 FEI 公司.

1.2 样品处理

本研究中试验原料取自河南省栾川县汞银沟的铅锌尾矿场.破碎块状样品并置于托盘上自然风干;待样品完全晒干后,将样品中杂质剔除,过 60 目筛混合均匀,并取出部分样品过 100 目筛,用于尾矿其他性质分析.同时,根据超临界萃取设备的进样装料要求,对样品进行分装处理.

1.3 重金属及尾矿性质分析

尾矿中重金属含量采用稀王水-氢氟酸消解,ICP-OES 的方法测定.每个样品做 3 次平行实验并做空白对照试验.采用 Dold 七步分级提取法对

铅锌尾矿样品中的六种待测重金属的存在形态进行分析^[17,18].使用扫描电镜和 X 射线衍射仪对尾矿样品表面形貌和矿物组成进行分析.

1.4 络合剂添加量、萃取温度、压力和时间单因素实验

以重金属的萃取率为研究目标,在络合剂添加量 7%(w/w)、萃取温度 45℃、萃取压力 20 MPa、萃取时间 80 min 的条件下,采用单因素实验依次探究络合剂(DDTC)添加量、萃取温度、萃取压力及萃取时间与重金属萃取率的关系,从而初步确定适宜的工艺参数范围.单因素实验因素水平安排如表 1 所示.

表 1 超临界 CO₂ 萃取铅锌尾矿重金属单因素实验

因素	水平				
	1	2	3	4	5
络合剂添加量/(w/w,%)	1	4	7	10	—
萃取时间/min	40	60	80	100	120
萃取温度/℃	35	40	45	50	55
萃取压力/MPa	10	15	20	25	30

萃取结束后,减压冷却室温,采用消解样品的方法对萃取结束后的尾矿样品进行消解,并用 ICP-OES 测定重金属残余浓度.尾矿颗粒度介于 60 到 80 目之间,分离釜的压力和温度分别达到 7 MPa 和 35℃时进行萃取.

重金属的萃取率按照式(1)进行计算.

$$\phi = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$
 (1)

式(1)中:C₀—萃取前尾矿样品中重金属含量,mg/kg;C—萃取后尾矿样品中重金属含量,mg/kg;φ—萃取率,%.

1.5 萃取时间、萃取温度和压力正交试验

在单因素实验结果和超临界萃取设备运转良好的前提下,正交试验采用三因素三水平.其中,A 代表萃取时间,B 指萃取温度,C 表示萃取压力.尾矿的正交试验设计的因素和水平的选择见表 2 所示.

表 2 样品正交试验操作因素及水平

水平	因素		
	A-时间/min	B-温度/℃	C-压力/MPa
1	60	40	20
2	80	45	25
3	100	50	30

2 结果与讨论

2.1 尾矿性质分析

2.1.1 重金属含量分析

尾矿样品中重金属含量分析结果见表 3 所示.与河南土壤元素背景值相比^[19],测定的 6 种重金属元素含量均超过河南省土壤背景值,其中,Pb、Zn、As、Cr、Cu、Ni 分别超出河南土壤背景值的 37.73 倍、9.84 倍、190.15 倍、99.93 倍、29.83 倍、21.70 倍.

表 3 尾矿样品中的重金属含量

样品	元素					
	Pb	Zn	As	Cr	Cu	Ni
样品/(mg/kg)	841.3	615.3	5 057.9	149.9	190.9	8.7
河南土壤背景值/(mg/kg)	22.3	62.5	26.6	1.5	6.4	0.4

样品中重金属含量结果表明,研究区域的尾矿中重金属污染程度较高,污染状况不容忽视.铅锌尾矿的长时间堆积,容易受到外界环境因素(如雨水冲刷、风力侵蚀等)的影响,可能导致尾矿中重金属在酸性水的作用下浸出,进入到地表水、地下水进而影响人们的饮水安全.此外尾矿堆积不仅会造成资源的浪费,还会影响尾矿堆积区周围土壤环境质量,对作物的生长产生影响,并可能威胁到人类食品安全.如果铅锌尾矿不经处置随意堆放,重金属将通过不同途径进入环境中,从而带来严重的生态危害,并最终危害人体健康.

2.1.2 重金属化学形态分析

采用 Dold 七步法提取的铅锌尾矿样品中的重金属形态分布结果如图 1 所示.各形态分别表示:T1 水溶态、T2 可交换态、T3 羟基氧化态、T4 原生硫化物态、T5 有机态及次生硫化铜态、T6 原生硫化物态、T7 残渣态.其中,前五种存在形态具有较强的迁移转化能力,称之为有效态,而 T6 和 T7 态的重金属性质则更为稳定,迁移能力较弱.

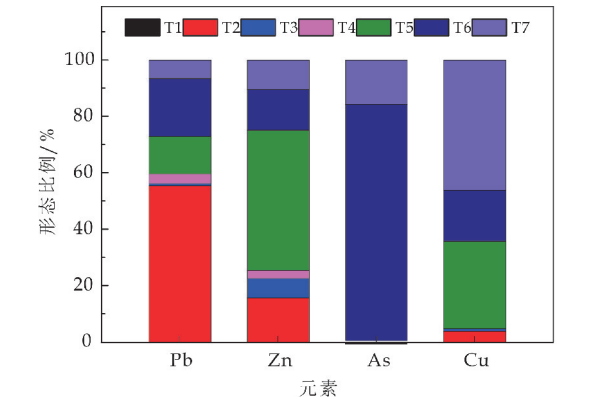


图 1 尾矿中不同重金属的形态分析

结果表明,尾矿样品中 As 均主要以原生硫化物态和残渣态存在,性质稳定,迁移转化能力极弱,因此 As 带来的环境危害较小. Pb 在尾矿样品中的存在形式以 T2 可交换态为主,该存在形态随着

环境的改变其可释放量较大,受外界环境变化影响较大;Cu 在样品中以主要以 T7 残渣态形式存在, T5、T6 形态也占有较大比例,其中 T6 态氧化后遇酸雨冲刷会产生矿山废水^[20],T6 态的 Cu 容易释放出来;Zn 在样品中的存在形态主要以 T2、T5、T6 为主,三种形态总占比达 79.77%;形态分布结果可能会导致后续铅锌尾矿样品中不同重金属萃取效果的差异。

2.2 尾矿表面形貌分析

超临界 CO₂ 萃取前后的尾矿微观形貌如图 2 所示。从 SEM 图可以看出,反应前后的尾矿样品表面产生显著变化,尾矿样品在反应前表面较为平滑,结构紧凑;反应后的样品结构相对疏松、表面较为凹凸不平,表面积相较反应前明显增大,表明尾矿样品的表面在超临界 CO₂ 萃取体系下发生了萃取反应。

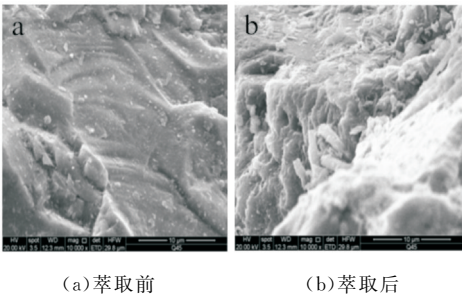


图 2 超临界 CO₂ 萃取前后尾矿
微观形态分析

2.3 尾矿组成分析

铅锌尾矿的矿物组成分析结果见表 4 所示。该尾矿样品的主要矿物组成是白云石,其占比大约为 76.3%,该物质多应用于耐火材料的制备以及其他建材、玻璃等环保节能领域,这也为铅锌尾矿资源化利用提供了一个方向。

表 4 尾矿样品的成分分析

矿物名称	样品矿物含量/%
石英	4.2
白云石	76.3
伊利石	2.5
高岭石	3.0
黄铁矿	12.0
未检出	2.0

超临界 CO₂ 萃取反应前后的 XRD 分析如图 3 所示。由图 3 可以看出,萃取反应后,尾矿样品的物相组成基本未发生改变,但峰强度有所降低。表明超临界 CO₂ 萃取过程温和,萃取重金属的过程不会对尾矿有效成分进行破坏,该结果对进一步尾矿的资源化利用提供技术保障。

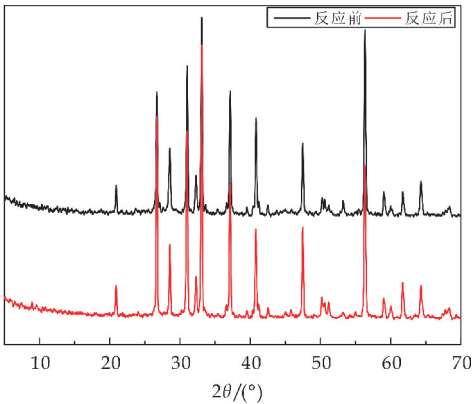


图 3 超临界 CO₂ 萃取前后尾矿
XRD 分析

2.4 络合剂添加量对萃取率的影响

金属络合剂对萃取效果的影响主要表现在络合剂的种类、浓度、溶解度和稳定性等方面。二乙基二硫代氨基甲酸钠是目前应用最广泛的一种络合剂,它具有极性小、在超临界 CO₂ 中溶解度大、稳定性好、以及对不同重金属有较好的选择性等特点^[21]。超临界 CO₂ 萃取反应中络合剂的添加量对萃取率的影响如图 4 所示。

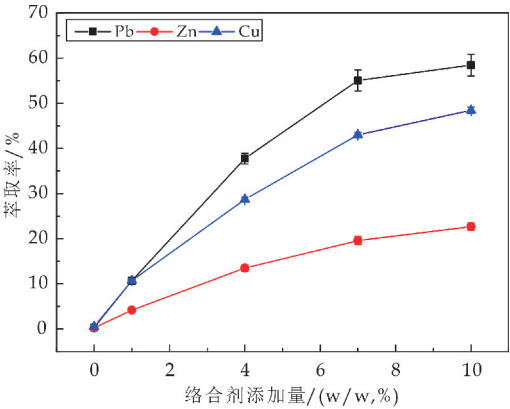


图 4 络合剂添加量对尾矿中重金属
萃取率的影响

一般来说,随着络合剂用量的增加,络合剂提供了足够的富电子基团与金属离子进行络合导致萃取效率的增加,但是超过一定的量以后,可能是在超临界体系中,过量的络合物从自动排气装置中溢出,导致萃取效率呈平缓或下降趋势^[22]。由图 4 可知,尾矿的重金属萃取率均随着络合剂添加量的增加而提高,并在络合剂添加量为 7%(w/w)时萃取率的增长率开始变得缓慢。络合剂的用量对萃取效果有显著影响。考虑到成本以及设备安全性问题,本研究选取 7%(w/w)为最佳络合剂添加量。在络合剂添加量为 7%(w/w)时,Pb、Cu、Zn 的萃取率分别为 55.05%、43.02%、21.10%。

2.5 萃取温度对萃取率的影响

温度对超临界 CO₂ 萃取过程的影响相对比较复杂,这是由于萃取效率随温度变化,萃取过程会受到 CO₂ 密度变化和物质蒸汽压变化的综合影响.超临界 CO₂ 萃取反应中温度对萃取率的影响如图 5 所示.

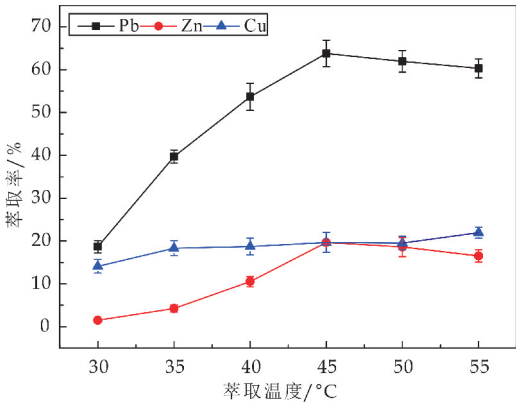


图 5 萃取温度对尾矿中重金属萃取率的影响

温度对超临界 CO₂ 络合萃取重金属的表现为一方面,提高温度会降低超临界 CO₂ 流体密度,不利于萃取;另一方面会增加络合物的蒸气压,有利于萃取,两者的影响会体现一定的耦合作用^[23].由图可知,铅锌尾矿样品中,Cu 的萃取率受温度变化影响较小,于 55 °C 时达最佳萃取率 21.95%,Pb、Zn 皆于 45 °C 时达最佳萃取效率 63.76%和 19.67%,故综合考虑,本研究选取 45 °C 为尾矿样品的最佳萃取温度.

同时,萃取率受温度的影响趋势表明,当温度逐渐升高,分子热运动加快,并且物质的饱和蒸汽压增大,使得络合剂和金属络合物在超临界 CO₂ 流体的溶解能力增强,萃取率逐渐升高^[24];尾矿样品在 45 °C 以后重金属的萃取率出现了不同程度的降低.这可能是由于随着温度的不断增加使超临界流体的分子间的距离增大,作用力减小,流体的密度降低,导致溶质的溶解能力下降,从而萃取率减小^[25].

2.6 萃取压力对萃取率的影响

萃取过程压力变化主要是影响络合剂和金属络合物在超临界 CO₂ 中的溶解度.一般来说,当体系内温度保持恒定或较为稳定时,随着萃取压力的不断升高,超临界 CO₂ 的密度会不断增大,使得体系中溶剂的溶剂化效应也会不断增强,络合剂和金属络合物的溶解度也会相应增大,从而萃取速率大大加快^[26].超临界 CO₂ 萃取反应中压力对萃取率的影响如图 6 所示.结果表明,尾矿样品在 25 MPa

时达到最佳萃取效率,在此条件下 Pb、Zn、Cu 最佳萃取率分别为 63.76%、20.66%和 21.78%.

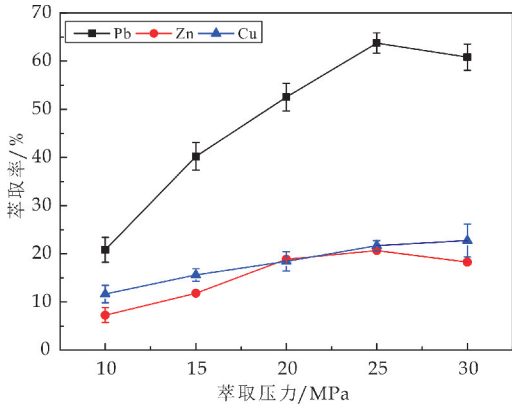


图 6 萃取压力对尾矿中重金属萃取率的影响

当压力大于 25 MPa,各萃取率均出现不同程度的下降或者减缓,这可能是由于在该条件下存在非溶解度制约因素,因此当压力大到一定程度时,密度的增加对溶解能力的影响已经很小^[27].同时高压不仅增加成本萃取效率也没有得到显著提高,所以萃取压力并不是越大越好.

2.7 萃取时间对萃取率的影响

萃取时间是超临界 CO₂ 萃取过程中的重要参数,掌握最佳萃取时间,对于提高萃取效率至关重要.超临界 CO₂ 萃取反应中时间对萃取率的影响如图 7 所示.

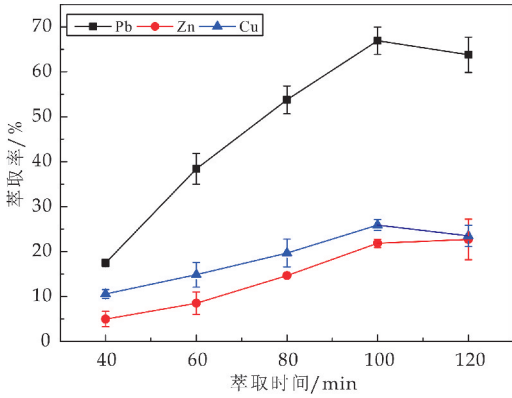


图 7 萃取时间对尾矿中重金属萃取率的影响

对于尾矿样品中 Pb、Zn、Cu 3 种重金属,在萃取 100 min 达到最佳萃取效率,但 100 min 之后萃取率会趋于平缓甚至有所降低.这是因为一般随着时间的增加,萃取效率会得到提高,但同时时间过长,某些金属与络合剂可能形成不稳定的络合物,导致萃取效率下降.考虑到重金属含量及综合萃取率的影响,选择 100 min 作为最佳萃取时间.在此条件下尾矿样品中 Pb、Zn、Cu 最佳萃取率分别为 66.91%、21.85%和 25.92%.

2.8 正交试验结果

正交试验采用三因素三水平设计,其中,A 代表超临界萃取时间,B 指超临界萃取温度,C 表示超临界萃取压力.本研究中正交试验方案及结果见表 5 所示,结果分析见表 6 所示.

表 5 尾矿正交试验方案及结果

列号	实验					
	A	B	C	Pb 萃取率 /%	Zn 萃取率 /%	Cu 萃取率 /%
1	60	40	20	48.18	4.02	0
2	60	45	25	69.42	4.74	9.85
3	60	50	30	46.83	13.63	10.30
4	80	40	25	49.65	10.53	18.73
5	80	45	30	55.64	11.27	20.75
6	80	50	20	48.25	7.90	12.99
7	100	40	30	36.26	7.09	10.92
8	100	45	20	47.78	13.66	12.41
9	100	50	25	42.45	9.75	12.03

根据正交试验结果可以看出,各元素的最佳工艺条件受不同反应条件的影响大小也存在一定差异.Pb 的影响为温度>时间>压力,且在 60 min,45 ℃,25 MPa 时达到其最佳萃取条件,萃取率为 69.42%;Zn 的影响为温度>时间>压力,100 min,50 ℃,30 MPa 时为其最佳萃取条件;Cu 的影响为时间>压力>温度,80 min,45 ℃,30 MPa 时为其最佳萃取条件,萃取率为 20.75%.

在正交试验最佳萃取条件下,Pb、Zn、Cu 3 种重金属的萃取率存在显著差异的原因可能是:铅锌尾矿样品中不同重金属的形态分布不同,即 Pb 在尾矿样品中的存在形式以 T2 可交换态为主,其受到外界环境条件影响较大,较易被萃取出来;而 Cu、Zn 中 T6 原生硫化物态、T7 残渣态占的比例大,性质较稳定,不易被萃取出来.

表 6 尾矿实验结果分析表

元素	指标	A	B	C
Pb	K ₁	1.54	1.34	1.44
	K ₂	1.54	1.63	1.52
	K ₃	1.26	1.38	1.39
	k ₁	0.51	0.45	0.48
	k ₂	0.51	0.54	0.51
	k ₃	0.42	0.46	0.46
	极差 R	0.09	0.10	0.04
	因素主次	R(B)>R(A)>R(C)		
	最优方案	A ₁ B ₂ C ₂		
Zn	K ₁	0.22	0.22	0.26
	K ₂	0.30	0.30	0.25
	K ₃	0.30	0.31	0.32
	k ₁	0.07	0.07	0.09
	k ₂	0.10	0.10	0.08
	k ₃	0.10	0.10	0.11
	极差 R	0.03	0.03	0.02
	因素主次	R(B)>R(A)>R(C)		
	最优方案	A ₃ B ₃ C ₃		
	K ₁	0.20	0.30	0.25
	K ₂	0.52	0.43	0.41
	K ₃	0.35	0.35	0.42

续表 6

元素	指标	A	B	C
Cu	k ₁	0.07	0.10	0.08
	k ₂	0.17	0.14	0.14
	k ₃	0.12	0.12	0.14
	极差 R	0.11	0.04	0.06
因素主次		R(A)>R(C)>R(B)		
最优方案		A ₂ B ₂ C ₃		

3 结论

(1)超临界 CO₂ 萃取技术对尾矿中 Pb 的处理效果最佳,且不同重金属萃取率存在差异主要与重金属在铅锌尾矿中的存在形态有关.

(2)超临界萃取反应条件温和,不同因素对 Pb 萃取率的影响大小为萃取温度>萃取时间>萃取压力.

(3)萃取后铅锌尾矿中重金属的浸出量降低,迁移性得到控制,为其实现资源化利用提供保障.

参考文献

[1] Maoyou Ye,Guojian Li,Pingfang Yan,et al. Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation[J]. Chemosphere,2017,185:1 189-1 196.

[2] Xinglan Cui,Feihua Yang,Qiyuan Gu,et al. The culturing optimization of bioleaching of the lead-zinc tailings from different depths[J]. Key Engineering Materials,2018,777:272-276.

[3] 朱光旭,肖化云,郭庆军,等. 铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征[J]. 环境科学,2017,38(7):3 054 -3 060.

[4] 张 羽. 铅锌尾矿资源化利用研究进展[J]. 环境工程,2014,32(S1):734-736.

[5] Chang Lei,Bo Yan,Tao Chen. Recovery of metals from the roasted lead-zinc tailings by magnetizing roasting followed by magnetic separation[J]. Journal of Cleaner Production,2017,158(1):73-80.

[6] 叶力佳. 某铅锌尾矿资源化利用技术研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015,7(3):27-31.

[7] Xiangxiang Chen,Shuzhong Liu,Wanfu Guo,et al. Flotation technology of sulfur recovery from leadzinc tailings in Fujian[J]. Industrial Minerals & Processing,2015,44(2):10-13.

[8] Yu Chen,Fujun Shi,Fei Xu,et al. Comprehensive recovery of zinc minerals from a lead-zinc tailings in Sichuan[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2016,34(2):36-39.

[9] 徐寒冰,李茂林,黄业豪,等. 某铅锌矿尾矿中回收黄铁矿可行性研究[J]. 矿产综合利用,2017(6):86-89,85.

[10] Ranjith Kumar Kankala,Yu Shrike Zhang,Shibin Wang,et al. Super-critical fluid technology: An emphasis on drug delivery and related biomedical applications[J]. Advanced Healthcare Materials,2017,16(6):85-89.

[11] 魏贞伟,邵 弘,王俊国,等. 超临界 CO₂ 萃取沙棘籽油及热敏性物质分析[J]. 食品科学,2012,33(24):97-100.

[12] Rana M. Obaidat,Bassam M. Tashtoush,Alaa Abu A-

- wad. Using supercritical fluid technology (SFT) in preparation of tacrolimus solid dispersions[J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2016, 18(2): 1-13.
- [13] Hun Soo Byun, Danbi Chun. Adsorption and separation properties of gallic acid imprinted polymers prepared using supercritical fluid technology[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 120(6): 249-257.
- [14] Jin Wang, Willam Marshall. Speciation by supercritical fluid extraction with online detection by atomic-absorption spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(22): 3 900-3 907.
- [15] Ke Laintz, Jya Jyun Yu. Separation of metaHons with sodium bis (trifluoroethyl) dithiocarbamate chelation and supercritical fluid chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(3): 311-315.
- [16] Kong Hwa Chiu, Hwa Kwang Yak, Joanna Shaofen, et al. Supercritical fluid extraction of mixed wastes[J]. Green Chemistry, 2004, 6(10): 502-506.
- [17] 邢 宁, 吴平霄, 李媛媛, 等. 大宝山尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6): 1 370-1 374.
- [18] Bernhard Dold. Speciation of the most soluble phase in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 80(1): 55-68.
- [19] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [20] 李沁华, 刘辉利, 白艳萍, 等. 广西环江尾矿重金属形态及其潜在迁移能力分析[J]. 工业安全与环保, 2017, 43(1): 33-36.
- [21] Samir Abd El Fatah, Motonobu Goto, Akio Kodama, et al. Supercritical fluid extraction of hazardous metals from CCA woods[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2004, 28(1): 21-27.
- [22] Fei Chang, Hakwon Kim, Bokyoung Joo, et al. Novel CO₂-soluble pyridine derivatives and the extraction of heavy metals into Sc-CO₂ [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 45(1): 43-50.
- [23] 姚明辉, 徐巧莲, 刘润杰, 等. 土壤修复与重金属回收中的超临界二氧化碳萃取技术[J]. 环境工程, 2011, 29(S1): 282-288.
- [24] Erkey C. Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: A review [J]. ChemInform, 2010, 31(27): 1 423-1 438.
- [25] 马 搏. 超临界二氧化碳处理油基钻井液废弃物的实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [26] Reza Khanpour, Mohammad Reza Sheikh Kouhsar. Removal of contaminants from polluted drilling mud using supercritical carbon dioxide extraction[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 88(4): 1-7.
- [27] Kersch, Van Roosmalen, Woerlee, et al. Extraction of heavy metals from fly ash and sand with ligands and supercritical carbon dioxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(12): 4 670-4 672.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 26 页)

- [18] Ghasempur S, Torabi S F, Ranaei Siadat S O, et al. Optimization of peroxidase-catalyzed oxidative coupling process for phenol removal from wastewater using response surface methodology[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(20): 7 073-7 079.
- [19] 郭烈锦, 安 丹, 李 晴, 等. 一种用于发酵产氢的拜氏梭菌及其发酵方法及应用[P]. 中国专利: CN104164395A, 2014-11-26
- [20] Muralidhar R, Chirumamila R, Marchant R, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 9(1): 17-23.
- [21] Fan S, Jiang L, Chia C, et al. High yield production of sugars from deproteinated palm kernel cake under microwave irradiation via dilute sulfuric acid hydrolysis [J]. Bioresource Technology, 2014, 153: 69-78.
- [22] Zhang M, Chang H M, Li Z, et al. Pretreatment of corn stover for sugar production using dilute hydrochloric acid followed by lime[J]. Bioresource Technology: Biomass, Bioenergy, Biowastes, Conversion Technologies, Bio-transformations, Production Technologies, 2014, 152: 364-370.
- [23] Li Y C, Wu S Y, Chu C Y, et al. Hydrogen production from mushroom farm waste with a two-step acid hydrolysis process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(21): 14 245-14 251.
- [24] Bustos G, José Alberto Ramírez, Garrote G, et al. Modeling of the hydrolysis of sugar cane bagasse with hydrochloric acid[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2003, 104(1): 51-68.
- [25] Lee H J, Lim W S, Lee J W, et al. Improvement of ethanol fermentation from lignocellulosic hydrolysates by the removal of inhibitors[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(6): 2 010-2 015.
- [26] Chang A C C, Tu Y H, Huang M H, et al. Hydrogen production by the anaerobic fermentation from acid hydrolyzed rice straw hydrolysate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(21): 14 280-14 288.
- [27] Patra S, Sangyoka S, Boonmee M, et al. Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum* [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(19): 5 256-5 265.
- [28] Chu C Y, Wu S Y, Tsai C Y, et al. Kinetics of cotton cellulose hydrolysis using concentrated acid and fermentative hydrogen production from hydrolysate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(14): 8 743-8 750.
- [29] Cao G, Ren N, Wang A, et al. Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using *thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(17): 7 182-7 188.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0034-06

Fe₃O₄@COF 的制备及用于食用植物油中多环芳烃的分析

朱振宝, 赵远利, 李国梁

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:食用植物油中的多环芳烃(PAHs)含量低且油样基质复杂,直接检测油中 PAHs 较为困难,建立一种简单、快速测定食用植物油中 PAHs 的分析方法具有重要意义.通过溶剂热法制备磁性共价有机骨架(Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP)),用于食用植物油中 7 种 PAHs 的磁固相萃取(MSPE),为提高萃取效率,实验优化了 MSPE 参数,并结合气相色谱(GC)法对其进行定量分析.结果表明,7 种 PAHs 的检出限为 0.25~0.52 μg/kg,回收率为 75.5%~112.5%,相对标准偏差(RSD)低于 7.3%.为 PAHs 的测定提供了新思路.

关键词:多环芳烃;磁性共价有机骨架;磁固相萃取;气相色谱

中图分类号:O657.3;TS207.3 **文献标志码:**A

Synthesis of Fe₃O₄@COF for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil

ZHU Zhen-bao, ZHAO Yuan-li, LI Guo-liang

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

Abstract: Due to the trace level content of PAHs and complicated oil sample matrix, it is difficult to detect directly PAHs in oil samples. It is important to establish a simple and facile method for determination of PAHs in edible vegetable oil. In this work, magnetic covalent organic frameworks (Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP)) were fabricated by solvothermal method and employed for magnetic solid-phase extraction (MSPE) of 7 PAHs in edible vegetable oil. Several key parameters were optimized to achieve the best extraction efficiency. And the PAHs were quantified by gas chromatography (GC). The results shown that the limit of detections of 7 PAHs were 0.25~0.52 μg/kg, recoveries ranging from 75.5% to 112.5%, and RSD were lower than 7.3%. This work provides a new avenue for determination of PAHs.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; magnetic covalent organic frameworks; magnetic solid-phase extraction; gas chromatography

* 收稿日期:2021-02-02
基金项目:国家自然科学基金项目(31671888)
作者简介:朱振宝(1971—),男,陕西商洛人,教授,博士,研究方向:油脂与蛋白质化学

0 引言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是由两个或两个以上的苯环稠合而成的化合物,在室温下大多为固体,难溶于水,易溶于有机溶剂^[1]. PAHs 具有生殖毒性、肝脏毒性、骨髓毒性等毒性,长期接触此类物质会对人类健康产生巨大危害^[2]. 此外,饮食是人类接触 PAHs 的主要途径之一,而食用植物油是饮食中引入 PAHs 的主要来源^[3]. 因此,建立简单、快速、高效测定食用植物油中 PAHs 的分析方法尤为重要.

由于 PAHs 以低浓度存在于油样中以及油样基质的复杂性,因此在进行仪器分析前需要进行样品前处理. 近年来,几种不同前处理方法已经用于 PAHs 的分析,比如液液萃取法(LLE)^[4]、固相萃取法(SPE)^[5]、搅拌棒吸附萃取法(SBSE)^[6]、固相微相萃取法(SPME)^[7]、磁固相萃取(MSPE)等. LLE 需要消耗大量有害的有机溶剂,对操作人员及环境存在潜在危害^[8]; SPE 在解吸过程中容易堵塞滤筒且需要消耗大量有毒溶剂^[9]; SBSE 需要手动操作而且很容易产生残留,影响实验结果的精确度和准确度^[10]; SPME 所需的纤维相对比较昂贵且易碎,在萃取过程中容易产生遗留效应,从而影响检测结果的准确性^[11]. MSPE 是一种以磁性纳米颗粒为吸附剂的新型 SPE 技术^[12]. 由于 MSPE 的吸附剂可通过外部磁铁与样品溶液快速分离,因此 MSPE 具有操作简单、萃取时间短、低溶剂消耗等优点,在样品前处理中越来越受欢迎并得到广泛使用. 在 MSPE 过程中,磁性吸附剂对分析物的选择和吸附能力决定了萃取结果,因此开发新型高效的吸附剂是 MSPE 技术的核心.

共价有机骨架(Coalent organic frameworks, COFs)是一类由共价键连接的多孔晶体结构的聚合物^[13]. 由于 COFs 具有可调的孔径、高孔隙率、低晶体密度、大的比表面积、良好的结构稳定性等特点,可作为样品前处理的理想富集材料^[14]. PAHs 是一类多苯环的疏水性化合物,COF(TAPB-DMTP)可以与其之间通过 π - π 堆积作用和疏水相互作用进行有效吸附,实现磁性 COF(TAPB-DMTP)在 PAHs 检测中的应用.

本研究成功制备了磁性 COF($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ (TAPB-DMTP)),将其作为 MSPE 的吸附剂用于食用植物油中 7 种 PAHs 的快速分离、萃取,并结合气相色谱(GC)技术进行定量分析. 通过分析表征磁性纳米材料的形貌尺寸、晶型结构等来研究其特性,通过优化 MSPE 的关键参数来获得最佳萃

取效率,从而为 PAHs 的分析建立一种快速、简单、有效的方法.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、醋酸铵(NH_4OAc)、柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$),购买于国药集团化学试剂有限公司;乙二醇、无水乙醇、1,4-二恶烷、丁醇、丙酮,购买于天津市科密欧化学试剂有限公司;2,5-二甲氧基苯-1,4-二甲醛(DMTP)、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB),购买于西安瑞亚化学科技有限公司;七种 PAHs 标准品,购买于上海 Aladdin 生化科技股份有限公司,分别为萘(Naphthalene, Nap)、苊烯(Acenaphthylene, Acy)、芴(Fluorene, Flu)、菲(Phenanthrene, Phe)、蒽(Anthracene, Ant)、荧蒽(Fluoranthene, Flt)、芘(Pyrene, Pyr).

1.1.2 主要仪器

气相色谱仪(GC, Agilent 8890, 美国安捷伦)配备 FID 检测器和 HP-5MS 色谱柱($30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, 美国安捷伦公司);透射电子显微镜(TEM, Talos F2100X, 美国赛默飞世尔科技);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-470, 美国赛默飞世尔科技);振动样品磁强计(VSM, MPMS-XL-7, 美国量子设计);X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8, 德国布鲁克).

1.2 实验方法

标准溶液的制备:准确称取 PAHs 标准品,用色谱级甲醇配制标准储备液(100 mg/L). 用色谱级乙腈稀释储备液配制标准使用液,上述所有标准溶液均在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存. 采用外标法对 PAHs 进行定量分析. 将 7 种 PAHs 标准品加入空白油样的萃取液中配制成不同浓度的加标液. 在 $0.8 \sim 200\text{ }\mu\text{g/kg}$ 之间选取 6 个不同浓度,以峰面积-浓度制作标准曲线图.

气相色谱条件:检测器:FID 检测器;载气: N_2 ,纯度 $\geq 99.999\%$;进样口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$;进样模式:不分流;进样体积: $1\text{ }\mu\text{L}$;流速: 1.2 mL/min . 色谱柱升温程序:初始温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min ; $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min ; $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率升温至 $226\text{ }^\circ\text{C}$,保持 1 min ; $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $290\text{ }^\circ\text{C}$,保持 7 min .

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ (TAPB-DMTP)的制备

首先采用已报道的方法制备 Fe_3O_4 纳米颗

粒^[15]. 准确称取 1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.85 g NH_4OAc 和 0.48 g 柠檬酸钠溶于 70 mL 的乙二醇中,磁力搅拌 1 h 后,制得的黄色溶液转移到 100 mL 不锈钢反应釜中,200 °C 反应 16 h. 反应完成后,冷却室温,产物用无水乙醇和水洗净后,60 °C 真空干燥 8 h.

然后,合成 Fe_3O_4 @TAPB-DMTP 磁性纳米颗粒,依据之前报道的方法进行稍加修改^[16]. 具体的,120 mg Fe_3O_4 超声分散到 40 mL 的 1,4-二恶烷:正丁醇(1:1,v/v)混合溶剂中,随后依次添加 105 mg TAPB 和 87 mg DMTP,超声溶解后,逐滴滴加 0.5 mL 的冰乙酸,室温反应 2 h,再加入 4.5 mL 乙酸水溶液(12 M),70 °C 密封反应三天. 所得产物用丙酮和四氢呋喃洗净后,在 60 °C 干燥 12 h.

1.4 样品制备

食用植物油样品从当地超市购买,包括核桃油、芝麻油、大豆油和菜籽油,室温阴凉处储存. 准确称取 4 g(精确至 0.01 g)油样于 50 mL 离心管,添加 10 mL 乙腈:丙酮(60:40,v/v)混合溶剂,超声 10 min 后,涡旋震荡 20 min,10 000 rpm 离心 20 min,静置分层,收集上清液,残渣再用 10 mL 混合溶剂重复提取两次. 合并上清液在 40 °C 的旋转真空蒸发仪中蒸发浓缩至近干. 随后,将萃取物用 1 mL 的乙腈复溶后,用纯净水稀释到 10 mL,备用.

1.5 MSPE 过程

取 10 mg Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)分散到 10 mL 的样品溶液中,涡旋吸附 10 min 后,磁性吸附剂磁性分离后用 1 mL 乙腈超声洗脱 15 min. 最后,将洗脱液收集、过膜,进 GC-FID 分析.

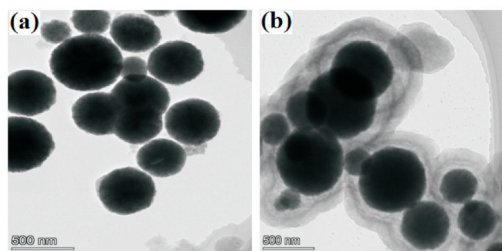
2 结果与讨论

2.1 磁性纳米材料的表征

采用透射电镜图(TEM)对制备的磁性纳米材料的形貌及尺寸进行研究. 图 1 是 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)的 TEM 图. 从图 1(a)可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒的形体为近似球形,平均直径为 200 nm;图 1(b)是 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)的 TEM 图, Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)的形貌呈现明显的核壳结构,外层壳层的平均厚度为 165 nm,表明 COF(TAPB-DMTP)成功地形成于 Fe_3O_4 表面.

图 2 是 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)的 XRD

图. 由图 2 可看出,在 30.33 °、35.65 °、43.19 °、53.53 °、57.2 °和 62.8 °处出现强烈的衍射峰,这归因于 Fe_3O_4 的特征晶面(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)(JCPDS: 75-1609),表明 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)保留了 Fe_3O_4 良好的结晶度和完整的框架结构. 此外,在 5.61 °、7.42 °、9.73 °和 25.50 °也出现了强烈的衍射峰,分别对应于(200)、(210)、(220)和(001)晶面,这归因于包裹的 COF 壳层,进一步说明合成的磁性 COF 具有良好的晶型结构.



(a) Fe_3O_4 的 TEM 图 (b) Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP) 的 TEM 图

图 1 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP) 磁性纳米材料的 TEM 图

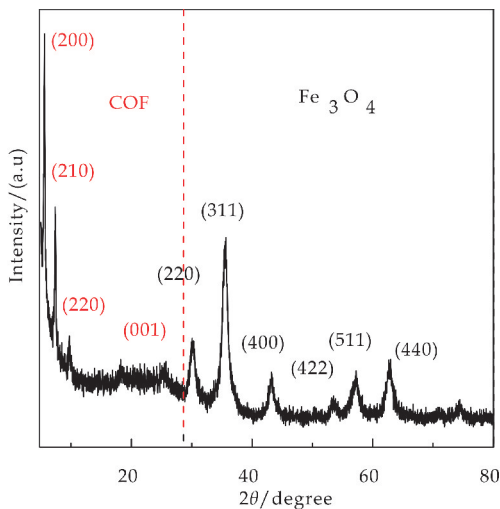


图 2 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP) 的 XRD 图

图 3 是 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP)的 FT-IR 光谱图. 对于 Fe_3O_4 ,在 586 cm^{-1} 和 628 cm^{-1} 处有强烈的吸收峰,这对应于 Fe-O 键的存在,此外在 1622 cm^{-1} 和 1 405 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由于 Fe_3O_4 表面羧基的存在. 相比 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @COF(TAPB-DMTP) 除了 Fe-O 键存在外,在 1 613 cm^{-1} 出现了强烈的吸收峰,这归因于 C=N 键的存在,表明 COF(TAPB-DMTP)成功聚合于 Fe_3O_4 表面.

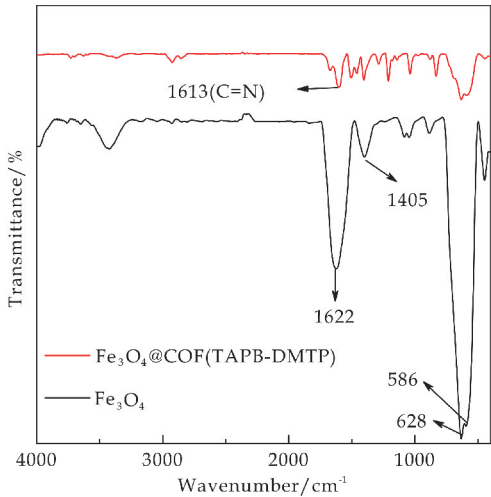


图 3 Fe₃O₄、Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP) 的 FT-IR 光谱图

图 4 是 Fe₃O₄、Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP) 的磁滞曲线图. 由图 4 可知, Fe₃O₄、Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP) 均表现出较强的磁响应且具有超顺磁性, Fe₃O₄、Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP) 的饱和磁化强度值分别为 83.6 emu/g 和 47.29 emu/g, 这足以使得磁性 COF 在磁铁的作用下在水溶液中实现快速聚合.

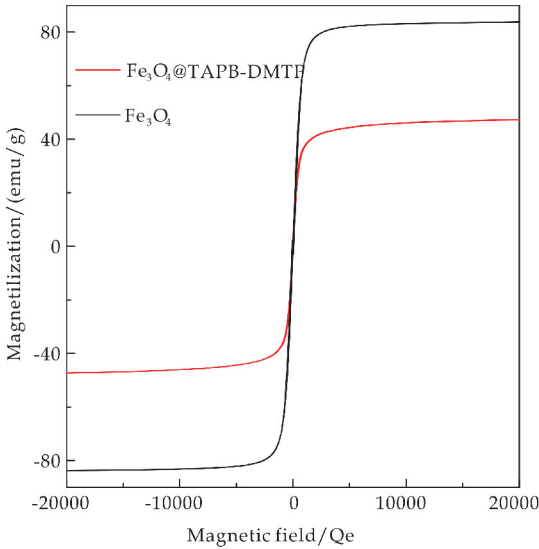


图 4 Fe₃O₄、Fe₃O₄@COF(TAPB-DMTP) 的磁滞曲线

2.2 MSPE 条件的优化

2.2.1 吸附剂用量

研究吸附剂的用量在 3~20 mg 范围内对 PAHs 萃取效果的影响. 如图 5 所示, 随着吸附剂用量的增加, 萃取效果随之增加. 当吸附剂的量为 10 mg 时, 萃取效果达到最佳, 继续增加吸附剂的用量到 20 mg, 萃取效果并没有明显的提升, 因此 10

mg 为最佳吸附剂的用量.

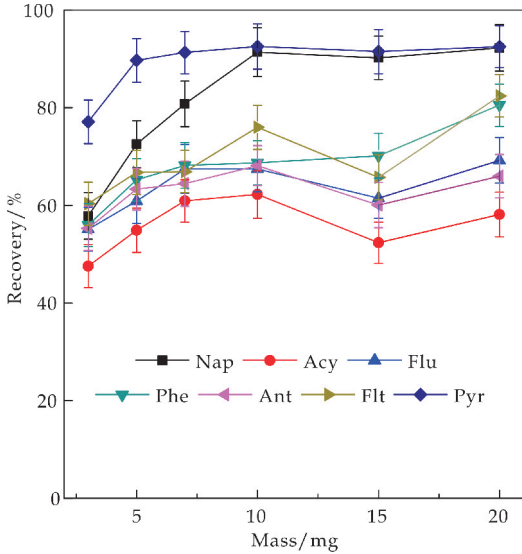


图 5 吸附剂用量对萃取效率的影响

2.2.2 吸附时间

研究吸附时间在 3~30 min 内对萃取效果的影响. 如图 6 所示, 10 min 已达到最佳吸附效果, 继续延长萃取时间并没有显著提升. 因此, 10 min 为最佳吸附时间.

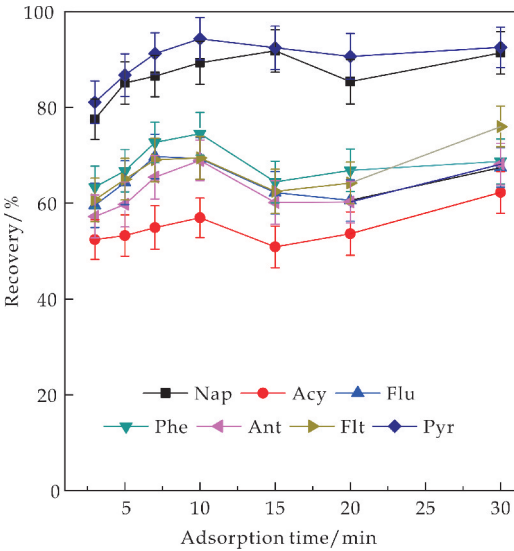


图 6 吸附时间对萃取效率的影响

2.2.3 洗脱剂类型

研究乙腈、甲醇和乙酸乙酯对 PAHs 的洗脱作用. 由图 7 所示, 在相同的实验条件下, 乙腈对分析物的洗脱效果更好. 因此, 乙腈为最佳洗脱剂.

2.2.4 洗脱时间

研究洗脱时间在 5~30 min 内对萃取效果的影响. 如图 8 所示, 在洗脱时间为 15 min 时, 萃取效果达到最佳, 随着洗脱时间进一步延长, 萃取效果并无显著变化. 所以, 最佳洗脱时间为 15 min.

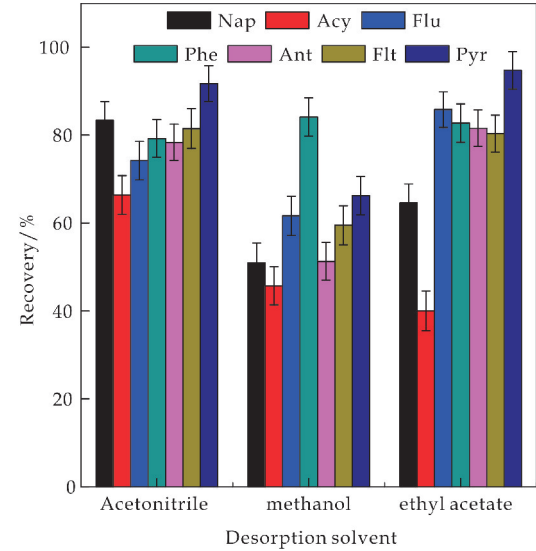


图 7 洗脱剂类型对萃取效率的影响

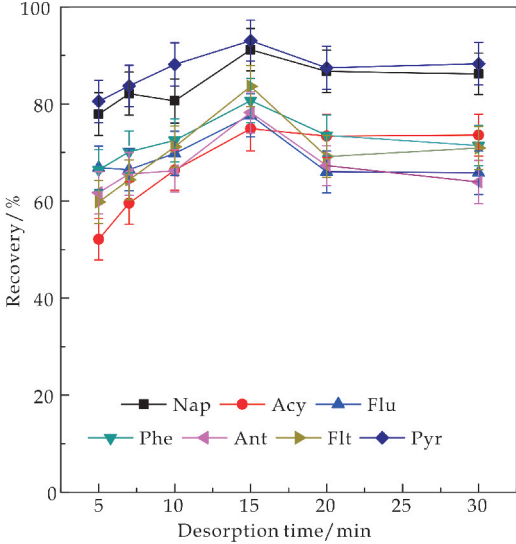


图 8 洗脱时间对萃取效率的影响

2.3 方法验证与比较

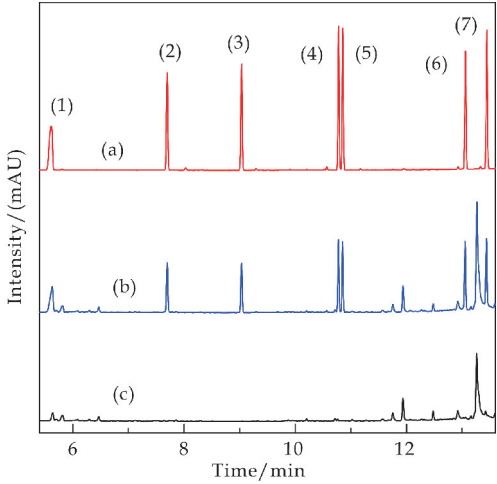
在最佳萃取条件下,对建立的方法进行评估.结果如表 1 所示,该方法具有良好的线性($R^2 \geq 0.998\ 3$),相对较低的检出限($0.25 \sim 0.52\ \mu\text{g}/\text{kg}$, $S/N=3$)、定量限($0.8 \sim 1.7\ \mu\text{g}/\text{kg}$, $S/N=10$),可接受的日间和日内相对标准偏差(RSD 分别低于

6.3% 和 5.2%).为进一步评估方法的精度和准确度,通过加入两个浓度水平($10\ \mu\text{g}/\text{kg}$, $50\ \mu\text{g}/\text{kg}$)进行加标分析.结果如表 3 所示,回收率在 75.5~112.3% 范围内,相对标准偏差低于 7.3%.

为了清楚地描述所建立方法优势,将该方法与已报道的检测 PAHs 的分析方法进行比较.结果如表 2 所示,本研究制备的磁性纳米材料可以通过较少的量来吸附较多的 PAHs,而且萃取时间短,达到了快速、高效的目的.

2.4 实际样品

通过在真实油样(核桃油、芝麻油、大豆油和菜籽油)的应用,来评估所建立方法的实用性.图 9 是核桃油在最佳 MSPE 条件下色谱图.结果如表 3 所示,在四种食用植物油中均发现了 Nap,浓度为 $3.59\ \mu\text{g}/\text{kg}$, $3.78\ \mu\text{g}/\text{kg}$, $3.73\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $3.04\ \mu\text{g}/\text{kg}$,仅在大豆油发现 Pyr($1.61\ \mu\text{g}/\text{kg}$),其它 PAHs 均未在油样中检出.



a:7 种 PAHs 标样的 GC-FID 色谱图;b:核桃油加标 $50\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 经 MSPE 后的 GC-FID 色谱图;c:空白核桃油经 MSPE 后的 GC-FID 色谱图.色谱峰:(1)Nap;(2)Acy;(3)Flu;(4)Phe;(5)Ant;(6)Flt;(7)Pyr.

图 9 核桃油在优化的 MSPE 条件下的 GC-FID 色谱图

表 1 方法测定多环芳烃的线性范围、回归方程、相关系数(R^2)、检出限、定量限、相对标准偏差

分析物 /PAHs	线性范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	LODs /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQs /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏差 RSD(% , $n=5$)	
						日内	日间
Nap	1.7~200	$Y=0.625\ 3x+1.866\ 4$	0.998 9	0.52	1.7	5.1	6.3
Acy	1.7~200	$Y=0.624\ 0x+0.4547$	0.998 3	0.52	1.7	4.3	5.4
Flu	1.0~200	$Y=0.616\ 4x+0.770\ 2$	0.998 5	0.33	1.0	4.8	6.1
Phe	1.0~200	$Y=0.704\ 0x+0.394\ 4$	0.999 2	0.33	1.0	5.2	4.9
Ant	0.8~200	$Y=0.698\ 9x+0.705\ 6$	0.999 1	0.25	0.8	4.2	5.6
Flt	0.8~200	$Y=0.700\ 4x+0.473\ 5$	0.999 4	0.25	0.8	4.1	4.5
Pyr	0.8~200	$Y=0.711\ 1x+1.128\ 3$	0.999 3	0.25	0.8	3.9	5.2

表 2 不同 PAHs 测定方法的分析比较

方法	样品基质	吸附剂	吸附剂的量 /mg	PAHs 的 数量	吸附时间 /min	LODs	参考文献
MD- μ -SPE-HPLC-UV	蔬菜、水果、环境水	Fe ₃ O ₄ /Cu : CuO/GO-NC	14	4	12	0.015~0.061 ng/mL	[17]
SPME-GC-MS	蜂蜜	TAPB-BTCA-1	—	6	40	0.2~0.5 ng/g	[7]
MSPE-GC-MS	环境水、污泥、土壤	MNP-PANI-DICAT	15	5	20	0.000 8~0.208 6 μ g/L	[18]
MSPE-GC-FID	稻米	Fe ₃ O ₄ @ β CD-Vinyl-TDI	20	5	30	0.01~0.18 μ g/L	[19]
MSPE-GC-MS	雨水、PM _{2.5}	Fe ₃ O ₄ @PDA/ZIF-7	18	6	30	0.71~5.79 ng/L	[20]
MSPE-GC-FID	环境水	Fe ₃ O ₄ /PI NPs	50	4	20	0.15~0.19 μ g/L	[21]
MSPE-GC-FID	食用植物油	Fe ₃ O ₄ @TAPB-DMTP	10	7	10	0.25~0.52 μ g/kg	本研究

表 3 实际油样中 PAHs 的回收率 (\pm RSD, $n=3$) 和浓度

真实油样	加标浓度 /(μ g/kg)	Nap		Acy		Flu		Phe		Ant		Flt		Pyr	
		浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率
		/(μ g/kg)	/%	/(μ g/kg)	/%	/(μ g/kg)	/%	/(μ g/kg)	/%	/(μ g/kg)	/%	/(μ g/kg)	/%	/(μ g/kg)	/%
	0	3.59	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—
核桃油	10	11.70	81.1 \pm 4.6	7.72	77.2 \pm 6.8	8.35	83.5 \pm 7.2	7.55	75.5 \pm 5.1	7.99	79.9 \pm 5.9	10.37	103.7 \pm 5.3	8.54	85.4 \pm 6.9
	50	51.72	96.2 \pm 5.4	51.36	102.7 \pm 5.5	38.76	77.5 \pm 6.1	51.51	103.0 \pm 4.8	50.29	100.5 \pm 5.2	42.31	84.6 \pm 5.8	47.41	94.8 \pm 7.3
	0	3.78	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—
芝麻油	10	12.73	89.5 \pm 5.8	8.02	80.2 \pm 6.4	8.92	89.2 \pm 6.5	8.10	81.0 \pm 5.5	8.83	88.3 \pm 7.2	9.33	93.3 \pm 5.9	9.72	97.2 \pm 6.7
	50	50.90	94.2 \pm 6.2	41.43	82.8 \pm 7.2	54.8	109.6 \pm 5.1	49.64	99.2 \pm 5.9	46.27	92.5 \pm 5.8	52.77	105.5 \pm 6.3	49.57	99.1 \pm 7.2
	0	3.73	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	1.61	—
大豆油	10	14.23	105.0 \pm 5.5	8.09	80.9 \pm 5.3	8.77	87.7 \pm 5.2	8.26	82.6 \pm 6.2	9.94	99.4 \pm 6.7	9.74	97.4 \pm 7.8	10.73	91.1 \pm 5.3
	50	58.06	108.6 \pm 4.6	38.35	76.7 \pm 5.6	43.44	86.8 \pm 6.4	46.14	92.2 \pm 7.3	55.63	111.2 \pm 5.8	55.31	110.6 \pm 5.9	52.88	102.5 \pm 6.1
	0	3.04	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—
菜籽油	10	13.53	104.9 \pm 7.1	9.44	94.4 \pm 6.7	9.99	99.9 \pm 7.6	8.13	81.3 \pm 5.5	9.28	92.8 \pm 5.8	9.97	99.7 \pm 5.2	8.66	86.6 \pm 5.7
	50	56.46	106.8 \pm 8.2	51.61	103.2 \pm 5.8	50.33	100.6 \pm 6.4	56.18	112.3 \pm 6.2	54.03	108.0 \pm 5.4	51.54	103.0 \pm 6.1	53.70	107.4 \pm 7.2

注:ND;未检出或低于 LOQ

3 结论

本研究建立了以磁性 COF(Fe₃O₄@TAPB-DMTP))为吸附剂结合 GC-FID 用于检测油中 PAHs 的分析方法. 与其它方法相比,该方法快速、简单、高效,可适用于同时检测多种 PAHs,不仅为 PAHs 的测定提供了新思路也拓展了磁性 COF 在食品污染物分析中的应用.

参考文献

[1] Bansal Vasudha, Kim Ki Hyun. Review of PAH contamination in food products and their health hazards[J]. Environment International, 2015, 84: 26-38.

[2] M. Susana Gutiérrez, Paulino Duel, Fernando Hierro, et al. A very highly efficient magnetic nanomaterial for the removal of PAHs from aqueous media[J]. Small, 2018, 14 (8): 1 702 573.

[3] Francesco Paolo Serpe, Mauro Esposito, Pasquale Gallo, et al. Optimisation and validation of an HPLC method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussels[J]. Food Chemistry, 2010, 122 (3): 920-925.

[4] Shimin Wu, Wenjuan Yu. Liquid-liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in four different edible oils from China[J]. Food Chemistry, 2012, 134(1): 597-601.

[5] Zi Ling Li, Na Li, Li Du, et al. Determination of trace hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons in urine using graphene oxide incorporated monolith solid-phase extraction coupled with LC-MS/MS[J]. Journal of Separation Science, 2019, 42(20): 3 234-3 242.

[6] Afsaneh Mollahosseini, Mehdi Rokue, Mohammad Majid Mojtahedi, et al. Mechanical stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography as a new method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples[J]. Microchemical Journal, 2016, 126: 431-437.

[7] Xiumin Yang, Shuaihua Zhang, Junmin Wang, et al. Modulated construction of imine-based covalent organic frameworks for efficient adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from honey samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1 134: 50-57.

[8] S. Armenta, S. Garrigues, M. De La Guardia. Green analytical chemistry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(6): 497-511.

[9] Xiaomei Liu, Zhiwei Sun, Guang Chen, et al. Determination of phthalate esters in environmental water by magnetic zeolitic imidazolate framework-8 solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1 409: 46-52.

[10] Shi Yating, Wu Hao, Wang Chaoqiong, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 75-80.

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0040-08

基于脂质组学的不同原料茯茶“发花”前后脂类变化研究

赵燕妮¹, 陈 丹¹, 陈雪峰¹, 曾 桥¹, 许牡丹¹, 李 华^{2*},
胡 歆³, 梁 艳³, 赵洁妤⁴, 刘 欢¹

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 南方科技大学 公共分析测试中心, 广东 深圳 518055; 3. 咸阳泾渭茯茶有限公司, 陕西 咸阳 712044; 4. 河北环境工程学院 环境工程系, 河北 秦皇岛 066102)

摘 要:“发花”是以冠突散囊菌为主体的发酵过程,也是形成茯茶特殊风味品质的主要工艺。茯茶香气特征与脂类降解产生的众多香气产物密切相关,然而目前对茶叶脂质的研究还缺乏系统性。本研究采用基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q Exactive MS)的脂质组学分析方法,对黑茶(T)和杜仲叶(DZ)“发花”前后的样品进行脂质代谢轮廓分析。共鉴定出 414 个脂质化合物,覆盖共 19 亚类,包括:神经酰胺(Cer),磷脂酰肌醇(PI),磷脂酰胆碱(PC),甘油二酯(DG),单半乳糖甘油二酯(MGDG),双半乳糖甘油二酯(DGDG),甘油三酯(TG),(O-酰基)- ω -羟基脂肪酸(OAHFA),单半乳糖基单酰基甘油酯(MGMG),溶血磷脂酰胆碱(LPC),溶血磷脂酰甘油(LPG),磷脂酰乙醇胺(PE),溶血磷脂酰乙醇胺(LPE),溶血磷脂酰肌醇(LPI),磷脂酰丝氨酸(PS),磷脂酸(PA),溶血磷脂酸(LPA),磷脂酰甘油(PG),心磷脂(CL)。偏最小二乘判别分析(PLS-DA)发现,黑茶和杜仲叶“发花”前后存在显著差异;单变量统计分析表明对于黑茶,“发花”工艺可以提高 Cer、MGMG、PA、OAHFA、LPC、LPG、PI、短链 TG 的含量;降低 DGDG、MGDG、LPE、DG、PG、CL、PS、PE、长链 TG 的含量;对于杜仲叶,“发花”工艺可以提高短链 TG、CL、LPA、LPI、PI、LPC、DG、PC、PG、Cer 的含量;降低长链 TG、MGDG、DGDG 的含量。

关键词:茯茶;发花;黑茶;杜仲叶;脂质组学;超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱

中图分类号:TS272.2 文献标志码:A

Study on the change of lipids before and after fungal-fermentation process of Fu brick tea with different raw materials based on lipidomics

ZHAO Yan-ni¹, CHEN Dan¹, CHEN Xue-feng¹, ZENG Qiao¹, XU Mu-dan¹,
LI Hua^{2*}, HU Xin³, LIANG Yan³, ZHAO Jie-yu⁴, LIU Huan¹

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

* 收稿日期:2021-01-27
基金项目:国家自然科学基金项目(31800328,21904057);陕西省创新能力支撑计划项目(2018TD-019);陕西省科技厅重点研发计划项目(2018NY-093);陕西省科技厅科技计划项目(2020NY-95,2020NY-97,2020NY-121);陕西省西安市未央区科技计划项目(201940,201937);陕西省质监局科技计划项目(2018);河北省自然科学基金青年项目(B2019415024);河北省秦皇岛市科学技术局项目(201805A195)
作者简介:赵燕妮(1987—),女,陕西榆林人,副教授,博士,研究方向:食品营养学、食品组学
通讯作者:李 华(1987—),女,吉林吉林人,高级工程师,博士,研究方向:食品组学,lih@sustech.edu.cn

China; 2. SUSTech Core Research Facilities, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China; 3. Xianyang Jingwei Fu Tea Limited Company, Xianyang 712044, China; 4. Department of Environmental Engineering, Hebei University of Environmental Engineering, Qinhuangdao 066102, China)

Abstract: Fungal-fermentation is a solid-state fermentation process caused by *Eurotium cristatum* and the key process for the flavor quality of Fu tea. The flavor characteristics of Fu tea are related to many aroma compounds derived from lipids degradation. However, there were relatively few researches on tea lipids. In this study, the lipid profiles of black tea (T) and *Eucommia ulmoides* leaves (DZ) before and after fungal-fermentation were analyzed by ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q Exactive MS)-based lipidomics. 414 lipid species, spanning 19 lipid categories were tentatively identified, including ceramide (Cer), phosphatidylinositol (PI), phosphatidylcholine (PC), diacylglycerol (DG), monogalactosyldiacylglycerol (MG-DG), digalactosyldiacylglycerol (DGDG), triacylglycerol (TG), (0-acyl)- ω -hydroxy fatty acids (OAHFA), monogalactosylmonoacylglyceride (MGMG), lysophosphatidylcholine (LPC), lysophosphatidylglycerol (LPG), phosphatidylethanolamine (PE), lysophosphatidylethanolamine (LPE), lysophosphatidylinositol (LPI), phosphatidylserine (PS), phosphatidic acid (PA), lysophosphatidic acid (LPA), phosphatidylglycerol (PG), cardiolipin (CL). Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) showed there were significant differences for Fu brick tea samples produced by black tea and *Eucommia ulmoides* leaves. Univariate statistical analysis showed that for black tea, the fungal-fermentation process increased the contents of Cer, MGMG, PA, OAHFA, LPC, LPG, PI and short-chain TG, and reduced the contents of DGDG, MGDG, LPE, DG, PG, CL, PS, PE and long-chain For *Eucommia ulmoides* leaves, the fungal-fermentation process increased the contents of short-chain TG, CL, LPA, LPI, PI, LPC, DG, PC, PG and Cer, and reduced the contents of long chain TG, MGDG and DGDG.

Key words: Fu tea; fungal-fermentation; black tea; *eucommia ulmoides* leaves; lipidomics; ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry (UHPLC-Q Exactive MS)

0 引言

依据茶叶生产过程中发酵程度的差异,将其分为非发酵茶、半发酵茶、全发酵茶和后发酵茶四大类。茯茶是一种后发酵茶,不仅能补充维生素、矿物质等营养成分,而且有抑菌、抗氧化、健胃消食和减肥等作用^[1-3]。茯茶生产过程中会产生以冠突散囊菌为主的优势菌,“发花”是茯茶加工过程中特有的工艺,也是区别于其他茶叶加工的独有工艺,其目的是通过控制一定的环境条件,促使冠突散囊菌生长、繁殖,以产生俗称为“金花”的金色闭囊壳。“金花”能增进茶汤的色泽、产生独特的香味,而且它的数量和质量决定了茯茶的品质^[4,5]。

脂类降解是茶叶生产过程中形成香气的重要途径之一,众多与脂类氧化降解有关的香气产物是构成茯茶香气特征的重要组分^[6-8]。Ho 等^[9] 研究发现,不饱和脂肪酸是 C6-C10 脂肪族芳香化合物的重要前体,如(E)-2-己烯醇和(Z)-3-己烯醇(呈嫩茶鲜爽型清香);Yang 等^[10] 报道,脂类降解产生的 C6-C9 脂肪族醛、醇类香气物质是茶叶产生新鲜清香气味的重要因素;Cao 等^[11] 研究发现中国黑茶中酮的含量较高,其主要来源于脂肪酸的氧化和降解。这些酮类化合物是茶中非常重要的风味物质,可提供特殊的花香和果香。目前,在茶叶脂质的研究中,多采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)^[12]、高效液相色谱(HPLC)^[13] 等技术进行分离分析。然而,这些分析技术存在分析时间长、特异性和灵敏度较差等不足。

脂质组学是对脂质进行整体系统分析的一种新技术,是代谢组学的分支。脂质组学可从分子水平上对生物体内脂类物质进行系统的定性定量分析,具有高通量、高灵敏、高特异的优势^[14,15],已成

功应用于植物有关的研究中. 郑姝宁等^[16]建立了一种利用 UPLC-TOF-MS/MS 的脂质组学方法对白菜叶片进行了分析, 结果共鉴定出 232 种脂质分子; Pablo 等^[17]利用多维液相色谱-质谱联用的脂质组学分析方法, 在拟南芥叶片中鉴定出了 393 个脂质分子, 覆盖 23 个(亚)类脂质; Li 等^[18]建立了基于 UPLC-MS 的脂质组学分析方法, 对红茶加工过程中脂类动态变化规律进行了研究, 结果表明与叶绿素降解、甘油糖脂代谢和其他胞外膜脂代谢相关的脂类均发生了显著的变化.

研究发现不同原料制成的茯茶, 其功能和感官品质存在较大的差别^[19]. 黑茶是制作茯茶的传统原材料, “发花”可以促进黑茶内部成分的转化, 改善黑茶的风味和功能特性^[20]. 杜仲是我国的特有经济树种且资源丰富, 有两千多年的药用历史, 具有调节血糖和血脂等功效^[21]. 近年来, 杜仲叶茯茶作为一种新型的保健茶, 受到越来越多的研究者关注.

本研究采用基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q Exactive MS)的脂质组学方法研究传统黑茶和杜仲叶“发花”前后内含脂类成分的衍变规律, 以期从茶样生化成分组成变化规律的角度揭示“发花”对茶叶品质改善的机理, 为茯茶产业进一步发展及多样化茯茶制品的开发提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

茯茶样品: 分别以安化黑茶(湖南安化)、杜仲叶(陕西略阳)为原料, 在同一加工条件下加工制成的茯茶^[22]. 样品经液氮冷冻后置于 -80°C 保存(该温度下保存茶叶时, 其代谢基本停止).

HPLC 级别试剂, 包括异丙醇(IPA)、甲醇(MeOH)、乙腈(ACN), 均购自美国 TEDIA 公司; 甲基叔丁基醚(MTBE)、乙酸铵, 购自美国 Sigma 公司; 超纯水购自美国 Milli-Q 公司.

1.1.2 主要仪器设备

CTFD-10S 冷冻干燥机, 青岛永合创信电子科技有限公司; 高速粉碎机, 温州顶历医疗器械有限公司; 5424R 高速冷冻离心机, 德国 Eppendorf 公司; 冷冻离心浓缩仪, 美国 LABCONCO 公司; BS224S 分析天平, 北京赛多利斯仪器系统有限公司; VORTEX2 涡旋振荡器, 德国 IKA 公司;

KQ3200B 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q Exactive MS), 美国 Thermo 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

将茶样于 -80°C 冰箱取出, 置于冷冻干燥机干燥, 采用高速粉碎机对茶样进行粉碎. 称取茶样 20 mg 于离心管中, 加入 300 μL 甲醇溶液和 1 mL MTBE, 摇匀涡旋 1 h 后, 加入 300 μL H_2O 涡旋 30 s, 在 4°C 下静置 10 min, 14 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 10 min, 取 500 μL 上清液冻干, 于 -80°C 保存.

进样分析前, 复溶于 100 μL 的乙腈/异丙醇/水 $=65/30/5$ (v/v/v) 溶液中, 涡旋 3 min, 以 14 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速在 10°C 下离心 10 min, 取上清液于进样瓶中.

为评价基于 UHPLC-Q Exactive MS 的脂质组学方法在样品分析过程中的稳定性和可靠性, 保证所获得数据的准确性, 每个试验样品选择 3 个重复样; 取所有待测样品等量混合为质量控制样本(QC), 均匀地插入至分析序列中, 按照上述方法与样品平行处理和分析.

1.2.2 色谱条件

采用 Dionex UltiMate 3000 UPLC system 系统(Thermo Fisher)和色谱柱 C8 AQUITY(2.1 \times 100 mm \times 1.7 μm , Waters)进行 LC 分离. 所用流动相为: 流动相 A(ACN: H_2O $=6:4$, 含 10 mM 乙酸铵), 流动相 B(IPA:ACN $=9:1$, 含 10 mM 乙酸铵); 洗针液(IPA:ACN: H_2O $=65:30:5$); 流速: 0.26 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: 55°C ; 进样体积: 5~10 μL ; 进样室温度: 10°C ; 洗脱梯度: 0 min 68% A、1.5 min 68% A、15.5 min 15% A、15.6 min 3% A、18 min 3% A、18.1 min 68% A、20 min 68% A.

1.2.3 质谱条件

UHPLC 系统经电喷雾离子化(ESI)源与 Q Exactive Orbitrap 质谱相连. 分别采用正、负离子模式采集数据, 鞘气 35 arb, 辅助气 5 arb, 毛细管电压 3 kV, 离子传输管温度为 320°C . 质谱全扫模式下, 仪器分辨率设置为 120 000, 扫描范围为 150~1 600 m/z, 阶梯碰撞能量: 15、30、45 EV ^[23-28].

1.2.4 数据处理

首先, 采用 LipidSearch(version 4.0, Thermo

Scientific, Rockford, IL, U S A) 工作站筛选出潜在的脂质分子. 通过比对保留时间、精确分子量、MS/MS 二级碎片进行脂质分子的定性. 在 TraceFinder EFS 软件 (version 3. 2; Thermo Scientific, Rockford, IL, U S A) 中实现对定性脂质分子的峰面积提取. 然后将峰表中脂类物质的原始峰面积归一至样品中所有化合物的总峰面积, 实现化合物的相对定量. 最后保留所有 QC 样本中相对标准偏差 (RSD) 小于 30% 的脂质离子, 供后续统计学分析. 采用 SIMCA-P 14. 0 进行有监督的主成分分析 (PCA) 和偏最小二乘回归分析法 (PLS-DA) 分析.

用 SPSS 18. 0 进行单变量 Student's t-test 检验, 筛选有显著差异的代谢物. 聚类分析由 Mev 4. 7. 4 完成. 脂质的命名和缩写依据 LIPID MAPS 分类系统^[18].

2 结果与讨论

2.1 茯茶内含脂类成分分析

基于上述方法对茯茶样品进行分析, 典型色谱图如图 1 所示. 根据精确分子质量、保留时间以及二级碎片信息共鉴定出 414 个脂质分子, 涵盖了 19 类脂质的信息. 主要包括 Cer、DG、MGDG、DG-DG、TG、OAHFA、MGMG、PC、LPC、PE、LPE、

PS、PI、LPI、PG、LPG、PA、LPA、CL. 具体如表 1 所示.

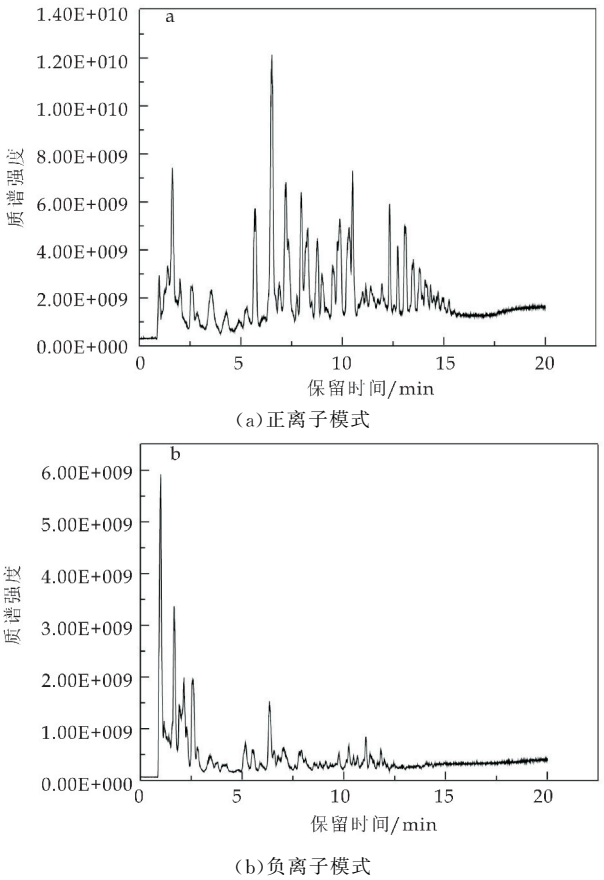


图 1 正、负离子模式下茯茶脂质组学分析的总离子流图

表 1 基于 LC-MS 的脂质组学的茯茶脂类物质鉴定结果

Lipid categories	Lipid	Abbreviation	Adduct in ESI	Number
Glycoglycerolipid	monogalactosylmonoacylglyceride	MGMG	M-H	3
	monogalactosyldiacylglycerol	MGDG	M-H, M+HCOO	20
	digalactosyldiacylglycerol	DGDG	M-H, M+HCOO	12
Sphingolipids	ceramide	Cer	M+H	26
Acylglycerolipids	diacylglycerol	DG	M+NH ₄ , M+Na, M+H	27
	triacylglycerol	TG	M+NH ₄ , M+Na, M+H	179
Phosphoglycerolipids	(lyso)phosphatidylethanolamine	LPE/PE	M+Na, M+H, M-H	26
	(lyso) phosphatidylglycerol	LPG/PG	M+NH ₄ , M+H, M-H	32
	(lyso) phosphatidylcholine	LPC/PC	M+H, M+CH ₃ COO	81
	(lyso) phosphatidylinositol	LPI/PI	M+NH ₄ , M+H	41
	(lyso)phosphatidic acid	LPA/PA	M-H	10
	cardiolipin	CL	M-H	4
	phosphatidylserine	PS	M+Na, M+H	2
Fatty acyl	(0-acyl)-ω-hydroxy fatty acids	OAHFA	M-H	14

2.2 分析方法的重现性和稳定性评价

为了评价预处理方法的重复性和分析方法的稳定性, QC 样品被均等地插入至分析序列中. 所有样品的 PCA 分析中, QC 样品紧密地聚集在 PCA 得分图的几何中心 (图 2(a) 和图 2(b)), 表明 QC 样品的重复性较好. 此外, 所有 QC 样本中各

代谢物归一化后峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分布图的结果显示, 正离子中 86. 7% 的代谢物的 RSD 小于 30%, 累积占据总峰面积的 94. 84% (图 3(a)); 负离子中 95. 15% 的代谢物的 RSD 小于 30%, 累积占据总峰面积的 99. 66% (图 3(b)), 上述结果表明该分析过程仪器状态稳定良好, 获得的数

据质量可靠,可以满足样品的脂质组学分析要求.

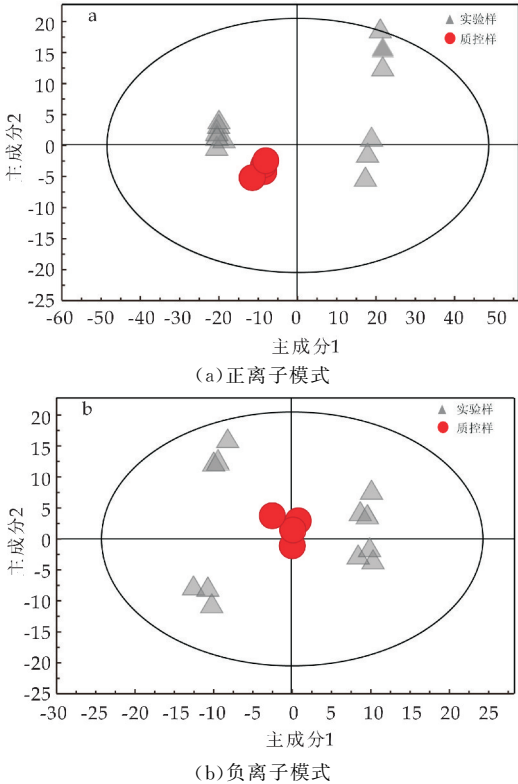


图 2 QC 样品在正、负离子模式下的 PCA 图

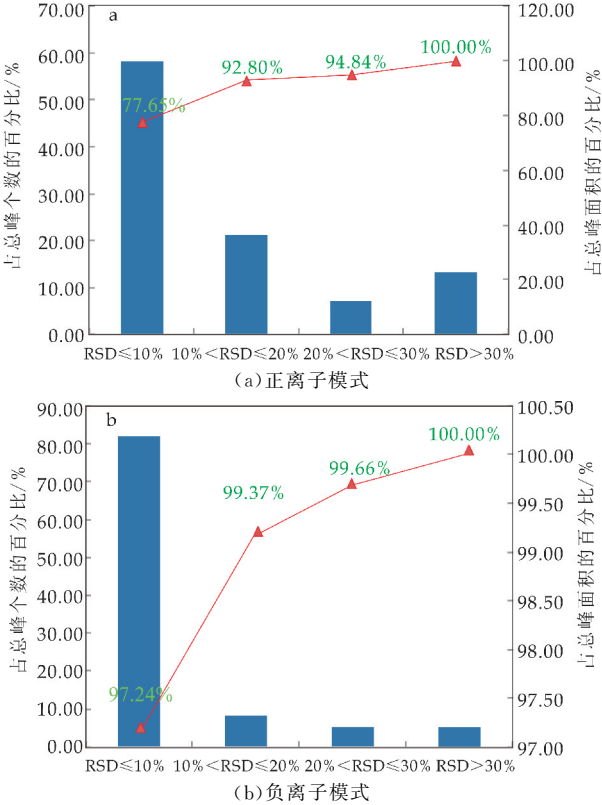


图 3 正、负离子模式下 QC 样品中所有脂质的 RSD 分布图(蓝色柱形图表示相应相对标准偏差范围内的峰个数占总峰数的百分比,红色折线表示峰面积累计值所占的百分比)

2.3 黑茶和杜仲叶“发花”前后脂类变化规律的分析

为了研究原料和“发花”工艺对茯茶脂类代谢的影响,将黑茶和杜仲叶“发花”前后的样品导入 SIMCA-P 进行有监督的 PLS-DA 分析(图 4(a)). 从图中可以看出,原料的影响大于“发花”工艺的影响,不同原料的茯茶在第一主成分(PC1)上具有明显的分离趋势,“发花”前后的茯茶样品主要在第二主成分(PC2)上具有明显的分离趋势.

分别对黑茶“发花”前后和杜仲叶“发花”前后的样品进行 PLS-DA 分析(图 4(b)和图 4(c)),可以看出黑茶和杜仲叶“发花”前后均呈明显的分离趋势,表明在脂质组学水平上“发花”后茶叶样品所含的脂类物质发生了显著的变化.

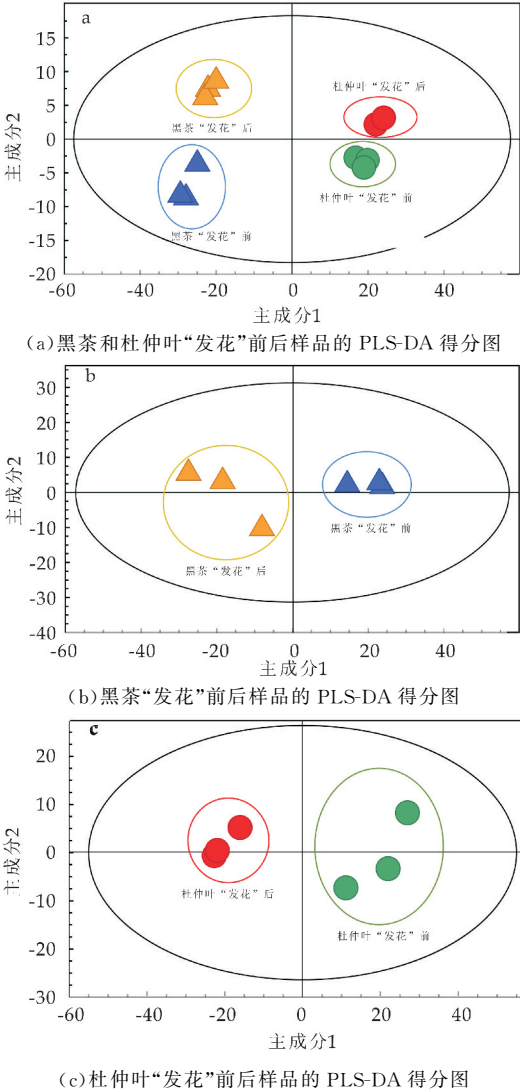


图 4 样品“发花”前后的 PLS-DA 得分图

单变量分析筛选“发花”前后脂质分子. 在已鉴定出的 414 种脂质中,共筛选出 218 个差异脂质分子. 如图 5 所示,仅与黑茶“发花”前后有关的脂质共 113 种,仅与杜仲叶“发花”前后有关的脂质共 44 种,与“发花”工艺相关的脂质有 61 种.

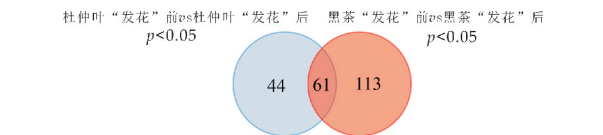
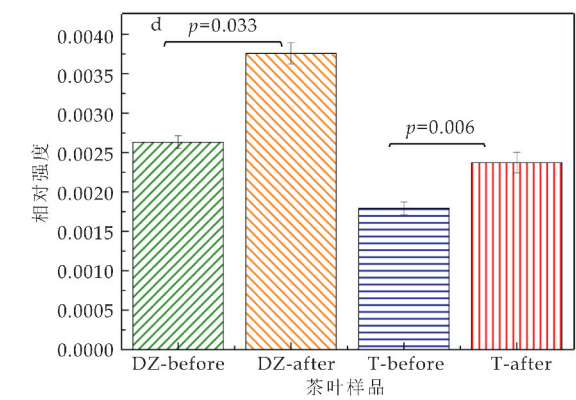
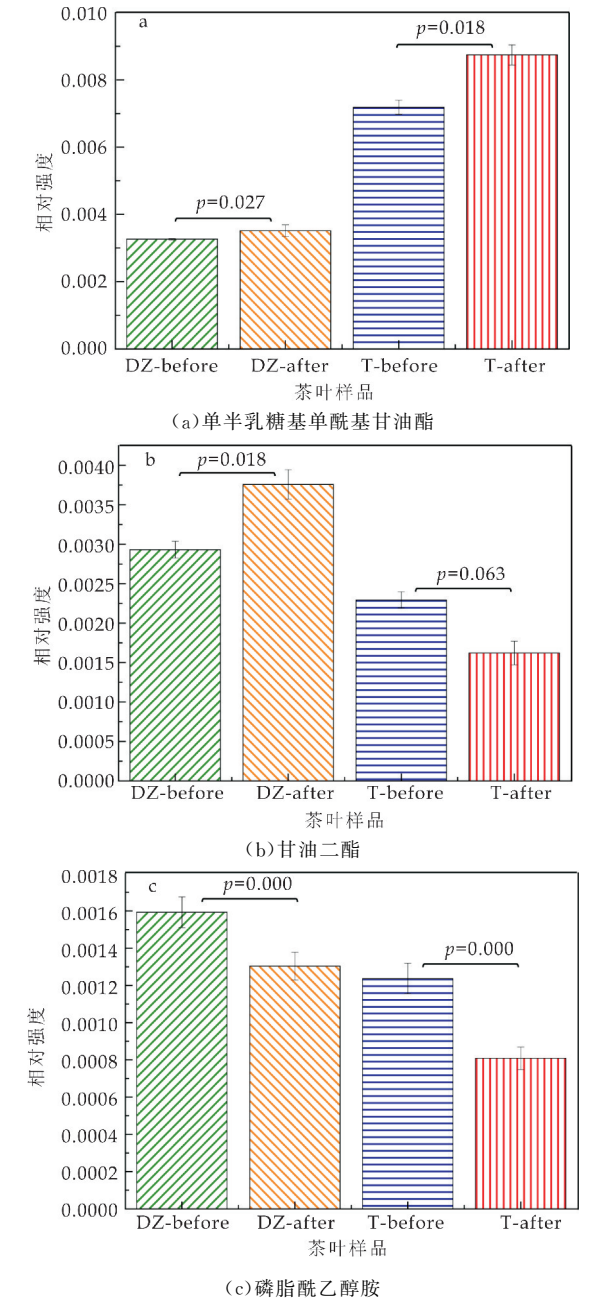
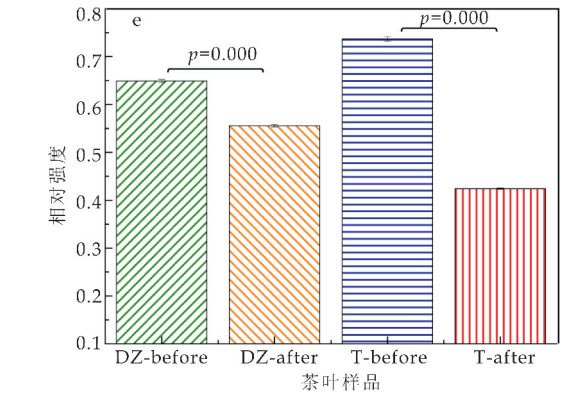


图 5 差异代谢物的韦恩图

为了清楚地展示这些脂质在黑茶、杜仲叶茯茶“发花”前后的变化规律,采用柱形图对这 61 个脂质分子按照类别进行分析比较(图 6).从图 6 可以看出,MGMG、OAHFA、PE 和长链 TG 的含量在两种茯茶中有相同的变化规律.其中,MGMG 和 OAHFA 的含量在两种茶样“发花”后均增加,PE 和长链 TG 的含量“发花”后均减少. DG 的含量在以黑茶为原料的茶样加工过程中减少,而在以杜仲叶为原料的茶样加工过程中增加.



(d) (O-酰基)- ω -羟基脂肪酸



(e) 长链甘油三酯

图 6 五类脂质在茶叶加工过程中相对含量的变化情况(相对强度=某一化合物的峰面积/所有化合物的总峰面积. DZ-before: 杜仲叶“发花”前, DZ-after: 杜仲叶“发花”后, T-before: 黑茶“发花”前, T-after: 黑茶“发花”后)

采用 Mev 4. 7. 4 软件分别对与黑茶有关的 113 种脂质、与杜仲叶有关的 44 种脂质进行聚类分析^[29],其结果如图 7 所示.

从图 7(a)和 7(b)可以看出,以黑茶为原料的茶样在加工过程中脂质相对含量的变化趋势可分为两类:“发花”后含量增加的脂类分子: Cer、MG-MG、PA、OAHFA、LPC、LPG、PI、短链 TG;“发花”后含量减少的脂类分子: DGDG、MGDG、LPE、DG、PG、CL、PS、PE、长链 TG.

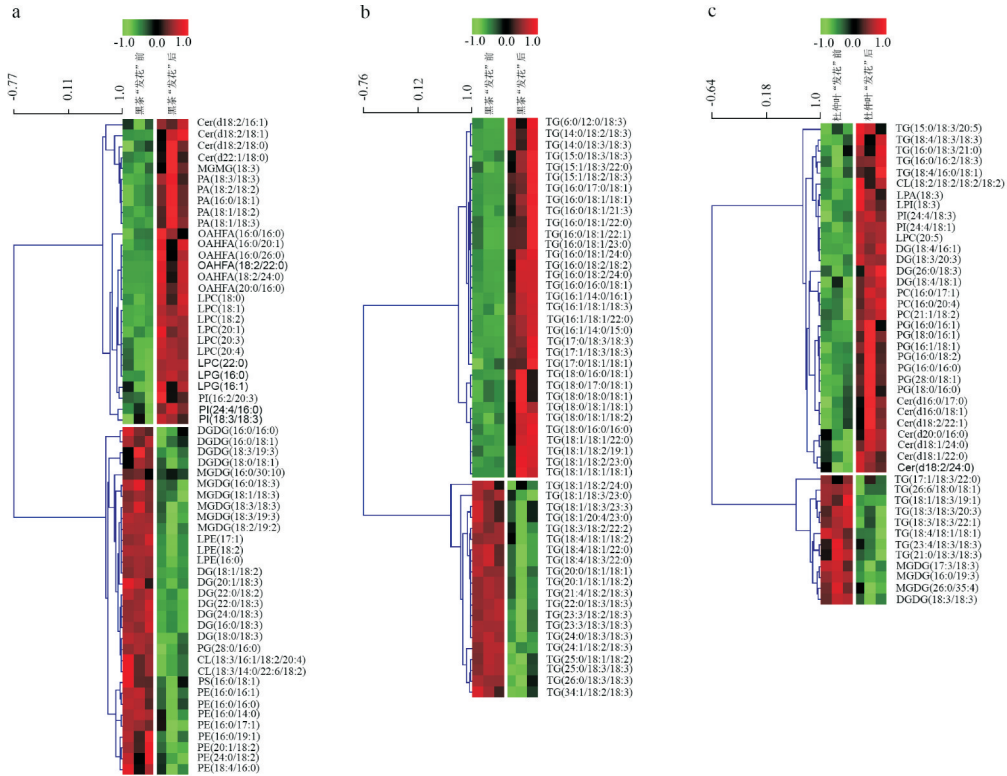
从图 7(c)可以看出,以杜仲叶为原料的茶样在加工过程中脂质相对含量的变化趋势亦可分为两类:“发花”后含量增加的脂类分子: 短链 TG、CL、LPA、LPI、PI、LPC、DG、PC、PG、Cer;“发花”后含量减少的脂类分子: 长链 TG、MGDG、DGDG.

茯茶中的优势微生物种群-冠突散囊菌在适宜的“发花”条件下大量生长繁殖. 冠突散囊菌不仅可以利用茶叶作为原料合成自身所需的脂类,亦可产生各种胞外酶(如多酚氧化酶、纤维素酶等)催化茶叶中相关物质发生氧化、降解和转化等反应^[4,5,30].

甘油糖脂类(MGMG、MGDG、DGDG)是植物叶绿体类囊体膜中含量最丰富的脂质^[31]。在本研究中,黑茶和杜仲叶“发花”后,MGDG 和 DGDG 含量均下降,而 MGMG 含量增加,这提示“发花”工艺可促进冠突散囊菌氧化降解乳糖二酰甘油酯为乳糖单酰甘油酯。

磷脂类是构成细胞膜脂的主要成分,“发花”后

黑茶中含量降低的磷脂包括 LPE、CL、PG、PS、PE,而含量升高的磷脂包括 PA、LPC、LPG、PI。杜仲叶中大多数磷脂类在“发花”后含量升高,包括 CL、LPA、LPI、PI、LPC、PC、PG 等。黑茶和杜仲叶在“发花”前后磷脂类的含量差别较大,这可能是因为两种茶样原料不同导致冠突散囊菌代谢转化的产物有所差异。



(a)黑茶中 Cer、MGMG、PA、OAHFA、LPC、LPG、PI、DGDG、MGDG、LPE、DG、PG、CL、PS、PE 含量的变化 (b)黑茶中 TG 含量的变化 (c) 杜仲叶中 CL、LPA、LPI、PI、LPC、DG、PC、PG、Cer、MGDG、DGDG、TG 含量的变化

图 7 黑茶和杜仲叶“发花”前后差异脂质变化热图

酰基甘油酯是植物中最丰富的储存脂。黑茶和杜仲叶“发花”后长链 TG 的含量降低,而短链 TG 的含量增加,这提示对于两种原料,“发花”工艺会促进冠突散囊菌将长链 TG 氧化降解为短链 TG。此外,本研究中黑茶“发花”后 DG 的含量减少,而杜仲叶“发花”后含量增加,可能与两种原料基质不同密切相关。

鞘脂类是脂筏的重要组成部分,可维持细胞膜的完整性。本研究发现由黑茶和杜仲叶制作的茯茶中 Cer 含量较其对应原料均有不同程度的升高,这提示“发花”过程中冠突散囊菌自身的神经酰胺代谢增强。

3 结论

本研究采用基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q Exactive MS)的脂质组学方法,分析比较以黑茶和杜仲叶为原料

制成的茯茶在“发花”前后的脂类分子的变化规律。

结果表明,对于黑茶,“发花”工艺可以提高 Cer、MGMG、PA、OAHFA、LPC、LPG、PI、短链 TG 的含量;降低 DGDG、MGDG、LPE、DG、PG、CL、PS、PE、长链 TG 的含量;对于杜仲叶,“发花”工艺可以提高短链 TG、CL、LPA、LPI、PI、LPC、DG、PC、PG、Cer 的含量;降低长链 TG、MGDG、DGDG 的含量。本研究可为开发多样化茯茶制品、进一步发展茯茶产业提供科学依据。

参考文献

[1] Zhu Y F,Chen J J,Ji X M,et al.Changes of major tea polyphenols and production of four new bring fission metabolites of catechins from post-fermented Jing-Wei Fu brick tea[J]. Food Chemistry,2015,170:110-117.
[2] 刘天固,徐梦佳,胡 冰,等. 茯砖茶多酚类物质对胰脂肪酶活性的抑制作用[J]. 食品科学,2015,36(21):46-49.

- [3] 吉杰丽,杨 勇,袁丹丹,等. 茯砖茶加工工艺及保健功效研究进展[J]. 食品与药品,2016,18(2):136-144.
- [4] 赵仁亮,谭吉慧,卢秦华,等. 茯砖茶发花微生物生物学特性研究[J]. 茶叶科学,2016,36(2):160-168.
- [5] 李 适,龚 雪,刘仲华,等. 冠状散囊菌对茶叶品质成分的影响研究[J]. 菌物学报,2014,33(3):713-718.
- [6] 张 超,卢 艳,李冀新,等. 茶叶香气成分以及香气形成的机理研究进展[J]. 福建茶叶,2005(3):17-19.
- [7] 赵仁亮,吴 丹,姜依何,等. 不同产地黑毛茶加工的茯砖茶香气成分和品质分析[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2017,43(5):551-555.
- [8] 辛董董,张 浩,李红波,等. 不同茶类挥发性成分中主要呈香成分研究进展[J]. 河南科技学院学报,2019,47(6):21-28.
- [9] Ho C T,Zheng X,Li S M. Tea aroma formation[J]. Food Science and Human Wellness,2015,4:9-27.
- [10] Yang Z,Baldermann S,Watanabe N. Recent studies of the volatile compounds in tea[J]. Food Research International,2013,53:585-599.
- [11] Cao L T,Guo X M,Liu G J,et al. A comparative analysis for the volatile compounds of various Chinese dark teas using combinatory metabolomics and fungal solid-state fermentation[J]. Journal of Food and Drug Analysis,2018(26):112-123.
- [12] Feng Z H,Li Y F,Li M,et al. Tea aroma formation from six model manufacturing processes[J]. Food Chemistry,2019,285:347-354.
- [13] 张 悦,朱 茵,叶火香,等. 不同产地香茶的主要化学成分含量的差异分析[J]. 食品科学,2017,38(22):184-191.
- [14] 崔益玮,王利敏,戴志远,等. 脂质组学在食品科学领域的研究现状与展望[J]. 中国食品学报,2019,19(1):262-270.
- [15] 缪秋韵,高 雯,李 杰,等. 脂质组学分析方法进展及其在中药研究中的应用[J]. 中国中药杂志,2019,44(9):1760-1766.
- [16] 郑姝宁,张延国,吕 军,等. 超高效液相色谱-飞行时间-串联质谱法用于大白菜叶片中的脂质成分分析[J]. 色谱,2017,35(2):169-177.
- [17] Pablo T,Kirstin F,Lvo F. An enhanced plant lipidomics method based on multiplexed liquid chromatography-mass spectrometry reveals additional insights into cold-and drought-induced membrane remodeling[J]. The Plant Journal,2015,84:621-633.
- [18] Li J,Hua J J,Zhou Q H,et al. Comprehensive lipidome-wide profiling reveals dynamic changes of tea lipids during manufacturing process of black tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2017,65:10131-10140.
- [19] 赵 熙,黄 浩,银 霞,等. 不同原料等级茯砖茶的化学成分及抗氧化活性比较[J]. 中国茶叶加工,2016(5):39-44,56.
- [20] 赵仁亮,胥 伟,吴 丹,等. 黑毛茶不同产区发花对茯砖茶品质的影响[J]. 食品科学,2017,38(21):8-14.
- [21] 雒晓梅,宿美凤,常晓燕,等. 基于 LC-MS 联用的杜仲主要化学成分定性及定量分析[J]. 中国现代中药,2019,21(8):1029-1040.
- [22] 曾 桥,吕生华,李 祥,等. 不同原料茯砖茶活性成分及微生物多样性分析[J]. 食品科学,2020,41(24):69-77.
- [23] Alexandr Y Y,Boris V N,Emilie C,et al. Determination of the chemical composition of tea by chromatographic methods a review[J]. Journal of Food Research,2015,4(3):56-87.
- [24] 胡巧茹,曹 鹏,丛中笑,等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱对粮谷产品中20种真菌毒素的快速筛查和确证[J]. 色谱,2019,37(11):1241-1248.
- [25] Liu J W,Zhang Q F,Liu M Y,et al. Metabolomic analyses reveal distinct change of metabolites and quality of green tea during the short duration of a single spring season[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2016,64:3302-3309.
- [26] 黄 浩,郑红发,赵 熙,等. 基于 UPLC-ESI-Q-TOF-MS 的“散茶发花”茯茶加工前后的物质变化分析[J]. 现代食品科技,2018,34(2):1-15.
- [27] Fraser K,Lane G A,Otter D E,et al. Analysis of metabolic markers of tea origin by UHPLC and high resolution mass spectrometry[J]. Food Research International,2013,53(2):827-835.
- [28] Lee J, Lee B, Chung J, et al. Metabolomic unveiling of adverse range of green tea (Camellia sinensis) metabolites dependent on geography[J]. Food Chemistry,2015,174:452-459.
- [29] 陈 美,戴伟东,李朋亮,等. 基于柱前衍生化 GC-MS 的炒青绿茶加工过程中初级代谢物变化规律研究[J]. 茶叶科学,2019,39(3):297-308.
- [30] 陈桂梅,邓永亮,黄亚亚,等. 冠突散囊菌生长过程中几种胞外酶活性变化[J]. 茶叶科学,2013,33(4):306-310.
- [31] Hoelzl G,Doermann P. Structure and function of glyco-glycerolipids in plants and bacteria[J]. Progress in Lipid Research,2007,46(5):225-243.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0048-06

碱蓬内生菌 PTL-1 的分离鉴定及其 次生代谢产物

赵倩倩, 王敏敏, 罗 成, 秦敬嘉, 李亚荣, 田 露*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:植物内生菌既能参与植物活性成分的合成,还能够产生与宿主植物相同或相似的代谢产物,其代谢产物多样且具有抗氧化、抗菌和抗肿瘤等生物活性.为研究开发新型天然药物、寻找具有生物活性的可应用的化合物提供资源,以碱蓬为研究目标,分离其内生菌株并利用分子生物学手段对菌株进行鉴定.进一步将目标菌株发酵液进行浓缩得浸膏,利用多种色谱方法对其次生代谢产物进行分离纯化,并通过核磁共振波谱对分离得到的单体化合物进行结构鉴定.共分离纯化得到 6 株内生真菌,其中一株菌株具有较高清除 DPPH 自由基作用,对其研究从中分离纯化得到 2 个甾体类化合物,为内生菌代谢产物及其生物活性研究提供基础.

关键词:碱蓬;植物内生菌;甾体化合物

中图分类号:Q936 **文献标志码:**A

Isolation and identification of endophyte PTL-1 from *Suaeda salsa* and its secondary metabolites

ZHAO Qian-qian, WANG Min-min, LUO Cheng, QIN Jing-jia, LI Ya-rong, TIAN Lu*

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

Abstract: Plant endophytes can not only participate in the synthesis of plant active ingredients, but also produce the same or similar metabolites with host plants, most of their metabolites have biological activities such as anti-oxidation, antibacterial, and anti-tumor. Therefore, it provides the bacterial resources for searching for the new natural medicine and the applicable compounds with biological activity. In this study, the *Suaeda salsa* was taken as the research target. The strain was identified by means of molecular biology. The secondary metabolites were separated and purified by means of multiple chromatographic techniques, and the structures of the isolated compounds were identified by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Six strains of plant endophytic fungi were isolated and purified from *Suaeda glauca*, with high DPPH free radical scavenging was used as the starting strain to identify the

* 收稿日期:2021-03-05
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-108);陕西省科技厅科技计划项目(2019JQ-252);陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0143);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-53, 2018BJ-17)
作者简介:赵倩倩(1989—),女,山东德州人,讲师,博士,研究方向:天然产物化学
通讯作者:田 露(1989—),女,陕西榆林人,讲师,博士,研究方向:微生物代谢产物的分离及鉴定, tianlu@sust.edu.cn

strains. Two steroid compounds were isolated and purified from the fungi. The result provides the basis for the study of endophytic metabolites and their biological activities.

Key words: *Suaeda salsa*; plant endophytes; steroid compounds

0 引言

植物内生菌对植物次级代谢产物的转化起重要作用,能产生与宿主相同或相似的代谢产物^[1,2]。随着对内生菌的深入研究,现在已经从植物内生菌中分离出了大量新结构、生物活性显著的次级代谢产物,主要有生物碱类、萜类、甾体类、酚类、异香豆素类、苯丙素类、大环内酯类、聚酮类、有机酸类等化合物,大多具有抗肿瘤活性、抗菌活性、抗氧化活性、抗病原菌、免疫抑制及对病虫害的防治作用^[3-7]。

碱蓬属(*Suaeda*)植物广泛分布于世界各地的盐碱土地区,是一类典型的盐生植物,属于重要的盐生植物资源^[8-10]。高盐环境中生长的耐盐植物组织中可能蕴藏着丰富的真菌,但从盐碱地上生长的耐盐植物碱蓬根系分离真菌的研究甚少^[7]。

本研究从碱蓬中分离纯化得到 6 株内生真菌,以其中具有较高清除 DPPH 自由基的 PTL-1 菌株为目标菌株,通过分子生物学手段对菌株进行鉴定,利用不同光谱技术及色谱分析方法对菌株代谢产物进行分离及鉴定,旨在了解我国盐碱地耐盐植物根际真菌及其代谢产物多样性,为此类真菌资源的开发利用打下基础。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 菌株

从碱蓬分离得到 6 株内生真菌,碱蓬采于陕西省榆林市盐碱地。植物样品取出后放入聚乙烯袋,4℃保存备用。菌株于-80℃冰箱保存。

1.1.2 培养基

PDA 培养基:200 g 马铃薯,切丁水煮 30 min,过滤液加入葡萄糖 20 g,1 000 mL 水,琼脂 20 g。

1.1.3 试剂及仪器

PCR 反应体系购于 TAKARA 公司;PCR 引物由上海生物工程有限公司合成;硅胶板:30X100 mm;葡聚糖凝胶:Sephadex LH-20。

PCR 仪 2720 thermal cycler(Applied Biosystems 公司);MQ D-0.4 型压力蒸汽灭菌器(邢台医疗器械厂);SW-CJ-IF 单人双面净化工作台(苏州宏瑞净化科技有限公司);旋转蒸发器 N-1300

(上海爱朗仪器有限公司);ZF-2 型三用紫外分析仪(上海市安亭电子仪器厂);电热恒温鼓风干燥箱(西安莫吉娜仪器制造有限公司);无菌 96 孔板(赛默飞世尔科技(中国)有限公司);Bruker Avance 400m 核磁共振波谱分析仪(德国 Bruker 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 内生真菌的分离纯化

内生菌的分离纯化如前所述^[11]。将新鲜碱蓬根、茎、叶清洗干净,先后置于 75%乙醇 3 min 和 5%次氯酸钠 5 min 进行表面消毒处理,然后浸泡于硫代硫酸钠溶液 3 min 进行中和。用无菌水冲洗三遍,并用最后一次冲洗的无菌水作为漂洗对照。将表面消毒后的碱蓬组织取 1 g 置于研钵内,加入 5 mL 无菌水后充分研磨。研磨后取上清液 0.1 mL 稀释三个梯度在 PDA 平板上涂布。28℃培养 1 到 3 周。根据菌落形态及颜色挑取不同菌落,经纯化后甘油保藏于-80℃。

1.2.2 DPPH·自由基清除实验

采用 DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)法测定每种菌株粗浸膏的抗氧化活性^[12]。样品浓度分别为 2 mg/mL、4 mg/mL、6 mg/mL、8 mg/mL 和 10 mg/mL,向各反应体系加入 200 μmol/L 的 DPPH 甲醇溶液 3 mL,样品(粗提物用甲醇溶解后分别配置成不同浓度样品)2 mL,避光反应 30 min 后于 517 nm 处测定吸光度,空白组用甲醇代替样品,对照组用甲醇代替 DPPH 甲醇溶液,根据吸光度计算清除率,筛选出抗氧化活性强的菌株。

1.2.3 目标菌株鉴定

目标菌株鉴定参照文献^[13]方法。将分离得到的 6 株内生菌进行初筛,每株菌株用 PDA 培养基,220 r/min、250 mL 培养液加入到 500 mL 锥形瓶中于恒温 28℃,转速为 220 r/min 振荡箱中发酵培养 21 天,21 天后取出培养基,减压抽滤,滤液用乙酸乙酯(体积比,乙酸乙酯:滤液=1.5:1)萃取得到粗浸膏,菌株鉴定用真菌基因组提取试剂盒提取各菌株的基因组 DNA 作为模板。采用真菌内转录间隔区 1 和 2 序列的通用引物 ITS1(5'-TCCG-TAGGTGAACCTGCGG-3')和 ITS4(5'-TCCTC-CGCTTATTGATATGC-3')进行扩增。产物由上海生工生物工程有限公司进行测序,将得到的菌株的测序序列在 NCBI 中进行序列比对,获得与其序列相似的其他菌株的序列。再用 CLUSTALX1.83

软件进行序列匹配排队整理,用 MEGA7.0 软件中的邻近法构建系统进化树。

1.2.4 发酵液粗提物的制备

发酵液粗提物的制备可参考文献[14]。菌株发酵 21 d 后取出发酵液,减压抽滤得到滤液和菌丝体,按照滤液:乙酸乙酯=1:1.5 的体积比用乙酸乙酯萃取,重复萃取 3 次,静置待分层后合并有机层萃取液,经旋转蒸发仪减压浓缩至蒸干(温度:45℃,转速:45 r/min)得到菌液浸膏 A,用少量甲醇洗出至接收瓶,自然挥干,保存备用。将菌丝体捣碎置于 500 mL 的烧杯中,以甲醇浸提,置于超声波下重复提取三次,每次 2 h,减压抽滤。滤液用 1.5 倍体积的乙酸乙酯进行萃取,重复三次,合并菌丝体提取液,减压浓缩得到菌丝体乙酸乙酯萃取浸膏 B,用少量甲醇洗出至接收瓶,自然挥干,标记,备用。

1.2.5 粗提物的分离纯化

粗提物的分离纯化可参考文献[15]。

(1) 硅胶柱层析(浸膏 B)

将浸膏 B 进行正相硅胶柱层析分析,用石油醚:丙酮=1:0、20:1、10:1、5:1、2:1 和 1:1 作为洗脱剂进行梯度洗脱。用西林瓶接收洗脱液样品,每瓶 5 mL,经 TLC 检测,合并相同组分,得到 9 个组分,编号为 F₁₋₉。

(2) 葡聚糖凝胶柱层析

实验用 Sephadex-LH-20 型葡聚糖凝胶进行纯化,取上述组分 F₅ 用甲醇至完全溶解后上样,甲醇进行洗脱。用西林瓶按顺序连续收集洗脱液,得到各组分样品,用薄层色谱检测,合并相同组分,得到纯化合物 1 及组分 F_{5a-5h},备用。

(3) 正向硅胶柱层析对 F_{5d} 进一步分离纯化

根据组分 F_{5d} 的量选择合适的玻璃柱,干法装柱,氯仿:乙酸乙酯=50:1、30:1、20:1、10:1、5:1 和 1:1 进行梯度洗脱。每个西林瓶收集 5 毫升洗脱液。TLC 对收集液进行检测,得到纯化合物 2。

1.2.6 单体化合物的结构鉴定

单体化合物的结构鉴定参考前述方法^[16],将分离得到的单体化合物 1 和 2,分别用 0.6 mL 氘代氯仿溶解后,进行核磁共振波谱检测,通过¹H NMR、¹³C NMR 数据结果及文献调研进行结构确定。

1.2.7 单体化合物的 DPPH· 自由基清除实验

样品浓度分别为 300 μg/mL、500 μg/mL、700 μg/mL、900 μg/mL、1 000 μg/mL,参照前述实验方法对分离得到的两个甾体类化合物进行 DPPH

• 自由基清除作用检测。

2 结果与讨论

2.1 菌株的分离及粗提物 DPPH 清除作用

对六种菌株用改良马丁培养基(250 mL)在 37℃ 恒温振荡箱 220 r/min 下培养 21 d,而后对发酵液粗提物的浸膏进行抗氧化测试,其结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,菌株 1 对 DPPH· 自由基的清除率随着浓度的增高而变高,但增长趋势比较平缓;菌株 4 对 DPPH· 自由基的清除率先增后降,浓度越高,其对 DPPH· 自由基的清除率反而减弱;菌株 2,菌株 3 和菌株 6 对 DPPH· 自由基的清除率随着浓度的升高而增大,但菌株 2 相对于菌株 3 和菌株 6 的增长幅度要快,其对 DPPH 自由基的清除率也就越高,因此,本实验筛选出的目标菌株为菌株 2,随后对该菌种进行鉴定和扩大培养。

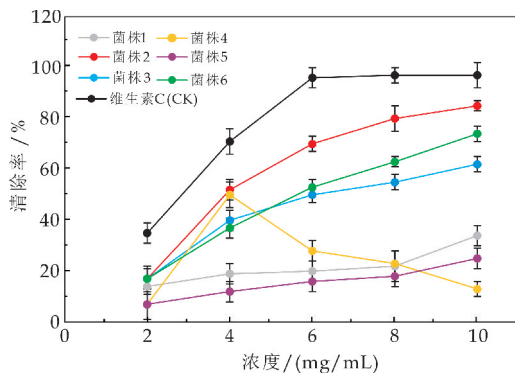
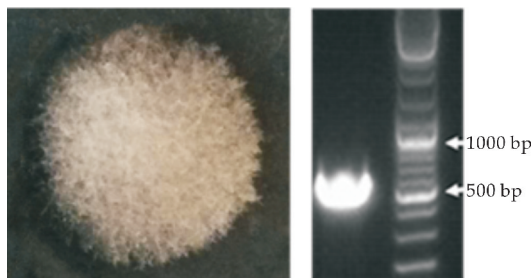


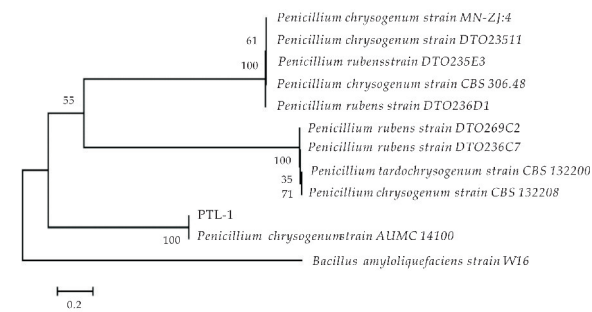
图 1 各菌株对 DPPH 自由基的清除率

2.2 菌种鉴定

菌种的菌落形态具辐射状皱纹,边缘菌丝体白色,质地绒状,分生孢子结构大量,蓝绿色,有些许浅黄色渗出液和可溶性色素,菌落反面呈浅黄褐色,如图 2(a)所示。将该菌株 2 命名为 PTL-1,提取其基因组,通过通用引物 PCR 扩增真菌内转录间隔区 1 和 2 的序列(图 2(a)),随后送公司测序。通过分子生物学根据测序结果进行菌种鉴定,结果显示 PTL-1 为产黄青霉属无性型真菌,属于半知菌亚门丝孢纲丝孢目从梗孢科青霉属的真菌,如图 2(b)所示。



(a) 菌落形态及 ITS 基因 PCR 结果



(b) 基于 ITS 序列鉴定菌株的系统发育树

图 2 菌种鉴定结果

2.3 单体化合物的分离纯化

对发酵培养的 8 L 培养液经过过滤得到菌丝体和菌液,菌液经减压浓缩得到 1.006 g 浸膏,菌丝体用甲醇浸泡,超声波辅助提取 3 次,每次 2 h,随后经减压抽滤,乙酸乙酯萃取,减压浓缩得到 10.056 g.

由于最后菌液所得浸膏量较少,所以将菌液浸膏编号,备用.而菌丝体浸膏量大,将菌丝体浸膏上硅胶柱层析进行分离,具体的分离纯化过程如图 3 所示.以石油醚:丙酮为洗脱剂进行梯度洗脱,用西林瓶收集洗脱液,每瓶 5 mL,依次编号,采用 TLC 进行跟踪鉴定,将相同组分进行合并,最终得到 9 个洗脱组分,依次标号 F₁~F₉.

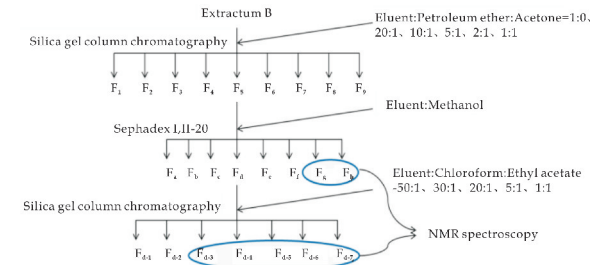


图 3 内生菌次级代谢物分离纯化流程图

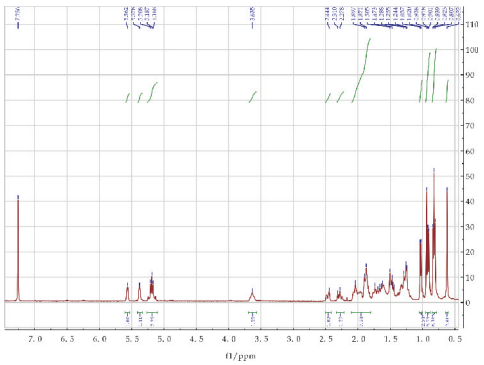
浸膏经硅胶柱层析分离得到的洗脱组分 F₅ 用葡聚糖凝胶柱层析,以甲醇为洗脱剂进一步分离纯化,用西林瓶收集洗脱液,每瓶 5 mL,依次编号,采用 TLC 对洗脱组分进行分析,合并相同组分,得到纯化合物 1 及组分 F_{5a}~F_{5h}.

取洗脱组分 F_{5d} 采用硅胶柱层析,以氯仿:乙酸乙酯为洗脱剂进行梯度洗脱,经 TLC 检测,合并相同组分,得到纯化合物 2.

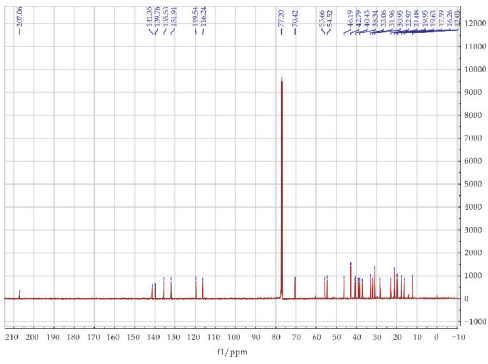
2.4 单体化合物的结构鉴定

内生菌 PTL-1 发酵培养物菌丝体甲醇浸提部分分别经过硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析等,得到化合物 1 和 2 (如图 4、图 5 所示).经核磁共振波谱分析以及文献数据对比最终确定化合

物 1 和 2 的结构,分别是 3 β -羟基-(22*E*,24*R*)-麦角甾烷-5,7,22-三烯;5 α ,8 α -氧桥麦角甾-3 β -6,22-二烯^[17].其具体结构如图 6 所示.

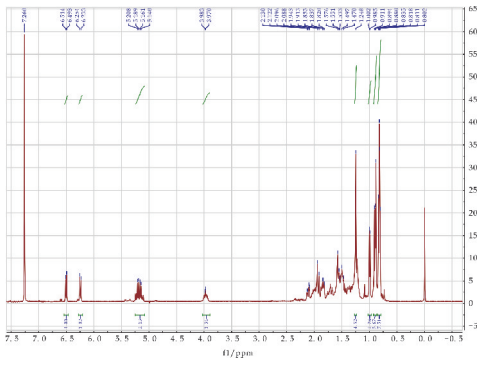


(a) 化合物 1 的氢谱

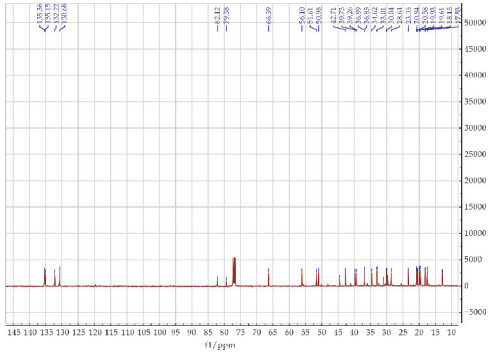


(b) 化合物 1 的碳谱

图 4 化合物 1 的氢谱和碳谱



(a) 化合物 2 的氢谱



(b) 化合物 2 的碳谱

图 5 化合物 2 的氢谱和碳谱

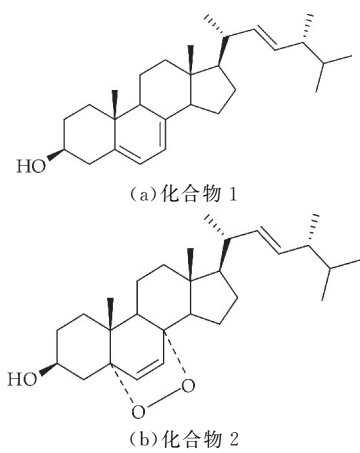


图 6 单体化合物结构

化合物 1 为针状晶体。ESIMS(m/z 397 [$M+H$] $^+$)结合 ^{13}C NMR 给出分子式为 $C_{28}H_{44}O$ 。仔细分析化合物的核磁数据(如表 1~2 所示):

1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.622(s, 3H, 18- CH_3), 0.807-0.839(2d, $J=6.8$ Hz, 6H, 26- CH_3 , 27- CH_3), 0.901(d, $J=6.8$ Hz, 3H, 28- CH_3), 0.938(s, 3H, 19- CH_3), 1.037(d, $J=6.6$ Hz, 3H, 21- CH_3), 1.255-2.039(m, 19H), 2.278-2.310(tm, 1H, H-4a), 2.444-2.500(m, 1H, H-4b), 3.600-3.635(m, 1H, H-3), 5.168-5.208(m, H-22, H-23), 5.358-5.388(m, 1H, H-7), 5.542-5.562(dd, 1H, H-6)。

^{13}C NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ 12.03 (C-18), 16.26(C-19), 17.59(C-28), 19.63(C-26), 19.95(C-27), 21.08(C-21, C-11), 22.97(C-15), 28.29(C-16), 31.96(C-2), 33.06(C-25), 38.34(C-10, C-1), 39.04(C-12), 40.43(C-20), 40.76(C-4), 42.79(C-24, C-13), 46.19(C-9), 54.52(C-14), 55.66(C-17), 70.42(C-3), 116.24(C-7), 119.54(C-6), 131.91(C-23), 135.53(C-22), 139.76(C-5), 141.35(C-8)。

这些数据表明,化合物 1 的结构被确定为(22*E*, 24*R*)-ergosta-5,7,22-trien-3 β -ol。

化合物 2 为白色粉末。ESIMS(m/z 429 [$M+H$] $^+$)结合 ^{13}C NMR 给出分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$ 。仔细分析化合物的核磁数据(表 1~2):

1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.818 (s, 3H, 18- CH_3), 0.802-0.882(d, 6H, 26- CH_3 , 27- CH_3), 0.911(d, 3H, 28- CH_3), 0.894(s, 3H, 19- CH_3), 1.002(d, 3H, 21- CH_3), 1.200-2.200(m, 21H, steroid skeleton), 5.140-5.208(dd, 2 X 1H, H-22, H-23), 6.233(d, $J=8.5$ Hz, 1H, H-7), 6.514(d, $J=8.5$ Hz, 1H, H-6)。

^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 12.83 (C-18), 18.15(C-19), 17.53(C-28), 19.93(C-26), 19.61(C-27), 20.84(C-21), 23.35(C-11), 20.58(C-15), 28.64(C-16), 30.04(C-2), 33.01(C-25), 36.85(C-10), 34.62(C-1), 39.26(C-12), 39.73(C-20), 36.89(C-4), 44.50(C-13), 42.71(C-24), 50.98(C-9), 51.61(C-14), 56.10(C-17), 66.39(C-3), 130.68(C-7), 135.15(C-6), 132.22(C-23),

135.36(C-22), 82.12(C-5), 79.38(C-8)。

上述分析表明,该化合物 2 是一个甾体,鉴定化合物 2 为 5 α , 8 α -epidioxy-(22*E*, 24*R*)-ergosta-6, 22-dien-3 β -ol。

表 1 化合物 1,2 的 ^{13}C NMR 数据

Position	Compound 1		Compound 2	
	δ_c (literature value)	δ_c' (measured value)	δ_c (literature value)	δ_c' (measured value)
1	38.43	38.34	34.67,t	34.62,t
2	32.06	31.96	29.83,t	30.04,t
3	70.46	70.42	66.00,d	66.39,d
4	40.87	40.76	36.93,t	36.89,t
5	139.77	139.76	82.19,s	82.12,s
6	119.65	119.54	135.13,d	135.15,d
7	116.36	116.24	130.60,d	130.68,d
8	141.37	141.35	79.43,s	79.38,s
9	46.33	46.19	51.14,d	50.98,d
10	37.10	38.34	36.77,s	36.85,s
11	21.15	21.08	23.32,t	23.35,t
12	39.15	39.04	39.31,t	39.26,t
13	42.88	42.79	44.52,s	44.50,s
14	54.61	54.52	51.64,d	51.61,d
15	23.03	22.97	20.53,t	20.58,t
16	28.26	28.29	28.49,t	28.64,t
17	55.84	55.66	56.21,d	56.10,d
18	12.09	12.03	12.78,q	12.83,q
19	16.31	16.26	18.06,q	18.15,q
20	40.41	40.43	39.53,q	39.73,q
21	21.15	21.08	20.78,q	20.84,q
22	135.60	135.53	135.43,d	135.36,d
23	132.06	131.91	132.28,d	132.22,d
24	42.88	42.79	42.72,d	42.71,d
25	33.14	33.06	32.99,d	33.01,d
26	19.65	19.63	19.81,q	19.93,q
27	19.98	19.95	19.52,q	19.61,q
28	17.64	17.59	17.45,q	17.53,q

注: δ_c : The literature value ^{13}C NMR(300 MHz, $CDCl_3$); δ_c' : The measured value ^{13}C NMR(400 MHz, $CDCl_3$)

表 2 化合物 1,2 的 1H NMR 数据

Position	Compound 1		Compound 2	
	δH (J in Hz)	$\delta H'$ (J in Hz)	δH (J in Hz)	$\delta H'$ (J in Hz)
18- CH_3	0.61,s,3H	0.622,s,3H	0.82,s,3H	0.818,s,3H
26- CH_3	0.79~0.88,d, $J=6.8$ Hz,3H	0.807~0.839, d,3H	0.80~0.85, d,3H	0.802~0.882, d,3H
27- CH_3	0.79~0.88,d, $J=6.8$ Hz,3H	0.807~0.839, d,3H	0.80~0.85, d,3H	0.802~0.882, d,3H
28- CH_3	0.90,d, $J=$ 6.8Hz,3H	0.901,d,3H	0.91,d,3H	0.911,d,3H
19- CH_3	0.93,s,3H	0.938,s,3H	0.89,s,3H	0.894,s,3H
21- CH_3	1.02,d, $J=$ 6.6 Hz,3H	1.037,d,3H	1.00,d,3H	1.002,d,3H
H-4a	2.26~2.27, tm,1H	2.278~2.310, tm,1H		
H-4b	2.41~2.49, ddd,1H	2.444~2.500, m,1H		
H-3	3.60-3.66, m,1H	3.600~3.635, m,1H		
H-22 and H-23	5.16~5.20, dd,2x1H	5.168~5.208, m,2x1H	5.15~5.21, dd,2 x1H	5.140-5.208, dd,2x1H
H-7	5.35~5.38, m,1H	5.358~5.388, m,1H	6.25,d, $J=$ 8.5Hz,1H	6.233,d,1H

注: δH : The literature value (J in Hz); $\delta H'$: The measured value (J in Hz); 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$); $\delta H'$: The measured value (J in Hz); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)

2.5 单体化合物的 DPPH · 自由基清除实验

在实验中,化合物 1 和 2 分别配置浓度为 300 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、700 $\mu\text{g/mL}$ 、900 $\mu\text{g/mL}$ 、1 000 $\mu\text{g/mL}$ 进行 DPPH · 自由基的清除率检测. 实验结果表明,化合物在 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 时,化合物 1 和 2 对 DPPH · 自由基的清除率均小于 15%. 因此,化合物 1 和 2 对 DPPH · 自由基的清除作用较弱.

3 结论

本论文从碱蓬中分离纯化得到 6 株内生菌株,以抗氧化活性为目标筛选菌株,发现菌株 2 对 DPPH 自由基有较强清除能力. 根据分子生物学方法初步鉴定该菌株为产黄青霉属无性型真菌,将其命名为 PTL-1. 并进行扩大培养、发酵液经过滤、乙酸乙酯萃取和浓缩得菌丝体浸膏,浸膏分别采用硅胶柱层析和葡聚糖凝胶柱层析等分离手段对其次生代谢产物进行分离纯化.

进一步利用核磁共振波谱对分离得到的单体化合物进行结构鉴定,得到 2 个甾体化合物,对这两个化合物进行 DPPH · 自由基清除实验,结果表明两个甾体类化合物的 DPPH · 自由基清除作用较弱. 该结论为筛选生物活性天然产物以及后期结构改造奠定基础,对充分利用我国微生物资源发现具有生物活性的天然产物具有重要的意义.

参考文献

[1] Christian N, Sedio B E, Florez Buitrago X, et al. Host affinity of endophytic fungi and the potential for reciprocal interactions involving host secondary chemistry[J]. American Journal of Botany, 2020, 107(2): 219-228.

[2] 李桂玲, 王建峰, 黄耀坚, 等. 几种药用植物内生真菌抗真菌活性的初步研究[J]. 微生物学通报, 2001, 28(6): 64-68.

[3] Schouten A. Endophytic fungi: Definitions, diversity, distribution and their significance in plant life[M]. Endophyte biotechnology: Potential for Agriculture and Phar-

macology. CABI, 2019: 6-31.

[4] Gupta S, Chaturvedi P, Kulkarni M G, et al. A critical review on exploiting the pharmaceutical potential of plant endophytic fungi[J]. Biotechnology Advances, 2019, 39(107 462): 1-18.

[5] Ancheeva E, Daletos G, Proksch P. Bioactive secondary metabolites from endophytic fungi[J]. Current Medicinal Chemistry, 2020, 27(11): 1 836 -1 854.

[6] 黄菁菁, 鲁春华, 钱晓鸣, 等. 台湾海峡海洋耐(嗜)盐真菌及其抗菌活性的初步研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2008, 47(5): 723- 727.

[7] 吴曰福, 顾爱星, 王洪凯, 等. 碱蓬根系嗜盐耐盐真菌的分离与鉴定[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(4): 649-655.

[8] Zhang W G, Wang M M, Zhang S, et al. Eutyscoparols A-G, polyketide derivatives from endophytic fungus Eutypella scoparia SCBG-8[J]. Fitoterapia, 2020, 146: 104 681.

[9] 赵可夫, 李法曾, 樊守金, 等. 中国的盐生植物[J]. 植物学通报, 1999, 16(3): 201-207.

[10] Garcia I V, Mendoza R E. Arbuscular mycorrhizal fungi and plant symbiosis in a saline-sodic soil[J]. Mycorrhiza, 2007, 17(3): 167-174.

[11] 张玲琪, 郭 波, 李海燕, 等. 长春花内生真菌的分离及其发酵产生药用成分的初步研究[J]. 中草药, 2000(11): 7-9.

[12] 高荫榆, 洪雪娥, 罗丽萍, 等. 甘薯叶柄藤类黄酮的体外抗氧化作用研究[J]. 食品科学, 2006, 27(7): 103-106.

[13] 刘 萍, 王祖华, 张 七, 等. 金黄色葡萄球菌拮抗菌株的筛选鉴定及其抗菌物质分析[J]. 微生物学通报, 2020, 47(5): 1 544-1 551.

[14] 冯 丹, 秦玲玲, 郑东滨, 等. 冬虫夏草内生菌皮壳青霉菌化学成分的研究[J]. 中成药, 2019, 41(8): 1 863-1 867.

[15] Zhao X M, Guo F J, Li Y M, et al. Two new lignans from celastrus flagellaris rupestris[J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2012, 14(2): 159-164.

[16] Sawasdee K, Chaowasku T, Lipipun V, et al. New neolignans and a lignan from millettia fragrans, and their anti-herpetic and cytotoxic activities[J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(32): 4 259-4 263.

[17] Ma W G, Li X C, Wang D Z, et al. Ergosterol peroxides from cryptosporidium parvum[J]. Acta Bot Yunnan, 1994, 16(2): 196-200.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0054-07

无胆附子炮制工艺开发及其抗氧化活性研究

夏 飞¹, 曹静静¹, 冯 婕¹, 汪梦雯¹, 刘志超², 崔浪军³

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 汉中市药材总公司, 陕西 汉中 723000; 3. 陕西师范大学 生命科学学院 西北濒危药材资源开发国家工程试验室, 陕西 西安 710119)

摘 要:附子因其良好的药用功效,在中医中广泛应用.目前附子炮制主要以胆巴炮制工艺为主.胆巴残留会对人体造成一定程度危害.本研究对无胆附片炮制工艺进行研究,采用单因素筛选、结合正交分析方法,以附子双酯型生物碱和单酯型生物碱含量为指标,开发无胆附子的最佳炮制工艺.同时以 DPPH 清除率、羟基自由基的清除率、超氧阴离子清除率为指标,探究无胆蒸附片的体外抗氧化活性.结果表明,浸润干燥生附片用水量为 1 : 0.4(g : mL),蒸制温度 120 ℃,蒸制时间 50 min,干燥温度 100 ℃条件下,所得蒸制附片中单酯类生物碱含量达 0.308 5%,双酯型生物碱含量减少至 0.014 8%.该结果符合现行 2020 年版《中国药典》中有关要求.体外抗氧化活性结果表明,附子饮片煎煮提取液在 10 mg/mL 浓度下,体外 DPPH 清除率可达到 87.832%;对羟基自由基的清除率达到 29.253%.本研究开发一种无胆附子的炮制工艺,为附子药材的进一步安全、有效的应用奠定坚实基础.

关键词:附子; 无胆炮制; 工艺开发; 正交试验; 抗氧化

中图分类号:R943.1 **文献标志码:**A

Study on the processing technology development and antioxidant activity of Aconite

XIA Fei¹, CAO Jing-jing¹, FENG Jie¹, WANG Meng-wen¹,
LIU Zhi-chao², CUI Lang-jun³

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Hanzhong Medicinal Materials Corporation, Hanzhong 723000, China; 3. College of Life Sciences, National Engineering Laboratory for Resource Development of Endangered Crude Drugs in Northwest China, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract:Fuzi is widely used in Chinese medicine because of its good medicinal effects. At present,the processing of aconite is mainly based on the processing technology of bile. The residual bile will cause a certain degree of harm to the human body. In this study,the processing technology of Wudanfu Tablet was studied,single factor screening,combined with orthogonal analysis method,and the content of aconite diester alkaloid and monoester alkaloid were used as indicators to develop the best processing technology for Wudanfuzi. At the same

* 收稿日期:2021-02-07
基金项目:国家自然科学基金项目(31801513); 陕西省科技厅科技攻关计划项目(2019ZDLSF04-01-0)
作者简介:夏 飞(1987—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:食药微生物资源开发及利用

time,the scavenging rate of DPPH,the scavenging rate of hydroxyl radicals,and the scavenging rate of superoxide anion were used as indicators to explore the in vitro antioxidant activity of Wudan steamed tablets. The results showed that the water consumption for the infiltration and drying of the raw film was 1 : 0. 4 (g : mL),the steaming temperature was 120 ℃,the steaming time was 50 min,and the drying temperature was 100 ℃. The monoester alkaloids in the steamed film were obtained The content reaches 0. 308 5%,and the content of diester alkaloids is reduced to 0. 014 8%. This result meets the relevant requirements in the current Chinese Pharmacopoeia. The results of in vitro antioxidant activity showed that the scavenging rate of DPPH in vitro can reach 87. 832% and the scavenging rate of hydroxyl free radicals can reach 29. 253% at the concentration of 10 mg/mL. The research and development of a processing technology of Aconite without gall bladder lays a solid foundation for the safe and effective application of Aconite.

Key words:aconite; no gallbladder processing; process development; orthogonal experiment; antioxidant

0 引言

附子为毛茛科乌头属植物乌头 *Aconitum carmichaeli* Debx. 的子根,是临床治疗常用的中药材,具有回阳救逆,助阳补气,驱寒散湿的功效。现代研究表明,附子在心血管疾病、抗炎镇痛、免疫调节、抗肿瘤、抗衰老等方面具有显著治疗效果^[1]。附子药效成分中双酯型生物碱,属于附子所含生物碱中有较强毒性的一类^[2];而单酯型生物碱则是附子的药效物质基础^[3]。因此,附子的临床应用需经过加工炮制,将毒性成分双酯型生物碱转换为有效成分单酯型生物碱,从而保证临床安全应用。

目前,附子加工炮制工艺多以胆巴炮制为主,胆巴本身具有一定毒性,经胆巴炮制后的附子易引入其它杂质^[4],目前黑顺片的炮制过程中采用胆巴作为炮制辅料,胆巴中所含大量钙、镁等金属离子,具有较高的毒性^[5,6]。胆巴残留对人体消化系统、心血管系统和泌尿系统均有一定毒性和刺激作用^[7]。采用胆巴炮制附子过程中,后期为去除胆巴残留,使用清水冲洗也会使附子的有效成分流失^[8]。现代研究提出附子无胆炮制方式,以达到减毒增效目的^[9]。双酯型生物碱受热会进行水解,转换成毒性较小的单酯型生物碱^[10],使毒性降低,增强附子临床应用效果。已有研究证实,无胆炒附片中单酯型生物碱含量明显高于黑顺片^[11],同时,无胆炮制所得白附片中总生物碱、单酯型生物碱、双酯型生物碱含有量均高于传统胆巴炮制的白附片,且工艺简单、不易引入杂质^[12]。

高导致对细胞和组织的损伤^[14]。有关附子药理活性研究表明,附子可减少自由基的生成,并且加快其清除,具有一定抗氧化作用^[15]。目前,附子药理作用研究重点主要集中在对心血管、免疫、抗肿瘤方面的作用,其抗氧化作用及机制需要进一步研究确定。自由基清除力通常作为抗氧化能力关键指标,但自由基清除法会受待测物质成分组成、结构等因素影响,因此需同时测定被测物与多种自由基的清除效果,综合比较,以便更准确的分析其清除效果^[16,17]。因此,本文中进一步对附子浸提物的体外抗氧化活性开展研究,为附子的生产加工和进一步安全、有效的应用及推广奠定一定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

生附片;乌头碱、次乌头碱、新乌头碱、苯甲酰新乌头原碱、苯甲酰乌头原碱、苯甲酰次乌头原碱等标准品,均为色谱级;乙酸铵(分析纯);甲醇(色谱纯);盐酸(分析纯);乙腈(色谱纯);DPPH 乙醇溶液;双氧水;邻苯三酚。

1.2 仪器设备

LS-C50L 立式压力蒸汽灭菌锅(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司);101-2 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司);高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);岛津 LC-2030 高效液相色谱仪(日本岛津株式会社);紫外分光光度计。

1.3 实验方法

1.3.1 单因素考察实验

中药往往具有良好的抗氧化活性,可作为潜在天然抗氧化剂^[13],减少各种因素引起的自由基升

以附子中单酯型生物碱和双酯型生物碱含量为考察指标,分别考察浸润水量、浸润时间、蒸制温度、蒸制时间、干燥温度 5 个因素对附子生物碱含量的影响.分别以干燥生附片与加入浸润清水量的定量比例(1:0.4、1:0.6、1:0.8、1:1.0、1:1.2),喷淋润湿饮片,浸润 5 h、10 h、15 h、20 h、25 h,蒸制温度为 100 ℃、105 ℃、110 ℃、115 ℃、120 ℃,分别蒸制 20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 取出,烘干,干燥考察温度为 60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃,分别得到无胆蒸制后的附子炮制饮片.粉碎过 100 目筛,测定样品中双酯型生物碱类及单酯型生物碱类成分的含量.

1.3.2 生物碱含量测定

(1)标准溶液的配制:称取乌头碱、次乌头碱、新乌头碱、苯甲酰乌头碱、苯甲酰次乌头碱、苯甲酰新乌头碱标准品各 10 mg,用甲醇溶解并定容至 10 mL 容量瓶中,配制质量浓度均为 1.0 mg/mL 的储备液,冰箱 4 ℃ 保存.使用时,用流动相逐级稀释配制系列工作溶液.所有样品经过分散液微萃取后所得提取液进样前均需用 0.22 μm 的滤膜过滤.

(2)高效液相色谱条件:使用色谱柱规格采用 Venusil XBP C18(L) 色谱柱(4.6 mm * 250 mm, 5 μm),柱温 35 ℃,流动相 A:2 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸),流动相 B:乙腈;洗脱程序:0~3 min, B 为 0%~8%;3~10 min, B 为 8%~20%;10~15 min, B 为 20%~35%;15~35 min, B 为 35%~50%.流速 1 mL/min,进样量均为 10 μL .

(3)供试溶液配制:精确称取附子粉末 1.000 g 于 50 mL 试管中,加入 5 mL 0.05 mol/L 盐酸,充分混匀,超声 30 min. 6 000 r/min 离心 10 min,吸取上清液 0.5 mL,与 2 mL 甲醇混匀,将混合液通过 0.22 μm 微孔有机滤膜过滤,制成供试样品液.测定其单酯型生物碱和双酯型生物碱含量.

(4)标准曲线绘制:称取乌头碱、次乌头碱、新乌头碱、苯甲酰乌头碱、苯甲酰次乌头碱、苯甲酰新乌头碱标准品各 10 mg,用甲醇溶解并定容至 10 mL 容量瓶中,配制质量浓度均为 1.0 mg/mL 的储备液,用流动相逐级稀释配制系列工作溶液.以峰面积(Y)为纵坐标,对照品浓度(X)为横坐标,进行线性回归分析,计算回归方程和相关系数.

(5)方法学验证:精密度试验测定新乌头碱、乌头碱、次乌头碱、苯甲酰新乌头原碱、苯甲酰乌头原碱和苯甲酰次乌头原碱的 RSD 值;稳定性试验测定 6 种生物碱的峰面积 RSD.重复性试验测定 6 种生物碱的 RSD;加样回收率试验测定回收率.

1.3.3 正交试验设计

在单因素实验基础上,根据单因素测定结果选择 4 个主要因素进行 4 因素 3 水平的正交设计,展开正交试验,分别测定各条件下无胆蒸制附片的单酯生物碱和双酯生物碱含量,根据正交试验结果优选最佳无胆蒸制附片的炮制工艺.

1.3.4 附子体外抗氧化活性

将附子生附片、无胆蒸附片粉碎,准确称取粉末 2 g,加入 200 mL 蒸馏水,沸水浴煎煮 30 min,离心,取上清液,浓度记为 10 mg/mL,并稀释至 8 mg/mL,6 mg/mL,4 mg/mL,2 mg/mL,分别测定各浓度样品溶液 DPPH 清除率^[18]、羟基自由基的清除率^[19]、超氧阴离子清除率^[20].每个样品重复测定三次,取平均值.以 Vc 作为对照进行测定.

2 结果与讨论

2.1 单因素筛选结果

2.1.1 加入浸润水量对附子单酯型生物碱含量的影响

无胆蒸附片有效成分单酯生物碱含量随加入浸润清水量的增加呈降低趋势,浸润干燥生附片,加入清水量为 1:0.4 时,单酯生物碱含量值显示为最大值 0.033 7%,当浸润水量为 1:1 时,单酯生物碱含量降至 0.015 2%,如图 1 所示.浸润过程中,单酯生物碱成分可能会随浸润液存在一定程度的流失^[8],为避免有效成分过多流失,因此选择加入浸润水量比例为 1:(0.4~0.8)范围进行正交试验考察.

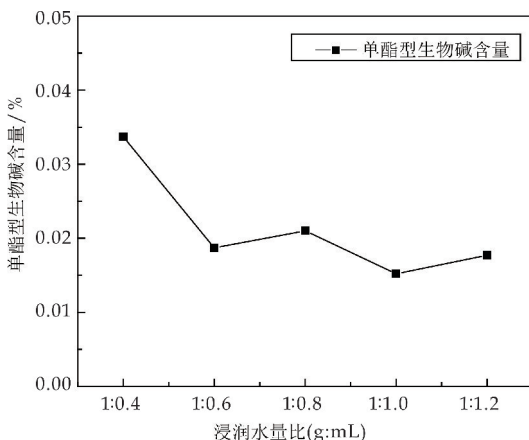


图 1 浸润水量对附子单酯生物碱含量的影响

2.1.2 浸润时间对附子单酯型生物碱含量的影响

浸润时间对无胆蒸附片单酯型生物碱成分的含量影响总体呈降低趋势,浸润时间 5 h,单酯型生物碱含量为 0.025 3%,当浸润时间延长至 15 h,

单酯生物碱含量为 0.025 5%，随着浸润时间的增加，20 h 时，单酯型生物碱含量降低至 0.019 3% (图 2)，综合考虑炮制工艺时长及成本，故而在正交试验中选定浸润时间为 5 h，进行实验考察。

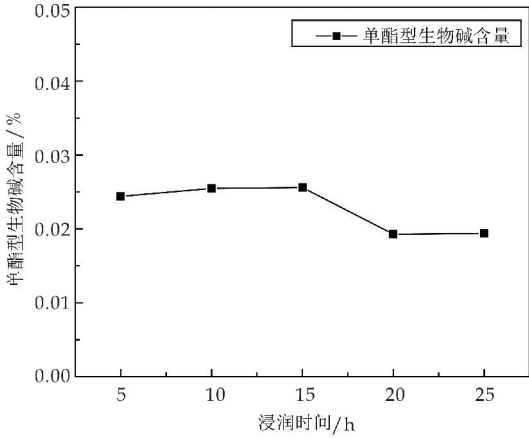


图 2 浸润时间对附子单酯生物碱含量的影响

2.1.3 蒸制温度对附子单酯型生物碱含量的影响

无胆蒸附片有效成分单酯生物碱含量随着蒸制温度的升高呈增加趋势，当温度为 100 ℃ 时，单酯生物碱含量为 0.017 1%，温度升高至 110 ℃ 时，单酯生物碱含量随之升高至 0.020 8%，120 ℃ 时，单酯生物碱含量高达 0.025 7% (图 3)。因附子炮制过程中，毒性成分双酯型生物碱受热会水解为有效成分单酯型生物碱，从而使得单酯型生物碱含量增加，以发挥减毒增效的作用^[21]，同时，考虑工业生产条件的可控性及经济成本等因素，选择 110 ℃ ~ 120 ℃ 的蒸制温度范围进行正交实验考察。

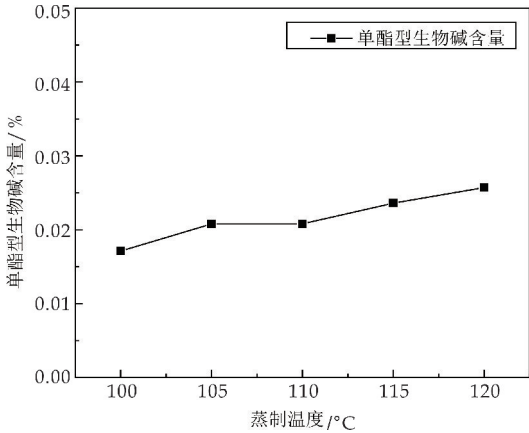


图 3 蒸制温度对附子单酯生物碱含量的影响

2.1.4 蒸制时间对附子单酯型生物碱含量的影响

无胆蒸附片有效成分单酯生物碱含量随蒸制时间的延长，整体呈下降趋势，蒸制时间为 30~50 min 时，单酯生物碱含量变化趋于稳定为 0.017 4% ~ 0.017 8%，但在蒸制时长达 60 min 时，含量有所下降，为 0.014 2% (图 4)。由于附子炮制过程中，单酯

型生物碱会在温度影响下，随着时间的延长进而水解成醇胺类乌头原碱类生物碱，导致单酯生物碱含量测定结果降低^[22]，综合考虑减毒效果及炮制时长和有效成分的保留，选择 40~60 min 的蒸制时间范围进行正交实验考察。

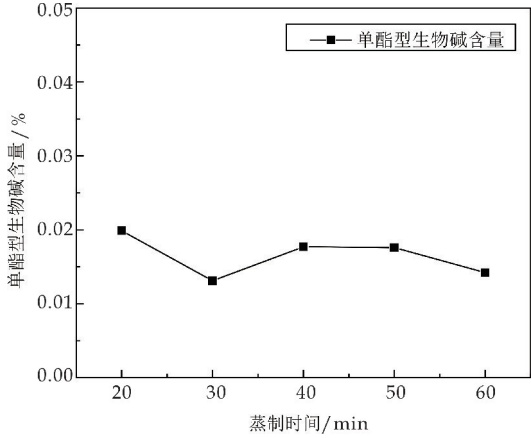


图 4 蒸制时间对附子单酯生物碱含量的影响

2.1.5 干燥温度对附子单酯型生物碱含量的影响

随着干燥温度的升高，无胆蒸制附片单酯生物碱含量呈增加趋势 (图 5)，干燥温度为 60 ℃ 时，单酯生物碱含量为 0.024 5%，90 ℃ 时含量升高为 0.025 7%，100 ℃ 干燥时，单酯生物碱含量升高至 0.030 5%，考虑药材饮片储存要求以及加工生产成本，选择 80 ℃ ~ 100 ℃ 的干燥温度范围进行正交实验考察。

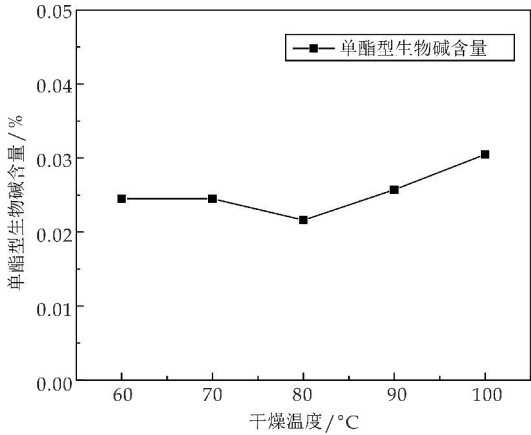


图 5 干燥温度对附子单酯生物碱含量的影响

基于单因素筛选的结果，加入浸润水量，蒸制温度，蒸制时间、干燥温度四个因素为正交实验主要考察因素，采用四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交设计，进行实验考察。

2.2 正交优化附子炮制条件结果

基于单因素筛选的结果，选择蒸制温度(A)、蒸制时间(B)、浸润水量(C)、干燥温度(D)为正交实验主要考察因素，采用四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正

交设计,正交设计如表 1 所示.

表 1 正交设计各因素和水平表

因素 水平	蒸制温度(A) /℃	蒸制时间(B) /min	浸润水量(C) /(g : mL)	干燥温度(D) /℃
1	110	40	1 : 0.4	80
2	115	50	1 : 0.6	90
3	120	60	1 : 0.8	100

根据正交设计四因素三水平 $L_9(3^4)$ 试验方案,共得到 9 组实验结果(表 2),根据 2020 年版《中国药典》标准^[23],附子单酯型生物碱含量不少于 0.01%,双酯生物碱含量不得超过 0.02%.从表 2 可得到,蒸制优选炮制条件为:浸润水量 1 : 0.4,蒸制温度 120 ℃,蒸制时间 50 min,干燥温度 100 ℃时,此时单酯生物碱含量为 0.350 6%,结果可达到药典对 2 种生物碱含量的要求.

表 2 正交试验方案及结果

实验组	蒸制温度 (A)/℃	蒸制时间 (B)/min	浸润水量(C) /(g : mL)	干燥温度 (D)/℃	质量分数/%	
					单酯型 生物碱	双酯型 生物碱
1	1	1	1	1	0.205 8	0.059 7
2	1	2	2	2	0.218 7	0.035 0
3	1	3	3	3	0.221 2	0.022 7
4	2	1	2	3	0.306 1	0.022 5
5	2	2	3	1	0.242 0	0.013 7
6	2	3	1	2	0.300 1	0.020 1
7	3	1	3	2	0.341 3	0.021 6
8	3	2	1	3	0.350 6	0.014 8
9	3	3	2	1	0.349 8	0.010 1
k_1	0.215	0.284	0.286	0.266		
k_2	0.283	0.270	0.292	0.287		
k_3	0.347	0.290	0.268	0.293		
R	0.132	0.020	0.024	0.027		

由表 2 分析可知:蒸制温度(A)、蒸制时间(B)、浸润水量(C)、干燥温度(D)4 个因素极差 R 大小依次为: $A>D>C>B$;对正交实验结果进行方差分析(表 3),蒸制温度因素结果差异显著,说明蒸制温度对单酯生物碱含量具有显著影响($P<0.05$).

表 3 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
蒸制温度(A)/℃	0.026	2	3.586	3.110	*
蒸制时间(B)/min	0.001	2	0.138	3.110	
浸润水量(C)/(g:mL)	0.001	2	0.138	3.110	
干燥温度(D)/℃	0.001	2	0.138	3.110	
误差	0.03	8			

注:“*”表示差异显著($P<0.05$)

综合优选附子无胆蒸制最优条件组合为,即浸

表 4 生物碱回归方程方法学验证

生物碱	回归方程	R^2	精密度 RSD/%	稳定性 RSD/%	重复性 RSD/%	加样回收率/%
苯甲酰新乌头原碱	$y=19\ 087x+0.123\ 8$	0.999 8	3.69	3.01	3.50	99.35
苯甲酰乌头原碱	$y=17\ 493x+0.066\ 7$	0.997 8	2.24	1.65	2.36	99.05
苯甲酰次乌头原碱	$y=17\ 646x+0.129\ 7$	0.998 4	2.46	4.07	4.56	100.75
新乌头碱	$y=13\ 933x-0.015\ 5$	0.999 3	2.31	3.35	2.84	97.66
乌头碱	$y=23\ 451x-0.152\ 4$	0.999 7	1.35	4.54	3.61	99.86
次乌头碱	$y=18\ 829x-0.102\ 6$	1.000	3.22	4.09	1.69	99.69

润水量 1 : 0.4、蒸制温度 120 ℃、蒸制时间 50 min、干燥温度 100 ℃.所得蒸制附片中单酯类生物碱含量达 0.308 5%,双酯生物碱含量减少至 0.014 8%.该结果符合 2020 年版《中国药典》中有关要求.经高温无胆蒸制,可使毒性成分双酯生物碱快速转化为无毒单酯型生物碱,而且蒸制时间不宜过长,长时间蒸制可能会造成生物碱类成分流失^[12].

2.3 生物碱含量检测方法学验证结果

本研究以附子 6 中生物碱成分为指标,采用高效液相方法测定附子炮制品的生物碱含量,以对照品进样量为横坐标(X),以峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,得到线性方程;并对液相方法的精密度、稳定性、重复性、加样回收率进行测定,结果如表 4 所示,线性关系、精密度、稳定性、重复性良好,加样回收率均 97%以上.

2.4 生附片和无胆蒸附片生物碱含量测定结果

无胆蒸制附片与生附片中生物碱含量对比显示(图 6),无胆蒸附片的有效成分单酯型生物碱含量为 0.350 6%,生附片单酯型生物碱含量为 0.075 %,无胆蒸制工艺下附片的有效成分单酯生物碱含量高于生附片.同时蒸附片双酯生物碱含量为 0.014 8%,生附片双酯生物碱含量为 0.818 2%,生附片毒性成分远高于无胆蒸附片,无胆蒸制炮制工艺具有显著的减毒效果($P<0.01$).

生附子生物碱成分主要为双酯型生物碱,且该类化合物可能导致严重急性毒性事件^[24],同时双酯型生物碱稳定性也较差,经炮制可水解成药效活性强且毒性低的单酯型生物碱及原碱^[10].随着附子炮制方式的持续研究,现代科学技术被普遍利用,利用双酯型生物碱受热易水解特性进一步研究附子炮制工艺,邓文伟等^[25]采用烘箱烘烤加热法进一步探索质量合格的附子炮制工艺;贺亚男等^[26]采用微波加热炮制法研究附子微波炮制工艺.本研究主要采取高温蒸制方式,进一步研究降低毒性,保留附子药效的炮制工艺,结果证明,高温蒸制方式简单、便捷、可推广.

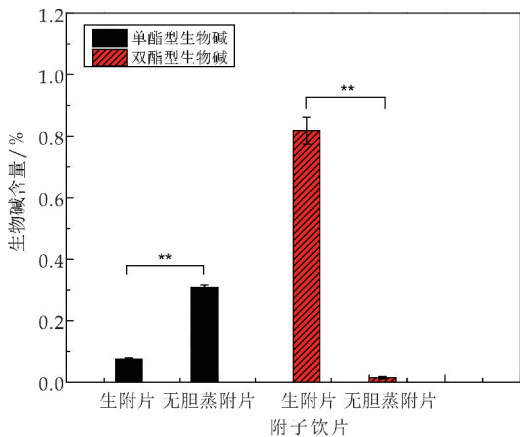


图 6 无胆附子与生附片生物碱含量(“* *”表示差异显著($P<0.01$))

2.5 无胆蒸附片体外抗氧化活性

2.5.1 DPPH 自由基清除能力

无胆蒸附片 and 生附片对 DPPH 自由基的清除率均存在一定量效关系(图 7),当浓度在 2 mg/mL 时,无胆蒸附片清除率为 71.8%,生附片为 48.9%,同浓度的 Vc 对照清除率为 96.4%,该浓度下无胆蒸附片 DPPH 自由基清除率高于生附片.当浓度升高至 8 mg/mL 时,无胆蒸附片清除率升高至 89.0%,生附片也随之升高至 86.9%.随着浓度增加,无胆蒸附片对 DPPH 自由基的清除率均呈上升趋势,具有较好清除效果.

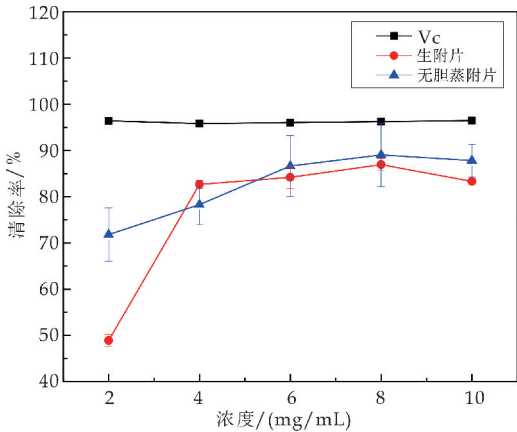


图 7 蒸附片对 DPPH 自由基清除率

2.5.2 超氧阴离子清除能力

测定生附片及无胆蒸附片对超氧阴离子清除率,结果如图 8 所示.无胆蒸附片对超氧阴离子的清除率随着浓度的增加,总体呈上升趋势.当浓度在 4 mg/mL 时,Vc 对照清除率为 56.5%,无胆蒸附片清除率为 3.5%,生附片清除率为 10.5%,当浓度在 8 mg/mL 时,无胆蒸附片清除率升高为 11.7%,生附片清除率为 15.6%,总体结果显示无胆蒸附片和生附片均对超氧阴离子具有一定清除效果.

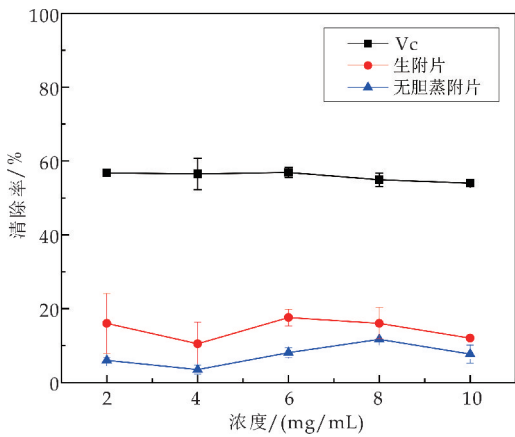


图 8 蒸附片对超氧阴离子清除率

2.5.3 羟基自由基清除能力

生附片及无胆蒸附片对羟基自由基的清除率随着浓度的增加,有一定升高趋势,如图 9 所示.当浓度为 4 mg/mL 时,无胆蒸附片清除率为 16.027%,生附片在该浓度时清除率为 10.745%,当浓度增加为 8 mg/mL 时,无胆蒸附片清除率升高为 30.016%,大于生附片在该浓度时清除率值 16.025%,无胆蒸附片清除率升高趋势大于生附片.

综合分析无胆蒸附片与生附片的抗氧化活性,两者对 DPPH 自由基、羟基自由基和超氧阴离子的清除效果差异不显著.此外,无胆蒸附片和生附片对羟基自由基和超氧阴离子清除效果相似,但对 DPPH 自由基清除能力略有升高,其可能与自由基的性质有关,DPPH 自由基抗氧化效果更有助于抗氧化结果分析^[27].

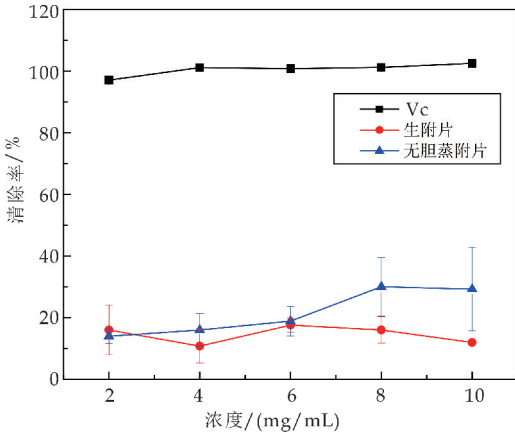


图 9 蒸附片对羟基自由基清除率

3 结论

本研究采用正交试验分析得出最佳无胆蒸制工艺为:浸润干燥生附片、浸润水量为 1 : 0.4、蒸制温度 120 ℃、蒸制时间 50 min、干燥温度 100 ℃.在该条件下所得无胆蒸附片单酯生物碱含量达

0.350 6%,高于生附片单酯生物碱含量 0.075 5%;同时,测定两者毒性成分双酯生物碱含量,无胆蒸附片双酯生物碱含量为 0.014 8%,结果符合 2020 年版《中国药典》中对附子饮片单酯生物碱含量不得低于 0.010%,双酯型生物碱含量不得超过 0.020%的要求;无胆蒸附片对 DPPH、羟基自由基以及超氧阴离子清除率具有一定的效果。

本研究炮制工艺方法简捷,能够缩短药材的炮制时间.同时,通过温度、时间的控制,避免过度炮制的倾向,降低附子毒性并保留有效成分,适合大规模的工业化生产应用,并为附子临床应用和选择提供参考价值。

参考文献

[1] 唐梅,赵立春,徐敏,等.附子化学成分和药理作用研究进展[J].广西植物,2017,37(12):1 614-1 627.

[2] 管珂,过立农,马双成,等.附子质量控制研究进展[J].中国药事,2019,33(7):767-773.

[3] 吴克红,唐力英,王祝举,等.附子的化学和生物活性研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(2):212-220.

[4] 杨洋,张书亚,黄冉,等.古今附子炮制方法变革[J].中国药业,2020,29(12):5-8.

[5] Yuan H J, Jia X B, Yin W J, et al. Effects of processing on toxic components of *Pinellia rhizoma* and its detoxification mechanism[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(23): 4 462-4 468.

[6] Shi Lin, Dong Chunru, Zhang Bing. Correlation study on Traditional Chinese Medicine properties and their counteractive and detoxification effects in compendium of materia medica[J]. World Chinese Medicine, 2017, 14(9): 188-189.

[7] 杨辉,李欣欣,常永卓,等.市售黑顺片口尝味道与生物碱及胆巴含量的关系探讨[J].中国现代中药,2020,22(10):1 702-1 706,1 718.

[8] 温艳清,王琳,赵楠,等.代谢组学技术在中药毒性机制及解毒机制研究中的应用[J].中国药物警戒,2018,15(5):187-188.

[9] 付玲,戴丽莉,赵翡翠,等.新疆准噶尔乌头中乌头碱及脱氧乌头碱水解机制研究[J].中草药,2018,49(24):5 794-5 802.

[10] Yang Xiao, Dai Juan, Guo Dengfeng, et al. Changes in the properties of (*Fuzi*, processed aconite roots) starch during processing[J]. J. Food Sci Technol, 2019, 56: 24.

[11] 杨光义,冯光军,黄冉,等.附子炮制前后化学成分及药

效毒理学研究[J].时珍国医国药,2019,30(11):2 724-2 727.

[12] 叶强,刘雨诗,刘红梅,等.不同炮制工艺对附子生物碱类成分的影响[J].中成药,2019,41(3):601-607.

[13] 谈利红,杨宗发,张丹,等.中药抗氧化活性成分及评价方法研究进展[J].亚太传统医药,2017,13(10):35-37.

[14] Inoue M, Sato E F, Nishikawa M, et al. Free radical theory of apoptosis and metamorphosis[J]. Redox Rep, 2004, 9(5): 237.

[15] 王世军,于华芸,季旭明,等.附子对氧自由基及性激素代谢相关基因表达的影响[J].中国老年学杂志,2012,32(5):961-963.

[16] Zhang Dehua, Deng Hui, Qiao Deliang. Research progress on experimental methods on testing in vitro antioxidant activity of plant polysaccharides[J]. Nat Prod Res Dev, 2015, 27: 747-751.

[17] Chen Cunwu, Chen Naidong, Meng Yunfei, et al. Quick recognition of unknown alkaloids from *Dendrobium officinale* Kimura et Migo by an alkaloid-knocking-out method and the on-line HPLC-UV-CL analysis of their antioxidant activity[J]. Nat Prod Res Dev, 2014, 26: 1 000-1 003.

[18] 余兰彬,徐国良,谭志伟,等.DPPH法对5种抗衰老中药抗氧化活性的研究[J].江西中医药,2016,47(8):74-76.

[19] 王亚冬,李秀梅,潘方方,等.两种药食同源植物总生物碱的提取及其抗氧化作用[J].食品研究与开发,2020,41(5):73-80.

[20] 汪梦雯,刘文婷,任雪宁,等.茯苓多糖提取工艺优化及其体外抗氧化和对益生菌生长的影响[J].陕西科技大学学报,2020,38(1):50-57.

[21] 杨海宁,文瑾,孙筱林,等.高效液相色谱法测定生附子中3种双酯型生物碱含量[J].医药导报,2019,38(11):1 459-1 462.

[22] 张意涵,杨昌林,黄志芳,等.附子煎煮过程中13种生物碱含量的动态变化规律研究[J].药物分析杂志,2015,35(1):16-23.

[23] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2020.

[24] 郑文彩.中药炮制过程中减毒方法的临床分析[J].中外医疗,2019,38(22):163-165.

[25] 邓文伟,侯大斌,蒋荡,等.烘箱烘烤对附子中酯型生物碱的影响[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(19):44-46.

[26] 贺亚男,陈露梦,黄伟,等.微波炮附子炮制工艺影响因素研究[J].中草药,2020,51(12):3 157-3 164.

[27] 王杰,刘瑞珍,刘东超,等.槐角多糖抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2020,41(1):25-29.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0061-09

超疏水纳米 TiO₂ 及其复合金属防腐涂层 TGP/WEP 的制备及其性能

吕生华, 杨 震, 孙 立, 刘雷鹏

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 纳米二氧化钛(TiO₂)与 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GOTS)和氨丙基异丁基聚多面体硅氧烷(POSS)反应制备改性纳米二氧化钛 (TiO₂-GOTS-POSS, TGP), 将 TGP 与水性环氧树脂(WEP)混合制备纳米复合涂料(TGP/WEP). 采用 FTIR、XRD、水接触角、吸水率、抗紫外线辐射、电化学阻抗和耐盐水腐蚀等方法对改性 TiO₂ 和 TGP/WEP 涂料涂层的结构和性能进行检测表征. 结果表明, 改性纳米 TiO₂ 成为纳米 TGP, 获得了超疏水性及热稳定性, TGP/WEP 复合涂层表面形成了纳米级凸凹疏水结构, 涂层静态水接触角达到了 153.6°, 涂层具有吸水率低、附着力大、抗紫外线辐射、电化学阻抗大及耐盐水腐蚀等特点, TGP/WEP 纳米复合涂料可用作金属的防腐涂料, 具有优异的物理及电化学防腐效果.

关键词: 纳米二氧化钛; 疏水改性; 水性环氧树脂; 纳米复合防腐涂层; 金属防腐
中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Preparation and performances of superhydrophobic nano-TiO₂ and composite metal anticorrosion coating of TGP/WEP

LV Sheng-hua, YANG Zhen, SUN Li, LIU Lei-peng

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

Abstract: Modified titanium dioxide (TiO₂-GOTS-POSS, TGP) was prepared by reaction of nano titanium dioxide (TiO₂) with γ -glycidyl trimethoxysilane (GOTS) and aminopropyl isobutyl polypolysiloxane (POSS). Nano TGP was mixed with waterborne epoxy resin (WEP) to prepare nanocomposite coating (TGP/WEP). The structure and properties of modified TiO₂ and TGP/WEP coatings were characterized by FTIR, XRD, water contact angle, water absorption, UV radiation resistance, electrochemical impedance and salt water corrosion resistance. The results show that the modified nano-TiO₂ becomes nano-TGP, which has obtained super-hydrophobicity and thermal stability. Nano-scale convex and concave hydrophobic structure was formed on the surface of TGP/WEP composite coating, and its static water contact angle reached 153.6°. The coating has the features of low water absorption, strong adhesion, anti-ultraviolet radiation, large electrochemical impedance and salt water corrosion resistance. TGP/WEP composite coating can be used as metal anticorrosive coating with excellent physical and electrochemical anticorrosive effect.

Key words: nano titanium dioxide; hydrophobic modification; waterborne epoxy resin; nano-composite anticorrosion coating; metal anticorrosion anti-corrosion

0 引言

当前,由于溶剂型防腐涂料使用时污染大、成本高等缺点使水性防腐涂料成为了现在及未来应用的趋势^[1],水性防腐涂料主要是由其水性成膜物质决定,水性成膜物质中的水性环氧树脂在防腐涂料中应用最为广泛,原因是水性环氧树脂品种多、与基材附着力大、力学性能好、耐化学腐蚀性强等特点^[2],但是水性环氧树脂防腐涂层存在着表面亲水性强、涂层致密性差、容易电化学腐蚀等缺点^[3]. 现今研究的重点是提高水性环氧树脂涂层的致密性、疏水性及电化学阻抗^[4],主要方法之一是通过掺入纳米材料提高涂层的致密性、疏水性. 人们已经研究了纳米氧化石墨烯(GO)^[5]、 SiO_2 ^[6]和 ZnO 等^[7]对于水性环氧树脂防腐涂层的影响,研究结果表明掺入纳米材料能够提高涂层致密性、疏水性等物理保护作用及防腐效果,这些涂层不能对金属的电化学腐蚀产生阻遏.

近些年来,将纳米 TiO_2 用于水性环氧树脂提高防腐效果成为研究的热点. Liu 等^[8]利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)改性 TiO_2 再与 GO 形成纳米复合材料(TiO_2 -GO)用于环氧树脂防腐涂料中,研究结果表明 TiO_2 -GO 的掺入提高了涂层的抗紫外老化性能及致密性;Li 等^[9]采用氨丙基三乙氧基硅烷对 TiO_2 纳米粒子进行表面改性,降低了 TiO_2 的表面能及提高了分散性,将其用于制备含氟聚合物/ TiO_2 复合纳米涂料,这种涂料涂层具有良好的自洁性、疏水性、抗紫外性和耐腐蚀性;Lenz 等^[10,11]研究发现了 TiO_2 纳米颗粒具有光电化学和光催化的特点可用于金属材料的光致阴极保护防腐方面.

目前, TiO_2 的超疏水改性用于防腐涂层依然是研究的热点,但是对于纳米 TiO_2 的电化学防腐效果依然没有得到重视. 本论文研究了用 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GOTS)和氨丙基异丁基聚多面体硅氧烷(POSS)改性纳米 TiO_2 制备疏水性纳米 TiO_2 (TGP),将其与水性环氧树脂(WEP)混合制备纳米复合防腐涂料(TGP/WEP),主要研究了纳米复合涂层形成的纳米凸凹表面形貌的疏水效果及其纳米 TiO_2 引起的电化学阻抗产生的电化学抗腐蚀效果.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

纳米 TiO_2 (金红石型,直径 20~50 nm)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GOTS)、氨丙基异丁基聚多面体硅氧烷(POSS)、盐酸(HCl)、丙酮、无水乙醇、氯化钠等,均为分析纯;水性环氧树脂、水性有机胺固化剂、有机硅消泡剂等,均为工业品;马口铁板 120×50×0.28 mm;聚四氟乙烯模具 100×100 mm;砂纸 400~2 000 目.

1.1.2 主要仪器

VECTOR 70 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国 Bruker 公司;D8 Advance X-射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 HITACHI 公司;STA449 F3-105 同步 TG-DSC 热分析仪,德国 NETZSCH 公司;KH-8700 超景深三维显微镜,日本 HIROX 株式会社;Dataphysics 视频光学接触角测定仪,德国 Dataphysics 公司;150 μm (240 mm)型 OSP 线棒涂布器,东莞伟达仪器有限公司;QFH 漆膜附着力测试仪,东莞市快捷量具仪器有限公司;P4000+电化学综合测试仪,阿美特克商贸(上海)有限公司.

1.2 改性纳米 TiO_2 的制备

1.2.1 GOTS 改性纳米 TiO_2

将 5 g 纳米 TiO_2 超声分散于 500 mL 的乙醇/水($v:v=200:50$)混合溶液,用 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液调节体系 pH 值在 4~5 左右,向体系中缓慢滴加 2.5 g GOTS 并超声 0.5 h. 加热到 80℃ 回流反应 6 h. 反应结束后冷却至室温后用无水乙醇、去离子水反复离心洗涤 4~5 次,产物在 60℃ 下真空干燥 12 h,得到了改性 TiO_2 -GOTS. 图 1 为 TiO_2 -GOTS 的制备过程.

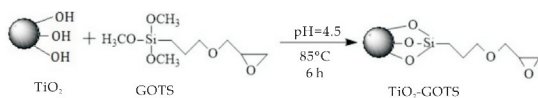


图 1 TiO_2 -GOTS 的制备过程

1.2.2 POSS-NH₂ 改性 TiO_2 -GOTS 制备 TGP

将 2 g TiO_2 -GOTS 与 2.5 g POSS 超声分散于盛有 150 mL N,N-二甲基甲酰胺的 500 mL 三口烧

瓶中,在 85 ℃下反应 6 h,冷却至室温,将反应产物经无水乙醇、去离子水离心洗涤约 4~5 次,在 60 ℃下真空干燥 12 h 得到了 TiO₂-GOTS-POSS(TGP). 图 2 为 TiO₂-GOTS-POSS 制备过程示意图.

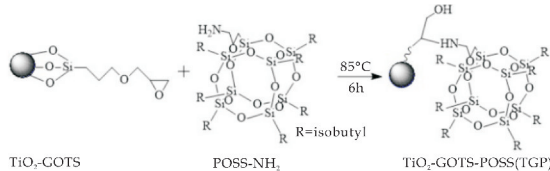


图 2 TGP 的制备过程示意图

1.3 TGP/WEP 复合涂层的制备

将 TGP 分散于 100 倍自身质量的无水乙醇中超声 30 min,加入到 10 g WEP 中搅拌 1 h 使分散均匀,再加入 4 g 固化剂和 0.5 g 有机硅消泡剂并搅拌 0.5 h,分别制备 TGP 占环氧树脂质量的百分比为 0.6%和 1%的两种复合防腐涂料,在 50 ℃下减压旋转蒸发除去乙醇,用 OSP 线棒涂布器将涂料涂布在马口铁板上,60 ℃真空干燥 12 h,将掺有 0.6%和 1%TGP 涂层分别标记为 0.6%TGP/WEP 和 1%TGP/WEP,并制备 0.6%TiO₂/WEP、1%TiO₂/WEP 和纯环氧树脂 WEP 涂层作为对照样品.图 3 为TGP/WEP 复合涂层制备过程示意图.

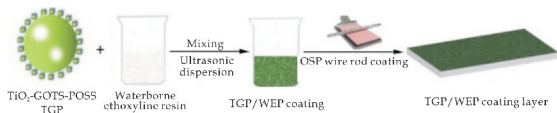


图 3 TGP/WEP 复合涂层制备过程示意图

1.4 结构表征与性能检测

1.4.1 TGP 表征

(1)结构表征

将 TiO₂、POSS、TiO₂-GOTS、TGP、KBr 在 60 ℃真空干燥,采用压片法制备检测样品 FTIR,检测波长范围为 4 000~400 cm⁻¹.

采用粉末法进行样品 XRD 检测,测试参数为:辐射源 CuKα,V=40 kV,I=40 mA,扫描范围 2θ 为 5°~80°,扫描速度为 5°/min.

(2)SEM 形貌表征

将测试样品用导电胶固定于载物台上进行喷金处理,然后进行 SEM 检测,测试电压为 3.0 kV.

(3)热稳定性测试

采用同步 TG-DSC 热分析仪对样品进行热稳定性分析,样品重量 5~10 mg,以 10°/min 的升温速率进行测试,温度区间为 25 ℃~600 ℃.

(4)静态水接触角测试

将溶于四氢呋喃样品在载玻涂布与载玻片,随

机测试 5 个点取均值,水滴体积为 8 μL.

(5)分散性表征

以水和 CH₂Cl₂ 为溶剂,分别溶解分散微量的 TiO₂ 和 TGP 粉体,静置 12 h 后,观测它们在分散液中的沉降情况.同时,分别将微量的 TGP 粉体超声分散到乙醇、甲苯、DMF、DMSO 中,静置 24 h,观测各分散液的沉降情况.

1.4.2 TGP/WEP 复合涂层微观结构及其性能表征

(1)涂层 SEM 微观结构表征

测试涂层用液氮淬断,用导电胶固定于铝制载物台进行喷金处理,进行断面和表面形貌观察.

(2)涂层静态水接触角测试

将测试涂料在聚四氟乙烯板上成膜后进行测试,随机测试 5 个点取均值为标准水接触角.

(3)涂层吸水率测试

根据 HG/T3344-2012(漆膜耐水性测定法)方法在常温(23±2)℃条件下测试样品浸泡 12h、24 h、48 h、72 h、168 h 后的质量变化,涂层吸水率按式(1)计算.

$$w = \frac{m_3 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:m₀ 为底板质量,m₁ 为浸水前未封边试板质量,m₂ 为浸水前封边试板质量,m₃ 为浸水后封边试板质量,g.

(4)涂层附着力测试

根据 GB/T 9286-1998(色漆和清漆漆膜的划格试验)方法对涂层附着力进行判定.采用划格法测定涂层的附着力,附着力分为六个等级(0~5 级),0 级最优,5 级最次.

(5)涂层紫外光照射测试

将涂层置于密闭空间内用 254 nm 紫外光源照射 1 h、24 h、48 h、168 h 后取出测试水接触角.

(6)涂层电化学防腐性能测试

用电化学工作站测试在 3.5%NaCl 溶液中样品的电化学腐蚀行为,所用电极为有涂层的马口铁板,暴露表面积为 1 cm²,铂电极(10×10×0.28 mm)作为对比电极,参比电极为饱和甘汞电极.每次测试之前先浸泡 30 分钟,电化学阻抗谱(EIS)的测试频率范围为 10⁵ kHz 至 10 MHz,正弦信号交流振幅为 10 mV,通过 ZSimpWin 软件模拟等效电路以获得相关拟合参数,平行测定 3 个样品.

(7)等效电路拟合分析

等效电路拟合模型由等效电路构成的,等效电路是由常用的无源电学元件(电阻、电容、电感)和

分布式电化学元件(常相位角, Warburg 等)通过串联和并联的方式构成。

(8)涂层耐盐水性测试

根据 GB/T 10834-2008(船舶漆耐盐水性测试 盐水和热盐水浸泡法)方法测试涂层的耐盐水性性能。将试板封边处理后约四分之三浸入 3.5% NaCl 溶液,试板间隔至少在 30 mm 以上,定期取出试板用水冲洗,观察涂层是否有变色、起皱、破裂、脱落及表面锈点、生锈现象等。

2 结果与讨论

2.1 TGP 的结构表征

2.1.1 FTIR 及 XRD 分析

图 4 为 TiO_2 、 TiO_2 -GOTS、POSS、TGP 的 FTIR 图谱。从 TiO_2 的 FTIR 图可以看出,在 3445 cm^{-1} 处为 TiO_2 羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰, 1628 cm^{-1} 处应是 $\text{Ti}-\text{OH}$ 弯曲振动吸收峰, 1385 cm^{-1} 处是 CH_2 变形振动吸收峰, 750 cm^{-1} 附近峰为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的吸收峰^[12]。 TiO_2 -GOTS 的 FTIR 谱图上看出,在 3445 cm^{-1} 处 $\text{N}-\text{H}$ 吸收峰减弱以及 1080 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}$ 键吸收峰出现说明了 GOTS 与 TiO_2 发生了反应。

从 POSS 的 FTIR 谱图上可看出,在 3445 cm^{-1} 处出现了 POSS 的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰,在 $2866\sim 2956\text{ cm}^{-1}$ 处为其结构中 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的吸收峰,在 1111 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰。

在 TGP 的 FTIR 图谱中可以发现,在 $2866\sim 2956\text{ cm}^{-1}$ 、 1111 cm^{-1} 处分别出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动吸收峰,从位于 3445 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰较强以及位于 1060 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰消失可以表明环氧基与氨基进行了反应,TGP 的 FTIR 谱图中 1600 cm^{-1} 处吸收峰变大变宽均表明 POSS 接枝到 TiO_2 表面。综上所述,说明了 GOTS 与 POSS 对 TiO_2 纳米颗粒进行了改性。

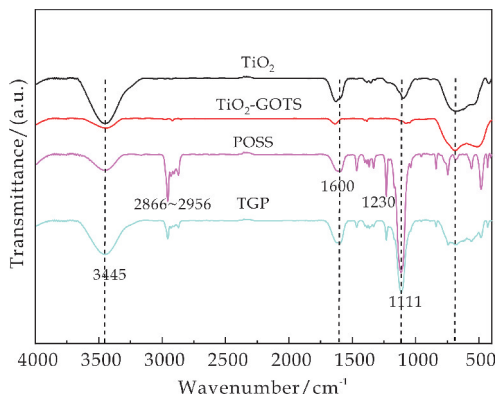


图 4 TiO_2 改性前后的 FTIR 图

图 5 为 TiO_2 、POSS 和 TGP 的 XRD 图谱。未改性前 TiO_2 衍射峰的 2θ 分别为 27.5° 、 36.1° 、 39.2° 、 41.3° 、 44.1° 、 54.4° 、 56.7° 、 62.8° 、 64.2° 、 69.0° 、 69.8° ,为标准金红石型 TiO_2 衍射峰,POSS 主要衍射峰的 2θ 为 8.0° 、 8.9° 、 10.9° 。TGP 的 XRD 的谱图中具有 TiO_2 和 POSS 的主要衍射峰,说明 POSS 成功接枝到 TiO_2 上,实现了 POSS 对金红石型 TiO_2 的改性。

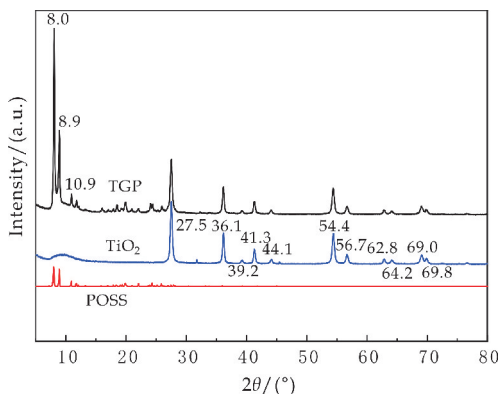
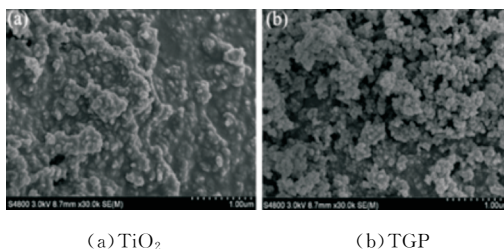


图 5 TiO_2 改性前后的 XRD 图

2.1.2 TGP 微观形貌分析

图 6 是 TiO_2 和 TGP 的 SEM 图。图 6(a) 是 TiO_2 表面 SEM 形貌图,呈现一种颗粒状聚集体,这是由于 TiO_2 羟基($-\text{OH}$)众多,遇水后导致 TiO_2 颗粒之间存在着较大的分子间作用力而吸附团聚,从而形成了密实的聚集体;图 6(b) 是 TGP 的 SEM 形貌,呈现松散的颗粒状,表面具有微纳米级粗糙结构,TGP 颗粒表面是由 POSS 改性形成的疏水层^[13,14]。



(a) TiO_2 (b) TGP

图 6 TiO_2 和 TGP 的 SEM 图

2.2 改性 TiO_2 的热稳定性、疏水性及分散性表征

图 7 为 TiO_2 、POSS 和 TGP 的 TGA 图谱。在 TiO_2 的 TGA 曲线上看出从开始就有质量损失,但是在整个温度区间曲线下降较小,说明质量损失较小,质量损失主要由 TiO_2 中的水分挥发和不稳定基团分解所引起,说明了 TiO_2 热稳定性较好。从 POSS 的 TGA 曲线可以看出,在 300°C 前质量损失小为水分挥发,在 $300^\circ\text{C}\sim 380^\circ\text{C}$ 之间质量损失最大约为 63.71%,主要是其碳氢骨架的分解所造成,最终样品残余量为 21.48%,表明 POSS 的

热稳定性不好.

从图 7 看出,TGP 的质量损失大约有三个阶段,分别为 250 ℃ 以下表面吸附水的分解,250 ℃ ~350 ℃ 之间 Ti—OH 和碳氢骨架的分解,失重率约为 31.65%;350 ℃ ~450 ℃ 之间 Si—O 骨架及残余有机物的分解,质量损失 4.03%,最终残余量为 42.44%. 结果表明,TGP 的热稳定性比 TiO₂ 有所下降,但是比 POSS 有明显提升.

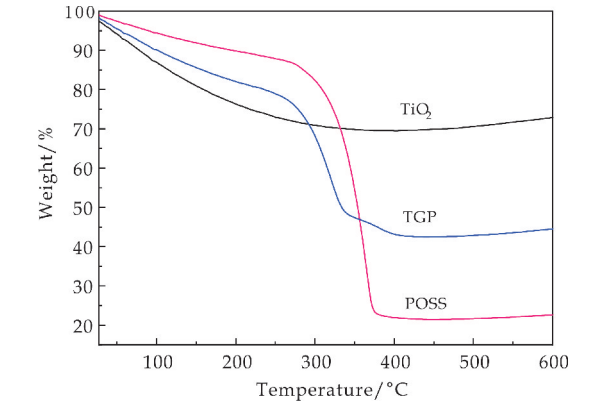


图 7 TiO₂ 改性前后的 TGA 图

图 8 为 TiO₂ 和 TGP 的膜与粉末水接触角测试结果. 图 8(a) 表示 TiO₂ 粉末水静态接触角为 11.7°,说明纳米 TiO₂ 表面是亲水性的;图 8(b) 显示 TGP 静态水接触角为 164.5°,达到了超疏水材料的要求,说明经过 GOTS 和 POSS 的改性使 TiO₂ 为疏水性的;图 8(c) 表明滴在 TiO₂ 纳米粉体上的水会瞬间被吸收;图 8(d) 显示了水滴在 TGP 纳米粉体上呈球状,说明了 TGP 纳米粉体疏水效果,说明了纳米 TiO₂ 亲水性和纳米 TGP 疏水效果.

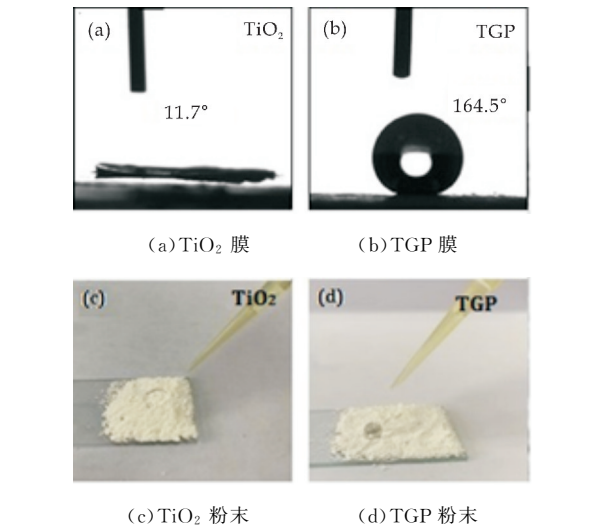


图 8 TiO₂ 和 TGP 的膜与粉末水接触角测试图

图 9 为 TGP 粉体在不同溶剂(从左至右依次为:乙醇、DMF、甲苯、DMSO)中不同时间段(2 h、1 d、3 d)的分散液稳定性效果图. 由图 9(a₁~d₁) 可知,在分散初期 2 h 内,TGP 在不同有机溶剂中分散的较为良好,均呈现均匀稳定状态,经过 1 d 的静置处理后,由图 9(a₂) 可知,分散到乙醇中的 TGP 粉体大部分已发生了沉降,溶液较其他三种(如图 9(b₂~d₂))更为清澈;同比分散在 DMF 中的 TGP 粉体(如图 9(b₂)),只有少部分沉降,不及图 9(a₂) 严重;而分散在甲苯和 DMSO 中的粉体基本未发生任何沉降变化. 再次延长静置时间至 3 d 后,如图 9(a₃~d₃) 所示,乙醇分散液中 TGP 粉体(如图 9(a₃))完全沉降于瓶底,DMF 分散液中 TGP 粉体(如图 9(b₃))也已大部分发生沉降;而甲苯分散液(如图 9(c₃))仍未发生变化,粉体均匀分散良好,DMSO 分散液(如图 9(d₃))也仅有小部分沉降. 综上可知,TGP 粉体在不同溶剂中的分散稳定性为:甲苯>DMSO>DMF>乙醇.

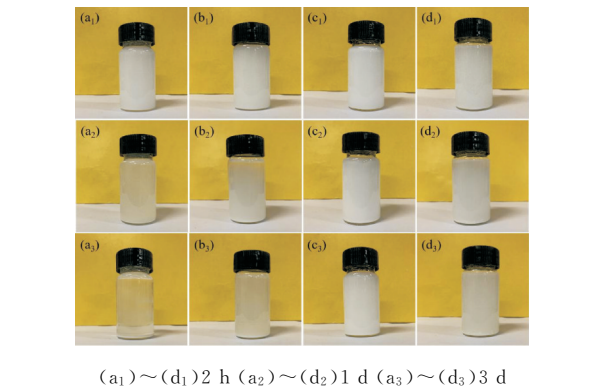


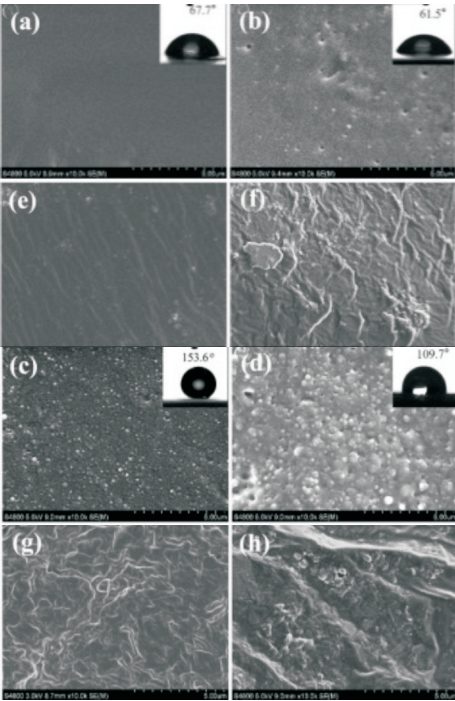
图 9 TGP 在不同溶剂中(从左至右依次为:乙醇、DMF、甲苯、DMSO)的分散稳定性

2.3 TGP/WEP 纳米复合涂层微观形貌分析

图 10(a)~(d) 和图 10(e)~(h) 分别为 TGP 涂层表面及断面的 SEM 形貌. 图 10(a)~(d) 是依次从平滑致密表面、稍有微小凹陷表面到布满微米级凸凹结构的表面,分别对应 WEP 表面、0.6% TiO₂/WEP 的表面、0.6% TGP/WEP 表面及 1% TGP/WEP 表面,水接触角分别为 67.7°、61.5°、153.6° 和 109°,说明改性纳米 TGP/WEP 的复合涂层具有疏水效果,而且疏水效果与纳米粒子及表面纳米级凸凹形貌有关系,其中 0.6% TGP/WEP 表面纳米级凸凹结构比 1% TGP/WEP 表面更为细小均匀,说明了 0.6% 的 TGP 纳米粒子是一个适合的用量,1% 的 TGP 在树脂中反而有聚集的现象. TGP 纳米颗粒与 WEP 的在成膜过程中产生微相分离现象,形成以疏水 TGP 纳米颗粒凸起结

构,涂层表面可产生莲花效应.

图 10(e)~(h)依次显示了上述 4 种涂层的断面相貌. 结果表明,WEP 涂层断面是平滑致密的脆性断面,0.6% TiO_2 /WEP 涂层断面呈现出韧性断裂形貌,0.6% TGP/WEP 和 1% TGP/WEP 涂层的断面为明显的韧性断裂形貌,断裂面可见明显的山脊状花纹及韧窝状花纹,其中 0.6% TGP/WEP 的断面更为均匀.



(a)WEP 表面 (b)0.6% TiO_2 /WEP 表面 (c)0.6% TGP/WEP 表面 (d)1% TGP/WEP 表面 (e)WEP 断面 (f)0.6% TiO_2 /WEP 断面 (g)0.6% TGP/WEP 断面 (h)1% TGP/WEP 断面

图 10 涂层表面和断面 SEM 形貌和水接触角

2.4 TGP/WEP 复合涂层吸水率及附着力

图 11 为在水中浸泡时间对于涂层吸水率的影响. 结果表明,涂层吸水率与浸泡时间成正比,不同涂层的吸水率不同. 其中 0.6% TiO_2 /WEP 复合涂层的吸水率最大,在浸水 168 h 时的吸水率达到了 15.68%,这是由于 WEP 和 TiO_2 都具有很强的亲水性,形成的 TiO_2 /WEP 复合涂层吸水率也较高. TGP/WEP 复合涂层的吸水性明显小于 TiO_2 /WEP 涂层,0.6% TGP/WEP 和 1% TGP/WEP 涂层在浸泡 168 h 时的吸水率分别为 5.27% 和 7.87%,说明 TGP/WEP 纳米复合涂层阻止水与金属基体的接触,具有良好疏水性,因此 0.6% TGP/WEP 复合涂层具有良好的疏水防腐效果.

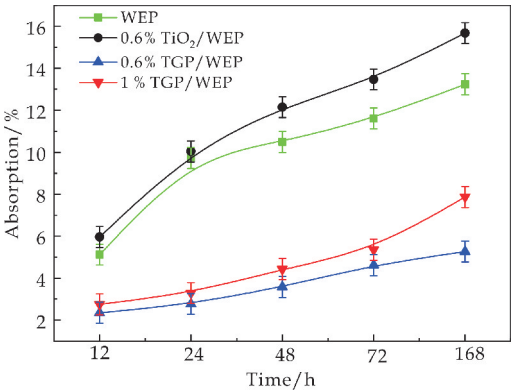


图 11 水中浸泡时间对涂层的吸水率的影响

图 12 为涂层粘附力测定图. 从图 12 可以看出,所有涂层的切割边缘完全平滑,无脱落. 根据附着力等级表判定为 0 级,说明对复合涂层附着力较强.

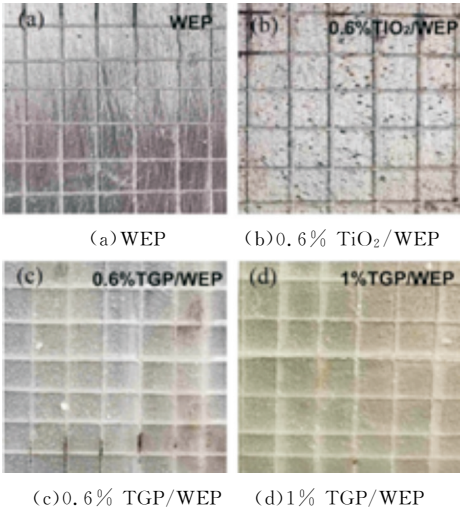


图 12 涂层附着力测试结果

2.5 复合涂层表面超景深显微镜分析讨论

图 13 为涂层的超景深显微镜图. 通过在低倍镜下观测各复合涂层的 2D 形貌变化. 可以看到,图 13(a)中的空白 WEP 涂层表面较为致密光滑,不具有微米级凹凸不平的粗糙结构,因此水接触角测试显示其不具有疏水性. 光亮的明暗程度代表了涂层表面高峰与低谷所处的不同立体位置;图 13(b)涂层中由于掺有 0.6% TiO_2 /WEP 纳米粒子稍显不平滑,呈现有亲水表面;图 13(c)~(d)的表面形成了由纳米 TGP 离子凸起形成的微纳米级(1~50 μm)粗糙结构,其中 0.6% TGP/WEP 涂层的纳米级粗糙结构比起 1% TGP/WEP 涂层的更为均匀,说明 1% TGP/WEP 中发生了纳米粒子团聚现象. 形成这种纳米级粗糙表面形貌的原因是 TGP 具有疏水性,在复合涂层成膜过程 TGP 与 WEP 发生相分离造成了涂层表面的凸起,形成了莲花效应,具有超疏水和自清洁的作用.

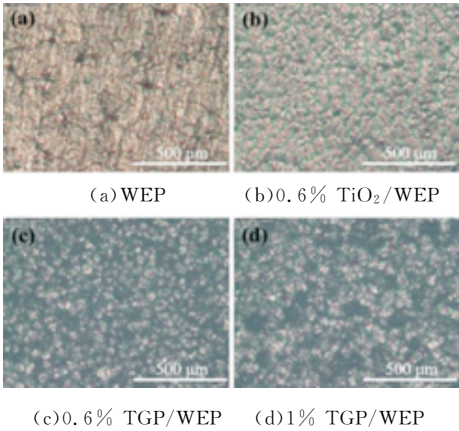


图 13 涂层的超景深显微镜图

2.6 复合涂层紫外光辐射分析

图 14 为 UV 辐射时间对涂层水接触角的影响。结果表明,随着 UV 照射时间延长涂层水接触角降低。其中 0.6% TiO₂/WEP 涂层和 1% TGP/WEP 涂层相对于 WEP 和 0.6% TGP/WEP 涂层的水接触角下降较大。0.6% TiO₂/WEP 涂层在紫外光辐射 168 h 时水接触角降低了 6.4°,这主要是由于 TiO₂ 在紫外光的诱发下光电反应促使表面吸附空气中水分子生成羟基自由基,提高的亲水性,促使表面水接触角的降低。而 0.6% TGP/WEP 涂层经过 168 h 紫外光照射水接触角下降 0.9°,说明改性 TiO₂ 降低了其光敏感性,不会发生光敏化学反应而导致亲水性增加^[15-17]。

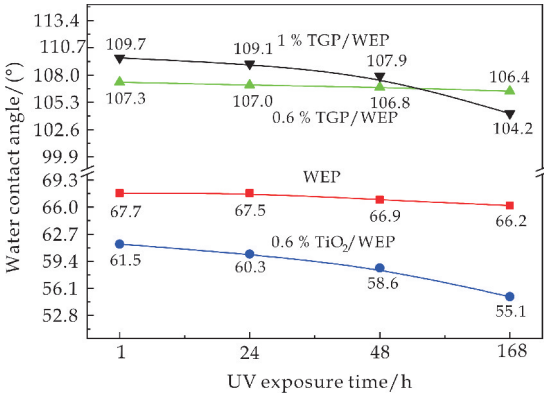
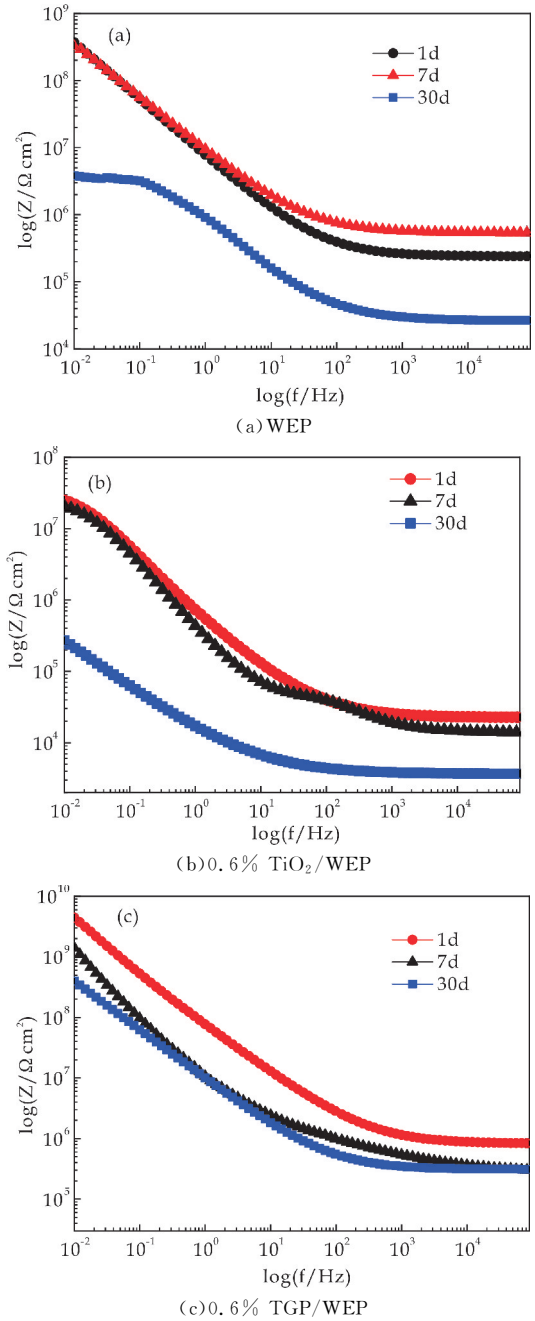


图 14 UV 辐射时间对涂层的水接触角的影响

2.7 复合涂层电化学防腐性能分析

图 15 为涂层的电化学阻抗图。图 15(a)显示 WEP 涂料的阻抗模量 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值在 1 d 和 30 d 时分别为 $3.72 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $3.81 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明阻隔性能较弱且随着浸泡时间延长而降低;图 15(b)表明 0.6% TiO₂/WEP 复合涂层阻抗模量 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值在 1 d 和 30 d 时分别为 $2.49 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $2.69 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明了 0.6% TiO₂/WEP 涂层抗腐蚀能力较纯 WEP 有所下降,

这是由于 TiO₂/WEP 复合涂层的亲水性强,容易使腐蚀性介质渗入金属基体发生腐蚀;图 15(c)显示 0.6% TGP/WEP 复合涂层在浸泡 1 d 和 30 d 时阻抗模量 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值分别为 $4.41 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $3.98 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相对于 WEP 及 0.6% TiO₂/WEP 涂层的阻抗有较大的提高,这归因于 TGP/WEP 复合涂层表面形成了纳米级粗糙疏水界面产生超强疏水及阻隔效应;图 15(d)显示 1% TGP/WEP 涂层的阻抗模量 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值在 1 d 和 30 d 时分别为 $7.08 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1.68 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明其抗腐蚀能力低于 0.6% TGP/WEP 涂层,这是由于纳米 TiO₂ 掺量增加使其产生聚集凝结导致涂层表面存在孔洞。



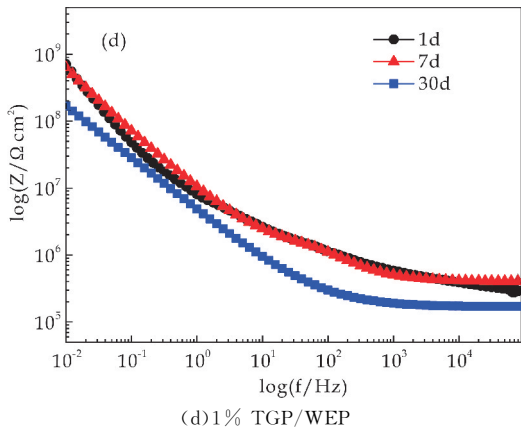


图 15 涂层的电化学阻抗图

2.8 复合涂层等效电路拟合分析

图 16 显示了涂层的等效电路与拟合参数. R_c 通常用于评估涂层的物理阻隔性能^[11], R_{ct} 为金属表面的电荷转移电阻, 用于表示金属基材的抗腐蚀性能^[12,13]. 依据 EIS 测试结果可以计算得到涂层的 R_c 和 R_{ct} 值, 分别如图 16(a)和图 16(b)所示. 结果表明, WEP 和 0.6% TiO_2/WEP 涂层的 R_c 值在浸泡过程中均相对较低, R_c 值从浸泡 1d 时的 $2.26 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 30 d 时的 $2.95 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 而 0.6% TGP/WEP 涂层在浸泡 1 d 和 30 d 时的 R_c 值分别为 $3.72 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1.17 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层的 R_{ct} 值演变与 R_c 值有相似变化, 结果说明了掺有 0.6% TGP/WEP 涂层的防腐蚀的效果最好.

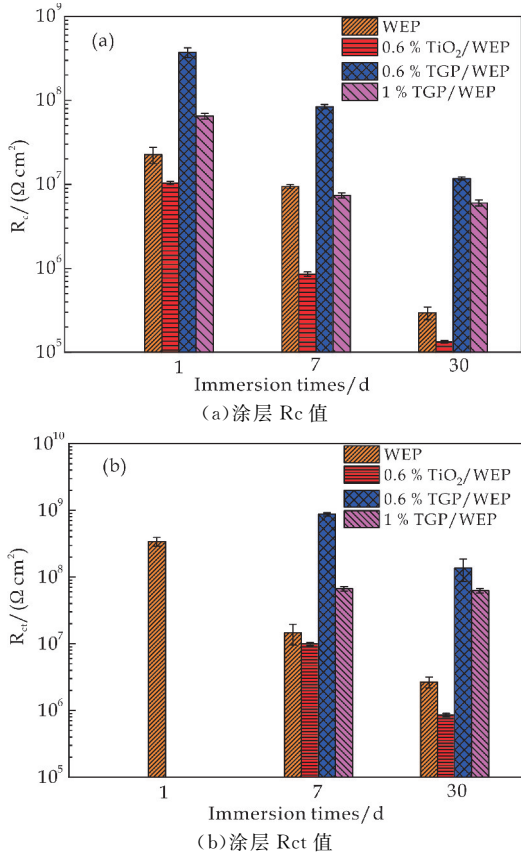


图 16 涂层的等效电路模型与拟合参数

2.9 复合涂层耐盐水性分析

表 1 为涂层耐盐水性测试结果. 从表中可看出, 0.6% TiO_2/WEP 复合涂层与 WEP 涂层在 3.5% NaCl 溶液浸泡 72 h 出现了鼓泡和破裂, 在浸泡 720 h 时完全破裂腐蚀, 这是由于这两种涂层亲水性强, 盐水容易渗透, 也说明了纳米 TiO_2 不能提高涂层的防腐性能. 0.6% TGP/WEP 和 1% TGP/WEP 的复合涂层在浸泡 336 h 才出现了腐蚀现象, 而且 0.6% TGP/WEP 涂层比 1% TGP/WEP 涂层防腐能力好.

表 1 制备的所有涂层的耐盐水性测试

涂层类别	浸泡时间/h				
	24	72	168	336	720
WEP	完整无损	鼓泡破裂	少许锈点	成块锈斑	腐蚀严重
0.6% TiO_2/WEP	完整无损	鼓泡破裂	少许锈点	成块锈斑	腐蚀严重
0.6% TGP/WEP	完整无损	完整无损	完整无损	鼓泡	少许锈点
1% TGP/WEP	完整无损	完整无损	鼓泡破裂	少许锈点	成块锈斑

3 结论

- (1) γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GOTS) 依次与纳米 TiO_2 和氨丙基异丁基聚多面体硅氧烷 (POSS-NH₂) 反应制备了改性的 TiO_2 (TiO_2 -GOTS-POSS, TGP), TGP 具有超疏水性.
- (3) 将 TGP 与水性环氧树脂 (WEP) 混合制备复合涂料, 形成涂层的表面是由纳米凹凸不平的表面构成, 其表明具有莲花效应的超疏水效果, 水接触角为 153.6° , 涂层的附着力强, 韧性增加, 具有优异的抗紫外性及热稳定性.
- (4) 电化学阻抗、等效电路拟合分析及耐盐水性测试表明, 复合涂层具有金属防腐性能好, 归因于纳米复合涂层的纳米级疏水颗粒构成了致密的微纳米粗糙表面, 形成了有效防护及抗腐蚀作用.

参考文献

[1] 张广鑫, 王文博, 李 胜. 水性环氧树脂的制备与应用研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2020, 29(8): 58-62.

[2] 叶昌钦, 陈炳耀, 姚荣茂, 等. 水性环氧防腐涂料的制备及应用性能研究[J]. 化学与粘合, 2020, 42(4): 272-274.

[3] 吴杨敏, 周升国, 路光明, 等. 环氧树脂水性化制备技术及防腐性能研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 135-142.

[4] 黄仕文, 计静琦, 刘述梅, 等. 水性环氧树脂及其纳米复合材料研究进展[J]. 广东化工, 2019, 47(23): 40-43.

[5] Yang Z, Wang L, Sun W, et al. Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning[J]. Applied Surface Science, 2017, 401(9): 146-155.

[6] Wu L K, Zhang X F, Hu J M. Corrosion protection of mild steel by one-step electrodeposition of superhydrophobic silica film[J]. Corrosion Science, 2014, 85(4): 482-487.

[7] Li L J, Zhang Y Z, Lei J L, et al. A facile approach to fabricate superhydrophobic Zn surface and its effect on corro-

- sion resistance[J]. Corrosion Science, 2017, 85(2): 174-182.
- [8] Liu J H, Yu Q, Yu M, et al. Silane modification of titanium dioxide-decorated graphene oxide nanocomposite for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings on AA-2024[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744(28): 728-739.
- [9] Li X W, Song R G, Jiang Y, et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles and its effect on the properties of fluoropolymer/TiO₂ nanocomposite coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 276(3): 761-768.
- [10] Lenz D M, Delamar M, Ferreira C A. Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 540: 35-44.
- [11] Ren J F, Bei Qian, Li J Z, et al. Highly efficient polypyrrole sensitized TiO₂ nanotube films for photocathodic protection of Q235 carbon steel[J]. Corrosion Science, 2016, 111(21): 596-601.
- [12] Ye Y W, Liu Z Y, Liu W, et al. Superhydrophobic oligoaniline-containing electroactive silica coating as pre-process coating for corrosion protection of carbon steel[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348(28): 940-951.
- [13] 马 瑞, 江 琦. 由无机特殊表面结构构造的超疏水材料[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4 119-4 130.
- [14] 何金梅, 何 姣, 袁明娟, 等. 高稳定性超疏水材料研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(7): 3 013-3 027.
- [15] Visser P, Meeusen M, Garcia Y G, et al. Electrochemical evaluation of corrosion inhibiting layers formed in a defect from lithium-leaching organic coatings[J]. Journal of the Electrochemical Chemistry, 2017, 164(17): 396-406.
- [16] Visser P, Garcia Y G, Mol J M, et al. Mechanism of passive layer formation on AA2024-T3 from alkaline lithium carbonate solutions in the presence of sodium chloride[J]. Journal of the Electrochemical Chemistry, 2018, 165(6): 60-70.
- [17] Cui M, Ren S, Chen J, et al. Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets[J]. Applied Surface Science, 2017, 397(3): 77-86.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 39 页)

- [11] Makkliang Fonthip, Kanatharana Proespichaya, Thavarungkul Panote, et al. Development of magnetic micro-solid phase extraction for analysis of phthalate esters in packaged food[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 275-282.
- [12] Marta Wierucka, Marek Biziuk. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 59: 50-58.
- [13] Lian Wen, Lu Liu, Xia Wang, et al. Spherical mesoporous covalent organic framework as a solid-phase extraction adsorbent for the ultrasensitive determination of sulfonamides in food and water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 625: 461 275.
- [14] Chen L, He Y T, Lei Z X, et al. Preparation of core-shell structured magnetic covalent organic framework nanocomposites for magnetic solid-phase extraction of bisphenols from human serum sample[J]. Talanta, 2018, 181: 296-304.
- [15] Chen Yajing, Xiong Zhichao, Peng Li, et al. Facile preparation of core-shell magnetic metal-organic framework nanoparticles for the selective capture of phosphopeptides[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(30): 16 338-16 347.
- [16] Yulong Xu, Xiaofei Shi, Rui Hua, et al. Remarkably catalytic activity in reduction of 4-nitrophenol and methylene blue by Fe₃O₄@COF supported noble metal nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118 142.
- [17] Arash Asfaram, Ebrahim Alipanahpour Dil, Payam Arabkhani, et al. Magnetic Cu/CuO-GO nanocomposite for efficient dispersive micro-solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from vegetable, fruit and environmental water samples by liquid chromatographic determination[J]. Talanta, 2020, 218: 121 131.
- [18] Arash Asfaram, Ebrahim Alipanahpour Dil, Payam Arabkhani, et al. Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples[J]. Talanta, 2018, 178: 211-221.
- [19] Yih Hui Boon, Nur Nadhirah Mohamad Zain, Sharifah Mohamad, et al. Magnetic poly(β -cyclodextrin-ionic liquid) nanocomposites for micro-solid phase extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in rice samples prior to GC-FID analysis[J]. Food Chemistry, 2019, 278: 322-332.
- [20] Suling Zhang, Weixuan Yao, Jianbo Ying, et al. Polydopamine-reinforced magnetization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the air-water environment[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1 452: 18-26.
- [21] Ali Mehdinia, Hosein Haddad, Shahla Mozaffari. Polyimide-coated magnetic nanoparticles as a sorbent in the solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples[J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(17): 3 418-3 427.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0070-05

纳米级 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ 粒子的微流控合成及其有机污染物的吸附分离应用

高可奕, 杨百勤, 雷 蕾, 王丽霞, 杨 冬*

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:多孔二氧化硅作为良好的有机物吸附材料已经用于废水的处理,此外结合具有超顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子,使材料具有了吸附分离的新特性.采用了微流控技术,搭建了基于液滴反应的微流控装置,高效、快速地合成了纳米级四氧化三铁@二氧化硅@多孔二氧化硅($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$)结构的粒子,以亚甲基蓝(MB)为模型,检测粒子的吸附能力.通过透射电子显微镜(TEM)、傅立叶红外光谱(FTIR)、多功能振动样品磁强计(VSM)、粉末 X-射线衍射(XRD)等表征手段,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ 纳米粒子进行了形貌、成份、磁学特性及表面性能表征. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ 纳米粒子对 MB 吸附实验,在 pH 10 左右,可达到最大吸附量为 101.9 mg/g,重复使用四次后吸附效率可达到 88%.

关键词:微流控技术; MB 吸附; 磁性多孔硅
中图分类号:O631; TB324 **文献标志码:** A

Microfluidic synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ nanoparticles used for the removal of organic pollution

GAO Ke-yi, YANG Bai-qin, LEI Lei, WANG Li-xia, YANG Dong*

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

Abstract: Porous silica nanoparticles, as an excellent adsorbent, has been widely used in the removal of organic dyes. To facilitate the adsorption and separation in wastewater treatment, we synthesized novel nanoparticles to combine the advantages of porous silica nanoparticles with super-paramagnetism of Fe_3O_4 nanoparticles. In this paper, we built a microfluidic device based on a droplet reaction to efficiently and rapidly synthesize composite nanoparticles with the structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$. Moreover, methylene blue (MB) was explored as the model to measure the removal efficiency of our homemade composite nanoparticles. By means of transmission electron microscopy (TEM), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometer (VSM), powder X-ray diffraction (XRD), the morphology, composition, magnetic properties, and surface property of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ nanoparti-

* 收稿日期:2021-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(21505089); 国家博士后第 61 批面上基金二等项目(202101710)

作者简介:高可奕(1995—),男,河南三门峡人,在读硕士研究生,研究方向:微流控技术制备复合微球

通讯作者:杨 冬(1979—),女,河南郾城人,副教授,博士,研究方向:纳米生物化学分析方法,yangdong@sust.edu.cn

cles were characterized. The maximum adsorption capacity of MB reached 101.9 mg /g in solutions (pH 10), and the adsorption efficiency reached 88% after four times usage.

Key words: microfluidic technology; methylene blue; magnetic porous silicon

0 引言

现代工业,包括纺织、造纸、油漆生产等易排放含有高含量的有机染料的废水,这些染料具有着高毒性及致癌性,对人类、野生生物及微生物环境造成不利的影响. 其中废水中的碱性污染物如亚甲蓝(MB)就会对人体造成巨大伤害,体内含量过高时,会出现如抽搐、呼吸困难、皮肤刺激和眼部灼伤等症状^[1],MB 具有复杂的芳族分子结构,热稳定性和光稳定性强,不易生物降解性,因此在体内会造成长时间的伤害. 如何有效的去除含有有机染料的废水,亟需开发一种快速、价廉且高效的方法,在有害污染物释放至环境中之前,从废水中去除.

多种物理化学处理技术,例如超滤^[2]、光降解^[3]、萃取和吸附^[4,5],已被开发用于吸附 MB. 在这些方法中,吸附系统简单,经济且易于操作,因此为去除 MB 提供了令人欣喜的结果. 介孔二氧化硅材料(mesoporous SiO_2 , mSiO_2)具有高比表面积、大孔、均匀的孔径分布和开孔结构,是理想的吸附材料^[6],可用于大规模有机污染物的吸附. 但是传统吸附材料需要额外的分离步骤才能从废水中去除这些吸附剂,分离回收困难,因此在污染物吸附中的应用受到了限制. 磁性材料,特别是超顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子,由于其特有的磁分离特性,为新型吸附分离体系提供了新颖的吸附分离方案^[7,8]. 因此,以超顺磁性 Fe_3O_4 为核,介孔 SiO_2 为壳,用于高效净化环境污染物的这种方案被寄予厚望.

对于磁硅复合材料的合成,采用传统方法,存在着产量低、重复性差、反应时间长的问题,不利于材料性能的提升及批量化生产^[9,10],阻碍了纳米粒子材料的后续应用. 微流控技术为可控合成微米、纳米材料提供了一个新的平台^[11]. 由于微流控可实现反应物更加充分的混合、反应微量化,生产成本低,易于扩展,反应动力学及参数的单独调控,可实现快速筛选及优化材料性能,为纳米材料及核壳结构的纳微米材料合成提供了新的方案^[12-14].

在这项工作中,本文构建了一种新型的微流控装置,成功合成了纳米级四氧化三铁@二氧化硅@多孔二氧化硅($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$)粒子,这种磁核介孔二氧化硅壳的结构可有效保护磁核在废

水中不被侵蚀,又含有大量的孔隙实现吸附功能,通过对材料的表征探究了材料对 MB 的最佳吸附条件、吸附量,以及对材料的重复使用性能进行了探索.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

正硅酸乙酯(TEOS),六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),乙二醇(CH_2OH_2),无水乙酸钠(CH_3COONa),无水乙醇,氨水,十六烷基溴化氨,丙酮,液体石蜡,亚甲基蓝(MB)均来自国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂胶(Devcon)购自美国得复康有限公司;自制去离子水,以上试剂均为分析纯,无需进一步纯化即可使用.

1.1.2 主要仪器

透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司;傅里变换红外光谱分析仪(FT-IR),德国布鲁克 Bruker 公司;X-射线粉末衍射仪(XRD),德国布鲁克 Bruker 公司;紫外可见分光光度计(UV-Vis),美国安捷伦 Agilent 公司;多功能振动样品磁强计(VSM),美国 Quantum Design 公司.

1.2 微流控装置的搭建

微流控的搭建是在文献[15]的基础上加以改进,图 1 为搭建的微流控装置示意图. 组件包括注射泵、聚四氟乙烯管、烧杯、由两个内径为 $120\ \mu\text{m}$ 的针头和 1 mm 内径聚四氟乙烯管组成的 Y 型微流控装置. 首先,将针头从两侧 45° 刺入,使针头在聚四氟乙烯管内中心处成 90° 相交. 其次,使用环氧树脂胶进行密封固定. 最后,两针头分别连接注射泵输送液相,做为连续相 1 和连续相 2,聚四氟乙烯管连接注射泵输送油相,作为载流相.

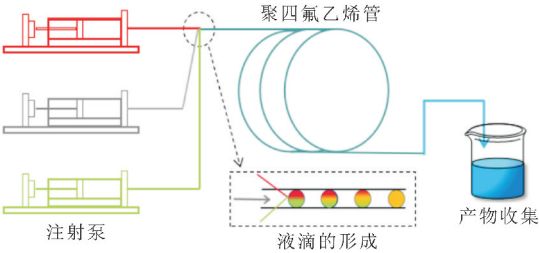


图 1 微流控装置示意图

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 的制备

Fe_3O_4 的制备是参考之前的工作^[16], 采用水热法进行合成. 简单来说, 将 2.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 7.2 g 的 CH_3COONa 溶于 100 mL 乙二醇中, 搅拌均匀得到亮黄色溶液, 将溶液转移到聚四氟乙烯内衬中放入不锈钢反应釜中在 200 °C 下反应 8 h, 冷却至室温得到黑色磁性纳米粒子, 用乙醇和水分别洗三次, 最终保存在 4 °C 的水溶液中. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 的合成可分为两步进行:

第一步: 进行 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的合成. 首先取制备好的 Fe_3O_4 纳米粒子 50 mg 用 0.1 mol/L HCl 水溶液(50 mL)通过超声处理后, 均匀分散在 20 mL 去离子水中并添加 1 mL 氨水作为连续相溶液 1, 将 50 μL 的 TEOS 溶于 20 mL 无水乙醇中作为连续相 2, 液体石蜡作为载流相. 其次将载流相以 1 000 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度通过注射泵注入聚四氟乙烯管道中, 当管道内充满液体石蜡后, 再以 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度通入连续相 1 和连续相 2, 由于连续相油相对载流相水相存在较大的剪切力, 将连续相溶液在针口处切割成均匀的液滴, 并通过载流相的作用在管道内匀速流动反应, 最后通过调整管长进行时间控制, 5 min 后溶液从管道内流出后在烧杯内收集, 磁分离后用乙醇和水清洗 3 次得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子.

第二步: 进行 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 的合成. 将 50 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 溶于 30 mL 去离子水中并添加 1 mL 氨水和 0.3 g 的 CTAB 搅拌 30 min 使其充分混合作为连续相 1, 100 μL 的 TEOS 溶于 40 mL 无水乙醇作为连续相 2, 液体石蜡作为载流相, 同样待管道内充满液体石蜡后开始输送连续相溶液, 连续相 1, 2 与载流相流速分别为 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 和 1 000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 通过调整管长, 将反应时间控制为 10 min, 溶液从管道流出通过烧杯收集, 磁分离后用乙醇和水分别清洗 3 次得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 纳米粒子.

1.4 pH 值对吸附性能影响的测试

在烧杯中, 以 20 mg/L 制备 200 mL MB. 将 MB 溶液的初始 pH 从 2 调节至 10, 并将 25 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 分散在溶液中. 使用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 溶液进行 pH 值调节. 将锥形烧瓶放入电动振荡器中, 并在 200 rpm 和 25 °C 下震荡 60 min 定期收集样品, 并使用磁铁分离悬浮的固体. 使用紫外可见分光光度计分析剩余溶液的 MB 浓度.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 的表征

Y 型微流控装置示意图如图 2 所示. 连续相 1 和连续相 2 分别输送 Fe_3O_4 纳米粒子和正硅酸乙酯的乙醇溶液和氨水, 两种连续相在针管前段汇合, 通过高流速下的载流相对连续相产生的剪切力, 将连续相溶液切割成单分散的小液滴, 每一个小液滴成为一个微型的反应器, 两种连续相溶液在载流相的承载作用下继续向前流动, 促进了液滴中两种溶液的快速混合, 这种液滴微型反应器, 不仅加快了反应的快速进行, 通过对连续相流速的控制, 精准的调控反应溶液用量, 进而实现了对纳米粒子形貌的调控.

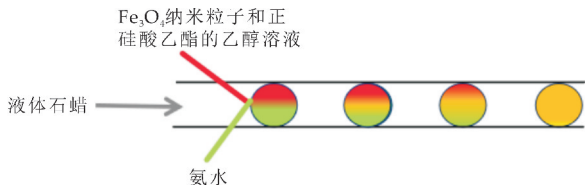
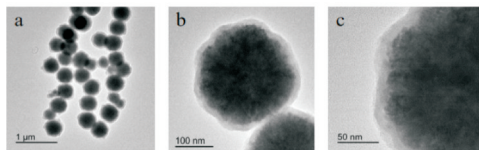
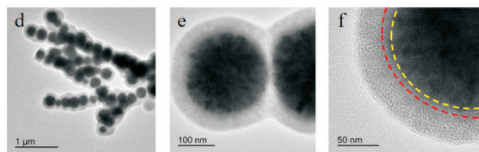


图 2 Y 型微流控装置液滴生成示意图

TEM 观察所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子(如图 3(a)、(b)、(c)所示). Fe_3O_4 纳米粒子为球形, 平均粒径约为 300 nm, 其外部均匀的包覆 SiO_2 壳层, 厚度约 10 nm.



(a)、(b)、(c) 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 不同放大倍数的 TEM 图



(d)、(e)、(f) 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 不同放大倍数的 TEM 图

图 3 各阶段产物 TEM 图

图 4 所示为 Fe_3O_4 核/ SiO_2 壳纳米粒子的 FT-IR 图谱, 位于 1 080 cm^{-1} 、789 cm^{-1} 处特征峰对于 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动峰, 943 cm^{-1} 左右出现的特征峰是 Si—OH, 位于 1 625 cm^{-1} , 1 413 cm^{-1} 可能归因于所制备的 Fe_3O_4 具有的一COOH 的特征峰^[17], 580 cm^{-1} 对应了 Fe—O 特征峰, 在 Fe_3O_4 核/ SiO_2 壳纳米粒子的红外图

谱上峰位不明显可归因于硅壳的形成,至此也证明了壳层的成份为 SiO₂, SiO₂ 纳米壳层的存在^[18], 提供了一层保护壳,有利于 Fe₃O₄ 在溶液中的稳定分散,同时在后续的吸附实验中,也可以保护磁芯 Fe₃O₄ 纳米粒子免被污染.

为了引入具有孔隙的纳米结构,以 CTAB 作为造孔剂,在 Fe₃O₄@SiO₂ 表面形成模板, SiO₂ 低聚物通过库仑力与表面活性剂模板的相互作用,组装在 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米粒子表面上再形成一层壳.厚度约为 35 nm,如图 3(d)、(e)、(f)所示.

在致密的 SiO₂ 层外又生长了一层具有多孔结构的 SiO₂ 纳米粒子,图 5 为比表面分析结果.从结果中可以得出,其显示出典型的 IV 型曲线,外层壳层具有多孔结构,由 Brunauer-Emmett-Teller 法计算得到介孔载体的比表面积为 826.05 m²/g,因此,可以确定所制备的材料为 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子.这种结构既能很好的保护磁核又具有多孔结构,有望成为磁性吸附分离良好的载体材料.

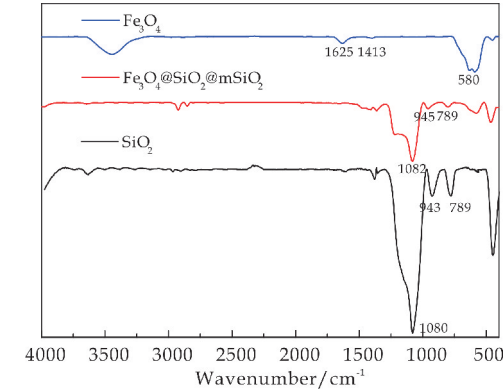


图 4 三种材料的 FT-IR 图谱

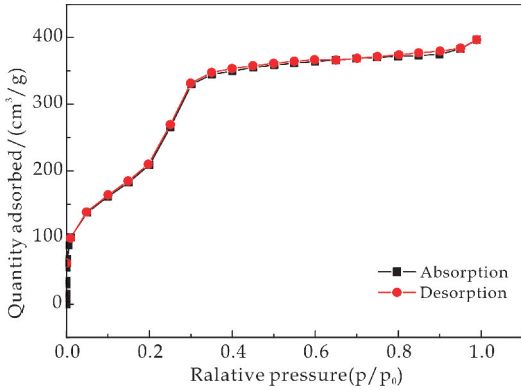


图 5 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子的氮气吸脱附等温线

为表征制备所得 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子的晶型及成份,进行了 XRD 分析.图 6 展示了磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的 XRD 谱图,其衍射峰分别

对应于 30.361°(220)、35.764°(311)、43.472°(400)、53.944°(422)、57.511°(511)和 63.165°(440),符合 Fe₃O₄ 纳米粒子标准卡片 JCPDS NO. 65-3107.对 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子的 XRD 分析,谱图中从 20°至 30°之间有一处宽峰,这可归因于外层形成的无定型 SiO₂ 纳米粒子,这表明 SiO₂ 成功的在磁性纳米粒子的表面生长,而且由 Fe₃O₄ 纳米粒子和 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子相似的 XRD 谱图中可以看出,在包覆 SiO₂ 前后,Fe₃O₄ 纳米粒子具有稳定的结构,但 SiO₂ 的包裹降低了衍射峰的强度.

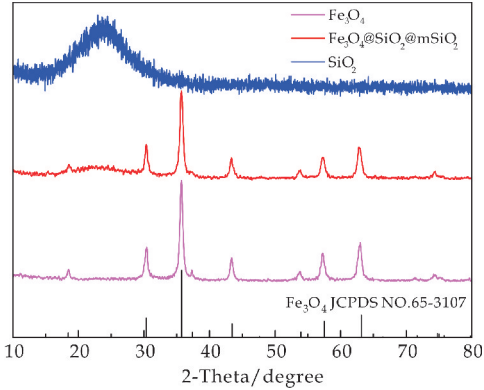


图 6 三种材料的 XRD 图谱

Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子的磁学性质对于后续的应用至关重要,因此,在室温下使用 VSM 研究了 Fe₃O₄ 纳米粒子、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 的磁学性能.磁场范围为-3~3 kOe,从图 7 可以看出 Fe₃O₄ 纳米粒子、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 在外加磁场下具有磁响应性,磁饱和强度分别为 71.9 emu/g、43.2 emu/g 和 26.1 emu/g.在外磁场磁矩为零时,没有滞磁现象的存在,这说明三种材料都具有超顺磁性,因此可以借助外部磁场从溶液中分离出来.而 Fe₃O₄@SiO₂、Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 饱和磁化强度低于 Fe₃O₄ 纳米粒子,可能归因于磁核 Fe₃O₄ 纳米粒子表面上的壳层厚度的增加.

2.2 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 的吸附应用性能

pH 值是影响介孔二氧化硅动态吸附亚甲基蓝(MB)的重要因素,在酸性条件下(pH 值 2~4),由于 H⁺ 在吸附位上与阳离子 MB 竞争,而碱性条件下可能有利于亚甲基蓝溶液中产生更多有机阳离子的季铵盐离子基团,还有可能是因为 OH⁻ 和亚甲基蓝分子发生了共吸附,增加了亚甲基蓝的吸附量^[19].所以,探究不同 pH 之下 Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ 纳米粒子对 MB 的吸附量的变化是至关重要的.

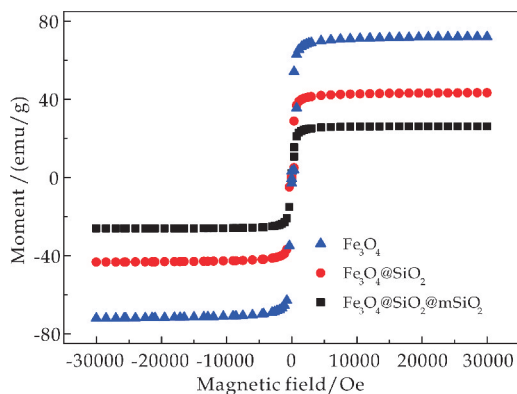


图 7 三种材料的 VSM 磁化曲线

在不同 pH 值下,采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子吸附溶液中的 MB. 如图 8 所示,随着 pH 的增大, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 的吸附能力也逐渐增大^[20]. 25℃下,在 pH 10 下,将 25 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子加入 20 mg/mL MB 溶液中震荡 60 min 后,外加磁场中分离 30 s 后的照片(如图 8 插图所示). $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子吸附了溶液中的 MB,在外加磁场下,纳米粒子向一侧聚集,因此溶液变为无色透明状态. 与其他材料(如活性染、硅酸盐)相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 具有良好的吸附作用,且具有便于分离的优势,为后续的应用提供了良好性能.

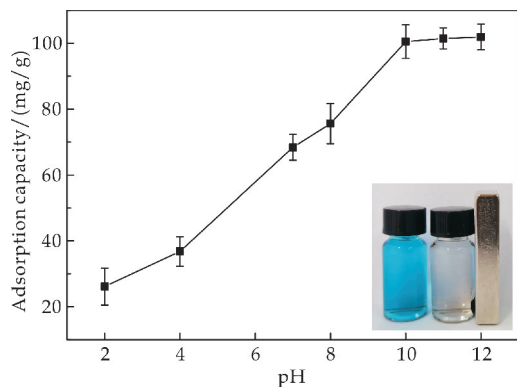


图 8 溶液 pH 对亚甲基蓝吸附能力的影响(插图 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子去除水溶液中的 MB 后,在外加磁场作用下的照片)

为了评估 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子的重复使用性能,进行了脱附实验. 结果表明,吸附的染料在酸性乙醇溶液中能够有效解吸,pH 值为 3 时,纳米粒子分散稳定性良好,且解吸效率可以达到 90% 以上.

如图 9 所示,吸附染料的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子在酸性乙醇溶液洗涤解吸后^[21],用去离子水处理并在 60℃ 下干燥过夜,再次循环使用,4 次循环后,吸附效率虽略有下降,但吸附率

仍然可达 88%. 这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子满足可重复利用的要求.

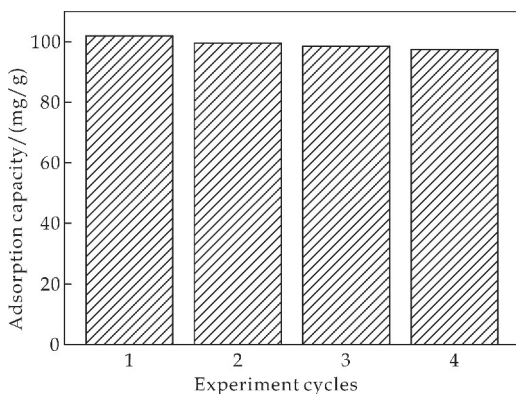


图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子在不同循环次数下的吸附能力

3 结论

本文搭建了一种便捷的微流控装置,通过精准的控制反应溶液的物质交换,加快了反应的进行,可高效、快速制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ 纳米粒子. 这种结构为磁核提供了分散稳定性、保持壳层的同时,外层的多孔结构可有效吸附 MB 有机染料,磁核可带动纳米材料在外加磁场下定向移动,简化分离步骤. 此外,还可以通过酸性乙醇溶液洗涤,回收吸附剂重复利用,有望在有机染料的去除分离中得到实际应用.

参考文献

- [1] Xiao X, Zhang F, Feng Z. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using $\text{NiO}/\text{MCM-41}$ composite[J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 65(2 015): 4-12.
- [2] Doke S M, Yadav G D. Novelities of combustion synthesized titania ultrafiltration membrane in efficient removal of methylene blue dye from aqueous effluent[J]. Chemosphere, 2014, 117(5): 760-765.
- [3] Subhan F, Aslam S, Yan Z. Correction to: Effective adsorptive performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ core shell spheres for methylene blue: kinetics, isotherm and mechanism[J]. Journal of Porous Materials, 2019, 26(6): 752-760.
- [4] Kuo W S, Ho P H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water[J]. Chemosphere, 2001, 45(1): 77-83.
- [5] Wang W, Liu S. Dual-target recognition sandwich assay based on core-shell magnetic mesoporous silica nanoparticles for sensitive detection of breast cancer cells[J]. Talanta: The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2018, 182(18): 306-313.

(下转第 80 页)

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0075-06

三金属 NiFeGa 水滑石材料的制备 及其电解水析氧性能

杨 阳, 王雯洁, 郭鹏飞, 朱 兵, 杨骞楠, 冯婉欣

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: NiFe 水滑石材料(NiFe-LDH)是非贵金属基析氧催化剂的基准催化剂. 如何进一步提升该催化剂的本征活性是一个巨大的挑战. 通过水热法将 Ga^{3+} 嵌入 NiFe-LDH 成功的制备了三金属 NiFeGa-LDH 电催化剂. 通过 X 射线衍射图、拉曼谱、傅里叶转换红外光谱以及扫描电子显微镜确定 Ga^{3+} 成功的嵌入了 NiFe-LDH 结构中. 电化学性能研究表明三金属 NiFeGa-LDH 具有良好的析氧活性和稳定性. 在 1.0 M KOH 溶液中, 当电流密度达到 $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 该催化剂的过电势只有 265 mV, 塔菲尔斜率为 $70\text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. 这也许是因为 Ga^{3+} 促进了 Ni 与 Fe 电子之间的相互作用从而提升了该催化剂的本征活性. 为未来设计和制备新型三金属基电催化剂提供了普适性策略.

关键词: 电催化; 析氧反应; 三金属 NiFeGa 水滑石材料

中图分类号: O643. 36 **文献标志码:** A

Preparation of NiFeGa-LDH and its properties of electrolytic water oxygen evolving

YANG Yang, WANG Wen-jie, GUO Peng-fei, ZHU Bing,
YANG Qian-nan, FENG Wan-xin

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

Abstract: NiFe layered double hydroxides (NiFe-LDH) is a benchmark catalyst among the non-precious metal-based catalyst toward oxygen evolution reaction. How to further improve the intrinsic activity of NiFe-LDH is a huge challenge. In this paper, we successfully prepared the NiFeGa-LDH by hydrothermal method. Ga^{3+} was incorporated into NiFe-LDH matrix, which was confirmed by X-ray diffraction, Raman, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. Electrochemical measurements demonstrate that trimetallic NiFeGa-LDH has a highly intrinsic activity and long-term stability. The NiFeGa-LDH required an overpotential of 265 mV at the current density of $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a low Tafel slope of $70\text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ in 1.0 M KOH solution. This may because Ga^{3+} can promote the electronic interaction between Ni and Fe in trimetallic NiFeGa-LDH. This work provides a general strategy for designing and synthesizing novel trimetallic-based electrocatalysts in the future.

Key words: electrocatalysis; oxygen evolution reaction; trimetallic NiFeGa-LDH

* 收稿日期:2021-01-23
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目 2020JQ-706; 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2019QNBj-04)
作者简介:杨 阳(1989—),男,甘肃镇原人,副教授,博士,研究方向:电催化

0 引言

氢能由于其高能量比、零碳排放和来源广泛等特点被认为是本世纪最具应用潜力的清洁能源^[1,2]. 电解水制氢是一种清洁绿色的制氢手段^[3]. 电解水制氢过程中涉及两个半反应,即在阴极部分发生析氢反应,在阳极部分发生析氧反应. 然而,析氧反应不仅具有缓慢的反应动力学,而且需要较高的过电势来克服反应能垒,这严重阻碍了电解水产氢技术的发展^[4]. 因此,急需发展一种能够加快析氧反应速率、降低反应所需过电势且具有良好稳定性的电催化剂.

贵金属氧化物 IrO_2 和 RuO_2 具有良好的析氧反应性能,但是其昂贵的成本以及储量稀少等缺点限制了这些催化剂的大规模使用. 因此,科研工作者致力于发展含有地球富集元素的高活性电催化剂. 近年来,人们发现了一系列含有地球富集元素 Ni 和 Fe 的新型析氧电催化剂^[5,6]. 如戴宏杰等^[7]发现在轻度氧化的多孔碳纳米管上生长超薄的镍铁水滑石(NiFe-LDH)纳米片具有很高的析氧活性.

然而,如何进一步提高 NiFe-LDH 的析氧活性是一个新的挑战. 由于金属元素的协同效应对提升电催化剂的本征活性具有良好的效果,而且此效应并不局限于两种金属元素之间. 因此,科研工作者尝试在 NiFe-LDH 中嵌入第三种金属元素以期提升该材料本征催化活性. 例如,孙晓明等^[8]在 NiFe-LDH 中掺入 V 提升了该催化剂的本征催化活性. 这是因为 V 的嵌入促进了 Ni 与 Fe 之间的协同效应并且调整了整个催化剂的电子结构. 但是这些元素对该材料本征活性的提升依旧有限,这就要求科研工作者探索新的金属元素,以期能够大幅度提升 NiFe-LDH 的本征催化活性.

地球富集元素 Ga 具有多种氧化态. 最常见的 Ga^{3+} 是路易斯酸阳离子,能够改变析氧反应过程中水分子的亲核能力和质子转移能力,从而促进多电子氧化还原阳离子 Ni 和 Fe 电子之间的相互作用,最终提升催化剂的本征活性. 同时,氢氧化镓属于两性氢氧化物. 这种性质有可能导致含有 Ga 元素的 LDH 基催化剂在析氧反应过程中由于镓的易刻蚀性而在催化剂中原位产生缺陷和空位,从而提升催化剂的本征活性. 此外,Fe 元素对 NiFe-LDH 的催化性能有很大的提升能力,而 Ga^{3+} 与 Fe^{3+} 具有类似的电子结构. 因此 Ga^{3+} 对催化剂的本征活性也许有提升作用.

本文采用水热法成功的把 Ga^{3+} 嵌入 NiFe-LDH 合成了三金属 NiFeGa-LDH 电催化剂. 从电化学表征数据分析,三金属 NiFeGa-LDH 比双金

属 NiFe-LDH 具有更好的析氧性能和优异的稳定性. 此工作为未来设计和合成更高催化性能的金属基电催化剂提供了普适性策略.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

1.1.1 实验药品

实验所用到的药品及规格如表 1 所示.

表 1 药品、规格及生产厂家

药品名称	规格	生产厂家
六水合硝酸镍(II)	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
水合硝酸镓(III)	99.9%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氟化铵	98%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
尿素	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
四水合氯化亚铁(II)	98%	上海麦克林生化科技有限公司
氢氧化钾	90%	上海麦克林生化科技有限公司
Nafion 溶液	5 wt%	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司
乙醇	99.7%	国药集团化学试剂有限公司

1.1.2 仪器

X 射线衍射仪(Bruker D8,德国);拉曼光谱仪(DXR,美国);傅里叶变换红外光谱仪(Bruker VECTOR-22,德国);场发射扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 300,德国);纯水机(UlupureUPR-III-10T,中国).

1.2 NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH 的制备

将 0.174 5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.029 8 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.038 4 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 和 0.148 0 g NH_4F 溶于 20 mL 的超纯水中,再加入 0.240 2 g $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 充分溶解,配成前驱体溶液. 取 15 mL 前驱体溶液转移到含聚四氟乙烯内衬(25 mL)的不锈钢高压反应釜中,在 120 °C 的鼓风干燥箱中保温 6 h. 自然冷却至室温后,依次用超纯水、乙醇在 4 000 rpm 的转速下离心洗涤三次,每次离心 5 min,随后在 60 °C 的真空干燥箱中干燥过夜,得到的产物即为 NiFeGa-LDH . NiFe-LDH 的合成过程与上述流程类似,区别在于制备前驱体溶液时不加入镓源.

1.3 材料电化学性能表征

1.3.1 制备工作电极

称取 5 mg 催化剂置于 600 μL 超纯水、400 μL 乙醇和 20 μL 5 wt% Nafion 的混合溶液中,超声至少 30 分钟至分散均匀. 用移液枪吸取 5 μL 悬浮液滴在已抛光好的玻碳电极上,在红外灯下烤干. 在制备工作电极过程中,使用的玻碳电极均使用低速抛光机在 0.05 μm 的 Al_2O_3 浆体下抛光 5 min.

1.3.2 电化学性能测试

电化学性能测试选用 CHI 760E 型电化学工作站. 实验采用三电极系统进行测试, 氧化汞电极 (Hg/HgO) 为参比电极, 铂丝为对电极, 负载了催化剂的玻碳电极作为工作电极. 电解液为 1.0 M KOH 溶液, 测试温度为室温. 所测数据的电势均转换为可逆氢电极 (RHE), 具体计算公式如式 (1) 所示:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.098 \text{ V} \quad (1)$$

式 (1) 中: 1.0 M KOH 溶液的 pH 为 13.71, 即:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.907 \text{ V}$$

在电化学测试过程中, 全程通入高纯氧气. 循环伏安曲线 (CV) 的电势扫描范围为 1.1~1.7 V (vs. RHE), 扫速为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 所有测得的 CV 曲线均经过溶液电阻校正, 校正水平为 95%. 通过 CV 法测得双电层电容 (C_{dl}), 测试条件如下: 扫描范围为 0.2~0.3 V (vs. Hg/HgO); 扫速分别为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $120 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 文中所有的电流密度均依据工作电极的几何面积 (0.196 cm^2) 计算. 最后, 在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 使用计时电位法对 NiFeGa-LDH 进行时长为 6 h 的稳定性测试.

2 结果与讨论

2.1 LDH 的表征

通过 X 射线衍射仪对样品进行物相和晶体结构分析, 其结果如图 1 所示. NiFeGa-LDH 粉末样品的衍射峰与 LDH 材料的特征峰吻合 (JCPDS No. 40-0215)^[9-11], 表明成功制备了 NiFeGa-LDH 且具有较高的结晶度, 但随着前驱体溶液中 Ga 离子的掺入, 位于 23° 和 37.5° 处的衍射峰强度减弱, 表明 Ga 离子的掺杂会引起 NiFe-LDH 中晶格畸变, 从而改变 NiFeGa-LDH 的结晶度^[12,13].

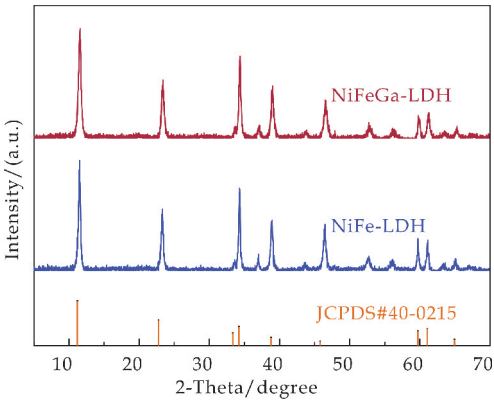


图 1 NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH X 射线衍射图

使用拉曼光谱对材料内的分子振动和转动信息进行了表征. 如图 2 所示, 位于 473 cm^{-1} 和 546 cm^{-1} 能带处为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 的拉伸振动峰^[14-16], 而位于 156 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处的峰归因于 $\text{Ga}^{3+}-\text{O}$ 振动^[17,18]. 在 NiFe-LDH 样品中, 700 cm^{-1} 处左右的峰归为 $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ 的振动峰^[19,20]. NiFeGa-LDH 材料的拉曼光谱中, 700 cm^{-1} 处并未检测到 $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ 的振动峰可能是因为部分 Fe^{3+} 被 Ga^{3+} 取代, 使得 700 cm^{-1} 处的 $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ 振动峰消失. 以上结果进一步表明 Ga^{3+} 已成功掺入 NiFe-LDH 中形成了 NiFeGa-LDH.

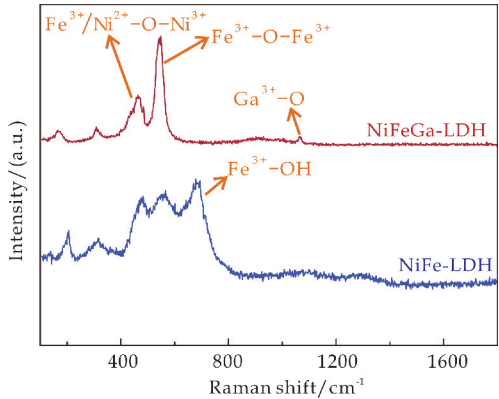


图 2 NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH 拉曼谱

为了进一步确认 LDH 催化剂中的层间阴离子, 在 $400\sim4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内收集了傅里叶变换红外光谱. 如图 3 所示, 位于 3438 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处的峰, 分别为 LDH 材料层间水分子的 O-H 拉伸振动峰和弯曲振动峰^[21], 位于 1395 cm^{-1} 和 783 cm^{-1} 处的峰为层间 CO_3^{2-} 的拉伸振动峰^[22], 而位于 510 cm^{-1} 附近的峰为 LDH 中金属原子与氧原子的振动 ($\text{M}-\text{O}$ 、 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 和 $\text{M}-\text{O}-\text{H}$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Ga}$)^[23]. 以上结果表明 H_2O 和 CO_3^{2-} 位于 LDH 材料的层间, 而 Ga 位于 LDH 材料的主层中.

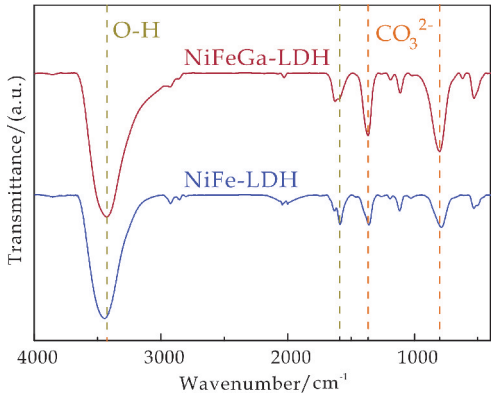
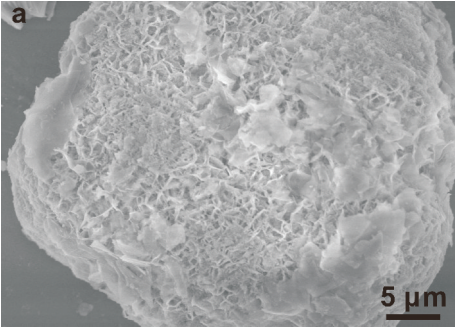
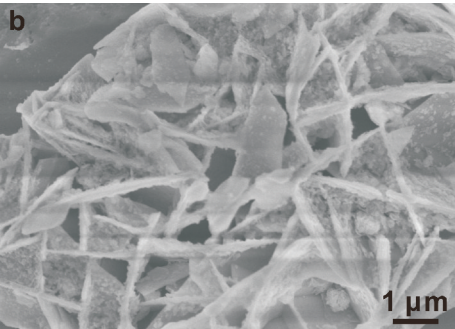


图 3 NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH 的傅里叶变换红外光谱

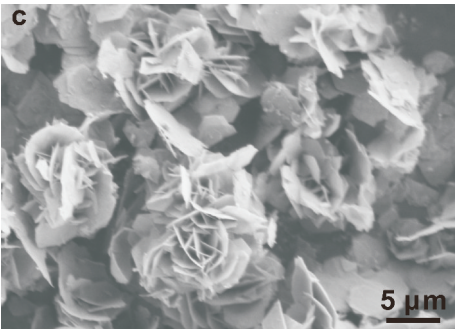
此外,本文进一步使用场发射扫描电子显微镜研究了 NiFeGa-LDH 粉末的形貌. 如图 4 所示, NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH 粉末都呈现了超薄的纳米片形貌. 因此,在 NiFe-LDH 中嵌入 Ga 对形貌没有明显的影响.



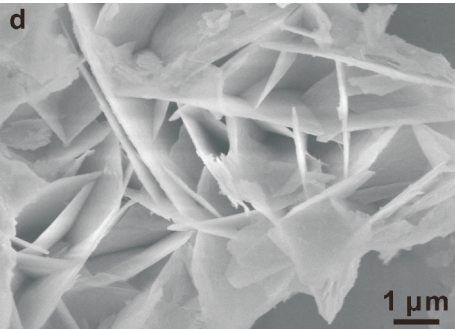
(a) NiFe-LDH



(b) NiFe-LDH



(c) NiFeGa



(d) NiFeGa

图 4 NiFe-LDH 和 NiFeGa-LDH 的扫描电镜图

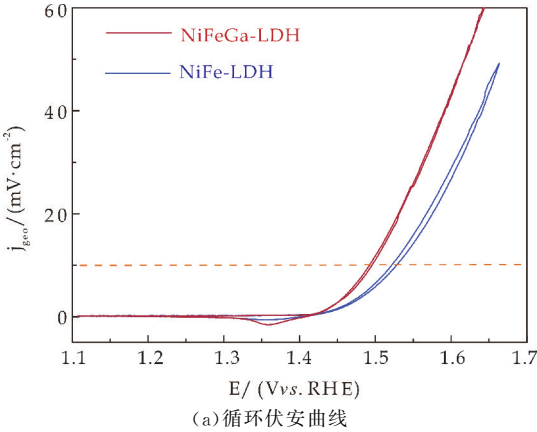
2.2 OER 催化性能测试

本工作使用标准的三电极体系测试了材料的析氧性能. 图 5(a)为 NiFe-LDH 和 NiFeGa-LDH 的 CV 曲线. 当电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH 的过电势分别为 265 mV 和 292 mV. 对比可见, NiFeGa-LDH 具有较优异的 OER 性能.

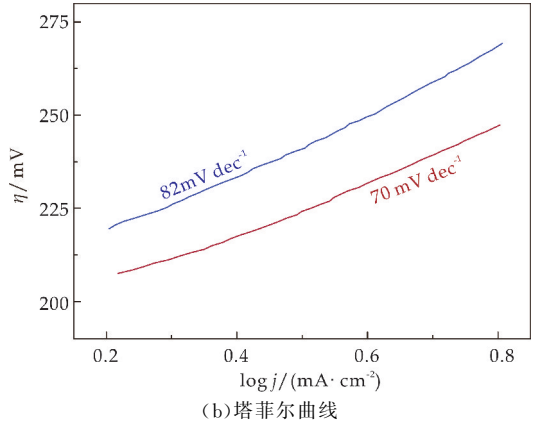
此外,塔菲尔斜率是描述析氧反应动力学的重要参数. 如图 5(b)所示, NiFe-LDH 的塔菲尔斜率为 $82 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 而 NiFeGa-LDH 塔菲尔斜率为 $70 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 说明 NiFeGa-LDH 比 NiFe-LDH 具有更快的析氧反应速率.

电化学活性表面积(ECSA)是双电层电容(C_{dl})的两倍,图 5(c)展示了在 $0.25 \text{ V}(\text{vs. Hg}/\text{HgO})$ 时 $\Delta j = (j_a - j_c)/2$ 与样品扫描速率的关系图,经拟合计算得知 NiFeGa-LDH 与 NiFe-LDH 的 C_{dl} 值分别为 $343 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $297 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这说明 NiFeGa-LDH 在析氧反应过程中呈现出更大的电化学活性表面积,从而表现出较优异的析氧反应性能.

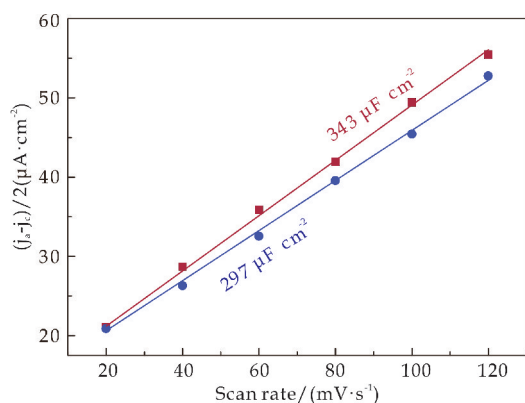
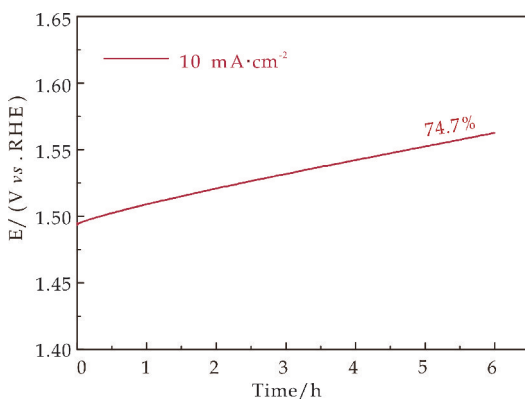
稳定性也是评估催化性能的一个重要指标. 本文采用计时电位法在 1.0 M KOH 溶液中对 NiFeGa-LDH 进行电化学稳定性测试. 如图 5(d)所示,在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下经过 6 h 的稳定性测试后,初始电位从 265 mV 增加至 333 mV(vs. RHE),电势衰减约 25.3%,这是因为粉末催化剂与玻碳电极之间不牢固的结合以及 Ga 的溶解引起的.



(a) 循环伏安曲线



(b) 塔菲尔曲线

(c) 双电层电容 (C_{dl})

(d) 计时电位曲线

图 5 NiFeGa-LDH 和 NiFe-LDH 在 1.0 M KOH 溶液中的析氧反应性能测试

3 结论

本文使用水热法成功制备了一种新颖的具有高本征活性的三金属 NiFeGa-LDH 电催化剂。相比于 NiFe-LDH, 该催化剂呈现出更高的催化活性。这是因为 Ga^{3+} 能够引起 NiFe-LDH 内部电子结构的变化, 从而促进 Ni 与 Fe 电子之间的相互作用, 从而导致催化剂本征活性的提升。此外, Ga 在碱性析氧反应过程中被刻蚀掉, 原位产生了很多缺陷和空位, 这都有助于 NiFe-LDH 本征活性的提升。本文工作为进一步设计和合成含有 Ni 和 Fe 的氧化物或者氢氧化物电催化剂提供了普适性策略。

参考文献

- [1] Staffell I, Scamman D, Abad A, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 463-491.
- [2] Helveston J, Nahm J. China's key role in scaling low-carbon energy technologies[J]. *Science*, 2019, 336(6 467): 794-796.
- [3] You B, Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(7): 1 571-1 580.
- [4] Suen N, Hung S, Quan Q, et al. Electrocatalysis for the

oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(2): 337-365.

- [5] Sun H, Yan Z, Liu F, et al. Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(2): 1 806 326.
- [6] Zhao Q, Zhong D, Liu L, et al. Facile fabrication of robust 3D Fe-NiSe nanowires supported on nickel foam as a highly efficient, durable oxygen evolution catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(28): 14 639-14 645.
- [7] Dai H, Gong M, Li Y, et al. An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(23): 8 452-8 455.
- [8] Sun X, Li P, Duan X, et al. Tuning electronic structure of NiFe layered double hydroxides with vanadium doping toward high efficient electrocatalytic water oxidation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1 703 341-1 703 349.
- [9] Sun Y Y, Jiang M Y, Wu L K, et al. Ultra-thin NiFeSe nanosheets as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(2): 582-588.
- [10] Jiang X X, Jiang Y X, Zhong Y Z, et al. Ultrathin sulfate-intercalated NiFe-layered double hydroxide nanosheets for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *RSC Advance*, 2020, 10(21): 12 145-12 150.
- [11] Wu L, Yu L, Zhang F H, et al. Facile synthesis of nanoparticle-stacked tungsten-doped nickel iron layered double hydroxide nanosheets for boosting oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(16): 8 096-8 103.
- [12] Xu H J, Wang B K, Shan C F, et al. Ce-doped NiFe-layered double hydroxide ultrathin nanosheets/nanocarbon hierarchical nanocomposite as an efficient oxygen evolution catalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interface*, 2018, 10(7): 6 336-6 345.
- [13] Liu X, Chang Z, Luo L, et al. Hierarchical $Zn_xCo_{3-x}O_4$ nanoarrays with high activity for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Chemical Materials*, 2014, 26(5): 1 889-1 895.
- [14] Gong M, Li Y G, Wang H L, et al. An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(23): 8 452-8 455.
- [15] Xu W W, Liu Z Y, Wan P B, et al. High-performance water electrolysis system with double nanostructured superhydrophobic electrodes[J]. *Small*, 2016, 12(18): 2 492-2 498.
- [16] Long X, Li J K, Xiao S, et al. A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(29): 1-6.
- [17] Sulikowski B, Olejniczak Z, Cortés C. Faujasite catalysts promoted with gallium oxide: A physicochemical study [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(24): 10 323-10 330.
- [18] Štengl V, Henych J, Slušná M, et al. Improvement of orange II

- photobleaching by moderate Ga^{3+} doping of titania and detrimental effect of structural disorder on ga overloading[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2 014: 468 271-468 282.
- [19] Bai L C, Lee S, Hu X L, et al. Spectroscopic and electrokinetic evidence for a bifunctional mechanism of the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 133(6): 3 132-3 140.
- [20] Dünwald J, Otto A. An investigation of phase transitions in rust layers using raman spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 1989, 29(9): 1 167-1 176.
- [21] Ahmed A A A, Talib Z A, Hussein M Z B, et al. Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios; Preparation, characterization, optical and dielectric properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 191: 271-278.
- [22] Wang X R, Wu P X, Lu Y H, et al. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132(20): 195-205.
- [23] Pan D, Ge S S, Zhao J K, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed-metal oxides derived from NiCoFe ternary layered double hydroxides[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(29): 9 765-9 778.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 74 页)

- [6] Cai W, Guo M, Weng X. Modified green synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles for pH responsive drug release[J]. *Materials Ence and Engineering C*, 2019, 112 (2 020): 110 900-110 908.
- [7] Wang G, Liu Q, Chang M. Novel Fe_3O_4 /lignosulfonate/phenolic core-shell microspheres for highly efficient removal of cationic dyes from aqueous solution[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 127(2 019): 110-118.
- [8] Zhao Y, Li J, Zhao L. Synthesis of amidoxime-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 235(13): 275-283.
- [9] Ding H L, Zhang Y X, Wang S. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(23): 4 572-4 580.
- [10] Yu S, Cui J, Wang J. Facile fabrication of Cu(II) coordinated chitosan-based magnetic material for effective adsorption of reactive brilliant red from aqueous solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149(2 020): 562-571.
- [11] Dong Yang, Keyi Gao, Baiqin Yang, et al. Classification of microfluidic system and applications in nanoparticles synthesis[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(3): 368-379.
- [12] Hao N, Nie Y, Tadimety A. Microfluidics-mediated self-template synthesis of anisotropic hollow ellipsoidal mesoporous silica nanomaterials[J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5(8): 584-590.
- [13] Nie Y, Hao N, Zhang J X J. Ultrafast synthesis of multifunctional submicrometer hollow silica spheres in microfluidic spiral channels[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7 (1): 12 616-12 625.
- [14] Knossalla J, Mezzavilla S, Schüth Ferdi. Continuous synthesis of nanostructured silica based materials in a gas-liquid segmented flow tubular reactor[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(5): 4 361-4 366.
- [15] Kumar K, Nightingale A M, Krishnadasan S H. Direct synthesis of dextran-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in a capillary-based droplet reactor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (11): 4 704-4 708.
- [16] Hou X, Xu H, Pan L. Adsorption of bovine serum albumin on superparamagnetic composite microspheres with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core and mesoporous SiO_2 shell[J]. *Rsc Advances*, 2015, 126(5): 103 760-103 766.
- [17] 费强, 白 浩, 邵彦明, 等. 磁性表面分子印迹聚合物($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{mSiO}_2/\text{MIP}$)的制备及四溴双酚 A 检测研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2020, 38(2): 96-102.
- [18] Shao Y, Zhou L, Wu Q. Preparation of novel magnetic molecular imprinted polymers nanospheres via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for selective and efficient determination of tetrabromobisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339 (20): 418-426.
- [19] 徐需雯. 磁性 SiO_2 介孔材料的研制及污水净化的应用[D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
- [20] Kuai S, Nan Z. Formation of sandwich structured $\text{ZnCe}_{0.03}\text{Fe}_{1.97}\text{O}_4/\text{nSiO}_2/\text{SBA-15}$ and adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244 (2 014): 273-281.
- [21] 张珊珊. 氨基功能化介孔二氧化硅和介孔硅碳材料的制备及吸附性能[D]. 济南: 山东大学, 2019.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)03-0081-07

抗氧化 Ag@Cu 核壳结构的制备及其性能

迟聪聪, 张 萌, 夏 亮, 白飞飞, 屈盼盼, 许 馨

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

摘 要:由于纳米铜在空气中易被氧化,如何提高其抗氧化性能显得尤为重要,而在纳米铜表面包覆纳米银制备 Ag@Cu 核壳结构是解决上述问题的途径之一,可以拓宽其在电子浆料、电磁屏蔽材料和催化剂等领域的广泛应用.研究采用化学还原法,以硝酸银(AgNO_3)为银源,葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂,选取不同络合剂制备了粒径均一、包覆效果良好的 Ag@Cu 核壳结构.探讨了纳米铜前处理、络合剂、反应体系 pH 值、硝酸银用量、葡萄糖用量对铜银核壳结构性能的影响.研究发现,纳米铜经 5% 稀硫酸和去离子水洗涤三次后,当 $\text{Cu}:\text{AgNO}_3:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6:\text{AgNO}_3:\text{PVP}:\text{AgNO}_3$ 摩尔比依次为 4:3:8:3:2:1,乙二胺调节 pH 值 9.5~10 时,能够得到粒径较为均一(100 nm)、导电性能优异($3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)的铜银核壳结构,且在 81 °C~400 °C 范围内保持良好的热稳定性.

关键词:Ag@Cu 核壳结构; 粒径均一; 抗氧化

中图分类号:TB331;TB383

文献标志码:A

Preparation and characterization of antioxidant Ag@Cu structure

CHI Cong-cong, ZHANG Meng, XIA Liang, BAI Fei-fei, QU Pan-pan, XU Xin

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

Abstract: Nano-copper can be easily oxidized in the air. The preparation of Ag@Cu core-shell structure by covering the surface of copper with silver is one way to improve its anti-oxidation performance, which can broaden its use in electronic pastes, electromagnetic shielding materials and catalysts. In this study, glucose($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) was used as reducing agent, Polyvinylpyrrolidone(PVP) as dispersing agent and different complexing agents were used to reduce silver nitrate(AgNO_3), finally the Ag@Cu core-shell structure with uniform particle size and good performance was obtained. The effects of nano-copper pretreatment, different complexing agent, pH, the dosage of silver nitrate and glucose on the structure and performance of Ag@Cu were studied. When nano-copper was washed three times with 5% dilute sulfuric acid and deionized water, the molar ratios of Cu, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ and PVP to AgNO_3 were 4 :

* 收稿日期:2021-02-16

基金项目:国家自然科学基金项目(31600476); 陕西科技大学轻化工程国家级实验教学示范中心项目(2018QSG01-06)

作者简介:迟聪聪(1981—),女,山东青岛人,副教授,博士,研究方向:功能绿色印刷包装材料、木质纤维素材料与转化

3,8 : 3,2 : 1, respectively, with pH of 9.5~10 regulated by ethylenediamine, the Ag@Cu structure with relatively uniform particle size of around 100 nm and excellent conductivity of about $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ can be obtained, and good thermal stability is maintained in the range of 81 °C~400 °C.

Key words: copper-silver core-shell structure; uniform particle size; antioxidant

0 引言

铜粉价格低廉,导电性能良好,但长期暴露在空气中表面易形成氧化膜,从而影响其导电性.银粉在导电性和抗氧化性方面均具有优势,但价格昂贵.以铜为核制备的 Ag@Cu 核壳结构,既具有优良的导电性能,还可节约成本^[1],在导电油墨^[2]、电磁屏蔽涂料^[3]、薄膜印刷电极等领域的应用潜力较大^[4-6].

制备 Ag@Cu 核壳结构的关键是在纳米铜表面镀银,主要方法有喷雾热解法^[7]、置换反应法^[8]和化学还原法^[9].喷雾热解法可以控制银壳层的厚度,但所需成本较高,制备工艺复杂;置换反应法镀银^[10]工艺简单,但需要多次镀层才能达到抗氧化效果,并且反应过程会消耗铜颗粒,导致产率不高;化学还原法镀银^[11]是在置换反应镀银体系中加入还原剂和络合剂,络合银离子被还原为银颗粒沉积在纳米铜颗粒表面,同时遏制置换反应的进行,该方法不消耗铜颗粒,反应过程可控,表面银层致密均匀.

廖辉伟等^[12]利用化学还原法合成 Ag@Cu 核壳结构,发现对纳米铜进行活化和敏化处理有助于改善其性能;Yu 等^[13]通过改进的多元醇还原方法,绿色合成了抗氧化的 Ag@Cu 核壳纳米粒子,平均直径约 50 nm,并以其作为导电填料制备导电油墨,导电性能与银基导电油墨相当;Ouyang 等^[14]开发了一种合成 Ag@Cu 核壳结构的简单方法,通过 L-抗坏血酸对作为种子的铜核表面的银盐进行还原,进而得到尺寸和形态较为均一的 Ag@Cu 核壳纳米粒子,在环境气氛下的抗氧化性能较好;Trinh 等^[15]使用聚乙烯吡咯烷酮作为表面活性剂,使用抗坏血酸和硼氢化钠作为还原剂还原金属配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,合成了平均粒径为 32 nm 的 Ag@Cu 纳米粒子,且其悬浮液在空气中放置 80 天仍可稳定分散.

本研究采用化学还原法,以纳米铜颗粒为铜芯,硝酸银为银源,葡萄糖为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,合成抗氧化的 Ag@Cu 核壳结构,探讨纳米铜前处理、络合剂、体系 pH 值、硝酸银用

量、葡萄糖用量对核壳结构的影响.提出采用乙二醇作 pH 调节剂,可有效抑制铜氨离子的形成,制备的 Ag@Cu 核壳结构表面致密,无孔洞.

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸银、乙二醇、氢氧化钠、三乙烯四胺、三乙醇胺、EDTA-二钠、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),天津大茂化学试剂厂;聚乙烯吡咯烷酮($K=10$),上海麦克林生化有限公司;葡萄糖,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;所有试剂均为分析纯;纳米铜为实验室自制,制备方法参考本课题组前期的工作^[16].

1.2 纳米铜的前处理

为使铜粉可以长时间保存,一般会选用有机物包覆提高其抗氧化性,本实验所用铜粉经油酸包覆处理,表面的有机物膜层不利于制备核壳结构,影响银微粒在铜颗粒表面的沉积,因此需要前处理.

称取自制的纳米铜颗粒 0.128 g (0.002 mol),分别用 5% 稀盐酸溶液和去离子水以 4 000 rpm 转速离心清洗两次至纳米铜颗粒呈砖红色.本论文实验的铜粉用量均相等,为 0.002 mol.

1.3 Ag@Cu 核壳结构的制备

溶液 A:在处理过的纳米铜颗粒中加入 30 mL 去离子水,再加入一定量的 PVP,超声分散并磁力搅拌 15 min 至 PVP 完全溶解,形成纳米铜颗粒的 PVP 悬浮液,再加入 pH 调节剂调节体系 pH. 溶液 B:称取一定量的葡萄糖,加入 30 mL 去离子水,磁力搅拌 15 min 后加入 A 液中,形成 B 液. 溶液 C:称取一定量的 AgNO_3 ,加入 40 mL 去离子水,磁力搅拌 15 min 后加入络合剂,溶液颜色由透明变浑浊再透明后,再滴加三滴络合剂,搅拌 5 min,配成新制的银胺络合液.

将 B 液注入三口烧瓶,置于 60 °C 水浴锅中,保持中速机械搅拌 20 min 后,用蠕动泵以 14 rpm 的速率将 C 液滴入 B 液中并继续机械搅拌,滴加完成后继续反应 40 min. 反应完成后,将反应体系分别用无水乙醇和去离子水离心洗涤三次,粉末产

物置于 45 ℃烘箱中干燥,干燥样品收集备分析用.

1.4 测试与表征

采用漏斗法^[17](GB/T 1479)测试 Ag@Cu 的松装密度;通过高分辨率扫描电子显微镜(SEM, FEI Verios 460, FEI, 美国)在 10 kV 电压下观察 Ag@Cu 的微观结构,表征其表观形貌和分散程度;利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max 2200PC, Rigaku Industrial, 日本)表征 Ag@Cu 的包覆情况;采用同步热分析仪(TG-DSC, STA449F3-1053-M, TA, 美国)分析 Ag@Cu 的热稳定性.

2 结果与讨论

2.1 纳米铜前处理对核壳结构的影响

选用三乙醇胺为络合剂,葡萄糖为还原剂, PVP 为分散剂,铜粉、葡萄糖、PVP 与 AgNO₃ 的摩尔比依次为 4 : 3、2 : 1、2 : 1. 用 NaOH 溶液调节体系 pH 为 9, 60 ℃下反应 40 min. 铜粉处理前后的相关性能参数如表 1 所示.

由表 1 中数据可得,未经处理的纳米铜粉制备的核壳结构粉末表观颜色为黑色且无光泽,松装密度较小,涂层的电阻率较大,在 300 ℃范围内氧化增重幅度较大. 而经过前处理后,制备的核壳结构各性能参数均有所改善,说明前处理工艺可以极大提高核壳包覆的完整度及性能.

表 1 纳米铜前处理对核壳结构的影响

是否前处理	表观颜色	松装密度 / (g/cm ³)	电阻率 / (10 ⁻⁴ Ω · cm)	300 ℃氧化增重 wt/%
否	黑色	1.26	35.7	17
是	灰色	1.48	11.3	6

2.2 pH 调节剂与络合剂对核壳结构的影响

络合剂是影响核壳结构的主要因素之一,其与银离子络合直接决定镀液的稳定性、镀层的致密性以及镀银层的产率. 不同络合剂与 pH 调节剂下 Ag@Cu 核壳结构的相关性能参数如表 2 所示. 其他相同条件:铜粉、葡萄糖、PVP 与 AgNO₃ 的摩尔比依次为 4 : 3、2 : 1、2 : 1, pH 为 9.

由表 2 不难看出,采用乙二胺作 pH 调节剂的效果明显优于采用 NaOH 的. 乙二胺作 pH 调节剂时,三乙醇胺作络合剂,核壳结构表观颜色为银白色,产率很高,电阻率偏高;三乙烯四胺作络合剂时,Ag@Cu 的表观颜色为银灰色,电阻率高,但松装密度较大,且产率偏高;络合剂为氨水时,表观颜色为银白色,松装密度较大,电阻率低,产率适中;络合剂为 EDTA-二钠时,所得样品颜色为银灰色,电阻率偏高,且产率不高. 总的来看,以氨水作络合

剂的综合效果不错.

表 2 络合剂与 pH 调节剂对核壳结构的影响

络合剂	表观颜色	松装密度 / (g/cm ³)	电阻率 / (10 ⁻⁴ Ω · cm)	产率 wt / %
三乙醇胺 ^a	灰色	1.48	11.3	93.4
三乙烯四胺 ^a	灰褐	1.71	7.2	85.2
乙二胺 ^a	黑色	1.49	16.4	83.3
氨水 ^a	黑色	1.62	10.8	84.5
EDTA-二钠 ^a	灰褐	1.64	21.5	87.1
三乙醇胺 ^b	银白	1.75	5.1	94.1
三乙烯四胺 ^b	银灰	1.72	7.4	92.2
氨水 ^b	银白	1.82	3.8	90.2
EDTA-二钠 ^b	银灰	1.74	6.3	89.8

注: a. pH 调节剂: NaOH; b. pH 调节剂: 乙二胺

用 NaOH 调节体系 pH 时,镀层颜色较为黯淡,原因可能是在反应初始阶段,置换反应使铜颗粒表面生成部分游离的 Cu²⁺, 银络合液加入后,游离氨离子会与 Cu²⁺ 形成铜氨配离子 [Cu(NH₃)₄]²⁺, 如式(1)所示. 铜氨配离子比银氨离子性质活泼,会优先附着在铜颗粒表面,络合银离子被还原为银微粒后不能正常沉积到纳米铜颗粒表面,造成镀层稀松,呈点缀状.

当采用乙二胺调节体系 pH 时,根据式(2),乙二胺与 Cu²⁺ 发生螯合作用形成 Cu[(C₂H₈N₂)₂]²⁺. 图 1 显示, Cu²⁺ 的配位数为 4, 2 个乙二胺分子与 Cu²⁺ 形成 2 个稳定的五元环螯合物, 而 Cu²⁺ 与氨水形成普通配合物, 所以 Cu[(C₂H₈N₂)₂]²⁺ 比 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 性质更稳定^[18]. 根据化学反应动力学,加入乙二胺后 Cu²⁺ 不再与氨离子络合,从而抑制了铜氨配离子 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 的生成,络合银离子被还原为银微粒后能够正常沉积到纳米铜颗粒表面,从而形成完整的包覆结构.

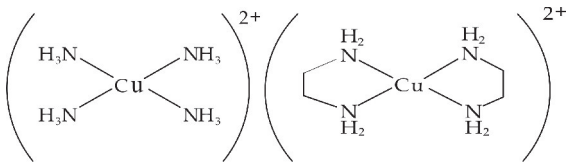
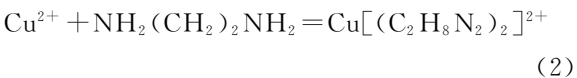
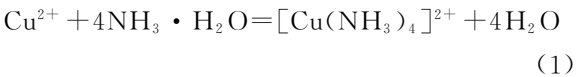


图 1 [Cu(NH₃)₄]²⁺(左)和 Cu[(C₂H₈N₂)₂]²⁺(右)的结构式

以氨水为络合剂,制备核壳结构的 SEM 图如图 2 所示. 可以看出, NaOH 调节 pH 时,核壳结构呈稀松点缀状包覆在铜表面,还存在铜裸露的现象;采用乙二胺时,银微粒包覆致密,形成了完整的

核壳结构. 图 3 的 XRD 结果显示, 以乙二醇作 pH 调节剂时, 产物在银的 JCPDS 标准谱图特征衍射晶面(Ag(111)、(200)、(220)、(311)和(222))出现了纯净的吸收峰, 而以氢氧化钠调节 pH 时, 除了上述五个特征衍射峰, 产物还出现了 Cu((111)、(200)和(220)晶面)的特征峰. 这表明后者包覆不完整, 纳米铜颗粒表面裸露, 与 SEM 结果一致.

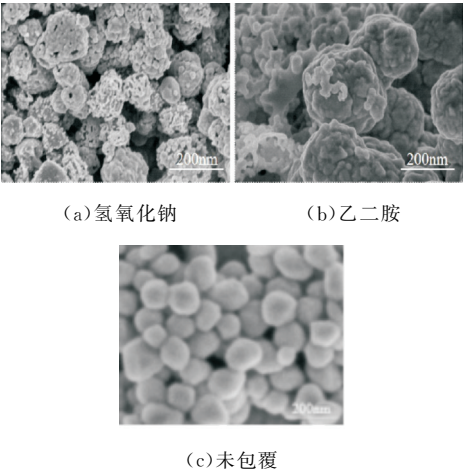


图 2 不同 pH 调节剂下 Ag@Cu 的 SEM 图及未包覆的纳米铜的 SEM 图

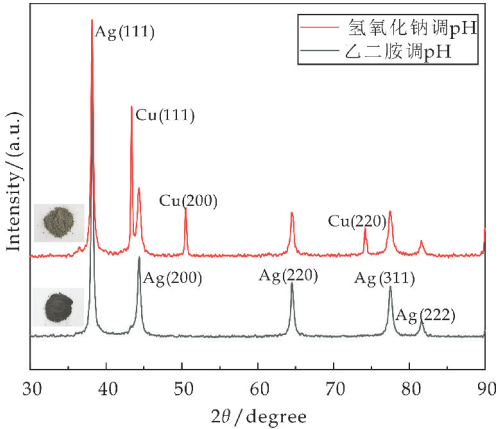


图 3 两种 pH 调节剂下 Ag@Cu 的 XRD 图

综上, 乙二醇既能调节体系的 pH 值, 还可优先与游离的 Cu^{2+} 形成稳定的螯合物, 抑制铜胺配离子的生成, 促进银微粒在铜颗粒表面的沉积. 因此后续研究选取氨水作络合剂, 乙二醇作 pH 调节剂来制备 Ag@Cu 核壳结构.

2.3 pH 值对核壳结构的影响

在制备 Ag@Cu 核壳结构过程中, 反应速率过快会导致银微粒沉积速度过快, 银壳层包覆不均匀甚至银微粒单独聚集形成银镜的现象. 反应速率过慢会导致银微粒沉积缓慢, 纳米铜颗粒发生沉降, 出现包覆不完整的现象.

通过调节反应体系的 pH 可以控制反应速率.

一般来说, 体系 pH 值越小, 反应速率越慢, 体系 pH 值越大, 反应速率越快. 由于银氨溶液在 pH 为 6~13 可以稳定存在, 故体系的 pH 值有一定的调节范围. 实验条件: 铜粉、葡萄糖、PVP 与 AgNO_3 的摩尔比依次为 4 : 3、2 : 1、2 : 1.

由表 3 数据可以看出, 当 pH 为 6.5~9 时, 产物的表观颜色从灰黑色到银灰色, 上清液颜色为深蓝色和浅蓝色, 表明有铜络合物存在, 氯离子检测有沉淀生成, 表明上清液中含有游离的银离子, 电阻率也较大, 可能上述条件下反应不完全; 当 pH 为 9.5~10 时, 表观颜色为银白色, 只出现微量银镜, 且上清液无色, 未出现白色沉淀, 电阻率较小, 表明该 pH 值范围较为合适; 当 $\text{pH} > 10.5$ 时, 产物颜色变暗淡, 瓶壁出现大量银镜, 此时反应速率极快, 一部分银微粒自发团聚并附着在瓶壁上, 造成浪费, 且在上清液检测到银离子, 表明过快的反应速率抑制了一部分银离子被还原, 此时表现出较大的电阻率.

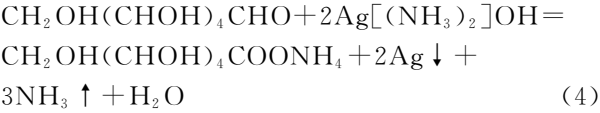
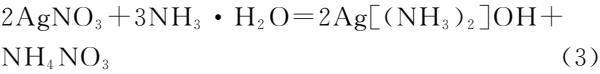
综上, 优化的 pH 值范围为 9.5~10, 后续研究均采用此 pH 值范围.

表 3 pH 值对核壳结构的影响

pH 值	表观颜色	银镜情况	上清液颜色	氯离子检测上清液	电阻率 / ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)
6.5~7	灰黑	无	深蓝色	白色沉淀	45.2
7.5~8	灰黑	无	浅蓝色	白色沉淀	32.4
8.5~9	银灰	无	浅蓝色	少许沉淀	15.7
9.5~10	银白	微量	无色	无	3.8
10.5~11	银灰	大量	无色	少许沉淀	19.6
11.5~12	银灰	大量	无色	少许沉淀	18.9

2.4 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: AgNO_3 摩尔比对核壳结构的影响

本研究以氨水为银离子络合剂, 银前驱体被葡萄糖还原为银微粒, 再沉积到悬浮的铜颗粒表面, 形成 Ag@Cu 核壳结构. 如式(3)和(4)所示, 理论摩尔比为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: $\text{AgNO}_3 = 1 : 2$, 但实际并不符合该比例. 因此, 本部分探讨了葡萄糖用量的影响(AgNO_3 用量不变), 其他相同条件为: $\text{Cu} : \text{AgNO}_3 = 4 : 3$; $\text{PVP} : \text{AgNO}_3 = 2 : 1$.



不同葡萄糖与硝酸银摩尔比的核壳结构相关性能如表 4 所示. 当 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: $\text{AgNO}_3 = 1 : 2$ 时, 制备的产物颜色呈黑红色, 上清液检测出现大量白色沉淀, 此时产率只有 32.2%, 电阻率极大. 说明理论葡萄糖用量不足以将银氨溶液完全还原为银, 原因可能是葡萄糖溶液在反应体系中还起着保护

剂的作用,防止反应过程中纳米铜颗粒的氧化.当反应结束后,未完全包覆的产物粉末快速氧化,颜色呈黑红色,涂层电阻率也随之增大.进一步增大摩尔比至 2 : 1,产物颜色变为银灰色,上清液出现微量沉淀,电阻率大幅度下降.继续增大摩尔比至 8 : 3 时,上清液检测不出白色沉淀,产率提升至 90.2%,表明银离子被完全还原,同时电阻率降为 $3.8\times10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$.继续增大摩尔比至 3 : 1,产物各项性能无明显变化.

表 4 C₆H₁₂O₆ : AgNO₃ 摩尔比对 Ag@Cu 性能的影响

C ₆ H ₁₂ O ₆ : AgNO ₃ 摩尔比	表观颜色	银离子检测	产率 / %	电阻率 / ($10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$)
1 : 2	黑红色	大量白色沉淀	32.2	62.7
1 : 1	灰黑色	大量白色沉淀	51.7	25.1
2 : 1	银灰色	微量白色沉淀	81.4	9.6
8 : 3	银灰色	无沉淀	90.2	3.8
3 : 1	银灰色	无沉淀	90.6	4.1

2.5 Cu : AgNO₃ 摩尔比对核壳结构的影响

提高 AgNO₃ 用量可以提高产物的导电性能和抗氧化性能,但也会增加成本,故应在保证核壳结构性能的基础上最大限度地减少硝酸银用量.实验条件:葡萄糖、PVP 与 AgNO₃ 的摩尔比分别为 2 : 1、2 : 1.

对样品进行 XRD 表征,结果如图 4 所示.当 Cu : AgNO₃ 摩尔比为 5 : 1 时,样品表观颜色为黑色无光泽,XRD 图谱中铜元素的吸收峰强度远大于银元素的吸收峰强度,表明该比例下几乎不能进行核壳包覆.随着 Cu : AgNO₃ 从 4 : 1 降低至 1 : 1,图 4 中 Cu 的(111)、(200)和(220)晶面特征峰强度发生明显变化,Cu : AgNO₃ 摩尔比降至 4 : 3 时,已无铜元素的特征峰出现,表明此时硝酸银用量能够完全包覆纳米铜颗粒,进一步增大硝酸银用量至摩尔比 1 : 1,图谱无明显变化.

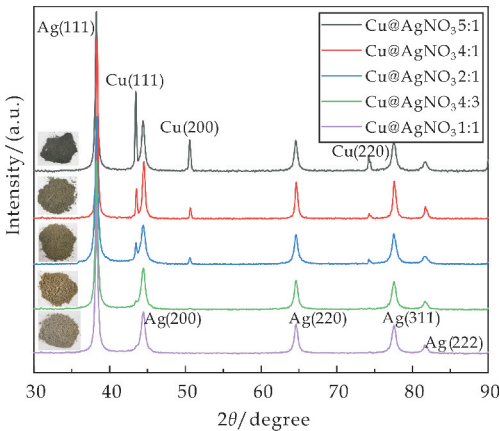


图 4 不同摩尔比下 Ag@Cu 的 XRD 图样品的 SEM 图如图 5 所示.当 Cu : AgNO₃

摩尔比为 4 : 1 时,产物出现铜颗粒裸露和单独存在的银微粒,在纳米铜颗粒表面只有稀疏的点缀状包覆和岛状包覆,与 XRD 结果一致,此时硝酸银用量不足;当摩尔比为 2 : 1 时,产物表面出现较为均匀的点缀状包覆,但仍有部分铜颗粒表面裸露,此时包覆仍不完全;当进一步调整 Cu : AgNO₃ 摩尔比为 4 : 3 时,制备的产物已经形成完整的包覆层,观察不到铜颗粒表面的裸露现象,且包覆层致密,无孔洞及稀疏包覆现象,表明此摩尔比较为合适;当 Cu : AgNO₃ 摩尔比为 1 : 1 时,基本观察不到单独存在的颗粒,颗粒之间呈连接状或相邻颗粒合并为大颗粒,导致包覆壳层过厚,表明该比例下硝酸银用量过多.

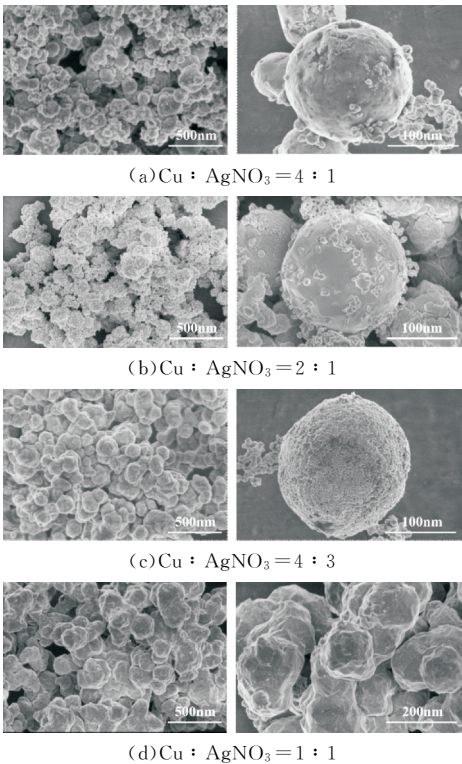


图 5 不同摩尔比下 Ag@Cu 的 SEM 图

为进一步确认核壳结构的包覆效果,对样品进行 TEM 和 EDS 分析(如图 6 所示).TEM 图中浅色部分代表银元素,深色部分代表铜元素.从图 6 (a)可以看出,球状结构的内层为深色的铜芯部分,外层由浅色的银壳层包覆,且包覆层厚度较为均匀,无包覆缺陷,分散性较好;从图 6(b)可以看出,产物形成链状结构,包覆效果不理想;根据图 6(c)可知,当 Cu : AgNO₃ 摩尔比为 4 : 3 时,产物铜含量为 39 wt%,银含量为 61 wt%,Cu : Ag 摩尔比约为 1.078 : 1.银元素和铜元素峰强度大,且基本无杂质元素,表明样品纯度较高;银元素分布散点图较为均匀,无大面积团聚现象,表明制备的结构

分散性能较好;图中未出现氧元素特征峰,证实了该摩尔比下已经形成完全包覆结构.

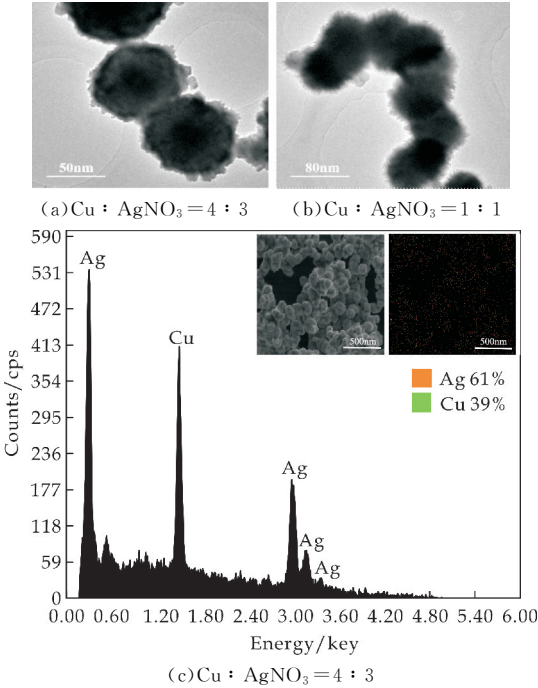


图 6 不同摩尔比下 Ag@Cu 的 TEM 图和 EDS 图

Ag@Cu 的粒径分布图如图 7 所示.可以看出,随着 Cu : AgNO₃ 摩尔比从 4 : 1 增加至 4 : 3,产物的平均粒径从 87.99 nm 逐渐增大至 100.05 nm,均一性也逐步提高,表明随着硝酸银用量的增加,硝酸银被还原为银微粒从均相成核和异相成核两种状态逐渐转变为异相成核状态,即生成的银微粒以沉积的形式包覆在铜颗粒的表面.当 Cu : AgNO₃ 摩尔比增大至 1 : 1 时,产物的粒径增大至 117.03 nm,根据对应的 SEM 图可以看出,过多的银微粒在核壳结构之间相互堆积,形成交联状结构,此时基本无单独存在的包覆结构,粒径的均一性也较差.分析可得,当 Cu : AgNO₃ 摩尔比为 4 : 3 时,包覆效果最好,此时粒径平均值为 100.05 nm.

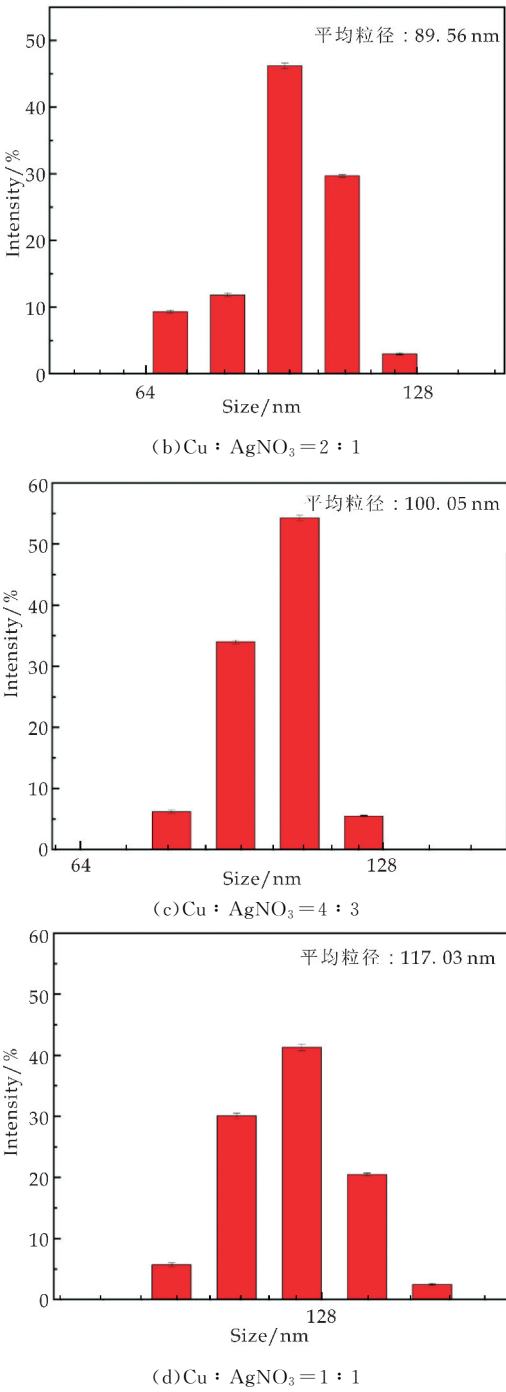
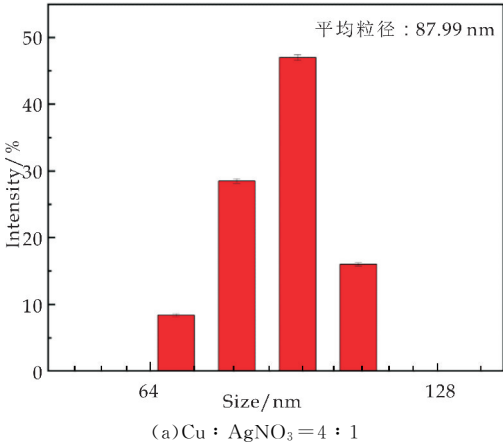


图 7 不同摩尔比下 Ag@Cu 的粒径分布图

为探讨产物的热稳定性,对其进行热分析,结果如图 8 所示.可以看出,在升温初始阶段 40 ℃~80 ℃ 范围内,产物都表现出了大幅度的失重现象,可能与包覆后表面变成粗糙面、表面积增加有关,较大的表面积有助于吸附更多的水分子,所以此温度范围内的失重也较大.随着 AgNO₃ 用量的增加,包覆核壳结构的粒径增加,表面积增大,从而因脱湿导致的失重越大.继续升温,四种产物表现出不同的热变化曲线.

Cu : AgNO₃ 摩尔比为 4 : 1 时,在升温过程中表现出缓慢的上升趋势,可能是由于硝酸银用量不足造成包覆不均匀或者包覆不完全,裸露的铜颗粒在升温

过程中由于氧化而增重;Cu : AgNO₃ 摩尔比为 2 : 1 时,曲线在 74 °C ~ 265 °C 范围内呈下降趋势,可能是产物表面的 PVP 分解导致重量降低,在 265 °C ~ 280 °C 出现增重现象,可能是 PVP 完全分解,但仍旧有部分铜颗粒表面裸露,造成铜的氧化增重,280 °C 之后趋于平稳,不再发生变化;Cu : AgNO₃ 摩尔比为 4 : 3 时,热重曲线在 81 °C ~ 400 °C 温度范围内基本呈直线状,无下降趋势,表明此条件下 PVP 用量适度并已洗涤干净,产物重量随温度升高基本保持不变,表现出良好的热稳定性;Cu : AgNO₃ 摩尔比为 1 : 1 时,热重曲线在 75 °C ~ 194 °C 范围内呈缓慢下降趋势,由于纳米铜用量不变,该比例下的 AgNO₃ 用量最多,葡萄糖和 PVP 用量也最多,这可能会导致产物洗涤不完全,从而在升温过程中,葡萄糖和 PVP 的分解会造成样品失重。194 °C ~ 400 °C 范围内曲线趋于平直,产物重量不再发生变化。

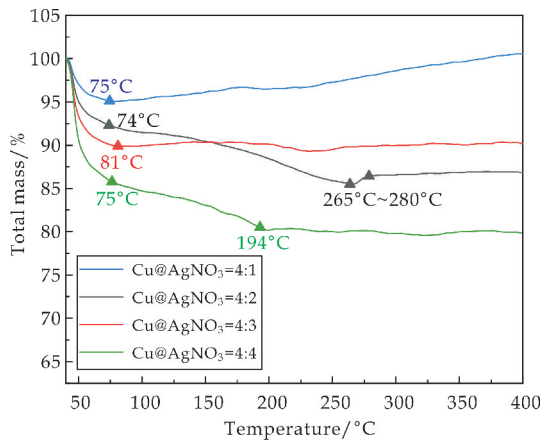


图 8 不同摩尔比下 Ag@Cu 的 TG 图

3 结论

选用自制纳米铜为核,以硝酸银为银源,氨水为络合剂,乙二胺为 pH 调节剂,葡萄糖为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为分散剂制备 Ag@Cu 核壳结构。研究发现,纳米铜在氨水和乙二胺的共同作用下形成比 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 更稳定的 Cu[(C₂H₈N₂)₂]²⁺,更利于银微粒的完整致密包覆;反应体系 pH 值、硝酸银用量、葡萄糖用量对制备产物的纯度和产率都有很大影响。包覆改性的优化条件为:先用 5% 稀硫酸和去离子水洗涤三次铜芯,乙二胺调节 pH 值 9.5 ~ 10,铜粉、葡萄糖、PVP 与 AgNO₃ 的摩尔比依次为 4 : 3、8 : 3、2 : 1,在 60 °C 下反应 40 min,可制得粒径较为均一(约 100 nm)、包覆效果良好、导电性能优异 (3.8 × 10⁻⁴ Ω · cm)、产率达 90.6%,且 81 °C ~ 400 °C 范围内能够保持良好热稳定性的 Ag@Cu 核壳结构。

参考文献

- [1] Sarkar J, Bhattacharyya M, Kumar R, et al. Synthesis and characterizations of Cu-Ag core-shell nanoparticles [J]. Advanced Science Letters, 2016, 22(1): 193-196.
- [2] 宁 玲, 梁 静, 钟长江, 等. 浅析纳米压印技术下铜银导电油墨 [J]. 广东印刷, 2017(3): 41-44.
- [3] 刘 琳, 张 东. 电磁屏蔽材料的研究进展 [J]. 功能材料, 2015, 46(3): 3 016-3 022.
- [4] 王 晗, 李 曼, 许海媚, 等. 纳米多孔铜银/二氧化锰复合电极材料的制备及储能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12): 286-292.
- [5] 杨修宇. 基于印刷电子技术的近场无线通讯天线线圈制备技术研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- [6] Janeczek K, Arazna A, Salski B, et al. Printed HF antennas for RFID on-metal transponders [J]. Circuit World, 2016, 42(1): 2-8.
- [7] Zhao J, Zhang D, Zhang X. Preparation and characterization of copper/silver bimetallic nanowires with core-shell structure [J]. Surface and Interface Analysis, 2015, 47(4): 529-534.
- [8] Levi S, Rousse C, Mancier V, et al. Synthesis and characterization of copper-silver core-shell nanowires obtained by electrodeposition followed by a galvanic replacement reaction in aqueous solution; comparison with a galvanic replacement reaction in ionic media [J]. Journal of Materials Research, 2015, 30(22): 3 518-3 527.
- [9] Grouchko M, Kamysnyy A, Magdassi S. Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(19): 3 057-3 062.
- [10] Pajor-wierzy, Anna, Y Farraj, et al. Air stable copper-silver core-shell submicron particles: Synthesis and conductive ink formulation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 521: 272-280.
- [11] 武 博, 朱晓云, 龙晋明, 等. 镀银铜粉用还原剂的研究现状及发展趋势 [J]. 热加工工艺, 2017, 46(14): 31-35, 39.
- [12] 廖辉伟, 李 翔, 彭汝芳, 等. 包覆型纳米铜-银双金属粉研究 [J]. 无机化学学报, 2003, 12(3): 60-67.
- [13] Yu X, Li J, Shi T, et al. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 724: 365-372.
- [14] Ouyang Q, Li G, Zhang Y, et al. Formation of copper@silver core-shell nanoparticles with excellent antioxidation for ink-jet printing [C]//2016 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC). Shanghai: IEEE, 2016: 1-3.
- [15] Trinh C D, Dang D M T, Dang C M. Synthesis of core-shell nanoparticles of Cu-Ag for application in electrohydrodynamic printing technique [J]. Journal of Materials Science and Engineering A, 2019, 9(3-4): 75-82.
- [16] 迟聪聪, 夏 亮, 王 翌, 等. 丙三醇-水二元溶剂法抗氧化纳米铜的制备 [J]. 包装工程, 2020, 41(13): 131-138.
- [17] GB/T 1479. 1-2011, 金属粉末松装密度的测定 第 1 部分: 漏斗法 [S].
- [18] 古国榜, 展树中, 李 朴. 无机化学 [M]. 2 版. 广东: 化学工业出版社, 2010.

【责任编辑: 陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)03-0088-06

颜料 N-(2-甲氧苯基)-3-氧代-2-[4-(2,4,6-三 氧代四氢嘧啶-5-亚乙基)-苯偶氮] 丁酰胺的合成

王高飞^{1,2}, 杨百勤^{1*}, 王莉贤², 马 歆², 张兴华²

(1. 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; 2. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘 要:以 4-氨基苯甲醛和巴比妥酸为原料、无水乙醇为溶剂,通过 Knoevenagel 缩合反应合成 5-[(4-氨基苯基)亚甲基]-2,4,6(1H,3H,5H)-嘧啶三酮(1),其经过重氮化后,偶合邻甲氧基乙酰乙酰苯胺,制得颜料 N-(2-甲氧苯基)-3-氧代-2-[4-(2,4,6-三氧代四氢嘧啶-5-亚乙基)-苯偶氮]丁酰胺(P. Y. X). 利用¹H NMR、FT-IR 和元素分析对其结构进行了表征. 考察了重氮化反应无机酸及用量、偶合反应时间、反应温度及 pH 对反应效率的影响,研究发现当重氮化反应选用硫酸且 $n(\text{硫酸}):n(1)=30:1$,在偶合反应时间为 1.5 h、反应温度为 20 ℃、pH 为 5.5 时,效果最佳,产物收率为 84.3 %. 通过 UV-Vis、热重分析(TGA)及 SEM 测定了颜料的光吸收性能、热稳定性及固体粉末颗粒形貌特征. 结果表明:紫外光谱的 λ_{\max} 为 392 nm (1.5×10^{-5} mol/L 氯仿溶液), ϵ_{\max} 为 3.0×10^4 L · mol⁻¹ · cm⁻¹;其热分解温度高于 210 ℃,在 254 ℃时失重速率达到最大;通过溶剂 DMF 改性处理 6 h 后,所得颜料颗粒形貌规整,颜色鲜亮,可作为一类重要的着色剂,应用于油墨、涂料、橡胶及塑料着色方面.

关键词:Knoevenagel 缩合反应; 乙烯基; 乙酰乙酰苯胺; 嘧啶三酮; 颜料
中图分类号:O625.64 **文献标志码:**A

Synthesis and properties of pigment N-(2-methoxy-phenyl)- 3-oxo-2-[4-(2,4,6-trioxo-tetrahydro-pyrimidin-5- ylidenemethyl)-phenylazo]-butyramide

WANG Gao-fei^{1,2}, YANG Bai-qin^{1*}, WANG Li-xian², MA Xin², ZHANG Xing-hua²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Using 4-aminobenzaldehyde and barbituric acid as raw materials, anhydrous ethanol as solvent through Knoevenagel condensation reaction to synthesize 5-[(4-aminophenyl)

* 收稿日期:2020-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21302127)

作者简介:王高飞(1992—),男,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:有机合成

通讯作者:杨百勤(1962—),男,陕西咸阳人,教授,研究方向:表面活性剂的制备及性能, yangbq@sust.edu.cn

methylene]-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidinetrione(1). After diazotization, coupling with 2-methoxy-N-acetoacetanilide to produce pigment N-(2-methoxy-phenyl)-3-oxo-2-[4-(2,4,6-trioxo-tetrahydro-pyrimidin-5-ylidene-methyl)-phenylazo]-butyramide(P. Y. X). It was confirmed by ^1H NMR, FT-IR and elemental analysis. The effects of the mineral acid type and dosage for diazo reaction, the coupling reaction time, temperature and pH value on the reaction efficiency were investigated. And it was found that when sulfuric acid was selected for the diazo reaction, and the molar ratio $n(\text{sulfuric acid}) : n(1)$ was 30 : 1, the coupling reaction time was 1.5 h, the temperature was 20 $^{\circ}\text{C}$ and the pH was 5.5, the yield was 84.3 %. Light absorption, thermal stability and solid powder morphology of the pigment were determined. The results showed that the λ_{max} of UV spectra was 392 nm (1.5×10^{-5} mol/L chloroform solution), ϵ_{max} was $3.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the thermal decomposition temperature was higher than 210 $^{\circ}\text{C}$, the weightlessness rate reached the maximum at 254 $^{\circ}\text{C}$. The pigment modification in DMF has the advantages of regular morphology and bright color after 6 h. It can be used as an important colorant in ink, paint, rubber and plastic coloring.

Key words: knoevenagel reaction; vinyl; acetoacetanilide; pyrimidinetrione; pigment

0 引言

偶氮颜料是一类重要的着色剂,约占有机颜料 50% 以上。常规的偶氮颜料是由芳香胺或杂芳胺经重氮化制得重氮盐再与乙酰乙酰苯胺、2-萘酚、吡唑啉酮、2-羟基-3-萘甲酸或 2-羟基-3-萘甲酰芳香胺等偶合组分偶合制成^[1,2],主要用于油墨、涂料、塑料制品及文教用品的着色^[3,4]。在这些颜料分子结构中多数含有发色基团芳偶氮基($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}$)和酰胺基 $[\text{CONH}(\text{R})]$,前者使这类物质具有颜色,后者使其稳定性得以保证^[5,6]。偶氮颜料的稳定性包括耐热、耐光及耐溶剂性等,在其分子结构中酰胺键越多、分子间氢键越强,其稳定性就越好^[7,8],同时其结构中共轭体系越大,电子流动性好,分子内 $\pi-\pi$ 共轭效应增加,稳定性增强^[9,10]。这些信息为设计制备稳定性更好的偶氮颜料提供了依据。

据此将 4-氨基苯甲醛和巴比妥酸进行 Knoevenagel 缩合反应合成含有巴比妥酸结构并带有取代乙烯基的重氮组分 5-[(4-氨基苯基)亚甲基]-2,4,6(1H,3H,5H)-嘧啶三酮,其经过重氮化反应后再与乙酰乙酰芳胺类化合物即邻甲氧基乙酰乙酰苯胺(AAOA)进行偶合反应,制备得到一种鲜见文献报道的取代乙烯基芳香族偶氮颜料 P. Y. X。在其分子结构中乙烯基为桥梁,使整个分子不仅共轭体系大,电子流动性好,且引入了巴比妥酸,分子内酰胺键增多,氢键作用增强,致使所得颜料耐光、耐溶剂性和热稳定性优良。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

亚硝酸钠、硫酸、盐酸、无水乙醇,均为分析纯;巴比妥酸、4-氨基苯甲醛、邻甲氧基乙酰乙酰苯胺(AAOA)、DMF,均为化学纯。

1.1.2 主要仪器

JB50-D 型增力电动搅拌机,上海标本模型厂;DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海申贤恒温设备厂;AVANCE III 500MHz 型核磁共振仪,瑞士布鲁克巴恩斯宾;Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪,美国尼高力公司;Solaril X70 ESCALAB 250Xi 元素分析仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;UV-360 紫外分光光度计,日本 SHIMADZU CORP;Q5000 IR 型热重分析仪,美国沃特斯公司;S-3400N 扫描电子显微镜,日立有限公司。

1.2 颜料 P. Y. X 的合成

目标分子的合成路线如图 1 所示。总共有 3 步反应,原料 4-氨基苯甲醛先经 Knoevenagel 缩合反应合成化合物 1,再通过重氮化反应合成化合物 2,最后通过偶合反应合成目标颜料分子 P. Y. X。

1.2.1 化合物 1 的合成^[11]

称取 6.73 g (53 mmol)巴比妥酸于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 150 mL 无水乙醇。另称取 6.1 g (50 mmol) 4-氨基苯甲醛,溶于 50 mL 无水乙醇中,搅拌下将此溶液滴加到烧瓶中,继续搅拌加热回流 5 h,趁热过滤,滤饼烘干,再用无水乙醇重结

晶,得棕红色化合物 1 (10.44 g),产率 90.4%,m.p. 232 °C~233 °C.

产物结构表征:¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 11.04(s,1H),10.89 (s,1H),8.34(d,J=8.9 Hz,2H),8.13 (s,1H),6.94(s,2H),6.65(d,J=8.8 Hz,2H);IR ν :3 418(s),3 201(s),3 063(m),1 726 (m),1 614(m),1 502(s),1 458(s),1 411(m) cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₁ H₉ N₃ O₃ C57.14, H3.92, N18.17; found C57.19, H3.95, N18.17.

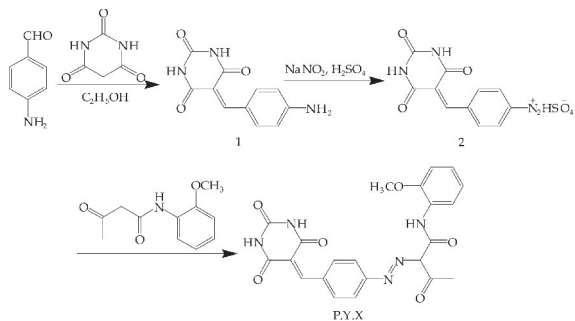


图 1 偶氮颜料 P. Y. X 的合成路线

1.2.2 化合物 2 的合成

在 250 mL 三口烧瓶中,加入 1.0 g (4.3 mmol)化合物 1,30 mL 水,130 mmol 硫酸,充分搅拌,待固体完全润湿后加热至 65 °C,继续搅拌 2 h.再冷却至 0 °C~5 °C,搅拌下加入 10 mL 0.1 g/mL 的 NaNO₂ 水溶液,反应 1 h,得棕黄色透明重氮液^[12].

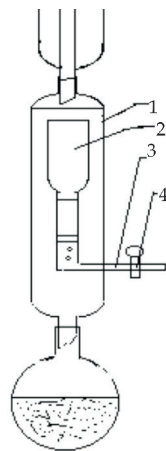
1.2.3 颜料 P. Y. X 的合成

在 100 mL 烧杯中加入 1.04 g (5 mmol)邻甲氧基乙酰乙酰苯胺,30 mL 水,0.6 g (15 mmol) NaOH,加热搅拌,待充分溶解后快速加冰,冷却至 25 °C,搅拌下用醋酸调节 pH 至 5.5,析出偶合组分(浆状).在 15~20 min 内将上述制备好的重氮盐溶液加入到偶合组分浆料中,滴加完毕后用氢氧化钠缓慢调节 pH 至 5.5,20 °C 下继续搅拌 1.5 h,静置,抽滤,水洗,得粗品 1.7 g.

将粗产品放入图 2 所示按文献[13]设计的缩合双套管分离装置 2 中,加入 50 mL 乙醇于烧瓶中,加热萃取约 40 min,从缩合双套管分离装置 2 中取出,得到黄色颜料固体 1.63 g,产率 84.3%,质量分数 \geq 98%.

产物结构表征:¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 14.30(s,1H),11.61(s,1H),9.95(s,1H),8.38 (d,J=9.1Hz,1H),7.97(d,J=8.6 Hz,2H),7.73 (d,J=8.6 Hz,2H),7.17-7.11(m,2H),6.99(t,1H),3.94(s,3H),3.38(s,3H);IR ν :1 698(m),1 610(m),1 512(s),1 459(m),1 433(m),752(m)

cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₂ H₁₉ N₅ O₆ C58.80, H4.26, N15.58;found C58.65, H4.29, N15.43.



1-外套管;2-接受反应器;3-L 型水平支撑管;4-蒸馏液排放阀

图 2 改进的新提取装置

1.2.4 反应条件优化

以盐酸、硫酸与化合物 1 的梯度摩尔浓度比及对应条件下所得重氮盐溶液状态,考察酸的用量对重氮化反应的影响;以梯度偶合反应时间、偶和反应温度及 pH 考察其对偶合反应收率的影响.

1.2.5 颜料 P. Y. X 性能测试

采用 UV-360 紫外分光光度计,以氯仿为溶剂,配置 1.5×10^{-5} mol/L 颜料溶液,对其进行 UV-Vis 测试.

采用 Q5000 IR 型热重分析仪,升温速率为 10 °C/min 对所得颜料进行热重分析.

采用 S-3400N 扫描电子显微镜,测试以 DMF 为溶剂经改性处理一定时间后的颜料形貌特征.

采用天然日光暴晒法,观察颜料变色程度并对比蓝色标准样卡测试所合成颜料的耐光性.

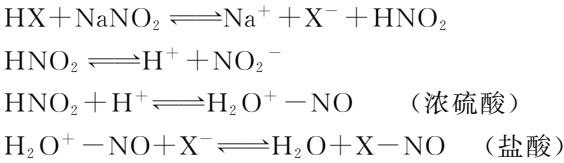
将合成所得颜料于乙醇、丙酮、环己烷及甲苯中经充分震荡及超声处理后抽滤,所得清澈滤液注满比色皿并对照沾色灰色分级卡,测试所合成颜料的耐溶剂性.

2 结果与讨论

2.1 酸对重氮化反应的影响

化合物 1 的重氮化反应可能机理如图 3 所示.本文对重氮化反应的可能机理进行了探究.在重氮化反应过程中,首先进行的是亚硝酸钠与硫酸反应生成亚硝酸,进而在相应的酸性体系中,生成进攻氨基的亲电试剂,其进攻氨基生成亚硝胺,经重排后羟基结合氢质子,脱水生成重氮盐.亲电试剂的

生成存在以下平衡:



从反应机理看,芳胺的碱性越强,越有利于 N-亚硝化反应,从而提高重氮化反应速率,但强碱性的胺类与酸形成铵盐降低了游离胺的浓度,抑制了重氮化反应速率,当酸浓度很低时,芳胺的碱性对 N-亚硝化的影响是主要的,这时碱性越强,反应速率越快,当酸浓度较高时,铵盐的水解难易是主要影响因素,这时碱性越弱的芳伯胺重氮化速率越快.实验发现影响重氮化反应的主要因素为化合物 1 的溶解情况.

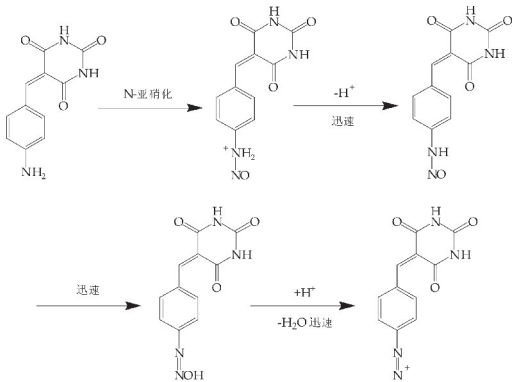


图 3 化合物 1 的重氮化反应可能机理

由表 1 可知,当以硫酸作为重氮化用酸且与化合物 1 的摩尔比为 30:1 时,所得重氮盐溶液澄清透亮,有利于进行偶合反应;当以盐酸作为重氮化反应用酸时,化合物 1 由于碱性较弱,难溶于盐酸中,故难形成澄清透亮的重氮盐溶液,偶合反应效率低,同时在浓硫酸中进行重氮化时亲电试剂为亚硝基阳离子(NO^+),其亲电性强于在盐酸中的亲电试剂亚硝酸酐($\text{Cl}-\text{NO}$).过量的硫酸维持反应介质的强酸性,使生成的重氮盐稳定存在,避免重氮氨基化合物($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{Ar}$)的生成.

表 1 酸对重氮化反应的影响

$n(\text{酸}):n(\text{化合物 1})$	重氮盐溶液	
	HCl	H_2SO_4
15:1	悬浊液	黄色悬浊液
20:1	悬浊液	黄色悬浊液
25:1	悬浊液	黄色溶液
30:1	悬浊液	澄清黄色透明溶液
35:1	悬浊液	澄清黄色透明溶液
40:1	悬浊液	澄清黄色透明溶液

2.2 偶合反应温度对颜料 P. Y. X 收率的影响

由于重氮盐易分解,所以在偶合反应同时必然伴随着重氮盐的分解副反应,偶合反应的活化能一

般比参与反应的重氮盐分解的活化能低^[14],在一定范围内提高偶合反应温度有利于偶和反应的进行.本实验考察了偶合反应温度对颜料 P. Y. X 收率的影响,其结果如图 4 所示.

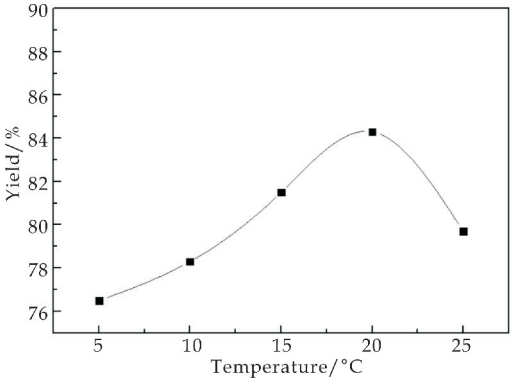


图 4 偶合反应温度对颜料 P. Y. X 收率的影响

由图 4 可知,随着反应温度的提升,收率上升,当温度达到 20 °C,颜料 P. Y. X 的收率达到最大,继续升高温度,收率降低,原因是温度较高时达到重氮盐分解所需活化能,重氮盐被破坏.因此,反应温度以 20 °C 较合适.

2.3 偶合反应时间对颜料 P. Y. X 收率的影响

在颜料合成过程中,反应时间关系到产物的收率及质量,并影响能量消耗和设备资源的利用.在反应温度为 20 °C 条件下,考察了不同的反应时间对颜料 P. Y. X 的收率影响,结果如图 5 所示.

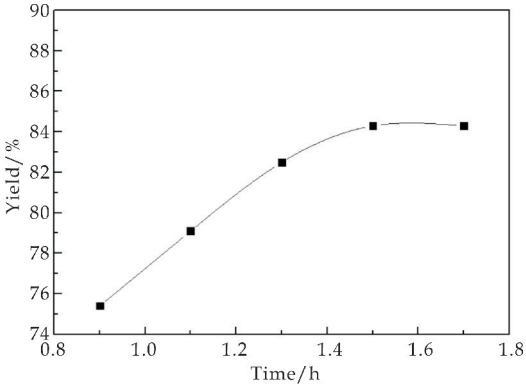


图 5 偶合反应时间对颜料 P. Y. X 收率的影响

由图 5 可知,随着偶合反应的进行,所得颜料颗粒大小不均匀,表面缺陷较多,同时对偶合原料 AAOA 有一定的包覆影响,所以在重氮盐溶液滴加完毕后,需要一定的时间使其与偶合原料 AAOA 充分反应.实验中发现反应时间为 1.1 h 时,体系中所得到黄色产物有较粗糙的大颗粒,继续搅拌反应,随着反应时间的延长,产物收率上升,但反应时间超过 1.5 h 后,收率变化不明显.因此,反应时间以 1.5 h 为宜.

2.4 偶合反应 pH 对颜料 P. Y. X 收率的影响

偶和反应体系 pH 对重氮盐的稳定存在、颜料色光、偶合组分活化有重要的影响,重氮盐在介质 pH 小于 3 时比较稳定,随着 pH 的升高,重氮盐变成无偶合能力的重氮酸($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$)或重氮酸盐($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{Na}^+$),同时在该偶合反应中,pH 越高对具有活泼亚甲基的偶合组分氢质子离去具有催化作用.不仅如此,在偶氮化合物特别是偶氮颜料的分子结构中,普遍存在偶氮-脘互变异构,两者在一定的 pH 下可以互相变化,其影响颜料分子共轭及电子离域,进而决定颜料色光^[15].

实验中发现,当体系 pH 从 3 调至 5.5,颜料 P. Y. X 收率明显升高,且从以柱状图颜色表示颜料颜色的图 6 可以看出,当 pH 小于 5.5 时,颜色显黄色,继续调节 pH 至 7,收率逐渐降低,颜料颜色显暗黄色,主要原因是重氮盐的破坏,调节 pH 至 8 发现产物收率继续降低,原因是重氮盐变为重氮酸盐,同时颜料分子共轭体系发生改变,主要以棕色的偶氮体存在.综上,偶合反应 pH 为 5.5 最合适,所得颜料收率高,颜色显黄色.

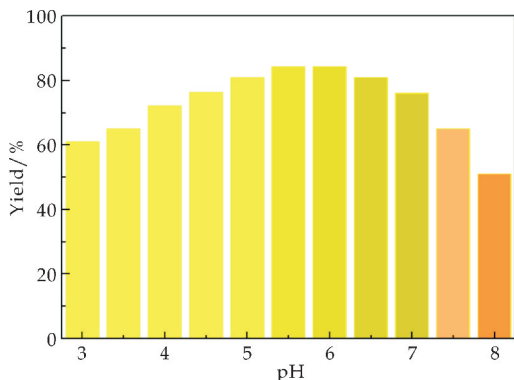
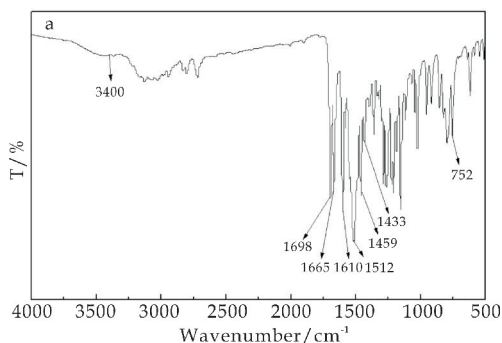


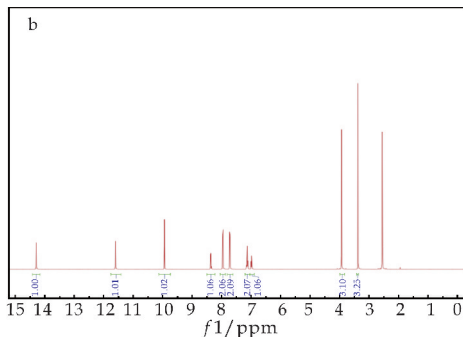
图 6 偶合反应 pH 对颜料 P. Y. X 收率的影响

2.5 颜料 P. Y. X 的紫外-可见吸收光谱

颜料 P. Y. X 的结构通过红外谱图和核磁共振氢谱表征,结果如图 7 所示.



(a) 红外谱图



(b) ^1H NMR 谱图

图 7 颜料 P. Y. X 的红外谱图和 ^1H NMR 谱图

(1) 红外谱图:如图 7(a)所示,3 400 cm^{-1} 处伯胺特征吸收峰基本消失,反映出原料基本偶合完毕,1 698 cm^{-1} ,1 665 cm^{-1} 两个吸收峰为羰基和酰胺键的特征吸收峰,1 610 cm^{-1} ,1 512 cm^{-1} ,1 459 cm^{-1} 为苯环骨架($\text{C}=\text{C}$)特征吸收峰,1 433 cm^{-1} 为偶氮键的特征吸收峰,指纹区 752 cm^{-1} 的吸收峰证明苯环上甲氧基为邻位取代,这些特征峰的出现可以证明偶合反应成功.

(2) 核磁氢谱:如图 7(b)所示, ^1H NMR($\text{DM}-\text{SO}-d_6$,TMS),其中 $\delta=2.5$ 为 DMSO 溶剂峰, $\delta=14.30$ 为脘结构 $\text{NH}-\text{N}=\text{C}$ 氢特征吸收峰, $\delta=11.61$ 为 AAOA 结构中 $-\text{NH}-$ 特征吸收峰, $\delta=9.95$ 为取代乙烯基 $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 氢吸收峰, $\delta=6.99 \sim 8.38$ 为苯环氢特征吸收峰且积分面积证明其个数为 8,结合 $\delta=3.94$ 和 3.38 的甲氧基、甲基特征吸收峰可以证明目标颜料分子成功合成.

以氯仿为溶剂对其紫外-可见吸收光谱进行测试,其结果如图 8 所示.在 240 nm、277 nm 和 392 nm 附近有 3 个紫外吸收峰.392 nm 附近吸收峰可归因于其大共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的,277 nm 附近的吸收峰可归因于芳环上 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的,而 240 nm 附近的吸收峰可能醌脘结构中 $\text{C}=\text{N}$ 键的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的.据郎伯-比尔定律:计算出产物在 392 nm 处的摩尔消光系数为 $3.0 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$.

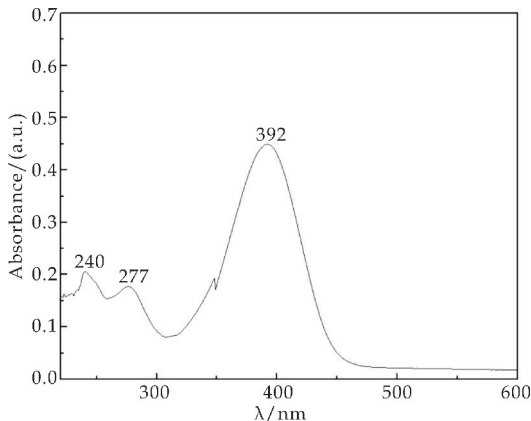


图 8 颜料 P. Y. X 的 UV-Vis 光谱

2.6 颜料 P. Y. X 的热稳定性

热重分析方法可以测定化合物在不同温度下受热分解失重特性. 颜料 P. Y. X 的热重曲线如图 9 所示.

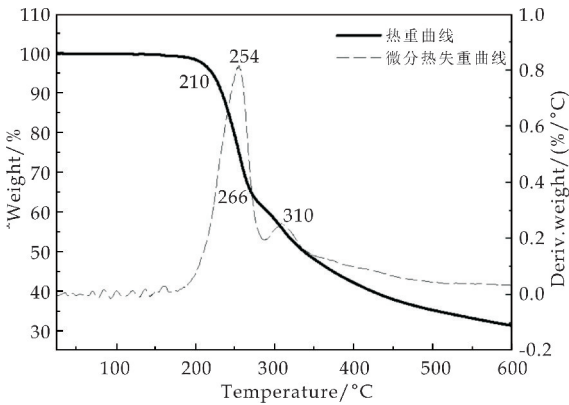
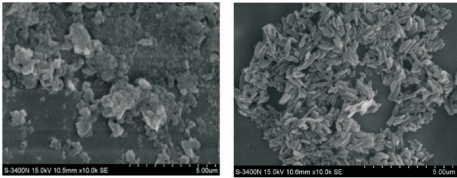


图 9 颜料 P. Y. X 的热重曲线

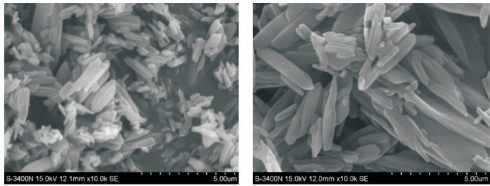
颜料 P. Y. X 属于一种疏水材料,经过充分干燥后对其进行热重分析测试. 由图 9 可知,该颜料分子在 210 °C 开始有失重现象发生,且在 254 °C 时失重速率达到最大,可能为 $-N=N-$ 键的断裂; 266 °C 之后失重速率明显变缓,在 310 °C 失重速率又一次达到一个峰值,其稳定性与商业颜料黄 31 相当,具有比较好的热稳定性.

2.7 颜料 P. Y. X 的 SEM 形貌分析

将合成所得粉末状颜料 P. Y. X 在 DMF 中进行改性处理,从而获得颜色鲜艳,颗粒松软的偶氮颜料. 从图 10 可知,随着改性时间的延长,晶体表面形貌逐渐变化即从不规则团聚状态(如图 10(a)所示)改性成米粒状固体(如图 10(d)所示),结晶性有明显的变化趋势. 当改性时间为 2 h 时(如图 10(b)所示),改性效果明显,晶体形貌表现为小团块状,但结晶性一般. 随着改性时间的延长,晶体形貌越来越规整,呈现出米粒状(如图 10(c)所示). 原因是颜料生产中,初生粒子具有较高表面能,彼此之间强烈吸引,呈现出团聚状态;晶体的形成主要取决于晶核的形成和晶核的生长两个过程,实验中极性有机物 DMF 对颜料 P. Y. X 晶体成长有抑制作用,使其结晶按特定方向成长,从而获得具有米粒状形貌的晶体结构.



(a) 未经溶剂处理 (b) × 2 h



(c) × 4 h (d) × 6 h

图 10 颜料 P. Y. X 的 SEM 晶体形貌

2.8 颜料 P. Y. X 的耐光性

依据 GB 1710-79《颜料耐光性测定法》中有关规定,测试了所合成颜料的耐光性并与常见的汉沙系列颜料对比. 合成所得颜料 P. Y. X 的耐光性如表 2 所示.

表 2 耐光性对比

颜料	耐光性能(级)
P. Y. 1	6
P. Y. 3	6~7
P. Y. 6	6
P. Y. 74	7
P. Y. 75	6
P. Y. X	6

实验中采用天然日光暴晒法,观察试样变色程度并对比蓝色标准样卡,发现合成所得颜料 P. Y. X 耐光性达到 6 级,其耐光性与颜料 P. Y. 1、P. Y. 6 及 P. Y. 75 相当,说明具有良好的耐光性能.

2.9 颜料 P. Y. X 的耐溶剂性

依据 GB 5211. 9-85《颜料耐溶剂性测定法》中有关规定,测试了所合成颜料的耐溶剂性并与常见的汉沙系列颜料对比. 合成所得颜料 P. Y. X 的耐溶剂性如表 3 所示.

表 3 耐溶剂性对比

颜料	耐溶剂性能(级)			
	C ₂ H ₅ OH	Me ₂ CO	环己烷	甲苯
P. Y. 1	3	2	2	2
P. Y. 3	3	2	2~3	2
P. Y. 6	2	3	3	2~3
P. Y. 74	3	3	2	2
P. Y. 75	2	2~3	3	2
P. Y. X	2	2	3	2

定量颜料于不同定量溶剂中经充分震荡及超声处理后,将抽滤所得清澈滤液注满比色皿并对照沾色灰色分级卡,发现其在乙醇、丙酮和甲苯中的耐溶剂性达到 2 级,环己烷中甚至达到 3 级,与 P. Y. 75 相当,说明合成所得颜料耐溶剂性优良.

3 结论

(1)以便宜易得的 4-氨基苯甲醛和巴比妥酸为原料,通过 Knoevenagel 缩合反应合成 5-[4-氨基
(下转第 121 页)

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0094-07

泡沫镍@氮掺杂碳/二氧化锰一体化电极的制备及其在直接甲醇燃料电池中的应用

方 园, 张宇航, 张婷婷, 范仕敏, 朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过水热法和沉淀法两种方法制备出了泡沫镍@氮掺杂碳/二氧化锰一体化电极(泡沫镍@NC/MnO₂),使用 XRD、XPS、SEM 对材料的组成及微观形貌进行了分析.对比了两种方法制备的泡沫镍@NC/MnO₂ 作为直接甲醇燃料电池(DMFC)阴极、PtRu/C 作为阳极催化剂、聚合物纤维膜作为电解质膜的单电池的放电性能.室温性能测试表明,两种方法制备的一体化电极的放电性能比较接近,在 10 mA·cm⁻² 电流密度下可以稳定放电 18 h,没有明显的衰减.在 60 ℃ 高温测试中,采用沉淀法得到的泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极组装电池,其最大功率密度为 9.14 mW·cm⁻²,而采用水热法得到的泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极组装电池,其最大功率密度为 16.67 mW·cm⁻².水热法得到的泡沫镍@NC/MnO₂ 电极具有更好的氧还原催化性能,其主要原因是水热合成在缺氧条件下完成,使得制备的催化剂中含有较多的氧空位,可以加速氧气的吸附以及电荷传输.

关键词:直接甲醇燃料电池;氧还原反应;一体化电极;二氧化锰

中图分类号:TM911.4 **文献标志码:**A

Preparation of Ni-foam@ Nitrogen doped carbon/MnO₂ integrated electrode and its application in direct methanol fuel cell

FANG Yuan, ZHANG Yu-hang, ZHANG Ting-ting, FAN Shi-min, ZHU Jian-feng

(School of Material Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Ni-foam@ Nitrogen doped carbon/MnO₂ (Ni-foam@ NC/MnO₂) integrated electrode was synthesized by hydrothermal method and precipitation method, respectively. The phase structure and micro morphology of the composite materials were analyzed by XRD, XPS and SEM. In this work, the direct methanol fuel cell (DMFC) was assembled by Ni-foam@NC/MnO₂ as cathode, PtRu/C as the anode catalyst, and polymer fiber membrane as the electrolyte membrane. The integrated electrodes synthesized by the two methods showed relatively closed discharge performances at room temperature. The DMFCs could discharge stably for 18 hours at a current density of 10 mA·cm⁻² without significant attenuation.

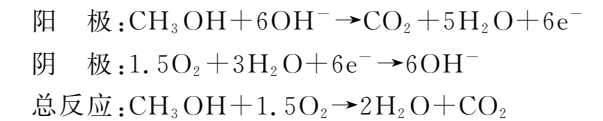
* 收稿日期:2021-02-17
基金项目:中国博士后科学基金项目(2019M663607);陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室开放基金项目(202010);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-75)
作者简介:方 园(1986—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:纳米复合材料、新能源器件

However, in the 60 °C tests, the maximum power density of the foamed Ni-foam@NC/MnO₂ integrated electrode synthesized by hydrothermal method was 16. 67 mW · cm⁻², while the maximum power density of the electrode synthesized by precipitation method was 9. 14 mW · cm⁻². This is because the decrease of oxygen concentration in hydrothermal synthesis promoted the presence of more oxygen vacancies, and accelerated the oxygen adsorption and electron transfer.

Key words: direct methanol fuel cell; oxygen reduction reaction; integrated electrode; MnO₂

0 引言

随着社会的发展,人们对能源的需求不断增加,但化石燃料的枯竭以及环境污染问题也日益严重,因此迫切需要高效、清洁的新型能量转换装置^[1,2]. 直接甲醇燃料电池(DMFC)作为质子交换膜燃料电池的一种,它可以通过甲醇与氧气的反应直接将化学能转换为电能,具有体积小、质量轻、能量密度高等优点. 它的阳极发生的是甲醇的氧化反应,阴极发生的是氧还原反应(ORR),反应方程可以表示为:



DMFC 的反应产物只有水和二氧化碳,相比于同为质子交换膜燃料电池的氢氧燃料电池,DMFC 使用液态甲醇作为燃料,在安全性方面有着更好的保障,是一种极有发展前景的清洁能源,尤其适用于各种小型便携式电源^[3-5]. 但 DMFC 阴极氧

还原反应受电子迁移速率、多反应步骤等因素影响,过程较为缓慢^[6-8]. 目前一般商业化使用的 Pt/C 催化剂由于制造成本较高,限制了其大规模产业化发展^[9,10]. 同时在电极反应过程当中,由于甲醇渗透会在阴极产生混合电位,影响电池的稳定性 and 输出功率^[11].

近年来,过渡金属化合物等非贵金属 ORR 催化剂得到了广泛的应用^[12-14]. 其中,二氧化锰(MnO₂)因其具有催化活性高、稳定性好、资源丰富、成本低、环境友好等优点,成为了极具前景的 ORR 催化剂^[15,16]. 但 MnO₂ 作为一种过渡金属氧化物,在导电性方面有着明显的不足,如何在使用过程中提高它的导电性是一个关键问题. 这个问题的有效方法之一是将过渡金属氧化物和碳材料进行复合来提高电池的催化活性和稳定性^[17,18]. 其中氮掺杂碳因其可提高催化剂的电化学活性表面积和各物质间的相互作用能而备受关注^[19,20].

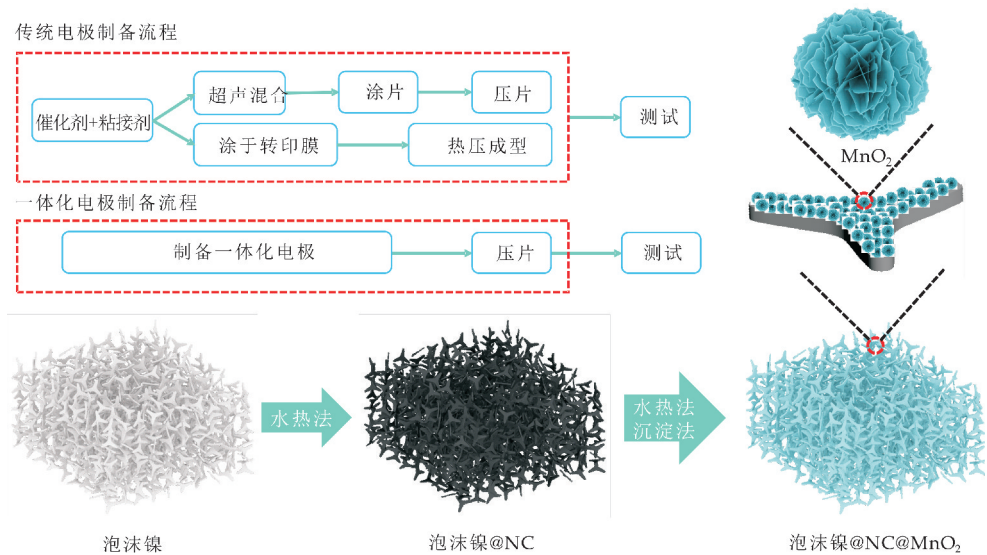


图 1 泡沫镍@NC/MnO₂ 制备流程示意图

在碱性燃料电池中,泡沫镍可以作为电极的集流体,传统的电极制备方法有溅射法^[21]、喷涂

法^[21]、转印法^[21]. 这些方法都存在一些仍待优化的缺点,比如要用到本身并没有催化性能及导电性

的粘结剂,设备要求较高,催化剂均匀性难以得到保证以及材料流失等.

本文采用一体化电极的方法,使催化剂原位生长在泡沫镍上,泡沫镍其丰富的大孔结构可以提高催化层的传质效率,也能简化电极制备流程^[22,23].首先在泡沫镍上负载氮掺杂碳(泡沫镍@NC)材料作为催化剂的生长骨架,并增加催化层的导电性.随后分别采用水热法和沉淀法进一步生长 MnO_2 催化剂,得到泡沫镍@NC/ MnO_2 一体化电极,其制备流程如图 1 所示.以泡沫镍@NC/ MnO_2 作为阴极,PtRu/C 作为阳极催化剂,采用低成本的聚合物纤维膜代替传统的质子交换膜作为电解质膜,组装得到 DMFC 单电池,通过电池性能测试比较两种方法制备的一体化电极对电池性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

氨基葡萄糖盐酸盐($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 \cdot \text{HCL}$),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;高锰酸钾(KMnO_4),分析纯,上海国药;丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$),分析纯,上海国药;盐酸(HCL),36.0%,上海国药;硫酸(H_2SO_4),98%,上海国药.

1.2 泡沫镍@NC 的制备

首先剪取两片 $2\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 的泡沫镍并将其依次用 0.1 mol/L 丙酮、6 mol/L HCL 和超纯水在超声波清洗仪中分别洗涤 10 min,之后在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h.

配置 50 mL 0.12 mol/L 的氨基葡萄糖盐酸盐水溶液并倒入聚四氟乙烯反应釜中,将预处理好的泡沫镍基片侧靠放置在反应釜中, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h.反应结束后,待反应釜自然冷却后把负载了 NC 的泡沫镍基片取出,用超纯水洗涤泡沫镍基片,并于真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h,得到泡沫镍@NC.

1.3 水热法制备泡沫镍@NC/ MnO_2

配置 50 mL 0.15 mol/L 的 KMnO_4 水溶液并倒入聚四氟乙烯反应釜中磁力搅拌 30 min,将泡沫镍@NC 用镊子放入反应釜中, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h.待自然冷却后将泡沫镍取出,用超纯水洗涤, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h,即可得到泡沫镍@NC/ MnO_2 .

1.4 沉淀法制备泡沫镍@NC/ MnO_2

配置 0.25 mol/L H_2SO_4 的水溶液与 0.15 mol/L KMnO_4 的水溶液倒入 100 mL 烧杯中磁力搅拌 30 min,将泡沫镍@NC 用镊子轻放入其中后,室温下

玻璃片搅拌 6 h,再静置 6 h.最后用超纯水洗涤,并于干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h,即可得到泡沫镍@NC/ MnO_2 .

MnO_2 是在泡沫镍@NC 的基体上原位生长得到,以高锰酸钾做为原料,碳做为还原剂,在酸性介质中通过氧化还原反应沉淀出 MnO_2 ,反应公式如式(1)所示:



1.5 表征

通过 X 射线衍射谱(XRD,D/max 2200 PC, Rigaku)对样品的物相组成进行成分测定.(测试条件:Cu 靶;波长:0.154 178 nm;扫描速度: $10\text{ }^\circ/\text{min}$);通过扫描电子显微镜(SEM,FE-S4800 型,Hitachi)对样品的微观结构、形貌尺寸进行观察分析;通过 X 射线衍射能谱仪(EDS,NCA 300)对样品进行元素面分布的分析;通过 X 光电子能谱(XPS)对所制备的电极进行了表面元素分析.

1.6 电化学性能测试

DMFC 单电池的制备方法如下:阴极主要包括气体扩散层和一体化电极.首先将重量百分比为 4:6 的聚四氟乙烯溶液(PTFE,浓度 60wt%)和乙炔黑在一定量的无水乙醇中搅拌为浆料,并在超声作用下分散均匀.所得产物在一定的压力下压成厚度为 0.3 mm 的膜,并在空气气氛下 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h,产物即为气体扩散层,与制备的一体化电极一起在 1.5 Mpa 的压力作用下,静压 20 s,得到阴极.

阳极的制备是将一定量的阳极催化剂 PtRu/C (60wt%)和 Nafion 溶液(5wt%)按照质量比 1:1 混合,加入一定量无水乙醇进行超声分散成浆料后均匀涂在一平方厘米的泡沫镍上.并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 2 h,以 1.5 Mpa 的压力静压 20 s,得到阳极.组装电池使用 4 M KOH 和 5 M 甲醇的混合溶液作为燃料,并且通入适量氧气,连接新威 BTS400 型电池测试系统测试电池性能.

2 结果与讨论

2.1 泡沫镍@NC 的微观形貌及结构分析

在泡沫镍上先负载氮掺杂碳材料作为催化剂的生长骨架,并增加催化层的导电性.图 2 是所制备的泡沫镍@NC 电极 XRD 图谱,在 $2\theta=22.1\text{ }^\circ$ 处观察到比较宽的衍射峰,证明了无定形碳的存在.同时,位于 $2\theta=44.49\text{ }^\circ$ 和 $2\theta=51.8\text{ }^\circ$ 处观察到泡沫镍(PDF # 87-0712)的衍射峰,分别对应了泡沫镍的(002)和(110)晶面,说明在泡沫镍基体上成功负

载了碳材料.

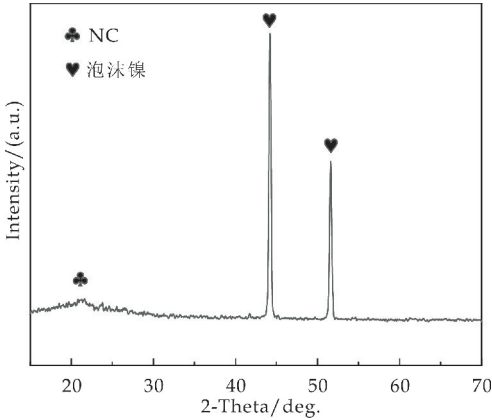
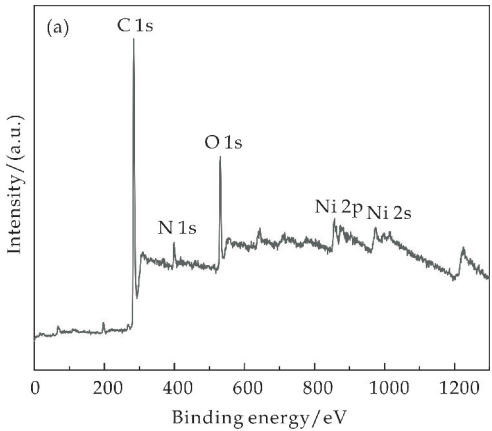


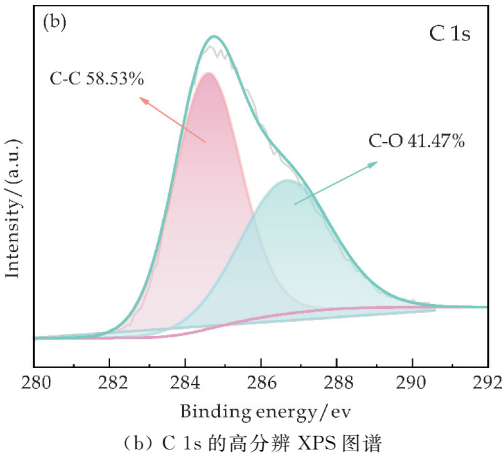
图 2 泡沫镍@NC 的 XRD 图

图 3(a)是所制备的泡沫镍@NC 电极的 XPS 图谱,在泡沫镍@NC 的宽谱中发现了 C 1s, N 1s, O 1s 以及 Ni 2s 和 Ni 2p 的特征峰.图 3(b)是 C 1s 的高分辨图谱,分别对应 284.6 eV 的 C—C 峰和 286.39 eV 的 C—O 峰.图 3(c)是 N 1s 的高分辨 XPS 图谱,经过分析 N 1s 可以分出两个峰,分别对应于 398.52 eV 的吡啶氮和 401.38 eV 的石墨氮.理论上掺入碳的氮键合形式有吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮四种,一些研究人员认为是吡啶氮提高了氧还原活性^[24],另一些研究人员则认为是石墨氮^[25]. Kim Heejin 等^[26]、刘京等^[27]提出这两个位点可能对 ORR 同样重要,石墨氮和吡啶氮在氧还原过程中可能互相转化.

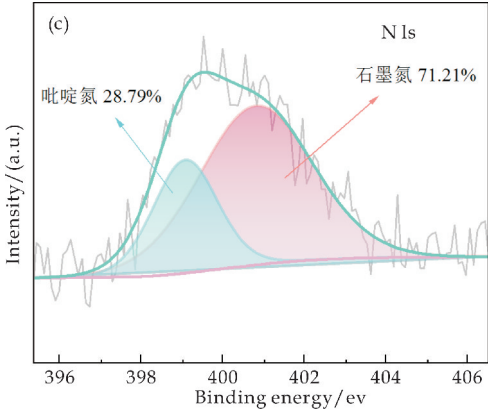
图 4(a)~(c)为泡沫镍@NC 的微观形貌图,在泡沫镍表面均匀致密的负载了大量氮掺杂碳材料,微观形貌呈现球状颗粒.从 EDS 表面元素面分布图 4(d)~(f)可以看出,泡沫镍表面均匀分布了 C 元素和 N 元素,N 元素主要来源于碳化的前驱体氨基葡萄糖.



(a)泡沫镍@NC 的 XPS 宽谱分析

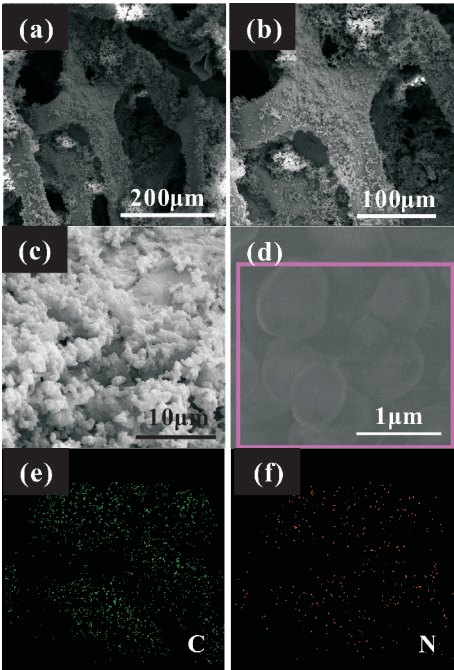


(b) C 1s 的高分辨 XPS 图谱



(c) N 1s 的高分辨 XPS 图谱

图 3 泡沫镍@NC 的 XPS 图谱



(a)~(c)SEM 图 (d)~(f)表面元素分布图

图 4 泡沫镍@NC 的微观形貌图

2.2 泡沫镍@NC/MnO₂ 的微观形貌及结构分析
采用水热法和沉淀法进一步在泡沫镍@NC 上生长 MnO₂ 催化剂,图 5 是两种一体化电极的 XRD 对比图.从图 5 可以看出,电极呈现的特征衍

射峰比较相似,随着水热处理时间的增长,非晶碳的结晶程度增加,使得非晶碳的衍射峰强度增加.除此之外,在 21.06° 和 37.94° 对应 MnO_2 (PDF # 42-1316) 的特征峰,而 44.49° 和 51.8° 是泡沫镍 (PDF # 87-0712) 的特征峰.表明两种制备方法都成功制备出了泡沫镍@NC/ MnO_2 复合材料.

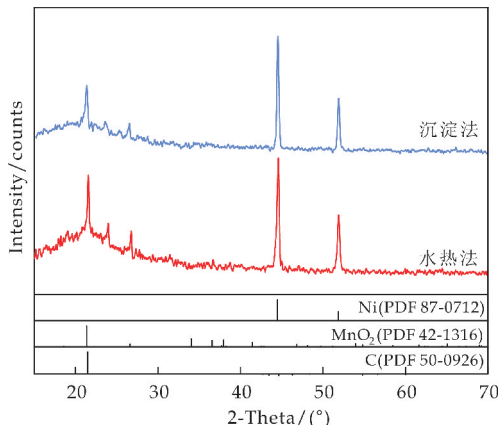
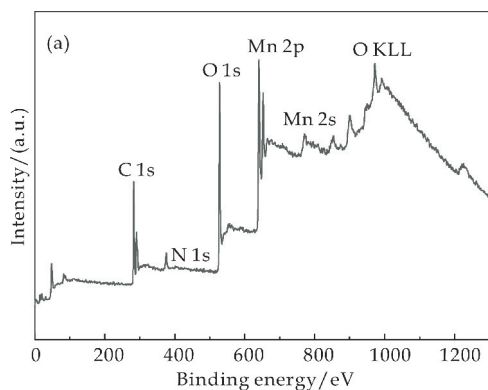
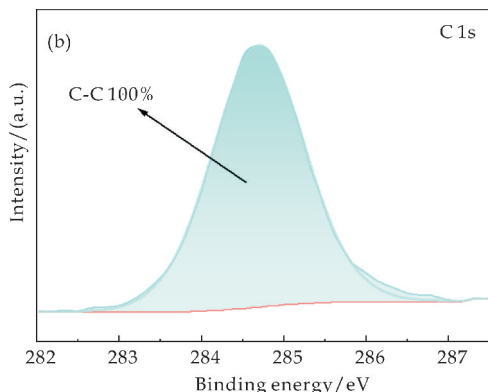


图 5 泡沫镍@NC/ MnO_2 一体化电极的 XRD 图谱

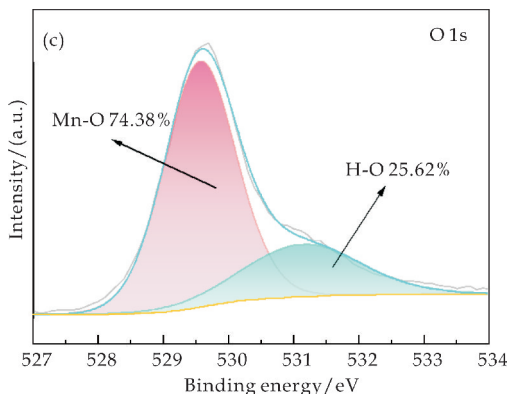
图 6 是水热法制备的泡沫镍@NC/ MnO_2 的 XPS 图谱.图 6(a)是泡沫镍@NC/ MnO_2 的 XPS 宽峰,存在 C 1s, N 1s, O 1s 以及 Mn 2p 特征峰.图 6(b)是 C 1s 的高分辨特征峰,全部对应了 284.6 的 C—N 峰.图 6(c)是 O 1s 的高分辨 XPS 图谱, O 1s 可以分成两个峰, 529.57 eV 处的特征峰归属于金属氧化物中的晶格氧, 531.13 eV 的特征峰主要是材料表面的吸附氧, 吸附氧的存在表明材料表面存在大量的本征氧空位.



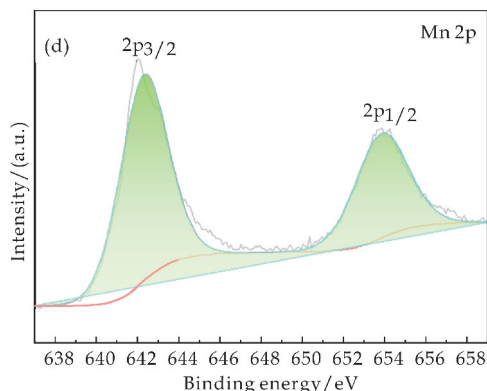
(a) 泡沫镍@NC/ MnO_2 的 XPS 宽谱分析



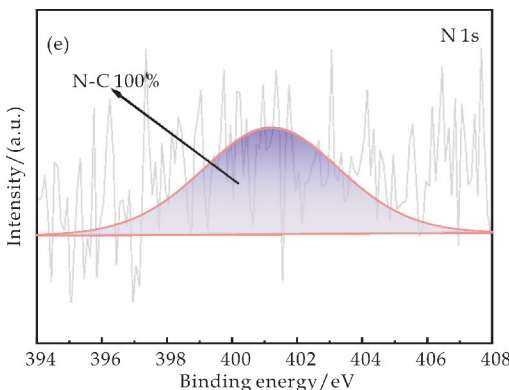
(b) C 1s 的高分辨谱



(c) O 1s 的高分辨谱



(d) Mn 2p 的高分辨谱



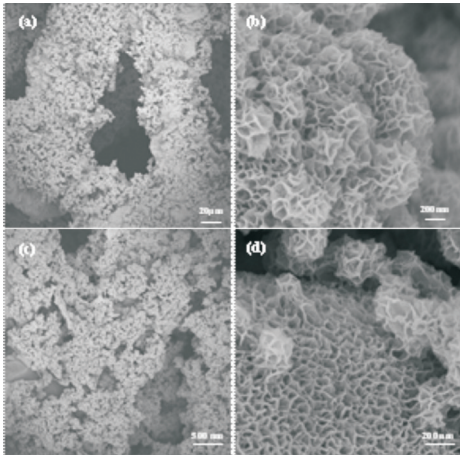
(e) N 1s 的高分辨谱

图 6 水热法制备泡沫镍@NC/ MnO_2 的 XPS 图谱

相关研究已经证明氧空位在促进电化学吸附-解吸和电子转移效率方面起着至关重要的作用,可以显著提高催化剂的 ORR 活性^[28].图 6(d)是 Mn 2p 的高分辨 XPS 图谱,分别对应 642.27 eV 的 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2}.图 6(e)是泡沫镍@NC/ MnO_2 的 N 1s 的高分辨特征峰,其对应了 401.38 eV 的 N—C 峰.

图 7(a)、(b)为通过水热法所制备的泡沫镍@NC/ MnO_2 一体化电极的 SEM 图.从图 7(a)可以看到,在泡沫镍表面生长了一层均匀致密的 MnO_2 , MnO_2 呈现由纳米片自组装形成的花状结构且有着 80 到 100 nm 的孔径,如图 7(b)所示.通过沉淀法所制的泡沫镍@NC/ MnO_2 一体化电极的微观形貌如图 7(c)、(d)所示.从图 7(c)可以看到,在泡沫镍@NC 骨架上负载了大量的 MnO_2 催

化剂,整体呈疏松多孔状,MnO₂ 的形貌与水热法相似,整体呈现具有褶皱的片层结构,纳米片之间相互连接,片层之间的孔道结构可以作为电解质、氧气的快速传输通道,降低了催化剂的传质阻力.但是沉淀法制备的一体化电极在制备过程中采用酸性介质以及载玻片搅拌,对泡沫镍的三维骨架结构有一定损坏.



(a)、(b)水热法 (c)、(d)沉淀法

图 7 泡沫镍@NC/MnO₂ 电极的 SEM 图

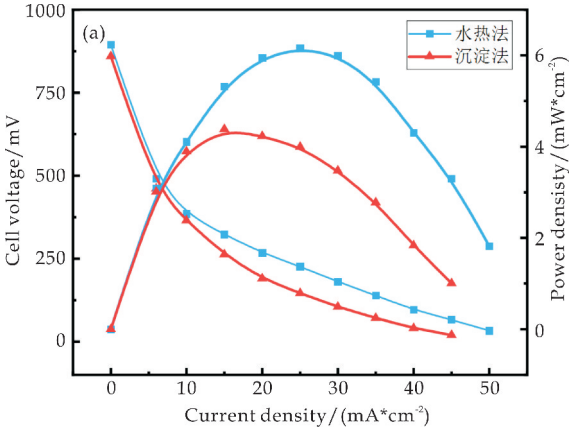
2.3 泡沫镍@NC/MnO₂ 的电池性能分析

图 8(a)是将泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极作为 DMFC 的阴极,PtRu/C 为阳极催化剂,PFM 作为电解质膜组装而成的单电池在 20 ℃ 下的 DMFC 性能对比图.可以看出,水热法制备的泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极作为 DMFC 阴极时,电池在 25 mA · cm⁻²处有着最大功率密度 6.16 mW · cm⁻²,沉淀法制备的泡沫镍@NC/MnO⁻² 一体化电极作为阴极,电池在 15 mA · cm⁻²处有最大功率密度 4.38 mW · cm⁻²,水热法所制得的一体化电极具有较高的功率密度.

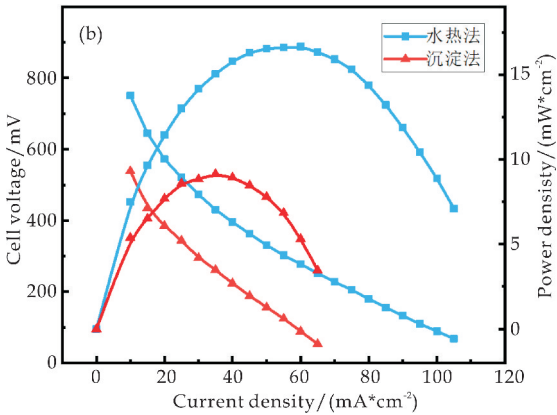
在 60 ℃ 下,对比两种方法所制备的 DMFC 性能,其结果如图 8(b)所示.水热法与沉淀法的最大功率密度分别提升至 16.67 mW · cm⁻²和 9.14 mW · cm⁻²,DMFC 的电池性能随温度升高可显著提升,并且水热法所制备电极的放电性能优于沉淀法.经过分析后得到的主要原因有两点:一方面是由于沉淀法所采用的酸性环境和制备过程中使用的载玻片搅拌,会影响泡沫镍骨架的完整性,以及催化剂在泡沫镍上负载的均匀性;另一方面,由于多晶结构中缺陷位是高催化活性位点,水热合成中由于氧气浓度减小促使合成的 MnO₂ 存在较多氧空位,而沉淀法中催化剂结晶程度逐渐增加,使催化活性位点的数量减少,因此电催化活性较低.

图 8(c)是一体化电极的稳定性测试图.在 20 ℃ 且恒流放电为 10 mA 的条件下,基于两种方法制备的一体化泡沫镍@NC/MnO₂ 电极的单电池都

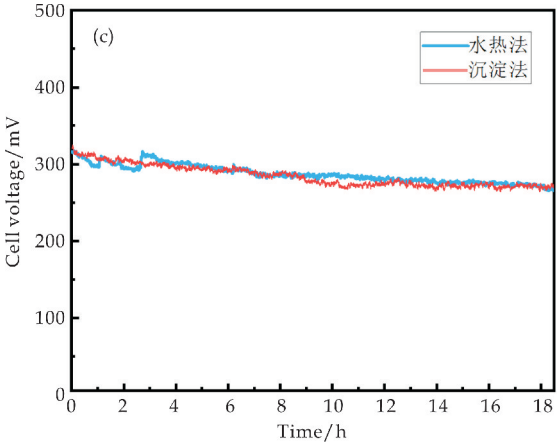
可以稳定放电 18 小时且没有出现明显衰减的迹象,这说明制备的泡沫镍@NC/MnO₂ 电极的单电池具有良好的稳定性.由于一体化电极中没有使用粘结剂,一方面简化了制备步骤,另一方面泡沫镍本身存在的大孔结构可以在电池运行过程中起到“水管理”的作用,增加了产物水以及氧气、电子和离子的传输动力学,在增加其催化能力的同时减少了水淹造成的影响,延长了电池的寿命.



(a) DMFC 放电性能(测试温度:20 ℃)



(b) DMFC 放电性能(测试温度:60 ℃)



(c) DMFC 稳定性测试(测试温度:20 ℃)

图 8 泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极的电池性能

3 结论

本实验分别采用水热法和沉淀法制备泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极,通过对产物的微观结构进行分析,并组装 DMFC 单电池进行性能测试,实验结果表明:

(1)在泡沫镍上先负载氮掺杂碳材料可以作为催化剂的生长骨架,并增加催化层的导电性。

(2)单电池测试结果表明水热法制备的泡沫镍@NC/MnO₂ 一体化电极具有相对良好的氧还原催化性能。将其作为 DMFC 的阴极催化剂,以 Pt-Ru/C 为阳极催化剂,20℃下 DMFC 的最大输出功率密度可达到 6.16 mW·cm⁻²,60℃下 DMFC 的最大功率输出密度可达 16.67 mW·cm⁻²。

(3)在 20℃恒流放电 10 mA cm⁻² 条件下,两种方法得到的电极组装单电池都可以稳定放电 18 h 没有出现明显衰减的迹象,证明一体化电极思路得到的阴极具有良好的稳定性。

参考文献

- [1] 葛 奔,祝叶华. 燃料电池驱动未来[J]. 科技导报,2017,35(8):12-18.
- [2] 侯 明,衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. 科技导报,2016,34(6):52-61.
- [3] 宋玉春. 甲醇燃料市场应用的四大领域[J]. 中国石化,2019,411(12):35-37.
- [4] 伍赛特. 燃料电池技术应用研究及未来前景展望[J]. 通信电源技术,2019,36(5):86-89.
- [5] 李敏达. 新能源汽车甲醇燃料分析与研究[J]. 中国设备工程,2020(20):252-253.
- [6] 王梦琦. 质子交换膜燃料电池的研究进展与前景微探[J]. 当代化工研究,2020,65(8):8-10.
- [7] 刘 虎,杨东辉,王许云,等. 金属-有机框架衍生的中空碳材料及其在电化学能源存储与氧还原领域中的应用[J]. 无机化学学报,2019,35(11):1 921-1 933.
- [8] 冶小文,胡立兵,刘民聪,等. 简便的碳溶法制备 N,S 共掺杂类石墨烯炭提高氧还原反应性能[J]. 新型炭材料,2020,35(5):531-539.
- [9] 王晓霞,Joshua Sokolowski,刘 辉,等. 铂合金氧还原催化剂:合成、结构和性能[J]. 催化学报,2020,41(5):739-755.
- [10] 唐雪君,方达晖,瞿丽娟,等. 微量 Co 修饰的碳载超细 Pt 纳米粒子的制备及其在燃料电池氧还原催化中的应用[J]. 催化学报,2019,40(4):504-516.
- [11] 王继明,燕希强,刘志祥,等. 影响质子交换膜燃料电池耐久性的因素综述[J]. 广东化工,2019,46(13):96-97.
- [12] 王丽苹,赵粒成,兰开顺. 以 MOFs 为前驱体的多孔金属氧化物催化剂研究进展[J]. 化学通报,2017,80(7):611-620.
- [13] Shuo Yao, Taizhong Huang, Hengyi Fang, et al. Cobalt sulfides as efficient catalyst towards oxygen reduction reactions[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(2): 530-534.
- [14] Muhammad Tuoqeer Anwar, 闫晓晖, Muhammad Reh-

man Asghar, 等. 二硫化钼-还原氧化石墨烯复合材料用作高稳定性燃料电池阴极催化剂载体[J]. 催化学报, 2019,40(8):1 160-1 167.

- [15] Yan Zhang, Shengjue Deng, Guoxiang Pan, et al. Introducing oxygen defects into phosphate ions intercalated manganese dioxide/vertical multilayer graphene arrays to boost flexible zinc ion storage[J]. Small Methods, 2020, 4(6):1 900 828.
- [16] Chengqiang Cui, Guojun Du, Kai Zhang, et al. Co₃O₄ nanoparticles anchored in MnO₂ nanorods as efficient oxygen reduction reaction catalyst for metal-air batteries[J]. J. Alloy Compd., 2020, 814:152 239.
- [17] Xia Zijie, Zhu Yunfeng, Zhang Wenfeng, et al. Cobalt ion intercalated MnO₂/C as air cathode catalyst for rechargeable aluminum-air battery[J]. J. Alloy Compd., 2020, 824:153 950.
- [18] 杨慧聰, 梁 骥, 王振兴, 等. 多孔碳质材料在氧还原电催化中的应用[J]. 新型炭材料, 2016, 31(3):243-263.
- [19] 陈 凯, 次素琴, 许秋华, 等. 基于氮掺杂碳载铁复合物的锌空电池氧阴极催化剂[J]. 催化学报, 2020, 41(5):858-872.
- [20] Chen Kai, Kim Seonghee, Rajendiran Rajmohan, et al. Enhancing ORR/OER active sites through lattice distortion of Fe-enriched FeNi₃ intermetallic nanoparticles doped N-doped carbon for high-performance rechargeable Zn-air battery[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2021, 582:977-990.
- [21] 田 甜, 郑俊生, 马建新. 质子交换膜燃料电池膜电极制备方法及部分改进策略[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2 077-2 084.
- [22] Lu Xue Feng, Gu Lin Fei, Wang Jia Wei, et al. Bimetal-organic framework derived CoFe₂O₄/C porous hybrid nanorod arrays as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. Adv. Mater., 2017, 29: 1 604 437.
- [23] 张 杰, 许家胜, 王 琳, 等. 钴酸锰/泡沫镍复合电极材料的制备及其电化学性能研究[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(1):78-82.
- [24] Sun Lang, Luo Yi, Li Ming, et al. Role of pyridinic-N for nitrogen-doped graphene quantum dots in oxygen reaction reduction[J]. J. Colloid Interface Sci., 2017, 508: 154-158.
- [25] Junyu Zhang, Gong Zhang, Shengyao Jin, et al. Graphitic N in nitrogen-doped carbon promotes hydrogen peroxide synthesis from electrocatalytic oxygen reduction[J]. Carbon, 2020, 163:154-161.
- [26] Kim Heejin, Lee Kirak, Woo Seong Ihl, et al. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons[J]. Phys. Chem. ChemPhys, 2011, 13: 17 505-17 510.
- [27] 刘 京, 宋 平, 阮明波, 等. 氮掺杂的碳材料中石墨化氮和吡啶氮对氧还原反应的催化特性[J]. 催化学报, 2016, 37(7):1 119-1 126.
- [28] Han Tian, Liming Zeng, Yifan Huang, et al. In situ electrochemical Mn(III)/Mn(IV) generation of Mn(II)O electrocatalysts for high-performance oxygen reduction[J]. Nano-Micro Lett., 2020, 12(11):259-272.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)03-0101-07

Dy³⁺, Eu³⁺ 共掺 NaGd(WO₄)₂ 荧光粉的发光性能、能量传递和 J-O 理论分析

叶 森¹, 刘 运^{2*}, 刘文龙², 刘丁菡², 朱 毅³, 王 蓉³, 张 进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 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用高温固相法成功制备了一系列发光性能优异的 NaGd(WO₄)₂:Dy³⁺ 和 NaGd(WO₄)₂:Dy³⁺, Eu³⁺ 荧光粉, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和荧光光谱对样品的物相、形貌、发光性能和能量传递机理进行了研究. 表征结果表明所制样品的物相结构为四方相结构, I4₁/a (88) 空间群. Dy³⁺ 离子的掺杂浓度为 7 mol% 时, NaGd(WO₄)₂ (NGW) 具有最佳紫外光激发发光性能. 在 454 nm 激发下, NGW: 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 荧光粉在 617 nm 处 Eu³⁺ 的电偶极跃迁发光最强, 且 Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子间的能量传递机制为电四极矩-电四极矩相互作用. 同时, 通过调控 Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子的相对含量, 实现其光色可调, 使其更广泛地应用在光色可调显示设备和白光 LED 等领域中.

关键词:NaGd(WO₄)₂; 荧光性能; 能量传递; J-O 理论

中图分类号:O482.31

文献标志码:A

Luminescence, energy transfer and J-O analysis of Dy³⁺, Eu³⁺ Co-doped NaGd(WO₄)₂ phosphor

YE Sen¹, LIU Yun^{2*}, LIU Wen-long², LIU Ding-han²,
ZHU Yi³, WANG Rong³, ZHANG Jin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A series of NaGd(WO₄)₂:Dy³⁺ and NaGd(WO₄)₂:Dy³⁺, Eu³⁺ phosphors with excellent illumination performance were successfully synthesized by a high temperature solid-state reaction in air atmosphere. The crystal structure, morphology, luminescent properties and energy transfer mechanism of the samples were discussed by XRD, SEM and fluorescence spectroscopy. The analysis showed that the synthesized samples were tetragonal structure with I4₁/a(88) space group. Upon UV excitation, the optimal Dy³⁺ doping concentration of NaGd(WO₄)₂ (NGW) is 7 mol%. Under the excitation of 454 nm, the NGW: 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ phosphor emitted the strongest ⁵D₀→⁷F₂ electric dipole transition of Eu³⁺ at 617 nm and the energy transfer mechanism between Dy³⁺ and Eu³⁺ ions in the Co-doped NGW

* 收稿日期:2021-02-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51272148)

作者简介:叶 森(1996—),男,陕西西安人,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:无机非金属材料,liuyun@sust.edu.cn

phosphor was quadrupole-quadrupole interaction. Meanwhile, multicolor emissions could be easily obtained by modulating the relative content of Dy^{3+} and Eu^{3+} in NGW samples, which makes them more widely apply in the fields of photochromic tunable display equipment and white LED.

Key words: $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$; luminescence; energy transfer; J-O theory

0 引言

蓝光 LED 和长波紫外激光二极管(LD)在技术上的突破极大地推动白光发光二极管(WLED)的发展,使其成为光电子、照明领域中的一大成就^[1-3]. 目前,稀土掺杂微荧光材料由于其具有粒径小、量子产率高、荧光强度高、光学稳定性好等特点,在光电子、照明领域中占有重要地位^[4]. 现阶段,白色发光可以通过在一小片蓝色 LED 芯片上涂覆一层黄色荧光粉来实现^[5,6],但该技术所研制出的荧光粉普遍存在显色指数低、色温高等问题. 因此研究高效黄色荧光粉对于生产高性能白光 LED 具有重要意义.

在众多提升性能的方法中,双掺杂稀土离子可通过能量传递实现光色的有效增强^[7,8]. 值得注意的是,当在单一基质中掺杂两种稀土离子时,两种不同稀土离子之间的能级匹配将产生从敏化剂到相邻激活剂的有效能量传递过程,从而提高荧光粉性能. 具有红色特征发射的 Eu^{3+} 离子是一种重要的激活剂,它在荧光粉中起着优化色温和显色指数的关键作用^[9,10]. 已经有了大量的研究工作通过添加其它稀土离子来产生能量传递从而增强 Eu^{3+} 离子的红色发光性能^[11,12].

一般来说,有效的能量传递不仅可以提高显色指数,而且还可以提高荧光粉的发光效率. 在先前的研究中,两种稀土离子激发峰的重叠有利于能量传递的产生^[13]. 通过选用 Dy^{3+} 作为敏化剂,使其配合 Eu^{3+} 离子从而增强发光性能. 基质的选择是获得稳定高效发光的另一个重要因素. 钨酸钆钠因其优异的物理化学性质而引起广泛关注,并应用于传感器和场发射显示器等领域. Gd^{3+} 离子与其它稀土离子相比,由于其具有适中的离子半径使得其他稀土离子更容易掺杂到 NGW 基质中^[14]. 另外,稀土离子掺杂的 NGW 在近紫外区域具有良好的光吸收特性,也有利于性能的提升.

在众多制备方法中,选用高温固相法制备样品是因为其具有成本低、产量大、制备工艺简单等优点^[15-17]. 在本研究中,采用简单的固相法成功地制备了一系列 Dy^{3+} 单掺和 Dy^{3+} , Eu^{3+} 共掺杂 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 样品. 在样品相结构和形貌分析外,根据 Dy^{3+} , Eu^{3+} 共掺杂 NGW 体系的光致发光光谱和

衰减寿命,还研究了 Dy^{3+} 离子与 Eu^{3+} 离子间的能量传递过程,并且详细分析了其能量传递机理. 同时,考虑到有效的能量传递,通过改变 Dy^{3+} , Eu^{3+} 的比例来调节发光颜色.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用高温固相法制备了 Dy^{3+} , Eu^{3+} 共掺杂 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{Dy}^{3+} = 7 \text{ mol}\%$, $\text{Eu}^{3+} = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 \text{ mol}\%$) 晶体. 原材料为碳酸钠 (Na_2CO_3 , AR)、氧化钆 (Gd_2O_3 , AR)、氧化钨 (WO_3 , AR)、氧化镨 (Dy_2O_3 , AR) 和氧化铕 (Eu_2O_3 , AR).

制备方法如下:第一步,根据 NGW 的化学计量比对所有原料进行称重,具体的样品实验方案如表 1 所示,其余各浓度梯度以此类推,计算得出;第二步,将原料转移到玛瑙研钵中进行充分研磨,并将混合物搅拌至少 20 min 以获得均匀的混合物;第三步,将混合物放入刚玉坩埚中,然后在马弗炉中将刚玉坩埚从室温加热到 1 000 $^{\circ}\text{C}$,并在此温度下保温 4 h. 反应结束后,在炉中冷却至室温,然后取出样品,研磨,收样.

表 1 NGW : Dy^{3+} , Eu^{3+} 荧光粉的原料含量

	NGW	NGW : 0.07 Dy^{3+}	NGW : 0.07 Dy^{3+} , 0.09 Eu^{3+}
WO_3 /mmol	4	4	4
Na_2CO_3 /mmol	1	1	1
Gd_2O_3 /mmol	1	0.93	0.84
Dy_2O_3 /mmol	0	0.07	0.07
Eu_2O_3 /mmol	0	0	0.09

1.2 表征方法

采用 X 射线粉末衍射(XRD, D8 Advance, Bruker)技术,在 $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ 范围内,扫描速率为 $4^{\circ}/\text{min}$,对 NGW 荧光粉的晶相纯度进行了表征;使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800, Hitachi)观测了其形貌,并用其能量色散谱(EDS)对样品进行了元素分析;以日本日立公司生产的 150 W 氙灯为激发源,用 F-4600 荧光分光光度计记录了发射光谱和发光衰减曲线.

2 结果与讨论

2.1 相分析和晶体结构

图 1 为 NGW : Dy³⁺ 和 NGW : Dy³⁺, Eu³⁺ 晶体的 XRD 图谱,衍射峰位与标准卡片[PDF # 25-0829]相符,表明其物相结构为四方相 I4₁/a 空间群. 这说明掺杂离子对晶体结构影响不大. 为了进一步确定稀土离子实际掺杂含量,对样品进行了 EDS 能谱分析. 图 2 为 NGW : Dy³⁺, Eu³⁺ 晶体的 EDS 图,分析表明 Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子成功掺入样品中.

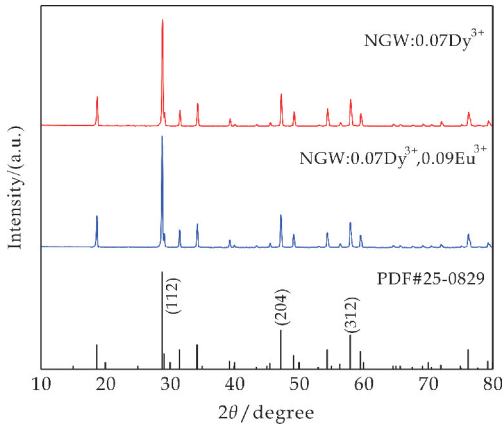
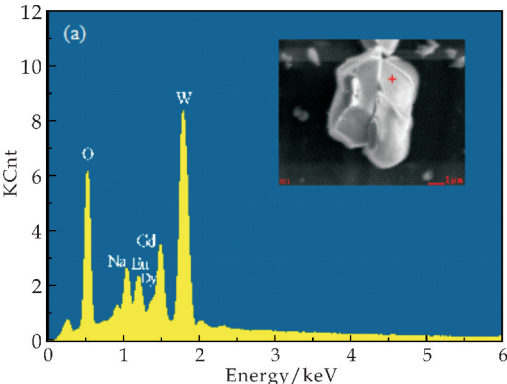
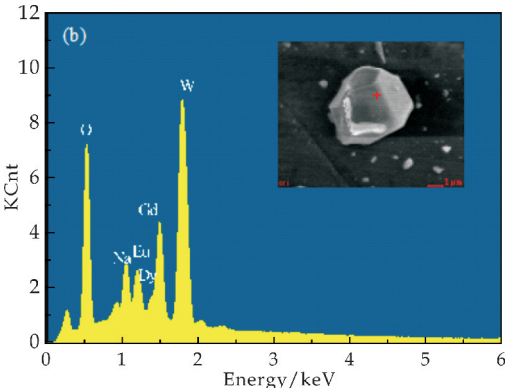


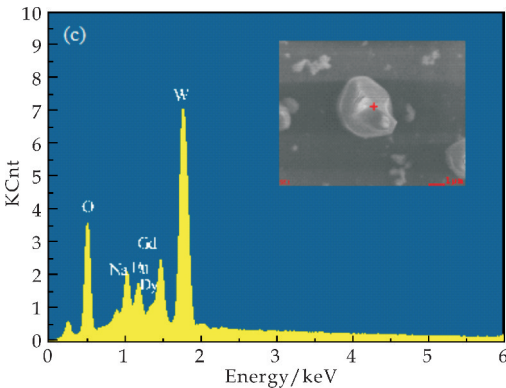
图 1 NGW : 0.07Dy³⁺ 和 NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 荧光粉的 XRD 图谱



(a)NGW : 0.07Dy³⁺, 0.05Eu³⁺ 的 EDS 图



(b)NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 的 EDS 图



(c)NGW : 0.07Dy³⁺, 0.13Eu³⁺ 的 EDS 图

图 2 NGW : Dy³⁺, Eu³⁺ 的 EDS 图

表 2 展示了不同样品的实际掺杂比例与理论掺杂比例. 从表中可以看出, Dy³⁺ 的掺杂量保持在 6.2 mol% 左右, Eu³⁺ 离子的掺杂量保持递增, 两者都略低于理论掺杂值, 这是由于部分离子未成功掺入. 综上, Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子成功地掺入到基质中, 实际掺杂比例与理论预期相符.

	表 2 NGW : Dy ³⁺ , Eu ³⁺ 荧光粉的掺杂比例		
	NGW : 0.07Dy ³⁺ , 0.05Eu ³⁺	NGW : 0.07Dy ³⁺ , 0.09Eu ³⁺	NGW : 0.07Dy ³⁺ , 0.13Eu ³⁺
Dy ³⁺ 理 / mol%	7.00	7.00	7.00
Dy ³⁺ 实 / mol%	6.21	6.17	6.16
Eu ³⁺ 理 / mol%	5.00	9.00	13.00
Eu ³⁺ 实 / mol%	4.93	8.62	12.05

NGW 是一种典型的双钨酸盐, 其对应的晶体结构如图 3 所示. 在 NGW 晶体结构中, 由于 Na⁺ 离子半径 (1.18 Å) 和 Gd³⁺ 离子半径 (1.19 Å) 非常接近, Na⁺ 和 Gd³⁺ 离子将占据相同的格位, 与 8 个 O²⁻ 配位形成扭曲多面体, W⁶⁺ 与 4 个 O²⁻ 配位形成 WO₄²⁻ 四面体. 当稀土离子掺杂到 NGW 基质中, 将占据电荷相同、半径相近的 Gd³⁺ 离子位点.

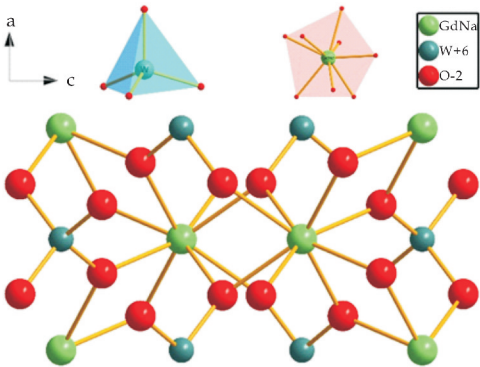


图 3 NGW 晶体结构示意图

图 4 所示为 NGW 基质的扫描电镜图. 从图 4 可以看出, 样品为不规则的块状晶体, 分布较为均匀, 平均颗粒尺寸约为 150±50 μm. 图中的荧光粉晶粒无明显团聚现象, 较大的分散间隙使其容易获得更多的

能量,从而激活更多的激活剂离子增强发光.

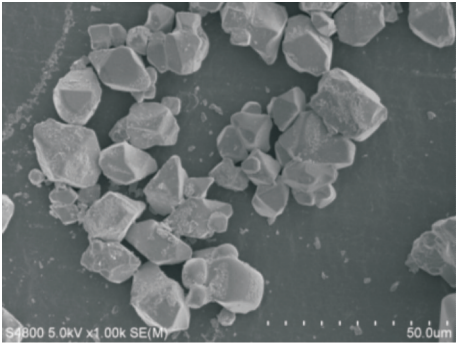


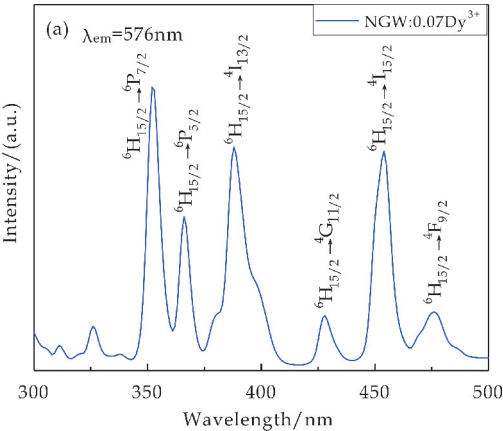
图 4 NGW 基质的 SEM 图

2.2 NGW : Dy³⁺ 荧光粉的发光性能

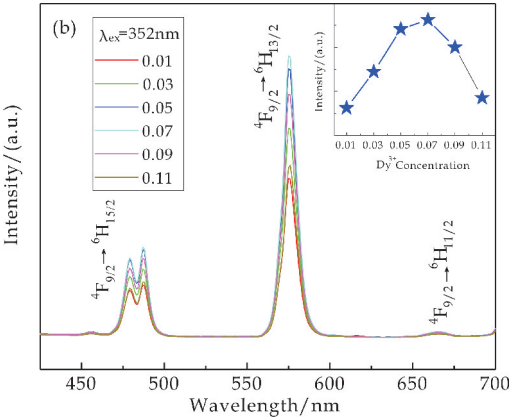
图 5(a)展示了在 576 nm 波长监测下 NGW : 0.07Dy³⁺ 荧光粉的激发光谱. 激发光谱在 352 nm、366 nm、388 nm、428 nm、454 nm、476 nm 处有明显的吸收峰,他们分别对应于 Dy³⁺ 离子 $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 的电子跃迁. 在所有的跃迁峰中,最强峰为位于 352 nm 处的 $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ 激发峰.

图 5(b)展示了在 352nm 激发下不同掺杂浓度 NGW : xDy³⁺ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11$) 的发射光谱. 从图中可以看出,发射峰位于 487 nm、576 nm 和 667 nm 处,分别对应 Dy³⁺ 离子 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 的磁偶极跃迁, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 的电偶极跃迁,并且从图中可以明显看出,电偶极跃迁强度高于其他两个. 综上所述,在 NGW : Dy³⁺ 样品中,Dy³⁺ 占据非对称中心格位.

如图 5(b)所示,可以看出随着 Dy³⁺ 离子浓度从 1 mol% 上升到 11 mol%,发射峰的强度先升后降. 当 Dy³⁺ 离子的掺杂浓度上升到 7 mol% 时发射峰的强度达到最大. 但当 Dy³⁺ 离子浓度高于 7 mol% 时,由于浓度猝灭发射峰的强度显著下降,由此可以得出,Dy³⁺ 离子的最佳掺杂浓度为 7 mol%.



(a)NGW : 0.07Dy³⁺ 激发光谱



(b)NGW : xDy³⁺ 发射光谱

图 5 NGW : 0.07Dy³⁺ 激发光谱和 NGW : xDy³⁺ 发射光谱($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11$)

2.3 NGW : Dy³⁺, Eu³⁺ 荧光粉的发光性能和能量传递

图 6 展示了 NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 的激发和发射光谱. 在 576 nm 监测时,NGW : 0.07Dy³⁺ 和 NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 的激发光谱很相似. 同时,在 617 nm 监测下,NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 在 454 nm 处展现出高强度的激发峰. 这主要来源于 Eu³⁺ 离子的 $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ 电子跃迁. 通常来讲,当激活剂离子和敏化剂离子拥有相同波段的激发峰时,能量传递在共掺杂荧光粉中就可以发生. 从激发光谱中可以看出,当监测波长为 576 nm 时,454 nm 处有高强度的激发峰,而当监测波长为 617 nm 时,该处也有微弱的激发峰. 在 454 nm 波长激发下的 NGW : Dy³⁺, Eu³⁺ 荧光粉发射光谱,展示了位于 487 nm、576 nm 和 617 nm(这是 Eu³⁺ 离子的特征发射峰)处的发射峰,并且它们分别对应于 Dy³⁺ 离子的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 以及 Eu³⁺ 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁. 以上表明,在 Dy³⁺, Eu³⁺ 共掺杂 NGW 荧光粉中能量传递有可能发生.

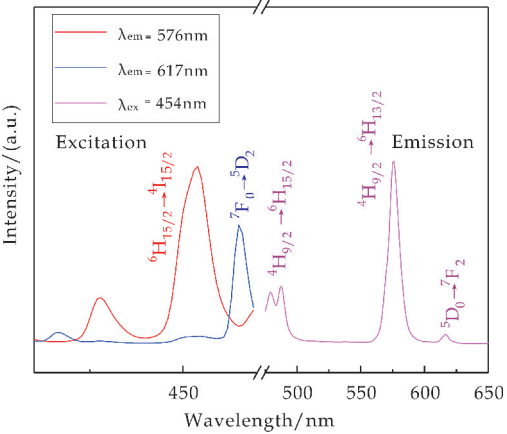


图 6 NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 荧光粉的激发光谱和发射光谱

为了进一步研究共掺杂 NGW 荧光粉中 Dy³⁺ 离子到 Eu³⁺ 离子以及敏化剂给 Dy³⁺ 的能量传递机理,合成了一系列 NGW : 0.07Dy³⁺, *x*Eu³⁺ 晶体. 图 7 展示在 454 nm 激发下,不同 Eu³⁺ 离子掺杂浓度 NGW : 0.07Dy³⁺, *x*Eu³⁺ 发射光谱. 图中明显看出三个主峰分别位于 487 nm, 576 nm 和 617 nm 处. 从图 7 的插图可以看出,随着 Eu³⁺ 离子浓度升高, Dy³⁺ 离子的发射强度在下降,而 Eu³⁺ 离子的发射强度先上升后下降. 这主要是由于该体系中敏化剂的敏化作用保持上升,而当 Eu³⁺ 离子浓度超过 9 mol%, 由于浓度淬灭的出现,使得发光强度下降. 共掺杂 NGW 荧光粉发射强度的变化进一步证实了从 Dy³⁺ 离子到 Eu³⁺ 离子能量传递的发生.

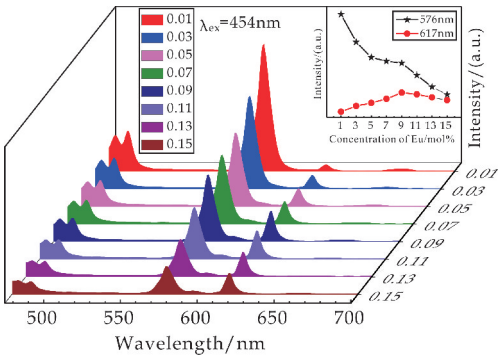


图 7 NGW : 0.07Dy³⁺, *x*Eu³⁺ 的发射光谱(*x* = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13 和 0.15)

通常来说,能量传递机制包括交换相互作用和多极矩作用两种模式. 基于 Blasse 理论^[18],通过计算敏化剂离子(Dy³⁺)和激活剂离子(Eu³⁺)之间的临界距离 *R_c* 可以辨别能量传递机理. 当距离小于 5 Å 时,交换相互作用占主导,而多偶极子相互作用次之. Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子之间的临界距离可以通过以下公式(1)求得:

$$R_c = 2 \times \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{1}$$

式(1)中:*V* 是晶胞体积, *x_c* 是 Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子掺杂浓度之和, *N* 为晶胞中阳离子的个数.

根据 XRD 和晶体结构数据, *V* = 309.74 Å³, *N* = 2. 代入式(1),求得 *R_c* 值分别为 15.46 Å、14.35 Å、13.51 Å、12.83 Å、12.27 Å、11.80 Å、11.39 Å 和 11.04 Å (分别对应于 *x* = 0.01 ~ 0.15). 显然,所有的 *R_c* 值都大于 5 Å. 因此,从 Dy³⁺ 离子到 Eu³⁺ 离子的能量传递机制为多偶极矩相互作用. Dy³⁺ 离子的敏化作用使得 Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子的相互作用有效进行. 随着 Eu³⁺ 离子的掺杂浓度上升,越来越多的 Eu³⁺ 离子进入到 Dy³⁺ 离子的敏化作用区域,随之更多的 Dy³⁺ 离子

将会取代敏化剂并传递能量给 Eu³⁺ 离子. 因此, Dy³⁺ 离子的发射强度在下降,而 Eu³⁺ 离子的发射强度在上升(可以从图 7 看出),而当 Eu³⁺ 离子浓度超过 9 mol%, 由于浓度淬灭的存在,发光强度有所减弱.

此外,可以根据多偶极矩相互作用的 Dexter 能量传递理论和 Reisfeld 近似估算^[19,20],得出以下关系:

$$I_0 / I \propto C^{n/3} \tag{2}$$

式(2)中:*I*₀ 是没有 Eu³⁺ 离子时, Dy³⁺ 离子的发射强度,而 *I* 是 Eu³⁺, Dy³⁺ 共掺杂时的发射强度. *C* 是 Dy³⁺ 离子和 Eu³⁺ 离子掺杂浓度之和. 当 *n* = 6, 8 和 10 时,分别代表电偶极矩-电偶极矩相互作用,电偶极矩-电四极矩相互作用,以及电四极矩-电四极矩相互作用.

图 8 展示了 *I*₀/*I* 与 *C^{n/3}* 的关系. 当 *n* = 10 时,得到了最好的拟合线,进一步证实了从 Dy³⁺ 离子到 Eu³⁺ 离子的能量传递机制是电四极矩-电四极矩相互作用.

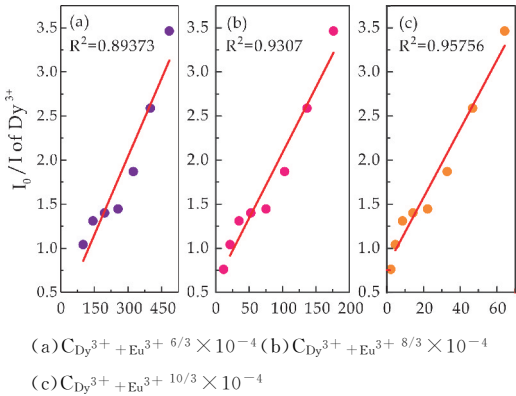


图 8 Dy³⁺ 离子的 *I*₀/*I* 与 *C^{n/3}* 的关系

为了进一步研究从 Dy³⁺ 离子到 Eu³⁺ 离子的能量传递过程,在室温下测量了 NGW : 0.07Dy³⁺, *x*Eu³⁺ 荧光粉的衰减曲线. 所有的曲线能被如下的双指数函数拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \tag{3}$$

式(3)中:*I*(*t*) 和 *I*₀ 分别是时间为 *t* 和 0 时的发射强度, *A*₁ 和 *A*₂ 是拟合常数; *τ*₁ 和 *τ*₂ 分别是衰减寿命的快慢分量. 平均寿命可以通过以下公式(4)求得:

$$\tau_{av} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \tag{4}$$

根据式(4)和衰减曲线拟合参数,计算出在 454 nm 处激发,在 576 nm 处监测的 NGW : 0.07Dy³⁺, *x*Eu³⁺ (*x* = 0.01 ~ 0.09) 荧光粉的平均寿命分别为 0.712 ms, 0.369 ms, 0.318 ms, 0.221 ms 和

0.211 ms. 图 9 绘制衰减曲线和寿命图谱. 显然, Dy^{3+} 离子寿命随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的升高而降低, 这进一步证实了从 Dy^{3+} 离子到 Eu^{3+} 离子的能量传递过程.

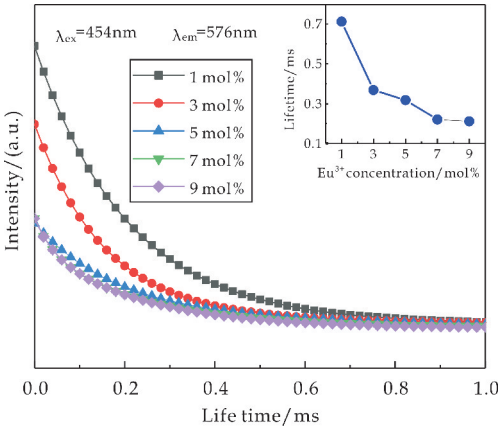


图 9 NGW : 0.07 Dy^{3+} , $x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01$, 0.03, 0.05, 0.07 和 0.09) 的衰减曲线

如图 10 所示, 绘制了 Dy^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子能量传递机理图. Dy^{3+} 离子在 454 nm 处从 $^6\text{H}_{15/2}$ 激发到 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级, 然后通过非辐射弛豫(NR)到最低的激发能级 $^4\text{F}_{9/2}$. 接着, Dy^{3+} 离子从 $^4\text{F}_{9/2}$ 分别迁移到 $^6\text{H}_{15/2}$, $^6\text{H}_{13/2}$ 和 $^6\text{H}_{11/2}$ 能级, 从而形成 487 nm, 675 nm 和 667 nm 处的发射峰. 与此同时, 两个能级间的共振使得 Dy^{3+} 离子的部分能量能够传递给 $^5\text{D}_0$ 能级. 最终, Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0$ 能级的能量主要传递给 $^7\text{F}_2$ 能级, 并且在 617 nm 处发射出红光.

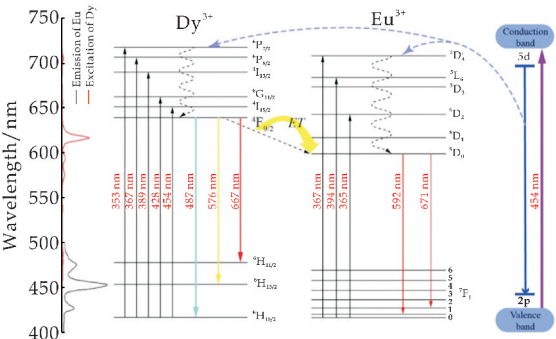


图 10 NGW 基质 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 能量传递机理图

2.4 Judd-Ofelt 理论分析和色度坐标

为了进一步探究发光性能增强的原因, 本文分析了晶体场、 Eu^{3+} 离子周围环境和内量子产率的影响. Judd-Ofelt(以下简称为 J-O)理论是 1962 年由 Judd 和 Ofelt 分别提出的光宇 4f-4f 跃迁的光谱强度理论, 主要用于表征三价稀土离子的光学跃迁^[21]. Ω_2 , Ω_4 和 Ω_6 这三个光学参数被用于评估相关性能. 为了计算 J-O 参数, 需要获得样品的折射率. 由于光学跃迁发生在吸收边界处, 所以可以利

用紫外-可见吸收光谱计算光学带隙, 其表达式如下:

$$ahv = B(hv - E_{opt})^n \tag{5}$$

式(5)中: α 是吸光指数, h 为普朗克常数, v 是频率, B 是常数, E_{opt} 是半导体禁带宽度, n 的取值为 1/2, 2, 1/3 和 3, 分别对应于直接允许, 间接允许, 直接禁止和间接禁止跃迁. 根据 Tauc 作图法, 得出 NGW : Dy^{3+} , Eu^{3+} 的半导体禁带宽度, 通过 Dimitrov 和 Sakka 关系得出折射率和光学带隙的表达式^[22] 如下:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \tag{6}$$

计算得出折射率 $n=2.1855$, 半导体禁带宽度 $E_{opt}=3.92\text{eV}$. 根据 J-O 理论, 从基态(ψJ)到激发态($\psi' J'$)跃迁理论振子强度(f_{cal})可由式(7)得出:

$$f_{cal} = f_{ED} + f_{MD} = \frac{8\pi^2 mc v}{3 h e^2 (2J + 1)} \left(\frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{ED} + n S_{MD} \right) \tag{7}$$

式(7)中: f_{ED} 为电偶极子振子强度, f_{MD} 为磁偶极子振子强度, J 为基态总角动量, n 为折射率. S_{MD} 是磁偶极子线强度, 其大小不受晶体场影响 ($S_{MD}=7.83 \times 10^{-42}$), S_{ED} 为电偶极子线强度, 它和 J-O 参数(Ω_λ)相关.

$$S_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \psi J || U^\lambda || \psi' J' \rangle|^2 \tag{8}$$

式(8)中: $|\langle \psi J || U^\lambda || \psi' J' \rangle|$ 是约化矩阵元, 它由 Carnal 算得.

$$A_{J-J'}^{ed} = \frac{64\pi^4 v^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ED} \tag{9}$$

$A_{J-J'}^{ed}$ 是电偶极跃迁的概率, 其值与 Eu^{3+} 离子电偶极跃迁的相对积分强度成正比.

对于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J} h v_{0-1}}{I_{0-1} h v_{0-J}}$, A_{0-1} 是真空磁偶极子跃迁常数 ($A_{0-1}=14.21\text{n}^3$), v 是跃迁峰的频率.

为了进一步分析样品性能, 本文还计算了样品的内量子产率. 内量子产率被定义为发射光子数与吸收光子数之比:

$$QY = \frac{A_{TR}}{A_T} \tag{10}$$

式(10)中: A_{TR} 是总辐射跃迁概率 ($A_{TR} = \sum_{J=1,2,3,4} A_J$), A_T 是总跃迁概率. 总跃迁概率 (A_T) 可表示为:

$$A_T = \frac{1}{\tau} \tag{11}$$

式(11)中: τ 是荧光寿命.

表 3 给出了 J-O 参数和内量子产率. 由于仪器

的限制,实验中无法检测到⁵D₀→⁷F₆的跃迁发射,因此无法估算Ω₆的值.Ω₂易受晶体结构变化和Eu³⁺离子与配体间的共价性影响.Ω₄与基质的粘度和硬度相关.较大的Ω₂表明金属配位键共价性高,并且Eu³⁺离子位点具有较高的不对称性.由于有机配体基质刚性较低,从而表现出较大的Ω₄值.Ω₂>Ω₄,表明Eu—O共价性高,以及Eu³⁺离子位点对称性高度扭曲.通过测定⁵D₀→⁷F₁和⁵D₀→⁷F₂的强度比,评估Eu³⁺在晶格中所处格位的对称性^[23].

$$R/O=\frac{I(^5D_0\rightarrow^5F_2)}{I(^5D_0\rightarrow^5F_1)}\tag{12}$$

计算出强度比R/O=9.12,该值较大,表明Eu³⁺离子反演对称性差,并且没有中心对称的几何结构,与上面结果一致.Dy³⁺离子增加了NGW晶体的畸变,改变了晶体场能量和Eu³⁺离子位置.最终使得该荧光粉具有较高的内量子产率和较强的发光性能.

色坐标是评估荧光粉发光性能的重要参数,表4展示了NGW:Dy³⁺,xEu³⁺荧光粉的色坐标值.图11展示了一系列在454 nm处激发的NGW:0.07Dy³⁺,xEu³⁺的色坐标位置,由于Dy³⁺离子和

Eu³⁺离子间的能量传递使得光色可调.从图中可以看出,随着Eu³⁺离子浓度提高,NGW:0.07Dy³⁺,xEu³⁺的CIE值由黄绿色转变为橘红色(A点到E点),这使得所制备的可调色荧光粉更利于应用到显示设备和白光LED等领域中.

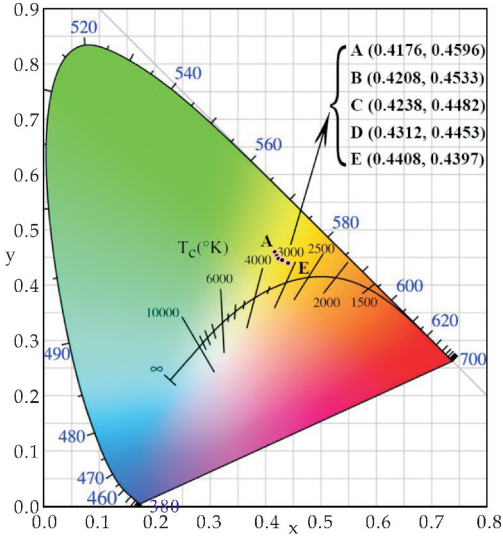


图 11 NGW : 0.07Dy³⁺, xEu³⁺ 的 CIE 坐标图 ((A)x=0.01,(B)x=0.03,(C)x=0.05,(D)x=0.07,(E)x=0.09)

表 3 NGW : 0.07Dy³⁺, 0.09Eu³⁺ 的 J-O 参数(Ω_i)和内量子产率(QY)

项目	Ω ₂ /(×10 ⁻¹⁹)	Ω ₄ /(×10 ⁻¹⁹)	Ω ₂ /Ω ₄	内量子产率/%
NGW : 0.07Dy ³⁺ , 0.09Eu ³⁺	2.711	0.179	15.134	46.3

表 4 NGW : 0.07Dy³⁺, xEu³⁺ 荧光粉的 CIE 坐标值

样品	NGW : 0.07Dy ³⁺ 0.01Eu ³⁺	NGW : 0.07Dy ³⁺ 0.03Eu ³⁺	NGW : 0.07Dy ³⁺ 0.05Eu ³⁺	NGW : 0.07Dy ³⁺ 0.07Eu ³⁺	NGW : 0.07Dy ³⁺ 0.09Eu ³⁺
色坐标	(0.417 6,0.459 6)	(0.420 8,0.4533)	(0.423 8,0.448 2)	(0.431 2,0.445 3)	(0.440 8,0.439 7)

3 结论

采用高温固相法成功制备出一系列四方相NGW:Dy³⁺和NGW:Dy³⁺,Eu³⁺荧光粉,平均粒径在150±50 μm.在352 nm激发下,单掺Dy³⁺离子的NGW荧光粉的最佳掺杂浓度为7 mol%.而在454 nm激发下,7 mol% Dy³⁺与9 mol% Eu³⁺共掺杂的NGW:0.07Dy³⁺,0.09Eu³⁺荧光粉表现出优异的荧光特性,且其发光机理中的能量传递机制主要为Dy, Eu间的电四极矩-电四极矩相互作用.NGW:Dy³⁺,Eu³⁺晶体的色坐标位于黄橙色区域,有望应用在显示设备和白光LED等领域中.

参考文献

[1] Sun L, Devakumar B, Liang J, et al. A broadband cyan-emitting Ca₂LuZr₂(AlO₄)₃:Ce³⁺ garnet phosphor for near-ultraviolet-pumped warm-white light-emitting diodes

with an improved color rendering index[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(3): 1 095-1 103.

[2] Wang P, Xu X, Zhou D, et al. Sunlight activated long-lasting luminescence from Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor[J]. Inorg Chem, 2015, 54(4): 1 690-1 697.

[3] 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[4] Han J, Li L, Peng M, et al. Toward Bi³⁺ red luminescence with No visible reabsorption through manageable energy interaction and crystal defect modulation in single Bi³⁺-doped ZnWO₄ crystal[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(19): 8 412-8 424.

[5] Ji C, Huang Z, Wen J, et al. Blue-emitting Bi-doped double perovskite Gd₂ZnTiO₆ phosphor with near-ultraviolet excitation for warm white light-emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 1 127-1 136.

[6] Wu Y, Zhu L, Mao H. Tunable luminescence and energy transfer for Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ doped SrAl₂Si₂O₈ phosphors[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 10 015-10 019.

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0108-07

V₂AlC 的制备及其吸波性能

齐 珺, 孔 砾*, 骆思翰, 张书瑜, 许占位, 黄剑锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用固相法制备 V₂AlC 陶瓷粉体,研究了 V₂AlC 的结构、介电、吸波及电磁屏蔽性能. 研究表明,调控原料摩尔比可获得纯相 V₂AlC,SEM 结果显示其具有 MAX 相典型的层状结构. V₂AlC 具有较强的极化和电导损耗能力,介电常数和介电损耗随 V₂AlC 含量增大而增大. 当 V₂AlC 质量分数为 65 wt%、厚度 2.4 mm 时,RC 在频率 9.4 GHz 处达到最小值 -55 dB,在 X 波段有效吸收带宽为 3.0 GHz. 进一步增大 V₂AlC 质量分数到 80 wt%,SE_T 达到 27.4 dB,其中 SE_A 从 3.2 dB 增加到 19.1 dB,而 SE_R 仅从 6.1 dB 增加到 8.3 dB,电磁屏蔽机制以吸收为主.

关键词:V₂AlC; 介电陶瓷; 吸波材料
中图分类号:TB34 **文献标志码:** A

Preparation and electromagnetic absorption properties of V₂AlC

QI Jun, KONG Luo*, LUO Si-han, ZHANG Shu-yu, XU Zhan-wei, HUANG Jian-feng

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

Abstract: V₂AlC ceramic powders were synthesized by solid state method. The structure, dielectric, electromagnetic wave absorption and shielding performance of V₂AlC ceramics were systematically investigated. The results showed that the pure V₂AlC ceramic powders can be obtained by controlling the molar ratio of raw materials. The SEM results revealed that it has the typical layered structure. Dielectric measurements exhibited strong polarization and conductivity loss capability for the V₂AlC ceramic. The dielectric constant and dielectric loss increases with the increase of V₂AlC content. When the V₂AlC content is 65 wt% and the thickness of the absorber is 2.4 mm, the minimum value of the reflection coefficient and the corresponding frequency are -55 dB and 9.4 GHz, respectively, and the effective absorption bandwidth reaches 3.0 GHz in X-band. When the content of V₂AlC increases to 80 wt%, the SE_T reaches 27.4 dB, the SE_A increases from 3.2 to 19.1 dB, and SE_R increases from 6.1 to 8.3 dB. V₂AlC shows a weak SE_R and strong SE_A, and the absorption is the primary mechanism of EMI shielding.

Key words: V₂AlC; dielectric ceramics; electromagnetic wave absorption material

* 收稿日期:2021-01-29
基金项目:国家自然科学基金项目(51702197); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-06)
作者简介:齐 珺(1995—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:介电型吸波陶瓷
通讯作者:孔 砾(1984—),男,安徽巢湖人,副教授,博士,研究方向:介电型吸波陶瓷,kongluo@sust.edu.cn

0 引言

近年来,随着微波通讯及电子设备的广泛应用,电磁波污染问题日益严重,因此电磁波防护材料研究受到更多的关注.目前,高频(X波段, 8.2~12.4 GHz)电磁防护材料分为吸收和屏蔽两类,其中吸波材料可将电磁波能量吸收,因为其不会造成二次污染这一特质而受到广泛关注.吸波材料按照吸波机理可分为介电损耗型和磁损耗型两类.磁性材料受居里温度的限制无法应用于高温环境,而介电型材料受温度的制约相对较小,具备高温应用的潜力.介电损耗型材料包括 TiO_2 ^[1]、 VN ^[2] 和 $SiCO$ ^[3] 等半导体材料,以及各类碳基材料^[4,5] 等.由于显微结构、物理性能以及密度等方面的差异,这类介电型吸波剂皆具特性.相比于磁性吸波剂而言,介电型材料对电磁波的损耗能力依然相对较弱,吸波性能有待提高.因此,研发高性能介电型吸波材料、进一步提升介电损耗性能依然是当前吸波材料研究的关键.

MAX 相材料为一系列三元碳化物和氮化物,它们是具有独特纳米层状晶体结构的陶瓷,通式为 $M_{n+1}AX_n$,其中 M 为过渡金属, A 为 Al 或 Si 等元素, X 为碳或氮, $n=1\sim3$. MAX 相兼具金属和陶瓷的特性,密度低、导电性好、耐高温氧化性好等^[6]. MAX 相的介电损耗和电磁吸收特性取决于较强的界面极化和电导损耗,独特的层状结构和电学性质促使其成为一种很有潜力的电磁防护材料^[7,8]. Ti-Al-C 和 Ti-Si-C 系是最具代表性的 MAX 相材料,其作为电磁吸收和屏蔽材料已得到业内众多学者的关注.

Zhou 等^[9]采用真空无压烧结法成功地合成了 Ti_3SiC_2 粉体,残余 TiC 对复介电常数和电磁吸收性能有明显影响.进一步通过固相反应合成了掺 Al 的 Ti_3SiC_2 , Al 原子取代 Si 原子而形成 $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ 固溶体,进一步增强了材料对电磁波的介电损耗能力^[10]. Ti_3SiC_2 作为吸波剂制成涂层在 500 °C 下表现出良好的吸波性能,这归因于高温下极化时间缩短和导电性增强^[11];此外, Deng 等^[12]采用溶胶-凝胶法制备的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料,表现出优异的电磁吸收和阻抗匹配能力; Yin 等^[13]通过化学气相渗透结合浆料浸渗、液硅渗透工艺制备了 C/SiC- Ti_3SiC_2 复合材料,随着 Ti_3SiC_2 的引入,复合材料的导电性提高,

电磁屏蔽效能增强.另外, Ti_3SiC_2 陶瓷基复合材料也可通过三维打印结合反应熔融渗透工艺制备,且显示出极其优异的机械和电磁屏蔽性能^[14].

V_2AlC 是一种极具潜力的兼具结构和功能一体优异性能的材料,是近来 MAX 相材料中研究较多的化合物,其吸波及电磁屏蔽性能值得深入开展研究. V_2AlC 作为电磁波防护材料很可能具有较上述 Ti-Al-C 和 Ti-Si-C 体系优异的吸波性能.在本文中,通过高温固相反应合成了 V_2AlC 陶瓷粉体,对制备的 V_2AlC 的物相和形貌进行了分析,系统研究了 V_2AlC 的制备、结构、吸波及电磁屏蔽性能及机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

以市售钒粉(V,纯度 99%,约 200 目),铝粉(铝,纯度 99%,约 200 目),石墨粉(C,纯度 99.9%,约 200 目)为原料,所有原料均未进一步纯化直接使用.采用固相烧结法制备 V_2AlC_2 陶瓷粉体,合成路线与 Hu 等^[15]的报道相似. V、Al、C 三种元素的摩尔比为 2 : 1.2 : 0.8~2 : 1.2 : 0.9,在玛瑙罐中球磨 24 h,再对混合好的粉体进行干燥.将干燥后的混合粉体置于管式炉中,以 10 °C/min 的升温速率在 Ar 气氛中加热至 1 500 °C 并保持 4 h.样品冷却至室温后取出,将产物研磨以获得分散良好的粉末,供进一步研究.

1.2 结构性能测试

陶瓷粉体的相结构采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX-2400, Japan)进行测试,测试条件为: Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\ nm$),工作电压 40 kV,电流 100 mA,扫描步长 0.02°,扫描范围 5°~80°.采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日立, 15 kV)对合成的 V_2AlC 粉末的形貌进行了观察.

研究了不同 V_2AlC 含量样品的介电性能, V_2AlC 在石蜡中的含量为 50wt%~80wt%.将 V_2AlC 粉体与石蜡均匀混合后压片,采用矢量网络分析仪(VNA, MS4644A, Anritsu, Atsugi, Japan)运用波导法测量了样品对电磁波的反射参数(S_{11} 和 S_{22})和透射参数(S_{12} 和 S_{21}),测试符合 ASTM D5568-08 标准,然后根据 S 参数计算样品的相对复介电常数(ϵ),试样尺寸为 22.86×10.16×1.4 mm.基于传输线理论和金属背板模型,吸波材料的反射

系数(RC)通过复介电常数和磁导率来确定:

$$RC = 20 \log_{10} |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (1)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh(j2\pi \sqrt{\mu\epsilon} fd/c) \quad (2)$$

式(1)、(2)中: Z_{in} 为归一化的输入阻抗, d 和 c 分别表示材料厚度和真空中的光速(3×10^8 m/s), μ 是相对复磁导率; f 是微波频率.进一步地,通过散射参数(S_{11} 、 S_{21} 、 S_{22} 和 S_{12})来确定材料的反射屏蔽效能 SE_R 、吸收屏蔽效能 SE_A 和总屏蔽效能 SE_T ,可通过以下公式(3)~(5)计算得到^[16]:

$$SE_R = -10\log(1 - R) \quad (3)$$

$$SE_A = -10\log[T/(1 - R)] \quad (4)$$

$$SE_T \approx SE_R + SE_A \quad (5)$$

其中,参数 R 和 T 由以下公式(6)和(7)计算所得:

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (6)$$

$$T = |S_{21}|^2 = |S_{12}|^2 \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 相结构

Hu 等^[15]报道了 V_2AlC 的形成机理.当 $V:Al:C$ 摩尔比为 $2:1:1$ 、反应温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Al 先与 V 反应生成 Al_3V ,随后 Al_3V 再与 V 反应生成 Al_8V_5 .



当温度上升到 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, V_2AlC 三元体系开始形成.随着温度进一步升高, VC 开始形成, V_2AlC 的量进一步增加,而 C 和 Al_8V_5 被完全消耗掉.当反应温度升高到 $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应产物主要相为 V_2AlC ,少量杂质为 VC 和 V_4AlC_3 .



根据前人文献^[17,18]报道,为了得到纯相 V_2AlC ,对原料的配比进行了修正, $V:Al:C$ 摩尔比为 $2:1.2:0.8\sim 2:1.2:0.9$,烧结温度设定在 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$.图 1 显示了不同 C 含量混合原料经煅烧所制得的 V_2AlC 粉体的 XRD 图谱,当 $V:Al:C$ 摩尔比为 $2:1.2:0.9$ 时,主衍射峰与文献报道的 V_2AlC 物相一致,同时检测到极少量的 V_4AlC_3 .当 $V:Al:C$ 摩尔比为 $2:1.2:0.8$ 时,产物所有衍射峰均符合 V_2AlC 物相,无杂质相,说明此时残留的 VC 和 V_4AlC_3 含量小于 XRD 的检测极限,所得产物的纯度相对来说是最高的.原料

和 V_2AlC 产物的宏观光学照片如图 1 中右下角插图所示.原粉的颜色是黑色,经过固相反应后产物 V_2AlC 的颜色变为褐色.

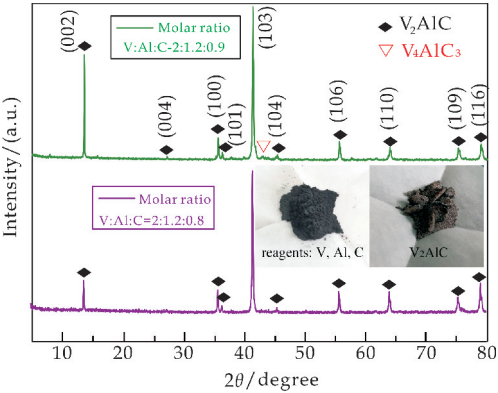
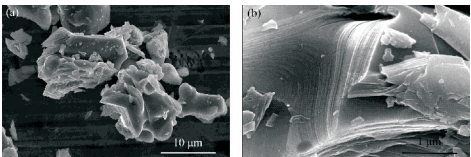


图 1 V_2AlC 陶瓷粉体的 XRD 图谱

2.2 显微结构

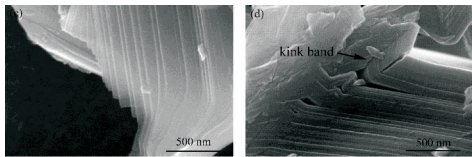
图 2 是 V_2AlC 粉体不同放大倍数下的显微结构图.图 2(a)是低倍下 V_2AlC 粉体颗粒的整体形貌;图 2(b)显示 V_2AlC 晶粒发育良好,通过固相反应形成了较大的层状晶粒,沿 $[002]$ 晶面优先生长, V_2AlC 颗粒表面呈现清晰的层状纹理结构,具有 MAX 相陶瓷典型的形貌特征;图 2(c)显示了 V_2AlC 粉体颗粒的局部放大图.从图中可以清晰看到在 V_2AlC 晶粒撕裂的断口处呈现明显的台阶状片层结构,且每一层都非常薄,这是由 V_2AlC 晶粒断裂后形成的.

进一步地,图 2(d)聚焦于粉体颗粒表面的褶皱区域,可以清晰看到 V_2AlC 晶粒内出现了分层、扭结(kink band)等变形模式,这是由于制成的粉体在研磨过程中产生的,属于 MAX 相陶瓷的典型特征.在层状结构 V_2AlC 晶粒中,强的 $V-C$ 金属键和相对较弱的 $V-Al$ 共价键同时存在.由于这种特殊的层状结构和相对较弱的层间结合强度,MAX 相表现出金属和陶瓷的综合特点,在外力作用下容易发生多种微区域的变形(变形、脱层、屈曲、扭结等),可以限制损伤的空间范围,并减小应力集中、重新分配应力,这是传统脆性陶瓷材料所不具备的优点.



(a) 低倍形貌

(b) 高倍形貌



(c)断口形貌

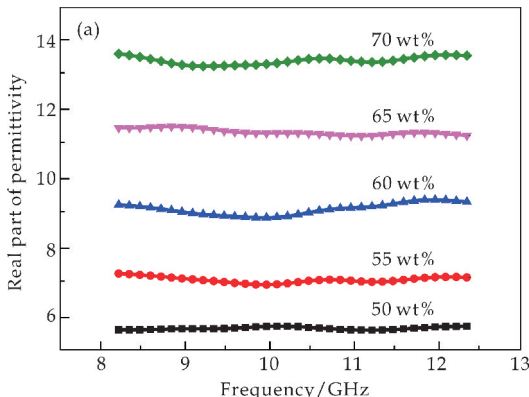
(d)扭结

图 2 V_2AlC 陶瓷粉体的 SEM 照片

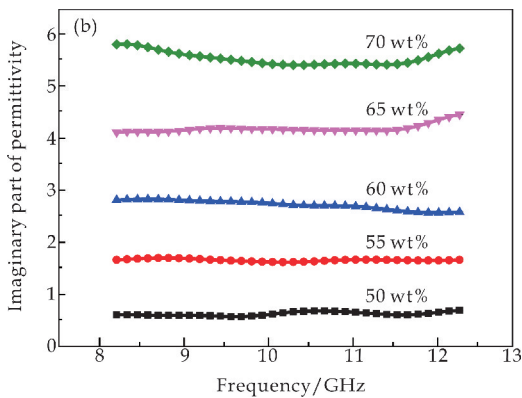
2.3 介电性能

以 V_2AlC 粉体作为吸波剂,石蜡作为粘结剂,按 50wt%~70wt% 质量分数压制测试样,其 X 波段复介电常数及介电损耗如图 3 所示.图 3(a) 显示随着吸波剂含量的增大,介电常数实部随之增大,数值分别为 5.6~5.7、6.9~7.2、8.8~9.4、11.2~11.6 和 13.3~13.7.材料极化能力随吸波剂含量增大而增强,导致介电常数实部随吸波剂含量的增大而增大.另一方面, V_2AlC 粉体的介电常数虚部分别为 0.5~0.7、1.6~1.7、2.5~2.9、4.1~4.5 和 5.4~5.9,如图 3(b)所示.介电常数虚部随吸波剂含量的增大而增大,这是由于 V_2AlC 粉体具有较好的导电性,其含量增大导致样品的电导损耗能力增强,因此介电常数虚部也随之增大.

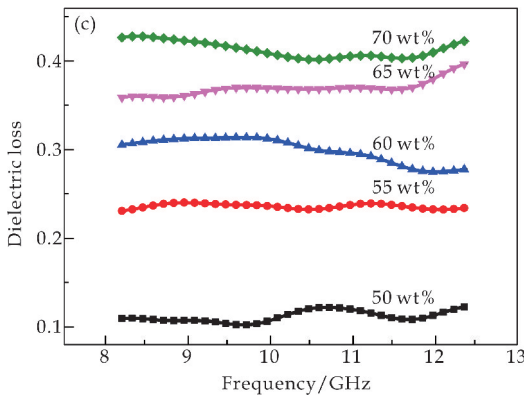
当吸波剂含量适中时, V_2AlC 颗粒相互独立地分布在基体内,颗粒之间不构成连续导电回路.在交变电磁场下,离散分布的 V_2AlC 颗粒对电磁波形成界面极化和电导损耗,促使电磁波能量被衰减直至完全消失.当吸波剂含量过大将导致介电常数过高,这对阻抗匹配是不利的,会导致强的电磁反射^[19,20].材料对电磁波的衰减能力受等效介电常数实部和虚部的综合影响,因此分析材料的介电损耗($\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$)有助于进一步研究电磁波的吸收机理.图 3(c)展示的是 V_2AlC 在 X 波段的介电损耗.从图中可以看出,介电损耗随吸波剂含量的增加从 0.11 增大到 0.43.满足阻抗匹配要求时,高介电损耗意味强吸波能力.



(a)介电常数实部



(b)介电常数虚部



(c)介电损耗

图 3 V_2AlC 的介电常数和介电损耗

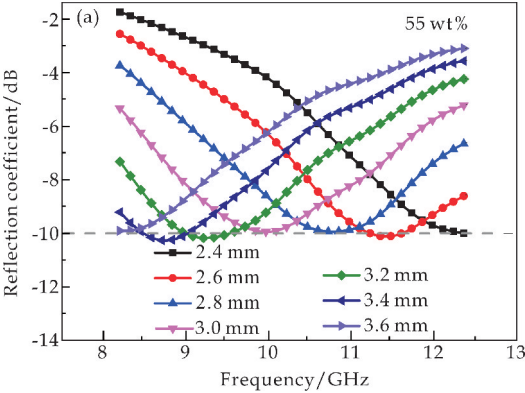
2.4 吸波性能

基于金属背板模型,通过复介电常数、频率、厚度等参数进一步研究了 V_2AlC 的吸波性能.对于吸波材料而言反射系数小于 -10 dB 意味着仅有 1% 电磁波能量被反射、90% 能量被吸收.通常将反射系数小于 -10 dB 的频带称为有效吸收带宽.综合考虑反射系数和有效吸收带宽来评价材料吸波性能的优劣.图 4 是不同含量 V_2AlC 样品的反射系数图.可以看出样品厚度对材料的吸波性能有显著影响,吸收峰的位置、峰值以及有效吸收带宽均随样品厚度的变化而发生显著变化.

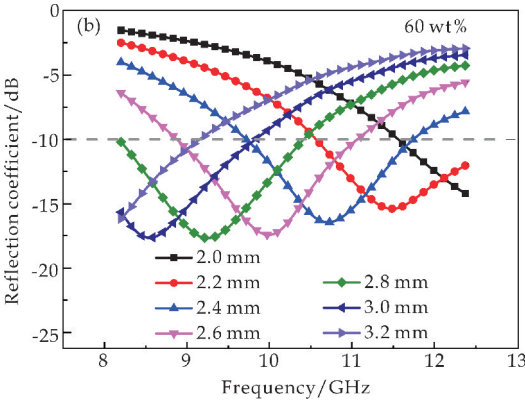
图 4(a)为 V_2AlC 质量分数 55wt% 样品的吸收系数.从图中可以看出,不论样品厚度如何变化,最低反射系数仅在 -10 dB 左右,吸波性能较弱;图 4(b)为 V_2AlC 质量分数 60wt% 样品的吸收系数,展现出类似的结果,最低反射系数均在 -15 dB 左右,吸波性能一般.结合图 3 相应样品的介电常数结果可知较低的 V_2AlC 含量导致介电损耗能力较弱,无法完全吸收入射的电磁波能量,因此吸波性能较弱.

图 4(c)所示为 V_2AlC 质量分数 65wt% 样品的吸收系数.当样品厚度为 2.0 mm 时反射系数在 11.4 GHz 处达到最低值 -59 dB,有效吸收带宽为

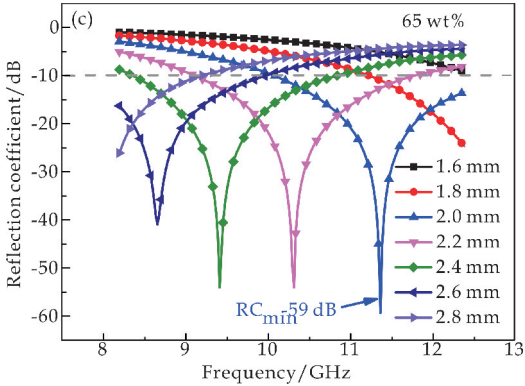
2.4 GHz;样品厚度为 2.4 mm 时,反射系数在 9.4 GHz 处达到最低值 -55 dB,有效吸收带宽为 3.0 GHz,展现出优异的吸波性能. 当进一步增大 V_2AlC 质量分数到 70wt%,最低反射系数在 -20 dB 左右,吸波性能有所减弱,如图 4(d)所示. 这归因于 V_2AlC 含量过高,吸波剂颗粒在材料内部聚集导致介电常数和介电损耗过高,破坏了阻抗匹配特性,对电磁波形成表面反射,最终降低了吸波剂对电磁波的吸收. V_2AlC 含量为 65wt% 的样品展现出最优的吸波性能. 此外,由图 4 可知随着样品厚度的增大,反射系数峰值向低频方向移动,这是受与样品厚度匹配的材料内电磁波波长影响.



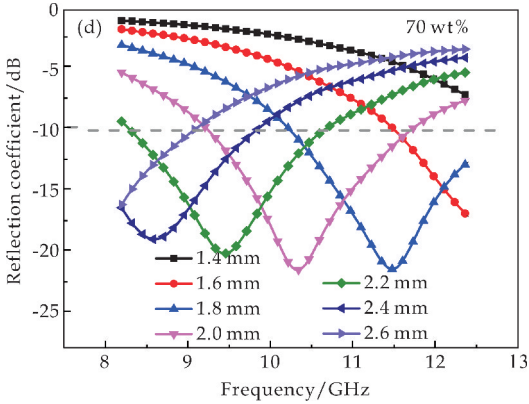
(a) V_2AlC 含量为 55wt% 的反射系数图



(b) V_2AlC 含量为 60wt% 的反射系数图



(c) V_2AlC 含量为 65wt% 的反射系数图



(d) V_2AlC 含量为 70wt% 的反射系数图

图 4 不同质量分数 V_2AlC 样品的吸波性能图

不同厚度下 V_2AlC 对电磁波的反射系数随频率变化关系如图 5 所示. 材料对电磁波的吸收衰减可归结为材料本身对电磁波的吸收和材料厚度引起的干涉两方面的协同作用. 电磁波在吸波材料内的波长与其介电常数有关. 由于上、下表面反射的电磁波产生干涉,随着样品厚度的增大,反射系数曲面呈波浪起伏状. 当吸波材料厚度为 $1/4$ 电磁波波长的奇数倍时,此时吸波材料上表面和下表面反射电磁波的相位相反,材料对电磁波的反射系数达到最小值且有效吸收带宽达到最大值.

在图 5 中可以看出,反射系数随样品厚度的增大而波动. 当吸波材料厚度为四分之一波长时,吸波材料上表面和下表面反射电磁波的相位相反,干涉对消效果最强,此时材料对电磁波的反射系数出现波谷. 当吸波材料厚度足够大时,反射系数趋向于稳定值.

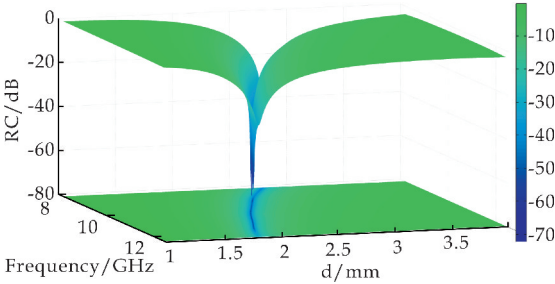


图 5 V_2AlC 样品在不同厚度下的反射系数三维图

2.5 电磁屏蔽性能

电磁波吸收和屏蔽反应的都是材料对电磁波的防护能力,二者相互关联又有区别. 采用波导法测试介电常数并计算吸波性能,实质是评价在金属背板模型下材料对入射电磁波能量造成的反射部分的强弱,此模型下无电磁波透射,其余能量被认为是被吸收部分;电磁屏蔽不依赖金属背板模型,是评价透射波能量的强弱,电磁波能量部分被反射,部分被吸收,电磁屏蔽性能中包含了吸收部分,

用 SE_A 表示,这不同于 RC,但也体现了材料对电磁波能量的吸收衰减.因此,进一步讨论了 V_2AlC 的电磁屏蔽性能.

图 6 是不同 V_2AlC 含量样品在 X 波段的电磁屏蔽性能图.电磁屏蔽性能主要受材料的电磁参数和电导率影响.从图中可以看出,电磁屏蔽效能随吸波剂含量的增大而增大,当含量为 80wt% 时 SE_T 达到最大值 27.4 dB,此时样品的介电损耗值在 2.0~2.5 之间.

从图 6(e) 可看出, SE_A 从 3.2 dB 增加到 19.1 dB,增加了约 6 倍,呈现出随吸波剂含量增大而显著增大的趋势.但与此同时, SE_R 仅从 6.1 dB 增加到 8.3 dB,数值增加幅度相对较低. SE_R 由材料对电磁波的表面反射造成,而 SE_A 是进入到材料内部的电磁波能量被吸收掉的部分.吸波材料需要适中的介电常数和损耗,而电磁屏蔽材料需要较高的电导率和介电损耗. V_2AlC 陶瓷本身电导率较高,且由前文图 3(c) 分析结果可知 V_2AlC 的介电损耗随质量分数的增大而单调增大,介电损耗能力越强,则吸收电磁波的能力也相应增强.因此 SE_A 随 V_2AlC 含量增加而显著增大,实现对电磁波的高效吸收衰减. SE_R 增量较小体现了吸波剂含量增加对表面反射的影响较小, V_2AlC 材料的电磁屏蔽性能呈现以吸收为主的特征.基于 V_2AlC 优异的介电损耗性能,通过调控其在材料中的含量,可以实现对电磁波的高效吸收衰减.

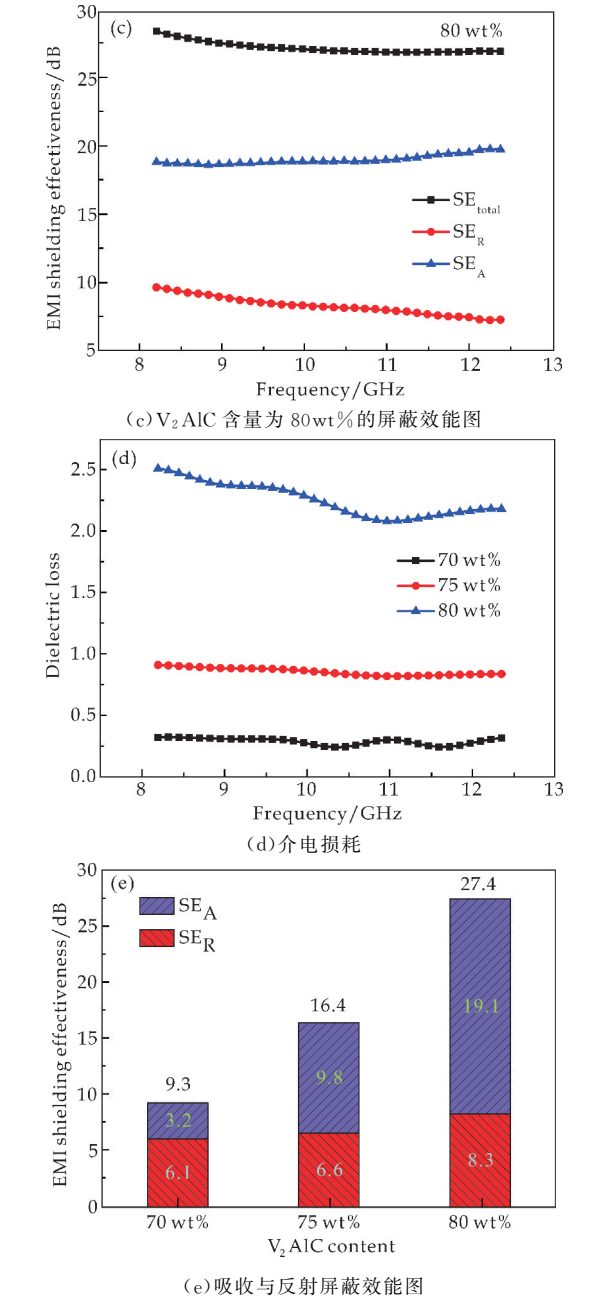
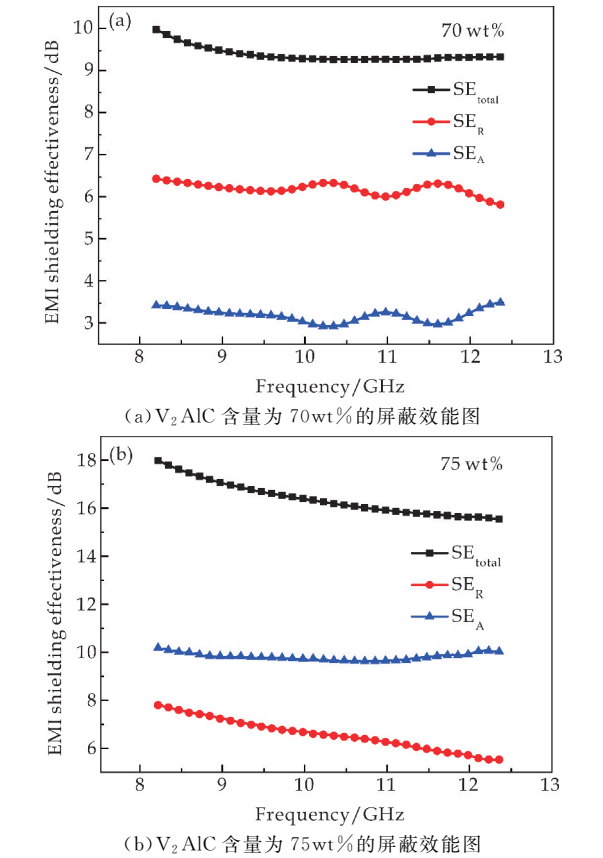


图 6 不同质量分数 V_2AlC 样品的电磁屏蔽及介电损耗性能图

3 结论

本文通过固相烧结法制备了当 V_2AlC 陶瓷粉体.当 $V:Al:C$ 摩尔比为 2:1.2:0.8 时,可得到纯相 V_2AlC ,其 XRD 结果显示无杂质相. SEM 结果表明, V_2AlC 晶粒表面呈现清晰的层状纹理,晶粒内同时存在强 V-C 金属键和弱 V-Al 共价键导致层间结合强度较弱,晶粒在微区出现分层、扭结等变形.

介电测试结果证实 V_2AlC 具有较强的极化和电导损耗能力,介电常数和介电损耗随 V_2AlC 含量的增大而增大. V_2AlC 质量分数为 65wt% 时,兼

具强介电损耗和好的阻抗匹配特性,样品厚度为 2.4 mm 时,反射系数在 9.4 GHz 处达到最低值 -55 dB,有效吸收带宽为 3.0 GHz,随着样品厚度的增大,吸收峰向低频移动。 V_2AlC 兼具较好的电磁屏蔽性能,含量为 80wt%, SE_T 达到 27.4 dB,其中 SE_A 从 3.2 dB 增加到 19.1 dB,增加了约 6 倍,而 SE_R 增量较小,电磁屏蔽以吸收为主。

参考文献

- [1] Ding J J, Wang L, Zhao Y H. Boosted interfacial polarization from multishell $TiO_2 @ Fe_3O_4 @ PPy$ heterojunction for enhanced microwave absorption[J]. *Small*, 2019, 15: 1 902 885.
- [2] Yuan X Y, Wang R Q, Huang W R, et al. Lamellar vanadium nitride nanowires encapsulated in graphene for electromagnetic wave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122 203.
- [3] Hou Y Z, Yang W, Zhong C, et al. Thermostable $SiCO @ BN$ sheets with enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122 239.
- [4] Sun H, Che R, You X. Cross-stacking aligned carbon-nanotube films to tune microwave absorption frequencies and increase absorption intensities[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(48): 8 120-8 125.
- [5] Wen B, Cao M S, Lu M, et al. Reduced graphene oxides: Light weight and high efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3 484-3 489.
- [6] Spencer C B, Cordoba J M, Obando N H, et al. The reactivity of Ti_2AlC and Ti_3SiC_2 with SiC fibers and powders up to temperatures of 1 550 °C[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(6): 1 737-1 743.
- [7] Li Z M, Wei X, Luo F, et al. Microwave dielectric properties of Ti_3SiC_2 powders synthesized by solid state reaction[J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 2 545-2 549.
- [8] Liu Y, Su X L, He X H, et al. Influence of carbothermic reduction temperature on electromagnetic and microwave absorption properties of double loss Ti_3SiC_2/Co_3Fe_7 powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 286-292.
- [9] Liu Y, Luo F, Zhou W C, et al. Dielectric and microwave absorption properties of Ti_3SiC_2 powders[J]. *Journal of*

Alloys and Compounds, 2013, 576: 43-47.

- [10] Li Z M, Yang Z, Zhang M L, et al. Dielectric properties of al-doped Ti_3SiC_2 as a novel microwave absorbing material[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 222-227.
- [11] Chen D, Luo F, Zhou W C, et al. Effect of temperature on microwave-absorption property of plasma-sprayed $Ti_3SiC_2/ NASICON$ coating[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48: 1 506-1 510.
- [12] He J, Deng L W, Luo H, et al. Electromagnetic matching and microwave absorption abilities of Ti_3SiC_2 encapsulated with $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ shell[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 473: 184-189.
- [13] Fan X M, Yin X W, Chen L Q, et al. Mechanical behavior and electromagnetic interference shielding properties of C/SiC- $Ti_3Si(Al)C_2$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(5): 1 717-1 724.
- [14] Ma Y Z, Yin X W, Fan X M, et al. Near-net-shape fabrication of Ti_3SiC_2 -based ceramics by three-dimensional printing[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(1): 71-80.
- [15] Hu C F, He L F, Liu M Y, et al. In situ reaction synthesis and mechanical properties of V_2AlC [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(12): 4 029-4 035.
- [16] Hong Y K, Lee C Y, Jeong C K, et al. Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(2): 1 098.
- [17] Hallstedt B. Thermodynamic evaluation of the Al-V-C system[J]. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2013, 41: 156-159.
- [18] Yu W, Mauchamp V, Cabioch T, et al. Solid solution effects in the $Ti_2Al(C_xN_y)$ MAX phases: Synthesis, microstructure, electronic structure and transport properties[J]. *Acta Materialia*, 2014, 80: 421-434.
- [19] Yin X W, Kong L, Zhang L T, et al. Electromagnetic properties of Si-C-N based ceramics and composites[J]. *International Materials Reviews*, 2014, 59: 326-355.
- [20] Micheli D, Apollo C, Pastore R, et al. X-band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(2): 400-409.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)03-0115-07

$(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ 固溶体的宽温域摩擦学性能研究

方 媛, 冯宇霞, 刘小华, 李 晨, 朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 TiC、Ti、Al 和 V 为原料,在 1 350 °C 下原位热压烧结制备了 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体,研究了 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体从室温至 800 °C 的摩擦学性能,并用扫描电子显微镜和拉曼光谱仪分析了不同温度下磨损表面的微观形貌及化学组成.结果表明: $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体在室温、200 °C 及 800 °C 下的摩擦系数较 Ti_3AlC_2 均有显著降低.在室温和 200 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 磨损机制以磨粒磨损为主.在 400 °C 和 600 °C 时,磨损机制主要表现为塑性变形.由于 800 °C 下氧化物润滑膜的生成,使得 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体具有优异的高温自润滑性能,摩擦系数低至 0.35,较 Ti_3AlC_2 降低了 47.76%.

关键词: Ti_3AlC_2 ; 固溶; 宽温域; 自润滑; 磨损机制

中图分类号: TB34; TB332

文献标志码: A

Study on tribological properties of $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ solid solution in wide temperature range

FANG Yuan, FENG Yu-xia, LIU Xiao-hua, LI Chen, ZHU Jian-feng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ solid solutions were successfully synthesized at 1 350 °C by in situ hot-pressing method using Ti, Al, TiC, and V as raw materials. The friction and wear properties of the solid solutions were investigated from room temperature to 800 °C, the morphologies and chemical composition of the $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ worn surface at different temperatures were analyzed by scanning electron microscope and Raman spectrometer. The results show that the friction coefficient of $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ solid solution is significantly lower than that of Ti_3AlC_2 at room temperature, 200 °C and 800 °C. As the temperature increases, the friction coefficient of $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ first increases and then decreases. At 25 °C and 200 °C, abrasive wear is the main wear mechanism. At 400 °C and 600 °C, wear mechanisms were dominated by plastic deformation. At 800 °C, the formation of oxide film with lubricating effect makes $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ solid solution has excellent self-lubricating performance at high temperature, and the friction coefficient of $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ solid solution is as low as 0.35, which is 47.76% lower than that of Ti_3AlC_2 .

Key words: Ti_3AlC_2 ; solid solution; wide temperature range; self-lubricating; wear mechanism

* 收稿日期:2021-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51705300);中国博士后科学基金项目(2018M643559);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-775);陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0152);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-05)

作者简介:方 媛(1988—),女,陕西宝鸡人,副教授,博士,研究方向:结构/润滑功能一体化陶瓷基复合材料

0 引言

近年来,一类具有层状结构的三元碳化物 MAX 相材料受到了材料科学工作者的广泛重视^[1-3],其中,Ti₃AlC₂ 是该类材料的典型代表,既具有金属的性能,如可机械加工、较高的弹性模量、相对较低的维氏硬度,良好的导电和导热性能^[4];同时,Ti₃AlC₂ 也具有陶瓷的性能,如优异的耐化学腐蚀性能,较高的屈服强度和高的熔点,高温下良好的热稳定性及抗氧化性等^[4].此外,由于在摩擦过程中摩擦表面氧化膜的生成,Ti₃AlC₂ 在一定条件下表现出自润滑性能^[5-7].研究表明,在较高的温度下,Ti₃AlC₂ 摩擦界面易发生摩擦化学反应,生成的 TiO₂ 和 Al₂O₃ 在摩擦过程中形成硬质抗磨损层,能够有效降低磨损率^[7,8].因此,Ti₃AlC₂ 陶瓷在发动机、高温密封材料、高温轴承等领域,作为高温结构部件具有广阔的应用前景.然而,相对于传统的碳化物陶瓷材料,传统 MAX 相材料的强度及硬度等力学性能较低.另一方面,由于其摩擦膜主要由 Ti 和 Al 的氧化物构成,其摩擦系数仍相对较高^[9-11].

研究发现,在 Ti₃AlC₂ 中 Ti 位或 Al 位进行元素固溶,形成 (Ti,X)₃AlC₂ 或 Ti₃(Al,X)C₂ 固溶体,能够取得良好的固溶强化和硬化效果^[11-14].燕山大学苟波^[14]通过放电等离子烧结制备了高纯 Ti₃Al_{1-x}Si_xC₂ 固溶体,发现其压缩强度和维氏硬度均随着 Si 固溶量的增加呈线性提高,其中,Ti₃Al_{0.73}Si_{0.27}C₂ 的硬度和压缩强度较 Ti₃AlC₂ 分别提高 30.6% 和 10.4%.Huang 等^[15]研究发现,Ti₃AlC₂ 中固溶元素 Sn 的引入,可使得到的 Ti₃Al(Sn)C₂ 固溶体抗弯强度较单相 Ti₃AlC₂ 提高 67%.同时,虽然 Sn 的固溶使得材料摩擦系数和磨损率均有增大,但仍能保持材料具有较为优异的减摩擦磨损性能.基于此,本研究设想在基于利用晶格固溶实现 MAX 相的强化、硬化的同时,通过固溶元素的设计及调控,选用高温下能够生成具有低剪切强度氧化物的金属元素作为固溶元素,有望大幅度提高材料的高温自润滑性能,最终实现结构和高温自润滑性能的统一.

本研究选用 V 作为固溶元素,利用原位热压烧结制备 (Ti,V)₃AlC₂ 固溶体材料,分别研究固溶体材料在室温至 800 ℃ 不同温度下的摩擦学性能,并通过分析不同温度下磨斑表面磨损形貌及物相,探讨不同温度下摩擦膜的形成过程及磨损机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

选用 Ti(西安宝德粉末冶金有限公司,纯度 99%),Al(国药集团化学试剂有限公司,纯度 99%),TiC(上海卜微应用材料技术有限公司,纯度 99.9%)和 V(上海卜微应用材料技术有限公司,纯度 99.9%)粉末为原料,通过真空热压烧结制备高纯 Ti₃AlC₂ 陶瓷和 (Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体块体,具体配方如表 1 所示.

表 1 Ti-Al-TiC-V 体系合成 Ti₃AlC₂ 陶瓷和 (Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体配方表(单位:wt%)

样品	Ti	Al	TiC	V
Ti ₃ AlC ₂	34.16	23.10	42.74	0
(Ti _{0.6} V _{0.4}) ₃ AlC ₂	6.71	22.71	42.00	28.58

根据表 1 的配方组成,称量固体粉料,再将锆球球石作为研磨体,无水乙醇作为研磨介质,放入氧化铝球磨罐中以 300 r/min 的转速球磨 2 h,得到混合均匀的浆料.其中,料、球和乙醇的质量比为 1:3:1.然后把得到的浆料放于 60 ℃ 的烘箱中干燥 8~12 h.干燥后的粉料过 80 目样品筛.将混合粉体装入石墨模具中进行热压烧结.烧结过程中真空度为 10⁻¹ Pa,烧结温度为 1 350 ℃,压力为 28 MPa,保温时间为 2 h.

1.2 摩擦磨损性能测试

烧结后试样用不同粒度的砂纸逐级打磨,再抛光处理,其表面粗糙度达到约为 0.02 μm,最终样品尺寸约为 Φ30 mm×4 mm.

摩擦磨损试验采用干滑动摩擦法,在 HT-1000 型旋转球-盘式高温摩擦磨损试验机(兰州中科凯华科技开发有限公司)上进行.采用 Φ6.00 mm Al₂O₃ 陶瓷球作为对偶材料,试验温度分别选取室温(RT)、200 ℃、400 ℃、600 ℃、800 ℃,待摩擦机器升至预定温度并稳定五分钟后开始进行试验.摩擦线速率为 0.2 m/s,施加载荷为 500 g(约 4.9 N),试验时间为 40 min.每种条件下的摩擦试验重复 2~3 次,摩擦系数取平均值.(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 的磨损率通过以下公式(1)计算:

$$W_d = \frac{2\pi R_d S}{N \cdot V \cdot T} \tag{1}$$

式(1)中:W_d,试样的磨损率;R_d,旋转半径;V,线速度;T,滑动时间;N,施加载荷;S 是使用安装在 DSX510 光学数码显微镜上的 DSX-BSW 计算机程序测量的磨痕的横截面积,其中,每个试样的磨痕横截面积是在 5 个不同磨痕位置测量 4 次以后求得的平均值.最终样品的磨损率为同种条件下样品磨损率的平均值.

1.3 材料的分析与表征

采用日本理学株式会社 D/max2200Pc 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD) 对样品进行物相鉴定和晶胞参数分析. 采用 6 °/min 的连续扫描速度,采样宽度为 0.02 °,管流管压为 40 mA · 40 kv;此外,使用的阳极靶型为 Cu 靶,滤波片为石墨单色器. 本实验采用美国 FEI Verios 460 型高分辨场发射扫描电镜和 FEI Q45+VEGA II XMU 型扫描电子显微镜进行试样的断面形貌分析及磨斑形貌分析,用配套的能谱仪(Energy dispersive spectroscopy,EDS)分析试样的微区成分. 此外,Ti₃AlC₂ 和(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 样品摩擦表面的组分通过 Renishaw-invia 型显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman)进行分析. 其中,场电压为 3~10 kV,电流为 10 μA,激光波长选用 532 nm.

2 结果和讨论

2.1 物相分析和微观结构分析

图 1 中 a、b 曲线分别显示了块状 Ti₃AlC₂ 陶瓷和(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体样品的典型 XRD 图. 可以看出,所制备样品的 XRD 图谱与标准卡片(JCPDS 52-0875) 一致,表明通过热压烧结所制备的 Ti₃AlC₂ 陶瓷和(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体几乎都为单相,并无其它杂相生成. 同时,(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体在(104)(103)(105)晶面方向的衍射峰向高角度发生了明显偏移,这主要是由于 V 原子的原子半径约为 1.35 Å,而 Ti 原子的原子半径约为 1.45 Å,V 元素的原子半径小于 Ti 原子的原子半径,因此 V 元素的掺杂导致 Ti₃AlC₂ 的晶格常数 c 变小而使得衍射峰右移.

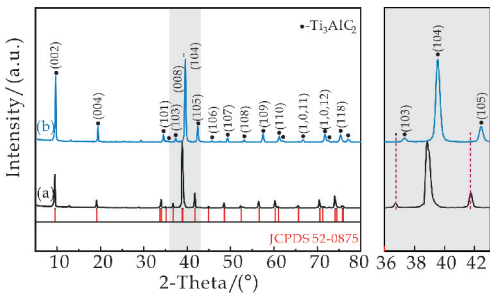
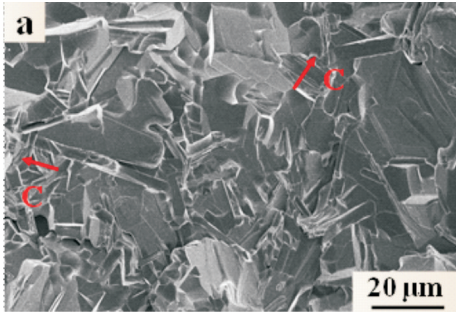


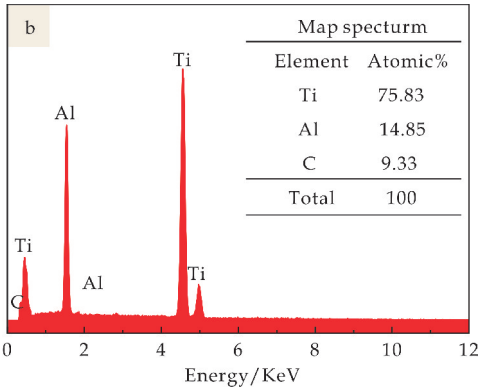
图 1 Ti₃AlC₂ 陶瓷和(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体的 XRD 图

图 2 为 Ti₃AlC₂ 陶瓷和(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体自然断口的 SEM 图和 EDS 图. 由图 2 可知,二者的断面形貌都表现出 MAX 相陶瓷特有的层状结构,样品中均未发现较大尺寸的空隙和裂纹,说明所制备样品的致密性良好. 典型的片层结构如图中箭头所示. 从

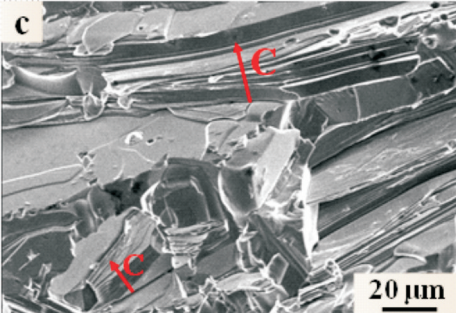
图 2 (d) 可以看出,(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体中 Ti : V=34.21 : 24.31,接近于 3 : 2. 结合图 1 XRD 测试分析结果可以判断出,本实验成功制备了较纯的(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 固溶体.



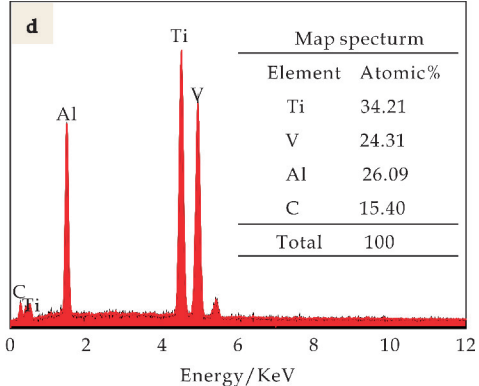
(a)Ti₃AlC₂ 断面的 SEM 图



(b)Ti₃AlC₂ 断面的 EDS 图



(c)(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 断面的 SEM 图



(d)(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 断面的 EDS 图

图 2 Ti₃AlC₂ 和(Ti_{0.6}V_{0.4})₃AlC₂ 断面的 SEM 图和 EDS 图

2.2 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在不同温度下的摩擦学行为

图 3 为 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在不同温度下的摩擦系数随时间变化曲线。可以看出,温度低于 400 ℃ 时,摩擦系数随温度升高而增大。在室温和 200 ℃ 时,摩擦系数分别为 0.51 和 0.58;在 400 ℃ 时摩擦系数最大,约为 0.76,且波动较为剧烈;600 ℃ 时,摩擦系数略微降低;随温度进一步升高至 800 ℃,摩擦系数显著降低至 0.35 左右,且曲线较为平稳,波动幅度减小。

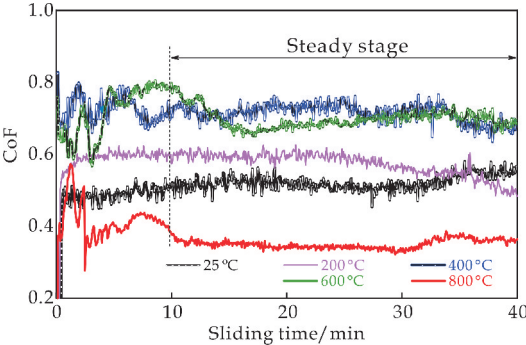
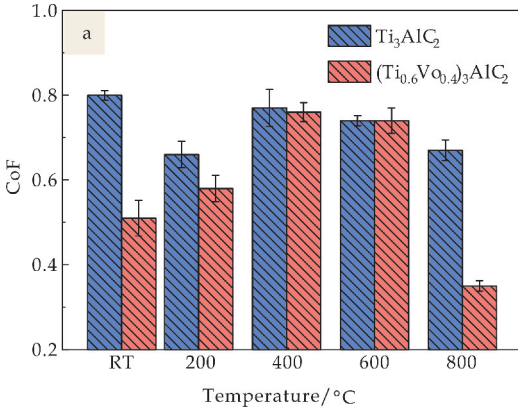
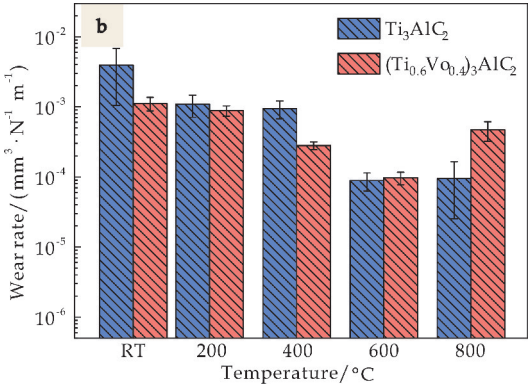


图 3 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在不同温度下的摩擦系数随时间变化曲线

图 4 (a)、(b) 分别为 Ti_3AlC_2 陶瓷和 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体在不同温度下的平均摩擦系数和磨损率。可以看出,除 600 ℃ 外, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在其余温度下的摩擦系数均低于 Ti_3AlC_2 。在室温和 200 ℃ 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 的摩擦系数较 Ti_3AlC_2 分别降低了 36.25% 和 12.12%。在 400 ℃ 和 600 ℃ 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 与 Ti_3AlC_2 摩擦系数相差不大。当温度升高至 800 ℃ 时,摩擦系数迅速降低,约为 0.35,较 Ti_3AlC_2 降低了 47.76%。温度低于 400 ℃ 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 的磨损率较相同条件下 Ti_3AlC_2 均有所降低,且磨损率随温度的升高而减小。600 ℃ 时 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 的磨损率最小,为 $9.68\text{ mm}\times 10^{-5}/\text{Nm}$ 。800 ℃ 时磨损率增大,为 $4.68\text{ mm}\times 10^{-4}/\text{Nm}$ 。



(a) Ti_3AlC_2 陶瓷和 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体在不同温度下的摩擦系数



(b) Ti_3AlC_2 陶瓷和 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体在不同温度下的磨损率

图 4 Ti_3AlC_2 陶瓷和 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体与 Al_2O_3 配副时的摩擦系数和磨损率

2.3 磨斑表面形貌及成分分析

图 5 为 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在不同温度下磨斑表面的磨损形貌,表 2 为不同温度下磨斑表面的化学组分。可以看出,在室温和 200 ℃ 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面附着着一层疏松的摩擦层,摩擦层十分粗糙,有大量颗粒拔出而留下的孔洞;同时,部分晶粒在法向载荷力的研磨下被压碎破裂,出现了扭折变形。此外,由表 2 中 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 磨斑表面的化学组分可知,在 RT 下, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 磨斑表面的平均化学组分为 $[\text{Ti}_{31.41}\text{V}_{19.04}\text{Al}_{24.90}\text{O}_{6.58}\text{C}_{17.47}]$,在 200 ℃ 时,磨斑表面的平均化学组分为 $[\text{Ti}_{26.83}\text{V}_{20.31}\text{Al}_{24.45}\text{O}_{13.07}\text{C}_{15.33}]$,两部分的化学组分相差不大且摩擦表面的氧含量都相对较低,这表明在 RT 和 200 ℃ 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在摩擦过程中几乎无摩擦氧化反应发生。当温度低于 200 ℃ 时其主要磨损机理为磨粒磨损,这造成了相当高的磨损率。

在 400 ℃ 时,摩擦膜表现出明显的塑性变形和犁沟形貌,其摩擦膜的平均化学组分如表 2 所示为 $[\text{Ti}_{19.83}\text{V}_{17.27}\text{Al}_{18.48}\text{O}_{39.67}\text{C}_{4.74}]$,可以看出氧含量明显升高,这表明 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在该温度下发生了摩擦氧化反应。值得注意的是,该温度下 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 的磨损率稍微降低,这可能是由于摩擦氧化反应使得摩擦表面生成了含有 Ti-V-Al-O 的混合相膜,这层具有塑性的摩擦膜可以有效支撑 Al_2O_3 对偶球的研磨,起到抗磨作用。

在 600 ℃ 时,摩擦表面覆盖着连续均匀的摩擦膜,其化学组分为 $[\text{Ti}_{19.69}\text{V}_{13.58}\text{Al}_{17.63}\text{O}_{48.72}\text{C}_{0.38}]$,可以看出摩擦表面的氧含量进一步升高。

在 800 ℃ 下,如图 5(i) 所示,磨痕边缘出现了树枝状形貌的挤出边缘,这可能是由于 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在摩擦过程中生成的摩擦产物发生了熔融,导致其粘结力变弱、剪切力降低,部分产物在摩擦过程中被挤出摩擦表面,在冷却阶段,随着液态相的凝固,磨痕边

缘出现树枝状形貌的堆积^[16].

从图 5(j) 可以看到, 平整均匀的摩擦膜覆盖在摩擦表面, 其化学组分为 $[\text{Ti}_{6.82} \text{V}_{17.07} \text{Al}_{14.44} \text{O}_{61.54} \text{C}_{0.14}]$. 这表明随着温度的升高, 氧的含量显著升高, 与之对应的摩擦表面也逐渐趋于平整光滑. 同时, Ti, V, Al 三种元素的含量比发生明显变化. Ti 元素的相对含量急剧减少, Al 元素的相对含量略微降低, 而 V 元素的相对含量则有所增加, 这说明在 800 °C 时, Ti 和 Al 氧化物的生成被抑制, 摩擦表面更容易生成 V 氧化物, 包含大量 V 氧化物的混合相膜在摩擦过程中的剪切强度较低, 从而表现出减摩作用. 但由 800 °C 自然冷却至室温时, 固体润滑膜可能出现断裂, 这可能是由于其热膨胀系数同基体不匹配、由高温降低到室温时发生相变及由塑性向脆性的转变等因素所致. 此外, 从上文图 3 可知, 当摩擦实验进行到 30 min 后, 摩擦系数略微上升, 这是由于该阶段下样品的氧化程度加剧, 氧化速度加快而引起摩擦系数的略微增加. 因此, $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在 800 °C 时的磨损机制主要为塑性变形和氧化磨损机制.

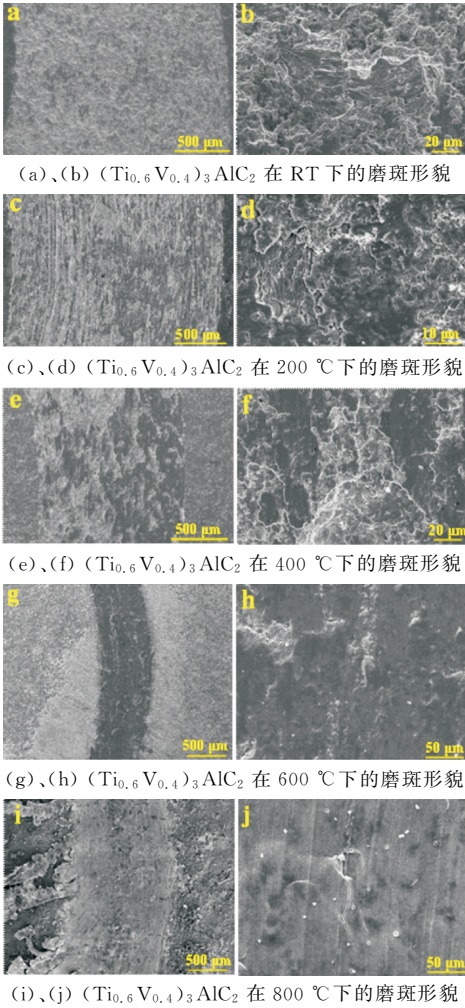


图 5 大气中 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体在不同温度下的磨斑形貌

表 2 不同温度下 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 固溶体磨斑表面的化学组分

温度	化学组分
RT	Ti _{31.41} V _{19.04} Al _{24.90} O _{6.58} C _{17.47}
200 °C	Ti _{26.83} V _{20.31} Al _{24.45} O _{13.07} C _{15.33}
400 °C	Ti _{19.83} V _{17.27} Al _{18.48} O _{39.67} C _{4.74}
600 °C	Ti _{19.69} V _{13.58} Al _{17.63} O _{48.72} C _{0.38}
800 °C	Ti _{6.82} V _{17.07} Al _{14.44} O _{61.54} C _{0.14}

为了进一步研究 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在不同温度下的摩擦过程中发生的化学反应, 通过 Raman 对 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面进行了分析, 结果如图 6 所示. Ti_3AlC_2 陶瓷拉曼特征峰为 197 cm^{-1} , 270 cm^{-1} 以及 $620 \sim 655 \text{ cm}^{-1}$ ^[17], 因此在 RT 至 400 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面生成的物质相差不大, 其中, 在室温和 200 °C, Ti 元素和 V 元素均未以明显的其他化合物形式存在, 主要相仍为 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$. 这表明在 RT 和 200 °C 时, 摩擦表面几乎未发生摩擦氧化反应. 400 °C 时, 只能观察到大约位于 787 cm^{-1} 处的峰^[18], 这表明该温度下 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面出现了少量的 VO_x . 在 600 °C 时, 位于 283 cm^{-1} , 305 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 485 cm^{-1} , 527 cm^{-1} 和 703 cm^{-1} 处的峰归属于 V_2O_5 ^[18,19], 而在 787 cm^{-1} , 912 cm^{-1} , 934 cm^{-1} 和 1031 cm^{-1} 处的峰归属于 VO_x ^[18]. 波数在 141 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 处的峰归属于锐钛矿型 TiO_2 ^[20,21]. 因此, 在 600 °C 时, 摩擦表面主要生成了微量的 V_2O_5 , VO_x 以及锐钛矿 TiO_2 . 当温度升高到 800 °C 时, 位于 141 cm^{-1} , 234 cm^{-1} , 444 cm^{-1} 和 609 cm^{-1} 处的峰归属于金红石 TiO_2 ^[7]. 此外, 拉曼光谱在 994 cm^{-1} 处出现了一个尖锐而强烈的峰, 主要归属于晶体 V_2O_5 ^[18,20,21]. 在 141 cm^{-1} , 234 cm^{-1} , 444 cm^{-1} 和 609 cm^{-1} 处的峰归属于金红石 TiO_2 ^[7], 结合前述分析可知, 在 800 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面主要生成了晶态 V_2O_5 、金红石 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 . 此外, 拉曼谱图并未检测出 Al_2O_3 的存在, 结合 EDS 可知, 在每一个温度下都有 Al 元素的存在, 因此, Al_2O_3 最可能以非晶态 Al_2O_3 形式存在^[22,23].

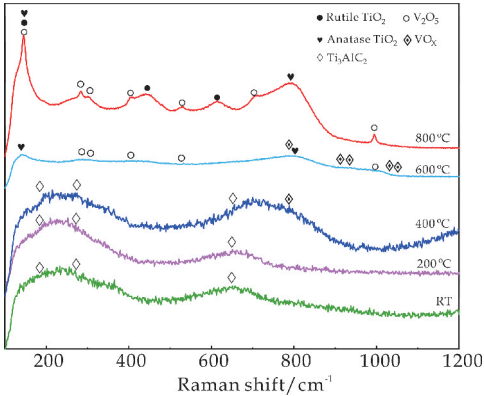


图 6 不同温度下 $(\text{Ti}_{0.6} \text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面的拉曼光谱

2.4 不同温度下的磨损机理

由以上分析可知,在 RT 和 200 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 由于脆性剥落产生大量磨屑,磨屑在与 Al_2O_3 对偶球的对磨过程中形成相对疏松的摩擦膜,主要磨损机理为磨粒磨损。

在 400 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面开始发生氧化反应,摩擦表面主要化学组成为 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 和 VO_x 。根据图 4 可知,400 °C 时 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 的摩擦系数较其在 RT 和 200 °C 时明显增大,但磨损率稍有减小,且该温度下 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 磨损率较 Ti_3AlC_2 降低了 70.28%。这可说明生成的 VO_x 虽然不能提供润滑作用,但可能具有一定的耐磨作用。

在 600 °C 时,拉曼光谱中 Ti_3AlC_2 的峰完全消失,这表明此时的 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面发生了明显的摩擦化学反应,生成了锐钛矿型 TiO_2 、 VO_x 以及少量的 V_2O_5 ,这层混合相膜致密完整,可以保护基体材料不被继续氧化,因此其磨损量明显降低;但是,虽然氧化产物 V_2O_5 在摩擦诱导热作用下逐渐生成,但其数量较少润滑作用有限,因此其摩擦系数依旧较高。

在 800 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面生成了大量的 V_2O_5 ,且部分 V_2O_5 转变为晶态 V_2O_5 。同时,部分锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 。由于晶态 V_2O_5 的熔化温度在 670 °C 至 685 °C 之间^[14],因此 800 °C 时晶态 V_2O_5 会发生熔化充当液体润滑剂,使得该温度下的摩擦系数大幅度降低。虽然 V_2O_5 的形成和熔化会产生液体润滑效应,但也会破坏摩擦过程中氧化膜的连续性和完整性。在摩擦过程中, Al_2O_3 、金红石 TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 分布在液相 V_2O_5 中导致 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面机械稳定性降低,从而使得其磨损量有所上升。

3 结论

本文主要探究了 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 与 Al_2O_3 配副时在不同温度下的摩擦学行为及固溶 V 元素对 Ti_3AlC_2 摩擦学性能的影响,并对 $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在不同温度下的磨损机理进行了分析。

相较 Ti_3AlC_2 而言, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 在室温和 800 °C 下摩擦系数均显著降低。低温下, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 磨损机制主要表现为磨粒磨损。在 400 °C 和 600 °C 时, $(\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4})_3\text{AlC}_2$ 摩擦表面存在耐磨的摩擦膜,表现出明显的塑性变形。800 °C 时,由于磨损表面发生摩擦氧化反应,生成 V_2O_5 和金红石型 TiO_2 ,其中, V_2O_5 的熔化充当液体润滑剂,极大降低了摩擦系数,摩擦系数较 Ti_3AlC_2 降低了 47.76%。

参考文献

- [1] Hu W, Huang Z, Wang Y, et al. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 20: 33 677.
- [2] Magnus C, Rainforth W M. Spark plasma sintering (SPS) synthesis and tribological behaviour of MAX phase composite of the family $\text{Ti}_{n+1}\text{SiC}_n$ ($n=2$) [J]. Wear, 2019, 438-439: 203 062.
- [3] Phases N, Zhang H, Li F, et al. New phases' discovery in MAX family[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 36: 300-312.
- [4] Akhlaghia M, Tayebifarda S A, Salahib E, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture [J]. Ceramics International, 2018, 44: 9 671-9 678.
- [5] Wang S, Cheng J, Zhu S, et al. Low friction properties of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{SiC}$ tribo-pair in sea water environment[J]. Tribology International, 2016, 103: 228-235.
- [6] Wang S, Cheng J, Zhu S, et al. Frictional properties of Ti_3AlC_2 ceramic against different counterparts in deionized water and artificial seawater [J]. Ceramics International, 2016, 42(3): 4 578-4 585.
- [7] Wang S, Ma J, Zhu S, et al. High temperature tribological properties of Ti_3AlC_2 ceramic against SiC under different atmospheres[J]. Materials and Design, 2015, 67: 188-196.
- [8] Chen H, Du Y, Wang D, et al. TiC/ Ti_3AlC_2 -Co plasma-sprayed coatings with excellent high-temperature [J]. Ceramics International, 2018, 44: 22 520-22 528.
- [9] Zhou A G, Barsoum M W. Kinking nonlinear elastic deformation of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})_2$ and $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 498: 62-70.
- [10] Griseri M, Tunca B, Huang S, et al. Ta-based 413 and 211 MAX phase solid solutions with Hf and Nb [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40: 1 829-1 838.
- [11] Gao H, Benitez R, Son W, et al. Structural, physical and mechanical properties of $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$ solid solution with $x=0-1$ [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 676: 197-208.
- [12] Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ solid solutions [J]. Acta Materialia, 2006, 54(5): 1 317-1 322.
- [13] Fang Y, Liu X H, Zhu J F, et al. Effect of Ga on the microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{C}_2$ [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 771: 138 651.
- [14] 苟波. 放电等离子烧结制备高纯 Ti_3AlC_2 及固溶强化 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- [15] Huang Z Y, Xu H, Zhai H X, et al. Strengthening and tribological surface self-adaptability of Ti_3AlC_2 by incorporation of Sn to form $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Sn})\text{C}_2$ solid solutions [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 3 701-3 709.

[16] Robert F,Christian M. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications:A review[J]. Surface and Coatings Technology,2013,228:1-13.

[17] Xiao Z,Ouyang S,Zhu X,et al. Investigation of Ti₃AlC₂ formation mechanism through diffusional reaction between carbon and Mo-modified Ti₆Al₄V[J]. Journal of the European Ceramic Society,2020,40(4):1 125-1 131.

[18] Urena Begara F,Crunteanub A,Raskina J P, Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature[J]. Applied Surface Science,2017,403:717-727.

[19] Kharitonov D S,Sommertune J,Örnek C,et al. Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface chemical events elucidated by confocal Raman micro-spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2019, 148:237-250.

[20] Won J M,Kim M S,Hong S C. The cause of deactivation of VO_x/TiO₂ catalyst by thermal effect and the role of tungsten addition [J]. Chemical Engineering Science, 2021,229:116 068.

[21] Wang C, Yang S,Chang H,et al. Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂: Acidity, surface species and catalytic activity [J]. Chemical Engineering Journal,2013,225:520-527.

[22] Pang W K, Low I M, O' connor B H, et al. Oxidation characteristics of Ti₃AlC₂ over the temperature range 500 °C~900 °C [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009,117:384-389.

[23] Wang X,Zhou Y. Oxidation behavior of TiC-containing Ti₃AlC₂ based material at 500 °C~900 °C in air[J]. Materials Research Innovations,2016,7(6):381-390.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 93 页)

基苯基)亚甲基]-2,4,6(1H,3H,5H)-嘧啶三酮,在硫酸中重氮化反应后,偶合邻甲氧基乙酰乙酰苯胺,合成了一种偶氮颜料。反应操作简单,产物收率达 84.3%,质量分数≥98%;选用硫酸为重氮化反应酸,增加了化合物 1 的溶解性,使难溶有机物偶合反应在水溶液中进行,反应效率相对较高,成本和危险性低。

(2)利用¹H NMR、FT IR 和元素分析对合成颜料 P. Y. X 的结构进行了表征。通过热重分析、UV-Vis 及 SEM 测定了颜料 P. Y. X 的热稳定性、光吸收性能及固体粉末颗粒形貌特征。热分解温度高于 210 °C;紫外光谱的最大吸收波长为 392 nm,摩尔吸光系数为 3.0×10⁴ L·mol⁻¹·cm⁻¹;通过溶剂 DMF 改性处理使所得颜料晶体形貌规整,颜色鲜亮;测定了所得颜料 P. Y. X 的耐光性为 6 级,耐溶剂性优良,有望成为具有应用前景的有机偶氮颜料。

参考文献

[1] 黄志刚,黄长亮.耐晒黄 G 的合成与结构表征[J].山东化工,2019,48(2):36-38.

[2] 李 彬,杨靛怡,姜 爽,等.预分散 C. I. 颜料黄 14 的制备[J].精细化工,2019,36(2):341-347.

[3] 陈信华.颜料的物理形态对塑料着色性能影响[J].塑料助剂,2019 (3):12-16.

[4] Mahmoodi A,Ebrahimi M,Khosravi A,et al. A hybrid dye-clay nano-pigment:Synthesis,characterization and application in organic coatings [J]. Dyes and Pigments,

2017,147:234-240.

[5] 杨林涛,王永华,朱红卫.双乙酰乙酰芳胺类双偶氮有机颜料的研究及应用[J].染料与染色,2010,47(6):19-23.

[6] Jing K J,Zhang Q C,Wang Y Q,et al. Photoconductivity studies of azo pigments[J]. Photographic Sci Photoch, 2008,18:137-143.

[7] Zhan S J,Du W Q,Hu K,et al. Surface modification effect on particle size and stability of yellow pigment[J]. Earth and Environmental Science,2020,558(4):1 315-1 321.

[8] Sorivan C K,Rene L,Erik T H. Storage and thermal stability of novel heme-based pigments prepared from porcine hemoglobin [J]. Journal of Food Process Engineering, 2019,42(3):39-44.

[9] 周春隆.关注有机颜料核心(关键)技术[J].染料与染色, 2019,56(1):1-11.

[10] 张合杰.色淀偶氮颜料(二)——2-羟基-3-萘甲酸色淀颜料[J].上海染料,2018,3(6):17-22.

[11] 赵 亮,苏忠民,阚玉和,等.巴比妥酸苯胺取代衍生物二阶非线性光学性质和电子光谱的 INDO/CI 研究[J].化学学报,2003,61(8):1 197-1 201.

[12] Sujit S K,Ganapati S S. Room temperature diazotization and coupling reaction using DES-Ethanol system: A green approach towards the synthesis of monoazo pigments[J]. Chemical Communications,2019,55(42):15-22.

[13] 王莉贤,金东元,杨志强,等.双(2-二甲基氨基乙基)醚的制备及分离[J].化学世界,2009,10(2):97-99.

[14] 秦 云.重氮化与偶合反应的理论研究[J].保山师专学报,2002,22(2):10-13.

[15] 吴祖望,张 蓉,泽泽明.论偶氮染料的偶氮-胺互变异构 [J].化工学报,2015,66(1):52-59.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2021)03-0122-08

三元氧化物润滑材料研究进展

高东强, 曹王博

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:随着航空航天、核工业和电力等高新技术产业的快速发展,装备核心运动部件的服役温度越来越高,对润滑材料的高温稳定性提出了更高的要求.三元氧化物润滑材料由于其优异的高温稳定性及自润滑性能,成为了近年来高温摩擦学领域的研究热点.本文综述了三元氧化物润滑材料用作高温固体润滑剂的研究,重点介绍了三元氧化物在高温环境下的减摩降磨机制,并讨论了三元氧化物在高温自润滑材料体系中的应用.同时,阐述了三元氧化物的结构、化学和电子性质随温度的变化及其与摩擦学性能和机械性能的相关性.最后,介绍了三元氧化物润滑材料在工业中的应用.探索能够克服常规固体润滑剂温度敏感性的新型润滑材料,实现单一润滑材料在室温至高温($25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$)的宽温域内连续润滑,将成为未来研究的发展趋势.

关键词:三元氧化物; 高温固体润滑剂; 摩擦学性能

中图分类号:TH117

文献标志码:A

Research progress of ternary oxide lubricating materials

GAO Dong-qiang, CAO Wang-bo

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

Abstract: With the rapid development of high-tech industries such as aerospace, nuclear industry and electric power, the service temperature of core moving parts of equipment is getting higher and higher, and higher requirements are put forward for the high-temperature stability of lubricating materials. Ternary oxide lubricating materials have become a research hotspot in the field of high temperature tribology in recent years due to their excellent high temperature stability and self-lubricating properties. In this paper, the research of ternary oxide lubricant used as high temperature solid lubricant is summarized, the mechanism of friction reduction and wear reduction of ternary oxide under high temperature environment is mainly introduced, and the application of ternary oxide in high temperature self-lubricating material system is discussed. The variation of the structure, chemical and electronic properties of ternary oxide with temperature and its correlation with the tribological and mechanical properties were described. Finally, the application of ternary oxide lubricating materials in industry is introduced, and new lubricating materials that can overcome the temperature sensitivity of conventional solid lubricant are explored. It is proposed that continuous lubrication of single lubricating materials in wide temperature range from room temperature to high temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$) will become the future development trend.

* 收稿日期:2020-12-11

作者简介:高东强(1960—),男,陕西大荔人,教授,研究方向:表面工程

Key words: ternary oxide; high temperature solid lubricants; tribological properties

0 引言

随着航空、航天、核电和能源动力等高新技术产业的高速发展,需要在高温、高速、高载、高真空、强辐射、高氧化和强腐蚀等环境中工作的机械设备愈来愈多. 长期处于苛刻工况下的这些机械零部件对材料提出了更高的要求,润滑和耐磨问题已成为显著影响机械系统可靠性和寿命乃至决定整个系统设计成败的技术关键^[1,2]. 以航空发动机为例,其发动机中的关键精密运动部件(如箔片、指间密封片等)在启停阶段会经历一个从低温到高温又回到低温的变化,这就需要材料在宽温域环境下具有很好的润滑性与耐磨性. 为了满足高温等极端工况下工作的机械设备、部件及材料的设计需求,迫切需要运用材料学及摩擦学原理构筑新型高强度宽温域的润滑材料,以解决相关运动部件在宽温域环境下的稳定可靠润滑和耐磨问题.

常见的一些润滑剂主要分为流体润滑与固体润滑,如图 1 所示. 常规的流体(油脂)润滑剂的使用温度一般不能超过 250 °C,所以在更高环境下服役的运动部件只能采用固体润滑方式^[3]. 固体润滑的实质是通过物理或化学反应在磨损面上生成有效的固体润滑薄膜或通过具有低剪切力的化学反应膜或物理吸附膜覆盖在接触表面上来降低摩擦系数^[4]. 常见的固体润滑材料有软金属、石墨、二硫化钼以及聚合物等,但是其使用温度也都在 500 °C 以下,温度过高会导致流失、氧化分解等^[3]. 对于高温等严苛的工况,润滑剂的结构和成分稳定性是其必要特性.

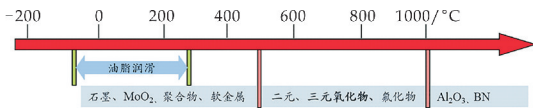


图 1 不同润滑剂的应用温度范围

由于润滑剂对温度都很“敏感”,所以在考虑固体润滑剂在其使用温度范围内具有润滑作用之外,还要考虑到它的化学稳定性、机械强度以及热稳定性. 低温润滑涂层在高温下的降解主要是由于氧化作用引起的,氧化过程中产生的产物不具有润滑作用. 而在氧化物作为润滑相的情况下,氧化不再是一个问题,并且氧化物具有结构、化学和热力学的稳定性,大多数氧化物由于层状结构和层与层之间的弱键而在高温下具有优异的摩擦学特性. 研究发现三元氧化物 $\text{Me}_x\text{TM}_y\text{O}_z$ 在 350 °C ~ 700 °C 具有较低的摩擦系数值(0.1 ~ 0.3),其中 Me 是贵金

属, TM 是过渡金属^[5]. 同样用晶体化学模型预测高温下三元氧化物的摩擦学性能,发现二元氧化物之间的离子势差越高,复合三元氧化物的润滑性能越好,形成的化合物更稳定^[6]. 因此,利用三元金属氧化物的高温润滑特性,通过金属氧化物的选择性复配,可望避免传统软质润滑相在制备和使役过程中的高温氧化、分解、偏析以及由此所导致的材料高温稳定性及综合力学和耐磨损性能显著恶化,成为极端温度等严苛条件下固体润滑体系的最佳选择.

从国内外研究现状来看,目前宽温域自润滑材料主要分为整体复合材料和涂层材料两大类. 整体复合材料是将具有自润滑特性的整体材料直接加工成运动部件,起到减摩抗磨的作用^[7-9]. 而涂层材料是利用各种表面改性技术在运动部件表面制备一层具有润滑功能的涂层,从而达到润滑的目的^[10-13]. 目前国内外相关研究大都集中在如何实现宽温域连续润滑方面,材料的设计基本采用两种思路,一种是在复合材料和涂层基体中组合添加多种不同温域润滑剂,以期实现不同温域内润滑和耐磨^[14,15]. 另一种是采用硬质相基体 (Mo_2N 、 MoCN 、 TiAlCN 等)复配低温润滑剂,利用高温摩擦化学反应生成高温润滑相,设计“自适应”润滑薄膜^[16,17].

本文综述了三元氧化物润滑材料用作高温固体润滑剂的研究,重点讨论了三元氧化物在宽温域环境下降低摩擦磨损的主要机制以及其结构与性能之间的相关性,最后简单介绍了三元氧化物作为自适应润滑材料在具体实际工业中的一些应用.

1 三元氧化物

Magnéli^[18]在 1954 年首次发现了过渡金属的亚化学计量化合物形成了 MenO_{2n-1} 、 MenO_{3n-1} 或 MenO_{3n-1} 的一系列同源化合物,这些化合物所形成的结构缺陷的结晶面导致结合强度降低. 自 20 世纪 80 年代以来,研究人员一直在研究 Magnéli 相在高温自润滑中的作用,由于晶体中氧空位的存在导致结构中易剪切面的存在,使得 Magnéli 相成为固体润滑的良好候选物^[19].

近年来,人们逐渐开发出了自适应性氧化物高温固体润滑涂层,软金属和二硫化钼等主要在低温下起润滑作用,而在高温下通过原位摩擦氧化形成三元氧化物起润滑作用^[13,20],发现三元氧化物是替代 Magnéli 相最有前途的耐高温材料. 三元氧化

物是可以通过 Magnéli 相与某些金属单质或二元氧化物在特定条件下生成,部分三元氧化物在某些条件下也会分解为 Magnéli 相与其他二元氧化物.以 Ag_2MoO_4 为例,其结构可认为是被银层隔开的 Ag_2O 和 MoO_3 混合层组成的层状结构,在高温下分解为 Ag_2O 和 MoO_3 共同起到润滑作用.

目前,三元润滑氧化物的选择主要有两种理论.一种是, Dimitrov 等^[21]提出了用相互作用参数表示阴、阳极化率的极化率方法,研究表明氧化物中较小的相互作用参数对应较低的摩擦系数;另一种是, Erdemir 等^[6,22]将两种二元氧化物体系的离子电位差与三元氧化物的摩擦系数值联系起来,表明二元氧化物之间的离子电位差较大的情况下,阴离子能够更好地屏蔽阳离子,使其不太可能与相邻的阳离子相互作用,导致摩擦系数降低,同时形成的化合物也更稳定,如图 2 所示.

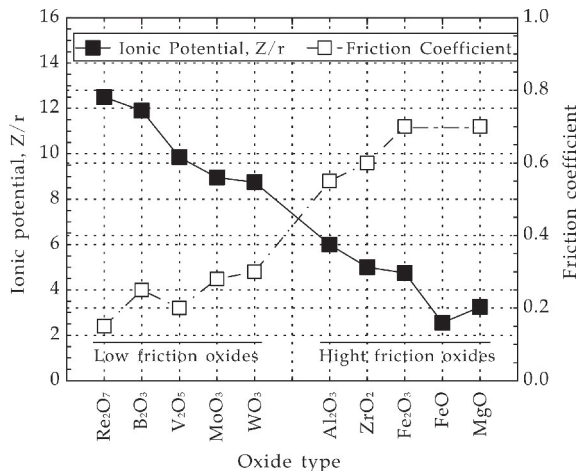


图 2 离子电位与各种氧化物的平均摩擦系数之间的关系^[22]

1.1 银基三元氧化物

银是一种软金属,在温度超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时具有润滑性, $\text{Ag}-\text{O}$ 键相对较弱,在三元氧化物结构中银能够增强晶面剪切,降低原来二元金属氧化物的熔点,将银添加到二元氧化物中形成三元氧化物已成为研究自适应涂层的一个热点.银与过渡金属元素 ($\text{TM}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 构成的三元金属氧化物 (AgTM_xO_y) 是最近几年受广泛关注的高温固体润滑剂^[23-25],相比于 PbO 、Magnéli 相和氟化物 CaF_2 、 BaF_2 等固体润滑剂(其有效润滑温度上限不会超过 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$),可在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内起到优异的润滑效果.

银基三元氧化物最开始的研究主要集中在钼酸银上,在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,在氧气的环境下用银等贵金属和钼化合物原位形成钼酸银的保护性摩擦层^[26],这些钼酸银的微观结构被描述为层

状结构^[27,28]. Gulbiński 等^[29]首次发现了钼酸银相,并且发现它们的摩尔比不同反应产物也不同,根据银含量的增加反应产物分别为: $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 和 Ag_2MoO_4 ,同时也观察到大量的银迁移到涂层表面.在摩擦过程中除了金属银之外,这些相也起到了降低摩擦的作用,但是没有太多讨论引起其摩擦学特性的基本机制. Aouadi 等^[13]通过拉曼光谱和 XRD 在涂层表面检测到钼酸盐的晶格结构,图 3 为 Ag_2MoO_4 和 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的结构示意图.该结构包含由四五配位 $\text{Mo}(\text{MoO}_5^-)$ 组成的平面框架结构 (MoO_4^{4-}),它们由 $-\text{O}-\text{Ag}-\text{O}-$ 和 $-\text{O}-\text{Ag}-\text{Ag}-\text{O}-$ 的片段垂直连接,在高温下,较弱的 $\text{Ag}-\text{O}$ 键和 $\text{Ag}-\text{Ag}$ 键比较容易剪切或断裂,因此导致高温时摩擦系数较低.

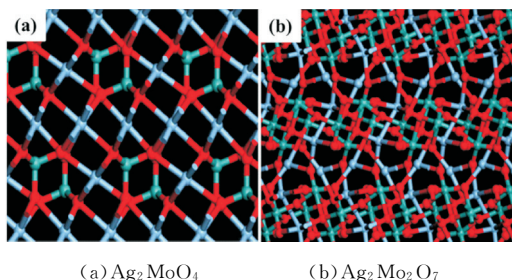


图 3 Ag_2MoO_4 和 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的结构示意图 (蓝色、绿色和红色分别表示 Ag 、 Mo 和 O)^[13]

Chen 等^[30]通过等离子喷涂制备了 $\text{NiCrAlY}-\text{Ag}-\text{Mo}$ 自适应涂层,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时形成 $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 和 Ag_2MoO_4 相,摩擦系数达到最低值 0.28,同时发现 Ag_2MoO_4 的结构可认为是被银层隔开的 Ag_2O 和 MoO_3 混合层组成的层状结构. Wang 等^[31]也表明在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时摩擦系数达到最低值 0.229,发现 AgMo_xO_y 是在温度高达 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时形成的,值得注意的是即使钼酸银在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时形成但也不能起到有效润滑作用,因为钼酸银的熔化温度为 $528\text{ }^{\circ}\text{C}$,当温度高于这个温度它才能起到有效润滑作用.

Gulbinski 等^[32]首次发现了另一种钒酸银三元氧化物,钒酸银的某些相具有类似于钼酸银的层状结构和良好的热稳定性,并且发现 Ag_2MoO_4 和 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 的摩擦效果最好,氧化物在温度高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生软化导致摩擦系数略有降低,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时摩擦系数达到最小值 0.2,当温度高于 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氧化物熔化导致摩擦系数增加. Stone 等^[12]采用非平衡磁控溅射法制备了 VN/Ag 自适应涂层,探究了不同银含量对摩擦性能的影响,值得注意的是所有涂层的摩擦系数随温度的变化趋势一致, VN/Ag 涂层在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的摩擦系数始终比 VN 涂层低很多,在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时摩擦系数达到最低值, VN/Ag 涂层

为0.1,在高温时该涂层是钒氧化物和两种钒酸银相的混合物,即 AgVO_3 和 Ag_3VO_4 ,且银含量为42%的薄膜在整个温度范围内表现出最佳的摩擦性能,但含银量为28%的VN/Ag涂层在温度达到1000℃时因薄膜的分层导致摩擦系数急剧增加到0.9.同时发现 Ag_3VO_4 相是亚稳态,在加热到450℃时, Ag_3VO_4 分离成银和液体,这种相的分离伴随着其中一种相的熔化也可能是在高温下减少摩擦系数的方法.

七年后,Guo等^[33]采用PLD制备了不同Ag含量VN/Ag涂层,发现随着Ag含量增加薄膜晶粒尺寸变大,表面形貌逐渐恶化,只有适当的银含量才能改善薄膜的润滑性能,当银含量为16.6%时薄膜的摩擦系数在室温的0.3降低到900℃时的0.08,这是由于 V_2O_5 和 AgVO_3 、 Ag_3VO_4 等钒酸银的形成,恰好也证实了Aouadi等^[10]报告的结果.Xin等^[34]的研究也表明在800℃时,由于 Ag_3VO_4 和 AgVO_3 的形成,摩擦系数低达0.147,由于 AgVO_3 在800℃时比 Ag_3VO_4 更稳定,相对不稳定的 Ag_3VO_4 在干滑过程中会发生进一步的摩擦学化学反应,转化为 AgVO_3 ,也证明了 Ag_3VO_4 是在加热过程中形成的, AgVO_3 在磨损轨迹内是由摩擦化学反应形成的.

Aouadi等^[13]采用非平衡磁控溅射技术制备了纳米银夹杂的氮化铌纳米复合薄膜,在高温下形成了三元氧化物 AgNbO_3 ,这种氧化物的熔化温度为1124℃,远远超过了钼酸银和钒酸银.此外,铌酸银在579℃以上具有稳定的钙钛矿立方晶体结构.在温度高于700℃时,涂层的摩擦系数在0.15~0.30范围内.随后研究引入低温润滑剂 MoS_2 ,但是并没有明显降低室温摩擦系数.Wu等^[35]采用反应磁控溅射法制备不同含银量的NbCN-Ag薄膜,低温时,随着Ag含量从2.0%增加到12.9%,摩擦系数迅速下降,达到最小值0.28,但磨损率却急剧增加,这表明硬度和弹性模量也急剧减小.当温度从300℃升高到500℃时,NbCN-12.9%Ag薄膜的摩擦系数显著降低,磨损率呈相反趋势,这是由于在高温下磨损轨道表面形成的 Nb_2O_5 、 Ag-NbO_3 和 Ag_2O 氧化物.

三元氧化物 AgTaO_3 具有钙钛矿结构,这种层状结构有望提供有效的自润滑,引起了不同领域研究者的广泛关注.Cheng等^[14]为了研究钽酸银的高温摩擦学性能,以粉末和薄膜的形式制备了钽酸银.粉末和薄膜的摩擦系数都随温度的升高而减小, AgTaO_3 粉末的摩擦系数在整个测试范围内优于 $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ 粉末,在750℃时 AgTaO_3 粉末的摩擦系数达到最低值0.18.研究表明银含量为

20%的涂层在所有测试样品中表现出最低的摩擦系数,因为钽酸银和金属银相的形成在高温下提供润滑,同时发现涂层中存在分离的Ag纳米粒子可能有助于提高涂层的韧性.

Gao等^[36]也研究表明高温下的低摩擦是由具有剪切润滑的Ag团簇和温度引起的表面层中坚硬的 Ta_2O_5 共同作用的结果,在750℃时摩擦系数极低且为0.06.也有学者认为减摩是由于在界面滑动过程中形成一种具有润滑的 AgTaO_3 相分解为 Ta_2O_5 和Ag相在涂层表面形成摩擦膜.同时发现 AgTaO_3 是由氧八面体在其晶体结构中形成的稳定结构,这可能有助于涂层的整体结构刚性.

利用软金属复配设计宽温域自润滑薄膜材料不可避免地会导致力学性能下降以及软金属流失等问题.

1.2 非银基三元氧化物

添加润滑剂Ag虽能通过高温摩擦化学反应生成 AgTM_xO_y 以解决高温润滑难题,但是高热膨胀系数的金属Ag在高温环境下极易发生扩散及迁移并产生析出或团聚,导致材料偏离本征组织结构,引起材料在经历高温后的失效损伤进而严重影响涂层的稳定性及高温性能,造成材料磨损率相对较高^[7,37].研究发现,通过高温摩擦化学反应生成的非银基三元金属氧化物,如钼酸盐(CuMoO_4 、 ZnMoO_4)、钨酸盐(PbWO_4 、 ZnWO_4)、钛酸盐(Zn-TiO_3 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)等^[22,38],也展现出良好的高温润滑及抗磨性能.而 MoO_3 、 WO_3 、 TiO_2 、 ZnO 、等金属氧化物体系通常具有优异的结构和化学/热力学稳定性,且强度和耐腐蚀性能也远优于软金属Ag,同时一些金属氧化物在其0.4~0.7 Tm绝对熔点时即可发生塑性变形生成易于剪切的表面,具有良好的润滑性能.

Zabinski等^[39]首次研究了脉冲激光沉积 PbO-MoS_2 薄膜,通过改变 PbO 与 MoS_2 的配比和沉积过程中的基体温度,选择具有有效润滑涂层的最佳条件.在300 K时,0.5:1的薄膜摩擦系数最低且为0.03,磨损寿命最长,300 K和573 K下生长的0.5:1和1:1薄膜具有等效的摩擦学性能. MoS_2 和 $\text{PbMo}_x\text{S}_y\text{O}_z$ 在室温下提供润滑,而薄膜通过形成 MoO_3 来适应高温,直到熔化温度795℃,在高温下形成的 PbMoO_4 可以提供持续润滑至近1000℃.研究表明沉积的 PbO-MoS_2 薄膜比单一成分的 PbO 或 MoS_2 薄膜具有更长的磨损寿命.随后又在不同的基体上沉积了 PbMoO_4 薄膜,发现 PbMoO_4 薄膜在室温下润滑性能较差,但随着温度升高到700℃时,薄膜具有有效的润滑作用.

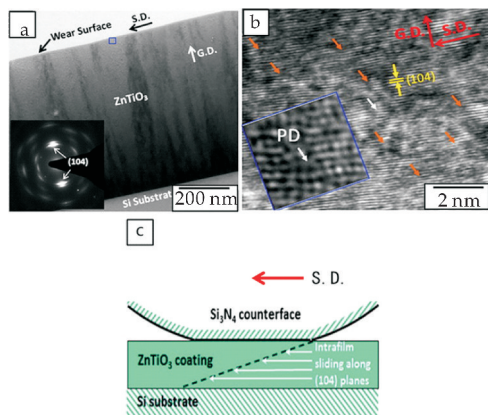
Walck 等^[40]制备了 ZnO-WS₂ 薄膜,发现 WS₂ 是在 450 °C 以下起润滑作用,ZnWO₄ 在温度高于 600 °C 以上具有润滑作用,并且在不同的温度下进行退火处理,在 400 °C 以下并没有发现新相形成,在 500 °C 时可见微弱的 MoO₃,在 600 °C 以上,WO₃ 和 ZnWO₄ 大量形成.进一步研究发现 ZnWO₄ 的成核过程是通过 WO₃ 形成的中间阶段进行的,同时研究表明沉积膜不但具有优异的润滑性能,而且使用寿命长,并且通过简单的热处理可以制备出高温润滑相.Prasad 等^[41]研究了 ZnO 添加到 WS₂ 沉积成复合涂层在 300 °C 时比纯 WS₂ 涂层具有更优异的润滑性能,且摩擦系数稳定保持在 0.02,可能是纳米氧化锌提供了一种具有中等低摩擦的润滑,在 500 °C 的测试下,纯 WS₂ 在 3 千次循环下薄膜失效,但复合薄膜由于 ZnWO₄ 的形成导致摩擦系数在 1 万次循环内摩擦系数保持在 0.22,也证实了 WS₂-ZnO 复合涂层中自适应润滑的概念.随后 Sheng 等^[42]用粉末冶金法制备了 Ni₃Al-Ag-BaF₂/CaF₂-W 复合薄膜,由于高温摩擦化学反应在磨损表面形成具有润滑性的 BaWO₄ 和 CaWO₄,Ag、BaF₂/CaF₂、BaWO₄ 和 CaWO₄ 在较宽的温度范围内具有润滑协同作用,所以三元氧化物在宽温域范围内具有优异的润滑性能.

早在 1998 年,John 等^[43,44]通过沉积 CaSO₄ 薄膜,发现硫酸盐在 500 °C 下具有很好的润滑特性.他又进一步研究了 CaSO₄、BaSO₄ 和 SrSO₄ 薄膜在高温下的润滑性能,发现三种硫酸盐在 600 °C 时都表现出低摩擦系数($\mu \approx 0.15$),由于空气中存在二氧化碳,导致 CaCO₃、SrCO₃ 和 BaCO₃ 的形成,发现碳酸盐的方解石是层状的,有学者认为与 MoS₂ 有同样的作用机制,可能在高温下具有润滑作用,并且比硫酸盐更容易剪切,但是到目前为止还未得到证实.Murakami 等^[45]也研究了 BaSO₄、SrSO₄、PbSO₄ 和 BaCrO₄ 的高温摩擦学性能,这些硫酸盐具有重晶石型结构,在室温至 1 073 K 之间表现出低摩擦系数,还研究了 Ag 和 SiO₂ 添加到复合涂层中对相对密度和硬度的影响.也有学者研究了其他一些非银系氧化物,包括钼酸铈、钼酸钡、硅酸铈、钼酸铜和钼酸铜.然而,大多数的研究仅限于室温到高温的升温过程的材料摩擦学研究,对高低温循环工况的研究鲜有文献报道.

ZnO 在中低温下具有润滑作用,而将氧化锌与二氧化钛相结合成三元氧化物体系,即钛酸锌体系($Zn_xTi_yO_z$)时,可能存在一些协同效应,钛酸锌主要有三种氧化物,即六方钛铁矿晶体结构 ZnTiO₃、立方反尖晶石结构 Zn₂TiO₄ 和立方缺陷尖

晶石结构 Zn₂Ti₃O₈.

Ageh 等^[46-47]通过原子沉积技术得到了具有缺陷结构的织构化 ZnTiO₃ 涂层,该缺陷结构决定了涂层的摩擦学性能,发现原子沉积的 ZnTiO₃ 涂层在 550 °C 退火后摩擦系数在 200 m 滑动距离内较低($\mu \approx 0.12$),并且磨损率也较低($w \approx 1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$).研究表明部分位错是沿 ZnTiO₃ (104)层错的膜内剪切(滑移),位错滑移可能是改善摩擦学性能的重要原因,同时发现单个纳米柱状 ZnTiO₃ 颗粒在磨损过程中是塑性剪切而不是断裂的.其又进一步研究了摩擦行为与晶体结构有关的变形机制,如图 4 所示,沿平行于滑动方向(S. D.)即垂直于生长方向(G. D.)的 ZnTiO₃ (104)平面上的层错发生剪切,从而形成膜内剪切速度调节模式.由于 ZnTiO₃ 涂层中主要存在(104)滑移,即没有导致局部硬化和抗剪切的相互作用滑移系统,这进一步降低了摩擦和磨损,也证实了通过纳米结构控制涂层生长织构和缺陷制备高温润滑氧化物是一种有效的方法.



(a) 磨损截面透射图 (b) ZnTiO₃ 纳米柱状晶粒的截面透射图
(c) ZnTiO₃ 沿(104)晶面滑动的速度自适应模型

图 4 ZnTiO₃ 的润滑机理示意图^[47]

在以上有些氧化物中如钼酸银实现润滑的温度范围比较窄,钼酸银实现润滑的温度范围相对较广但是磨损率较高,并且机械寿命都比较短,涂层氧化后导致力学性能下降.为了避免上述出现的缺点,He 等^[48,49]在 GH4169 合金上制备了 Cr₂O₃ 薄膜,研究发现 Cr₂O₃ 薄膜在摩擦滑动距离 210 m 左右摩擦系数增大同时薄膜失效,但通过高温退火后薄膜的力学性能大幅度提高.对 1 000 °C 热处理后的薄膜结构分析发现:高温热处理过程中薄膜由非晶态向晶体转变,高能态晶界会强烈热激活,薄膜底部的 Ti、Cr 元素沿着薄膜的晶界扩散至表面并与环境中的氧气发生反应,如图 5 所示,生成双金属氧化物 Cr₂Ti₇O₁₇.Cr₂Ti₇O₁₇ 中氧空位会导致易剪切面的存在,可以在摩擦过程中显著降低摩擦

系数.当双金属氧化物润滑相磨损后,金属元素在高温环境下会继续扩散至磨损处,并氧化生成双金属氧化物润滑相(如图 5 所示).润滑相表现出的自修复能力能够保证薄膜在宽温域环境下的长寿命润滑.

此外,金属元素在氧化物陶瓷薄膜中的扩散行为显著地提高了薄膜的力学性能:硬度由 30.9 GPa 提高至 39.2 GPa,韧性由 $6.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高至 $10.16 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,结合力由 21.5 N 提高至 47.8 N^[50].最近,Wang 等^[51]研究了 $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 薄膜的力学性能和摩擦学性能,发现复合涂层具有典型的双峰结构,而这种结构有利于提高涂层的摩擦学性能及涂层的结合强度、韧性和耐磨性等,也表明双峰组织具有“性能互补”特性,部分熔化区提高了涂层的韧性,有效防止了涂层在磨损时的脆性断裂和剥落,同时提高了磨损寿命.由于 TiO_2 、 NiO 、 NiTiO_3 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等氧化物在 800 °C 时形成了一层连续的润滑层导致摩擦系数降低至 0.07. 以上研究及报道多是直接加入二元氧化物,在高温时生成三元氧化物,二元与三元氧化物共同起到提高润滑性的作用.但是,目前国内外关于利用元素热扩散效应设计宽温域自润滑薄膜材料鲜有文献报道,元素的扩散机理尚不明确,同时对于扩散的控制和扩散、氧化对薄膜力学及摩擦学行为的影响机制尚需深入研究.

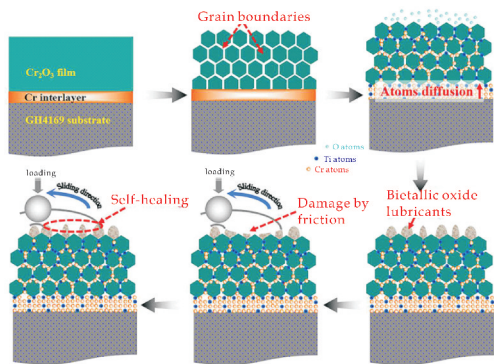


图 5 三元金属氧化物润滑相的形成过程及自修复能力^[50]

2 三元氧化物涂层的应用

近年来,许多潜在的固体润滑剂已被确定,如二硫化钼和石墨最常用于中低温度润滑,但实现宽温域的润滑的材料非常有限.航空发动机、高速机床、轴承和导弹部件在极端恶劣的环境下实现良好的润滑是极其困难的,航空发动机排气温度达到了 1 100 °C 甚至更高,并且其他部件工作温度也达到了 800 °C 左右,发动机在启动与停车阶段,实质是经历室温到高温的宽温域循环,而采用自润滑复合

材料可显著提高这些运动部件的可靠性和耐久性,因为它们具有高耐磨性和高温长寿命.

最早的宽温润滑材料之一是 20 世纪 70 年代由美国宇航局开发的等离子喷涂(PS)系列固体润滑,PS 高温固体润滑涂层的主要设计思想是用固体润滑剂的组合来实现宽温域的润滑.最初研究的 PS100 涂层由于在轴承上长时间工作,会暴露出硬度低、磨损率高和 700 °C 以上容易氧化,为了弥补这一缺点,开发了 PS200 涂层,同时解决了过程控制阀杆、箔片空气轴承和旋转阀门等润滑问题,也成功用于气体轴承轴颈和发动机的气缸壁润滑,但发现因碳化铬的氧化导致涂层的尺寸膨胀.又相继开发了 PS300 涂层,将 PS200 涂层中的碳化铬用氧化铬代替,在 PS300 涂层中性能最好的 PS304 涂层成功地用于箔式气体轴承,其寿命远远超过 10 万次启动和停止循环^[52],但还是发现 PS300 涂层的硬度不够硬,但具有理想的耐磨性和摩擦系数.最近,又开发了一种含有以镍钼铝为基体和氧化铬硬化剂以及银和氟化物作为低高温润滑剂的 PS400 涂层,发现具有较好的尺寸稳定性、表面光洁度和高度致密的微观结构,并且在 20 °C~600 °C 范围内,摩擦系数约为 0.30,在 800 °C 时与形成的 Ag_2MoO_4 润滑相协同作用导致摩擦系数达到最低值 0.09^[53].随后又选用耐高温氧化的 NiCrAlY 合金代替 NiCr 合金来提高 PS 涂层的使用温度,研究表明等离子喷涂的 NiCrAlY- Cr_2O_3 -Ag-CaF₂/BaF₂ 涂层在室温到 1 000 °C 摩擦系数保持在 0.4 以下,磨损率也在 $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 左右.

高温是机床的重要失效因素之一.在高速切削的过程中,刀具克服了工件的严重变形和切削刃的高接触应力,所以在接触区域的表面温度可以达到 1 000 °C 甚至以上.为了减少在加工时产生的摩擦热,就需要刀具涂层的切削区域具有固体润滑特性,提高刀具的抗磨损能力,延长刀具的寿命.目前,基于上述高温摩擦化学反应,氮化物涂层已经成为固体润滑刀具材料的研究热点.

3 展望

在以上的固体润滑剂中,都是通过高低温润滑剂的复配实现宽温域的润滑.目前,应探索单一润滑材料在室温至高温下实现连续润滑.对于大多数润滑剂涂层,都存在寿命有限、难以补充、氧化和老化等问题,寻找克服这些缺点的材料成为当前的首要任务,并且需要进一步探索自适应涂层的结构及其力学和摩擦学性能的相关性,开发在宽温域内具有优异的力学性能和摩擦性能的智能润滑材料,从

而实现在室温至超高温宽温域下的有效润滑作用。

参考文献

- [1] 严晓华, 陈国需. 固体润滑技术的研究现状及展望[J]. 能源研究与信息, 2005, 21(2): 69-74.
- [2] 李玉峰, 欧阳家虎, 周 玉. 高温固体润滑材料研究的发展现状[J]. 热处理技术与装备, 2007, 28(6): 2-5.
- [3] 刘二勇, 贾均红, 高义民. 宽温域连续润滑材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 1-13.
- [4] Zhu S Y, Cheng J, Qiao Z H, et al. High temperature solid-lubricating materials: A review[J]. Tribology International, 2019, 133: 206-223.
- [5] Aouadi S M, Luster B, Kohli P, et al. Progress in the development of adaptive nitride-based coatings for high temperature tribological applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 962-968.
- [6] Erdemir A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. Tribology Letters, 2000, 8(2): 97-102.
- [7] Li J L, Xiong D S, Huang Z J, et al. Effect of Ag and CeO₂ on friction and wear properties of Ni-base composite at high temperature[J]. Wear, 2009, 267(1-4): 576-584.
- [8] Kong L Q, Zhu S Y, Bi Q L, et al. Friction and wear behavior of self-lubricating ZrO₂ (Y₂O₃)-CaF₂-Mo-graphite composite from 20 °C to 1000 °C [J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10 787-10 792.
- [9] Kong L Q, Zhu S Y, Bi Q L, et al. Effect of Mo and Ag on the friction and wear behavior of ZrO₂ (Y₂O₃)-Ag-CaF₂-Mo composites from 20 °C to 1000 °C [J]. Tribology International, 2014, 78: 7-13.
- [10] Aouadi S M, Singh D P, Stone D S, et al. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000 °C [J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5 326-5 331.
- [11] Stone D S, Migas J, Martini A, et al. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206 (19-20): 4 316-4 321.
- [12] Stone D S, Harbin S, Mohseni H, et al. Lubricious silver tantalate films for extreme temperature applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 140-146.
- [13] Aouadi S M, Paudel Y, Luster B, et al. Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(10-11): 1 304-1 309.
- [14] Cheng J, Li F, Zhu S Y, et al. High temperature tribological properties of a nickel-alloy-based solid-lubricating composite; Effect of surface tribo-chemistry, counterpart and mechanical properties [J]. Wear, 2017, 386-387: 39-48.
- [15] Song J J, Hu L T, Qin B F, et al. Fabrication and tribological behavior of Al₂O₃/MoS₂-BaSO₄ laminated composites doped with in situ formed BaMoO₄ [J]. Tribology International, 2018, 118: 329-336.
- [16] Essa F A, Zhang Q X, Huang X J. Investigation of the effects of mixtures of WS₂ and ZnO solid lubricants on the sliding friction and wear of M50 steel against silicon nitride at elevated temperatures [J]. Wear, 2017, 374-375: 128-141.
- [17] Mei H J, Luo Q S, Huang X L, et al. Influence of lubricious oxides formation on the tribological behavior of Mo-V-Cu-N coatings deposited by HIPIMS [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 947-957.
- [18] Magneli A. Structures of the ReO₃ type with recurrent dislocations of atoms: Homologous series of molybdenum and tungsten oxides [J]. Acta Crystallographica, 1953, 6 (6): 495-500.
- [19] Franz R, Mitterer C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 1-13.
- [20] Baker C C, Hu J J, Voevodin A A. Preparation of Al₂O₃/DLC/Au/MoS₂ chameleon coatings for space and ambient environments [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 4 224-4 229.
- [21] Dimitrov V, Komatsu T. Classification of simple oxides: A polarizability approach [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 163(1): 100-112.
- [22] Erdemir A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200 (5/6): 1 792-1 796.
- [23] Sliney H E. The use of silver in self-lubricating coatings for extreme temperatures [J]. ASLE Transactions, 1986, 29(3): 370-376.
- [24] Shtansky D V, Bondarev A V, Rojas T C, et al. Structure and tribological properties of MoCN-Ag coatings in the temperature range of 25 °C ~ 700 °C [J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 408-414.
- [25] Liu E Y, Gao Y M, Bai Y P, et al. Tribological properties of self-lubricating NiAl/Mo-based composites containing AgVO₃ nanowires [J]. Materials Characterization, 2014, 97: 116-124.
- [26] Voevodin A A, Muratore C, Aouadi S M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 247-265.
- [27] Aouadi S M, Gao H, Martini A, et al. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 266-277.
- [28] Stone D, Liu J, Singh D P, et al. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures [J]. Scripta Materialia, 2010, 62 (10): 735-738.
- [29] Gulbinski W, Suszko T. Thin films of Mo₂N/Ag nanocomposite the structure, mechanical and tribological properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1 469-1 476.
- [30] Chen J, An Y, Yang J, et al. Tribological properties of a-

- daptive, e NiCrAlY-Ag-Mo coatings prepared by atmospheric plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235(Complete): 521-528.
- [31] Wang L Q, Zhou J S, Xin B B, et al. Phase transformation and tribological properties of Ag-MoO₃ contained Ni-CrAlY based composite coatings fabricated by laser cladding[J]. Optics and Laser Technology, 2017, 93: 79-86.
- [32] Gulbinski W, Suszko T, Sienicki W, et al. Tribological properties of silver and copper-doped transition metal oxide coatings[J]. Wear, 2003, 254(1-2): 129-135.
- [33] Guo H, Han M, Chen W, et al. Microstructure and properties of VN/Ag composite films with various silver content[J]. Vacuum, 2017, 137: 97-103.
- [34] Xin B, Yu Y, Zhou J, et al. Effect of silver vanadate on the lubricating properties of NiCrAlY laser cladding coating at elevated temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 136-145.
- [35] Wu F J, Yu L H, Ju H B, et al. Structural, mechanical and tribological properties of NbCN-Ag nanocomposite films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Coatings, 2018, 8(2): 50-54.
- [36] Gao H, Stone D S, Mohseni H, et al. Mechanistic studies of high temperature friction reduction in silver tantalite [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(12): 121 603. 1-121 603. 3.
- [37] Gardos M N. Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile (Ti_nO_{2n-1}) [J]. Tribology Letters, 2000, 8(2): 65-78.
- [38] Prakash B, Celis J P. The lubricity of oxides revised based on a polarisability approach[J]. Tribology Letters, 2007, 27(1): 105-112.
- [39] Zabinski J S, Donley M S, Dyhouse V J, et al. Chemical and tribological characterization of PbO-MoS₂ films grown by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 1992, 214(2): 156-163.
- [40] Walck S D, Zabinski J S, Mcdevitt N T, et al. Characterization of air-annealed, pulsed laser deposited ZnO-WS₂ solid film lubricants by transmission electron microscopy [J]. Thin Solid Films, 1997, 305(1): 130-143.
- [41] Prasad S V, Mcdevitt N T, Zabinski J S, et al. Tribology of tungsten disulfide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500 °C [J]. Wear, 2000, 237: 186-196.
- [42] Sheng Y, Zhu Q L. Ni₃Al matrix composite with lubricious tungstate at high temperatures[J]. Tribology Letters, 2011, 45: 251-255.
- [43] John P J, Prasad S V, Voevodin A A, et al. Calcium sulfate as a high temperature solid lubricant [J]. Wear, 1998, 219(2): 155-161.
- [44] John P J, Zabinski J S. Sulfate based coatings for use as high temperature lubricants[J]. Tribology Letters, 1999, 7(1): 31-37.
- [45] Murakami T, Ouyang J H, Sasaki S, et al. High-temperature tribological properties of spark-plasma-sintered Al₂O₃ composites containing barite-type structure sulfates[J]. Tribology International, 2007, 40(2): 246-253.
- [46] Ageh V. Lubricious zinc titanate coatings for high temperature applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237: 241-247.
- [47] Ageh V. Processing-structure-tribological property interrelationships of zinc titanate coatings grown by atomic layer deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 241: 112-117.
- [48] He N R, Chen J M, Liu X H, et al. Role of annealing temperatures on the evolution of microstructure and properties of Cr₂O₃ films[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1 472-1 480.
- [49] He N R, Li H X, Liu X H, et al. Toughness measurement and toughening mechanisms of arc ion plating Cr₂O₃ films treated by annealing[J]. Ceramics International, 2015, 41: 9 534-9 541.
- [50] He N R, Li H X, Liu X H, et al. Reusable chromium oxide coating with lubricating behavior from 25 °C to 1 000 °C due to self-assembled mesh-like surface structure[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321(15): 300-308.
- [51] Wang X P, Feng X C, Lu C, et al. Mechanical and tribological properties of plasma sprayed NiAl composite coatings with addition of nanostructured TiO₂/Bi₂O₃ [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 157-165.
- [52] Dellacorte C, Lukaszewicz V, Valco M J, et al. Performance and durability of high temperature foil air bearings for oil-free turbomachinery[J]. Tribology Transactions, 2000, 43(4): 774-780.
- [53] Chen J, Zhao X, Zhou H, et al. HVOF-sprayed adaptive low friction NiMoAl-Ag coating for tribological application from 20 °C to 800 °C [J]. Tribology Letters, 2014, 56(1): 55-66.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2021)03-0130-08

质量偏心对航空渐开线花键副非线性 动态啮合力的影响

薛向珍^{1,2}, 霍启新³, 李文贤², 刘 健²

(1. 西北工业大学 力学与土木建筑学院, 陕西 西安 710072; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 中车唐山机车车辆有限公司, 河北 唐山 064000)

摘 要:为准确预估航空渐开线花键副磨损分布情况,以某型机主减速器花键副为研究对象,考虑渐开线花键的多齿啮合行为,提出其非线性动态啮合力公式,建立系统弯-扭耦合非线性动力学模型和方程;对方程消除刚体位移及无量纲化后采用龙格库塔法进行求解,最终分析了不同质量偏心对系统非线性动态啮合力的影响.结果表明:随着质量偏心的增加,航空渐开线花键副系统的非线性动态啮合力幅值逐渐增加,花键副运行状态逐渐由稳定变得不稳定,动载系数的变化范围也逐渐扩大,其最大值也随之增加,因此系统振动加剧,容易造成花键的失效.本文的研究分析了动态啮合力随质量偏心的变化规律,为高强度及高可靠度的航空花键副的设计提供了一定理论支撑,也为其磨损预估提供了准确的动态力计算方法.

关键词:渐开线花键; 动态啮合力; 质量偏心; 动载系数; 频率

中图分类号:V233.1

文献标志码:A

Influence of mass eccentricity on nonlinear dynamic mesh force of aviation involute spline couplings

XUE Xiang-zhen^{1,2}, HUO Qi-xin³, LI Wen-xian², LIU Jian²

(1. School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. CRRC Tangshan Co., Ltd., Tangshan 064000, China)

Abstract: In order to accurately predict the wear distribution of involute spline pairs, a nonlinear dynamic meshing force formula of involute spline pairs is proposed considering the multi-tooth meshing behavior of involute spline pairs, the equations are solved by runge-kutta method after the rigid body displacement is eliminated and dimensionless, finally, the influence of different mass eccentricity on the nonlinear dynamic meshing force is analyzed. The results show that the amplitude of nonlinear dynamic meshing force increases with the increase of mass eccentricity, the running state of the spline pair gradually changes from stable to unstable, and the range of the dynamic load coefficient gradually increases, and its maximum value also increases, which indicates that the vibration of the system is intensified, and

* 收稿日期:2020-11-27

基金项目:国家自然科学基金项目(52005312); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-457); 陕西省教育厅专项科研计划项目(19JK0147)

作者简介:薛向珍(1984—),女,讲师,博士,研究方向:机械传动系统动力学及其摩擦磨损

it is easy to cause the failure of the spline. This paper analyzes the change rules of dynamic meshing force with mass eccentricity, which provides a theoretical support for the design of aviation spline pairs with high strength and high reliability, as well as an accurate dynamic force calculation method for wear prediction.

Key words: involute spline; dynamic meshing force; mass eccentricity; dynamic load coefficient; frequency

0 引言

渐开线花键副作为航空主减速器中的关键零部件之一,其可靠性对动力传输系统的安全起决定性作用.理想状态下,航空渐开线花键副应无任何相对运动,但由于其受载形式特殊,在起飞、巡航、着陆时都受到较大的动载荷作用,使得航空渐开线花键副系统的弯-扭耦合非线性振动非常强烈.这种非线性振动会引起系统动载系数增大,影响键齿载荷分配、分布,极大的增加了系统动态力,从而导致键齿面接触和弯曲疲劳失效概率增加,更重要的是会导致航空花键副系统磨损失效严重^[1-4],甚至造成灾难性事故.故航空渐开线花键副非线性动态啮合力的研究意义重大.

近年来,对于航空渐开线花键副的研究大多聚焦在其动力学特性的研究上.国外, Walton 等^[5]研究了外力和频率对角刚度和阻尼系数的影响,角刚度和阻尼系数被用来进行线性稳态转子动力学的稳定性分析. Kahraman^[6]在考虑齿侧间隙的情况下推导出渐开线花键副齿侧间隙方程并建立了渐开线花键副动力学方程.

在国内,对航空渐开线花键副转子系统振动特性的研究则较多些^[7-9].其中最具代表性的是以赵广等^[10-12]为主建立了完整的转子联轴器轴承隔振器系统研究体系.从耦合部件建模、到整个系统建模;从对该系统的理论分析、数值仿真到实验验证,开展了深入的研究工作.同时,以杨国林、高腾等^[13,14]为主,对轴系角度不对中径向振动特征进行了分析.

而专门针对航空花键副动态啮合力的研究还相对较少,且由于铸造和加工误差的存在,导致航空渐开线花键副运行过程中存在一定质量偏心及侧隙.近几年通过大量对花键副工程中的磨损失效件分析,发现在其运行过程中存在的质量偏心对其磨损影响较大,花键副动态啮合力是磨损预估进而进行其精准设计的基础.

因此,本文以某型航空渐开线花键副为研究对象,建立其弯扭耦合非线性动力学模型,考虑花键

副的多齿啮合行为进行航空渐开线花键副非线性动态啮合力研究,并分析了不同质量偏心对花键副动态啮合力及力矩的影响规律,为设计高可靠性、高精度以及高寿命的航空渐开线花键副奠定了良好的理论基础.

1 动力学模型及动态啮合力分析

1.1 动力学模型

图 1 为航空渐开线花键副弯-扭耦合非线性系统动力学模型示意图.该图各轴的轴线沿 z 方向,本文未考虑内、外花键之间的轴向作用力,因此二者的相互作用仅在 xoy 平面上体现.系统的扭矩 T_d 经原动机传递到外花键,带动内花键在一定负载 T_L 下按一定速度旋转.本文在 x、y 方向考虑了内、外花键的支承,图中各物理量的符号及含义如表 1 所示.

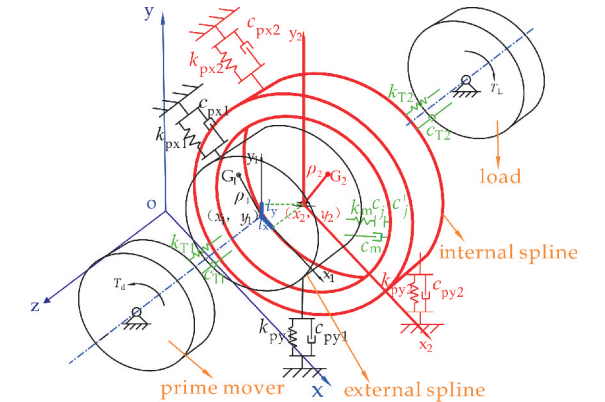


图 1 动力学模型示意图

表 1 物理量符号及含义

符号	含义
k_{pxu}	内、外花键在 x 轴方向的支承刚度
k_{pyu}	内、外花键在 y 轴方向的支承刚度
c_{pxu}	内、外花键在 x 轴方向的支承阻尼
c_{pyu}	内、外花键在 y 轴方向的支承阻尼
k_m	单齿啮合刚度
c_m	啮合阻尼
c_j	工作齿廓侧隙
c'_j	非工作齿廓侧隙
k_{Tu}	扭转刚度
c_{Tu}	扭转阻尼

本文在计算时,工作齿廓和非工作齿廓侧隙视

为一样的值,即 $c_j = c'_j = c_0$, c_0 为初始时刻的侧隙;花键 x、y 方向的支承刚度和支承阻尼也视为相同,即 $k_{px1} = k_{py1} = k_{p1}$, $c_{px1} = c_{py1} = c_{p1}$. 下标 $u=1, 2$. $u=1$ 代表外花键, $u=2$ 代表内花键.

在图 1 中,点 G_u 代表内、外花键的质量偏心位置, ρ_u 代表二者的质量偏心量. (x_u, y_u) 为内、外花键的形心坐标,在运行过程中,内、外花键的形心因振动而未与 o 点重合.

1.2 系统动态啮合力分析

$$\begin{aligned} \Delta n_j(t) &= \Delta n_2(t) - \Delta n_1(t) + r_b(\theta_2 - \theta_1) = \\ (x_1 - x_2) \sin \varphi_j - (y_1 - y_2) \cos \varphi_j + r_b(\theta_2 - \theta_1) &= \\ (x_1 - x_2) \sin \varphi_j - (y_1 - y_2) \cos \varphi_j + \Delta_2 \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)中:定义外花键在某一时刻某一个齿的转角为 θ_j :

$$\theta_j = \frac{2\pi j}{z} + \omega_0 t + \theta_0 \quad (2)$$

式(2)中: z 为齿数; j 为键齿编号; ω_0 为花键角速度; t 为时间; θ_0 为分度圆齿厚半角, $\theta_0 = \frac{\pi}{2z}$.

其次,定义工作齿廓侧线(假定工作齿廓侧线为直线,即将花键齿简化为梯形齿)与 x 方向的角度为 φ_j , $\varphi_j = \theta_j - \alpha_0$.

对单齿位移公式(1)求导,得到单齿速度公式:

$$\begin{aligned} \dot{\Delta n}_j(t) &= (\dot{x}_1 - \dot{x}_2) \sin \varphi_j + (x_1 - x_2) \omega_0 \cos \varphi_j - \\ (\dot{y}_1 - \dot{y}_2) \cos \varphi_j + (y_1 - y_2) \omega_0 \sin \varphi_j + \dot{\Delta}_2 \end{aligned} \quad (3)$$

本文的模型考虑了啮合刚度和和啮合阻尼,因此单齿啮合力为接触力 f_a 和阻尼力 f_{dj} 的和. 分别如下:

$$f_{cj} = \begin{cases} k_m(\Delta n_j(t) - c'_j) & \Delta n_j(t) > c'_j \\ 0 & -c_j \leq \Delta n_j(t) \leq c'_j \\ k_m(\Delta n_j(t) + c_j) & \Delta n_j(t) < -c_j \end{cases} \quad (4)$$

$$f_{dj} = \begin{cases} c_m \dot{\Delta n}_j(t) & \Delta n_j(t) > c'_j \& \Delta n_j(t) < -c_j \\ 0 & -c_j \leq \Delta n_j(t) \leq c'_j \end{cases} \quad (5)$$

本文假设初始内、外花键每个齿 j 的两侧间隙分别为 c_j 、 c'_j ,若不考虑花键轴中心偏移和花键齿的加工误差,则 $c_j = c'_j$.

故单对齿沿啮合线的啮合力 F_{nj} 为:

$$F_{nj} = f_{cj} + f_{dj} \quad (6)$$

综上所述,将单对齿的沿啮合线的啮合力离散求和,求出所有齿总的啮合力,将其沿坐标轴分解即得到沿 x 轴、y 轴分量;总的啮合力矩计算过程为将单对齿的沿啮合线的啮合力离散求和后乘以

基圆半径 r_b ,即:

$$\begin{cases} F_{mx} = - \sum_{j=1}^z F_{nj} \sin \varphi_j \\ F_{my} = \sum_{j=1}^z F_{nj} \cos \varphi_j \\ T_m = r_b \sum_{j=1}^z F_{nj} \end{cases} \quad (7)$$

2 动力学方程

由本文的动力学模型可知,原动机和负载绕固定的轴旋转, x、y 方向假定不发生横向振动,其旋转角度分别为 θ_M 、 θ_L ;由于考虑了外花键和内花键支撑作用,故在 x、y 方向内外花键具有横向振动位移 x_u 、 y_u ,同时具有扭转位移 θ_u . 由于原动机-外花键-内花键-负载之间考虑了扭转和啮合作用,因此各旋转角度均不相同. 本文以上述变量为花键系统的自由度,根据拉格朗日方程进行微分方程的推导. 拉格朗日方程的基本形式为:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E_k}{\partial \dot{q}_n} \right) - \frac{\partial E_k}{\partial q_n} + \frac{\partial E_p}{\partial q_n} + \frac{\partial E_R}{\partial \dot{q}_n} = F_n \quad (8)$$

方程(8)中: q_n 为广义自由度; F_n 为系统的广义力; E_k 为花键系统的动能; E_p 为势能; E_R 为系统的能量耗散函数; n 为系统的自由度数.

以外花键处为例,依次列出其动能、势能及能量耗散函数,有(内花键处公式与之类似,不再说明):

$$\begin{aligned} E_{k1} &= \frac{1}{2} m_1 v_{G1x}^2 + \frac{1}{2} m_1 v_{G1y}^2 + \frac{1}{2} J_1 \dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2} J_M \dot{\theta}_M^2 = \\ &\frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 - 2\dot{x}_1 \rho_1 \dot{\theta}_1 \sin \theta_1 + 2\dot{y}_1 \rho_1 \dot{\theta}_1 \cos \theta_1 + \\ &\rho_1^2 \dot{\theta}_1^2) + \frac{1}{2} J_1 \dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2} J_M \dot{\theta}_M^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$E_{p1} = \frac{1}{2} k_{T1} (\theta_1 - \theta_M)^2 + \frac{1}{2} k_{p1} x_1^2 + \frac{1}{2} k_{p1} y_1^2 \quad (10)$$

$$E_{R1} = \frac{1}{2} c_{T1} (\dot{\theta}_1 - \dot{\theta}_M)^2 + \frac{1}{2} c_{p1} \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} c_{p1} \dot{y}_1^2 \quad (11)$$

将内外花键处的动能势能及能量耗散相加,有:

$$\begin{cases} E_k = E_{k1} + E_{k2} \\ E_p = E_{p1} + E_{p2} \\ E_R = E_{R1} + E_{R2} \end{cases} \quad (12)$$

在本文中, F_n 包括内外花键总啮合力沿坐标轴方向分力、啮合力矩、驱动力矩、阻力矩、重力、以及耦合惯性力. 将上述公式代入方程(8)中,经推导化简可得花键副系统动力学方程为:

$$\begin{cases} J_M\ddot{\theta}_M + k_{T1}(\theta_M - \theta_1) + c_{T1}(\dot{\theta}_M - \dot{\theta}_1) = T_d \\ m_1\ddot{x}_1 + k_{p1}x_1 + c_{p1}\dot{x}_1 = m_1\rho_1(\ddot{\theta}_1\sin\theta_1 + \dot{\theta}_1^2\cos\theta_1) + F_{mx} \\ m_1\ddot{y}_1 + k_{p1}y_1 + c_{p1}\dot{y}_1 = -m_1\rho_1(\ddot{\theta}_1\cos\theta_1 - \dot{\theta}_1^2\sin\theta_1) + F_{my} - m_1g \\ (J_1 + m_1\rho_1^2)\ddot{\theta}_1 + k_{T1}(\theta_1 - \theta_M) + c_{T1}(\dot{\theta}_1 - \dot{\theta}_M) = T_m + m_1\rho_1(\ddot{x}_1\sin\theta_1 - \ddot{y}_1\cos\theta_1) \\ m_2\ddot{x}_2 + k_{p2}x_2 + c_{p2}\dot{x}_2 = m_2\rho_2(\ddot{\theta}_2\sin\theta_2 + \dot{\theta}_2^2\cos\theta_2) - F_{mx} \\ m_2\ddot{y}_2 + k_{p2}y_2 + c_{p2}\dot{y}_2 = -m_2\rho_2(\ddot{\theta}_2\cos\theta_2 - \dot{\theta}_2^2\sin\theta_2) - F_{my} - m_2g \\ (J_2 + m_2\rho_2^2)\ddot{\theta}_2 + k_{T2}(\theta_2 - \theta_L) + c_{T2}(\dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_L) = -T_m + m_2\rho_2(\ddot{x}_2\sin\theta_2 - \ddot{y}_2\cos\theta_2) \\ J_L\ddot{\theta}_L + k_{T2}(\theta_L - \theta_2) + c_{T2}(\dot{\theta}_L - \dot{\theta}_2) = -T_L \end{cases} \quad (13)$$

对方程(8)消除刚体位移,将扭转方程进行合并,假定原动机的角速度 $\dot{\theta}_M$ 恒定,引入自由度 $\Delta_1 = r_b(\theta_1 - \theta_M)$; $\Delta_2 = r_b(\theta_2 - \theta_1)$; $\Delta_3 = r_b(\theta_2 - \theta_L)$ 代替原有自由度. 随后并引入无量纲基准参数 ω, l , 将方程量纲一化,最后得到消除刚体位移后的无量纲化方程:

$$\begin{cases} \ddot{\bar{x}}_1 + \bar{k}_{p1}\bar{x}_1 + \bar{c}_{p1}\dot{\bar{x}}_1 = [L_1\ddot{\bar{\Delta}}_1\sin(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M) + (L_{12}\bar{\Delta}_1 + L_{13}\bar{\theta}_M)^2\cos(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M)] + \bar{F}_{mx1} \\ \ddot{\bar{y}}_1 + \bar{k}_{p1}\bar{y}_1 + \bar{c}_{p1}\dot{\bar{y}}_1 = -L_1\ddot{\bar{\Delta}}_1\cos(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M) + (L_{12}\bar{\Delta}_1 + L_{13}\bar{\theta}_M)^2\sin(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M)] + \bar{F}_{my1} - \bar{g} \\ \ddot{\bar{x}}_2 + \bar{k}_{p2}\bar{x}_2 + \bar{c}_{p2}\dot{\bar{x}}_2 = L_2(\ddot{\bar{\Delta}}_2 + \ddot{\bar{\Delta}}_1)\sin(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M) + (L_{22}\dot{\bar{\Delta}}_1 + L_{22}\dot{\bar{\Delta}}_2 + L_{23}\dot{\bar{\theta}}_M)^2\cos(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M)] + \bar{F}_{mx2} \\ \ddot{\bar{y}}_2 + \bar{k}_{p2}\bar{y}_2 + \bar{c}_{p2}\dot{\bar{y}}_2 = -L_2(\ddot{\bar{\Delta}}_2 + \ddot{\bar{\Delta}}_1)\cos(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M) + (L_{22}\dot{\bar{\Delta}}_1 + L_{22}\dot{\bar{\Delta}}_2 + L_{23}\dot{\bar{\theta}}_M)^2\sin(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M)] + \bar{F}_{my2} - \bar{g} \\ \ddot{\bar{\Delta}}_1 + \bar{k}_{T1}\bar{\Delta}_1 + \bar{c}_{T1}\dot{\bar{\Delta}}_1 = \bar{T}_1 + \bar{M}_1[\ddot{\bar{x}}_1\sin(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M) - \ddot{\bar{y}}_1\cos(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M)] \\ \ddot{\bar{\Delta}}_2 + \bar{k}_{T23}\bar{\Delta}_3 - \bar{k}_{T21}\bar{\Delta}_1 + \bar{c}_{T23}\dot{\bar{\Delta}}_3 - \bar{c}_{T21}\dot{\bar{\Delta}}_1 = -\bar{T}_2 + \bar{M}_2[\ddot{\bar{x}}_2\sin(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M) - \ddot{\bar{y}}_2\cos(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M)] - \bar{M}_1[\ddot{\bar{x}}_1\sin(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M) - \ddot{\bar{y}}_1\cos(I\bar{\Delta}_1 + \bar{\theta}_M)] \\ \ddot{\bar{\Delta}}_3 + \bar{k}_{T3}\bar{\Delta}_3 + \bar{c}_{T3}\dot{\bar{\Delta}}_3 = -\bar{T}_3 + \bar{M}_2[\ddot{\bar{x}}_2\sin(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M) - \ddot{\bar{y}}_2\cos(I\bar{\Delta}_1 + I\bar{\Delta}_2 + \bar{\theta}_M)] \end{cases} \quad (14)$$

其中:

$$\begin{aligned} \overline{F_{mx1}} &= \frac{F_{mx}}{m_1 l \omega^2}; \overline{F_{my1}} = \frac{F_{my}}{m_1 l \omega^2}; \overline{F_{mx2}} = \frac{F_{mx}}{m_2 l \omega^2}; \\ \overline{F_{my2}} &= \frac{F_{my}}{m_2 l \omega^2}; \\ \overline{T}_1 &= \frac{r_b T_m}{(J_1 + m_1 \rho_1^2) l \omega^2} - \frac{r_b T_d}{J_M l \omega^2}; \\ \overline{T}_2 &= r_b T_m \left[\frac{1}{(J_1 + m_1 \rho_1^2) l \omega^2} + \frac{1}{(J_2 + m_2 \rho_2^2) l \omega^2} \right]; \\ \overline{T}_3 &= \frac{r_b T_m}{(J_2 + m_2 \rho_2^2) l \omega^2} - \frac{r_b T_L}{J_L l \omega^2} \end{aligned}$$

3 质量偏心对非线性啮合力的影响

3.1 求解方法和参数取值

本文求解方法采用四五阶变步长龙格-库塔法,其在 matlab 中对应的命令为 ode45.

龙格-库塔法是一种被广泛应用于求解常微分方程的数值求解方法,求解精度较高,能自动起步,只需规定初始条件,后续的计算也可逐步完成.

四阶龙格库塔法的迭代公式为:

$$\begin{cases} y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \\ k_1 = f(t_i, y_i) \\ k_2 = f\left(t_i + \frac{1}{h}h, y_i + \frac{1}{2}hk_1\right) \\ k_3 = f\left(t_i + \frac{1}{h}h, y_i + \frac{1}{2}hk_2\right) \\ k_4 = f(t_i + h, y_i + hk_3) \end{cases} \quad (15)$$

文章采用的动力学参数如下:

当渐开线花键副的齿数为 22,压力角为 30°,模数为 2.5 mm 时,各动力学参数计算方法详见文献[15-18],具体方程求解时的动力学参数值如表 2 所示. 负载 T_L 取 28 N·m(轻载条件),根据能量损耗关系,得出驱动力矩 $T_d = 30.67$ N·m. 不对中量取 2×10^{-4} m. 输入转速 n 取为 6 400 r/min.

表 2 某航空渐开线花键副动力学参数

参数项	参数取值	参数项	参数取值
$J_M/(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$	7.54×10^{-3}	m_1/kg	4.510 6
$J_L/(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$	7.546×10^{-3}	m_2/kg	4.557 2
$J_1/(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$	3.436×10^{-3}	$k_{p1}, k_{p2}/(\text{N}/\text{m})$	5×10^6
$J_2/(\text{kg} \cdot \text{m}^2)$	3.732×10^{-3}	$c_{p1}, c_{p2}/(\text{N} \cdot \text{s}/\text{m})$	5
$K_m/(\text{N} \cdot \text{m}/\text{rad})$	1.6×10^6	$K_{T1}/(\text{N} \cdot \text{m}/\text{rad})$	7.856×10^4
c_0/m	7.95×10^{-5}	$K_{T2}/(\text{N} \cdot \text{m}/\text{rad})$	7.751×10^4

3.2 求解结果

系统的非线性动态啮合力随质量偏心变化情况如图 2~9 所示.

取内花键质量偏心量 0 不变,依次改变外花键

质量偏心量,得出外花键处的啮合力、啮合力矩情况.由于内、外花键啮合力为互为作用力和反作用力的关系,因此本文只分析外花键的受力(篇幅所限,只分析其 x 方向的分力变化情况).

图 2(a)、(b)为质量偏心 0,外花键齿上总的啮合力沿 x 方向分力及其频谱.可以看出,质量偏心为 0 时,在 x 向不对中作用下产生的总的啮合力沿 x 方向分力近似为一定值 437.7 N.且对应的频谱无较为明显的频率分量.

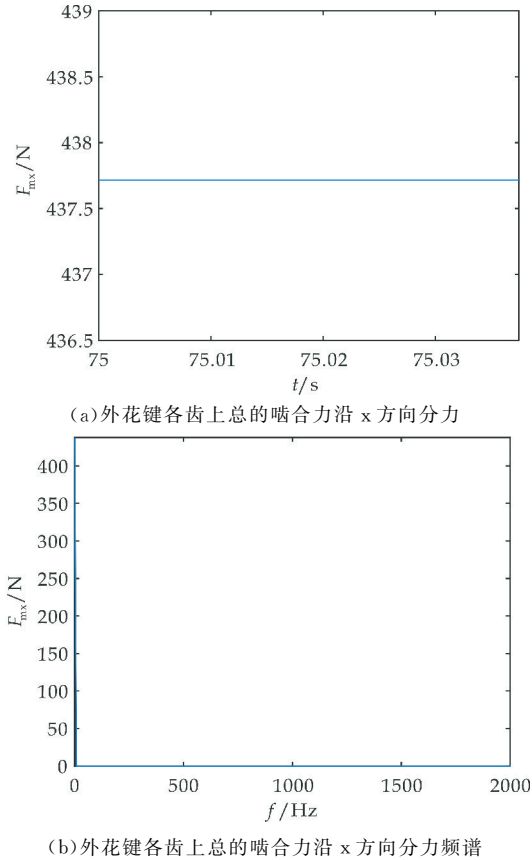


图 2 质量偏心为 0 时外花键处啮合力情况

图 3 为无质量偏心的动载系数变化情况.由图可以看出,动载系数变化幅度较小,基本稳定在 0.957 17 上下.

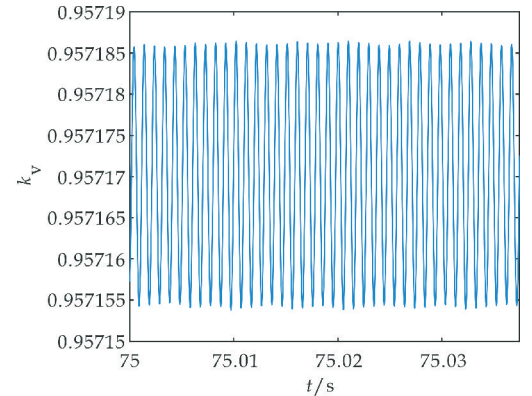


图 3 质量偏心为 0 时花键副动载系数

图 4、图 5 为花键副在质量偏心为 3×10^{-4} m 时花键受载情况.由图 4(a)、(b)可以看出,在质量偏心为 3×10^{-4} m 的条件下,外花键齿上总的啮合力沿 x 方向分力波动幅度发生了很大的变化,在 175~735 N 之间波动,对应的频谱出现了一个较大的频率分量,其值为 109.4 Hz,接近于工作频率 ($6\ 400/60=106.67$).在 320~532 Hz 的频段范围内同样也出现了小的“锯齿”.

由图 5 可以看出,在质量偏心为 3×10^{-4} m 时,动载系数变化幅度较之前无质量偏心时增大,波动范围为 0.92~0.99.

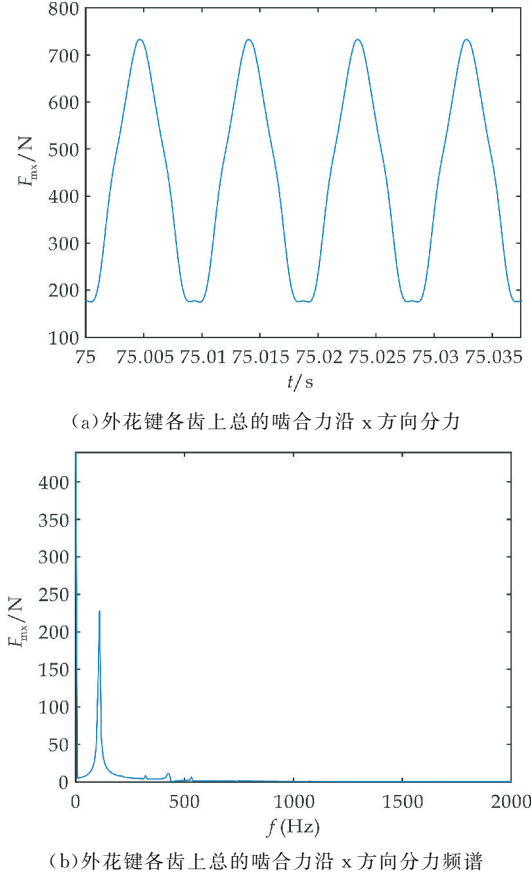


图 4 质量偏心为 3×10^{-4} m 时外花键处啮合力情况

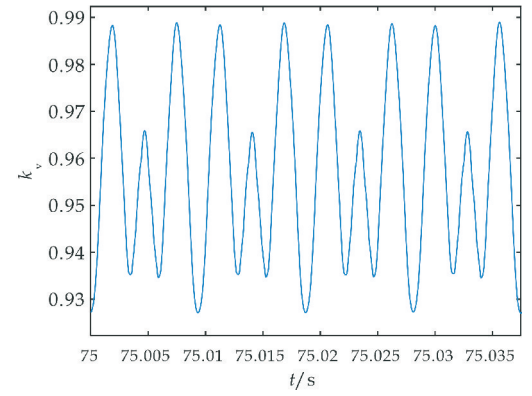


图 5 质量偏心为 3×10^{-4} m 时花键副动载系数

图 6、图 7 为花键副在质量偏心为 3.5×10^{-4} m 时花键受载情况. 由图 6(a)、(b)可以看出,在质量偏心为 3.5×10^{-4} m 的条件下,外花键齿上总的啮合力沿 x 方向分力及其频率的最大幅值增大,其频谱中能够较为明显的看到三个幅值十分小的分量,对应的频率分别为 320.3 Hz、421.9 Hz、531.2 Hz. 这些频率分量近似满足工作频率的倍数关系,但其数学关系并不是十分精确,推测可能由于本文研究的模型中内外花键的相对约束较弱,并不像一般意义上的联轴器或转子系统那样两段轴之间有外壳的强迫作用,导致倍频特性较为明显.

图 7 中的动载系数波动也随之增大,波动范围为 0.87~1.04,说明系统运转逐渐变得不稳定. 推测出现动载系数变大和啮合力高频分量的原因可能为:质量偏心的增大导致花键系统运行时所受惯性力增大,进而使得花键振动增大,该振动的频率因质量偏心的存在而以一倍工作频率为主,高频分量则是由于花键在运行过程中单位时间内各齿的啮合对数以及每对齿的啮合次数均随振动的增大而增加,反映到频谱上即为高频分量的出现并增大.

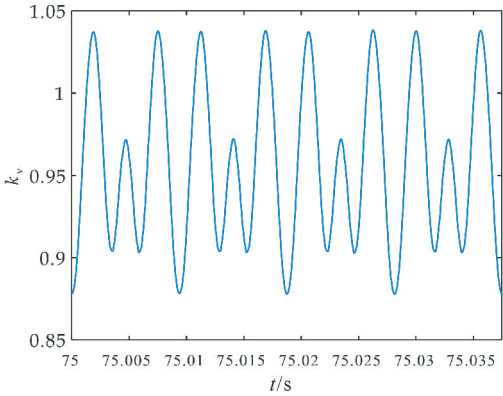
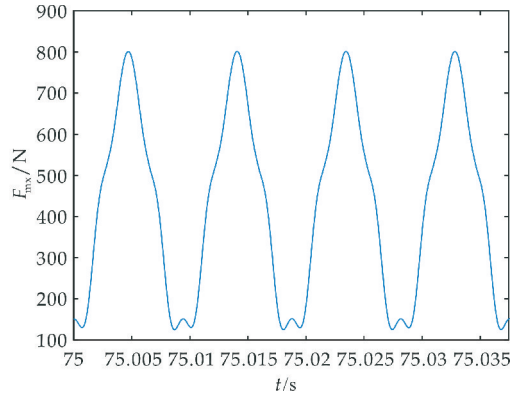


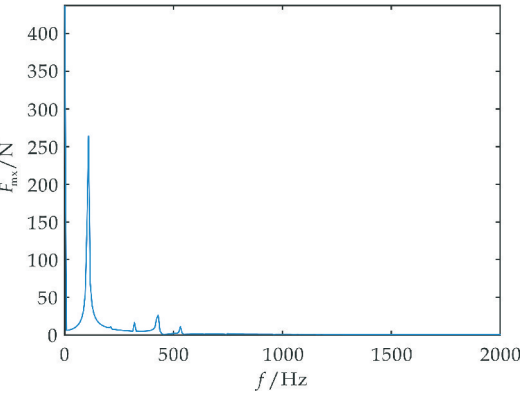
图 7 质量偏心为 3.5×10^{-4} m 时花键副动载系数

图 8、图 9 为花键副在质量偏心为 4×10^{-4} m 时花键受载情况. 图 8(a)与图 6(a)相比,总的啮合力沿 x 方向分力最大幅值增大,且力的方向出现了相反的情况. 图 8(b)中出现了多个倍频分量.

图 9 中花键副动载系数继续增大,甚至最大值达到了 2.15 左右,花键的状态已变得混沌且不可控,严重影响了花键受载的程度,易造成花键齿的失效乃至威胁相关人员的安全.

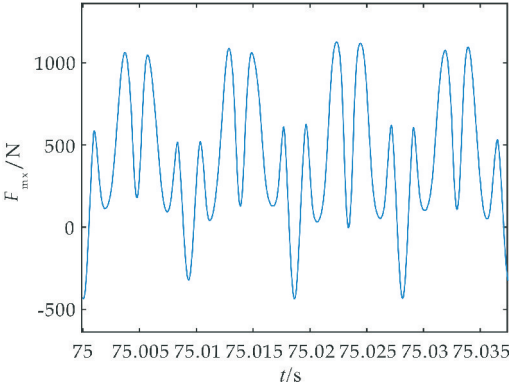


(a) 外花键各齿上总的啮合力沿 x 方向分力

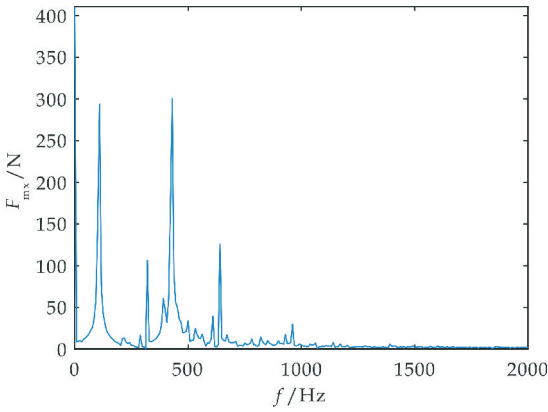


(b) 外花键各齿上总的啮合力沿 x 方向分力频谱

图 6 质量偏心为 3.5×10^{-4} m 时外花键处啮合力情况



(a) 外花键各齿总的啮合力沿 x 方向分力



(b) 外花键各齿上总的啮合力沿 x 方向分力频谱

图 8 质量偏心为 4×10^{-4} m 时外花键处啮合力情况

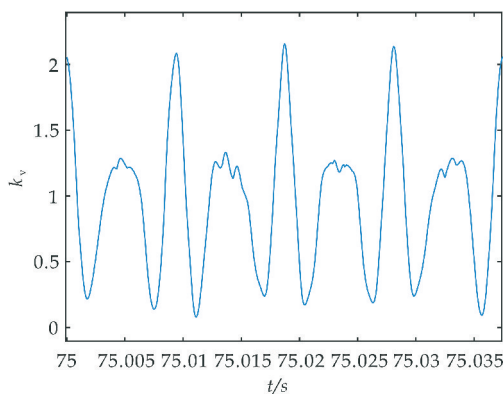


图 9 质量偏心为 4×10^{-4} m 时花键副动载系数

图 10 为外花键处总啮合力沿 x 方向分力随花键质量偏心量的分岔图. 由图可以看出, 总啮合力沿 x 向分力的变化大致分为 5 个阶段, 分别为: 质量偏心量为 0 时, 啮合力呈单周期状态; 偏心量区间: $(0, 2.2) \times 10^{-4}$ m——2 周期状态; 偏心量区间: $[2.2, 2.4] \times 10^{-4}$ m——多周期状态; 偏心量区间: $[2.5, 3.1] \times 10^{-4}$ m——2 周期状态; 偏心量区间: $[3.2, 3.7] \times 10^{-4}$ m——4 周期状态; 偏心量区间: $[3.8, -] \times 10^{-4}$ m——混沌状态.

结合图 2~9, 其各自对应的质量偏心量位于图 10 相应的状态区间内. 因篇幅所限, 图 2~9 未涉及的状态未加以列出.

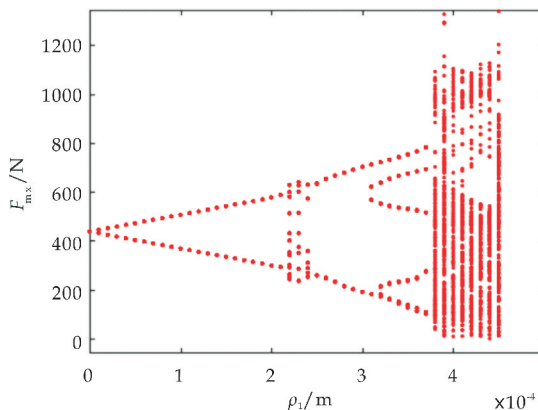


图 10 外花键处总啮合力沿 x 方向分力随质量偏心量的分岔图

4 结论

本文以某航空渐开线花键副为研究对象, 建立了其弯-扭耦合非线性动力学模型及方程, 并采用数值法分析了质量偏心对航空渐开线花键副非线性动态啮合力及动载系数的影响, 由此得出:

质量偏心对花键法向啮合力沿 x 向分力及动载系数均有影响. 随质量偏心量的增大, 上述物理量的幅值和波动范围均有不同程度的增大, 由动载

系数可以看出, 花键系统的运行状态随偏心量的增大而越发地不稳定; 在频谱方面, 随质量偏心的增大, 各物理量的频谱在高频处的频率分量出现并增大, 推测可能由于质量偏心的增大导致花键运行时单位时间内各齿的啮合对数以及每对齿的啮合次数(频率)增加, 进而影响了频谱中的高频部分; 各频率分量近似满足倍频关系, 最低频率近似等于一倍回转频率, 但并不是十分精确的数学关系, 推测可能由于本文模型涉及到的花键之间约束较弱, 且花键为多齿啮合问题, 在运行过程中各齿的脱出与啮合并不满足严格的规律, 从而对最终啮合力的频率造成了一定的影响.

参考文献

- [1] Athir P, Blomqvist P. Investigation of wear in spline coupling for saw unit JPS R5500 [D]. Halmstad, Sweden: Halmstad University, 2019.
- [2] Hua Q S, Zhou Q Q, Zheng Z M, et al. Assessment of wear form weights in the fretting wear of spline couplings with BP neural network [J]. DEStech Transactions on Engineering and Technology Research, 2018, 1: 155-168.
- [3] Curà F, Mura A, Sevilla P S. Recent advances in spline couplings reliability [J]. Procedia Structural Integrity, 2019, 19: 328-335.
- [4] Xue X Z, Wang S M, Li B. Modification methodology of fretting wear in involute spline [J]. Wear, 2016, 368: 435-444.
- [5] Walton J F, James F K, Roger C P, et al. Experimental investigation of the dynamic characteristics of an axial spline coupling in high-speed rotating machinery [J]. American Society of Mechanical Engineers, 1993, 60: 265-270.
- [6] Kahraman A. A spline joint formulation for drive train torsional dynamic models [J]. Journal of Sound and Vibration, 2001, 241(2): 328-336.
- [7] Su X G, Lu H, Zhang X B, et al. Analysis of dynamic characteristic for misalignment-spline gear shaft based on whole transfer matrix method [J]. Journal of Vibro Engineering, 2018, 20(3): 1 392-1 408.
- [8] Cuffaro V, Francesca C, Mura A. Test rig for spline couplings working in misaligned conditions [J]. Journal of Tribology, 2014, 136(1): 1-7.
- [9] Barrot A, Paredes M, Sartor M. Extended equations of load distribution in the axial direction in a spline coupling [J]. Eng Fail Anal., 2009, 16(1): 200-211.
- [10] 赵广, 刘占生, 叶建槐, 等. 转子-不对中花键联轴器系统动力学特性研究 [J]. 振动与冲击, 2009, 28(3): 78-82.
- [11] 赵广. 转子-联轴器-轴承-隔振器系统耦合动力学特性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.

[12] 赵 广,刘占生,陈 锋,等.花键联轴器对转子-轴承系统稳定性影响研究[J].振动工程学报,2009,22(3):280-286.

[13] 杨国林,朱琳琳,赵立超,等.轴系角度不对中径向振动特征分析[J].机械设计与制造,2018(S1):125-126,131.

[14] 高 腾,荆建平,梅 庆,等.花键连接转子系统稳定性研究[J].噪声与振动控制,2016,36(2):40-45.

[15] Xue X Z, Wang S M. Dynamic characteristics and load co-efficient analysis of involute spline couplings [J]. Advanced Materials Research, 2014, 890: 450-454.

[16] Xue X Z, Wang S M, He J, et al. Investigation of load distribution among teeth of an aero-engine spline coupling [J]. Springer Berlin Heidelberg, 2016, 367: 1 155-1 162.

[17] 张 策.机械动力学[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社, 2008.

[18] 许勇毅,斯建龙,何国栋,等.用当量长度法确定变截面阶梯轴的扭转刚度[J].机电工程,2004,21(4):53-54.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 107 页)

[7] Lai H, Zhang J, Hou D, et al. Luminescence characteristics and energy transfer of $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ doped single phase multi-color phosphor[J]. Ceramics International, 2018, 44 (13): 15 072-15 078.

[8] Wu H, Yang J, Wang X, et al. Tune color of single-phase $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2\text{-X}(\text{WO}_4)\text{X}:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ via adjusting the proportion of matrix and energy transfer to create white-light phosphor[J]. Solid State Sciences, 2018, 77: 20-26.

[9] Zhang S, Zhang P, Liu X, et al. A red-emitting phosphor of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ with garnet-like structure and near-UV/blue light excitation [J]. Journal of Luminescence, 2018, 203: 152-159.

[10] Wu H, Sun Z, Gan S, et al. Effects of alkali metal as charge compensator on the luminescence properties of $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by solid-state reaction[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 368: 258-262.

[11] Bai H, Song Y, Li D, et al. Realizing white light emitting in single phased LaOCl based on energy transfer from Tm^{3+} to Eu^{3+} [J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 6 754-6 761.

[12] Zailani N, Fathullah M, Hussin R. Influence of Sm^{3+} in alkaline metals Eu^{3+} molybdate/tungstate red phosphor: A review[C]//AIP Conference Proceedings. New York: American Institute of Physics, 2017: 022 012.

[13] Wang K, Liu Y, Tan G, et al. Structure, luminescence and energy transfer of $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ crystal [J]. Journal of Luminescence, 2018, 197: 354-359.

[14] Gan Y, Liu W, Zhang W, et al. Effects of Gd^{3+} co-doping on the enhancement of the luminescent properties of a $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 1 003-1 010.

[15] Han B, Dai Y, Zhang J, et al. Photoluminescence properties of a double perovskite tungstate based red-emitting phosphor $\text{NaLaMgWO}_6:\text{Sm}^{3+}$ [J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 3 734-3 740.

[16] Han B, Liu B, Dai Y, et al. Alkali metal ion substitution induced luminescence enhancement of $\text{NaLaMgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for white light-emitting diodes [J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3 419-3 424.

[17] Li J, Lu C, Lu H, et al. Photoluminescent properties of the promising red-emitting phosphor $\text{LiGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ for WLEDs [J]. Ceramics International, 2015, 41: S725-S728.

[18] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. Physics Letters A, 1968, 28(6): 444-445.

[19] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(5): 836-850.

[20] Renata Reisfeld, Christian Klixbüll Jorgensen. Lasers and Excited States of Rare Earths [M]. Heidelberg, Berlin: Springer, 1977.

[21] Zhu Y, Liu Y, Tan G, et al. Enhanced luminescence properties of Eu^{3+} in La_2MoO_6 by non-sensitization of Bi^{3+} [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104 (4): 1 760-1 771.

[22] Ning Q, Quan B, Shi Y. Effect of alkali metal ions on the spectra of $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ phosphor analyzed by JO theory [J]. Journal of Luminescence, 2019, 206: 498-508.

[23] Su J, Mi X, Sun J, et al. Tunable luminescence and energy transfer properties in $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(2): 782-792.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0138-07

基于激光雷达提取特征的改进匹配算法

任工昌, 刘 朋, 何 舟

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:激光雷达数据匹配是自主机器人定位与建图中的关键技术之一. 目前, 匹配算法普遍存在对初值敏感、计算量大等问题. 针对该问题, 结合特征提取和迭代最临近点(Iterative Closest Point, ICP)算法的特点, 提出了一种新的匹配算法. 首先根据激光雷达扫描数据计算相邻点的斜率差, 将点集数据进行分割, 并提取角点和线段特征; 然后使用特征点的特征值寻找对应点; 最后按照 ICP 算法原理计算变换矩阵. 通过使用特征点进行匹配, 降低了对初值的依赖性. 在计算点集匹配距离误差时, 使用线段间的距离代替两点间距离, 避免了因线段特征的长度误差导致的匹配误差, 进一步提高了匹配的精度. 经过实验验证, 该算法计算量较小, 单次匹配和连续多次匹配均能获得较精确的结果. 与 ICP 算法和概率栅格相关性方法(Correlative Scan Matching, CSM)相比, 该算法的匹配精度甚至更好.

关键词:自主机器人; 激光雷达; SLAM; 特征提取; ICP; CSM; 匹配; 定位

中图分类号:TP242 **文献标志码:**A

An improved matching algorithm based on lidar feature extraction

REN Gong-chang, LIU Peng, HE Zhou

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

Abstract: Lidar data matching is one of the key technologies in autonomous robot localization and mapping. The existing matching algorithms are generally sensitive to initial values and have a high computation cost. To this aim, a novel matching algorithm is proposed by combining the characteristics of the feature extraction and ICP algorithm. First, the differential slope of adjacent points is calculated according to the scanning data by lidar. In addition, the points are segmented and the angular points and line features are extracted. Next, the corresponding points through the characteristic value of characteristic points are obtained. Finally, the transformation matrix is calculated based on the principle of the ICP algorithm. By using the feature points for matching, the dependence on the initial value is reduced. Meanwhile, instead of using the distances between two points to calculate the matching distance error of point set, the distances between line segments is used, which avoids the matching error caused by the length error of line segment features and further improves the accuracy of matching. The experimental results show that the proposed approach has a low computation cost and a higher accuracy than the Correlative Scan Matching (CSM) algorithm and ICP algorithm both in single matching and consecutive multiple matching.

* 收稿日期:2021-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目(61803246); 陕西省西安市未央区科技计划项目(201914)

作者简介:任工昌(1962—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:机电设备实时监控、机构综合与机器人技术

Key words: autonomous robot; lidar; SLAM; feature extraction; ICP; CSM; matching; locating

0 引言

定位是自主移动机器人研究中首先要解决的问题,也是机器人即时定位与构图(Simultaneous Localization and Mapping, SLAM)技术中研究的关键问题.在 SLAM 算法中,为了避免机器人里程计的累积误差,需要将激光雷达扫描的数据与之前建立并实时更新的地图数据进行匹配,匹配算法的精度直接影响到机器人定位的精度.所以,匹配算法的研究成为自主机器人研究中的热点问题^[1].

目前,在 2D 激光 SLAM 中,主流的扫描匹配算法包括^[2]:迭代最临近点(Iterative Closest Point, ICP)^[3]及 PL-ICP(Point-to-Line ICP)^[4]、栅格相关性扫描匹配(Correlation Scan Match, CSM)^[5,6]、基于优化的方法^[7,8]和基于特征的匹配^[9,10]等算法. ICP 算法是通过待匹配两帧点云欧式距离的最小化来求解变换矩阵 R 和 T ,该方法计算量偏大,且易受初值影响而陷入局部最优. CSM 算法通过遍历匹配的方式排除了结果对初值的敏感性,经过分枝定界等方法降低了计算量,但总体计算速度较慢,且计算精度受限于栅格的精度.优化的方法通过给定一个目标函数,把激光雷达数据扫描匹配问题转换成非线性最小二乘优化问题,该方法可以限制误差的累积,但仍然对初值敏感.基于特征的匹配算法通过提取特征点,大幅降低了计算量,但是精度较高的特征点提取比较困难,角点特征的数量较少,而数量较多的线段特征,由于帧间相互遮挡导致同一特征在不同帧中提取的线段特征长度存在差异,无法直接进行匹配.

综上所述,目前的匹配算法较多,但存在初值敏感或计算量大等问题.因此,本文结合特征提取和 ICP 算法的特点,提出了一种基于提取特征的改进匹配算法,该算法通过计算扫描点的斜率差对点集进行分割,进而提取角点和线段,并计算其相应的特征值,然后再按照 ICP 的原理进行匹配.本算法在进行线段特征点匹配时,使用提取的线段中点坐标及线段斜率来计算两线段间的距离,代替原有算法中计算两点间距离,避免了因提取的线段长度不同而造成的匹配误差,进而提高了匹配的精度.

1 特征点提取

如图 1 所示,从 O 点向直线 l 以等角度 $\Delta\theta$ 的

间隔画直线,假设交点依次为 $P_1, P_2, P_3, P_4, \dots, O$ 点到交点的长度依次为 $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \dots$,然后,由 P_1 点向 OP_2 做垂线相交于 P_1' 点,则 φ_1 为直线 l 与 P_1P_1' 的夹角,同理可得 φ_2, φ_3 .

由几何关系可得:

$$\varphi_3 = \varphi_2 + \Delta\theta = \varphi_1 + 2 \times \Delta\theta$$

因为:

$$\tan \varphi_1 = \frac{L_{P_2P_1'}}{L_{P_1P_1'}}$$

当 $\Delta\theta$ 很小时,则有:

$$k_i = \tan \varphi_i \approx \frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\rho_i \cdot \Delta\theta} \quad (1)$$

所以:

$$\tan \varphi_3 - \tan \varphi_2 \approx \tan \varphi_2 - \tan \varphi_1 \approx 0$$

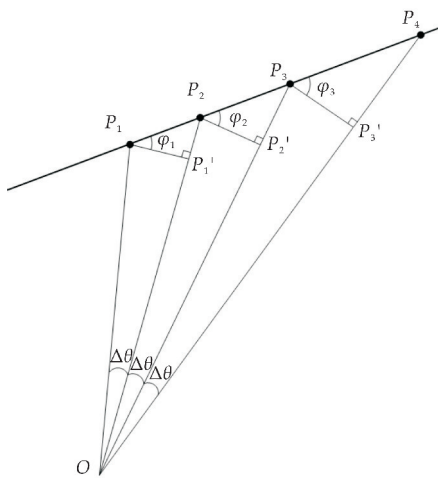


图 1 扫描点示意图

由此可得,当相邻两点处的 k 值之差很小时,就认为该两点处于同一条直线上,否则该点为断点或角点.利用此方法即可对激光雷达扫描点进行分割,分割后采用最小二乘法对直线进行拟合,再通过拟合后的直线交点对角点进行更新,最后获取特征点点集 P_F ^[11].

$$P_F = \{(x_i, y_i, f_i, k_i, l_i, w_i), i = 1, 2, \dots, n\} \quad (2)$$

式(2)中: x_i, y_i 为特征点在当前坐标系下的坐标; f_i 为特征点的类型,1 为角点特征,2 为线段特征(线段特征以线段中点作为特征点); k_i 为特征点的夹角或斜率,如果是角点特征,则其为角点相对应两条直线的夹角;如果是线段特征,则其为该线段在当前坐标系下的斜率; l_i 为线段特征的长度,如果为角点特征,则该值为 0; w_i 为该特征点的权重系数.对于角点特征,如果组成该角点的两条边均较长,则其权重系数较大,相反则较小;对于

线段特征,如果该线段两端均为角点特征,或线段长度较长时,其权重系数较大,相反则较小.本算法为了提高匹配的精度,剔除掉了权重系数较小的特征点.

2 特征点匹配

ICP 算法需要分别在待匹配的当前帧点云 P 和目标帧点云 Q 中,按照一定的约束条件,计算两点间的距离,找到最邻近点 (p_i, q_j) ,但是由于点云中点数较多,计算复杂度高、计算量大,经过特征提取后的特征点数将远少于原始点云中的点数,减少了运算量,而且通过特征点的特征值之间的差异可以进一步加快匹配的速度.

在提取的特征点中,角点特征相对较精确,但是一般数量较少,如果仅使用角点特征进行匹配则会造成较大的误差,甚至是无法匹配的情况.由于激光雷达扫描的特点,在不同位置对同一物体进行扫描时可能因为相互的遮挡而导致提取的线段特征不同,特别是在线段长度方面,所以线段特征点也很难直接进行匹配.因此,本算法考虑了特征点以上因素,提出了通过特征点计算两条线段之间的距离来进行匹配的方法.

2.1 计算对应特征点集

假设当前帧点云提取的特征点集为 P_F ,共有 n 个特征点,其中角点特征 n_c 个,角点特征点集记为 P_{Fc} ,线段特征 n_l 个,线段特征点集记为 P_{Fl} ;目标帧点云提取的特征点集为 Q_F ,共有 m 个特征点,其中角点特征 m_c 个,角点特征点集记为 Q_{Fc} ,线段特征 m_l 个,线段特征点集记为 Q_{Fl} .

如果 P_F 中的第 i 点 $f_{pi}=1$,即 p_i 点为角点特征时,在 Q_{Fc} 点集中,依次计算 $\Delta k_i = |k_{pi} - k_{qj}|$. 当 Δk_i 大于设定的阈值,则说明角点 q_j 与 p_i 的夹角相差较大,不可能成为对应点,并将其从 Q_{Fc} 点集中删除,构成新点集 Q_{Fc}' ,最后依次计算 p_i 与 Q_{Fc}' 中各点的距离,将距离最近点作为 p_i 的对应点.

如果 P_F 中的第 i 点 $f_{pi}=2$,即 p_i 点为线段特征时,在 Q_{Fl} 点集中,依次计算 $\Delta k_i = |k_{pi} - k_{qj}|$. 当 Δk_i 大于设定的阈值,则说明线段特征点 q_j 与 p_i 的斜率相差较大,不可能成为对应点,并将其从 Q_{Fl} 点集中删除,构成新点集 Q_{Fl}' ,最后依次计算 p_i 到 Q_{Fl}' 中各特征点对应线段间的距离,将距离最近的线段中点 q_j 所在的线段 L_q 作为 p_i 所在线段的对应线段.如图 2 所示, p_c 为特征线段 L_p 的中点,坐标为 (x_p, y_p) , q_c 为特征线段 L_q 的中点,坐标为 (x_q, y_q) ,线段 $p_c q_c'$ 的长度即为特征线段 L_p 与 L_q 之间的距离, q_c' 为 p_c 的对应点.在匹配过程中,随

着 L_q 与 L_p 之间位置的变化, q_c' 在线段 L_q 上的位置也是变化的.

最终得到对应点集 $\{P_c, Q_c, f_c\}$ 为:

$$\{(p_{ci}^x, p_{ci}^y, k_{pi}, l_{pi}), (q_{ci}^x, q_{ci}^y, k_{qi}), f_{ci}, i = 1, 2, \dots\} \quad (3)$$

式(3)中: $p_{ci}^x, p_{ci}^y, q_{ci}^x, q_{ci}^y$ 分别为 p_{ci} 点和 q_{ci} 点在其坐标系中的坐标; f_{ci} 为特征类型,如为角点特征, k_{pi} 和 k_{qi} 相等,表示该角点夹角的正切值,如为线段特征, k_{pi} 和 k_{qi} 分别特征线段 L_{pi} 和 L_{qi} 对应的斜率; l_{pi} 为线段特征 L_{pi} 的长度(如为角点特征,则该值为 0).

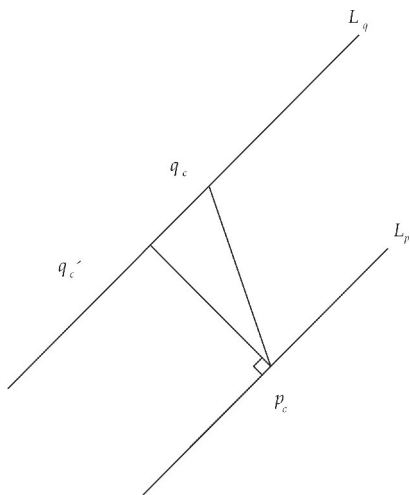


图 2 特征线段间距离示意图

2.2 点集变换矩阵的求解

根据 ICP 算法,对应点集 $\{a_i\}$ 和 $\{b_i\}$ 的刚体变换关系为:

$$a = Rb + T \quad (4)$$

式(4)中: R 为旋转矩阵, $\Delta \varphi$ 表示两帧点集之间的旋转角度, T 为平移向量, $\Delta x, \Delta y$ 分别表示两帧点集之间在 x 和 y 方向的位移. C_a 和 C_b 分别为点集 $\{a_i\}$ 和 $\{b_i\}$ 对应的中心点.

$$R = \begin{bmatrix} \cos \Delta \varphi & \sin \Delta \varphi \\ -\sin \Delta \varphi & \cos \Delta \varphi \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$T = \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_a^x \\ C_a^y \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \cos \Delta \varphi & \sin \Delta \varphi \\ -\sin \Delta \varphi & \cos \Delta \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_b^x \\ C_b^y \end{bmatrix} \quad (6)$$

只要满足两帧点集中对应点间距离最小,即:

$$\min(g(R, T)) = \min\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - Rb_i - T|^2\right) \quad (7)$$

在对应点 (P_{ci}, Q_{ci}, f_{ci}) 中, $f_{ci}=1$ 时,则直接将 $(p_{ci}^x, p_{ci}^y), (q_{ci}^x, q_{ci}^y)$ 分别加入点集 $\{a_i\}$ 和 $\{b_i\}$ 中. $f_{ci}=2$ 时,该特征为线段特征,如果仅使用一个点进行匹配,则无法消除旋转因素产生的误差,如图 3 所示.因此,本算法使用当前帧中特征线段 L_{pi}

的两个端点 p_{li} 和 p_{ri} , 分别求出在目标帧中对应线段 L_{qi} 上的两个对应点 q_{li} 和 q_{ri} , 以此进行匹配来消除旋转产生的误差。

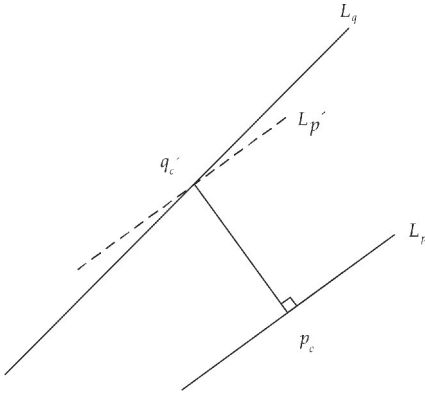


图 3 特征线段单点匹配示意图

如图 4 所示, 由 P_{ci} 点分别求出 L_{pi} 的两个端点坐标 (p_{li}^x, p_{li}^y) 和 (p_{ri}^x, p_{ri}^y) , 然后分别由 p_{li} 和 p_{ri} 向线段 L_{qi} 作垂线, 并根据 Q_{ci} 求得交点 q_{li} 和 q_{ri} 的坐标 (q_{li}^x, q_{li}^y) 和 (q_{ri}^x, q_{ri}^y) , 并将其分别加入点集 $\{a_i\}$ 和 $\{b_i\}$ 中。

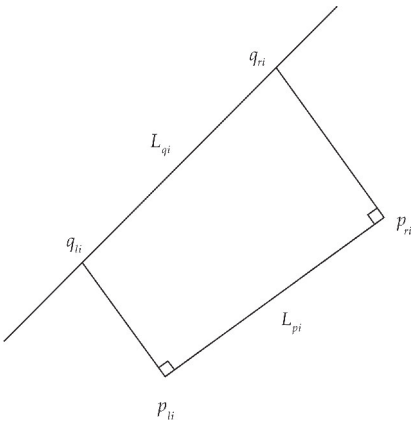


图 4 特征线段两点匹配示意图

在求解参数 R 和 T 时, 先将点集 $\{a_i\}$ 和 $\{b_i\}$ 进行 Procrustes 正则化处理, 其中:

$$a'_i = a_i - C_a$$

$$b'_i = b_i - C_b$$

匹配误差 err 即为 a_i 和 b_i 中对应点两点间距离之和。

在旋转矩阵中:

$$\Delta \varphi = \arctan \frac{\sum_{i=1}^n (a'_i{}^x b'_i{}^y - a'_i{}^y b'_i{}^x)}{\sum_{i=1}^n (a'_i{}^x b'_i{}^x + a'_i{}^y b'_i{}^y)} \quad (8)$$

式(8)中: $a'_i{}^x$ 、 $a'_i{}^y$ 、 $b'_i{}^x$ 和 $b'_i{}^y$ 分别为 a'_i 和 b'_i 的 x 、 y 分量^[12]。

将 $\Delta \varphi$ 带入式(5)和式(6)可得 R' 和 T' 。

由式(4)可得:

$$P'_c = R' P_c + T'$$

其中 k'_{pi} 为:

$$k'_{pi} = \frac{k_{pi} + \tan(\Delta \varphi)}{1 - k_{pi} \cdot \tan(\Delta \varphi)} \quad (9)$$

按照上述方法, 计算 $\{P'_c\}$ 和 $\{Q_c\}$ 对应点之间的误差 err' , 如果 $|err - err'| < err_{th}$, 则 R' 、 T' 即为两点集之间的变换矩阵 R 和 T ; 否则, 继续以 $\{P'_c\}$ 和 $\{Q_c\}$ 为对应点集, $err = err'$, 重复上述步骤, 直至满足 $|err - err'| < err_{th}$ 时停止迭代。 R 和 T 的迭代关系为:

$$R = R' R$$

$$T = R' T + T'$$

3 实验及结果分析

实验数据来自 Cartographer ROS 提供的德意志博物馆 Deutsches Museum 的 2D 激光 SLAM 数据集^[13]。算法使用 Matlab2014b, 计算机 CPU 为 Intel Core i5-6300U, 内存 8G。为了验证本算法的正确性, 从数据集中选取了第 61 帧与第 62 帧数据进行匹配。两帧激光雷达数据经过特征提取和匹配后的共有 13 组对应点, 其中角点特征 2 组, 线段特征 11 组。如图 5 所示, * 表示 61 帧(目标帧)特征点, • 表示 62 帧(当前帧)特征点, 为了表示方便, 分别用小写字母和大写字母对线段特征和角点特征进行了编号。

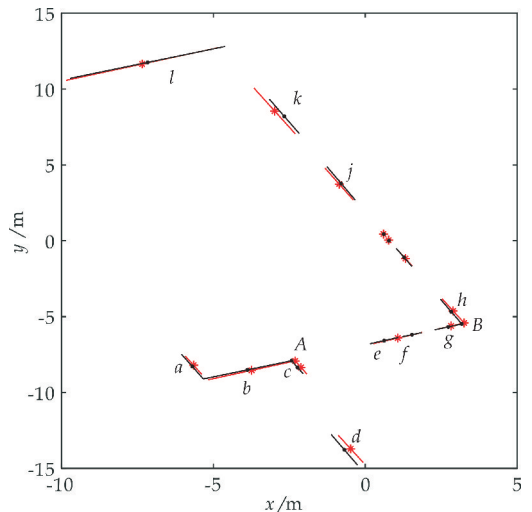


图 5 特征点位置示意图

为了验证本算法的有效性和匹配精度, 将目标帧与当前帧中的点集分别按本算法、迭代最近点算法(ICP)和栅格相关性方法(CSM)获得两帧数据间的位移和转角, 并计算出相应算法匹配后的点集, 然后, 再将三个匹配后的点集按照前述特征点提取的方法提取角点和线段特征进行对比, 如表 1 所示。表 1 的距离是匹配后点集提取的特征点与目

标帧点集提取的特征点之间的距离,其中角点特征为两点间距离,线段特征则按前述方法计算两线段间距离.图 6 和图 7 为局部放大后,各算法计算的匹配后点集提取的特征与目标帧点集提取的特征之间的位置关系.

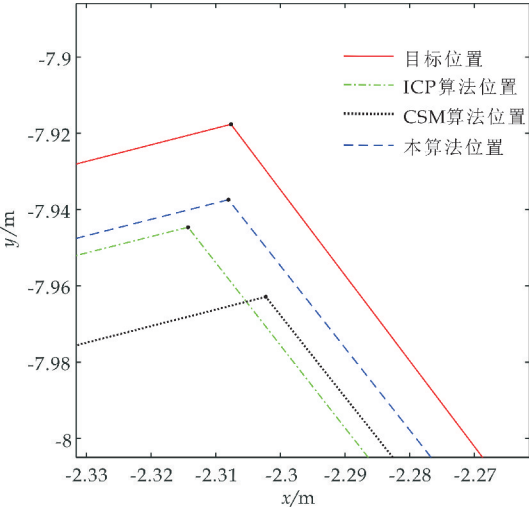


图 6 匹配后角点 A 处放大图

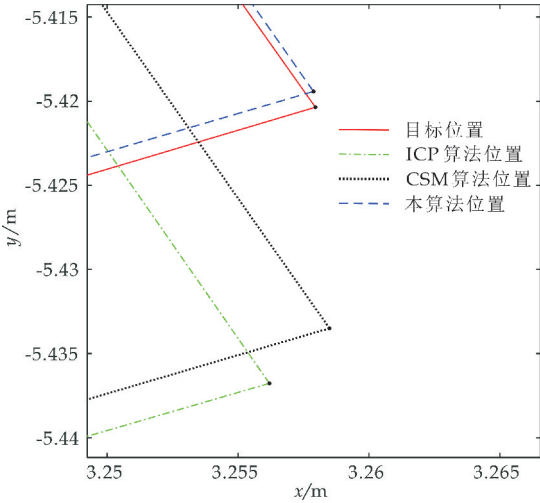


图 7 匹配后角点 B 处放大图

根据表 1 中的数据可以发现,本算法的匹配精度较好,13 个特征点匹配后与目标位置之间的距

离范围为 $[0.001,0.022]$,平均值为 0.009,均方差为 0.006,而采用 ICP 算法匹配后的特征点与目标位置之间的距离范围为 $[0.002,0.042]$,平均值为 0.014,均方差为 0.012,采用 CSM 算法匹配后的特征点与目标位置之间的距离范围为 $[0.003,0.046]$,平均值为 0.016,均方差为 0.014.

同时,数据集中选取了从 60 帧开始的连续 11 帧数据,进行相邻两帧数据的匹配,用匹配后特征点的位置与目标位置之间的距离作为考察的指标,并对三种算法的计算效率进行了对比.表 2 中分别给出了每次匹配后,所有对应特征点距离的平均值和最大值,以及每次匹配计算所消耗的时间.其中距离是指在一次匹配时,由算法计算出的位置与目标位置之间的距离.

由表 2 中数据可以发现,本算法在连续数据帧间进行匹配时,仍然具有较好的精度,距离的平均值范围为 $[0.005,0.024]$,而 ICP 算法得到的距离平均值范围为 $[0.013,0.057]$,CSM 算法得到的距离平均值范围为 $[0.009,0.025]$.在计算效率方面,三种算法的平均耗时分别为 18.91 ms、124.02 ms 和 26.65 ms,所以本算法连续 10 帧的匹配结果,在平均值、最大值和计算耗时三方面均优于 ICP 和 CSM 算法.

为了进一步验证本算法在实际应用中有效性,选取某楼端侧梯形平台为测试对象,该平台几何尺寸使用卷尺测量后如图 8 所示^[11].使用自主制作的移动机器人在测试平台随机选取了 10 个点进行扫描获取 10 帧扫描数据,其中激光雷达选用 SLAMTEC 公司的 RPLIDAR A2 型.将其中任意一帧数据作为目标帧(本实验中使用第 7 帧),其余帧数据依次按照本算法对其进行匹配,并将匹配结果绘制于同一坐标系中,如图 9 所示(由于各数据帧间位移较大,所以匹配前使用了里程计数据进行粗定位).图 9 中各交点或端点坐标为其附近各条线段上对应点坐标的平均值.

表 1 61 帧与 62 帧匹配结果本算法与 ICP 和 CSM 对比

特征 编号	目标帧位置/m		本算法匹配位置/m		ICP 匹配位置/m		CSM 匹配位置/m		与目标帧位置距离/m		
	x	y	x	y	x	y	x	y	本算法	ICP	CSM
a	-5.652	-8.207	-5.566	-8.370	-5.574	-8.37	-5.561	-8.401	0.011	0.004	0.004
b	-3.739	-8.540	-3.750	-8.559	-3.758	-8.563	-3.744	-8.587	0.013	0.013	0.041
A	-2.308	-7.918	-2.307	-7.938	-2.314	-7.945	-2.302	-7.963	0.022	0.028	0.046
c	-2.113	-8.354	-2.109	-8.364	-2.117	-8.372	-2.103	-8.388	0.001	0.011	0.005
d	-0.480	-13.712	-0.474	-13.774	-0.493	-13.785	-0.459	-13.796	0.020	0.042	0.015
e	1.069	-6.413	0.717	-6.559	0.713	-6.572	0.719	-6.579	0.013	0.003	0.006
f	1.069	-6.413	1.631	-6.151	1.628	-6.166	1.633	-6.169	0.007	0.006	0.011
g	2.825	-5.621	2.815	-5.619	2.813	-5.637	2.816	-5.636	0.005	0.010	0.010

续表 1

特征 编号	目标帧位置/m		本算法匹配位置/m		ICP 匹配位置/m		CSM 匹配位置/m		与目标帧位置距离/m		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	本算法	ICP	CSM
<i>B</i>	3.258	−5.420	3.258	−5.418	3.256	−5.437	3.258	−5.433	0.002	0.017	0.013
<i>h</i>	2.892	−4.617	2.894	−4.609	2.894	−4.627	2.893	−4.625	0.005	0.003	0.003
<i>j</i>	−0.918	3.879	−0.925	3.924	−0.908	3.914	−0.942	3.901	0.012	0.024	0.012
<i>k</i>	−2.983	8.559	−2.805	8.168	−2.779	8.162	−2.829	8.142	0.002	0.023	0.031
<i>l</i>	−7.341	11.654	−7.364	11.653	−7.331	11.656	−7.394	11.620	0.008	0.002	0.012

图 10 和图 11 分别为 ICP 算法和 CSM 算法匹配后的结果.由图 9 可以发现,各帧中提取的线段均存在误差,部分线段不完整,但是经过匹配后,大部分线段的位置波动范围较小,形状基本与平台一致,相较于 ICP 和 CSM 算法匹配效果更好.

最后,为了直观评价匹配结果,分别用三种算法求出相应线段两点间长度与测量值进行对比,结果如表 3 所示.其中相对差值按式(10)计算.

相对差值 = $\frac{\text{计算值} - \text{测量值}}{\text{测量值}} \times 100\%$ (10)

表 2 本算法连续帧匹配结果及计算效率与 ICP 和 CSM 对比

匹配帧	本算法			ICP			CSM		
	平均值/m	最大值/m	耗时/ms	平均值/m	最大值/m	耗时/ms	平均值/m	最大值/m	耗时/ms
60~61	0.010	0.033	19.68	0.015	0.042	116.28	0.009	0.032	25.45
61~62	0.009	0.022	17.21	0.014	0.042	136.18	0.016	0.046	29.84
62~63	0.011	0.038	18.35	0.019	0.049	131.54	0.019	0.064	26.91
63~64	0.015	0.053	19.71	0.016	0.066	133.26	0.015	0.052	27.45
64~65	0.020	0.114	18.39	0.057	0.112	89.750	0.020	0.134	25.74
65~66	0.005	0.012	19.05	0.021	0.057	116.08	0.009	0.019	27.24
66~67	0.011	0.029	18.78	0.013	0.032	118.58	0.014	0.053	26.43
67~68	0.010	0.045	18.57	0.022	0.071	115.28	0.017	0.039	23.45
68~69	0.009	0.040	19.11	0.018	0.053	125.09	0.020	0.062	27.07
69~70	0.024	0.073	20.29	0.040	0.118	158.18	0.025	0.089	26.95

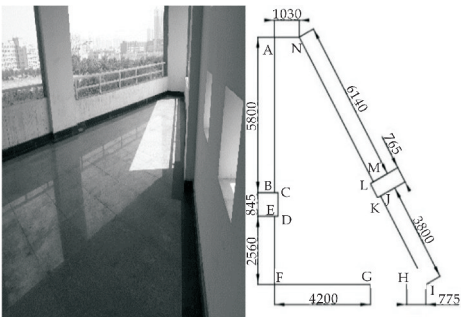


图 8 实验测试平台

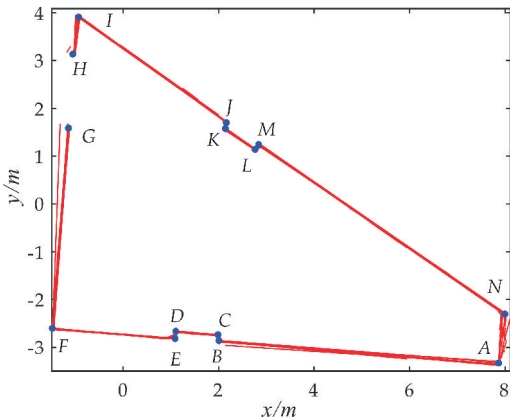


图 9 本算法匹配后结果

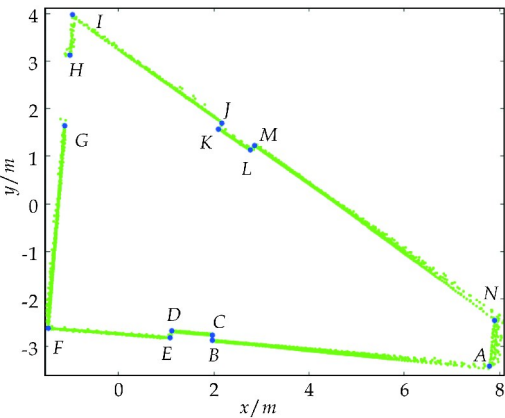


图 10 ICP 算法匹配后结果

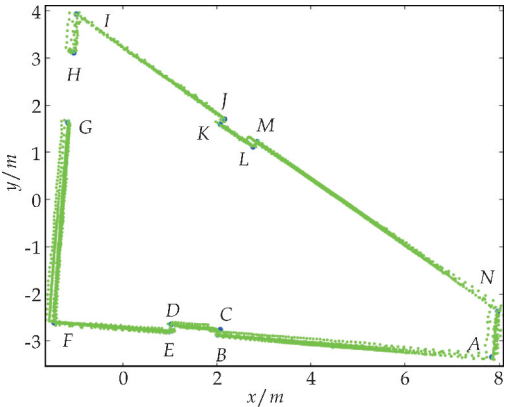


图 11 CSM 算法匹配后结果

表 3 匹配后各线段计算值与测量值对比

线段	测量值/m	本算法			ICP			CSM		
		计算值/m	差值/m	相对差值/%	计算值/m	差值/m	相对差值/%	计算值/m	差值/m	相对差值/%
AB	5.800	5.875	0.075	1.29	5.848	0.048	0.83	5.849	0.049	0.84
CD	0.845	0.887	0.042	4.97	0.860	0.015	1.78	1.053	0.208	24.62
EF	2.560	2.581	0.021	0.82	2.576	0.016	0.63	2.465	-0.095	-3.71
FG	4.220	4.201	-0.019	-0.45	4.265	0.045	1.07	4.239	0.019	0.45
HI	0.775	0.781	0.006	0.77	0.859	0.084	10.84	0.826	0.051	6.58
IJ	3.800	3.799	-0.001	-0.03	3.885	0.085	2.24	3.857	0.057	1.50
KL	0.765	0.760	-0.005	-0.65	0.798	0.033	4.31	0.833	0.068	8.89
MN	6.140	6.260	0.120	1.95	6.245	0.105	1.71	6.236	0.096	1.56
NA	1.030	1.034	0.004	0.39	0.965	-0.065	-6.31	0.990	-0.04	-3.88

4 结论

本文提出了一种针对激光雷达扫描数据进行匹配的算法,该算法先通过计算相邻点斜率差将扫描点集进行分割和特征提取,然后按照 ICP 算法的原理,将提取的特征点进行匹配.由于该算法采用特征值进行匹配,降低了初值的敏感性,并且通过匹配特征点的类型和特征值,加快了匹配速度,提高了匹配的准确性.同时,本算法在进行线段特征点匹配时,使用线段间的距离代替两特征点间的距离,进一步保证了算法的准确性和精度.经过实验验证,本算法的匹配效果较好,且在同等条件下优于 ICP 和 CSM 算法,但本算法仅需匹配少数特征点,因此,计算量与 CSM 和 ICP 等算法相比有所下降.

本算法给出了提取的特征点可靠性判断依据和权重,在此基础上,匹配时可以加入特征点的权重系数,从而进一步提高匹配的精度和效率.

参考文献

[1] Cadena C, Carlone L, Carrillo H, et al. Past, present, and future of simultaneous localization and mapping: Toward the robust perception age[J]. IEEE Transactions on Robotics, 2016, 32(6): 1 309-1 332.

[2] 危双丰, 庞帆, 刘振彬, 等. 基于激光雷达的同时定位与地图构建方法综述[J]. 计算机应用研究, 2020, 37(2): 327-332.

[3] 彭 蹦, 杨耀权, 江鹏宇. 一种多模式融合的激光点云配准算法[J]. 激光与红外, 2020, 50(4): 396-402.

[4] 顾文华, 周 波, 戴先中. 基于 ICP 匹配算法的室内移动

机器人定位[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(S1): 262-266.

[5] Kohlbrecher S, Von Stryk O, Meyer J, et al. A flexible and scalable slam system with full 3d motion estimation[C]//2011 IEEE International Symposium on Safety, Security, and Rescue Robotics. Kyoto, Japan: IEEE, 2011: 155-160.

[6] 柳长安, 蔡子强, 孙长浩. 基于环境评价的 IMU 与 CSM 融合定位算法[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(12): 117-120, 132.

[7] Hess W, Kohler D, Rapp H, et al. Real-time loop closure in 2D LIDAR SLAM[C]//2016 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA). Stockholm: IEEE, 2016: 1 271-1 278.

[8] Yu N, Zhang B. An improved hector SLAM algorithm based on information fusion for mobile robot[C]//2018 5th IEEE International Conference on Cloud Computing and Intelligence Systems (CCIS). Nanjing, China: IEEE, 2018: 279-284.

[9] 刘少刚, 郭云龙, 贾鹤鸣. 基于直线特征提取匹配搜救机器人的同步定位与地图构建[J]. 吉林大学学报(工学版), 2013, 43(4): 1 035-1 044.

[10] Mazuran M, Amigoni F. Matching line segment scans with mutual compatibility constraints[C]//2014 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA). Hong Kong, China: IEEE, 2014: 4 298-4 303.

[11] 刘 朋, 任工昌, 杨力鹏, 等. 基于斜率差的激光雷达环境特征提取方法[J]. 中国机械工程, 2019, 30(14): 1 679-1 683.

[12] 渠 瀛. 基于激光测距仪的移动机器人二维地图创建问题研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.

[13] Cartographer Ros. 2D Cartographer Backpack Deutsches Museum [DB/OL]. <https://google-cartographer-ros.readthedocs.io/en/latest/data.htm>, 2014-07-11.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0145-06

基于机器学习的脑功能时间序列 图像高精度配准算法

康伟民¹, 李 峰²

(1. 长春医学高等专科学校 临床医学院, 吉林 长春 130031; 2. 吉林大学 计算机科学与技术学院, 吉林 长春 130012)

摘 要:传统脑功能时间序列图像配准算法输出的图像信噪比较高,导致图像质量降低,为解决该问题,提出基于机器学习的脑功能时间序列图像高精度配准算法. 构建脑功能时间序列图像采集模型,采用视觉信息增强技术对采集到的图像进行信息增强处理. 提取脑功能时间序列图像视觉特征量,采用三维视觉重构技术进行脑功能时间序列图像特征配准设计,结合模板匹配方法实现图像空间视觉重构. 利用机器学习算法进行脑功能时间序列图像高精度配准的自动寻优. 仿真结果表明,该算法输出图像的信噪比较高,时间开销较短,配准精度较高,成像质量好.

关键词:脑功能; 时间序列; 图像; 高精度配准; 三维视觉重构
中图分类号:TP391 **文献标志码:**A

High precision registration algorithm for brain functional time series images based on machine learning

KANG Wei-min¹, LI Feng²

(1. Department of Clinical Medicine, Changchun Medical College, Changchun 130031, China; 2. School of Computer Science and Technology, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The traditional brain function time series image registration algorithm has a high SNR, which leads to image quality degradation. In order to solve this problem, a high accuracy image registration algorithm based on machine learning was proposed. The time series image acquisition model of brain function was constructed and the acquired images were processed by visual information enhancement technology. The visual features of brain function time series images were extracted, the feature registration design of brain function time series images was carried out by using 3d visual reconstruction technology, and the image spatial visual reconstruction was realized by combining template matching method. Machine learning algorithm is used to automatically optimize the high precision registration of time series images of brain function. Simulation results show that the output image of the algorithm has higher SNR, shorter time cost, higher registration accuracy and better image quality.

Key words: brain function; time series; image; high precision registration; 3D vision reconstruction

* 收稿日期:2021-03-19
基金项目:国家自然科学基金项目(41071262, 61300230)
作者简介:康伟民((1972—),女,吉林柳河人,副教授,硕士,研究方向:计算机应用

0 引言

脑功能磁共振成像能够对人脑进行多次非侵入性观察测量,可以准确揭示人脑生理与病理活动的全过程^[1],因此这种先进的技术已经在多种医学学科中得到广泛应用。

在脑功能磁共振成像实验中,为了获得具有统计意义的数据,就必须要对同一受试体进行多次实验,每次实验会产生有 10~20 个实验序列。但是由于实验历时较长,尽管已经对受试者头部进行固定,但在实验过程中会无可避免的产生物理头部运动和生理头部运动,尽管这些头部动作微小,但是会对血液动力学信号捕捉造成困难,所以在脑功能磁共振成像实验中,仅数十微米的头动都会造成脑功能序列图像的时间差异性^[2]。

随着医学图像处理技术的发展,采用图像信息处理技术进行脑功能时间序列图像分析,能够提高脑功能病理分析诊断能力,因此脑功能时间序列图像高精度配准的研究受到人们的极大关注。

高菡璐等^[3]进行哈尔滨市极端天气对脑出血死亡的时间序列分析,提出有效的气候变化减缓和适应措施,降低居民脑出血死亡率;陈鑫等^[4]对苏州市大气 PM2.5 浓度与心脑血管疾病死亡的时间序列分析,该研究表明,PM2.5 浓度的升高可能引起人群心脑血管疾病死亡风险的增加;杨飒等^[5]结合压缩感知的稀疏投影理论,提出了基于多项式确定性矩阵的尺度不变特征变换医学图像配准算法,并通过实验验证了该方法的有效性;邹茂扬等^[6]主要研究了深度学习在医学图像配准上的研究进展与挑战,并提出了可能的解决办法和未来的研究方向。

文献^[7]提出基于 ANFIS 分类方法的脑肿瘤图像配准算法。利用遗传算法对提取的脑肿瘤图像特征进行优化,然后采用自适应神经模糊推理系统分类方法进行特征分类,进而进行脑磁共振成像中肿瘤区域的检测和分割,在此基础上进行肿瘤图像图像配准,但该算法的时间开销较大,特征分辨能力不好。文献^[8]提出基于 MRF 模型的多模态图像配准算法。将模态变换作为算法的基础,利用马尔可夫能量函数构建图像模态变换矩阵以及配准矩阵。同时,为了优化能量函数引入了一种改进的梯度下降算法,利用该算法得到优化的配准结果,但是该算法存在输出图像质量较低的问题。文献^[9]提出改进的基于纹理特征的图像配准算法。该算法改进了自行设计标准模板单一性,对模板进行重新设计,拼接生成标准的参考图像,对参考图像进行匹配与裁剪以获取不同配准图像,实现图像

配准,但是算法存在配准图像信噪比较低的问题,图像质量低。

机器学习的优势在于其具有较强的泛化能力。无论对于哪种类型的图像,利用机器学习都能够找出人们所需的信息,能够有效提升图像目标识别与图像配准能力。

针对上述问题,本文提出基于机器学习的脑功能时间序列图像高精度配准算法。构建脑功能时间序列图像特征配准的脑功能时间序列图像采集模型,采用高分辨的视觉信息增强技术进行脑功能时间序列图像信息增强,采用三维视觉重构技术进行脑功能时间序列图像特征配准设计,利用机器学习算法实现脑功能时间序列图像的高精度配准,最后进行仿真实验分析,验证了本文方法在脑功能时间序列图像高精度配准的优越性。

1 脑功能时间序列图像采集及信息增强处理

1.1 图像采集模型

为了实现脑功能时间序列图像的高精度配准,首先构建脑功能时间序列图像的三维视觉信息采集模型^[10]。构建流程为:采用多维度的三维跟踪和信息采样方法,进行脑功能时间序列图像的空间视觉特征重构,结合扫描跟踪技术,进行脑功能时间序列图像的空间视觉特征分布式采集^[11],得到脑功能时间序列图像的分布式信息采样输出为:

$$Q = \frac{H}{\text{assoc}(A, V)} + \frac{O}{\text{assoc}(B, V)} \quad (1)$$

式(1)中: $\text{assoc}(A, V)$ 、 $\text{assoc}(B, V)$ 是机器视觉下脑功能时间序列图像的像素点集合与子集, O 表示像素点分布矩阵, H 为像素点的三维跟踪矩阵。

建立脑功能时间序列图像空间视觉融合的二值模型(Dominant LBP, DLBP),采用模板特征匹配方法^[12],对采集的脑功能时间序列图像进行特征重构,得到脑功能时间序列图像空间特征匹配输出为:

$$W_a u(a, b_m) = \frac{Q}{\sqrt{aT}} \left(\frac{T}{2} + \frac{aT}{2} - \frac{b_m}{T} \right) \quad (2)$$

式(2)中: T 为模板特征匹配系数, a 与 b_m 分别表示不同类型的脑功能时间序列图像采样结果。

在像素分布空间内,计算脑功能时间序列图像的灰度大小,在 4×4 子块的局部区域内建立脑功能时间序列图像的多层分割模型,描述如下:

$$d_{i+1} = \begin{cases} 2[\Delta j(y_i + 2) - x_i + \frac{T}{2} - \Delta x B] & d_i \leq 0 \\ 2[\Delta j(y_i + 2) - x_i + \frac{3}{2} - \Delta x B] & d_i > 0 \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: j 为脑功能时间序列图像灰度值, y_i 表示分割次数, x_i 为脑功能图像的时间序列, Δx 表示脑功能图像的平稳时间序列, B 为模型分割系数, d_i 表示 4×4 子块的局部区域的模糊值。

在模糊区域中,采用 CT 成像技术进行图像采集^[13],得到脑功能时间序列图像采集输出为:

$$p = \prod_{k=1}^K \alpha_k \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \exp\left\{-\frac{(x_i - \mu_k)^2}{2\sigma_k^2}\right\} \quad (4)$$

式(4)中: α_k 代表脑功能图像采集的模糊区域, σ_k 为图像有序序列集合, μ_k 表示图像无序序列集合。

对脑功能时间序列图像视觉空间中每一个模板进行网格分割,在 $m \times n$ 区域内进行局部关联帧二值重构,构建脑功能时间序列图像的模糊信息重构模型,得到脑功能时间序列图像的区域特征分布点为:

$$J(x) = \frac{P - I(x)}{\max(t(x), t_0)} + O \quad (5)$$

式(5)中: t_0 表示脑功能时间序列图像的结构相似度, $I(x)$ 为区域特征点集合, $t(x)$ 表示脑功能图像的关联程度。

在图像 3×3 邻域结构进行模板匹配,通过脑功能时间序列图像的采集结果进行空间分割和信息增强处理^[14]。

1.2 图像信息增强

采用三维视觉重构技术进行脑功能时间序列图像特征配准设计,计算脑功能时间序列图像视觉特征分布向量化集,表示为:

$$\omega = \frac{1}{Z(i)} \exp\left(-\frac{d(i, j)}{h^2}\right) \quad (6)$$

式(6)中: $Z(i)$ 为脑功能时间序列图像空间视觉梯度特征, \exp 表示特征分布量化函数, h 表示特征分布散乱程度, $d(i, j)$ 表示图像视觉特征分布函数^[15]。

定义脑功能时间序列图像的梯度模特征,采用单位移动尺度关联分配方法进行脑功能时间序列图像空间视觉特征配准,进行梯度模特征提取,在模糊区域,采用分块融合方法对脑功能时间序列图像进行梯度模重构和信息融合,用拉普拉斯算子检测图像边缘^[16],得到脑功能时间序列图像模糊区域梯度模特征:

$$k(x) = \min t(x) + \frac{1 - t(x)}{\omega} \quad (7)$$

式(7)中: $t(x)$ 为图像帧特征点匹配集。

将图像看作一个带权无向图,设 T^c 为特征点被加入帧图像的边缘像素集^[17],得到脑功能时间序列图像空间采样的特征点为:

$$\text{bnr}_\beta(X) = \frac{R_\beta X}{\omega} - R_\beta T^c \quad (8)$$

式(8)中: R_β 为脑功能时间序列图像的空间像素统计特征量, X 表示图像空间采样频率。

构建脑功能时间序列图像的高精度特征配准模型,获得脑功能时间序列图像空间视觉分布像素值矩阵:

$$\omega(d_{ij}) = f(|x_i - x_j|) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(x_i - x_j)^2}{R_\beta}\right\} \quad (9)$$

式(9)中: x_j 表示脑功能时间序列的空间分布。

构造脑功能时间序列图像的相似度特征分辨模型,结合像素分布矩阵进行脑功能时间序列图像的空间视觉重构,在区域像素分布区间内,得到场景坐标为 $M \times N$,根据脑功能时间序列图像空间轮换和姿态调节,进行分段区域特征配准,将特征点加入到重建场景中^[18],实现脑功能时间序列图像视觉特征量提取和信息增强,输出像素值为:

$$\beta_i = \exp\left\{-\frac{|x_i - x_j|^2}{2\sigma_k^2}\right\} \frac{1}{\text{dist}(x_i, x_j)} \quad (10)$$

2 脑功能时间序列图像高精度配准算法优化

2.1 提取图像视觉特征量

在上述研究的基础上,进行脑功能时间序列图像高精度配准优化设计.采用多重分形技术进行脑功能时间序列图像空间视觉特征的块匹配,对不同分辨率的细节信息进行关联特征匹配^[19],采用多层次多方向分解方法,得到脑功能时间序列图像空间的相似性特征量为:

$$s(k) = \phi \cdot s(\beta_i - 1) + \omega(k) \quad (11)$$

式(11)中: ϕ 表示关联特征匹配系数, s 为脑功能图像时间序列关联程度, $\omega(k)$ 表示多层次多方向分解函数.其中,

$$\phi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \omega(k) = \begin{pmatrix} N(0, \sigma_{\theta(k)}) \\ 0 \\ N(0, \sigma_{x(k)}) \\ 0 \\ N(0, \sigma_{y(k)}) \end{pmatrix} \quad (12)$$

式(12)中: $\sigma_{\theta(k)}$ 、 $\sigma_{x(k)}$ 、 $\sigma_{y(k)}$ 分别表示 θ 、 x 、 y 方向的分解系数, $N(\cdot)$ 为分解结果。

提取脑功能时间序列图像的空间视觉特征分布值,结合联合稀疏结构特征分解方法,进行脑功能时间序列图像的自适应的融合和优化分割处理^[20],根据特征分割结果进行脑功能时间序列图像的多层空间结构特征配准和融合聚类^[21,22],实现脑功能时间序列图像的信息增强和视觉信息特

征提取,分割输出的计算公式为:

$$S_{i,j}(t)=\frac{p_{i,j}(t)-sp_{i,j}(t)}{s(k)} \tag{13}$$

$$T_{i,j}(t)=\frac{|p_{i,j}(t)-\Delta p(t)|}{s(k)} \tag{14}$$

$$U_{i,j}(t)=\exp[-b[z_i(t)-z_j(t)]^2] \tag{15}$$

式(13)~(15)中: $p_{i,j}(t)$ 为 t 时刻脑功能时间序列图像位移参量, s 表示交换拟合系数, $s(k)$ 为交换拟合函数, $\Delta p(t)$ 为标准脑功能时间序列图像的参照值, b 表示特征分割系数, $z_i(t)$, $z_j(t)$ 分别为不同相似度下的脑功能时间序列图像特征输出。

根据上述分析,实现脑功能时间序列图像视觉特征量提取,进而根据特征提取结果进行机器学习和寻优。

2.2 机器学习算法寻优

采用一个 4×4 子块分割模型进行脑功能时间序列图像空间视觉轮换和特征提取,在脑功能时间序列图像的三维分布区域内进行自适应寻优,采用分块特征匹配方法,对原始的脑功能时间序列图像进行关联帧采样,采用量化特征编码方法,在 D 维空间中进行脑功能时间序列图像的编码设计,在 A_g 区域内,设计用于脑功能时间序列图像配准的机器学习寻优流程,具体流程如下:

输入:待测试脑功能时间序列图像配准输出样本集合 U 。

输出:脑功能时间序列图像高精度配准结果。

(1)从未被标记过的待测试脑功能时间序列图像配准输出样本集合中随机选取点 g 作为模糊像素点^[23]。

(2)更新点 g 的坐标, $g\leftarrow g+M_h$ 。

(3)重复步骤(1)~(2),直至满足条件 $\|M_h\|<\tau$ 。将此时的 g 作为簇中心点,将区域 A_g 内的点进行标记,并划入该簇中。

(4)如果所有簇的中心点坐标都保持不变,则意味着结果收敛,停止计算。如果收敛时当前簇 c_{i+1} 的中心与其他已存在的簇 c_i 中心的距离小于阈值,那么就需要将两簇合并,否则将 c_{i+1} 作为新的聚类。

(5)重复步骤(2)~(4),直至所有点都被标记,得到模糊像素集 D 。

(6)采用模糊相关性特征检测方法提取上述集合中的脑功能时间序列图像灰度特征,根据特征提取结果采用机器学习算法进行脑功能时间序列图像高精度配准的自动寻优,输出为:

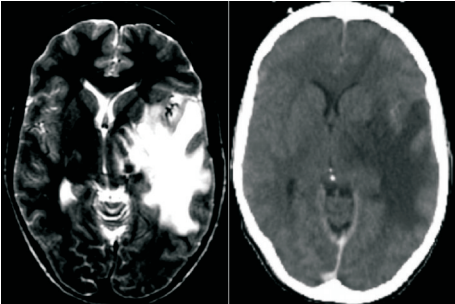
$$\begin{cases} x=R\sin\eta\cos\phi & D\leqslant 0 \\ y=R\sin\eta\sin\phi & D\leqslant 0 \\ z=R\cos\eta & D\leqslant 0 \end{cases} \tag{16}$$

式(16)中: η 表示脑功能时间序列图像的边缘亮度, R 表示脑功能时间序列图像的模板匹配系数。

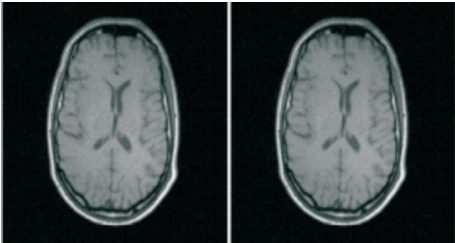
3 仿真实验与结果分析

3.1 实验环境和数据集

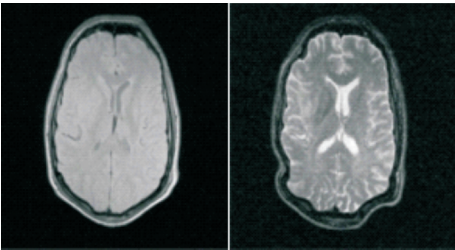
为了验证研究方法在脑功能时间序列图像配准中的应用性能,进行仿真实验。实验采用 Matlab 软件,使用 OsiriX 数据集(<http://www.osirix-viewer.com/resources/dicom-image-library/>)中的 700 组脑功能图像,对每幅脑功能图像随机抽样 100 个像素点,机器学习的迭代步数为 120,自适应迭代的步长为 20,特征配准的梯度下降速率为 0.45,边缘演化的特征量化系数为 0.52。其中一幅待配准图像如图 1 所示。



(a)脑功能图像 1



(b)脑功能图像 2



(c)脑功能图像 3

图 1 待配准图像

以图 1 的图像为输入,进行脑功能时间序列图像配准测试。

3.2 实验指标

在此次实验中,采用的实验指标如下:

(1)图像信噪比。本文主要围绕图像信噪比较高,导致图像质量降低问题对脑功能序列图像配准算法进行了研究,通过对比不同算法的输出图像的

信噪比,验证了图像信噪比越高,噪声干扰越低,配准图像质量越高.

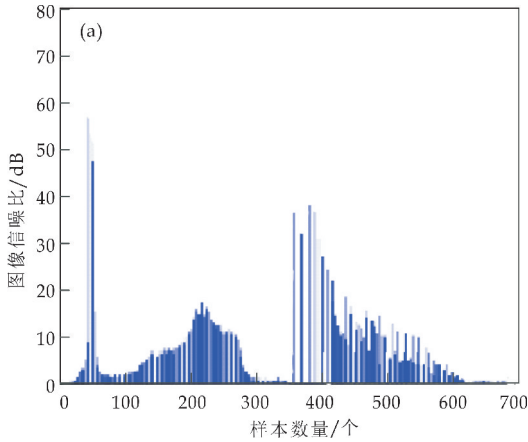
(2)配准输出图像质量. 对比文献[7]算法、文献[8]算法、文献[9]算法与机器学习算法的配准输出图像质量,配准输出图像越清晰,图像质量越高.

(3)时间开销. 以时间开销为指标,将机器学习算法、文献[7]算法、文献[8]算法、文献[9]算法进行对比,验证不同算法的时间开销.

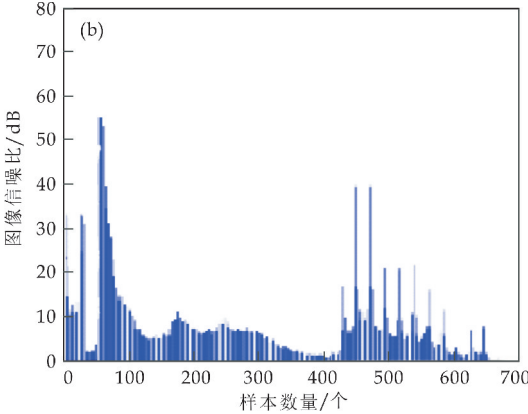
3.3 实验结果

3.3.1 图像信噪比测试

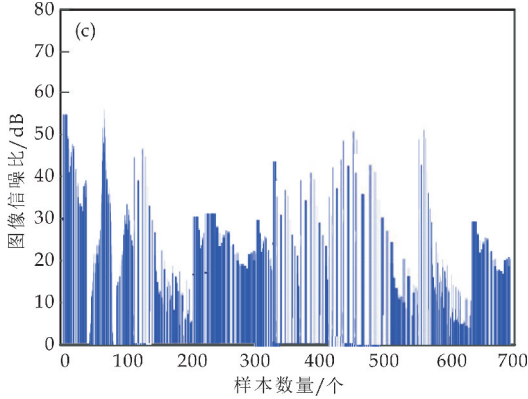
采用不同算法进行脑功能时间序列图像配准,测试输出图像的信噪比,结果见图 2 所示.



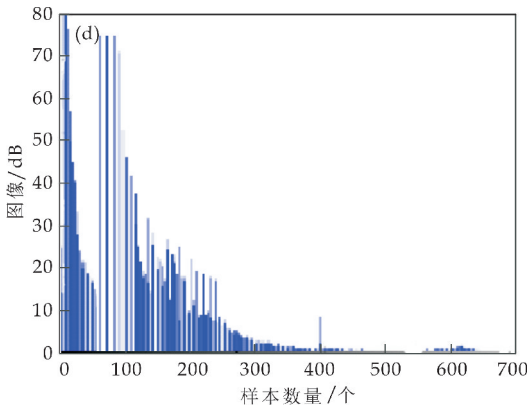
(a) 文献[7]算法



(b) 文献[8]算法



(c) 文献[9]算法



(d) 本文算法

图 2 图像信噪比测试结果

分析图 2 可知,文献[7]算法输出图像的信噪比在 0~60 dB 之间变化,文献[8]算法输出图像的信噪比在 0~55 dB 之间变化,文献[9]算法输出图像的信噪比在 15~56 dB 之间变化,而机器学习算法输出图像的信噪比变化范围在 20~80 dB 之间,可明显看出,机器学习算法输出图像的信噪比最高,成像质量最好.

3.3.2 图像配准输出测试

在图像信噪比测试的基础上,为进一步明确不同算法的成像质量,进行图像配准输出测试,其测试结果如图 3 所示.

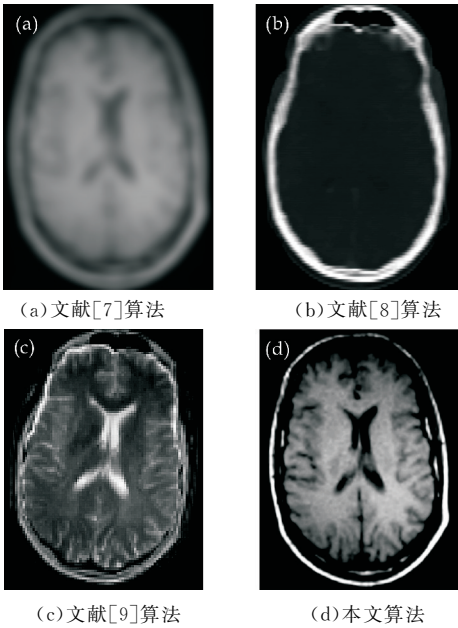


图 3 不同算法的成像质量结果效果 1

在上述实验基础上,进行图 1(b)的配准输出测试,其结果如图 4 所示.

测试图 1(c)的脑功能时间序列图像配准结果,如图 5 所示.

分析图 3~5 得知,采用机器学习算法进行脑功能时间序列图像配准的输出图像质量好,说明研究算法的配准精度高,能有效实现脑功能时间序列

图像高精度配准.

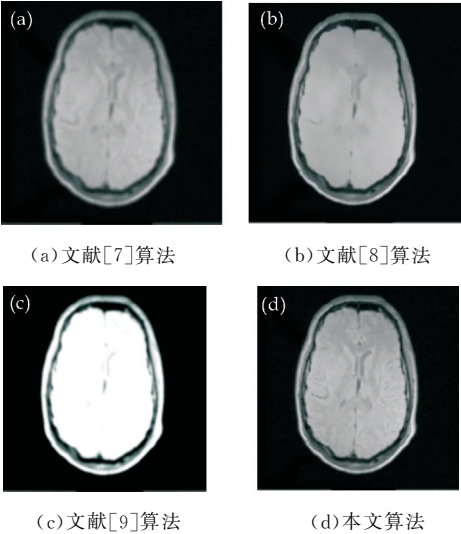


图 4 不同算法的成像质量结果效果 2

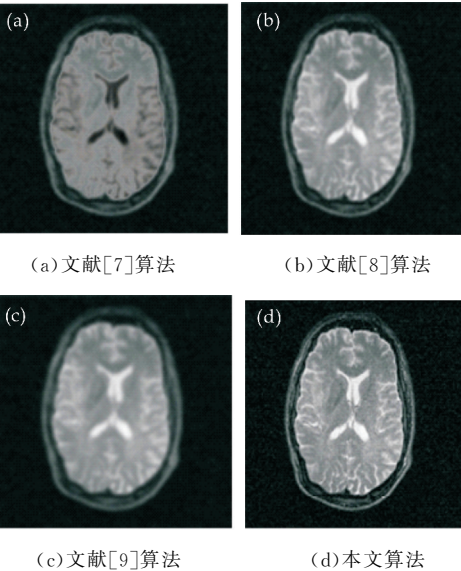


图 5 脑功能时间序列图像配准结果

3.3.3 时间开销测试

测试不同算法进行图像配准的时间开销,得到对比结果见表 1 所示.

表 1 时间开销对比 (单位:ms)				
样本数量	本文算法	文献[7]算法	文献[8]算法	文献[9]算法
100	2.34	12.34	15.45	75.46
300	5.46	32.34	23.45	78.28
500	7.65	36.56	35.67	79.63
700	8.76	65.43	42.34	80.25

分析表 1 可知,随着样本数量的增加,三种算法的配准时间开销都在增加,文献[7]算法进行图像配准的时间开销在 12.34~65.43 ms 之间,文献[8]算法进行图像配准的时间开销在 15.45~42.34 ms 之间,文献[9]算法进行图像配准的时间开销在 75.46~80.25 ms 之间,而机器学习算法进行图像配准的时间开销低于 8.76 ms,时间开销最短,图像配准效

率最高.

4 结论

为解决传统脑功能时间序列图像配准算法存在的问题,设计了基于机器学习的脑功能时间序列图像高精度配准算法.构建脑功能时间序列图像特征配准的脑功能时间序列图像采集模型,提取脑功能时间序列图像视觉特征量,采用三维视觉重构技术进行脑功能时间序列图像特征配准设计,通过机器学习算法实现脑功能时间序列图像高精度配准的自动寻优.

分析得知,采用研究算法能有效提高脑功能时间序列图像配准的精度与成像质量,降低配准时间开销.虽然本文研究取得了一定的成果,但也有一些不足,即未能实现脑功能时间序列图像输出时的同步配准,因此在未来就该问题需要进一步研究.

参考文献

[1] Zhou Y,Zhang H,Zhang L,et al. Functional MRI registration with tissue-specific patch-based functional correlation tensors[J]. Human Brain Mapping, 2018, 39 (6): 2 303-2 316.

[2] Tom Furnival,Rowan K. Leary,Paul A. Midgley. Denoising time-resolved microscopy image sequences with singular value thresholding [J]. Ultramicroscopy, 2017, 178: 112-124.

[3] 高菡璐,兰莉,杨超,等. 哈尔滨市极端天气对脑出血死亡的时间序列分析[J]. 现代预防医学, 2016, 43 (20): 3 676-3 679.

[4] 陈鑫,王临池,郭倩岚,等. 苏州市大气 PM_{2.5} 浓度与心脑血管疾病死亡的时间序列分析[J]. 中华疾病控制杂志, 2019, 23 (6): 661-666.

[5] 杨飒,夏明华,郑志硕. 基于多项式确定性矩阵的 SIFT 医学图像配准算法[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53 (8): 122-128.

[6] 邹茂扬,杨昊,潘光辉,等. 深度学习在医学图像配准上的研究进展与挑战[J]. 生物医学工程学杂志, 2019, 36 (4): 677-683.

[7] Ezhilmathi Nagarathinam, Thirumurugan Ponnuchamy. Image registration-based brain tumor detection and segmentation using ANFIS classification approach[J]. International Journal of Imaging Systems and Technology, 2019, 26 (5): 1-12.

[8] 袁桂霞. 基于 MRF 模型的多模态图像配准技术研究[J]. 现代电子技术, 2018, 41 (1): 57-61.

[9] 张卫国,李景妹. 改进的基于纹理特征的图像配准算法[J]. 计算机工程与应用, 2016, 52 (6): 214-218.

* 文章编号:2096-398X(2021)03-0151-09

基于多传感器信息融合的未知环境下 移动机器人的地图创建

李 艳^{1,2}, 唐达明¹, 戴庆瑜¹

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 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:针对移动机器人采用单一传感器在未知环境下进行地图构建时,存在建图误差大,鲁棒性差的问题,提出一种将激光雷达和深度相机信息融合的同步定位与建图(SLAM)方法.首先利用扩展卡尔曼滤波器将移动机器人的深度视觉信息与激光雷达信息相融合,再利用贝叶斯估计的方法将深度相机与激光雷达分别生成的地图进行二次融合,并在构建地图时采用基于图优化的地图构建算法,充分利用多传感器对于目标的冗余信息,提取目标的一致性描述信息,提高构建地图的准确性.在实际环境中,通过机器人平台进行实验,验证了该方法的可靠性,实验表明通过多传感器信息融合构建的地图更接近于实际环境,并有效提高了 SLAM 的鲁棒性.

关键词:移动机器人; SLAM; 激光雷达; 深度相机; 扩展卡尔曼滤波; 数据融合

中图分类号:TP249 **文献标志码:** A

Map-building of mobile robot in unknown environment based on multi sensor information fusion

LI Yan^{1,2}, TANG Da-ming¹, DAI Qing-yu¹

(1. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Agricultural Products Processing Technology Research Institute, Xi'an 710021, China)

Abstract: Aiming at the problems of large mapping errors and poor robustness when a mobile robot uses a single sensor to build a map in an unknown environment, a synchronous localization and mapping (SLAM) method that combines lidar and depth camera information is proposed. First, the EKF is used to fuse the depth vision information of the mobile robot with the lidar information, then the map generated by the depth camera and the lidar is secondarily fused using the Bayesian estimation method, and uses a algorithm based on graph optimization when constructing the map, making full use of the redundant information of the multi-sensor to the target, and extracting the consistent description information of the target to improve the accuracy of building maps. In the actual environment, experiments on a robot platform verify the reliability of the method. The experiments show that the map constructed by multi-sensor information fusion is closer to the actual environment and effectively improves the robustness of SLAM.

Key words: mobile robot; SLAM; lidar; depth camera; EKF; data fusion

0 引言

未知环境中,机器人的地图创建与自主定位密切相关,SLAM (Simultaneous Localization and Mapping)将二者相结合,通过已经获得的环境地图信息完成自主定位,并根据定位结果完成对环境地图的更新^[1].

SLAM 问题是指机器人在未知的环境下,仅依靠自身传感器的观测数据 z_t 和控制输入量 u_t 的情况下确定机器人的大致位置,并且通过观测信息构建出大致的环境地图,同时用构建出来的地图继续对机器人的位置进行估计.如图 1 所示,在机器人的移动过程中,通过一系列的控制输入量 $u_{1:t} = \{u_1, u_2, \dots, u_t\}$ 和观测数据 $z_{1:t} = \{z_1, z_2, \dots, z_t\}$,对自身的运动轨迹 $x_{1:t} = \{x_1, x_2, \dots, x_t\}$ 及环境地图 m 进行准确的估计.

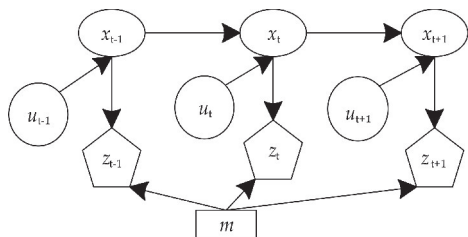


图 1 SLAM 问题示意图

SLAM 问题用数学语言描述为求解如下概率分布:

$$\text{Bel}(x_t) = p(x_t, m \mid u_{1:t}, z_{1:t})$$

$$\text{或 } \text{Bel}(x_{0:t}) = p(x_{0:t}, m \mid u_{1:t}, z_{1:t}) \quad (1)$$

当前,求解 SLAM 问题的方法可大致分为两大类:一类是基于滤波的方法,另一类则是基于图优化的方法.其中,基于滤波器的方法由于其算法简单而被大量应用于 SLAM 中^[2-4],但随着研究的不断深入,SLAM 的应用范围也越来越大,当使用基于滤波的方法时,机器人每次移动只考虑当前状态,在建图时误差会不断累积,导致其最后构建出的地图与实际环境有差别,使其难以应用于较大环境下的地图创建.而基于图优化的方法在估计机器人运动轨迹时,会用到传感器的所有观测信息,在建图的过程中把对地图特征的描述转化为对运动轨迹的约束,提高了建图的效率与准确性,使其适用于较大环境下的地图创建.

目前,对基于图优化的建图算法研究越来越多,文献[5]使用激光雷达完成地图的构建,将基于图优化的方法应用到地图构建中提高了建图的效率;文献[6]使用双目相机完成地图的构建,将多层次松弛的方法应用在图优化的地图构建中,很好地

解决了因算法形成闭环而无法更新地图的问题;文献[7]使用深度相机完成地图的构建,并在建图时应用梯度下降方法,提高了 SLAM 的鲁棒性.目前,对于 SLAM 的研究主要集中在对地图构建算法的研究^[2-7],而对于传感器数据处理方面的研究较少,并且以上方法都是基于单一的距离传感器或视觉传感器,都存在着很多缺陷,例如,二维激光雷达所获取的信息会因为安装位置不同而受到影响,视觉传感器获取的信息会因为环境的变化而受到影响,因此导致实验效果仍然不佳.

针对移动机器人在未知环境下利用单一传感器进行地图构建时所出现的问题,本文提出利用基于图优化的算法构建地图,并在建图时将移动机器人的激光与视觉信息进行融合,使得构建出的地图与实际环境更加接近.

1 传感器数据处理

1.1 激光雷达数据处理

激光雷达通过旋转的方式扫描外界物体获得信息^[8],并以极坐标的形式表示为 $Z_l = [d_l, \theta_l]^T$,其中, θ_l 为激光雷达扫描时,目标点和激光雷达扫描起始位置之间的夹角,并且 $0^\circ < \theta_l < 360^\circ$, d_l 是目标到激光雷达的直线距离,将原始扫描数据转换至直角坐标,则表示形式为 $Z_l = [x, y]^T$,如图 2 所示.

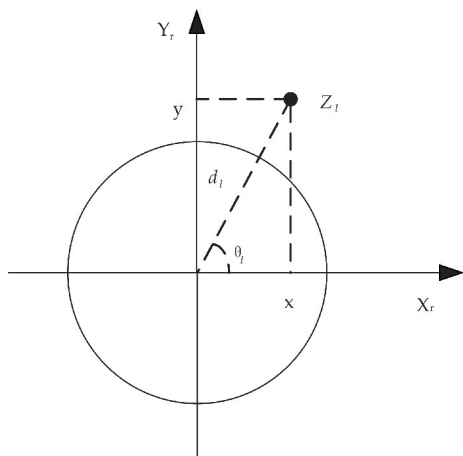


图 2 激光雷达扫描测量示意图

利用式(2),可将扫描得到的数据点转换至直角坐标系中.

$$\begin{cases} x = d_l \cos \theta_l \\ y = d_l \sin \theta_l \end{cases} \quad (2)$$

处理激光雷达数据时,可以将周围环境的信息抽象的表示为点、线等特征^[8].在扫描过的环境信息中可以得到线性与非线性的数据,若是线性的数

据则直接化为直线进行处理;若是非线性的数据则需要将这些数据变换为折线特征(即直线加角点),同时采用迭代的方法,对非线性区域中的角点进行寻找,直到扫描区域内不存在角点,由公式(3)可以计算出角点之间的距离.这个过程不断往复循环,直到最后可以形成 2D 环境地图.

$$d_b = | (x_i - x_1) \sin \delta + (y_i - y_1) \cos \delta | \quad (3)$$

式(3)中: d_b 为角点间的距离, (x_1, y_1) 为机器人当前的位置坐标, (x_i, y_i) 为扫描到的目标点的坐标, δ 为角点之间形成的连线与X轴的夹角.

1.2 深度相机数据处理

深度相机的数据处理主要是将深度相机获取到的图像数据转换为模拟激光数据^[9]. 深度相机能够通过相机模型将获取到的深度图像数据转换为模拟的二维激光雷达数据, 实现将三维数据压缩为二维数据的功能, 从而完成传感器之间的数据融合.

深度图像数据转换模拟激光数据的步骤如下:

(1) 计算图像坐标系下的点 $m(u, v)$ 在世界坐标系下的位置坐标 $M(X_w, Y_w, Z_w)$. 深度数据转激光数据的原理如图 3 所示.

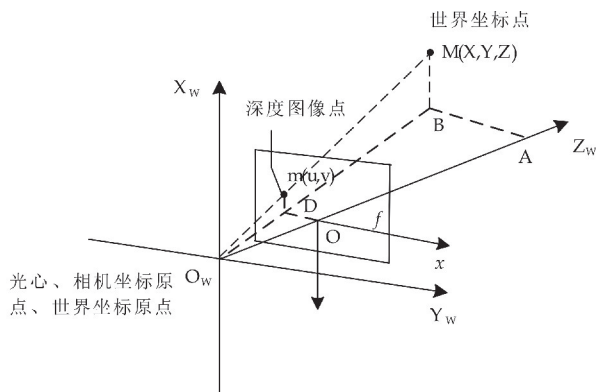


图 3 深度转激光原理图

利用相机模型能够完成世界坐标系与图像坐标系之间的转换^[10],如式(4)所示.

$$\mathbf{z}_c \begin{pmatrix} u \\ v \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} f/dx & 0 & u_0 \\ 0 & f/dy & v_0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} [\mathbf{R} \quad \mathbf{T}] \begin{bmatrix} x_w \\ y_w \\ z_w \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

式(4)中: (u, v) 为图像坐标系中的某一坐标点, (u_0, v_0) 为图像坐标系中心点, (x_w, y_w, z_w) 表示该点在世界坐标系下的坐标, 其中 z_c 表示目标到相机的距离. R, T 为摄像机的外参数, 用来表示旋转向量和平移向量; f 为内参数, 通过摄像机标定得到.

由于世界坐标系的原点与相机的原点重合,因

此没有平移和旋转向量,所以外参数矩阵 R、T 可以设置为

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \mathbf{T} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5)$$

由于在相机坐标系和世界坐标系下对于同一个目标的深度值相同,即 $Z_C = Z_W$. 因此公式可进一步简化为:

$$z_c \begin{pmatrix} u \\ v \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} f/dx & 0 & u_0 \\ 0 & f/dy & v_0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_w \\ y_w \\ z_c \\ 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

三维空间中任意一点的坐标,都能够从以上的变换矩阵公式推导得出,因此,图像点 $[u, v]^T$ 到世界坐标点 $[X_w, Y_w, Z_w]^T$ 的变换公式可以表示为:

$$\begin{cases} x_w = z_c \cdot (u - u_0) \cdot dx / f \\ y_w = z_c \cdot (v - v_0) \cdot dy / f \\ z_w = z_c \end{cases} \quad (7)$$

(2) 计算直线 AO 和 DO 的夹角 AOD, 计算公式如式(8)所示.

$$\theta = \arctan(x/z) \quad (8)$$

(3) 将角 AOD 投影到对应的激光扫描范围内. 已知激光雷达的扫描范围为 $[\alpha, \beta]$, 将该范围内的光束分为 N 份, 则可用数组 $laser[N]$ 来表示 $[\alpha, \beta]$ 内的所有激光数据. 因此点 M 投影到数组 $laser$ 中的索引值 n 可用式(9)计算.

$$n = (\theta - \alpha) / ((\beta - \alpha) / N) = N(\theta - \alpha) / (\beta - \alpha) \quad (9)$$

$laser[n]$ 的值为 M 在 x 轴上投影的点 D 到相机光心 O 的距离 r , 即

$$laser[n] = r = OD = \sqrt{z^2 + x^2} \quad (10)$$

因此,以激光雷达数据格式为标准对深度数据进行转换时,通过将深度图像在水平范围内取整数角度上的最小深度值作为激光雷达距离数据,相当于取三维深度数据的水平投影,并加上对应角度值,这样就完成了深度数据转换为激光雷达数据的过程,再将数据保存到激光传感器获取的数组中,完成了深度相机关于前方障碍物距离信息的获取。 $Ranges[]$ 数组体现了横向每个障碍点到相机的距离,完成数据获取后,将 $Ranges[]$ 数组中关于同一角度的较大的数据都用小数据来替换,这样就完成了对于障碍物在高度上的压缩,形成了二维平面地图。

2 传感器数据融合

当单独使用激光雷达或深度相机进行地图构建时都会存在一定的误差,因此本文先采用扩展卡尔曼滤波将激光雷达的数据与深度相机的数据进行融合,再利用贝叶斯估计的方法将深度相机与激光雷达分别生成的地图进行二次融合,来提高建图的准确性.

2.1 基于扩展卡尔曼滤波的数据融合

在本文设计的方案中,利用扩展卡尔曼滤波器融合传感器的数据时,因为激光雷达的测量精度相较于深度相机更高,所以将激光雷达的测量值作为观测值,将深度相机的测量值作为预测值,这样能保证融合效果更好.令 $X_t = [x_t, y_t, \theta_t]^T$ 作为系统的状态变量,扩展卡尔曼滤波数据融合的过程如下:

(1) 预测阶段

首先初始化移动机器人的位置和误差协方差.在状态预测阶段,利用机器人搭载的深度相机,采集到机器人运动数据,并将此值作为当前时刻系统输入 $U_{t+1} = (\Delta d_{t+1}, \Delta \theta_{t+1})$ 对下一时刻位姿的预测值,并对预测的误差协方差进行计算.由当前位姿预测 \hat{X}_{t+1}^- ,

$$\hat{X}_{t+1}^- = F(\hat{X}_t^+, U_{t+1}, 0) = \begin{bmatrix} \hat{x}_t^+ + \frac{\Delta d_{t+1}}{\Delta \theta_{t+1}} (\cos(\hat{\theta}_t^+ + \Delta \theta_{t+1}) - \cos(\hat{\theta}_t^+)) \\ \hat{y}_t^+ + \frac{\Delta d_{t+1}}{\Delta \theta_{t+1}} (\sin(\hat{\theta}_t^+ + \Delta \theta_{t+1}) - \sin(\hat{\theta}_t^+)) \\ \hat{\theta}_t^+ + \Delta \theta_{t+1} \end{bmatrix} \quad (11)$$

得到预测的协方差矩阵 $P_{t+1}^- = \nabla F_t P_t^- \nabla F_t^T$, 其中 ∇F_t 为状态方程的雅可比矩阵,

$$\nabla F_t = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \frac{\Delta d_t}{\Delta \theta_t} (-\sin(\hat{\theta}_t^+ + \Delta \theta_{t+1}) + \sin(\hat{\theta}_t^+)) \\ 0 & 1 & \frac{\Delta d_t}{\Delta \theta_t} (\cos(\hat{\theta}_t^+ + \Delta \theta_{t+1}) - \cos(\hat{\theta}_t^+)) \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (12)$$

(2) 观测阶段

将激光雷达的测量值 Z_S 作为系统测量值,

$$Z_S = H_{t+1} X_{t+1} \quad (13)$$

式(13)中: H_{t+1} 为激光雷达的观测矩阵.

(3) 观测的预测阶段

将深度相机的测量值 Z_V 作为预测的观测值,

$$Z_V = H_{t+1} \hat{X}_{t+1}^- \quad (14)$$

式(14)中: H_{t+1} 为深度相机观测矩阵,且与激光雷达的观测矩阵相同.

(4) 数据关联阶段

在对激光雷达和深度相机进行数据融合之前,还需要解决两个传感器的数据关联问题,目的是辨别两个传感器获取的信息是不是源自于外界环境中的同一个物体^[11].这是数据融合的前提,如果数据关联出错会导致对于环境目标的获取出现错误,最后无法构建出完整的地图.

根据激光雷达与深度相机获取的观测信息 Z_S, Z_V 之间的 Mahalanobis 距离^[12],来判断两个传感器获取到的数据的关联性,当距离小于设定阈值 χ^2 时,即则说明关联性较高.

$$D_{ij}^2 = \tau_i^T P_{t+1}^- \tau_i < \chi_{d,a}^2 \quad (15)$$

$$\tau_i = Z_S - Z_V \quad (16)$$

式(15)、(16)中: $d = \text{rank}(\tau_{ij})$, α 为可信度, τ_i 为测量的位置误差.当 Z_S, Z_V 中有多个特征相匹配时,则选取距离最近的两个特征作为最佳匹配,当完成了数据关联后就能够完成状态的更新.

(5) 更新阶段

首先计算卡尔曼增益 K_g ,利用多传感器的测量值修正之前的系统预测值,完成激光雷达采集的数据和深度相机采集的数据之间的融合,

$$K_g = P_{t+1}^- H_{t+1}^T (H_{t+1} P_{t+1}^- H_{t+1}^T)^{-1} \quad (17)$$

再利用卡尔曼增益计算传感器数据融合的最优估计值,

$$\hat{X}_{t+1}^+ = \hat{X}_{t+1}^- + K_g (Z_S - Z_V) \quad (18)$$

最后利用卡尔曼增益完成对协方差矩阵的更新,

$$P_{t+1}^+ = (I - K_g H_{t+1}) P_{t+1}^- \quad (19)$$

2.2 基于贝叶斯估计的地图融合

在通过扩展卡尔曼滤波完成对于传感器的数据融合后,如果激光雷达与深度相机观测到的信息没有完成数据关联,那么系统状态不会完成更新,之后两个传感器的数据也不会进行融合,环境中的某些障碍物就不会被检测出来,进而导致地图构建出现误差.因此在对两个传感器获取的数据完成一次融合后,还应该在分别生成局部地图之后,将两个传感器分别生成的局部地图进行二次融合,以保证构建的地图的准确性.

本文利用贝叶斯估计的方法将激光雷达和深度相机获得的局部地图完成二次融合.贝叶斯估计通过将传感器采集的环境信息转换成后验概率分

布函数^[13],并通过贝叶斯条件概率公式更新后验概率分布值,从而实现对多传感器的信息融合^[14].

贝叶斯估计可以描述为:通过已知的向量 Z , 估计未知的 m 维状态向量 X 并完成对于后验概率的计算,已知 t 时刻的概率为 $p=(x_t)$,且 k 组观测数据为 $Z_k=(Z_1,\cdots,Z_k)$,先验分布公式如下:

$$p(x_t \mid Z_t)=\frac{p(z_t \mid x_t)p(x_t \mid z_{t-1})}{p(z_t \mid z_{t-1})}$$

(20)

式(20)中: $p(z_t \mid x_t)$ 是基于传感器观测模型的似然函数; $p(x_t \mid z_{t-1})$ 是基于系统模型得到的前一时刻的先验分布; $p(z_t \mid z_{t-1})$ 表示当前时刻与上一时刻之间的状态变化.

在建图的初始阶段,由于环境信息未知,因此地图中存在障碍物和无障碍物的先验概率初始化均为 0.5.随着建图的进行,利用传感器不断扫描周围环境,通过多传感器获得的环境信息并利用贝叶斯估计得到传感器信息融合的公式如下所示:

$$P^0=\frac{P_L^0P_V^0}{P_L^0P_V^0+(1-P_L^0)(1-P_V^0)}$$

(21)

式(21)中: P^0 为融合后的地图存在障碍物的概率, P_L^0 和 P_V^0 分别为激光雷达和深度相机对于地图存在障碍物的概率的估计值.因此,在传感器信息融合之后,当 P^0 大于 0.5 时环境中存在障碍物,当 P^0 小于 0.5 时则不存在障碍物.

具体融合规则如表 1 所示,栅格地图属性分为三类:占据(O)、未占据(E)以及未知(U).

激光雷达 判断信息	深度相机判断信息		
	O	E	U
O	O	O	O
E	O	E	E
U	O	E	U

通过本文提出的方法得到的传感器数据融合构建地图的流程如图 4 所示.

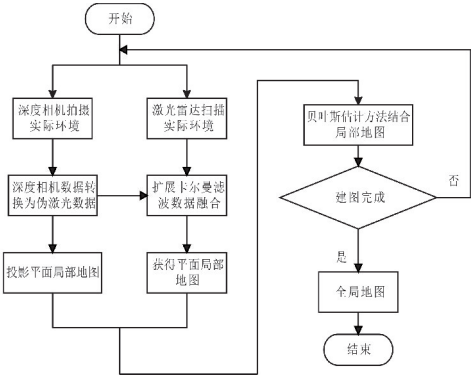


图 4 数据融合构建地图流程

3 移动机器人的地图构建

完成对传感器数据处理之后,可以利用融合后的传感器数据,采用基于图优化的算法完成地图的构建.基于图优化的地图构建算法由图构建和图优化构成,如图 5 所示.其中图构建包括相邻两帧传感器数据之间的匹配与回环检测,图优化包括对于运动姿态的优化^[15].

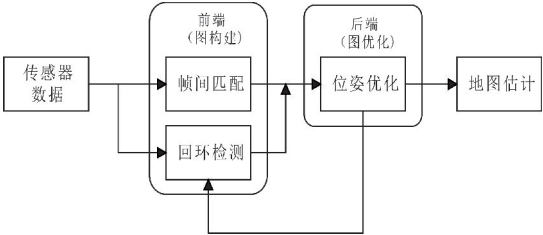


图 5 基于图优化的 SLAM 算法框架

如图 6 所示,基于图优化的方法通过对机器人的位姿和地图节点之间的最小均方误差的求解来完成对 SLAM 问题的求解:将各个时刻的位姿 x_i 及地图 m 中的路标点(P_1,P_2,\cdots,P_n) 看成一个个待优化的节点,将相邻位姿节点间的边作为一个约束条件,将位姿节点和路标点节点间的边作为另一个约束条件^[16],因此,建图的过程主要是通过传感器对环境的扫描匹配来建立位姿节点和路标点之间的约束关系,当满足这个约束关系时,找到最佳的位姿节点 x_i 和地图 m 值,同时让总体的误差平方和最小,以此来完成地图的构建^[17].

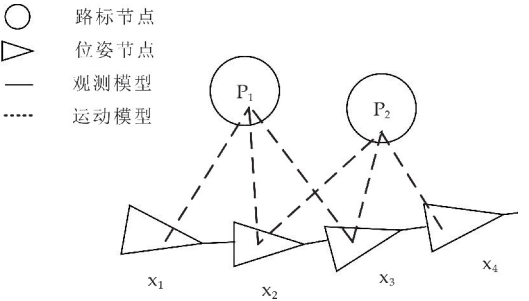
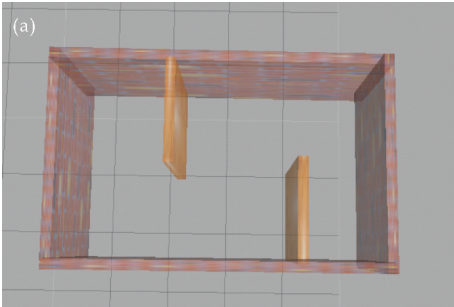


图 6 基于图优化模型的 SLAM

在机器人仿真软件中搭建环境模型,并分别对基于滤波和基于图优化的地图构建算法进行仿真.其中,如图 7(a)所示为仿真环境图,图 7(b)为滤波算法创建的环境地图,图 7(c)为图优化算法创建的环境地图.通过对比图 7(b)和图 7(c)可以发现,基于滤波的建图算法在构建地图的过程中,由于数据不能及时更新,导致误差不断被累积^[18],因此构建出的地图与实际地图相差较大.而基于图优化算法构建的地图,通过对传感器的连续帧数据的提取,完成对位姿轨迹的确定^[19],并构建出位姿

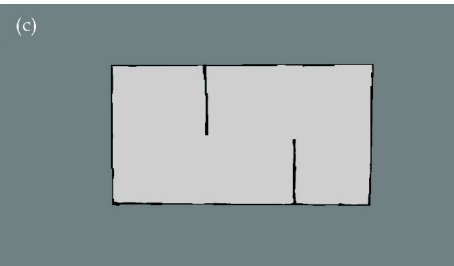
图,同时将得到的位姿图用回环检测进行校正,最后通过位姿优化消除建图中产生的误差,得到与仿真环境基本一致的地图。



(a) GAZEBO 仿真环境图



(b) 滤波算法创建的地图



(c) 图优化算法创建的地图

图 7 实际地图及算法仿真对比图

4 实验结果及分析

本文利用一台履带式的移动机器人进行实验,如图 8 所示。系统硬件框图如图 9 所示,系统由上位机和下位机两部分构成,其中下位机系统由 STM32、电机驱动电路、惯性测量单元组成,上位机系统由树莓派、深度相机和激光雷达组成,通过树莓派的 WIFI 模块可以远程连接 PC 端,并且通过 PC 端完成对机器人的远程控制,最后,环境地图的构建结果将在 PC 端的 Rviz 中显示^[20]。

实验环境如图 10(a)和图 11(a)所示,分别是大小为 6.0 mm×0.8 m 的简单走廊环境和大小为 6.0 m×5.0 m 的较复杂室内环境,其中室内环境包含桌椅、箱子等障碍物。在实际应用时,由于二维激光雷达获取的信息会受到安装位置的影响,深度相机获取的信息会受到环境光线的影响,因此都会

出现因为漏检障碍物而导致构建的环境地图精度不高的情况,所以通过设计这两种环境进行地图构建实验,将两个传感器获取的信息相融合,来验证本文提出的方法的可靠性。

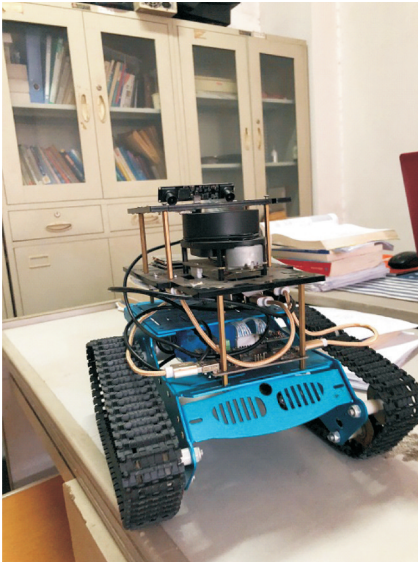


图 8 移动机器人模型

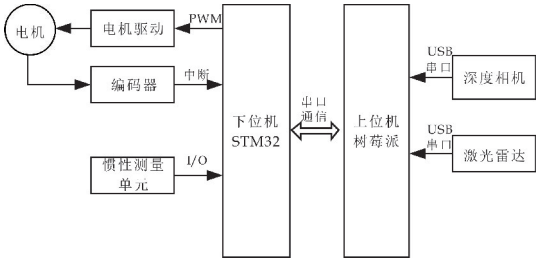


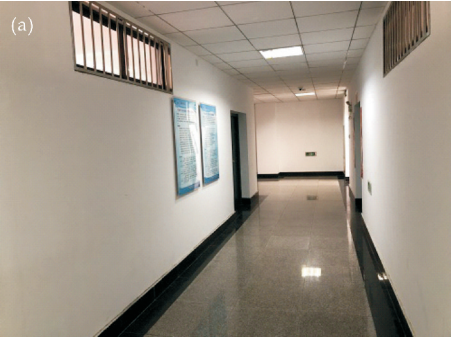
图 9 系统硬件框图

图 10(b)和图 11(b)为仅使用激光雷达对环境进行建图。可以看出,当只使用激光雷达进行建图时,随着时间的推移,建图误差越来越大,构建出的地图与实际环境不一致,并且由于受激光雷达安装位置的影响,有些障碍物如椅子(B、C、D、E)的某些部分没有在扫描平面内,因此导致扫描获得的地图信息不够全面,造成建图精度低、噪点多的问题。

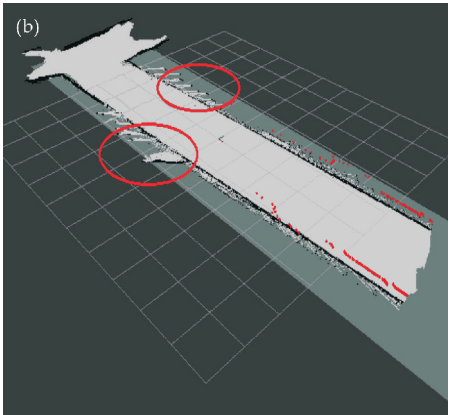
图 10(c)和图 11(c)为仅使用深度相机对环境进行建图。当只有深度相机完成地图构建时,虽然深度相机相对于激光传感器能够获取到环境的三维信息,对于障碍物的检测更加准确,但是深度相机的拍摄精度容易受到环境光线的影响,因此在建图的准确性上较差。

将深度相机与激光雷达的数据融合以后,构建的地图如图 10(d)和图 11(d)所示。通过对比可以发现,将两个传感器获取的信息融合之后,有效地弥补了单一传感器扫描环境的局限性,克服了复杂环境的干扰,使构建的地图更加完整,构建的地图

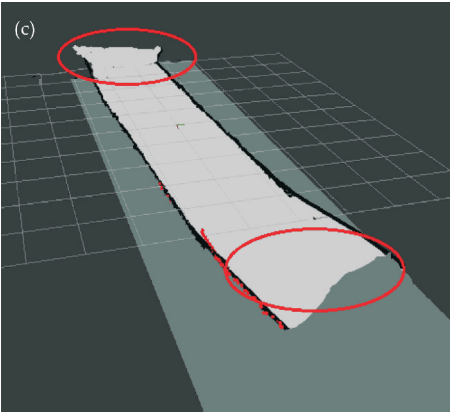
与真实环境更接近,同时地图上的噪点也更少.



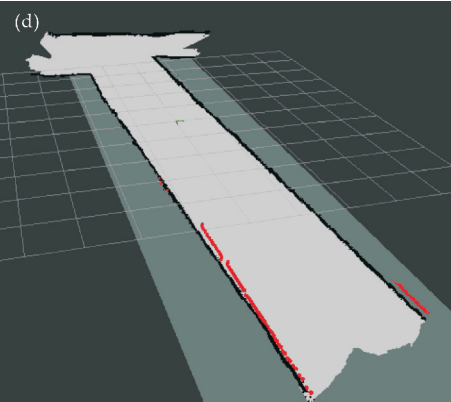
(a)走廊环境



(b)激光雷达构建地图

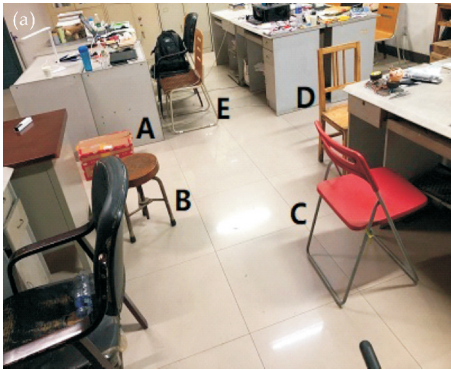


(c)深度相机构建地图

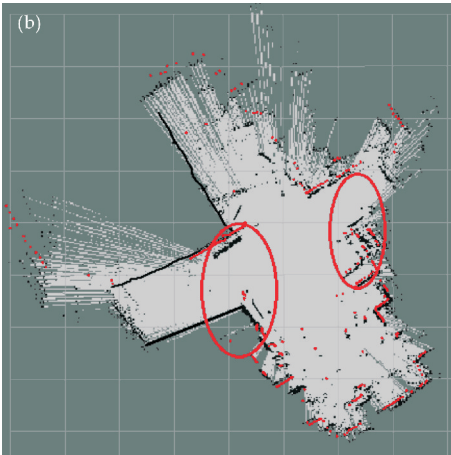


(d)数据融合后构建地图

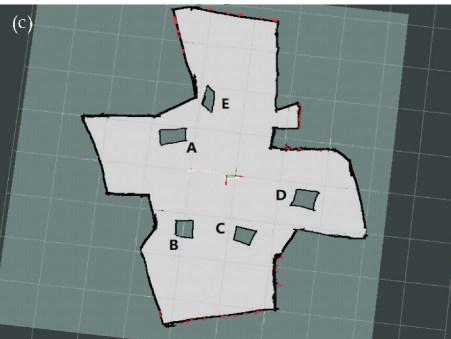
图 10 走廊环境下构建的地图



(a)室内环境



(b)激光雷达构建地图



(c)深度相机构建地图

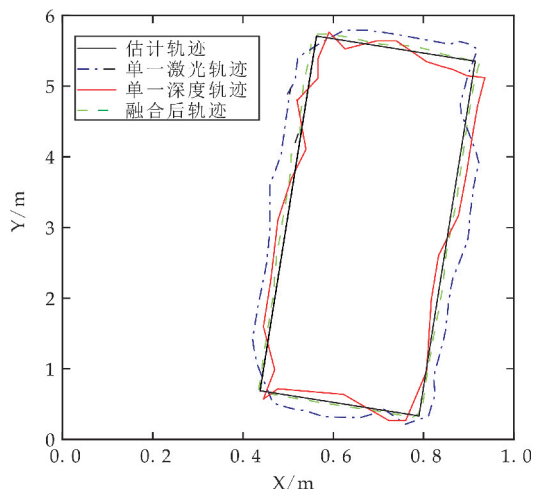


(d)数据融合后构建地图

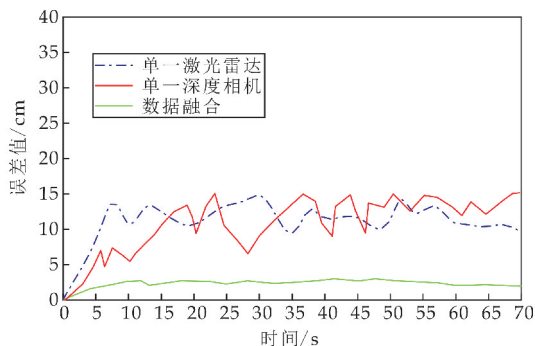
图 11 室内环境下构建的地图

移动机器人对于环境地图的构建精度测试可以转换为机器人在环境中移动时对于运动轨迹的

精度测试^[21]. 机器人在不同环境下的运动轨迹的对比图,如图 12(a)和图 13(a)所示. 图 12(b)和图 13(b)所示为数据融合前后机器人运动轨迹的均方根误差对比,可以看出,数据融合后的机器人运动轨迹明显优于融合之前,并且走廊环境下的均方根误差在 3 cm 左右,室内环境下的均方根误差在 8 cm 左右,均小于数据融合之前的误差,同时曲线波动幅度更小且更稳定,表明了数据融合之后构建的地图更精确,更符合真实环境,从而验证了本文算法的准确性.

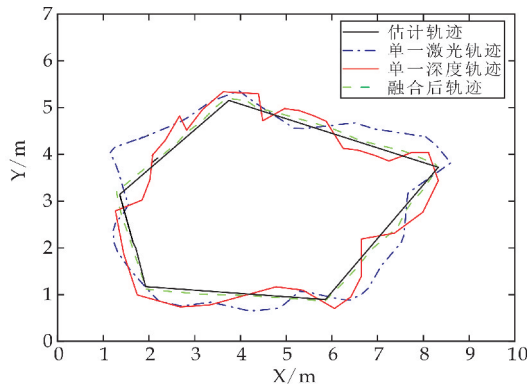


(a)走廊环境下不同轨迹对比

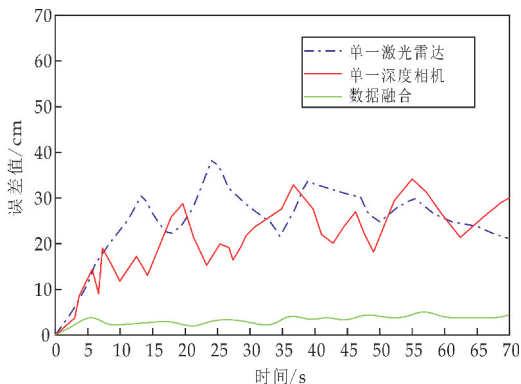


(b)数据融合前后的均方根误差

图 12 走廊环境下运动轨迹和误差对比



(a)室内环境下不同轨迹对比



(b)数据融合前后的均方根误差

图 13 室内环境下运动轨迹和误差对比

5 结论

本文提出了一种将激光雷达和深度相机信息融合的地图构建方法,先利用扩展卡尔曼滤波器将移动机器人获取的深度视觉数据与激光雷达的数据进行融合,再利用贝叶斯估计的方法将激光雷达与深度相机分别建立的局部地图进行二次融合,并在构建地图时采用基于图优化的地图构建算法,在完全未知的环境中,完成对环境地图的准确构建. 实验结果表明,利用本文提出的多传感器信息融合的方法,获得的环境信息更加全面,提高了地图构建的可靠性和准确性,并且有效提高了移动机器人在 SLAM 时的鲁棒性.

参考文献

- [1] 梁明杰, 闵华清, 罗荣华. 基于图优化的同时定位与地图创建综述[J]. 机器人, 2013, 35(4): 500-512.
- [2] Hess W, Kohler D, Rapp H, et al. Real-time loop closure in 2D LIDAR SLAM[C]// IEEE International Conference on Robotics and Automation, Warsaw: IEEE, 2016: 1 271-1 278.
- [3] 周绍磊, 吴修振, 刘刚, 等. 一种单目视觉 ORB-SLAM/INS 组合导航方法[J]. 中国惯性技术学报, 2016, 24(5): 633-637.
- [4] 朱磊, 樊继壮, 赵杰, 等. 改进粒子滤波器的移动机器人同步定位与地图构建方法[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(4): 39-45.
- [5] Rosen D M, Duhadway C, Leonard J J. A convex relaxation for approximate global optimization in simultaneous localization and mapping[C]// IEEE International Conference on Robotics and Automation, Budapest: IEEE, 2015: 5 822-5 829.
- [6] Kaess M. Incremental smoothing and mapping[J]. IEEE Transactions on Robotics, 2008, 24(6): 1 365-1 378.
- [7] Endres F, Hess J, Engelhard N, et al. An evaluation of the RGB-D SLAM system[C]// IEEE International Conference on Robotics and Automation, Honolulu: IEEE, 2012: 1 691-1 696.
- [8] 罗元, 傅有力, 程铁风. 基于改进 Rao-Blackwellized 粒子滤波器的同步定位与地图构建[J]. 控制理论与应用, 2015, 32(2): 267-272.

[9] 李 同,张奇志. 基于 ORB 词袋模型的 SLAM 回环检测研究[J]. 信息通信,2017(10):20-25.

[10] Rublee E,Rabaud V,Konolige K,et al. ORB: An efficient alter-native to SIFT or SURF[C]// IEEE International Conference on Computer Vision. Barcelona: IEEE,2011: 2 564-2 571.

[11] 王亚龙,张奇志,周亚丽. 基于 RGB-D 相机的室内环境 3D 地图创建[J]. 计算机应用研究,2015,32(8):2 533-2 537.

[12] 张 毅,杜凡宇,罗 元,等. 一种融合激光和深度视觉传感器的 SLAM 地图创建方法[J]. 计算机应用研究,2016,33(10):2 970-2 972.

[13] 朱倚娴,程向红,周 玲,等. 组合导航系统中异步多传感器信息融合算法[J]. 东南大学学报(自然科学版),2018,48(2):195-200.

[14] 陈晓飞,凌有铸,陈孟元. WSNs 环境下基于高斯混合容积卡尔曼滤波的移动机器人定位算法[J]. 传感技术学报,2017,30(1):133-138.

[15] 邓 轲,金 光,江先亮. 基于 ROS 的室内导航机器人设计与实现[J]. 无线通信技术,2018,27(4):27-30.

[16] 宫婉婷,孙作雷,潘 盼. 基于二维激光的机器人室内构图[J]. 微型机与应用,2017,36(18):55-58,62.

[17] Hsu C,Yang C,Chien Y,et al. Computationally efficient algorithm for vision-based simultaneous localization and mapping of mobile robots[J]. Engineering Computations,2017,34(4):1 217-1 239.

[18] 陈 劭,郭宇翔,高天啸,等. 移动机器人 RGB-D 视觉 SLAM 算法[J]. 农业机械学报,2018,49(10):38-45.

[19] 张 震,郑 宏,周 璇. 一种结合 ORB 特征和视觉词典的 RGB-D SLAM 算法[J]. 计算机工程与应用,2018,54(12):170-176.

[20] Valente M,Joly C,Fortelle A D L. Evidential SLAM fusing 2D laser scanner and stereo camera[J]. Unmanned Systems,2019,7(3):149-159.

[21] Henry P,Krainin M,Herbst E,et al. RGB-D mapping: Using kinect-style depth cameras for dense 3D modeling of indoor environments[M]. Berlin:Experimental Robotics,2014.

【责任编辑:蒋亚儒】

~~~~~  
(上接第 150 页)

[10] 顾恒乐,聂生东. 多模医学图像配准和融合方法及其临床应用进展[J]. 中华放射肿瘤学杂志,2016,25(8):902-906.

[11] Lin,D Fuentes,A Chandler,et al. TU-H-CAMPUS-IeP3-03: Validation of image registration methods for brain magnetic resonance imaging[J]. Medical Physics,2016,43(6):3 785-3 785.

[12] Neil K Savalia,Phillip F Agres,Micaela Y Chan,et al. Motion-related artifacts in structural brain images revealed with independent estimates of in-scanner head motion[J]. Human Brain Mapping,2016,38(1):472-492.

[13] Sanjay Konakondla,Cameron J Brimley,Jesna Mathew Sublett,et al. Multimodality 3D superposition and automated whole brain tractography: Comprehensive printing of the functional brain[J]. Cureus,2017,9(9):45-59.

[14] Yang Zhang,Yan Cao,George L. Shih,et al. Extent of signal hyperintensity on unenhanced T1-weighted brain MR images after more than 35 administrations of linear gadolinium-based contrast agents[J]. Radiology,2016,282(2):152 864.

[15] Zhenyu Tang,Sahar Ahmad,Pew Thian Yap,et al. Multi-atlas segmentation of MR tumor brain images using low-rank based image recovery[J]. IEEE Transactions on Medical Imaging,2018,37(10):2 224-2 235.

[16] Venkateswararao Cherukuri,Peter Ssenyonga,Benjamin C. Warf,et al. Learning based segmentation of CT brain images: Application to post-operative hydrocephalic scans[J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering,2018,65(8):1 871-1 884.

[17] Yongqin Zhang,Feng Shi,Jian Cheng,et al. Longitudinally guided super-resolution of neonatal brain magnetic resonance images[J]. IEEE Transactions on Cybernetics,2019,49(2):662-674.

[18] 白瑞君,李 众,张启尧,等. 一种改进的深度卷积神经网络图像去噪算法[J]. 科学技术与工程,2019,19(36):247-252.

[19] Yuhong Li,Fucang Jia,Jing Qin. Brain tumor segmentation from multimodal magnetic resonance images via sparse representation[J]. Artificial Intelligence in Medicine,2016,73(5):1-13.

[20] Xiaofeng Li,Yanwei Wang,Dong Li. Medical data stream distribution pattern association rule mining algorithm based on density estimation[J]. IEEE Access,2019,7(1):141 319-141 329.

[21] Anupama Namburu,S Srinivas Kumar,Sreenivasa Reddy Edara. Generalized rough intuitionistic fuzzy c-means for MR brain image segmentation[J]. IET Image Processing,2017,11(9):777-785.

[22] 史文旭,江金洪,鲍胜利. 改进卷积神经网络在腺癌病理图像分类中的应用[J]. 科学技术与工程,2019,19(35):279-285.

[23] 李明爱,崔 燕,杨金福,等. 基于 HHT 和 CSSD 的多域融合自适应脑电特征提取方法[J]. 电子学报,2013,41(12):2 479-2 486.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2021)03-0160-06

# 基于虚拟直流机技术的微网储能装置 充放电策略研究

陈景文, 周 媛, 田毅韬, 李晓飞

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**由于微电网储能变流器具有弱阻尼、低惯性且响应速度快等特性,其工作过程会对微电网母线电压产生较大冲击,为了增大储能变流器的惯性,提出一种虚拟直流机控制策略.将虚拟直流发电机(VDG)控制方法与储能装置充放电过程相结合,在变流器恒压双闭环的基础上加入虚拟直流发电机环节,通过调节阻尼和惯性,可有效改善储能变流器充放电过程对微电网母线电压的冲击.本文首先建立微电网结构,然后分析虚拟直流电机技术的原理,将其应用于微电网储能变流器的控制中并进行小信号稳定性分析.最后,通过 Matlab/Simulink 仿真验证,表明相较于传统 PI 控制,虚拟直流发电机控制策略具有更好的调节性能.

**关键词:**微电网; 储能变流器; 虚拟直流发电机; 控制策略

**中图分类号:**TM743      **文献标志码:** A

## Research on charging and discharging strategy of microgrid energy storage device based on virtual DC machine technology

CHEN Jing-wen, ZHOU Yuan, TIAN Yi-tao, LI Xiao-fei

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

**Abstract:**Due to the characteristics of weak damping, low inertia and fast response speed of microgrid energy storage converter,its working process will have a great impact on the microgrid bus voltage. In order to increase the inertia of energy storage converter,a virtual DC machine control strategy is proposed. The virtual DC generator (VDG) control method combined with the charging and discharging process of the energy storage device. Virtual DC generator is added to the converter based on constant voltage double closed loop. It can effectively improve the impact of charging and discharging process of energy storage converter on the microgrid's bus voltage by adjusting damping and inertia. In this paper, firstly,the structure of microgrid is established,and then the principle of virtual DC motor technology is analyzed, which is applied to the control of microgrid energy storage converter and small signal stability analysis was carried out. Finally, according to the Matlab/Simulink simulation results show that the virtual DC generator control strategy has better regulation performance than

the traditional PI control.

**Key words:** microgrid; energy storage converter; virtual DC generator; control strategy

0 引言

随着微电网的不断发展,由分布式光伏电源和储能单元构成的光储微网系统得到了广泛应用<sup>[1]</sup>. 储能单元通过储能变流器实现储能与微电网之间的能量交换. 但由于储能变流器的低惯性、弱阻尼和快速性等特征,会使直流母线电压产生瞬时冲击和震荡,最终导致电能质量受到影响. 因此,改善储能变流器的性能,采取有效的控制措施以维持母线电压的稳定是亟待解决的重要问题.

储能变流器常见的控制策略有比例积分(PI)控制、下垂控制<sup>[2]</sup>、模糊控制、神经网络控制、反步法控制等. 其中,传统 PI 控制方法通过对储能变流器进行控制可以保持直流母线电压的稳定,但该方法不易进行参数整定且系统缺乏惯性支撑,使直流母线电压易受到扰动带来的影响,不利于直流微电网稳定性的提升<sup>[3,4]</sup>;文献[5]采取下垂控制方法来控制变流器,根据各微源的重要程度,其特性被划分为不同等级. 各单元的下垂特性依据直流电压进行实时调整,但当系统有新增单元时,原来的下垂特性曲线将不再适用,控制过程复杂<sup>[5]</sup>;模糊控制的鲁棒性较强,但其稳态精度较低,缺乏一个系统的方法来建立模糊规则<sup>[6,7]</sup>;神经网络控制的容错性较强,但存在计算量大、收敛速度慢的问题<sup>[8,9]</sup>;反步法控制计算量很大,且鲁棒性较差<sup>[10,11]</sup>. 以上控制方法虽然对储能变流器均起到一定的控制作用,但简单方法存在较大的震荡和冲击,复杂方法虽可以抑制震荡和冲击,却计算量大,难以达到控制的实时性要求. 因此,寻求一种介于二者之间的方法很有必要.

虚拟同步发电机(Virtual Synchronous Generator, VSG)技术能够利用发电机的特性及优势,采用稳健的、柔性的控制方案. 通过对逆变器进行控制,使其拥有同步发电机的惯量和阻尼特性,往电网中导入一定的“惯量”,进而降低变流器工作过程对电网的冲击. 虚拟同步发电机技术具有很大的优势,因此越来越多的人投入到虚拟同步发电机技术的研究当中<sup>[12-15]</sup>. 因 VSG 技术主要被应用于交流微网变流器(逆变器),借助这一研究基础,针对直流变换器,虚拟直流机技术(VDCM)应运而生. 文献[16]提出一种基于虚拟直流发电机技术的负荷变流器,该方法用虚拟直流发电机技术(Virtual

Direct current Generator, VDG)来控制直流变换器,当负荷产生变化时,能够舒缓并恢复受扰动的负荷侧电压,进而提高负荷侧电压的稳定性<sup>[16]</sup>. 文献[17]提出了一种新型能量路由器及其控制策略,在交流侧接口处采取虚拟同步电机控制,直流侧接口处采取虚拟直流电机控制,提高了能量路由器的惯性和阻尼,增强了系统的稳定性. 文献[18]在文献[17]的基础上,分析了电压源型和电流源型两种微源的虚拟直流发电机控制策略的不同,并把该策略应用于光伏系统的控制中. 上述文献所采用的虚拟直流电机控制方法有效的提升了相应系统的稳定性,但只考虑了虚拟直流电机技术对负荷侧电压、能量路由器及光伏单元的控制作用,对于虚拟直流电机控制储能变流器(DC/DC 变换器)的工作特性未作深入研究.

基于此,论文将虚拟直流发电机控制方法与储能装置充放电过程相结合,在变流器恒压双闭环的基础上加入虚拟直流发电机环节,通过调节阻尼和惯性,可有效改善储能变流器充放电过程对微电网母线电压的冲击. 在 Matlab/Simulink 软件平台上分别对恒压双闭环控制和加入虚拟直流发电机控制后的系统进行建模仿真,验证 VDG 控制策略的有效性及其优越性.

1 微电网结构

本文以目前应用最广泛的光储直流微电网作为研究对象,其系统结构如图 1 所示. 主要由分布式光伏发电单元、储能单元、并网变流器、电网和交流负荷单元构成,各单元通过能量转换装置与直流母线连接.

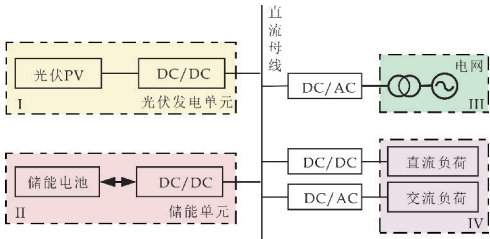


图 1 光储微电网系统结构

储能单元是光储直流微电网系统的重要组成部分,由于分布式能源自身的不稳定性,无法保证电能质量,储能单元能够在稳定电能输出的同时,解决电压跌落问题. 能量转换装置包括光伏变流



器、并网及负荷变流器以及储能变流器,为了光伏的最大化利用,光伏变流器采用 MPPT 工作模式. 储能变流器一般采取电压外环电流内环的双环控制方式,因储能变流器在充放电过程中的低阻尼和低惯性特征,会对直流母线电压产生瞬时较强冲击. 因此,论文在储能变流器电压电流双环控制中加入虚拟直流发电机控制模块,引入虚拟阻尼和惯性,以有效抑制储能变流器充放电过程对母线电压产生的冲击.

2 虚拟直流电机控制策略

虚拟直流电机控制策略可使电力电子设备模拟旋转电机所具备的转动惯量和阻尼特性,从而应对因扰动引起的电压突变问题,以提升系统的稳定性. 本节将由直流电机的基本方程(机械方程和电磁方程)引出虚拟直流电机控制策略的原理,提出基于虚拟直流机控制策略的储能 DC/DC 变流器控制方法.

2.1 虚拟直流发电机原理

虚拟直流电机控制策略分为虚拟直流电动机(VDM)和虚拟直流发电机(VDG)控制策略,论文以虚拟直流发电机控制策略为例,研究虚拟直流机技术的原理及其有效性.

虚拟直流发电机控制策略包括直流母线电压调节、虚拟直流发电机控制以及电枢电流跟踪控制部分,其中,虚拟直流发电机控制部分主要由直流发电机的数学模型构成.

图 2 所示为直流发电机的输入输出回路, $E$  为直流发电机的电枢电压, $U$  为机端电压, $R_a$ 、 $I_a$ 、 $R_L$  分别为电枢回路总电阻、电枢电流以及负载.

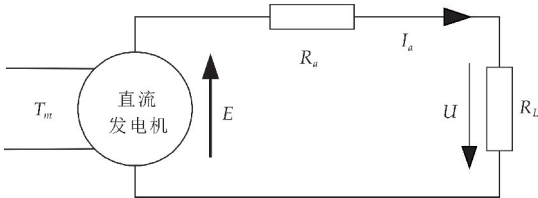


图 2 直流发电机输入输出回路

在虚拟直流发电机控制策略中,引入的直流电机基本方程(数学模型)如下<sup>[19]</sup>:

机械方程(运动方程):

$$\begin{cases} T_m - T_e - D(\omega - \omega_0) = J \frac{d\omega}{dt} \\ T_e = \frac{P_e}{\omega} \end{cases} \quad (1)$$

电磁方程:

$$\begin{cases} U = E - I_a R_a \\ E = C_T \phi \omega \end{cases} \quad (2)$$

式(1)、(2)中: $T_m$  和  $T_e$  分别是机械转矩和电磁转矩; $D$  是阻尼系数; $\omega$  和  $\omega_0$  分别是实际角速度和额定角速度; $J$  是转动惯量; $P_e$  为直流电机电磁功率; $C_T$  和  $\Phi$  分别为转矩系数和每极磁通.

由以上两组方程可知,在转动惯量  $J$  和阻尼系数  $D$  的作用下,当直流发电机机械功率发生突变时,它的机械角速度变化平缓. 此时,直流发电机的感应电动势和输出电压变化平稳,而不是突变.

2.2 虚拟直流发电机控制策略

图 3 所示为虚拟直流电机模型,可将 DC/DC 变换器等效成一个二端口网络. 在光储直流微网中,针对虚拟直流电动机,端口  $U_1$ 、 $I_1$  接直流母线,  $U_2$ 、 $I_2$  接负荷;针对虚拟直流发电机,  $U_1$ 、 $I_1$  接新能源电源,  $U_2$ 、 $I_2$  接直流母线.

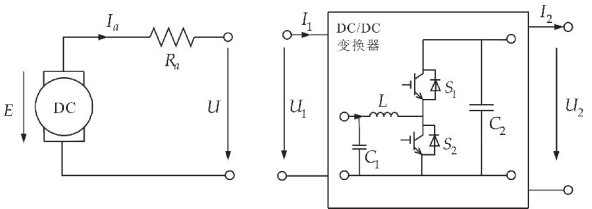


图 3 虚拟直流电机模型

图 4 是由直流发电机的基本方程建立的 VDG 控制策略. 该控制策略主要由三大部分构成,分别是直流母线电压调节控制、虚拟直流发电机控制和电枢电流跟踪控制.

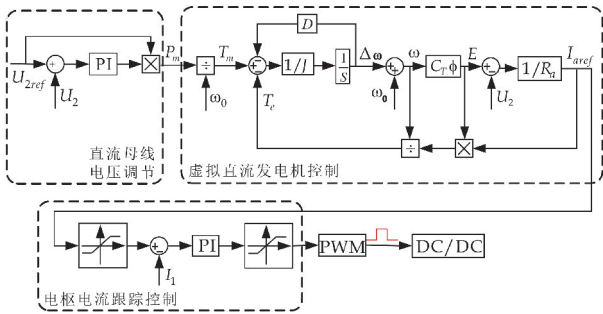


图 4 虚拟直流发电机控制策略

(1) 直流母线电压调节控制

如图 5 所示,将 DC/DC 变换器端口电压给定值(直流母线电压参考值)  $U_{2ref}$  与实测值  $U_2$  (检测所得的直流母线电压)比较,通过 PI 调节后,将所得值作为电流值,与端口电压给定值  $U_{2ref}$  相乘,得到机械功率  $P_m$ .

(2) 虚拟直流发电机控制部分

机械功率  $P_m$  与额定角速度  $\omega_0$  相除,得到机械转矩  $T_m$ ,再由直流发电机机械方程与电磁方程,计算得到电枢电流参考值  $I_{aref}$ .

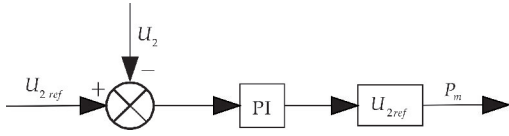


图5 直流母线电压调节模块

### (3) 电枢电流跟踪控制

由虚拟直流发电机控制部分得到电流参考值  $I_{aref}$ ，经过电枢电流跟踪控制模块，生成控制 DC/DC 变换器的 PWM 信号，如图 6 所示。

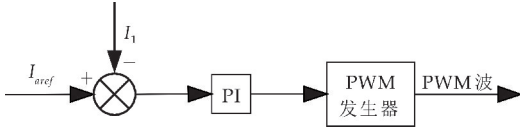


图6 电枢电流跟踪模块

虚拟直流电动机和虚拟直流发电机在直流微电网的储能控制策略中略有不同，其区别在于：

#### (1) 当负荷突然增加

直流母线电压  $U_2$  低于直流母线电压参考值  $U_{2ref}$  时，储能单元为填补功率缺额，需要进行放电。此时，虚拟直流电机处于虚拟直流发电机状态，机械转矩  $T_m$  为驱动转矩，通过提高角速度，可以稳定直流母线电压。

#### (2) 当负荷突然减少

直流母线电压  $U_2$  高于直流母线电压参考值  $U_{2ref}$  时，储能需吸收多余能量进行充电。此时，虚拟直流电机处于电动机状态，电磁转矩  $T_e$  是驱动转矩，通过降低角速度，以维持直流母线电压的稳定。

通过上述虚拟直流发电机控制策略，可以使储能变流器输出端的外特性与直流发电机输出端的外特性相一致。

### 2.3 参数分析

通过对虚拟直流发电机控制策略的原理分析，可得到图 7 所示的 VDG 小信号模型。

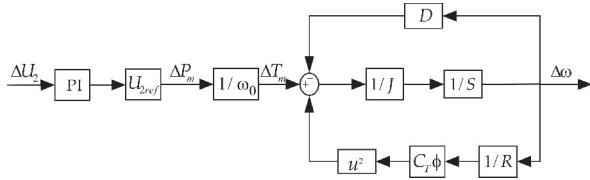


图7 VDG 小信号模型

$$P = \frac{E - U}{R} E = \frac{(C_T \phi \omega)^2}{R} - \frac{UC_T \phi \omega}{R} \quad (3)$$

结合式  $T = P/\omega$ ，可得电磁转矩偏差与角速度偏差之间的传递函数：

$$\frac{\partial T}{\partial \omega} = \frac{(C_T \phi)^2}{R} \quad (4)$$

基于图 7，可得到图 8 所示的 VDG 小信号简化模型：

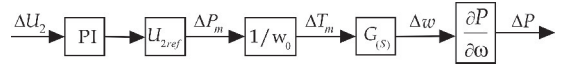


图8 VDG 小信号简化模型

其中，传递函数  $G_{(s)}$  可表示为：

$$G_{(s)} = \frac{\frac{1}{JS}}{D + \frac{\partial T}{\partial \omega}} = \frac{R}{RJS + DR + (C_T \phi)^2} \quad (5)$$

进而可得到功率调节输出  $\Delta P$  与直流母线电压偏差之间的传递函数：

$$G'_{(s)} = \frac{\Delta P}{\Delta U} = \frac{U_0}{\omega_0} G_{PI(s)} G_{(s)} \frac{\partial P}{\partial \omega} = \frac{U_0}{\omega_0} \left( k_p + \frac{k_i}{s} \right) \frac{R}{RJS + DR + (C_T \phi)^2} \left[ \frac{2(C_T \phi)^2 \omega_0}{R} - \frac{U_0 C_T \phi}{R} \right] \quad (6)$$

由极值定理，得：

$$G'_{(s)} \Big|_{s=0} = \frac{\Delta P}{\Delta U} \Big|_{s=0} = \frac{U_0}{\omega_0} k_p \frac{R}{DR + (C_T \phi)^2} \left[ \frac{2(C_T \phi)^2 \omega_0}{R} - \frac{U_0 C_T \phi}{R} \right] \propto \frac{1}{D} \quad (7)$$

由式(7)可知，当采用 VDG 控制 DC/DC 变换器时，直流母线电压受扰后，其功率响应与阻尼参数  $D$  成反比。即虚拟直流发电机控制策略的引入能够响应母线电压扰动，可减缓母线上的功率波动，使系统的稳定性得以提升。

### 3 系统小信号建模及分析

选取非隔离型双向 Buck-Boost 变换器作为系统中的 DC/DC 变换器，建立其小信号等效电路如图 9 所示，将储能装置作为低压侧，直流母线作为高压侧。其中， $R_L$  是电感等效电阻； $d$  是占空比； $U_H$  和  $U_L$  分别是高低压侧电压， $I_H$  和  $I_L$  分别是高低压侧电流； $\hat{d}$  是占空比的小扰动信号； $\hat{u}_H$  和  $\hat{u}_L$  分别是高低压侧电压小扰动信号， $\hat{i}_H$  和  $\hat{i}_L$  分别是高低压侧电流小扰动信号； $C$  为滤波电容。

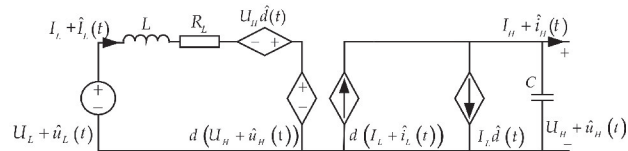


图9 非隔离型双向 Buck-Boost 变换器小信号等效电路

结合图 9 并进行理论推导，可得到各个环节的传递函数，其结果如下所示：

$$\left\{ \begin{aligned} G_{i_L u_L}(s) &= \frac{\hat{i}_L}{\hat{u}_L} = \frac{sC}{s^2 CL + sCR_L + d^2} \\ G_{i_L i_H}(s) &= \frac{\hat{i}_L}{\hat{i}_H} = \frac{d}{s^2 CL + sCR_L + d^2} \\ G_{i_L d}(s) &= \frac{\hat{i}_L}{\hat{d}} = \frac{sCU_H + dI_L}{s^2 CL + sCR_L + d^2} \\ G_{u_H u_L}(s) &= \frac{\hat{u}_H}{\hat{u}_L} = \frac{d}{s^2 CL + sCR_L + d^2} \\ G_{u_H d}(s) &= \frac{\hat{u}_H}{\hat{d}} = \frac{(sL + R_L)I_L - dU_H}{s^2 CL + sCR_L + d^2} \\ G_{u_H i_H}(s) &= \frac{\hat{u}_H}{\hat{i}_H} = \frac{sL + R_L}{s^2 CL + sCR_L + d^2} \\ G_{PI-u_H} &= \frac{sk_{P-u_H} + k_{I-u_H}}{s} \\ G_{PI-i_L} &= \frac{sk_{P-i_L} + k_{I-i_L}}{s} \\ G_k &= \frac{U_{2ref}}{U_L} \\ G_{VDG}(s) &= \frac{U_{2ref}C_T\Phi R_a}{\omega_0(JR_as + (C_T\Phi)^2 + DR_a)} \end{aligned} \right. \quad (8)$$

式(8)中: $k_{P-u_H}$ 和 $k_{I-u_H}$ 分别为电压环 PI 控制器的比例、积分系数; $k_{P-i_L}$ 和 $k_{I-i_L}$ 分别为电流环 PI 控制器的比例、积分系数。

根据图 9 及以上相关环节传递函数,建立加入 VDG 后的双向 Buck-Boost 变换器小信号模型,如图 10 所示。

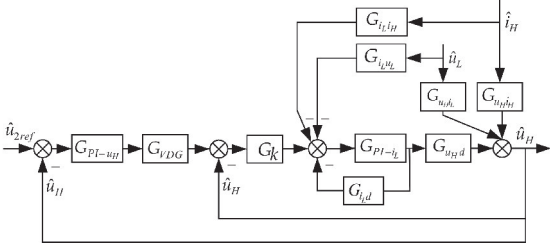


图 10 加入 VDG 控制策略后系统的小信号模型

由此可得加入 VDG 后的双向 Buck-Boost 变换器开环传递函数:

$$G_w(s) = \frac{G_{PI-u_H} G_{VDG} G_k G_{PI-i_L} G_{u_H d}}{1 + G_{PI-i_L} G_{i_L d} + G_k G_{PI-i_L} G_{u_H d}} \quad (9)$$

根据式(9),绘制加入 VDG 控制策略的双向 Buck-Boost 变换器控制系统开环 Bode 图,深入分析 VDG 控制策略中转动惯量  $J$  和阻尼系数  $D$  两个控制参数对系统稳定性的影响.图 11 为  $J$  和  $D$  不同取值时双向 Buck-Boost 变换器的开环 Bode 图。

从图 11(a)可以看出,转动惯量  $J$  主要影响系统的高频段,且在一定区间内  $J$  值增大,幅值裕量

增加,系统稳定性提升; $J$  越大则提供的惯性越大,系统平抑扰动信号的性能越好.从图 11(b)可以看出,阻尼系数  $D$  主要影响系统的低频段,且随着  $D$  的增大,相角裕量增加,系统稳定性提升; $D$  越大则系统对扰动信号的抑制作用越强,与 2.3 节中由 VDG 小信号模型进行参数分析时所得结论相一致。

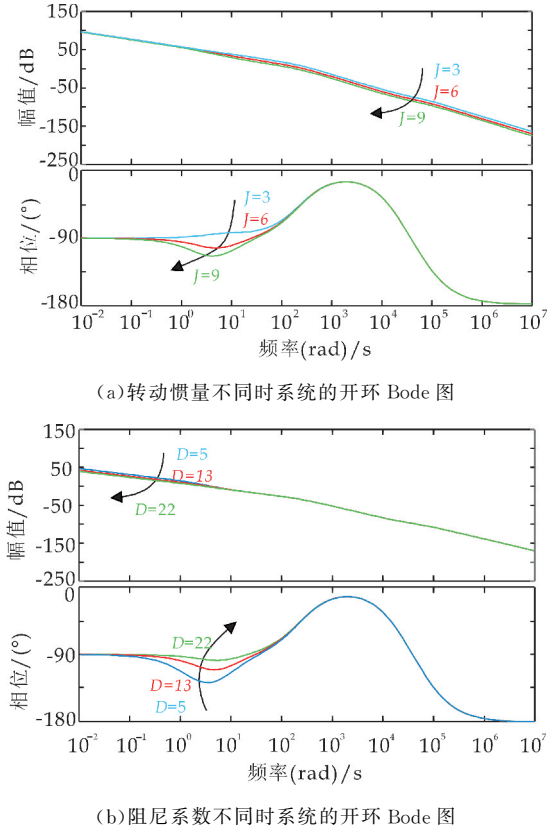


图 11  $J$  和  $D$  取不同值时系统的开环 Bode 图

根据 Bode 图分析可知,加入 VDG 控制策略后,选取合适的转动惯量和阻尼系数参数,可以使整个系统拥有较好的幅值裕量和相角裕量,进而有效提升系统的稳定性.值得注意的是,当  $J$  的取值过大时,会导致系统的惯性过大,使系统对输出调节不能做出及时响应,反而不利于稳定性的提升.对比分析 Bode 图中的参数取值结果,为得到相对最佳性能,仿真实验时  $J$  和  $D$  的取值分别为 6 和 22。

4 仿真实验及分析

在储能变流器常见的控制策略中,复杂方法抑制直流母线电压扰动的实时性较差.因此,为验证虚拟直流发电机控制策略的有效性,本文将其与传统 PI 控制做对比,观察二者对储能变流器输出电压的控制作用。

设计双向 Buck-Boost 变换器双 PI 闭环控制

电路,在 Matlab/Simulink 环境下搭建仿真模型并进行参数设定,仿真参数见表 1 所示。

表 1 双闭环控制电路时系统仿真参数

| 参数                | 参数值                 | 参数                | 参数值                    |
|-------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| 储能侧电压 $U_L/V$     | 200                 | 母线侧电容 $C_0/\mu F$ | $4\,700\times 10^{-6}$ |
| 储能侧电容 $C_i/\mu F$ | $470\times 10^{-6}$ | 电阻 $R/\Omega$     | 200                    |
| 储能电感 $L/H$        | $6\times 10^{-3}$   | $k_{P-u}$         | 1                      |
| $k_{I-u}$         | 10                  | $k_{P-i}$         | 1                      |
| $k_{I-i}$         | 10                  | —                 | —                      |

如图 12 所示为采用双闭环控制策略的双向 Buck-Boost 变换器仿真波形。设定仿真时长为 10 s,电压源在 1~7 s 内加入以 1 s 为周期、幅值为 10 V 的周期性扰动;负载侧在 4 s 开始进行负荷投切,投切周期为 1.2 s,投切负荷 200  $\Omega$ 。储能装置在充放电状态切换时,直流母线的最大波动电压峰值大小为 403.5 V,存在较大的冲击响应。

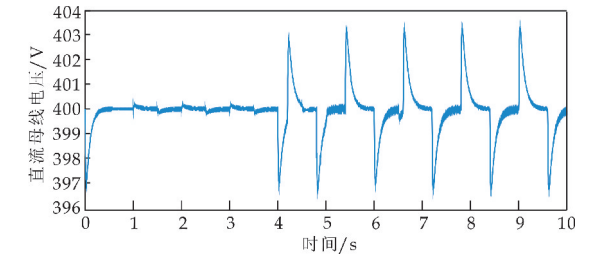


图 12 PI 控制下双向 Buck-Boost 变换器仿真波形

为验证加入 VDG 后的控制策略对直流母线电压稳定性提升的有效性与可行性,在仿真时,保持其硬件参数值不变,设定电压环与电流环的比例、积分参数值,如表 2 所示。

表 2 虚拟直流发电机控制时系统仿真参数

| 参数                | 参数值                 | 参数                | 参数值                    |
|-------------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| 储能侧电压 $U_L/V$     | 200                 | 母线侧电容 $C_0/\mu F$ | $4\,700\times 10^{-6}$ |
| 储能侧电容 $C_i/\mu F$ | $470\times 10^{-6}$ | 电阻 $R/\Omega$     | 200                    |
| 储能电感 $L/H$        | $6\times 10^{-3}$   | $k_{P-u}$         | 5                      |
| $k_{I-u}$         | 35                  | $k_{P-i}$         | 1                      |
| $k_{I-i}$         | 10                  | $J$               | 6                      |
| $D$               | 22                  | —                 | —                      |

在双向 Buck-Boost 变换器控制电路中加入 VDG 后,保持系统与双 PI 闭环控制时的输入电压波动和负荷投切两项扰动引入条件相同,其仿真波形如图 13 所示。为便于分析 VDG 控制策略的优越性,绘制二者在同等扰动条件下输出电压变化情况对比图,如图 14 所示。

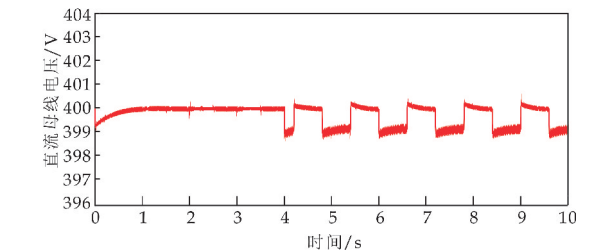
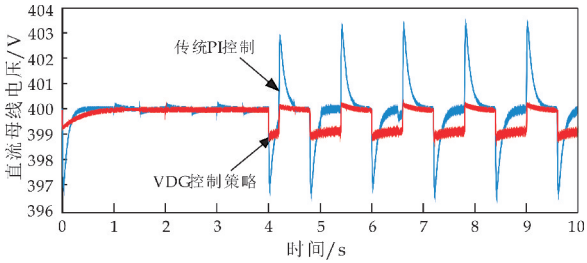
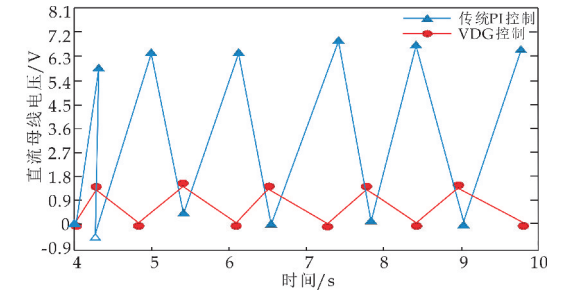


图 13 VDG 控制下双向 Buck-Boost 变换器仿真波形



(a)PI 与 VDG 仿真波形对比



(b)系统受扰时输出电压峰值变化情况

图 14 两种控制策略下直流母线电压仿真波形

分析图 14 可知,在输入电压波动以及负荷变换两种扰动形式下,相较于传统 PI 控制,采用 VDG 控制策略的系统因阻尼和惯性的存在,其输出直流母线电压波动尖峰减小,最大波动电压峰值为 400.1 V,小于 PI 控制下的电压峰值。VDG 控制策略能更平稳地将母线电压维持在 400 V,有效地抑制了储能变流器在充放电过程受扰时对直流母线电压产生的冲击和影响,提升了直流母线电压的动态稳定性。

5 结论

本文将虚拟直流发电机控制策略与储能装置充放电过程相结合,为验证其可行性与有效性,分别搭建了传统 PI 控制与 VDG 控制策略下的双向 Buck-Boost 变换器模型。

(1)通过建立系统小信号模型并进行稳定性分析可知,转动惯量  $J$  主要影响系统的高频段,且随着  $J$  值的增大,其幅值裕量增加,系统平抑扰动信号的性能越好;阻尼系数  $D$  主要影响系统低频段,且  $D$  的增大可使系统相角裕量增加, $D$  越大则系统对扰动信号的抑制作用越强。进行参数设计时,可根据控制要求来合理选择  $J$  和  $D$  的参数值,以达到理想的控制效果。

(2)在输入电压扰动与负荷切换两种不同扰动、同等条件下,与 PI 控制相比,基于 VDG 控制策略的储能变流器能够有效抑制扰动对直流母线电压带来的震荡和冲击,其最高电压峰值大小为 400.1 V 且电压变化更加平缓,改善了系统的暂态性能,提升了直流母线电压的稳定性。

(下转第 171 页)



\* 文章编号:2096-398X(2021)03-0166-06

# 新型容性整流移相全桥变换器研究

户毅仁, 石 勇\*, 张林博, 郭 康

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**提出了一种新型容性整流移相全桥变换器,其具有若干优点:不存在传统移相全桥电路占空比丢失的问题;不需要添加隔直电容可实现 ZCS,进而减小电路体积;所有开关器件在较宽负载范围内实现软开关,其中超前管可实现零电压(ZVS)开通/关断,滞后管可实现零电流(ZCS)开通/关断,从而降低开关损耗;副边采用容性整流,可在续流阶段将原边电流降至 0,使得消除二极管反向恢复损耗.分析了新型容性整流移相全桥变换器的电路结构、工作原理和基础特性,并通过搭建一台 500 W 实验样机进行了验证.实验结果表明,该电路工作原理正确,能够正常工作.

**关键词:**容性整流; 移相全桥变换器; 占空比丢失; 零电压; 零电流

**中图分类号:**TM46                      **文献标志码:** A

## Study on a novel phase-shifted full bridge converter with capacitive rectifier

HU Yi-ren, SHI Yong\*, ZHANG Lin-bo, GUO Kang

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

**Abstract:** A novel phase-shifted full-bridge converter with capacitive rectifier is proposed, which has the following advantages: There is not the loss of duty cycle in traditional phase-shifted full-bridge converter; no DC blocking capacitor is required to achieve ZCS, thereby reducing the converter's size; all switches can realize soft switching over a wide load range, in which the leading switches can realize zero voltage switching (ZVS) turn-on/turn-off, and the lagging switches can obtain zero current switching (ZCS) turn-on/turn-off, which optimize the switching loss. Due to the capacitive rectifier on the secondary side, the primary current is reset to 0 during the freewheeling stage, which eliminates the reverse recovery loss of the rectifier diodes. This paper analyzes the structure, working principle and basic characteristics of the novel phase-shifted full-bridge converter. In addition, building a 500 W experimental prototype to verify. The experimental results show that the working principle of the circuit is correct and it can work normally.

**Key words:** capacitive rectification; phase-shifted full-bridge converter; loss of duty cycle; zero voltage switching; zero current switching

\* 收稿日期:2020-12-07

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(18JC003)

作者简介:户毅仁(1993—),男,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:电力电子应用

通讯作者:石 勇(1974—),男,湖南长沙人,教授,博士,研究方向:新型电力电子电路拓扑及其应用、电力电子系统可靠性关键技术, shiyong@sust.edu.cn

## 0 引言

随着电力电子技术的快速发展,DC-DC 变换器的发展也得到了长足的进步.由于 DC-DC 变换器具有效率高、可靠性高等优点,所以广泛应用于工业、航空、医疗、科技等领域.其中,移相全桥变换器<sup>[1-4]</sup>因为具有软开关范围宽的优点,所以广泛应用于中大功率领域.移相全桥变换器的一次环流损耗<sup>[5-12]</sup>、软开关谐振过程<sup>[13-20]</sup>等问题是该领域的研究热点.文献[9]通过增加变压器绕组和副边增加辅助电路,使滞后桥臂形成单独半桥电路,很好的解决了滞后管 ZVS 实现范围窄的缺点;文献[10]采用电容滤波器取代常规的 LC 滤波器,使变压器一次侧电流迅速复位以实现滞后管 ZCS,且变压器二次侧整流二极管无反向恢复损耗.这些研究成果极大的促进了 DC-DC 变换器的实用化进程.

通过增加辅助电路可以改善传统变换器的缺点,与此同时会带来增大电路体积、控制方式复杂等问题.本文提出一种新型容性整流移相全桥变换器,该变换器副边采用容性整流结构,不需要增加辅助电路且控制方式简单,可在续流阶段将原边电流复位至 0. 该变换器具有如下优点:滞后管在宽负载范围内可实现软开关,无二极管反向恢复损耗.本文首先介绍了该变换器的组成及原理分析,随后进行电路的特性分析,接着是实验结果及分析,最后给出结论.经实验验证:该电路工作原理正确,可以正常工作.

## 1 电路拓扑结构

图 1 为本文所提出的新型容性整流移相全桥变换器的电路拓扑.在一次侧, $V_m$  为直流母线输入电压; $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_4$  为 N 型 MOSFET,其中  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$  为 MOSFET 的体二极管, $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  为 MOSFET 的输出电容,并不需要外接电容. $C_m$  为稳压电容,接在直流输入母线两端. $L_p$  是变压器漏感.在二次侧, $D_5$ 、 $D_6$ 、 $D_7$ 、 $D_8$  是整流二极管,由于本文所提出的电路拓扑采用电容滤波器,负载  $R_o$  只与  $C_o$  并联连接.

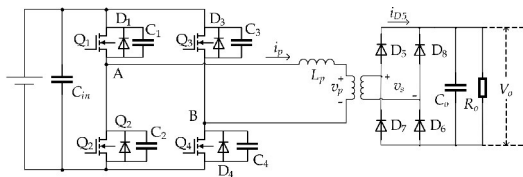


图 1 新型容性整流移相全桥变换器

## 2 基本工作原理

图 2 为该变换器的关键波形图。 $v_{Q1}$ 、 $v_{Q2}$ 、 $v_{Q3}$ 、 $v_{Q4}$  为原边开关器件的驱动波形; $v_p$  为变压器原边电压波形; $v_s$  为变压器副边电压波形; $i_p$  为原边电流波形; $i_{D5}$  为整流二极管电流波形。

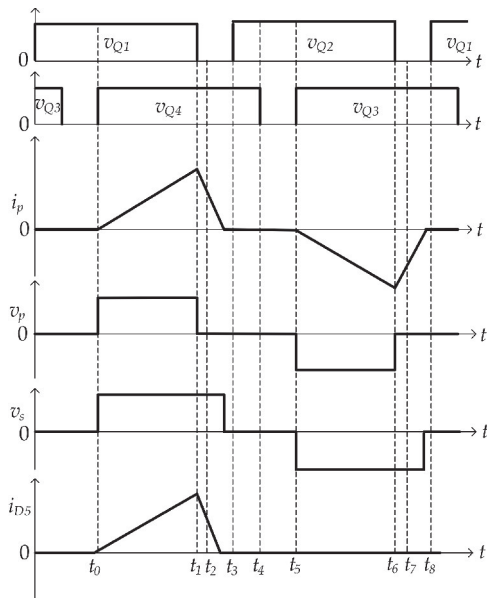


图 2 关键波形图

该电路拓扑正半周期模态如图 3 所示.在讨论之前,假设所有功率器件为理想元器件,忽略驱动电压上升时间和一次侧开关管的压降以及关断时的漏电流.

**模态 1**  $[t_0 - t_1]$ :  $Q_1$  和  $Q_4$  都导通,输入电源通过变压器给负载稳定供电, $D_5$  和  $D_6$  导通。 $i_p$  线性增加,在  $t_1$  时刻, $i_p$  增加至最大  $i_{pmax}$ ,其斜率为:

$$\frac{di_p}{dt} = \frac{V_m - v_p}{L_p} \quad (1)$$

**模态 2**  $[t_1 - t_2]$ :在  $t_1$  时刻, $Q_1$  关断.由于  $L_p$  的存在, $i_p$  保持之前的方向,但呈线性减小; $i_p$  给  $C_1$  充电,同时给  $C_2$  放电.由于有  $C_1$  和  $C_2$ ,限制了  $Q_1$  的  $d$ 、 $s$  两端电压的增长速率,使得  $Q_1$  是 ZVS 关断.此阶段  $i_p$  为:

$$i_{p(t)} = i_{pmax} - \frac{k_T v_s}{L_p} (t - t_1) \quad (2)$$

式(2)中: $k_T$ —变压器变比.

$C_1$ 、 $C_2$  的电压依次为:

$$v_{C1} = \frac{I_1}{2C_1} (t - t_1) \quad (3)$$

$$v_{C4} = V_m - \frac{I_1}{2C_4} (t - t_1) \quad (4)$$

式(3)、(4)中: $I_1$ — $\Delta t_{1-2}$  期间的有效值,近似

于  $i_{p\max}$ .

模式的持续时间为:

$$\Delta t_{1-2} = \frac{2C_1 V_{in}}{I_1} \quad (5)$$

模式 3 $[t_2-t_3]$ : 在  $t_2$  时刻,  $C_1$  的电压上升到  $V_{in}$ ,  $C_2$  的电压下降到 0, 这时  $D_2$  自然导通. 此阶段电流为:

$$i_{p(t)} = i_{p(t_2)} - \frac{k_T v_s}{L_p} (t - t_2) \quad (6)$$

由于没有滤波电感作用, 电流下降很快, 这个模式结束之前原边电流能否降至 0, 漏感  $L_p$  的大小起决定性作用, 验证本文理论的实验样机所用变压器漏感较小,  $i_p$  可以在该模式复位至 0, 因此电流复位到 0 的时间为:

$$\Delta t' = \frac{i_{p\max} L_p}{k_T v_s} - \Delta t_{1-2} \quad (7)$$

在  $t_3$  时刻,  $Q_2$  实现 ZVS 开通.  $Q_1$  与  $Q_2$  的死区时间  $T_{dead}$  一定大于  $\Delta t_{1-2}$ , 以保证  $Q_1$  可以实现 ZVS 关断,  $Q_4$  可以 ZVS 开通, 即

$$T_{dead} > \frac{2V_{in} C_1}{I_1} \quad (8)$$

模式 4 $[t_3-t_4]$ :  $t_3$  时刻之前,  $i_p$  降至 0, 在  $t_4$  时刻,  $Q_4$  可以实现 ZCS 关断.

模式 5 $[t_4-t_5]$ : 在  $t_5$  时刻, 由于漏感作用, 限制了  $i_p$  的变化率, 从而  $Q_3$  可以实现 ZCS 导通. 此模式时间与  $Q_3$  与  $Q_4$  的死区时间  $T_{dead}$  一致, 即

$$\Delta t_{4-5} = T_{dead} \quad (9)$$

模式 6 $[t_5-t_6]$ :  $Q_2$  在  $t_3$  时刻已经开通,  $Q_3$  在  $t_5$  时刻也已经开通, 进入负半周期. 在  $t_6$  时刻时, 电流降为反向最大  $-i_{p\max}$ , 原边电流等于:

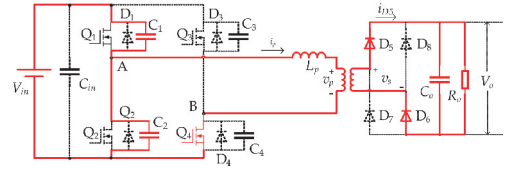
$$i_{p(t)} = \frac{V_{in} - v_p}{L_p} (t - t_5) \quad (10)$$

$\Delta t_{5-6}$  时间为:

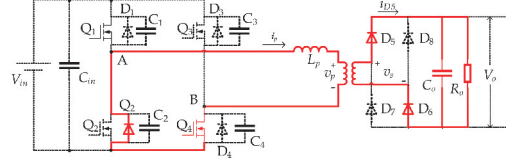
$$\Delta t_{5-6} = DT = \frac{i_{p\max} L_p}{V_{in} - v_p} \quad (11)$$

式(11)中:  $D$ —有效占空比( $Q_1$  与  $Q_4$  共同导通时间与周期之比);  $T$ —周期时间.

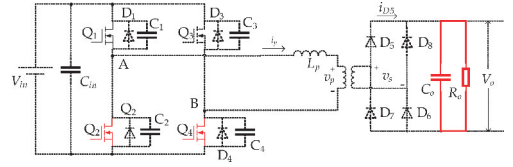
从这模式开始, 电路进入负半个周期, 其工作情况类似于前面描述的 $[t_0-t_5]$ .



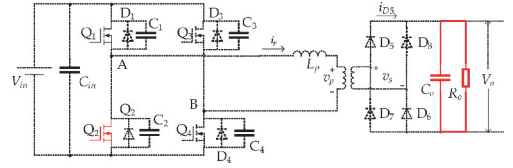
(b) 模式 2



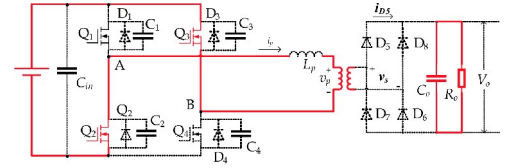
(c) 模式 3



(d) 模式 4



(e) 模式 5



(f) 模式 6

图 3 正半周期模式图

### 3 电路特性分析

#### 3.1 电流复位原理及产生的影响

如图 2 所示,  $t_0$  到  $t_5$  时刻为该电路的半个周期, 其中:  $t_0$  到  $t_1$  时刻为有效占空比时间, 时间为  $DT$ ;  $t_1$  到  $t_5$  时刻为电流复位时间, 时间为  $(1/2-D)T$ . 而从  $t_2$  时刻起,  $D_2$  自然导通, 限制了电流方向, 变压器原边电压已降至 0, 副边  $v_s$  仍保持高电平状态, 由副边反射回原边的电压强行拉低原边电流, 电流减小至 0. 电感  $L_p$  充电时间为:

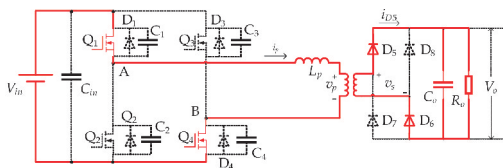
$$t_{charge} = DT \quad (12)$$

电流复位时间为:

$$t_{reset} = \frac{i_{p\max} k_T L_p}{v_s} \quad (13)$$

式(13)中:  $i_{p\max}$  为:

$$i_{p\max} = \frac{V_{in} - v_p}{L_p} DT \quad (14)$$



(a) 模式 1

该电路工作在断续状态下的条件是电流上升时间与复位时间小于  $T/2$ . 即

$$t_{charge} + t_{reset} \leq \frac{1}{2}T \tag{15}$$

因为电路工作在断续状态下,副边整流环节不存在短路现象,所以二极管不会反向恢复,从而降低电路损耗. 整流二极管两端的电压由输出电压决定,从而可降低输出整流二极管的电压定额,并且不需要添加 RCD 吸收电路,可以节约电路成本,以及节省大电感所占空间,提高功率密度. 要使系统工作在连续状态下时,可以使所有开关器件实现 ZVS,但与此同时会引起整流二极管的反向恢复与高压振铃,这样就需要增加谐振电感和减小变压器变比,从而需要选择反向耐压高的整流二极管,以及外加 RCD 吸收电路. 因此,该电路拓扑设计应用于对电流纹波要求不高的应用场合.

3.2 输入输出关系

实际电路的输入输出电压关系与实验样机的走线、布局所产生的寄生参数、元器件的压降等都有一定的关系. 对于理想电路,可以先忽略寄生参数、元器件的压降对输出的影响,当该电路在断续状态下运行时,可推导  $V_o$  与  $V_{in}$  之间的关系为:

$$\frac{V_o}{V_{in}} = \frac{2k_T}{1 + \sqrt{1 + \frac{4k}{D^2}}} \tag{16}$$

其中,

$$k = \frac{4k_T^2 L_p}{RT} \tag{17}$$

3.3  $Q_1$  和  $Q_2$  的软开关

由于存在  $C_1$  和  $C_2$ ,限制了  $Q_1$  的  $d$ 、 $s$  两端电压的增长速率,使得  $Q_1$  是 ZVS 关断. 又因变压器原边有漏感的存在,电感量足够提供  $C_1$ 、 $C_2$  的能量交换时所需要的能量,即

$$\frac{1}{2}L_p I_1^2 > \frac{1}{2}C_1 (V_{in})^2 + \frac{1}{2}C_2 (V_{in})^2 \tag{18}$$

以  $Q_2$  为例,在  $D_2$  自然导通之后才开通,因此可实现 ZVS 开通.

3.4  $Q_3$  和  $Q_4$  的软开关

$Q_3$ 、 $Q_4$  开通时,由于  $L_p$  的存在,限制了原边电流的变化速率,使得  $i_p$  从 0 缓慢增长,因此  $Q_1$ 、 $Q_3$  可以零电流开通. 减小  $Q_3$ 、 $Q_4$  驱动电阻,使得开关管开通变快,可以进一步降低导通损耗. 关断时,由副边反射到原边的电压足以使电流复位到 0,即

$$T_{reset} = \frac{i_{pmax} k_T L_p}{v_s} < \frac{T}{2} - DT \tag{19}$$

$Q_3$ 、 $Q_4$  是在原边电流复位到 0 之后才关断,因此它们可以实现零电流关断.

4 实验结果及分析

搭建实际硬件电路如图 4 所示. 该变换器设计参数如表 1 所示.

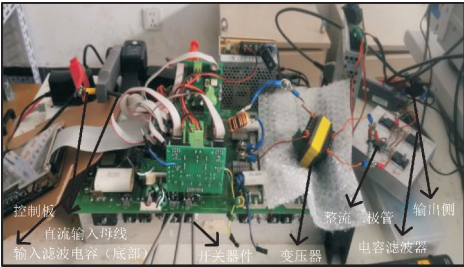


图 4 500 W 原理样机

表 1 设计参数

| 参数             | 数值    |
|----------------|-------|
| 输入直流电压/V       | 300   |
| 输出电压/V         | 150   |
| 最大输出电流/A       | 3.4   |
| 最大输出功率/W       | 500   |
| 开关频率/kHz       | 50    |
| 变压器变比          | 1 : 1 |
| 变压器漏感/ $\mu$ H | 4.7   |
| 输出电容/ $\mu$ F  | 2 000 |

图 5 所示为 150 V 时实际变压器原边电压和原边电流波形,原边电流的变化率由电感量的大小决定,实际波形与理论相符.

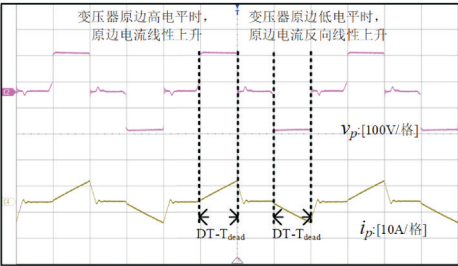


图 5 变压器原边电压波形和原边电流波形

图 6 所示为 150 V 时实际变压器副边电压和原边电流波形. 从图中可以看出电流复位是由变压器副边电压反射到原边,导致电流复位至 0.

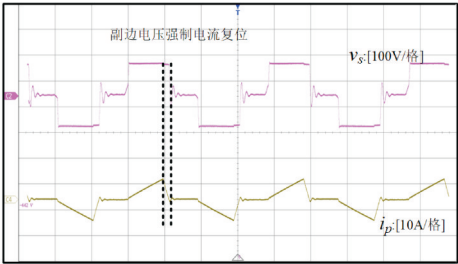


图 6 变压器副边电压波形和原边电流波形



图 7 所示为 150 V 时实际整流二极管  $D_5$  电压、电流波形,其中电流无反向恢复。

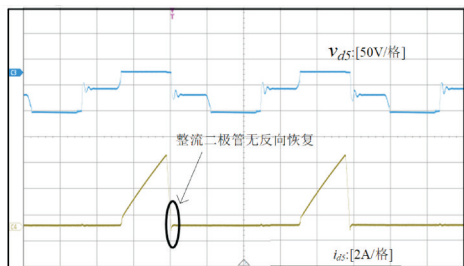


图 7 整流二极管电压、电流波形

图 8 为 150 V 时  $Q_1$  的漏极和源极之间的电压与电流以及栅极和源极之间的电压。从图中可以看出,  $Q_1$  实现零电压开通与零电压关断。

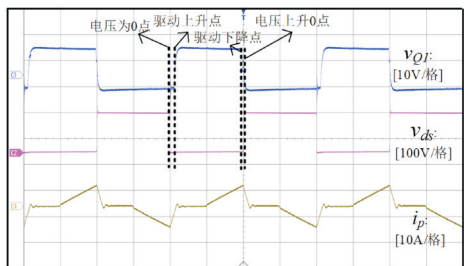


图 8  $Q_1$  的  $v_{ds}$ 、 $v_{gs}$  和  $i_p$

图 9 为 150 V 时  $Q_4$  的漏极和源极之间的电压与电流以及栅极和源极之间的电压。从图中可以看出,  $Q_4$  实现零电流开通与零电流关断。

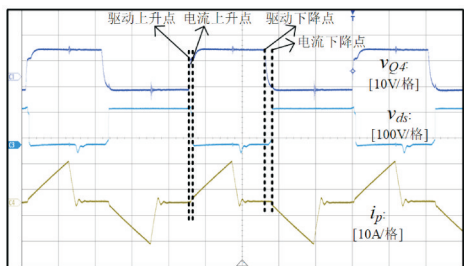


图 9  $Q_4$  的  $v_{ds}$ 、 $v_{gs}$  和  $i_p$

图 10 所示的是相同输入输出电压(输入电压: 300 V,输出电压:150 V)情况下,不同负载的效率曲线。从图中可以看出,不同负载效率都可达 94% 以上。

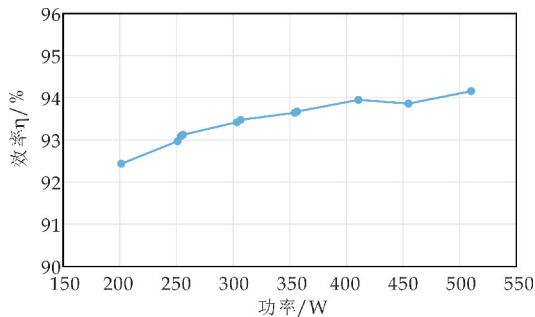


图 10 效率曲线

## 5 结论

本文提出一种新型容性整流移相全桥变换器。文中分析了电路的基本工作原理和特性,并进行了实验研究。实验结果表明该电路工作原理正确,可以正常工作。该电路具有如下特点:全部开关器件实现软开关;输出整流器两端的电压等于输出电压;整流二极管的电流具有较低的电流变换率,有助于减小反向恢复损耗甚至无反向恢复,可实现零电流开通。

## 参考文献

- [1] Liu K H, Oruganti R, Lee F C. Resonant switches-Topologies and characteristics[C]//IEEE Power Electronics Specialists Conference. Toulouse:IEEE,1985:106-116.
- [2] Andrii Chub, Roman Kosenko, Andrei Blinov. Zero-voltage switching galvanically isolated current-fed full-bridge DC-DC converter[C]// Power Electronics and Power Engineering. Bydgoszcz:IEEE,2016:455-459.
- [3] Kyoung Wook Seok, Bong Hwan Kwon. An improved zero-voltage and zero-current-switching full-bridge PWM converter using a simple resonant circuit[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2001,48(6):1 205-1 209.
- [4] Prasad J S, Obulesh Y P, Babu C S. FPGA (Field Programmable Gate Array) controlled solar based zero voltage and zero current switching DC-DC converter for battery storage applications[J]. Energy,2016,106(1):728-742.
- [5] Chen Z, Li M N, Wang Y. Wide-range ZVS phase-shifted full-bridge converter with low circulation loss[C]//IECON 2014-40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society. Dallas:IEEE,2014:1 882-1 888.
- [6] Il Oun Lee, Gun Woo Moon. Phase-shifted PWM converter with a wide ZVS range and reduced circulating current [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2013, 28 (2):908-919.
- [7] Tomokazu Mishima, Kouhei Akamatsu, Mutsuo Nakaoka. A high frequency-link secondary-side phase-shifted full-range soft-switching PWM DC-DC converter with ZCS active rectifier for EV battery chargers[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2013,28(12):5 758-5 773.
- [8] Il Oun Lee. Hybrid PWM-resonant DC-DC converter for electric vehicle battery charger[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2016,31(5):3 639-3 649.
- [9] Lin B R, Chen J S, Chen J Y. Analysis of a DC/DC converter with wide ZVS range and low circulating current [C]//2015 9th International Conference on Power Electronics and ECCE Asia (ICPE-ECCE Asia). Seoul:IEEE, 2019:2 294-2 299.
- [10] Deepak S. Gautam, Fariborz Musavi, Wilson Eberle, et al. A zero-voltage switching full-bridge DC-DC converter with capacitive output filter for plug-in hybrid electric vehicle battery charging[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2013,28(12):5 728-5 735.
- [11] Seonghye Kim, Feel Soon Kang. Multi-functional on-board battery charger for plug-in electric vehicles[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2015, 62 (6):3 460-3 472.

- [12] Deepak Gautam, Fariborz Musavi, Murray Edington, et al. An interleaved ZVS full-bridge DC-DC converter with capacitive output filter for a PHEV charger[C]//2012 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition(ECCE). Raleigh:IEEE,2012;2 827-2 832.
- [13] Majid Pahlevani, Suzan Eren, Alireza Bakhshai, et al. A series-parallel current-driven full-bridge DC/DC converter[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2016,31(2):1 275-1 293.
- [14] Xu Fei, Zhao Feng, Ning Pu Qi, et al. Analyzing ZVS soft switching using single phase shift control strategy of dual active bridge isolated DC-DC converters[C]//2018 21st International Conference on Electrical Machines and Systems (ICEMS). Jeju:IEEE,2018;2 378-2 381.
- [15] Jiang L, Sun Y, Su M, et al. Optimized operation of dual-active-bridge DC-DC converters in the soft-switching area with triple-phase-shift control at light loads[J]. Journal of Power Electronics,2018,18(1):45-55.
- [16] Song Chaochao, Chen Alian, Du Chunshui, et al. Optimized modulation scheme for dual active bridge DC-DC converter[C]//2018 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition(APEC). San Antonio:IEEE,2018;3 569-3 574.
- [17] 张 勋,王广柱,商秀娟,等.双向全桥 DC-DC 变换器回流功率优化的双重移相控制[J].中国电机工程学报,2016,36(4):1 090-1 097.
- [18] Jin Li, Liu Bangyin, Duan Shanxu. ZVS soft switching operation range analysis of three level dual active bridge DC-DC converter under phase shift control strategy[J]. IEEE Transactions on Industry Applications,2019,55(2):1 963-1 972.
- [19] Ryu Sudo, Kouki Nakahara, Toshihisa Shimizu. Extending soft-switching operating range of three-phase dual-active-bridge galvanically isolated bidirectional DC/DC converter by employing PWM control strategy[J]. IEEE Transactions on Industry Applications,2015,135(3):308-319.
- [20] Shu Liangcai, Chen Wu, Ma Dajun, et al. Analysis of strategy for achieving zero-current switching in full-bridge converters[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,2018,65(7):5 509-5 517.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 165 页)

(3)相较于传统 PI 控制,VDG 的引入向系统中灌入了阻尼和惯量特性,使直流母线电压以一个缓和的震荡恢复。虚拟直流机控制策略是一种鲁棒的、柔性的控制策略,阻尼和惯性的引入可以减小扰动对母线电压的冲击,进而增强系统的稳定性,能够为微电网系统其它场合的应用提供参考。

## 参考文献

- [1] 程启明,徐 聪,程尹曼,等.基于混合储能技术的光储式充电站直流微网系统协调控制[J].高电压技术,2016,42(7):2 073-2 083.
- [2] 许爱东,黄 焱,魏文潇,等.基于储能变流器的微电网稳定控制策略[J].南方电网技术,2015,9(4):29-34.
- [3] Penthia T, Panda A K, Sarangi S K. Implementing dynamic evolution control approach for DC-link voltage regulation of superconducting magnetic energy storage system[J]. International Journal of Electrical Power and Energy Systems,2018,95(2):275-286.
- [4] Chen D, Xu L, Yao L. DC Voltage variation based autonomous control of DC microgrids[J]. IEEE Transactions on Power Delivery,2013,28(2):637-648.
- [5] Alaboudy A H K, Zeineldin H H, Kirtley J L. Microgrid stability characterization subsequent to fault-triggered islanding incidents[J]. IEEE Transactions on Power Delivery,2012,27(2):658-669.
- [6] Xing Y Q, Jin J X, Wang Y L, et al. An electric vehicle charging system using an SMES implanted smart grid[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity,2016,26(7):1-4.
- [7] Tang S, Sun Y, Chen Y, et al. An enhanced MPPT method combining fractional-order and fuzzy logic control[J]. IEEE Journal of Photovoltaics,2017,7(2):640-650.
- [8] 姚 涛,石 晶,唐跃进,等.基于 DRNN 的超导磁储能装置自适应 PID 控制[J].继电器,2005,33(17):27-30,73.
- [9] 徐胜男,周祖德,艾青松,等.基于粒子群优化的神经网络自适应控制算法[J].中国机械工程,2012,23(22):2 732-2 738.
- [10] Wan Y, Zhao J. Extended backstepping method for single-machine infinite-bus power systems with SMES[J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology,2013,21(3):915-923.
- [11] 何 朕,王广雄,杨文哲.一类欠驱动系统的频域反步法设计[J].电机与控制学报,2012,16(2):71-76.
- [12] Huang L B, Xin H H, Wang Z. Damping low-frequency oscillations through VSC-HVdc stations operated as virtual synchronous machines[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2019,34(6):5 803-5 818.
- [13] 郑天文,陈来军,陈天一,等.虚拟同步发电机技术及展望[J].电力系统自动化,2015,39(21):165-175.
- [14] 程 冲,杨 欢,曾 正,等.虚拟同步发电机的转子惯量自适应控制方法[J].电力系统自动化,2015,39(19):82-89.
- [15] 丁 明,杨向真,苏建徽.基于虚拟同步发电机思想的微电网逆变器电源控制策略[J].电力系统自动化,2009,33(8):89-93.
- [16] 黄 颀,樊绍胜,吕志鹏,等.负荷用直流变换器的虚拟直流发电机控制策略研究[J].电力科学与工程,2015,31(4):32-36,42.
- [17] 盛万兴,刘海涛,曾 正,等.一种基于虚拟电机控制的能量路由器[J].中国电机工程学报,2015,35(14):3 541-3 550.
- [18] 程启明,杨小龙,褚思远,等.基于虚拟直流发电机的光伏系统控制策略[J].高电压技术,2017,43(7):2 097-2 104.
- [19] 吕志鹏,盛万兴,钟庆昌,等.虚拟同步发电机及其在微电网中的应用[J].中国电机工程学报,2014,34(16):2 591-2 603.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:2096-398X(2021)03-0172-05

# 单层 SnS 薄膜的光吸收特性及应变调控： 基于第一性原理计算的 GW-BSE 方法

李文涛

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**单层 SnS 薄膜作为一种典型的二维材料,由于其电子结构中存在能隙,因此在光电和催化等领域拥有广阔的应用前景.基于第一性原理计算,采用多体格林函数理论的 GW 近似方法,研究了单层 SnS 薄膜经过准粒子修正后的能带特征和带隙宽度,并利用描述电子和空穴对的 Bethe-Salpeter 方程(BSE)给出了这类二维薄膜的介电函数和光吸收特性.以此为基础,还系统研究了施加不同应变对单层 SnS 薄膜的电子结构和光吸收特性的影响和调控,研究结果表明通过在二维面内施加不同应变,能够实现对单层 SnS 薄膜的带隙宽度和带隙类型(直接和间接带隙)的有效调控,进而影响其光吸收特性.研究结果可以为将来针对这类二维材料进一步开展人工低维器件的制备以及拓展其在光电等领域的应用提供理论基础.

**关键词:**SnS; 二维材料; 光吸收; GW 方法; Bethe-Salpeter 方程

**中图分类号:**O469      **文献标志码:**A

## Strain-tunable optical properties of the monolayer SnS: A first-principles GW-BSE study

LI Wen-tao

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

**Abstract:** The monolayer SnS, a potential two-dimensional material, is a semiconductor with an indirect band gap. Recently, it has attracted much attention because of its extraordinary physical properties and prospective applications in optoelectronic devices. In the present work, we systematically studied the electronic properties of the two-dimensional SnS under both uniaxial and biaxial strains based on the first-principles GW methods. Combined with the Bethe-Salpeter equation, the optical properties of the monolayer SnS have also been investigated. Our results indicated that the electronic band structure of monolayer SnS can be effectively changed by the applied strain, and a transition from the indirect band gap to direct band gap was observed in the monolayer under the uniaxial strain. The calculated optical spectra of the monolayer SnS indicated a strong anisotropy under the uniaxial strain. According to these results, the monolayer SnS presented abundant opportunities for creating novel high performance nanoelectronic and optoelectronic devices in the future.

**Key words:** SnS; two dimensional materials; optical properties; GW; Bethe-Salpeter equation

\* 收稿日期:2021-01-09

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-77)

作者简介:李文涛(1988—),男,甘肃定西人,讲师,博士,研究方向:钙钛矿氧化物及低维器件

0 引言

自从石墨烯被发现以来,由于其新奇的电子结构和物理性质,使得人们对这类层状二维材料的研究产生了浓厚的兴趣<sup>[1]</sup>. 近年来,越来越多的二维材料相继被发现和制备出来,包括过渡金属硫化物、氮化硼、黑磷、硅烯和硼烯等<sup>[2]</sup>. 其中,由Ⅳ族和Ⅵ族元素(如 Sn、Ge 和 S、Se 等)组成的一类层状化合物,每层拥有和黑磷类似的结构,层间则由较弱的范德瓦尔斯力相互连接,因此在这类结构中也能够实现单层的二维薄膜<sup>[3]</sup>. 单层 SnS 作为这类新型二维材料的代表,由于其能带中存在带隙,并且组成元素在自然界含量丰富,成本低廉且无毒无害,因而在表面催化、吸附、光电和热电等领域具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>. 近来,已有研究报道在实验中成功制备出单层 SnS 的二维薄片<sup>[5]</sup>,也有研究工作指出其载流子的迁移率可能较 MoS<sub>2</sub> 高<sup>[6]</sup>.

二维材料的电子结构和带隙宽度直接决定了其在电子器件、光催化以及太阳能电池和光电及传感等领域中的可能应用前景<sup>[7]</sup>. 因此,探索以 SnS 为代表的这类新型二维半导体材料的电子结构,揭示其的能带类型和带隙宽度等,进而阐明其光吸收特性,以及针对这些物性可能实现的调控手段等,是进一步拓展其在低维人工器件和光电应用领域的迫切需求. 针对单层的 SnS 薄膜,近年来已有部分理论研究工作揭示了其中缺陷的形成以及过渡金属元素掺杂对材料电子结构的影响<sup>[8]</sup>. 此外,还有理论研究工作给出单层 SnS 表面对有害气体分子的吸附及载流子调控,发现其在气体传感方面也有较大的应用潜力<sup>[4]</sup>.

但是,目前理论研究工作都是采用以密度泛函理论(DFT)为基础的第一性原理计算方法,虽然其能够给出这类二维材料的电子结构,但是利用 DFT 方法得到的带隙宽度理论结果往往较实验值偏低,进而影响到对这类低维材料光吸收特性的判断和理论预测<sup>[9]</sup>. 通过引入杂化泛函等方法能够进一步提高 DFT 关于电子结构和带隙宽度的计算准确度,但是其计算量往往较大;同时材料的光吸收过程中将在价带和导带中产生空穴和电子对,两者通过库仑作用形成激子,因此通过单粒子近似的 DFT 方法也不能够准确描述材料的光吸收特性<sup>[9]</sup>. 因此,本文以第一性原理计算为基础的多体格林函数理论为基础,采用 GW 近似方法,揭示了准粒子近似下单层 SnS 薄膜的电子结构,给出了关于其能带类型和带隙宽度更加准确的理论计算结果. 利用单层 SnS 薄膜经过准粒子修正后的电

子结构,结合描述电子和空穴对的 Bethe-Salpeter 方程(BSE),进一步揭示了这类二维材料中的介电常数和光吸收特性.

应变是调控材料物性的重要手段,特别是对于薄膜和二维材料等低维结构<sup>[10]</sup>. 因此研究不同应变对这类新型二维材料电子结构等物性的影响,就可能为在这类二维材料上实现低维电子器件和光电应用等提供可能途径. 因此,本文在单层 SnS 薄膜电子结构的理论计算基础上,进一步研究了二维材料面内施加的不同应变对能带类型和带隙宽度以及光吸收系数的影响和可能调控. 本文的研究结果不仅揭示了单层 SnS 薄膜的电子结构和光吸收特性,表明了这类新型二维材料在光电等领域中的应用前景,而且也为今后进一步开展以这类二维材料为基础的低维电子器件的制备和应用等提供了理论研究基础和依据.

1 计算方法

本文中关于二维材料 SnS 的第一性原理计算是通过开源的 QUANTUM ESPRESSO (QE) 程序平台实现<sup>[11]</sup>. 第一性计算基于 DFT 理论,采用广义梯度近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)交换关联泛函,为了比较计算得到的材料带隙宽度,计算中还使用了杂化泛函 HSE(Heyd Scuseria Ernzerhof)泛函. 计算利用平面波和超软赝势的方法,在布里渊区内的积分是通过  $16 \times 16 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 网格实现,计算中平面波的截断能为 50 Ry,迭代计算中力和能量的收敛判据分别为  $1 \times 10^{-3}$  Ry/Bohr 和  $10^{-7}$  Ry. 文中关于应变的计算是在平衡晶格结构的基础上,分别沿着面内晶胞的单轴或者双轴施加从 +15% 到 -15% 的区间(以 2% 间隔取系列离散值)内不同拉伸和压缩数值来实现不同应变下晶胞计算.

基于多体微扰理论的 GW 近似方法是通过 Yambo 程序包实现<sup>[12]</sup>,计算是在第一性原理计算的基础上,将多体格林函数理论中准粒子的自能算符通过 GW 近似实现,进而通过迭代求解 Dyson 方程实现,最终可将准粒子自能当作交换关联泛函的微扰带入到 Kohn-Sham 方程中,实现电子结构激发态的准粒子修正. 材料光吸收特性的计算是基于准粒子自能计算中介电函数的计算,计算中采用了无规相近似 (random phase approximation, RPA),通过求解 Bethe-Salpeter 方程实现<sup>[9,12,13]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 单层 SnS 薄膜的晶格结构

单层 SnS 薄膜的原子结构如图 1 所示. 每个



Sn 原子和近邻的三个 S 原子成键,排列成和黑磷类似的铰链结构.图中还分别用红色虚线框和蓝色实线框给出了单层 SnS 晶胞和布里渊区示意图.结构模型中 X 轴沿着薄膜面内的 Zigzag 方向,Y 轴指向薄膜的 Armchair 方向<sup>[14]</sup>.

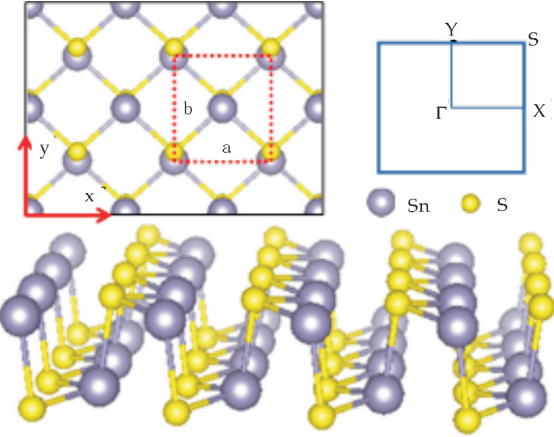


图 1 单层 SnS 薄膜晶格结构示意图

通过第一性原理计算能够得到单层 SnS 薄膜的基态晶格结构.计算给出二维面内 x 和 y 方向的晶格常数分别为 4.045 埃和 4.340 埃(数值计算的收敛精度在 0.001 埃),与文献报道结果比较接近<sup>[15]</sup>.为了进一步验证二维结构的稳定性,图 2 还给出了单层 SnS 的声子结构.由于晶格振动在  $\Gamma$  点处不存在虚频,表明了基态结构的稳定性.

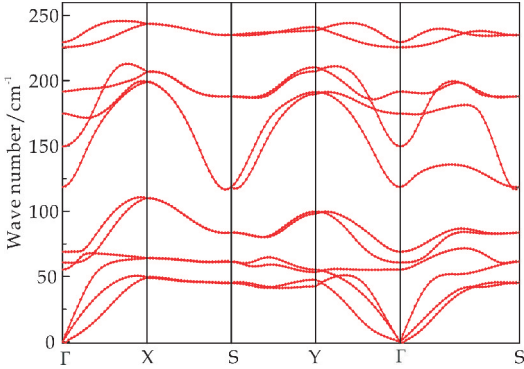


图 2 单层 SnS 薄膜声子色散结构

2.2 单层 SnS 薄膜的电子结构

在单层 SnS 薄膜晶格结构计算的基础上,分别采用了 PBE 泛函、HSE 杂化泛函以及 GW 近似方法给出了单层 SnS 薄膜的能带结构,费米面附近的计算结果如图 3 所示.图 3 中用不同颜色来区分不同的计算方法,并用虚线分别指出了 PBE 和 GW 方法下导带最低位置和价带最高位置的对应关系.可以看出所有方法都表明了单层 SnS 薄膜具有间接带隙的能带特征.虽然不同方法针对费米面附近各条能带都能给出比较接近的色散形貌,但是对于带隙宽度却有显著的差异.使用传统的

PBE 泛函,计算结果拥有最小的带隙宽度,数值为 1.455 eV,这和过去文献报道中普遍认为 DFT 计算会低估材料带隙宽度的结论相一致.使用杂化泛函以及准粒子的 GW 近似方法,能够给出更加准确的带隙计算结果,分别为 2.053 eV 和 2.493 eV.

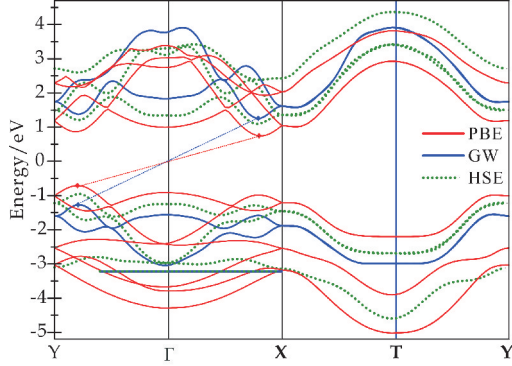


图 3 单层 SnS 薄膜的能带结构

为了说明单层 SnS 薄膜中各原子轨道对能带结构的贡献,图 4 给出了电子态密度(DOS)和部分态密度(PDOS)的计算结果,其中费米能级取为 0 eV.从图 4 可以看出,单层 SnS 中 S 原子和 Sn 原子形成化合键后,价带部分主要由 S 原子 p 轨道构成,导带部分则主要由 Sn 原子的 p 轨道构成.

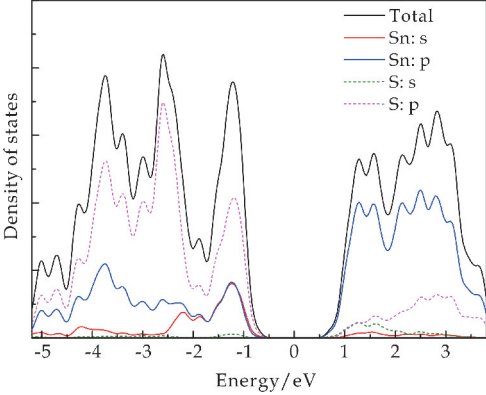


图 4 单层 SnS 薄膜的电子态密度

2.3 单层 SnS 薄膜电子结构的应变调控

应变是调控低维材料物性的主要手段<sup>[16]</sup>.针对单层 SnS 薄膜,通过在面内分别施加单轴和双轴应变,相应能带结构的变化在图 5 给出,其中所有结果均为准粒子 GW 方法下计算获得.图 5(a)~(c)中用不同的颜色给出了费米能级附近 3 条导带和 3 条价带随着应变的变化特征:实线为无应变的结果,虚线和点划线分别对应于施加拉伸和压缩应变的结果,其中偏离实线越远,则代表施加的应变数值越大.计算中应变的数值从压缩应变的 -15%到+15%之间取一系列离散值.图 5(a)和(b)分别对应于沿着单轴 x 和 y 分别施加应变,而沿着

xy 同时施加应变的结果则在图 5(c)中展示.

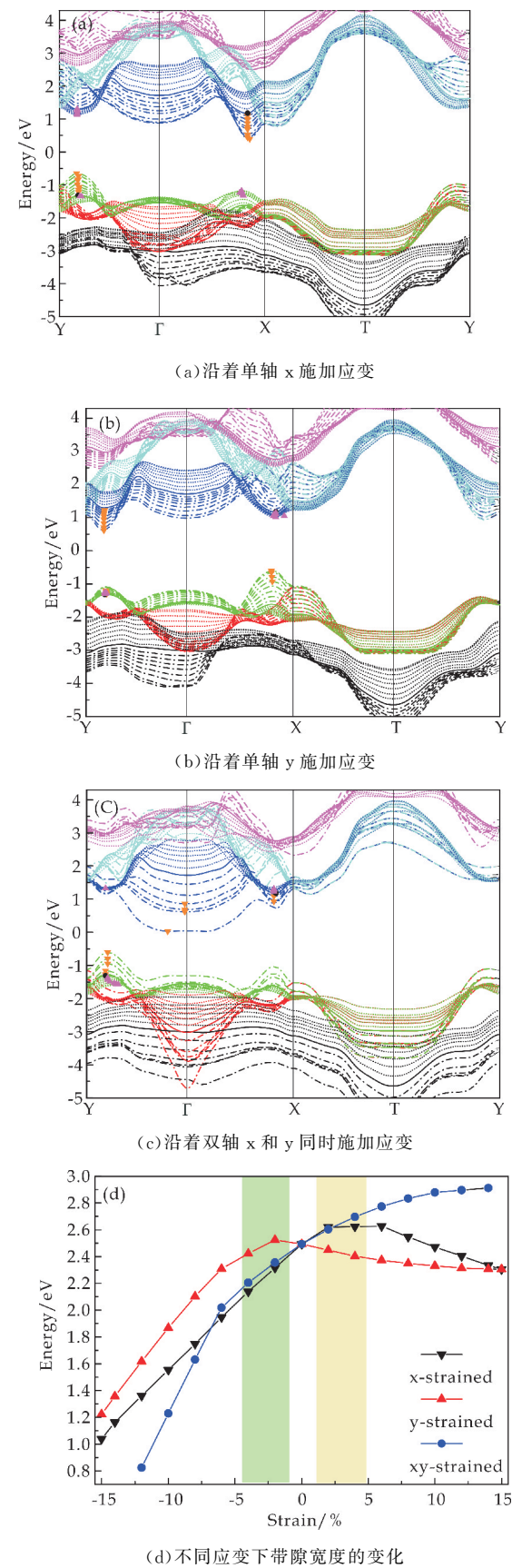
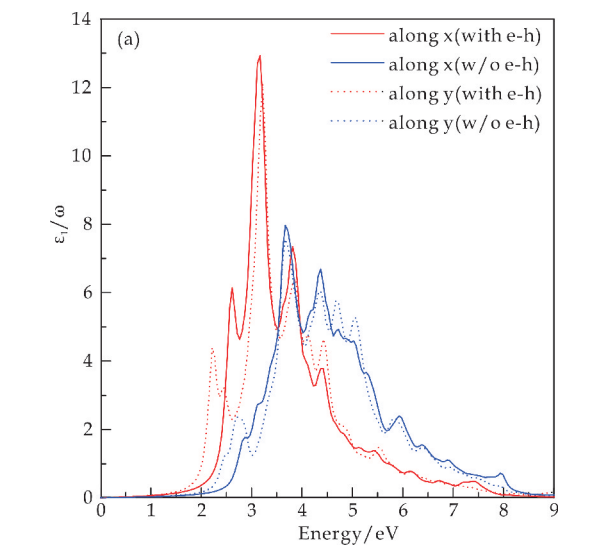


图 5 单层 SnS 薄膜不同应变下的 GW 能带结构

图 5(a)~(c)中还分别用黄色和粉红符号标出不同压缩和拉伸应变下导带底和价带顶所在的位置. 计算结果表明, 通过对单层 SnS 二维薄膜施加应变, 能够有效调控其能带结构, 包括带隙类型和带隙宽度都会随着应变发生变化. 不同应变下带隙宽度的计算结果在图 5(d)中给出, 可以看出压缩应变下体系的带隙宽度都变小; 拉伸应变下, 双轴应变的带隙宽度会不断增大; 单轴应变的带隙宽度变化较缓慢, 表现为 y 向应变会使带隙宽度小幅度下降, 而 x 方向则小幅升高后下降. 除了带隙宽度的变化, 计算结果还发现通过在 x 和 y 方向分别施加应变, 可以实现单层 SnS 薄膜从间接带隙向直接带隙的转变, 转变发生在如图 5(d)中绿色和黄色覆盖的应变区域, 分别对应于 x 方向 2%~5% 的应变区间以及 y 方向 -2%~-5% 的区间.

#### 2.4 光吸收特性及应变调控

在电子结构计算的基础上, 进一步研究了 GW-BSE 方法下单层 SnS 薄膜的光吸收特性. 图 6 给出了无应变下单层 SnS 薄膜介电函数的计算结果, 并且包含了电子和空穴相互作用即激子的影响. 介电函数实部和虚部的计算结果分别在图 6 (a)和(b)中展示, 图中还分别用红色和蓝色给出了考虑和不考虑激子的计算结果对比. 可以看到电子和空穴的相互作用对单层 SnS 的介电函数的计算具有显著的影响, 这也说明为了更加准确的反应材料的光吸收特性, 必须在计算中考虑电子和空穴的相互作用.



(a) 介电函数的实部

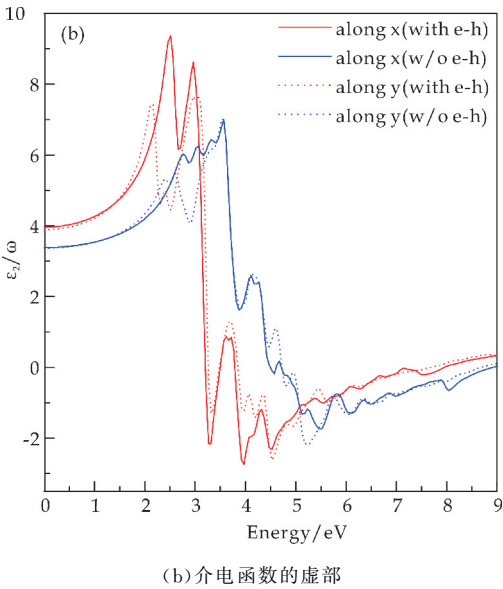


图 6 单层 SnS 薄膜的介电函数

由于单层 SnS 薄膜在面内具有各向异性的晶格结构,如图 1 原子结构所示.因此,在图 6 介电函数的计算中还考虑了入射电场强度矢量沿着 x 和 y 方向的影响,分别用实线和虚线表示.计算结果也进一步验证了单层 SnS 薄膜介电性质的各向异性.通过介电函数的计算就能够给出材料的光吸收特性,计算结果如图 7 和图 8 所示.

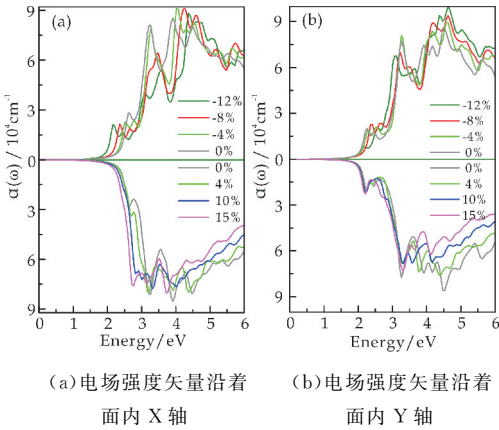


图 7 X 轴不同应变下单层 SnS 的光吸收系数

图 7 和图 8 分别为单层 SnS 薄膜在沿着 X 轴和 Y 轴不同应变下材料光吸收系数的计算结果,图中上下部分分别对应于压缩和拉伸应变的计算结果,其中所有计算都是考虑了电子和空穴的相互作用.图 7 和图 8 中(a)和(b)分别为电场强度矢量沿着面内 X 轴和 Y 轴的计算结果.通过对比以上计算结果,可以发现无论是沿着 X 轴还是 Y 轴施加应变,材料光吸收系数吸收峰的起点位置在压缩应变下均逐渐降低.这和图 5 中不同应变下能带色散关系的计算结果是相一致的.由于压缩应变下带

隙宽度的降低,导致光吸收的起点数值降低.同时,在 X 轴方向施加拉伸应变时,材料的光吸收特性表现出较强的各向异性特征,即图 7(a)和(b)中下半部分曲线的区别,而其余应变下均不明显.这也说明通过对单层 SnS 薄膜在 X 轴方向施加拉伸应变,能够显著增强材料光吸收的各向异性.

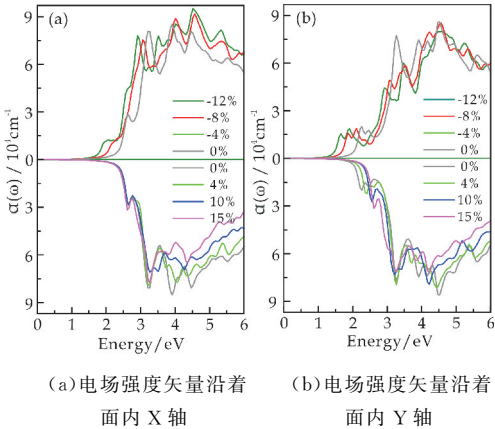


图 8 Y 轴不同应变下单层 SnS 的光吸收系数

3 结论

本文基于第一性原理计算的 GW 近似方法和 BSE 方程,研究了单层 SnS 薄膜的电子结构和光吸收特性.通过 GW 计算方法给出了单层 SnS 薄膜更加准确的能带特征和带隙宽度的数值.在以上理论计算的基础上,本文还详细揭示了针对二维材料 SnS 施加不同应变对材料能带特征的影响和调控.计算结果表明通过对单层 SnS 施加不同应变,能够有效调控其带隙宽度的数值,并且当在面内 X 轴即 Zigzag 方向施加拉伸应变,Y 轴即 Armchair 方向施加压缩应变时,单层 SnS 会发生间接带隙半导体向直接带隙半导体的转变.这可能为将来进一步在 SnS 上实现光电应用和器件制备提供理论基础.最后,通过对单层 SnS 薄膜介电函数和光吸收系数的计算,揭示了电子和空穴相互作用对半导体材料光吸收的影响,同时也发现通过在 X 轴施加应变,能够显著增强单层 SnS 薄膜光吸收的各向异性.本文的计算结果,可以为将来进一步在单层 SnS 薄膜上开展低维人工器件的制备以及拓展其在光电和传感等领域的应用提供理论依据.

参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438: 197-200.



\* 文章编号:2096-398X(2021)03-0177-05

# $(K, t)$ -Wythoff 博弈模型多项式时间的取胜策略

李海燕, 白云霄, 曹 慧

(陕西科技大学 数学与数据科学学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**Li、Liu、Fraenkel 等人于 2017 年提出了著名的两人公平组合博弈模型 Wythoff 模型的一个变体—— $(K, t)$ -Wythoff 模型,并给出该模型 P 位置集合的数学刻画以及相应的指数时间内可计算的取胜策略.本文通过构造特殊的数制系统,使得 $(K, t)$ -Wythoff 模型的 P 位置和 N 位置在该数制系统下表示唯一且有确切的规律,进而给出多项式时间内可计算的取胜策略.

**关键词:**组合博弈; Wythoff 模型; 多项式时间

**中图分类号:**O225      **文献标志码:** A

## A polynomial time winning strategy for $(K, t)$ -Wythoff game

LI Hai-yan, BAI Yun-xiao, CAO Hui

(School of Mathematics & Data Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**In 2017, Li, Liu and Fraenkel et al. proposed  $(K, t)$ -Wythoff game, which is a variant of the famous two-player impartial combinatorial game Wythoff, and provided the mathematical characterization of the set of its P-positions and the corresponding winning strategy which can be calculated in exponential time. In this paper, we provide a winning strategy for  $(K, t)$ -Wythoff game which can be calculated in polynomial time, using a special numeration system in which the P-positions and N-positions of  $(K, t)$ -Wythoff game have unique representations and definite rule.

**Key words:**combinatorial games; Wythoff game; polynomial time

0 引言

组合博弈及其取胜策略蕴含着严密的数学逻辑和深刻的理论体系,因而一直受到许多数学研究者的关注. Wythoff 模型是经典的两人公平组合博

弈模型之一,其取胜序列与贝蒂定理和斐波那契序列等密切相关. Wythoff 模型可描述为:给定初始位置 $(x, y)$ ,两人轮流移动,移动规则包括(i)  $(x, y) \rightarrow (x - k, y)$ ; (ii)  $(x, y) \rightarrow (x, y - l)$ ; (iii)  $(x, y) \rightarrow (x - k, y - k)$ . 终止位置为 $(0, 0)$ . 其中  $x, y \in \mathbb{N}$

\* 收稿日期:2020-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(11971281); 陕西省教育厅专项科研计划项目(20JK0546); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2020J-700)

作者简介:李海燕(1986—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:组合博弈和离散优化



且  $k, l \in \mathbb{Z}_+$ . 最后移动者取胜. 博弈过程中双方具有相同的决策集(公平的), 即双方面对某个位置或状态时具有相同的可选移动<sup>[1]</sup>.

1998 年, Fraenkel 将上述移动规则 (iii) 扩展为  $(x, y) \rightarrow (x-k, y-l), s. t. |k-l| \leq t (t \in \mathbb{Z}_+)$ , 从而定义了  $t$ -Wythoff 模型<sup>[2]</sup>. 显然 Wythoff 模型正是当  $t=1$  时的特殊情形. 2017 年, Li, Liu, Fraenkel 等人定义了  $(K, t)$ -Wythoff 模型<sup>[3]</sup>, 将  $t$ -Wythoff 模型的每一步移动限制为模  $K$  余 0 ( $K \in \mathbb{Z}_+$ ), 即移动规则 (iii) 增加约束条件  $k, l \in M_k = \{nK | n \in \mathbb{N}\}$ .

在公平组合博弈中, 给定一个位置或状态, 如果竞争者从该位置出发没有任何取胜的策略, 则称该位置为  $P$  位置; 如果从该位置出发至少存在一种取胜策略, 则称该位置为  $N$  位置. 比如在 Wythoff 模型中,  $(0, 0)$ 、 $(1, 2)$ 、 $(3, 5)$  等是  $P$  位置, 同时, 根据移动规则的对称性易知  $(2, 1)$ 、 $(5, 3)$  等也是  $P$  位置. 对于任意一个公平组合博弈模型, 分别用  $\mathbf{P}$  和  $\mathbf{N}$  表示它的所有  $P$  位置集合和所有  $N$  位置集合, 且二者划分了所有的状态集. 通常  $P$  位置相对较少, 因此许多学者通过研究模型  $P$  位置的特性来确定模型的取胜策略. 注意组合博弈模型的取胜策略只取决于模型本身的移动规则和取胜规则. 更加详细的组合博弈理论和更多有趣的组合博弈模型, 可参考文献[4-8].

$t$ -Wythoff 模型的  $P$  位置集合  $\mathbf{P} = \bigcup_{n=0}^{\infty} \{(A'_n, B'_n)\}$  有递归形式、代数形式和连分数形式<sup>[2]</sup>. 以递归形式为例:

$$\begin{cases} A'_n = \text{mex}\{A'_i, B'_i \mid 0 \leq i < n\} \\ B'_n = A'_n + tn. \end{cases}$$

其中  $\text{mex} S = \min\{\mathbb{N} \setminus S\}$  表示除数集  $S$  中所有元素之外的最小非负整数, 例如  $\text{mex}\{0, 2, 3\} = 1$ . Fraenkel 指出任给博弈位置  $(x, y) \in \mathbb{N} \times \mathbb{N}$ , 由  $\text{mex}$  函数表示  $P$  位置集合的递归形式所提供的取胜策略在算法的执行时间上关于输入规模  $\log xy$  是指数的<sup>[2, 9]</sup>.

给定参数  $K, t \in \mathbb{Z}_+$ , 设  $\Omega_k = \{0, 1, 2, \dots, K-1\}$ , 则  $(K, t)$ -Wythoff 模型的  $P$  位置集合为

$$\mathbf{P} = \bigcup_{n=0}^{\infty} \{(A_n + \alpha, B_n + \beta) \mid \alpha, \beta \in \Omega_k\}$$

其中

$$\begin{cases} A_n = \text{mex}\{A_i + \alpha, B_j + \beta \mid 0 \leq i, j < n; \alpha, \beta \in \Omega_k\}, \\ B_n = A_n + \lceil t/K \rceil K_n \end{cases}$$

这里  $\lceil \cdot \rceil$  表示向上取整函数, 例如  $\lceil 2.4 \rceil = 3$ .

在文献[3]中, 作者通过  $(K, t)$ -Wythoff 模型与  $t$ -Wythoff 模型之间的内在联系, 借助于  $t$ -Wythoff 模型已有的多项式时间取胜策略, 间接地给出  $(K, t)$ -Wythoff 模型的一种多项式时间内可计算的取胜策略. 本文将基于  $(K, t)$ -Wythoff 模型的两个参数和  $P$  位置特点及其数学性质, 构造一个特殊的数制系统, 同时模型位置在该数制系统下表示唯一且具有简洁的规律性, 于是  $(K, t)$ -Wythoff 模型的取胜策略不再依赖于  $\text{mex}$  函数的递归表示形式, 进而能够在多项式时间内计算.

1 预备知识

设  $u_{-1}$  为常数, 令  $u_0 = 1$ , 且整数  $b_1 \geq b_2 \geq 1$ , 考虑线性迭代关系:  $u_n = b_1 u_{n-1} + b_2 u_{n-2} (n \geq 1)$ . 以  $u_0, u_1, u_2, \dots$  作为权值, 以  $d_i \in \{0, 1, \dots, b_1\}$  作为数码, 构造数制系统, 记为  $U$ . 但对于正整数  $u_n$  此时有两种表示方法:  $u_n$  本身和  $u_n = b_1 u_{n-1} + b_2 u_{n-2}$ . 因此, 为保证表示唯一性, 规定: 当  $d_i = b_1$  时, 一定有  $d_{i-1} < b_2 (i \geq 1)$ . 那么, 任意正整数  $N$  都可以由数制系统  $U$  唯一表示<sup>[9]</sup>, 记为  $R_U(N)$ . 根据 Zeckendorf 定理<sup>[10]</sup> (任何正整数都可以表示为若干个不连续的 Fibonacci 数之和), 当  $b_1 = b_2 = 1$  时,  $U$  表示恰好是 Zeckendorf 表示; 而令  $u_{-1} = 0, b_1 = b_2 = 1$  时, 序列  $u_{-1}, u_0, u_1, \dots$  正是 Fibonacci 序列.

在文献[3]中, 对于  $t$ -Wythoff 模型, 构造数制系统  $U_1$ : 令  $u_{-1} = u_0 = 1, b_1 = t, b_2 = 1$ , 则  $u_n = tu_{n-1} + u_{n-2} (n \geq 1)$ , 且  $d_{i+1} = t \Rightarrow d_i < 1 (i \geq 0)$ .

例 1 在  $t$ -Wythoff 模型中, 考虑  $t=2$  的情形. 此时  $u_{-1} = u_0 = 1, u_1 = 3, u_2 = 7, u_3 = 17, \dots$ . 表 1 列出了正整数 1 至 25 在  $U_1$  中的表示. 表 2 列出了当  $t=2$  时  $t$ -Wythoff 模型的前若干个  $P$  位置.

结合表 1 和表 2, 不难看出,  $t$ -Wythoff 模型的  $P$  位置序列  $A'_n, B'_n$  具有如下性质:

- (1) 所有  $R_{U_1}(A'_n)$  均以偶数个 0 结尾;
- (2) 所有  $R_{U_1}(B'_n)$  均以奇数个 0 结尾;
- (3) 对于任意  $n, R_{U_1}(B'_n) = LR_{U_1}(A'_n)$ . 这里  $LR_{U_1}(N)$  表示  $R_{U_1}(N)$  的“左推”, 即在正整数  $N$  的  $U_1$  表示后面添加一个 0. 比如位置  $(5, 13)$  的  $U_1$  表示为  $(12, 120)$ , 那么 120 就是 12 的左推.

同时满足以上三条性质的位置  $(A_n, B_n)$  一定是  $t$ -Wythoff 模型当  $t=2$  时的  $P$  位置.

任给  $t$ -Wythoff 模型的位置  $(x, y)$ , 不失一般性, 设  $0 < x \leq y$ . 容易计算  $R_{U_1}(x)$ . 如果  $R_{U_1}(x)$  以

奇数个 0 结尾,则存在  $n>0$ ,使得  $x=B_n$ ,那么只存在  $n>0$ ,使得  $x=A_n$ ,注意  $R_{U_1}(B_n)=LR_{U_1}(A_n)$ ,容易比较  $y$  和  $B_n$  的大小并计算接下来的取胜策略.因此,在  $U_1$  表示下,模型位置的信息完全决定相应的取胜策略.计算  $R_{U_1}(x)$  的时间复杂度,与输入规模的一个确定的幂同阶,即  $n=O(\log x)$ ,属于多项式时间算法,于是由这类数制系统确定的取胜策略是多项式时间的<sup>[9]</sup>.

表 1 当  $t=0$  时,正整数 1 至 20 的  $U_1$  表示

| 17 | 7 | 3 | 1 | N  |
|----|---|---|---|----|
|    |   |   | 1 | 1  |
|    |   |   | 2 | 2  |
|    |   | 1 | 0 | 3  |
|    |   | 1 | 1 | 4  |
|    |   | 1 | 2 | 5  |
|    |   | 2 | 0 | 6  |
|    | 1 | 0 | 0 | 7  |
|    | 1 | 0 | 1 | 8  |
|    | 1 | 0 | 2 | 9  |
|    | 1 | 1 | 0 | 10 |
|    | 1 | 1 | 1 | 11 |
|    | 1 | 1 | 2 | 12 |
|    | 1 | 2 | 0 | 13 |
|    | 2 | 0 | 0 | 14 |
|    | 2 | 0 | 1 | 15 |
|    | 2 | 0 | 2 | 16 |
| 1  | 0 | 0 | 0 | 17 |
| 1  | 0 | 0 | 1 | 18 |
| 1  | 0 | 0 | 2 | 19 |
| 1  | 0 | 1 | 0 | 20 |

表 2 当  $t=2$  时, $t$ -Wythoff 模型的若干  $P$  位置

| $n$    | 0 | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
|--------|---|---|---|----|----|----|----|----|----|
| $A'_n$ | 0 | 1 | 2 | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 11 |
| $B'_n$ | 0 | 3 | 6 | 10 | 13 | 17 | 20 | 23 | 27 |

2 一个新的数制系统

定义 1 给定参数  $K, t \in \mathbb{Z}_+$ ,令  $u_{-1}=u_0=K$ ,线性迭代关系为:

$$u_n=\lceil t/K \rceil u_{n-1}+u_{n-2}(n\geqslant 1).$$
以  $u_0,u_1,u_2,\dots$  作为权值,以  $d_i\in\{0,1,\dots,\lceil t/K \rceil\}$  作为数码,并规定  $d_{i+1}=\lceil t/K \rceil\Rightarrow d_i=0(i\geqslant 0)$ ,定义一个新的数制系统,记为  $U_K$ .

对任意的  $i\geqslant 0$ ,易知  $u_i\in M_k=\{nK|n\in\mathbb{N}\}$ .集合  $M_K$  中每一个元素即模  $K$  余 0 的非负整数  $N$  都可以在数制系统  $U_K$  下表示,且表示形式唯一,记为  $R_{U_K}(N)$ .数制系统  $U_1$  实际上是数制系统  $U_K$  当  $K=1$  时的特殊形式,因此  $U_K$  是  $U_1$  的推广.

例 2 设参数  $K=3, t\in\{4,5,6\}$ ,则  $\lceil t/K \rceil=2$ ,于是  $u_{-1}=u_0=3, u_1=9, u_2=21, u_3=51, \dots$ . 数码  $d_i\in\{0,1,2\}$ .表 3 给出了集合  $M_K$  中 3 至 69 的  $U_K$

表示.

表 3 当  $t=2$  时,集合  $M_K$  中 3 至 69 的  $U_K$  表示

| 51 | 21 | 9 | 3 | $N$ |
|----|----|---|---|-----|
|    |    |   | 1 | 3   |
|    |    |   | 2 | 6   |
|    |    | 1 | 0 | 9   |
|    |    | 1 | 1 | 12  |
|    |    | 1 | 2 | 15  |
|    |    | 2 | 0 | 18  |
|    | 1  | 0 | 0 | 21  |
|    | 1  | 0 | 1 | 24  |
|    | 1  | 0 | 2 | 27  |
|    | 1  | 1 | 0 | 30  |
|    | 1  | 1 | 1 | 33  |
|    | 1  | 1 | 2 | 36  |
|    | 1  | 2 | 0 | 39  |
|    | 2  | 0 | 0 | 42  |
|    | 2  | 0 | 1 | 45  |
|    | 2  | 0 | 2 | 48  |
| 1  | 0  | 0 | 0 | 51  |
| 1  | 0  | 0 | 1 | 54  |
| 1  | 0  | 0 | 2 | 57  |
| 1  | 0  | 1 | 0 | 60  |
| 1  | 0  | 1 | 1 | 63  |
| 1  | 0  | 1 | 2 | 66  |
| 1  | 0  | 2 | 0 | 69  |

引理 设在数制系统  $U_K$  的表示下,属于集合  $M_K$  以偶数个 0 结尾的数记为  $\{V_m\}_{m\geqslant 0}$ ,且  $0=V_0<V_1<V_2<\dots$ .令  $R_{U_K}(D_m)=LR_{U_K}(V_m)$ ,即对任意  $m\geqslant 0, R_{U_K}(D_m)$  是  $R_{U_K}(V_m)$  的左推.那么对所有的  $m\in\mathbb{N}$ ,有

$$D_m-V_m=\lceil t/K \rceil Km.$$
 (2)

证明:对  $m$  进行数学归纳.当  $m=0$  时,  $V_0=0, D_0=0$ ,结论成立.假设式(2)对于任意  $m$  都成立,下面只需证该等式对于  $m+1$  也成立.

记  $V_m=\sum_{i=0}^n d_i u_i$ . 由于  $R_{U_K}(D_m)=LR_{U_K}(V_m)$ ,则  $D_m=\sum_{i=0}^n d_i u_{i+1}$ . 于是有

$$D_m-V_m=\lceil t/K \rceil Km=\sum_{i=0}^n d_i(u_{i+1}-u_i).$$
 (3)

令  $r=\lceil t/K \rceil$ ,则  $U_K$  的迭代式(1)简化为  $u_n=ru_{n-1}+u_{n-2}(n\geqslant 1)$ ,且  $d_i\in\{0,1,\dots,r\}$  满足  $d_{i+1}=r\Rightarrow d_i=0(i\geqslant 0)$ .接下来分情况讨论,因为  $R_{U_K}(V_m)$  的结尾形式一定是以下三种情形之一:

情形 1  $R_{U_K}(V_m)$  的结尾形式为:  $d_{2k+1}d_{2k}d_{2k-1}\dots d_2d_1d_0=d_{2k+1}r0\dots r0r0r, k\in\mathbb{N}$ ,其中  $d_{2k+1}\in\{0,1,\dots,r\}$  且  $d_{2k+1}=0\Rightarrow d_{2k+2}<r$ . 此情况下,

$$V_m+K=(d_{2k+1}+1)u_{2k+1}+\sum_{i=2k+2}^n d_i u_i,$$

且以奇数个 0 结尾;同时  $V_m+2K$  以 1 结尾,即以偶数个 0 结尾,如图 1 所示.

|       |          |              |          |       |       |       |          |
|-------|----------|--------------|----------|-------|-------|-------|----------|
| $u_n$ | $\cdots$ | $u_{2k+1}$   | $\cdots$ | $u_2$ | $u_1$ | $u_0$ | $N$      |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_{2k+1}$   | $\cdots$ | $r$   | 0     | $r$   | $V_m$    |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_{2k+1}+1$ | $\cdots$ | 0     | 0     | 0     | $V_m+K$  |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_{2k+1}+1$ | $\cdots$ | 0     | 0     | 1     | $V_m+2K$ |

图 1 情形 1 中  $V_m+K$  和  $V_m+2K$  结尾形式示意图

而  $V_m \in M_K (m \geq 0)$ , 所以  $V_{m+1} = V_m + 2K$ . 注意  $R_{U_K}(D_{m+1}) - LR_{U_K}(V_{m+1})$ , 于是一方面  $D_{m+1} - V_{m+1} = (u_1 - u_0) + (d_{2k+1} + 1)u_{2k+2} + \sum_{i=2k+2}^n d_i u_{i+1} - (d_{2k+1} + 1)u_{2k+1} - \sum_{i=2k+2}^n d_i u_i = \lceil t/K \rceil K + u_{2k+1} - u_{2k} + \sum_{i=2k+1}^n d_i (u_{i+1} - u_i).$

另一方面, 根据式(3),  $\lceil t/K \rceil Km = r(u_1 - u_0) + r(u_3 - u_2) + r(u_5 - u_4) + \cdots + r(u_{2k+1} - u_{2k}) + \sum_{i=2k+1}^n d_i (u_{i+1} - u_i),$  注意将等号右边所有正项相加, 再加  $u_0$  减  $u_0$ , 将所有负项相加, 再减  $u_{-1}$  加  $u_{-1}$ , 根据式(4), 得  $\lceil t/K \rceil Km = u_{2k+2} - u_0 - u_{2k+1} + u_{-1} + \sum_{i=2k+1}^n d_i (u_{i+1} - u_i) = u_{2k+2} - u_{2k+1} + \sum_{i=2k+1}^n d_i (u_{i+1} - u_i)$  因此,  $D_{m+1} - V_{m+1} = \lceil t/K \rceil K(m+1).$

情形 2  $R_{U_K}(V_m)$  的结尾形式为:  $d_{2k}d_{2k-1}d_{2k-2}\cdots d_2d_1d_0 = d_{2k}0\cdots 0, k \in \mathbb{Z}_+.$  其中  $d_{2k} \in \{1, \dots, r\}$ , 而

|       |          |          |          |       |       |         |
|-------|----------|----------|----------|-------|-------|---------|
| $u_n$ | $\cdots$ | $u_{2k}$ | $\cdots$ | $u_1$ | $u_0$ | $N$     |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_{2k}$ | $\cdots$ | 0     | 0     | $V_m$   |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_{2k}$ | $\cdots$ | 0     | 1     | $V_m+K$ |

图 2 情形 2 中  $V_m+K$  结尾形式示意图

故  $V_{m+1} = V_m + K$ . 于是,

$$D_{m+1} - V_{m+1} = (u_1 - u_0) + \sum_{i=2k}^n d_i (u_{i+1} - u_i) = \lceil t/K \rceil K + \sum_{i=2k}^n d_i (u_{i+1} - u_i)$$

又根据式(3),  $\lceil t/K \rceil Km = \sum_{i=2k}^n d_i (u_{i+1} - u_i)$ , 因此,  $D_{m+1} - V_{m+1} = \lceil t/K \rceil K(m+1).$

情形 3  $R_{U_K}(V_m)$  的结尾处  $d_0$  满足  $0 < d_0 < r$ , 此时  $V_m+K$  的结尾形式如图 3 所示.

|       |          |       |       |         |         |
|-------|----------|-------|-------|---------|---------|
| $u_n$ | $\cdots$ | $u_2$ | $u_1$ | $u_0$   | $N$     |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_2$ | $d_1$ | $d_0$   | $V_m$   |
| $d_n$ | $\cdots$ | $d_2$ | $d_1$ | $d_0+1$ | $V_m+K$ |

图 3 情形 3 中  $V_m+K$  结尾形式示意图

由定义 1 可知,  $d_1 < r$  且  $V_{m+1} = V_m + K$ . 根据式(3), 得  $D_{m+1} - V_{m+1} = (d_0 + 1)(u_1 - u_0) + \sum_{i=1}^n d_i (u_{i+1} - u_i) = \lceil t/K \rceil K + \sum_{i=0}^n d_i (u_{i+1} - u_i) = \lceil t/K \rceil K(m+1).$

证毕.

3  $(K, t)$ -Wythoff 模型多项式时间的取胜策略

定义 2 在  $(K, t)$ -Wythoff 模型中, 给定参数  $K, t \in \mathbb{Z}_+$ , 根据其  $P$  位置集合表达式, 对每一个  $n \in \mathbb{N}, (A_n, B_n)$  是  $P$  位置当且仅当  $(A_n + \alpha, B_n + \beta)$  是  $P$  位置, 其中  $\alpha, \beta \in \Omega_K = \{0, 1, \dots, K-1\}$ , 我们称  $(A_n, B_n)$  为  $(K, t)$ -Wythoff 模型的  $P$  诱导位置.

例 3 在  $(K, t)$ -Wythoff 模型中, 考虑  $K=3, t \in \{4, 5, 6\}$  的情况, 表 4 列出了  $(K, t)$ -Wythoff 模型的前若干个  $P$  诱导位置.

表 4 当  $K=3, t \in \{4, 5, 6\}$  时,  $(K, t)$ -Wythoff 模型的若干  $P$  诱导位置

|       |   |   |    |    |    |    |    |    |    |
|-------|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| $n$   | 0 | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| $A_n$ | 0 | 3 | 6  | 12 | 15 | 21 | 24 | 27 | 24 |
| $B_n$ | 0 | 9 | 18 | 30 | 39 | 51 | 60 | 69 | 81 |

为了陈述主要结果, 这里给出  $(K, t)$ -Wythoff 模型  $P$  诱导位置序列  $\{A_n\}, \{B_n\}$  的几个重要性质<sup>[3]</sup>:

性质 1  $A_n, B_n \in M_K = \{nK | n \in \mathbb{N}, K \in \mathbb{Z}_+\};$

性质 2 对任意  $n > m \geq 0$ , 有  $B_n > A_n > A_m$ ;

性质 3 令  $A = \bigcup_{n=1}^\infty \{A_n + \alpha\}, B = \bigcup_{n=1}^\infty \{B_n + \beta\}$ , 其中  $\alpha, \beta \in \Omega_K = \{0, 1, \dots, K-1\}$ , 则  $A$  和  $B$  关于集合  $M_K \setminus \{0\} = \{K, 2K, 3K, \dots\}$  互补, 即  $A \cap B = \emptyset, A \cup B = M_K \setminus \{0\}.$

下面讨论数制系统  $U_K$  与  $(K, t)$ -Wythoff 模型之间的联系, 并通过下面的定理为  $(K, t)$ -Wythoff 模型提供多项式时间的取胜策略.

定理 对所有的  $n \in \mathbb{N}$ , 有  $(V_n, D_n) = (A_n,$

$B_n$ ).

**证明:** 当  $n=0$  时, 显然有

$$(V_0, D_0) = (A_0, B_0) = (0, 0).$$

对于  $n \geq 1$ , 首先由引理和性质 1 可知  $V_n, D_n, A_n, B_n \in M_K$ ; 其次  $D_n$  关于  $V_n$  与  $B_n$  关于  $A_n$  具有相同的函数关系, 因此只需证  $A_n$  和  $V_n$  具有相同的递归表达式, 即证

$$V_n = \text{mex}\{V_i + \alpha, D_j + \beta \mid 0 \leq i, j < n; \alpha, \beta \in \Omega_K\}.$$

对每一个  $n \geq 1, V_n$  都以偶数个 0 结尾. 由于  $R_{U_K}(D_m) = LR_{U_K}(V_m)$ , 故  $D_n$  都以奇数个 0 结尾. 根据数制系统  $U_K$  的定义, 易知对任意  $n > m \geq 0$ , 有  $D_n > V_n > V_m$  (同序列  $\{A_n\}, \{B_n\}$  的性质 2), 于是  $\bigcup_{n=1}^{\infty} \{V_i\}$  和  $\bigcup_{n=1}^{\infty} \{D_n\}$  关于集合  $M_K \setminus \{0\}$  互补 (同序列  $\{A_n\}, \{B_n\}$  的性质 3). 令

$S = \{V_i + \alpha, D_j + \beta \mid 0 \leq i, j < n; \alpha, \beta \in \Omega_K\}$ . 假设存在某个  $\tau \geq n$ , 使得  $\max S = D_\tau$ , 既然  $V_\tau < D_\tau$ , 意味着  $V_\tau \in S$ , 矛盾. 因此,  $\text{mex} S = V_n$ .

**证毕.**

定理表明, 在数制系统  $U_K$  的表示下,  $(K, t)$ -Wythoff 模型的  $P$  诱导位置具有显著而简洁的规律:

**规律 1** 所有  $R_{U_K}(A_n)$  均以偶数个 0 结尾.

**规律 2** 所有  $R_{U_K}(B_n)$  均以奇数个 0 结尾.

**规律 3** 对于任意  $n, R_{U_K}(B_n) = LR_{U_K}(A_n)$ .

借助于数制系统  $U_K$  的取胜策略优点是不存在递归的形式, 时间复杂度大大减小, 类似于第一部分的分析, 相应取胜策略在多项式时间内可计算. 那么任给  $(K, t)$ -Wythoff 模型的位置  $(x, y)$ , 如何确定它是  $P$  位置或是  $N$  位置以及相应的取胜策略? 为了叙述方便, 给出以下推论.

**推论** 给定参数  $K, t \in \mathbb{Z}_+$ , 设  $(x, y)$  为  $(K, t)$ -Wythoff 模型的任意位置, 则  $(x, y) \in P$  当且仅当存在  $n \in \mathbb{N}$ , 使得

$$(\lceil x/K \rceil K, \lceil y/K \rceil K) = (V_n, D_n).$$

**证明:** 在  $(K, t)$ -Wythoff 模型中, 由于  $(A_n, B_n) \in P$  当且仅当  $(A_n + \alpha, B_n + \beta) \in P$ , 其中  $A_n, B_n \in M_K, \alpha, \beta \in \Omega_K$ . 因此,  $(x, y) \in P$  当且仅当存在  $n \in \mathbb{N}$ , 使得  $(\lceil x/K \rceil K, \lceil y/K \rceil K) = (A_n, B_n)$ . 由定理可知结论成立.

**证毕.**

任给  $(K, t)$ -Wythoff 模型的位置  $(x, y)$ , 设  $0 < x \leq y$ . 易知  $\hat{x} = \lceil x/K \rceil K$  和  $\hat{y} = \lceil y/K \rceil K$  属于

集合  $M_K$ , 且容易计算  $R_{U_K}(\hat{x})$  和  $R_{U_K}(\hat{y})$ . 通过上述规律可迅速判断  $(x, y) \in P$  或  $(x, y) \in N$ ,

如果  $(x, y) \in P$ , 即  $(\hat{x}, \hat{y})$  是  $P$  诱导位置, 假设双方均理性博弈, 则轮到谁面对  $(x, y)$  谁必输.

如果  $(x, y) \in N$ , 此时若  $R_{U_K}(\hat{x})$  以奇数个 0 结尾, 则存在  $n > 0$ , 使得  $\hat{x} = B_n$ , 那么只需根据  $\hat{y} \rightarrow A_n$  对  $y$  作平行移动即可. 若  $R_{U_K}(\hat{x})$  以偶数个 0 结尾, 则存在  $n > 0$ , 使得  $\hat{x} = A_n$ , 当  $\hat{y} > B_n$  时, 根据  $\hat{y} \rightarrow B_n$  对  $y$  作平行移动即可; 当  $\hat{y} < B_n$  时, 则存在  $0 \leq m < n$ , 使得  $(\hat{x}, \hat{y}) \rightarrow (A_m, B_m)$  为合法移动, 那么对  $(x, y)$  作相应的平行移动即可.

#### 4 结论

本文通过定义一个新的数制系统, 使得  $(K, t)$ -Wythoff 模型的  $P$  诱导位置在该数制系统下的表示形式唯一且规律简洁, 相应的取胜策略在多项式时间内可解. 因此, 相对于递归形式提供的指数时间的取胜策略, 在时间复杂度方面进行了改进.

#### 参考文献

- [1] J. H. Conway. On numbers and games[M]. New York: Academic Press, 1976.
- [2] Fraenkel A S. How to beat your Wythoff games' opponent on three fronts[J]. Am. Math. Mon., 1982, 89: 353-361.
- [3] Li H, Liu S, Fraenkel A S, et al. Variants of  $(s, t)$ -Wythoff's game[J]. Discrete Appl. Math., 2017, 227: 1-12.
- [4] Berlekamp E R, Conway J H, Guy R K. Winning ways for your mathematical plays[M]. London: Academic Press, 1982.
- [5] Gurvich V. Further generalizations of the Wythoff game and the minimum excludant [J]. Discrete Appl. Math., 2012, 160: 941-947.
- [6] Larsson U, Rubinstein Salzedo S. Grundy values of Fibonacci nim[J]. Int. J. Game Theory, 2016, 45: 617-625.
- [7] Liu W A, Wu T. Multi-player end-nim games [J]. Theor. Comput. Sci., 2019, 761: 7-22.
- [8] Nowakowski R J, Santos C P, Silva A M. Three-player NIM with podium rule[J]. <https://doi.org/10.1007/s00182-019-00702-3>, 2020, 01, 16.
- [9] Fraenkel A S. Heap games, numeration systems and sequences[J]. Ann. Comb., 1998, 2: 197-210.
- [10] Zeckendorf E. Représentation des nombres naturels par une somme de nombres de Fibonacci ou de nombres de Lucas[J]. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 1972, 41: 179-182.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:2096-398X(2021)03-0182-05

# 基于 PINNs 方法求解非定常 Stokes 方程

李峻屹

(陕西警官职业学院 信息技术系, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**应用传统数值方法求解偏微分方程已有许多研究,例如有限元、有限差分、有限体积等方法.上述方法都需要在求解过程中生成网格对积分或者微分区域进行剖分,这在面对高维问题时,可使得求解难度大幅度增加,尤其是影响求解的效率及计算复杂度.随着硬件技术、计算机软件的发展,机器学习方法逐渐成为研究偏微分方程的可用工具之一,这主要得益于神经网络的应用.通过物理信息神经网络(Physics Informed Neural Networks,PINN),可以将物理规律的相关先验知识与深度学习相结合,从而对偏微分方程进行求解.使用 PINNs 求解 Stokes 问题,通过网络优化了真解与逼近解之间的误差,并给出了数值实验来反映方法的可行性.

**关键词:**偏微分方程; PINNs; 深度学习; Stokes 方程

**中图分类号:**TP273<sup>+</sup>.5      **文献标志码:**A

## Based on the PINNs method to solve the unsteady Stokes equation

LI Jun-yi

(Department of Information Technology, Shaanxi Police College, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** There have been many studies on the application of traditional numerical methods to solve partial differential equations, such as finite element, finite difference, finite volume and other methods. All the above methods need to generate grids to subdivide the integral or differential region in the solution process, which greatly increases the difficulty of solution in the face of high-dimensional problems, especially affecting the efficiency and computational complexity of solution. With the development of hardware technology and computer software, machine learning method has gradually become one of the available tools for the study of partial differential equations, mainly due to the application of neural network. Using a Physics Informed Neural Networks (PINN), PDEs can be solved by combining prior knowledge of physical laws with deep learning. In this paper, we use PINNs to solve the Stokes problem, optimize the error between the true solution and the approximate solution by network, and give the feasibility of the numerical experiment.

**Key words:** partial differential equations; PINNs; deep learning; Stokes equation

## 0 引言

偏微分方程在物理化学、金融、工程等领域都有非常广泛的应用。但是针对实际应用问题,方程往往不存在解析解,因此对偏微分方程进行数值求解,传统的数值计算方法如有限差分方法<sup>[1,2]</sup>、有限体积方法<sup>[3,4]</sup>、有限元方法等<sup>[5,6]</sup>,这类方法严格依赖于网格的属性。但在许多情况下生成网格非常耗时,特别是对于复杂区域。为了解决这一困难,学者们提出了各种无网格方法,如无网格局部 Petrov-Galerkin,光滑粒子流体动力学方法<sup>[7]</sup>等,但是都伴随着耗时间、计算量大等棘手问题。

随着可用数据和计算资源的爆炸性增长,机器学习 and 数据分析的最新进展已经在不同的科学学科中产生了革命性的结果,包括图像识别、自然语言处理、认知科学和基因组学。然而,在分析复杂的物理、生物或工程系统的过程中,数据采集的成本往往过高,不可避免地面临着在部分信息下得出结论和做出决策的挑战。在这种小数据区域中,绝大多数最先进的机器学习技术(例如,深度/卷积/递归神经网络)缺乏鲁棒性,无法提供任何收敛保证。训练一个深度学习算法,从几个潜在的非常高维的输入和输出数据对中准确地识别非线性映射的任务看起来是不可行的。

为了使这一任务变得可处理,在许多与物理和生物系统建模有关的案例中,存在着大量的先验知识,可以将这种结构化的先验信息编码到学习算法中,即能够放大和充分利用所看到数据的信息内容,使算法能够快速找到最优的解决方案,并且即使在只有少数先验信息的情况下,也能够很好地利用。结构化先验信息构建具有物理信息的高效的学习算法已经在<sup>[8-10]</sup>中有所体现。除此之外,也可使用高斯过程回归<sup>[11]</sup>设计适合于给定线性算子的函数表示,并且能够精确地推断解并提供不确定性估计。

在更新的研究中,Raissi 等<sup>[12,13]</sup>在推理和系统辨识的背景下提出了对非线性问题的扩展。尽管高斯过程在编码先验信息方面具有灵活性,但非线性问题的处理引入了两个重要的局限性。

首先,在文献<sup>[12,13]</sup>中,必须在时间上局部线性化任何非线性项,从而限制了所提出的方法在离散时间域的适用性,并在强非线性区域中损害了其预测的准确性。

其次,高斯过程回归的贝叶斯性质需要某些先验假设,这些假设可能会限制模型的表示能力,并

导致鲁棒性问题,尤其是对于非线性问题<sup>[14]</sup>。而 Stokes 问题的算法研究作为流体力学中十分活跃的一个研究方向。受文献<sup>[15]</sup>的启发,本文主要研究通过 PINN 结合先验物理知识求解 Stokes 问题,用数值算例验证本文所采用方法的有效性及其高效性。

## 1 PINNs

众所周知,求解偏微分方程的数值方法有很多,如有限差分法、有限元法、谱法等,但这些方法都需要在偏微分方程的平面区域或者立体表面建立网格,这对于高维问题是复杂甚至不可能的。然而,除了传统的数值计算方法,无网格数值方法如径向基函数法,已经被证明是不稳定的<sup>[16]</sup>。

随着神经网络的发展,卷积神经网络、DGM、生成式对抗网络等深度学习方法的应用越来越广泛,例如,在图像处理领域、工程仿真领域、卫星图像检测领域等。然而,在具体操作中,如文献<sup>[17]</sup>所示,正弦函数始终是最好的激活函数。在这种情况下,PINNs 的输出可以理解解的广义 Fourier 级数近似。训练过程实际上是求广义 Fourier 近似的最小二乘解。因此,最小二乘 Fourier 近似的稳定性和精度理论可以部分地解释 PINNs 的稳定性和精确性,这一点已经在的大量实验中得到了证明。

本文利用 PINNs 作为通用函数逼近器,其基本结构如图 1 所示。即可以在不进行局部线性化的情况下,直接处理非线性问题。根据神经网络的输入坐标和模型参数来区分以获得具有一定物理先验信息的神经网络。约束这类神经网络以遵守任何对称性、不变性或源自控制观测数据的物理定律,其一般由非定常非线性偏微分方程所描述。这种简单而强大的结构使我们能够解决计算科学中的一系列问题,如本文提出使用具有先验信息的 PINNs 求解非定常 Stokes 问题并在后面给出数值算例。

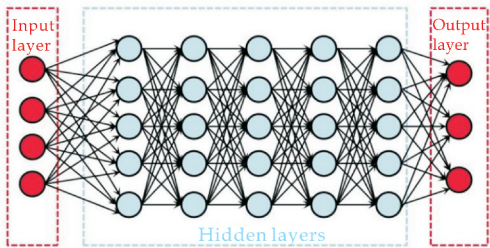


图 1 神经网络示意图

2 数值算例

本文应用 PINNs 对二维非定常 Stokes 方程进行求解,进一步证明深度学习求解偏微分方程的可行性和有效性. 通过将方程真解携带的先验信息作为神经网络的输入进行训练,在一定程度上避免了初始样本选择的盲目性. 图 2 给出了本文所用算法的流程图.

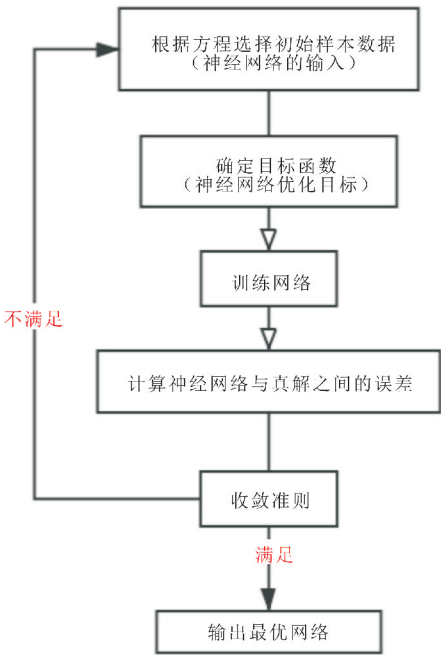


图 2 算法流程图

在流体力学中,由黏性不可压缩流体的动量守恒方程可以得到 Navier-Stokes 方程. 但由于其中包含了非线性项,通常情况下很难求解. 因此可根据实际情况,对模型进行简化. 对于液滴在黏性流体中运动这一类问题,由于雷诺系数小,可以用 Stokes 方程来描述. 设  $\Omega$  是属于  $R_d(d=2,3,\cdots)$

的有界子集,  $\partial\Omega$  为 Dirichlet 边界,  $\Omega_T$  表示  $[0,T]\times\Omega$ ; 考虑如下二维非定常 Stokes 问题:

$$u_t - \nu \nabla^2 u + \nabla p = f, \tag{1}$$

$$\nabla \cdot u = 0, \tag{2}$$

$$u|_{\partial\Omega_T} = 0, \tag{3}$$

$$u|_{t=0} = 0. \tag{4}$$

在本文中,  $d=2, u=u(t,x,y)=(u_1,u_2), p=p(t,x,y)$  分别表示速度和压力,  $f$  为右端项. 其中式(2)称为不可压缩条件,式(3)和(4)分别表示边界条件和初始条件.  $T=(0,20], (x,y)=[1,8]\times[-2,2]$ .

$$ERRL^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N |U_i - u_i|^2 \tag{5}$$

式(5)中:  $N$  表示样本个数,  $U$  表示神经网络解,  $u$  表示真解.

本文使用每层具有 20 个神经元的 PINNs 网络对非定常 Stokes 问题进行求解,通过计算真解与逼近解之间的误差定义收敛函数. 通过设置固定迭代次数或者满足收敛条件来终止训练. 通过式(5)计算真解与逼近解之间的  $L^2$  误差,本文只计算速度,压力类似,因此在本文中不多做赘述.

表 1 列出了不同网络层数及不同时间刻度下,真解速度  $u$  与神经网络解  $U$  的  $L^2$  误差. 本文将每个时间点中最优异的结果标黑. 可以看出,随着层数的增加真解与逼近解之间的误差逐渐收敛到一个稳定的数量级上,并且能够在不同的时间上保持收敛.

图 3~8 给出了在 1 个、3 个和 8 个隐层下 PINNs 对速度  $u_1$  和  $u_2$  的逼近性能,更准确和生动地反映出了表 1 的信息. 进一步说明了 PINNs 求解非定常 Stokes 问题的有效性和高效性.

表 1 真解速度  $u$  与神经网络解  $U$  的  $L^2$  误差

|          | $T=0.1$              | $T=1.0$              | $T=5.0$              | $T=10$               | $T=15$               | $T=20$               |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 layer  | $2.285\times10^{-2}$ | $1.557\times10^{-2}$ | $2.848\times10^{-2}$ | $2.138\times10^{-2}$ | $2.808\times10^{-2}$ | $2.212\times10^{-2}$ |
|          | $8.000\times10^{-2}$ | $2.399\times10^{-2}$ | $6.958\times10^{-2}$ | $7.209\times10^{-2}$ | $6.870\times10^{-2}$ | $7.386\times10^{-2}$ |
| 2 layers | $3.122\times10^{-3}$ | $7.564\times10^{-4}$ | $8.057\times10^{-4}$ | $4.924\times10^{-4}$ | $4.644\times10^{-4}$ | $1.511\times10^{-3}$ |
|          | $4.172\times10^{-3}$ | $1.003\times10^{-3}$ | $6.219\times10^{-4}$ | $4.388\times10^{-4}$ | $4.123\times10^{-4}$ | $1.809\times10^{-3}$ |
| 3 layers | $9.833\times10^{-4}$ | $1.226\times10^{-1}$ | $7.857\times10^{-5}$ | $1.000\times10^{-4}$ | $9.670\times10^{-5}$ | $4.834\times10^{-4}$ |
|          | $6.681\times10^{-4}$ | $4.983\times10^{-5}$ | $8.278\times10^{-5}$ | $7.089\times10^{-5}$ | $6.099\times10^{-5}$ | $2.538\times10^{-4}$ |
| 4 layers | $2.780\times10^{-4}$ | $2.592\times10^{-5}$ | $1.949\times10^{-5}$ | $1.783\times10^{-5}$ | $3.031\times10^{-5}$ | $1.487\times10^{-4}$ |
|          | $5.342\times10^{-4}$ | $2.166\times10^{-5}$ | $1.634\times10^{-5}$ | $1.371\times10^{-5}$ | $2.201\times10^{-5}$ | $1.289\times10^{-4}$ |
| 5 layers | $3.266\times10^{-4}$ | $1.849\times10^{-5}$ | $1.523\times10^{-5}$ | $8.237\times10^{-6}$ | $8.633\times10^{-6}$ | $1.318\times10^{-4}$ |
|          | $5.401\times10^{-4}$ | $1.566\times10^{-5}$ | $1.031\times10^{-5}$ | $5.693\times10^{-6}$ | $7.828\times10^{-6}$ | $7.010\times10^{-5}$ |
| 6 layers | $4.051\times10^{-4}$ | $1.749\times10^{-5}$ | $1.458\times10^{-5}$ | $1.306\times10^{-5}$ | $1.777\times10^{-5}$ | $9.183\times10^{-5}$ |
|          | $6.960\times10^{-4}$ | $1.026\times10^{-5}$ | $1.144\times10^{-5}$ | $2.167\times10^{-5}$ | $1.625\times10^{-5}$ | $6.169\times10^{-5}$ |
| 7 layers | $2.831\times10^{-4}$ | $8.484\times10^{-6}$ | $6.466\times10^{-6}$ | $3.790\times10^{-6}$ | $3.779\times10^{-6}$ | $3.151\times10^{-5}$ |
|          | $5.857\times10^{-4}$ | $1.105\times10^{-5}$ | $2.419\times10^{-6}$ | $4.369\times10^{-6}$ | $3.084\times10^{-6}$ | $2.586\times10^{-5}$ |
| 8 layers | $2.897\times10^{-4}$ | $8.929\times10^{-6}$ | $5.658\times10^{-6}$ | $3.936\times10^{-6}$ | $2.955\times10^{-6}$ | $3.270\times10^{-5}$ |
|          | $5.805\times10^{-4}$ | $9.469\times10^{-6}$ | $4.110\times10^{-6}$ | $4.482\times10^{-6}$ | $2.975\times10^{-6}$ | $3.112\times10^{-5}$ |

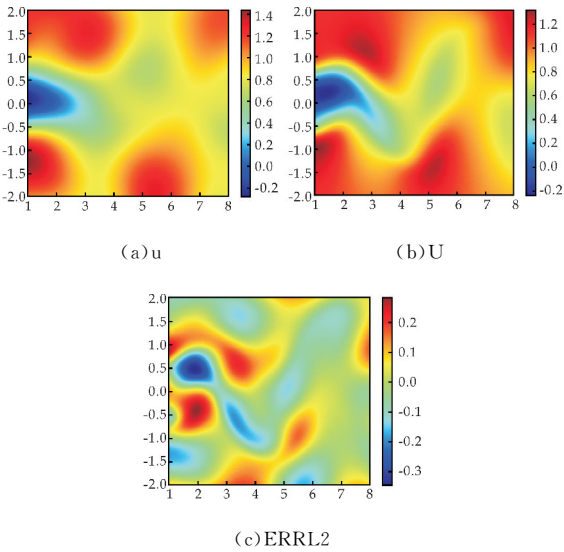


图 3  $u_1$  的  $L^2$  误差图(1 个隐层)

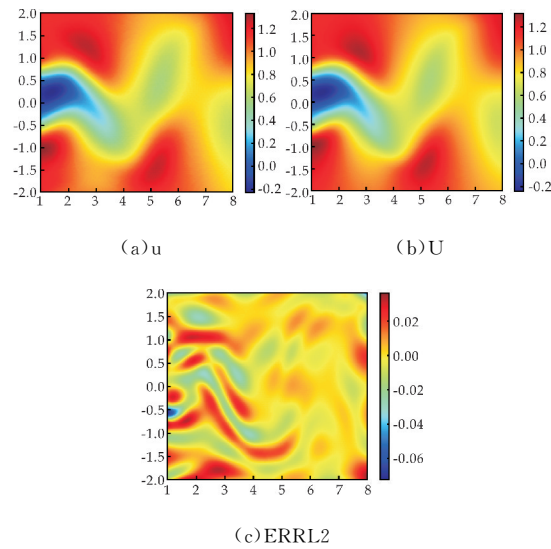


图 4  $u_1$  的  $L^2$  误差图(3 个隐层)

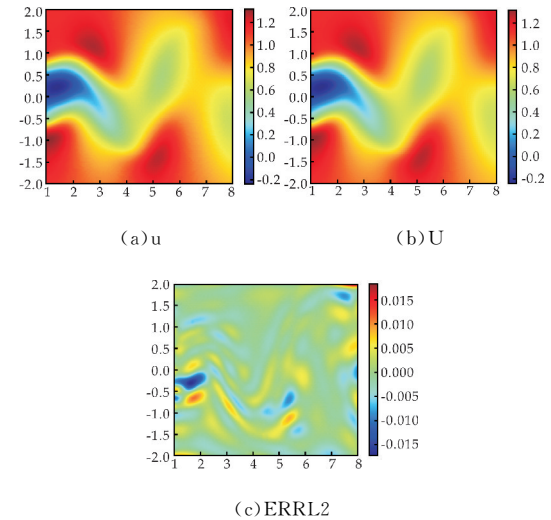


图 5  $u_1$  的  $L^2$  误差图(8 个隐层)

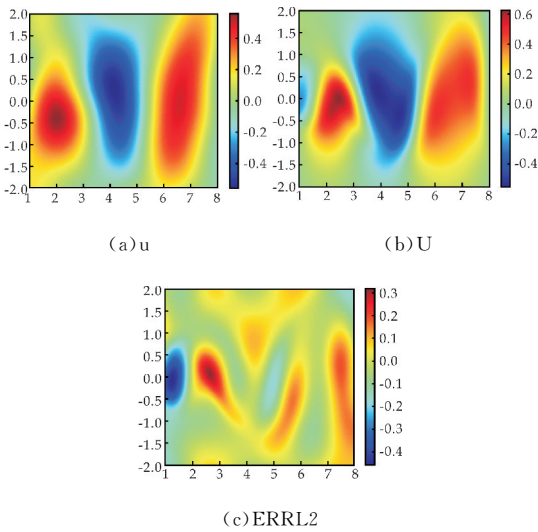


图 6  $u_2$  的  $L^2$  误差图(1 个隐层)

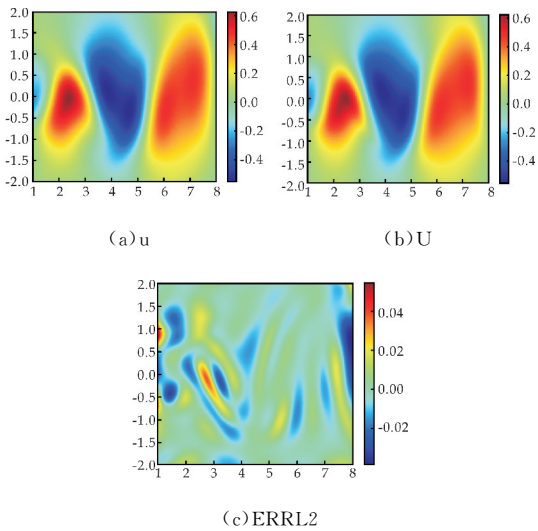


图 7  $u_2$  的  $L^2$  误差图(3 个隐层)

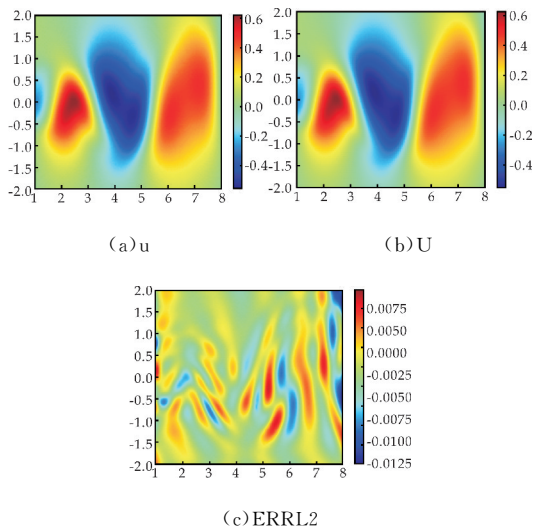


图 8  $u_2$  的  $L^2$  误差图(8 个隐层)



### 3 结论

本文利用 PINN 求解 Stokes 问题,通过网络优化逼近真解与数值解之间的误差,并通过数值模拟证明理论的可行性,为之后高维问题的求解奠定了基础。

### 参考文献

- [1] Quarteroni A, Valli A. Numerical approximation of partial differential equations[M]. Berlin: Springer, 1994.
- [2] Thomee V. From finite difference to finite elements: A short history of numerical analysis of partial differential equations[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2001, 128(1-2): 1-54.
- [3] Erturk V, Momani S. Solving system of fractional differential equations using differential transform method[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2008, 215(1): 142-151.
- [4] 李 剑. 不可压缩 Navier-Stokes 方程的数值解法[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [5] Li J, Lin X, Chen Z. Finite volume method for the incompressible flows[M]. Heidelberg, Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2021.
- [6] Li J, Zhang W, Yue J. A deep learning galerkin method for the second-order linear elliptic equations[J]. International Journal of Numerical Analysis and Modeling, 2021, 18(4): 427-441.
- [7] 韩亚伟, 强洪夫, 赵玖玲, 等. 光滑粒子流体动力学方法固壁处理的一种新型排斥力模型[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 326-336.

- [8] Raissi M, Perdikaris P, Karniadakis G E. Inferring solutions of differential equations using noisy multi-fidelity data[J]. Journal of Computational Physics, 2017, 335: 736-746.
- [9] Raissi M, Perdikaris P, Karniadakis G E. Machine learning of linear differential equations using Gaussian processes[J]. Journal of Computational Physics, 2017, 348: 683-693.
- [10] Owhadi H. Bayesian numerical homogenization[J]. Multiscale Modeling & Simulation, 2015, 13: 812-828.
- [11] Rasmussen C E, Williams C K. Gaussian processes for machine learning[M]. Cambridge, England: MIT Press, 2006.
- [12] Raissi M, Perdikaris P, Karniadakis G E. Numerical gaussian processes for time dependent and non-linear partial differential equations[DB/OL]. <http://export.arxiv.org/abs/1703.10230v1>, 2017-03-29.
- [13] Raissi M, Karniadakis G E. Hidden physics models: Machine learning of nonlinear partial differential equations[J]. Journal of Computational Physics, 2018, 357: 125-141.
- [14] Owhadi H, Scovel C, Sullivan T. Brittleness of Bayesian inference under finite information in a continuous world[J]. Electronic Journal of Statistics, 2015, 9: 1-79.
- [15] Raissi M, Perdikaris P, Karniadakis G E. Physics informed deep learning (Part 1): Data-driven solutions of nonlinear partial differential equations[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1711.10561v1>, 2017-11-28.
- [16] Rudy S H, Brunton S L, Proctor J L, et al. Data-driven discovery of partial differential equations[J]. Science Advances, 2017, 3(4): 602-614.
- [17] Choromanska A, Henaff M, Mathieu M, et al. The loss surfaces of multilayer networks[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1412.0233v3>, 2014-11-30.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 176 页)

- [2] Miro P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials[J]. Chem. Soc. Rev., 2014, 43(18): 6 537-6 554.
- [3] Gomes L, Carvalho A. Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure[J]. Phys. Rev. B, 2015, 92: 085 406.
- [4] Shukla A, Gaur N K. Adsorption of  $O_3$ ,  $SO_3$  and  $CH_2O$  on two dimensional SnS monolayer: A first principles study[J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 572: 12-17.
- [5] Xia J, Li X, Huang X, et al. Physical vapor deposition synthesis of two-dimensional orthorhombic SnS flakes with strong angle/temperature-dependent Raman response[J]. Nanoscale, 2016, 8: 2 063-2 070.
- [6] Nassary M. Temperature dependence of the electrical conductivity, hall effect and thermoelectric power of snS single crystals[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 398: 21-25.
- [7] Ullah H, Noor M, Kim H, et al. Influence of vacancy and doping on electronic and magnetic properties of monolayer SnS[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124: 065 102.
- [8] Wang F, Zhou L, Ma Z, et al. First-principles investigations of magnetic semiconductors: An example of transition metal decorated two-dimensional SnS monolayer[J]. Nanomaterials, 2018, 8: 789.
- [9] 马玉臣, 刘成卜. 研究激发态的多体格林函数理论[J]. 化学进展, 2012, 24(6): 981-1 000.

- [10] Mehboudi M, Fregoso B, Yang Y, et al. Structural phase transition and material properties of few-layer monochalcogenides[J]. Phys. Rev. Lett., 2016, 117: 246 802.
- [11] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(39): 395 502-395 519.
- [12] Sangalli D, Ferretti A, Miranda H, et al. Many-body perturbation theory calculations using the yambo code[J]. J Phys. Cond. Matter., 2019, 31: 325 902.
- [13] Marini A, Hogan C, Gruning M, et al. yambo: An ab initio tool for excited state calculations[J]. Comp. Phys. Comm., 2009, 180: 1 392-1 403.
- [14] Zhang Q, Chen X, Liu W, et al. Stacking effect on electronic, photocatalytic and optical properties: A comparison between bilayer and monolayer SnS[J]. Computational Material Science, 2019, 158: 272-281.
- [15] Jiang J, Zhou Y. Parameterization of stillinger-weber potential for two-dimensional atomic crystals[J]. ArXiv: Materials Science, 2017, 1 704: 03 141.
- [16] Le P, Nguyen C, Thuan D, et al. Strain-tunable electronic and optical properties of monolayer germanium monosulfide: Ab-initio study[J]. J Elec. Mater., 2019, 48: 2 902-2 909.

【责任编辑: 陈 佳】