



引用格式:高海丽,梁会会,林静,等. PVP 络合剂对 Pt/Gr 催化甲醇氧化性能的影响[J]. 轻工学报,2017,32(4):1-7.

中图分类号:O643 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.001

文章编号:2096-1553(2017)04-0001-07

PVP 络合剂对 Pt/Gr 催化甲醇氧化性能的影响

Effects of PVP on catalytic performance of Pt/Gr catalysts for methanol oxidation

高海丽,梁会会,林静,海瑞瑜,韩明雨

GAO Hai-li, LIANG Hui-hui, LIN Jing, HAI Rui-yu, HAN Ming-yu

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:
聚乙烯吡咯烷酮;
Pt/石墨烯;
甲醇氧化

Key words:
PVP; Pt/Graphene;
methanol oxidation

摘要:以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂,采用有机溶胶法制备 Pt/石墨烯(Pt/Gr)催化剂.利用 FT-IR, XRD 和 TEM 对 Pt/Gr 进行表征,并测试其在酸性溶液中对甲醇氧化的电催化性能.结果表明,适量 PVP 的加入可显著提高 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米粒子的分散性并减少其粒径;Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的电催化活性和稳定性随 PVP 添加量的增加呈先升高后降低的趋势,当 PVP 添加量为 10 mg 时,Pt/Gr 的电催化活性较好,电流密度为 0.53 A/mg_{Pt},是未添加 PVP 制备的 Pt/Gr 催化剂的 2.4 倍,且具有较高的稳定性.

收稿日期:2017-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(U1404201);郑州轻工业学院校级青年教师培养对象资助计划项目(2013XGGJS007);河南省高校科技创新团队支持计划项目(16IRTSTHN016);郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目(2015002);郑州轻工业学院大学生创新实验项目(2016152)

作者简介:高海丽(1981—),女,河南省周口市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为新能源材料和电催化.

Abstract: Pt/Gr catalysts were prepared by organic-sol method with polyvinylpyrrolidone (PVP) as complexing agent. The catalysts were characterized by FT-IR, XRD and TEM, and the electrocatalytic performances of the catalysts for methanol oxidation in acid solution were measured. The results showed that the addition of appropriate amount of PVP could greatly improve the dispersion of Pt nanoparticles of Pt/Gr catalysts and reduce the particle size. The electrocatalytic performance and stability of Pt/Gr for methanol oxidation increased with the PVP contents firstly, and then decreased. When the maximum electrocatalytic activity (current density 0.53 A/mg_{Pt}) was reached, it was 2.4 times higher than that of Pt/Gr prepared without PVP, and Pt/Gr had higher stability at PVP content = 10 mg.

0 引言

直接甲醇燃料电池以其优异的转换效率、高能量密度、绿色环保、质量轻、易携带等优点,被认为是21世纪重要的清洁能源.其中,Pt作为有效的甲醇氧化催化剂,是直接甲醇燃料电池的重要组成部分,然而Pt存在价格昂贵、资源储量少、抗CO中毒能力弱^[1]等缺点,这些制约了直接甲醇燃料电池的发展.

催化剂载体材料会影响催化剂粒子的大小和分散性,从而影响催化剂的性能.自2004年石墨烯被发现以来,科学家对以石墨烯作载体的Pt基催化剂进行了广泛研究,发现以石墨烯作载体的催化剂的性能普遍优于以商业碳粉或碳纳米管作载体的催化剂的性能^[2-4].另外,通过改进催化剂的制备方法、减小催化剂粒径和提高活性组分的分散性,也可显著提高催化剂的性能^[5].小粒径(<10 nm)的纳米粒子因其较大的比表面积通常具有较高的催化活性,但是纳米粒子易团聚,分散性差.在催化剂的制备过程中,添加络合剂可预防纳米粒子的团聚,提高催化剂的分散性,是提高Pt催化剂性能的主要方法之一.聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和柠檬酸钠是制备Pt催化剂常用的络合剂.研究发现,以PVP或柠檬酸钠作络合剂制备的Pt催化剂具有较高的催化性能^[6-8].但是,PVP络合剂的加入量对石墨烯负载Pt催化剂的粒径、形貌和甲醇氧化催化性能的影响情况还鲜有报道.

本文拟利用Hummers法制备高分散氧化

石墨烯,以PVP为络合剂,采用机溶胶法制备Pt/石墨烯(Pt/Gr)催化剂,研究PVP的添加量对Pt/Gr催化剂的结构、形貌、粒径大小及催化甲醇氧化性能的影响,以期提高Pt/Gr催化剂的使用效率,从而降低直接甲醇燃料电池的成本.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂与材料:聚乙烯吡咯烷酮(PVP),乙二醇,KOH,NaNO₃,无水甲醇,H₂O₂和无水乙醇,天津市风船化学试剂科技有限公司产;浓H₂SO₄,洛阳市化学试剂厂产;H₂PtCl₆,阿拉丁试剂有限公司产;KMnO₄,天津市科密欧化学试剂有限公司产.上述试剂均为分析纯.石墨粉(纯度99.9%),青岛恒胜石墨有限公司产.所使用的水均为二次去离子水.

主要仪器:KQ-50B超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂产;DHG鼓风干燥箱,生元仪器有限公司产;DZF型真空干燥箱,北京市永明医疗仪器厂产;CHI604E电化学工作站,上海辰华仪器厂产;TG16-WS湘仪离心机,成都英希科技有限公司产.

1.2 催化剂的制备

采用改性的Hummers法^[9]制备氧化石墨(GO):取40 mL浓H₂SO₄和1.5 g NaNO₃放于烧杯中,在冰浴中搅拌,缓慢加入适量KMnO₄,

在 10 °C 下持续搅拌 2 h,然后在 35 °C 下搅拌 30 min,加入 40 mL 蒸馏水.在 90 °C 下反应 15 min 后加入 2 mL H_2O_2 终止反应.将沉淀离心分离,洗涤至溶液 pH = 6,将产物冷冻干燥,得到 GO 样品.

Pt 负载量为 20% 的 Pt/Gr 催化剂的制备:称取 200 mg GO 于 250 mL 烧杯中,加入乙二醇水溶液 ($V(\text{乙二醇}) : V(H_2O) = 10 : 1$),搅拌并超声分散均匀,然后加入 0.038 6 mol/L 的 H_2PtCl_6 溶液和适量 PVP,搅拌均匀后用 KOH 溶液调节混合溶液,使其 pH > 10,将混合溶液置于高压反应釜中 120 °C 下反应 6 h 后取出,常温下搅拌 12 h 后,进行洗涤抽滤,直到滤液中无 Cl^- 为止.将产物冷冻干燥,得到 Pt/Gr 催化剂. Pt/Gr 催化剂制备过程中调整 PVP 的添加量分别为 0 mg, 5 mg, 10 mg 和 15 mg,简写为 Pt/Gr - 0 mg, Pt/Gr - 5 mg, Pt/Gr - 10 mg 和 Pt/Gr - 15 mg.

1.3 催化剂的表征

使用 XRD 对催化剂的晶体结构进行表征,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$,采用的靶为 Cu-K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 30 mA.使用 TEM 观察催化剂的形貌和粒径.使用 FT-IR 测试催化剂载体上的官能团.

1.4 催化剂的电化学性能评价

采用三电极体系在 CHI604E 电化学工作站上进行催化剂的电催化性能评价,测试均在室温条件下进行.每次测试前均向溶液中通入高纯 N_2 15 min.研究电极为涂覆有催化剂层的玻碳电极,辅助电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl.研究电极的制备方法如下:在分析天平上准确称取 2 mg 催化剂样品,溶于 1 mL Nafion 溶液中,然后超声使其分散均匀.接着用微型取样器吸取 6 μL 悬浮液,涂在玻碳电极表面,在红外灯下干燥.在 N_2 气氛保护下,在 0.5 mol/L

的甲醇 + 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测试催化剂对甲醇氧化的电催化活性,根据其在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线,计算催化剂的电化学活性表面积 (EASA).扫描的电位范围是 $-0.2 \sim 1.0\ \text{V}$,扫描速度为 50 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果与分析

图 1 为不同 PVP 添加量制备的 Pt / Gr 催化剂的 XRD 图.从图 1 中可以看出,4 个催化剂均在 25° 左右出现了较宽的衍射峰,该峰为石墨烯的 C(002) 衍射峰,表明载体前驱体氧化石墨已被还原成石墨烯^[10].4 个催化剂均在 39.7° , 45.6° , 67.4° 和 81.5° 左右出现了衍射峰,这些峰分别为面心立方 (FCC) Pt 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 的特征峰,表明采用乙二醇为还原剂、PVP 为络合剂,能成功地将 Pt 负载到石墨烯上. Pt 的衍射峰强度随 PVP 添加量的增加而减弱,表明 PVP 的加入明显影响了 Pt 晶粒的粒径大小.根据谢乐公式^[11]由 Pt(220) 衍射峰可计算出 Pt 晶粒的平均粒径,PVP 的添加量为 0 mg, 5 mg, 10 mg 和 15 mg 所制备的 Pt/Gr 催化剂的粒径大小,分别为 8.0 nm, 3.5 nm, 2.2 nm 和 2.1 nm.这是由于反应体系中加入 PVP 后,生成的 Pt 晶核会被 PVP 上的疏水性基团 C—H 链吸附,使后续还原的 Pt 原子在 Pt 晶核表面均匀生长;另外,PVP 上的亲水性基团氮氧五元环也会在 Pt 粒子表面吸附,避免粒子团聚^[12].

图 2 为不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂的 TEM 图.从图 2 可以看出,当反应体系中未添加 PVP 时,Pt 以团聚粒子的形式在石墨烯表面沉积,分散不均匀,所得到的 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米颗粒团聚严重,团聚体的粒径为 5 ~ 12 nm,大小不均匀.当反应体系中加入 5 mg PVP 时,所得到的 Pt/Gr 催化剂中 Pt 的团聚现

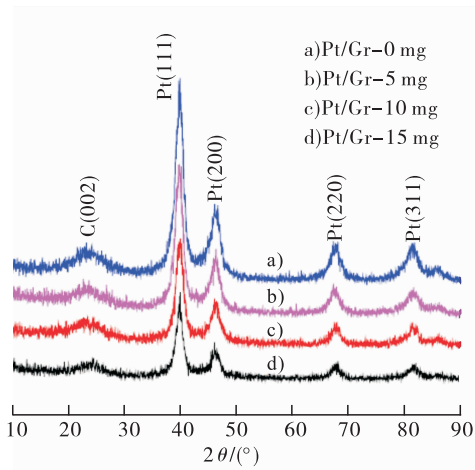


图1 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents

象明显减弱,除了个别的团聚体,大部分 Pt 颗粒相对均匀地分布在石墨烯表面,其平均粒径约为 3.0 nm. 当 PVP 添加量为 10 mg 时,所制备的 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米粒子的粒径分布范围较窄, Pt 颗粒均匀分布在石墨烯表面,其平均粒径约为 2.4 nm. 当 PVP 添加量从 10 mg 增加到 15 mg 时,石墨烯表面上分布的 Pt 颗粒相对减少. 这是由于过量 PVP 的加入会使反应体系还原过程中溶液的黏度增加,阻滞晶核扩散^[12].

图3为 GO 和 PVP 添加量为 10 mg 制备的 Pt/Gr 催化剂的 FT-IR 图. 从图3可以看出, GO 在 3405 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1} 处出现的峰分别归属

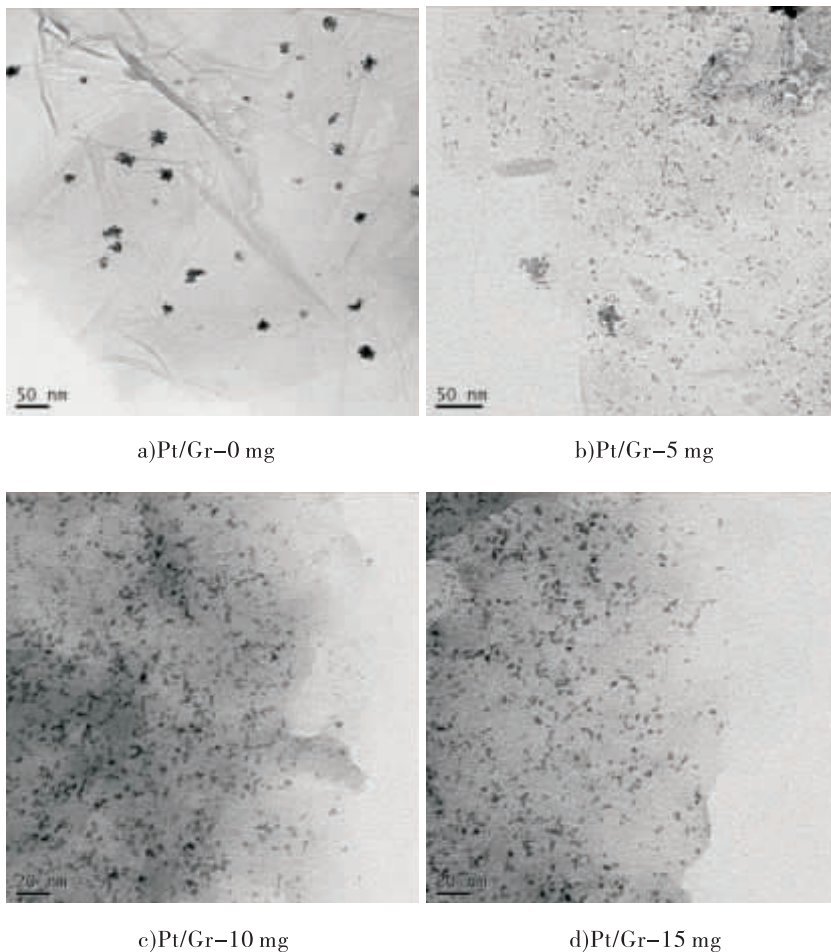


图2 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents

于O—H的伸缩振动、C=O的伸缩振动、O—H的形变振动、C—OH和C—O的伸缩振动^[13],而1621 cm⁻¹处的峰是由于吸附水分子的振动和未氧化碳的骨架振动^[14]所致,这表明石墨已被成功氧化,其表面含有大量含氧官能团.与GO的FT-IR图相比,可明显看到Pt/Gr催化剂的FT-IR图中含氧基团的衍射峰已基本消失,表明载体前驱体GO已被成功还原为石墨烯,这与XRD结果一致.

2.2 PVP添加量对Pt/Gr催化甲醇氧化性能的影响

图4为不同PVP添加量制备的Pt/Gr催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的CV图.从图4可以看出,4个催化剂都在-0.2~0.1 V间出现了氢的吸脱附峰,其峰强度的大小顺序为Pt/Gr-10 mg > Pt/Gr-15 mg > Pt/Gr-5 mg > Pt/Gr-0 mg,即氢的吸脱附峰的强度随PVP添加量的增加呈先增强后减弱的趋势,当PVP添加量为10 mg时,Pt/Gr催化剂的氢吸脱附峰强度最大.

根据CV曲线中氢脱附峰面积 Q_H ,可计算出Pt/Gr催化剂的电化学活性表面积(EASA)^[15].

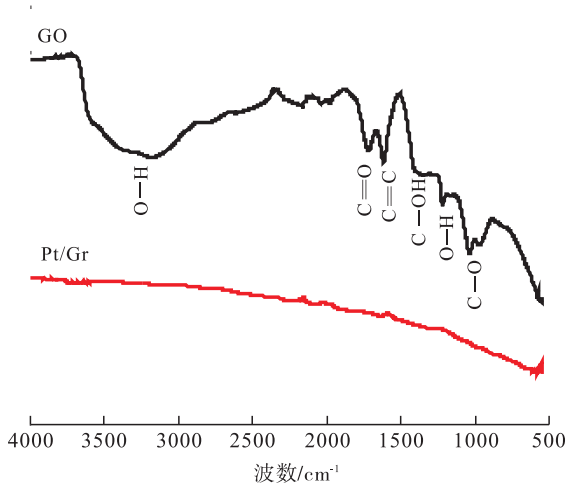


图3 GO和PVP量为10 mg制备的Pt/Gr催化剂的FT-IR图

Fig. 3 FT-IR spectras of GO and Pt/Gr catalysts prepared with 10 mg PVP

当PVP添加量分别为0 mg, 5 mg, 10 mg和15 mg时, Pt/Gr催化剂的EASA分别为49.4 m²/g, 54.9 m²/g, 115.4 m²/g和85.7 m²/g,即Pt/Gr催化剂的EASA随PVP添加量的增加呈先增加后减小的趋势,当PVP添加量为10 mg时,Pt/Gr催化剂的EASA最大,表明其催化性能最好.这是由于PVP添加量较少时(≤10 mg),随着PVP添加量的增加,生成的Pt纳米粒子的粒径减小,而Pt/Gr催化剂的EASA随之增大.当PVP添加量进一步增加(≥15 mg),过量的PVP会增加反应体系的黏度,使晶核扩散速率降低^[12],导致其EASA缩小.

为了评价所制Pt/Gr催化剂对甲醇氧化的催化活性,对其在0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L甲醇溶液中进行了CV测试,结果如图5所示.由图5可以看出,正扫时4个催化剂在0.65 V左右均出现较强的甲醇氧化峰,反扫时在0.5 V左右均出现甲醇氧化中间体CO_{ads}氧化峰.其对甲醇氧化峰强度之影响的大小顺序为Pt/Gr-10 mg > Pt/Gr-15 mg > Pt/Gr-5 mg > Pt/Gr-0 mg,与前文的EASA结果一致.这表明Pt/Gr催化剂对甲醇氧化的催化

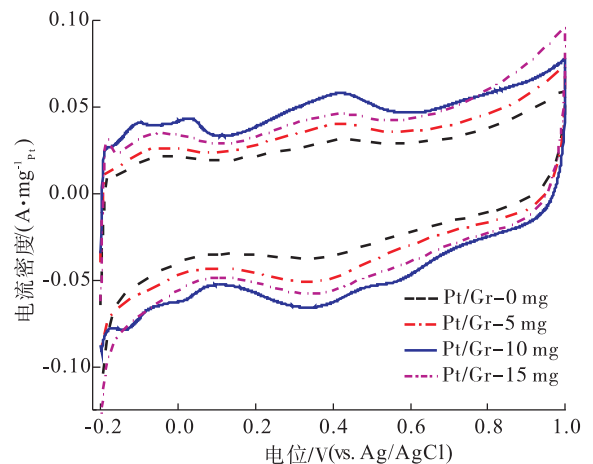


图4 不同PVP添加量制备的Pt/Gr催化剂在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的CV图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

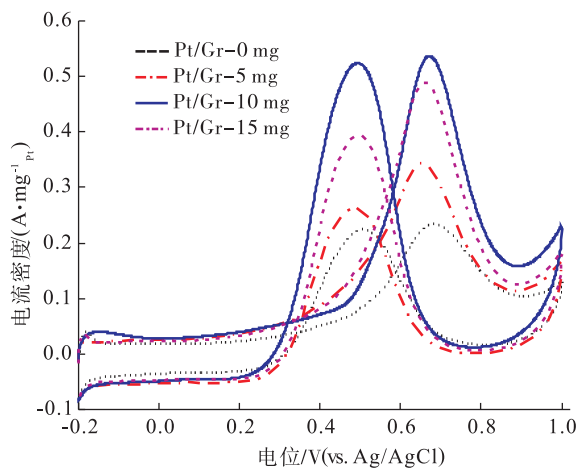


图5 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中的 CV 图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH solution

活性大小随 PVP 添加量的增加呈先增大后减小的趋势. 当 PVP 添加量为 10 mg 时, Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的催化活性最高(电流密度为 $0.53 A/mg_{Pt}$), 分别为 PVP 添加量 0 mg, 5 mg 和 15 mg 的 Pt/Gr 催化剂的 2.4 倍、1.6 倍和 1.1 倍. 这是由于适量 PVP 的加入, 可减小 Pt/Gr 催化剂的粒径并提高其分散性, 使其具有较多的 Pt 活性位, 从而具有更高的催化活性.

为了评价 Pt/Gr 催化剂的稳定性, 对其在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中进行计时电流测试(恒定电位为 0.6 V), 测试结果见图 6. 由图 6 可以看出, 在测试的初始阶段, 4 种催化剂的电流密度都急剧下降, 这主要是由于 Pt/Gr 催化剂被甲醇氧化反应的中间产物所毒化, 之后随着反应时间的延长电流密度逐渐趋于稳定值. 在整个测试的过程中, 4 种催化剂的电流密度大小顺序依次为 Pt/Gr - 10 mg > Pt/Gr - 15 mg > Pt/Gr - 5 mg > Pt/Gr - 0 mg. 由此可知, 当 PVP 添加量为 10 mg 时, Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的催化稳定性最高,

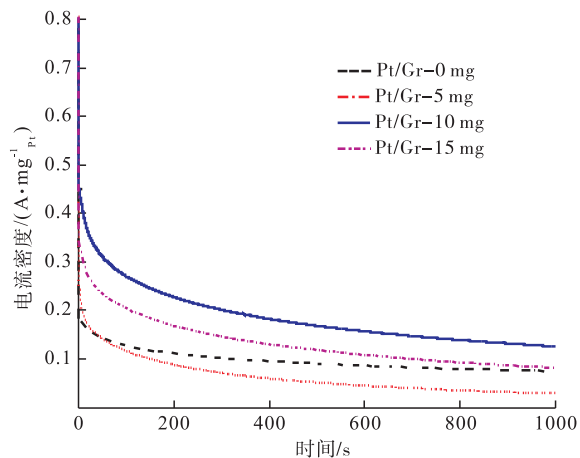


图6 不同 PVP 添加量制备的 Pt/Gr 催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中的计时电流曲线

Fig. 6 Chronoamperometry measurement of methanol oxidation on Pt/Gr catalysts prepared with different PVP contents in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH solution

这与 CV 测试的电流密度变化顺序是一致的.

3 结论

本文以 PVP 为络合剂, 乙二醇为还原剂制备了高分散性、Pt 粒子细小且分布均匀的 Pt/Gr 催化剂, 测试其在酸性溶液中对甲醇氧化的电催化性能. 结果表明, 适量 PVP 的添加可显著提高 Pt/Gr 催化剂中 Pt 纳米粒子的分散性, 减小其粒径; Pt/Gr 催化剂对甲醇氧化的电催化活性和稳定性随 PVP 添加量的增加呈先升高后降低的趋势, 当 PVP 添加量为 10 mg 时制备的 Pt/Gr 催化剂具有较高的分散性, 其中 Pt 纳米粒子的平均粒径约为 2.4 nm, 对甲醇氧化的电催化活性较好, 电流密度为 $0.53 A/mg_{Pt}$, 是未添加 PVP 制备的 Pt/Gr 催化剂的 2.4 倍, 且具有较高的稳定性. 本文的研究结果对于控制 Pt 基催化剂的粒径, 提高 Pt/Gr 催化剂的使用效率, 从而降低直接甲醇燃料电池的成本有重要意义, 对于其他贵金属催化剂的研究也有一定参考价值.

参考文献:

- [1] CHA H C, CHEN C Y, SHIU J Y. Investigation on the durability of direct methanol fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 451.
- [2] ZHANG X, XIA G, HUANG C, et al. Effect of the pretreatment on the performances of graphene composite-supported Pt nanoparticle electrocatalyst [J]. *Ionics*, 2015, 21(2): 449.
- [3] WIETecha M S, ZHU J, GAO G, et al. Platinum nanoparticles anchored on chelating group-modified graphene for methanol oxidation [J]. *J Power Sources*, 2012, 198: 30.
- [4] ZHOU L, WANG Y, TANG J, et al. Facile synthesis of holey graphene-supported Pt catalysts for direct methanol electro-oxidation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247: 116.
- [5] 高海丽, 李小龙, 贺威, 等. 一步法制备还原态氧化石墨烯载铂纳米粒子及其对甲醇氧化的电催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(11): 2117.
- [6] HAO Y, WANG X, ZHENG Y, et al. Size-controllable synthesis of ultrafine PtNi nanoparticles uniformly deposited on reduced graphene oxide as advanced anode catalysts for methanol oxidation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(22): 9303.
- [7] GAO H, LIAO S, ZENG J, et al. Platinum decorated Ru/C: Effects of decorated platinum on catalyst structure and performance for the methanol oxidation reaction [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(1): 54.
- [8] GAO H, LIAO S, LIANG Z, et al. Anodic oxidation of ethanol on core-shell structured Ru@Pt-Pd/C catalyst in alkaline media [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(15): 6138.
- [9] HUMMERS W SOFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- [10] GAO H, HE L, XIAO Y, et al. One-step synthesis of reduced graphene oxide-supported PtCo nanoalloys with enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *Ionics*, 2016, 22(11): 2175.
- [11] LIU Z, LEE J Y, CHEN W, et al. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2004, 20(1): 181.
- [12] 李锋, 博曹, 马睿, 等. 微波辐射法制备聚乙烯吡咯烷酮/Pt胶体催化间氯硝基苯选择加氢 [J]. *能源化工*, 2015, 36(6): 60.
- [13] MAILLARD F, LU G Q, WIECKOWSKI A, et al. Ru-Decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(34): 16230.
- [14] XU Y, BAI H, LU G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. *J Am Chem Society*, 2008, 130(18): 5856.
- [15] LI W, HALDAR P. Supportless PdFe nanorods as highly active electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(6): 1195.



引用格式:方华,王力臻,高可政,等.微波辐射热解膨胀法制备三维多孔石墨烯及其电容性能研究[J].轻工学报,2017,32(4):8-15.

中图分类号:TQ152 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.002

文章编号:2096-1553(2017)04-0008-08

微波辐射热解膨胀法制备三维多孔石墨烯及其电容性能研究

Study on preparation and capacitive properties of three dimensional porous graphene by microwave radiation pyrolysis expansion method

方华,王力臻,高可政,方薇,陈丹丹,范弘扬,裴梦莎

FANG Hua, WANG Li-zhen, GAO Ke-zheng, FANG Wei, CHEN Dan-dan,

FAN Hong-yang, PEI Meng-sha

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

三维多孔石墨烯;微波辐射热解膨胀法;超级电容器

Key words:

three dimensional porous graphene; microwave radiation pyrolysis expansion method; super capacitor

摘要:采用微波辐射热解膨胀法制备了三维多孔石墨烯.利用 FE-SEM, TEM 和低温氮气吸脱附测试表征所制备的三维多孔石墨烯的形貌和孔结构,将所制备的三维多孔石墨烯组装模拟超级电容器,并利用循环伏安、恒流充放电和交流阻抗等电化学测试方法研究其电化学性能.结果表明:所制备的石墨烯具有蠕虫状三维多孔的形貌,其纳米片呈半透明的薄纱状,具有明显的石墨烯片层的褶皱;三维多孔石墨烯的比表面积达 $158.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 11.2 nm ;三维多孔石墨烯具有优异的电化学电容性能,当电流密度为 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $161 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电流密度增加到 $25.00 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $91 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环充放电 5000 次后,容量保持率为 90%, 循环稳定性较好.

收稿日期:2017-04-28

基金项目:国家自然科学基金-河南人才培养联合基金资助项目(U1504204)

作者简介:方华(1979—),男,河南省周口市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为先进碳材料与电化学储能技术.

Abstract: Wormlike three dimensional (3D) porous graphene was prepared by microwave radiation pyrolysis expansion method. The morphology and pore structure of the as-prepared samples were characterized by SEM, TEM and N₂ adsorption/desorption test. Simulated supercapacitors were assembled to perform electrochemical test by using the as-prepared 3D graphene. And the electrochemical properties were tested by cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrochemical impedance test. The results showed wormlike 3D porous structure was characterized by translucent gossamer-like morphology and had obvious folds belonging to graphene nanosheet. The sample showed a specific surface area of 158.7 m² · g⁻¹ and an average pore size of 11.2 nm. The as-prepared graphene showed excellent electrochemical performances, with a specific capacitance of 161 F · g⁻¹ at 1.25 A · g⁻¹ and 91 F · g⁻¹ when the current increased to 25.00 A · g⁻¹. At 1.25 A · g⁻¹, the capacity retention rate was 90% after cycling charge and discharge 5000 times, which indicated the cycle stability was excellent.

0 引言

石墨烯自2004年被发现以来,以其独特的物理性质和化学性质而成为物理、化学和材料领域的研究热点之一^[1-3]. 石墨烯是由单层碳原子相互连接构成的一种六方点阵二维单层晶体结构,只有一个原子层的厚度,硬度却能超过钻石,是迄今发现的最薄最硬的材料. 石墨烯具有极高的力学强度、良好的导热性和导电性,单层石墨烯的理论比表面积高达2630 m²/g,良好的导电性和大比表面积使石墨烯有望成为性能极佳的超级电容器电极材料. 关于石墨烯和石墨烯基复合材料作为超级电容器电极材料的应用研究已经成为目前超级电容器领域的研究热点^[1-2].

然而,从电化学数据来看,与其他类型的多孔碳基材料相比,所报道出来的石墨烯基材料并没有表现出其应有的优越性^[3]. 这是因为石墨烯的比表面取决于其自身的固体表面,而不像其他的多孔碳材料那样取决于多孔性. 由于石墨烯片层之间存在极强的 $\pi-\pi$ 堆垛效应和范德华力,因此石墨烯容易发生不可逆的团聚甚至重排形成石墨,造成石墨烯比面积的锐减,故其电容性能没有预期的那么理想;另外,电解质离子难以穿过较大的石墨烯片层自由扩散,不利于石墨烯作为高性能的超级电容器电

极材料. 因此,如何大量、低成本地制备出高质量的石墨烯材料是近年来的研究热点.

目前,石墨烯的制备方法有很多种,如机械剥离法^[4]、化学气相沉积法^[5]、外延生长法^[6]、氧化石墨烯还原法^[7]、石墨层间插层剥离法^[8]、“自下而上”的化学合成法^[9]、电化学剥离石墨法^[10]、溶剂剥离法^[11]、热膨胀氧化石墨法^[11-12]等. 其中,利用热膨胀氧化石墨的方法制备石墨烯,即将氧化石墨在短时间内快速升温到1000℃以上,使氧化石墨片层通过片层间官能团的分解作用而互相剥离. 该法简单快捷、原料价廉易得、产量大,有望实现石墨烯的规模化制备. M. J. McAllister等^[12-13]首先采用Staudenmaier方法制备氧化石墨,然后在密闭的石英管中,用氩气保护,迅速加热(升温速率大于2000℃/min)到1050℃,维持30s,制得石墨烯;降低加热温度也可以制得氧化石墨烯,但是这样获得的石墨烯和氧化石墨烯片层大多会有褶皱和变形.

传统加热方法为电炉加热,利用热的传导、对流和辐射作用把热量从外部传至碳化料内部,但加热慢,受热不均,热效率较低. 微波辐射加热作为新型的加热方式,与传统的电炉加热方式相比,具有节能、加热快、受热均匀、设备体积小和污染少等优点^[14]. 王力臻等^[15]以毛竹为碳源,采用微波辐射法制备超级电容器用活性碳

电极材料,其比表面积高达 $2\ 019.2\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比电容达到 $242\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$.

对于热解膨胀石墨烯,采用加热速度快的微波辐射,能促使氧化石墨片层表面的环氧基和羟基快速分解,在瞬间形成较大的热解压力,有利于充分地剥离氧化石墨片层形成石墨烯.蒋奉君等^[16]利用微波辐射热解氧化石墨的方法,制备出了比电容达 $102\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电极材料.目前,利用微波辐射热解膨胀法制备超级电容器用石墨烯的研究报道并不多见,已经报道的利用微波辐射热解膨胀法制备的石墨烯比电容偏低.因此,本文拟研究微波辐射热解膨胀法制备超级电容器用石墨烯材料的制备工艺,并对所制备的材料进行物性分析和电化学性能测试,旨在制备出具有优异电容性能的石墨烯材料,为石墨烯的产业化提供参考.

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:天然石墨粉,青岛南墅瑞英石墨有限公司产;硝酸钠、双氧水,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;浓硫酸(分析纯),烟台市双双有限公司试剂厂产;高锰酸钾(分析纯),天津市北辰化学试剂科技有限公司产.

主要仪器:WBFY-205微波化学反应器,巩义市科瑞仪器有限公司产;Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本日立公司产;JEOL-2010F透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社产;NOVA-1200比表面和孔径分布分析仪,美国康塔仪器公司产;CHI604E电化学分析仪,上海辰华仪器有限公司产;CT4008高性能电池检测系统,深圳市新威尔电池有限公司产.

1.2 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨,工

艺步骤如下:称取 2 g 天然石墨、2 g 硝酸钠和 100 mL 浓硫酸于 1000 mL 烧瓶中混合,强烈搅拌 15 min;然后称取 12 g 高锰酸钾缓慢加入上述溶液,利用冰浴将反应温度维持在 $0\ ^\circ\text{C}$,反应 30 min;冰浴结束之后将悬浮液在室温条件下继续搅拌 48 h.量取 184 mL 纯净水在 15 min 内缓慢加入悬浮液中,再分别量取 560 mL 温水(约 $40\ ^\circ\text{C}$)和 40 mL 双氧水进一步处理悬浮液.最后,利用离心分离法分离出氧化石墨,用 300 mL 稀盐酸溶液洗涤,然后用去离子水洗涤至滤液接近中性后,过滤,把所得滤饼置于鼓风干燥箱($60\ ^\circ\text{C}$)中干燥 8 h 即可得到氧化石墨粉末.

1.3 石墨烯的制备

称取一定量的氧化石墨置于石英烧瓶中,通入 N_2 保护,然后把烧瓶置于微波炉中,进行微波辐射热解膨胀,微波辐射功率为 800 W,辐射时间为 5 min,待温度冷却后即得石墨烯样品.

1.4 样品物性表征

利用 FE-SEM 和 TEM 来测试样品形貌和微结构.利用低温氮气吸脱附实验表征材料的比表面和孔结构,利用传统的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面,选择 N_2 在相对压力为 0.95 时的吸附量计算总孔容,利用密度泛函理论 DFT 方法计算孔径分布.

1.5 电化学电容性能表征

将所制备的石墨烯和乙炔黑置于烧杯中,加入适量的乙醇,超声振荡混匀,待温度升至约 $75\ ^\circ\text{C}$ 时,加入 10% 聚四氟乙烯溶液, m (活性物质): m (乙炔黑): m (聚四氟乙烯)=85:10:5,持续振荡至混合物呈黏稠状.然后将其擻成片状,将混合物涂覆在泡沫镍上,并在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 8 h,再在 20 MPa 的压力下压片成型.将压好的电极片在 6 mol/L KOH 中浸泡 24 h,备用.

利用三电极体系,以 6 mol/L 的 KOH 水溶液为电解质溶液,所制备的石墨烯电极作为工作

电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试的电压窗口为 $-1.1 \sim 0$ V(vs SCE). 循环伏安测试和交流阻抗测试在电化学工作站上进行:循环伏安测试的扫描速率为 $10 \sim 200$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$;交流阻抗测试的频率范围为 $10^5 \sim 0.01$ Hz,电压振幅为 5 mV. 恒流充放电测试在电池测试仪上进行,电流密度为 $1.25 \sim 25.00$ $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 样品的物性表征结果与分析

利用 SEM 测试表征所制备的石墨烯形貌,结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出,氧化石墨颗粒基本上都因热剥离裂开,所制备的石墨烯纳米片呈蠕虫状三维纳米多孔结构,为半透明的薄纱状. 利用 TEM 进一步表征所制备的石墨烯形貌,结果如图 2 所示.

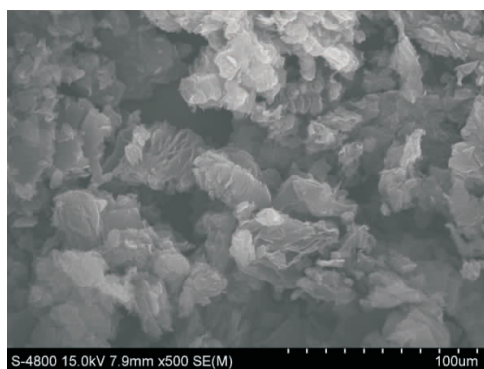
由图 2 可以观察到明显的石墨烯片层的褶皱,表明采用微波辐射热解膨胀法制备出了较

薄的石墨烯.

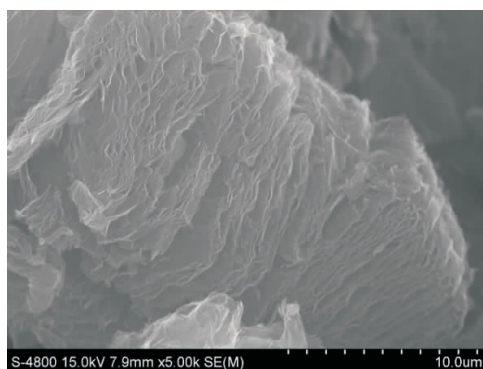
图 3 为石墨烯样品的低温氮气吸脱附曲线. 从图 3 中可以发现,在中间压力范围内有一个明显的滞后环,这说明石墨烯样品的孔分布是以介孔为主,这可能是由于石墨烯卷曲和堆积造成的. 表 1 为石墨烯样品的孔结构参数. 由表 1 可知,所制备的石墨烯的比表面积达到了 158.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 11.2 nm.

2.2 电容性能测试

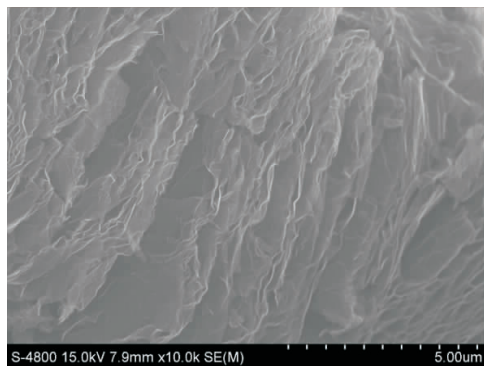
图 4 为石墨烯的循环伏安曲线、恒流充放电曲线和功率性能曲线. 由图 4a) 可以看出,石墨烯电极的循环伏安曲线为接近理想的矩形,表明其具有理想的双电层电容特征. 由图 4b) 可以看出,当把循环伏安的扫描速率从 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,所得到的循环伏安曲线均表现出接近矩形的形状,电流的响应速度很快,表明其具有较好的功率性能. 由图 4c)



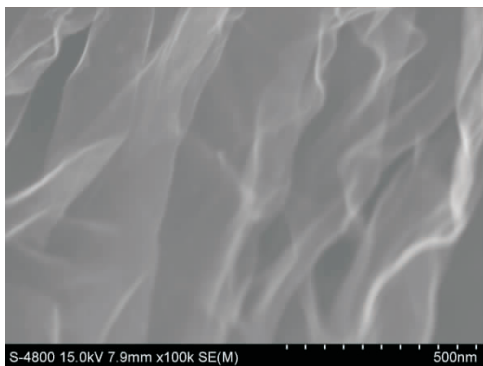
a) $\times 500$



b) $\times 5000$



c) $\times 10\ 000$



d) $\times 100\ 000$

图 1 石墨烯样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the graphene samples

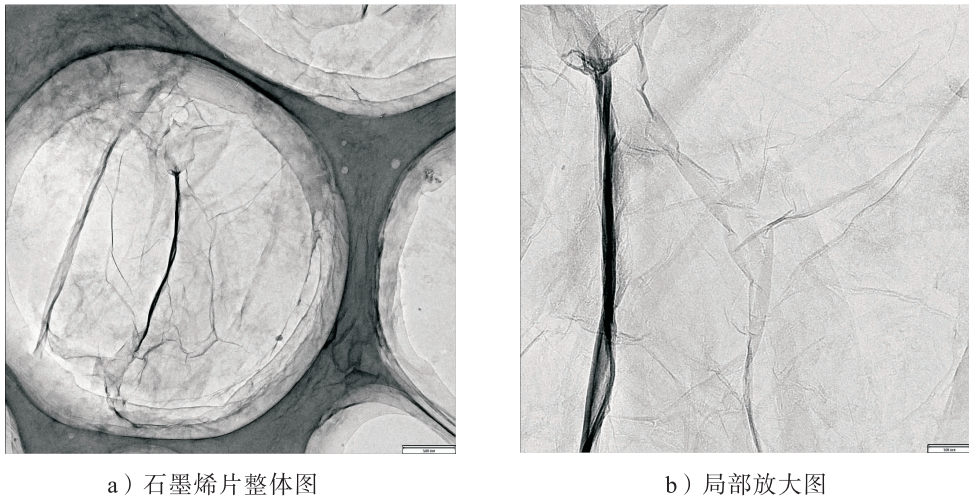


图2 石墨烯样品的TEM图

Fig.2 TEM images of the graphene samples

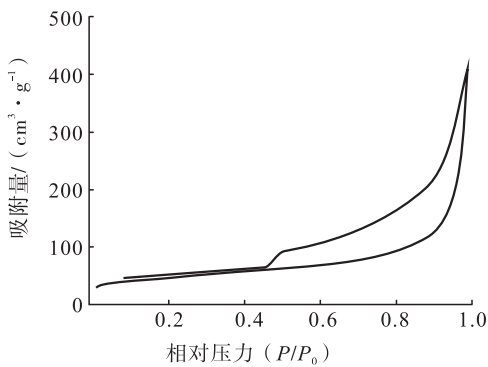


图3 石墨烯样品的低温氮气吸脱附等温线
Fig. 3 The N₂ adsorption-desorption isotherm plots of the graphene samples

表1 石墨烯样品的孔结构参数

Table1 Pore structure parameters of graphene samples

样品	S_{BET} $/(m^2 \cdot g^{-1})$	V_{total} $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	V_{micro} $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	V_{meso} $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	孔径 $/nm$
微波热解石墨烯	158.7	0.634 2	0.014 4	-0.619 8	11.2

可以看出,石墨烯电极的恒流充放电曲线接近理想的三角形,表明其具有良好的双电层电容特性.当充放电电流密度从 $1.25 A \cdot g^{-1}$ 增加到 $25.00 A \cdot g^{-1}$ 时,充放电曲线的形状均表现为理想的三角形,放电初期的电压降也很小,表明

石墨烯具备优异的大电流放电性能.根据恒流充放电实验结果计算石墨烯的比电容,结果如图4d)所示.由图4d)可以看出,在电流密度为 $1.25 A \cdot g^{-1}$ 时,比电容为 $161 F \cdot g^{-1}$;当电流密度增加到 $25.00 A \cdot g^{-1}$ 时,比电容为 $91 F \cdot g^{-1}$.根据活性碳材料的真实双电层电容($20 \mu F \cdot cm^{-2}$)^[17]和所制备的石墨烯的比表面积($158.7 m^2 \cdot g^{-1}$),可以计算出石墨烯的理论比电容为 $31.74 F \cdot g^{-1}$,而实际石墨烯样品的比电容超过理论预测值5倍,由此计算石墨烯样品的真实双电层电容超过 $100 \mu F \cdot cm^{-2}$,这可能是由于其未被彻底还原造成的,石墨烯样品中含有的未被还原的含氧官能团可以提供一部分法拉第赝电容.但是,要了解石墨烯样品具有较高比电容的储能机理,需要进一步深入研究.

在 $1.25 A \cdot g^{-1}$ 的电流密度下,对石墨烯样品进行循环充放电测试,实验结果如图5所示.由图5可以看出,首次放电比电容高达 $161 F \cdot g^{-1}$,在前500次循环中,比电容出现了快速衰减过程,第500次循环比电容为 $129 F \cdot g^{-1}$,在后续的循环中比电容基本保持稳定,循环5000次后比电容为 $116 F \cdot g^{-1}$,容量

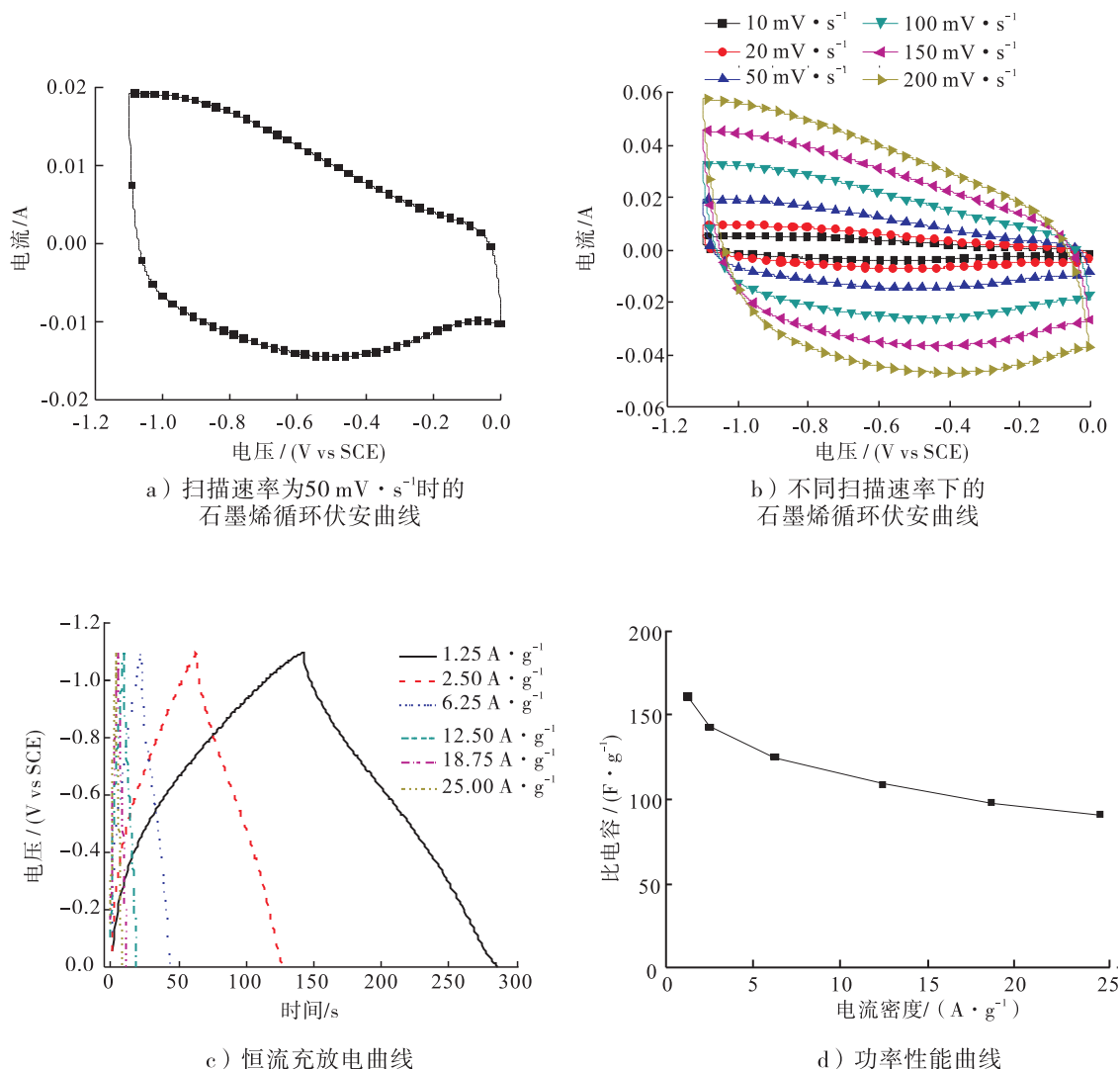


图4 石墨烯的循环伏安曲线、恒流充放电曲线和功率性能曲线

Fig.4 CV curves, galvanostatic charge/discharge plots and rate performances of the graphene samples

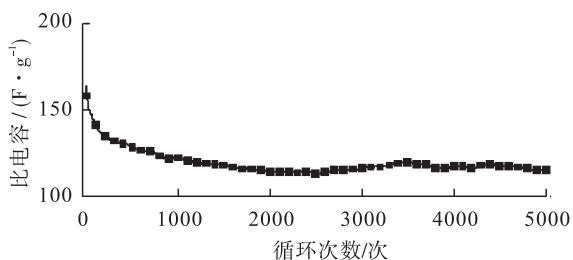


图5 石墨烯样品的循环稳定性性能曲线

Fig.5 Cycle stability of the graphene samples

保持率为 90%，表现了优异的电化学循环稳定性。

图 6a) 为石墨烯电极的 Nyquist 图(内小图为理想的 Nyquist 图)和等效电路,其中 R_s 为高

频内阻, R_i 为界面接触电阻, C_i 为界面电容, $R_{sc}(\omega)$ 为与频率有关的阻抗部分, $C(\omega)$ 为超级电容器电容^[18]. 与理想的 Nyquist 图相比,所制备的石墨烯电极样品的 Nyquist 图在低频区偏离了直线,表明发生了法拉第赝电容反应. 图 6b) 为高频区的阻抗图,从中可以看出,在高频区,石墨烯电极表现出了理想的碳基超级电容器的化学阻抗行为,这是因为在高频的测试条件下,来不及发生赝电容反应. R_s 反映了电极材料的导电性能,根据高频区 Nyquist 图与横轴的截距可以计算出石墨烯电极样品的 R_s 值为

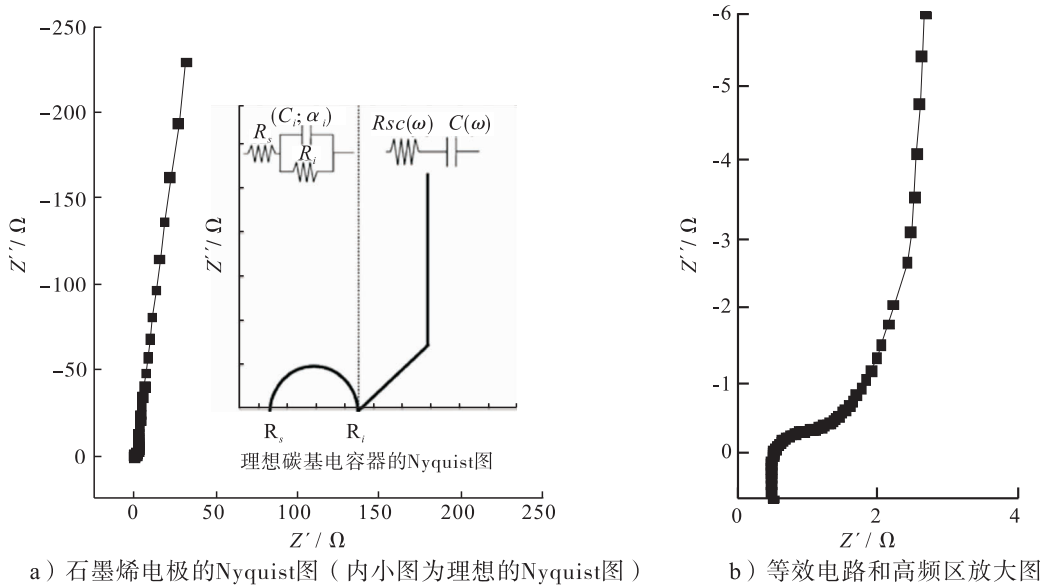


图6 石墨烯电极的 Nyquist 图、等效电路和高频区放大图

Fig.6 Nyquist plots of the graphene electrode (inset shows the ideal Nyquist plots and the corresponding equivalent circuit) and the enlarged view of the high frequency region

0.5 Ω,说明其导电性较好。

3 结论

本文采用微波辐射热解膨胀法制备出了比表面积达 $158.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 11.2 nm 的蠕虫状三维多孔石墨烯样品, 石墨烯纳米片呈半透明的薄纱状, 具有明显的石墨烯片层的褶皱。电化学测试表明, 所制备的石墨烯样品具有优异的电容性能: 当电流密度为 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $161 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度增加到 $25.00 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $91 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 $1.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下石墨烯样品循环充放电 5000 次后, 容量保持率为 90%, 循环稳定性较好。但要了解石墨烯样品的储能机理, 还需进一步的研究。

参考文献:

- [1] HUANG X, ZENG Z, FAN Z, et al. Graphene-based electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(45): 5979.
- [2] HUANG Y, LIANG J, CHEN Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors [J]. *Small*, 2012, 8(12): 1805.
- [3] JIANG L, FAN Z. Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 1922.
- [4] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666.
- [5] MILLER J R, OUTLAW R A, HOLLOWAY B C. Graphene double-layer capacitor with ac-line-filtering performance [J]. *Science*, 2010, 329(5999): 1637.
- [6] BERGER C, SONG Z, LI X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312(5777):

- 1191.
- [7] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403.
- [8] VICULIS L M, MACK J J, MAYER O M, et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(9): 974.
- [9] CHOUCAIR M, THORDARSON P, STRIDE J A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 30.
- [10] LIU N, LUO F, WU H, et al. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(10): 1518.
- [11] HERNANDEZ Y, NICOLOSI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563.
- [12] MCALLISTER M J, LI J L, ADAMSON D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4396.
- [13] SCHNIEPP H C, LI J L, MCALLISTER M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8535.
- [14] YUEN F K, HAMEED B H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 149(1): 19.
- [15] 王力臻, 方华, 张爱勤, 等. 微波辐射法制备活性炭电极材料 [J]. *电池*, 2010, 40(2): 77.
- [16] 蒋奉君, 薛卫东, 韦亚, 等. 石墨烯的微波法制备及其电化学电容性能的研究 [J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(9): 68.
- [17] BURKE A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3): 1083.
- [18] PORTET C, TABERNA P L, SIMON P, et al. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(6): 905.



引用格式:王利霞,王诗文,马伟伟,等. DEFC 不锈钢双极板的电化学反应行为研究[J]. 轻工学报,2017,32(4):16-20.

中图分类号:TK91;TB332 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.003

文章编号:2096-1553(2017)04-0016-05

DEFC 不锈钢双极板的电化学反应行为研究

Research on electrochemical behaviour of stainless steel bipolar plate

王利霞,王诗文,马伟伟,樊凯奇

WANG Li-xia, WANG Shi-wen, MA Wei-wei, FAN Kai-qi

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

直接乙醇燃料电池;
304 不锈钢双极板;电
化学行为;耐蚀性

Key words:

DEFC; 304SS bipolar
plate; electrochemical
behaviour; corrosion
resistance

摘要:为评估金属双极板在直接乙醇燃料电池(DEFC)环境中的耐蚀性能,采用 50 °C 的 0.05 mol/L H₂SO₄ + x mol/L CH₃CH₂OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 溶液来模拟 DEFC 的阳极运行环境,在该环境中对 304 不锈钢(304SS)的表面形貌进行表征,并对其进行极化、恒电位时间-电流密度等电化学测试.结果表明,在高浓度的乙醇腐蚀溶液中,304SS 表面局部腐蚀的现象有所缓和,其耐蚀性能较好;乙醇起到减缓 304SS 在 0.05 mol/L H₂SO₄ 溶液中腐蚀速率的作用;304SS 在乙醇浓度高的 DEFC 运行环境中具有较高的稳定性.

收稿日期:2017-05-03

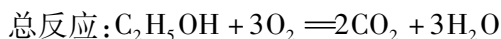
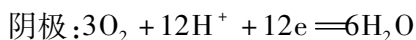
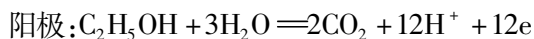
基金项目:国家自然科学基金项目(21506198);国家大学生创新创业训练计划项目(201510462065)

作者简介:王利霞(1984—),女,河南省开封市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为燃料电池金属双极板表面改性.

Abstract: In order to evaluate the corrosion resistance of metal bipolar plate in direct ethanol fuel cell (DEFC) environment, a solution of 0.05 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + x$ mol/L $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x = 0, 1, 5, 10, 13$) was used to simulate DEFC anode operating environment. In the environment, the surface morphology of 304 stainless steel (304SS) was characterized, and the electrochemical tests were carried out for polarization and constant current time-current density. The results showed that ethanol had not much effect on 304SS corrosion potential. Ethanol played a role in slowing the corrosion rate of 304SS in 0.05 mol/L H_2SO_4 solution. 304SS had a high stability in DEFC operating environment with high ethanol concentration.

0 引言

燃料电池是一种将化学能转化为电能电化学装置^[1-2],其作为 21 世纪新型清洁能源,越来越受到人们的广泛关注. 燃料电池按照其电解质的区别分为碱性燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、磷酸燃料电池、固体氧化物燃料电池和质子交换膜燃料电池 5 类. 直接乙醇燃料电池 (DEFC) 是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的一种,可直接利用乙醇水溶液作为燃料,在阳极电催化剂的作用下发生氧化反应,生成电子、质子和 CO_2 ,电子通过外部电路传递到阴极,所产生的 CO_2 从阳极出口排出;由阳极产生的质子通过全氟磺酸膜转移到阴极,并在电催化剂的作用下与从阴极催化层过来的 O_2 发生还原反应生成 H_2O 并随反应尾气从阴极出口排出. 如此阳极失去电子,阴极得到电子,电子于外电路中从阳极转移到阴极形成电流^[3]. 其间发生的主要反应如下.



H_2 是燃料电池理想的燃料,但是 H_2 的制备、存储和运输等都存在技术难题. 与 H_2 等气体燃料相比,液态醇更易于储存和运输,并且能量密度高,价格便宜;与甲醇相比,乙醇价格便宜,来源广泛,并且毒性更低. 因此,DEFC 除具有 PEMFC 的特点之外,还具有结构简单、燃料来源丰富、价格低廉、安全性高等优势,是一种极有发展前途的清洁能源,尤其适合作为便携

式电源和电动汽车电源.

双极板是 DEFC 电池堆的重要多功能组件,其作用主要包括连接单电池、传导电子、传导热量、在阳极和阴极均匀分配燃料和氧化气体等. 这就要求双极板既要有良好的导热性、导电性和耐腐蚀性,还要有良好的机械强度、机械加工和阻气渗透性能. 在 DEFC 电堆中,双极板占总体积的 60% ~ 80%,占总成本的 25% ~ 40%^[4]. 传统的石墨双极板存在机械强度不够、易碎、体积大、加工成本高等问题,直接影响便携式 DEFC 的发展. 而不锈钢由于具有良好的机械性能、易加工等优点,可作为石墨双极板的替代材料. 目前的研究主要集中在对氢-氧 PEMFC 不锈钢双极板的开发和研究^[5-6],然而,针对 DEFC 双极板的研究鲜有报道.

在电池运行过程中,由于酸性的全氟磺酸膜的降解,燃料电池运行环境中含有 F^- , H^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^+ , HCO_3^- 等酸性离子^[7-8]. 奥氏体不锈钢在酸性水溶液中具有较好的耐蚀性,但是由于有机溶剂(如乙醇)与水相比,具有不同的物理化学性质(如介电常数、黏度和对反应产物的溶解度等),所以不锈钢在有机溶剂中会表现出不同的腐蚀行为. 本文拟通过研究 304 不锈钢 (304SS) 在模拟 DEFC 环境中的电化学反应行为,分析乙醇浓度对其电化学反应行为的影响,以期高性能不锈钢双极板的研发,以及 DEFC 的推广使用提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:无水乙醇(分析纯),浓硫酸(分

析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司产;义齿基树脂,上海博尔化工有限公司产.

主要仪器:KQ-50B 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器公司产;XSP-2C 金相显微镜,奥特光学有限公司产.

1.2 样品的制备

本文所选用的实验材料为商用奥氏体不锈钢 AISI 304 (304SS),厚度为 1.5 mm,尺寸为 10 mm × 10 mm. 电化学测试前,在试样的一面焊接铜导线,然后用义齿基托树脂将其非工作面密封. 将试样工作面用金相磨抛机经 360#—1200#砂纸打磨、抛光,并用丙酮、蒸馏水清洗,最后吹干放在干燥器中备用.

1.3 表征

利用金相显微镜对 304SS 在模拟 DEFC 环境中恒电位极化后的表面形貌进行表征.

1.4 电化学测试

选择测试温度为 50 °C 的 0.05 mol/L H₂SO₄ + x mol/L CH₃CH₂OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 溶液模拟 DEFC 运行环境.

采用传统的三电极法测量试样在模拟 DEFC 环境中的电化学行为,测试在电化学工作站上进行. 三电极系统由试样组成的工作电极、铂片组成的辅助电极和饱和甘汞电极 SCE (saturated calomel electrode) 组成的参比电极构

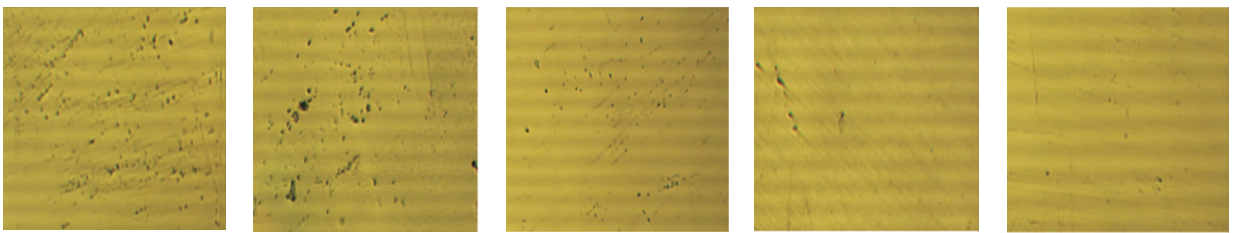
成. 本文所指电位均相对于 SCE. 为了减小参比电极与工作电极间溶液的欧姆电位降对电位测量和控制的影响,参比电极通过 Luggin 管与测试溶液接触.

极化曲线测试:先将试样在开路电位下稳定 0.5 h,然后从低于开路电位 0.2 V 的电极电位开始扫描至 1.2 V,扫描速度为 1 mV/s. 为研究 304SS 在 DEFC 运行环境中的稳定性,对其进行恒电位极化测试. 恒电位时间-电流曲线可显示在腐蚀溶液中,某一特定电极电位下,材料的腐蚀电流随测试时间的变化规律. 测试时,恒电位设置为 -0.1 V,测试时间为 4 h.

2 结果与讨论

2.1 304SS 在模拟 DEFC 环境中恒电位极化后的表面形貌

图 1 为 304SS 在模拟 DEFC 环境中经 4 h 恒电位极化测试后的金相显微镜图. 由图 1 可以看出,304SS 在模拟溶液中发生了点蚀和晶间腐蚀. 在不含和含有 1 mol/L 乙醇的腐蚀溶液中,304SS 表面发生了严重的局部腐蚀,整个表面均匀分布着点蚀坑和明显的晶间腐蚀(见图 1a)和图 1b)). 随着腐蚀溶液中乙醇浓度的逐渐增加,304SS 表面的点蚀坑有所减少,这表明在高浓度的乙醇腐蚀溶液中,304SS 表面局部



a) 0 mol/L CH₃CH₂OH b) 1 mol/L CH₃CH₂OH c) 5 mol/L CH₃CH₂OH d) 10 mol/L CH₃CH₂OH e) 13 mol/L CH₃CH₂OH

图 1 304SS 在模拟 DEFC 环境 0.05 mol/L H₂SO₄ + x mol/L CH₃CH₂OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) 中恒电位极化后的表面形貌

Fig. 1 The surface morphology of 304SS tested after potentiostatic test in 0.05 mol/L H₂SO₄ + x mol/L CH₃CH₂OH (x = 0, 1, 5, 10, 13) simulated DEFC environment

腐蚀的现象有所缓和,其耐蚀性能较好.

2.2 304SS 在模拟 DEFC 环境中的耐蚀性能分析

304SS 在模拟 DEFC 环境中的极化曲线如图 2 所示. 对图 2 中的极化曲线进行分析,可以得出相应的腐蚀参数(见表 1). 从图 2 可以看出,所有的极化曲线均表现出钝化的特性,说明 304SS 在模拟 DEFC 环境中容易钝化. 由表 1 可知,随着乙醇浓度的升高,304SS 的腐蚀电位变化不明显,即乙醇对 304SS 腐蚀电位影响较小. DEFC 阳极运行电位(-0.1 V)位于极化曲线

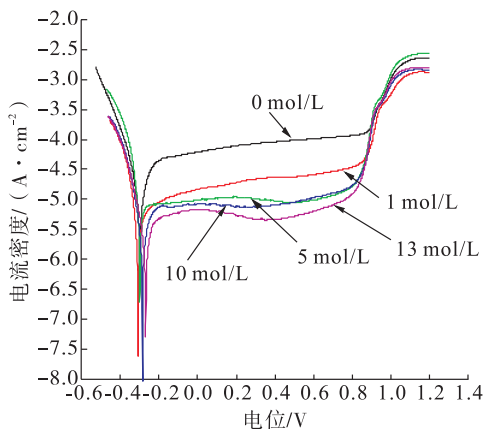


图 2 304SS 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + x\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=0,1,5,10,13$) 溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarisation curves for 304SS tested in $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + x\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=0,1,5,10,13$) solutions at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 1 304SS 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + x\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=0,1,5,10,13$) 溶液中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters for 304SS tested in $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + x\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=0,1,5,10,13$) solutions at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

乙醇浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	腐蚀电位 E_{corr}/V	阳极电位下腐蚀 电流密度 $I_{(-0.1\text{V})}/$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	维钝电流密度 $I_{\text{pas}}/$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	-0.299	53.55	54 ~ 142
1	-0.308	12.09	12 ~ 45
5	-0.299	8.91	9 ~ 22
10	-0.285	7.66	8 ~ 22
13	-0.269	6.03	6 ~ 12

的阳极钝化区,在该电位下,304SS 在含有 $0\text{ mol/L}, 1\text{ mol/L}, 5\text{ mol/L}, 10\text{ mol/L}, 13\text{ mol/L}$ 乙醇的腐蚀溶液中,腐蚀电流密度分别为 $53.55\ \mu\text{A}/\text{cm}^2, 12.09\ \mu\text{A}/\text{cm}^2, 8.91\ \mu\text{A}/\text{cm}^2, 7.66\ \mu\text{A}/\text{cm}^2, 6.03\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$,即腐蚀电流密度随着乙醇浓度的升高逐渐减小,表明 304SS 在高浓度乙醇溶液中耐蚀性能提高. 维钝电流密度随着乙醇浓度的升高逐渐减小,说明高浓度乙醇更有利于 304SS 钝化. 由以上分析结果可知,乙醇具有降低 304SS 在 $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中腐蚀速率的作用.

2.3 304SS 在模拟 DEFC 环境中的稳定性分析

304SS 在模拟 DEFC 环境中的时间 - 电流密度曲线如图 3 所示. 从图 3 中可以看出,304SS 的电流密度在所有的腐蚀溶液中均经历了测试初始阶段急剧减小、然后逐渐趋于稳定的变化,所施加的恒定电压 -0.1 V 位于极化曲线的阳极钝化区,因此电流密度的变化反映了 304SS 在腐蚀溶液中表面钝化膜的形成过程和溶解达到动态平衡,此时的电流密度维持在较低的稳定值. 在不含乙醇的溶液中,304SS 的稳定电流密度为 $25 \sim 28\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$,随着乙醇浓

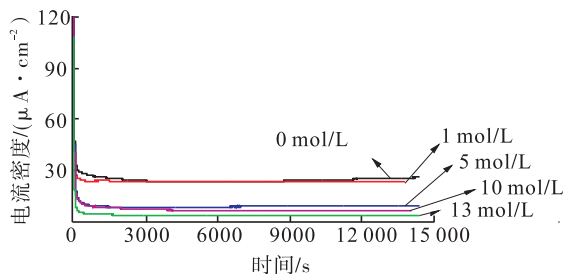


图 3 304SS 在 $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + x\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=0,1,5,10,13$) 溶液中的时间 - 电流密度曲线

Fig. 3 The time-current density curves of 304SS tested in $0.05\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ and $x\text{ mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($x=0,1,5,10,13$)

度的升高,其稳定电流密度值逐渐减小.在含 13 mol/L 乙醇的腐蚀溶液中,304SS 的电流密度为 $3 \sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,比不含乙醇的腐蚀溶液所测的电流密度值降低了一个数量级.因此,随着乙醇浓度的升高,304SS 在模拟 DEFC 运行环境中的稳定性有所提高.

3 结论

本文研究了 304SS 双极板在 DEFC 运行环境中的腐蚀行为,采用电化学方法在模拟 DEFC 运行环境(50 °C 的 0.05 mol/L H_2SO_4 + x mol/L CH_3OH ($x = 0, 1, 5, 10, 13$) 溶液)中对 304SS 进行了极化、恒电位时间 - 电流密度等电化学测试.研究表明,在高浓度的乙醇腐蚀溶液中,304SS 表面局部腐蚀的现象有所缓和,其耐蚀性能较好;乙醇对 304SS 腐蚀电位影响不大.但是随着乙醇浓度的增加,304SS 的维钝电流密度和 DEFC 阳极运行电位(-0.1 V)下的腐蚀电流密度值减小,说明乙醇起到了减缓 304SS 在 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液中腐蚀速率的作用;304SS 在乙醇浓度高的 DEFC 运行环境中具有较高的稳定性.本文的实验结果可为高性能不锈钢双极板的研发和 DEFC 的推广使用提供理论依据.

参考文献:

- [1] KIMIAIE N, WEDICH K, HEHEMANN M, et al. Results of a 20 000 h lifetime test of a 7 kW direct methanol fuel cell (DMFC) hybrid system-degradation of the DMFC stack and the energy storage [J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(9): 3013.
- [2] PAPADIAS D D, AHLUWALIA R K, THOMSON J K, et al. Degradation of SS316L bipolar plates in simulated fuel cell environment: Corrosion rate, barrier film formation kinetics and contact resistance [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 1237.
- [3] AN L, ZHAO T S. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 199.
- [4] WANG L X, KANG B, GAO N, et al. Corrosion behaviour of austenitic stainless steel as a function of methanol concentration for direct methanol fuel cell bipolar plate [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 253: 332.
- [5] STEIN Z, GILEADI E. Proton conductivity in mixed solvents [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132(9): 2166.
- [6] 王利霞, 方华, 孙俊才. PEMFC 渗铈改性不锈钢双极板的耐蚀性研究 [J]. *电源技术*, 2016, 40(5): 1004.
- [7] NAKAGAWA N, TSUJIGUCHI T, SAKURAI S, et al. Performance of an active direct methanol fuel cell fed with neat methanol [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219: 325.
- [8] SINGH V B, RAY M. Effect of H_2SO_4 addition on the corrosion behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel in methanol-HCl solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2007(2): 329.



引用格式:宋丽丽,谢建松,张宁亮,等. 氢氧化钙预处理对3种秸秆酶解糖化效率的影响[J]. 轻工学报,2017,32(4):21-29.

中图分类号:TK6 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.004

文章编号:2096-1553(2017)04-0021-09

氢氧化钙预处理 对3种秸秆酶解糖化效率的影响

Effect of lime pretreatment to the enzymatic saccharification efficiency of three kinds of straws

宋丽丽¹, 谢建松², 张宁亮¹, 陆美霞¹

SONG Li-li¹, XIE Jian-song², ZHANG Ning-liang¹, LU Mei-xia¹

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 中粮工程科技(郑州)有限公司, 河南 郑州 450002

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. COFCO Engineering and Technology (Zhengzhou) Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China

关键词:

氢氧化钙预处理; 秸秆; 酶解糖化; 木质纤维素; 还原糖转化率

Key words:

lime pretreatment; straw; enzymatic saccharification; lignocellulose; conversion ratio of reducing sugar

摘要:选取玉米秸秆、稻草秸秆和小麦秸秆为原料,研究不同氢氧化钙预处理条件对3种秸秆酶解糖化效率的影响。结果表明,小麦秸秆和稻草秸秆的最高还原糖转化率分别为60.38%和46.77%(90℃条件下预处理2h),玉米秸秆达到最高还原糖转化率(56.82%)则需进一步提高预处理温度(121℃条件下预处理1h),3种秸秆中小麦秸秆较适合使用氢氧化钙预处理方式。对预处理秸秆木质纤维素各成分与红外微观结构分析表明,氢氧化钙预处理能显著降解小麦秸秆中的木质素,木质素选择性降解促进了木质纤维素大分子空间结构屏障的破坏,保留了更多纤维素以供后期酶解糖化利用,进而提升了秸秆酶解糖化效率。

收稿日期:2016-07-13;修回日期:2016-12-03

基金项目:河南省科技攻关项目(152102110104);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ005);郑州轻工业学院大学生科技创新项目(2015DC097)

作者简介:宋丽丽(1987—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为生物质能源与生物炼制。

Abstract: Corn straw, rice straw and wheat straw were chosen as the substrates, and the effect of lime pretreatment time and temperature were comparatively examined by determination of the enzymatic transformation ratio. Results showed the yield of reducing sugar of wheat straw and rice straw could reach 60.38% and 46.77% respectively after lime pretreatment of 2 h at the temperature of 90 °C. In contrast, corn straw needed more higher pretreated temperature of 121 °C for 1 h, whose yield of reducing sugar reached 56.82%. Wheat straw was more suitable for the pretreatment using lime. Further microstructural analysis of the straw samples was investigated by infrared spectrum, results showed that lime pretreatment could significantly degrade lignin in wheat straw. The selective degradation of lignin promoted the destruction of the spatial structure barrier of lignocellulosic macromolecules, retained more cellulose for later enzymatic saccharification, and improved straw enzymatic saccharification efficiency.

0 引言

在石油、煤炭等石化能源日益濒于枯竭的今天,将木质纤维素作为原料用于生产可再生生物质乙醇是实现清洁能源可持续利用的有效途径之一^[1-3].木质纤维素是由木质素、纤维素和半纤维素等组分高度交联而成的、具有复杂致密结构的物质^[2].木质纤维素所具有的这种多组分、异质性的高分子聚合物结构对纤维素酶酶解过程表现出一定的抗性^[3],因此,实现高效生物转化的关键在于破除木质纤维素的结构屏障^[1,4].

利用预处理技术可有效降低原料抗性屏障,提高纤维素酶水解效率.当前,许多热化学技术已广泛应用于木质纤维素的预处理,如稀酸预处理、稀碱预处理、湿氧化预处理、蒸汽爆破预处理、有机溶剂预处理等^[1,4-7].预处理通常导致原料多孔性增加、纤维素结晶度降低,还可以降低原料中木质素和半纤维素的含量,增加纤维质乙醇的转化效率^[8].相对于其他预处理方式,氢氧化钙预处理反应条件相对温和,试剂可回收利用.不同于氢氧化钠速效攻击底物的特性,氢氧化钙作为一种微溶于水的物质,在 Ca^{2+} 不断解离释放的过程中,可持续温和地对木质纤维素改性,达到破除其结构屏障的目的^[9-10].还原糖,也称为可发酵性糖,是具有还原性的糖类物质的统称,主要包括葡萄糖、乳糖、半乳糖、果糖、甘露糖等单糖或多糖,可用来

发酵生产乙醇等生物质燃料^[11].酶解糖化效率不仅是评价预处理效果好坏的重要指标,也是衡量后续乙醇发酵产量的关键因素. B. C. Saha等^[12-13]采用氢氧化钙溶液处理稻壳和麦秆(121 °C, 1h),最终乙醇得率分别达到11 g/L和20 g/L. J. Xu等^[14]将低浓度氢氧化钠和氢氧化钙溶液混合,用于处理柳枝稷,大大降低了预处理成本,提升了酶解效率.由于氢氧化钙反应条件比较温和,因此通常需要较长的反应时间或较高的反应温度^[15],因而如何建立温和氢氧化钙预处理体系成为提升氢氧化钙预处理效率的关键.另一方面,由于木质纤维素种类繁多,不同种类的木质纤维素其组成成分、结构特征、酶反应特性、酶解抗性等各不相同.利用不同木质纤维素作为生物质能源的生产底物,其生产效率与反应过程也不相同.河南作为农业大省,可开发利用的秸秆类木质纤维素资源相当丰富,因此高效利用各类农作物秸秆废弃物不但能够实现资源的综合利用,提升经济效益,而且还具有重要的生态意义.

本研究拟采用氢氧化钙预处理方法,分别对玉米秸秆、小麦秸秆和稻草秸秆的酶解糖化效率进行研究,从预处理前后秸秆的酶解糖化效率、组成成分变化和红外微观结构改变3个方面比较不同种类秸秆的酶解抗性和结构特性,以期建立温和氢氧化钙预处理体系,为不同种类木质纤维素预处理提供研究依据.

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

主要材料:玉米秸秆、稻草秸秆和小麦秸秆,均来自河南信阳,将收集的新鲜秸秆自然晒干后粉碎,保存于通风干燥处,选择20—60目的秸秆粉末作为实验材料;纤维素酶(固体酶),购于无锡酶制剂公司,经测定其总纤维素酶酶活为100 FPU/g酶粉;氢氧化钙,分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司。

主要仪器:HWS-12电热恒温水浴锅,DHG-9140A电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;T6紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;ME204E/02电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;Vertex 70傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 氢氧化钙预处理 氢氧化钙添加量为100 mg/g秸秆,蒸馏水添加量为20 mL/g秸秆。预处理条件分别为:50℃预处理1 h,2 h,3 h和4 h;90℃预处理0.5 h,1 h,2 h和3 h;121℃预处理0.5 h和1 h。处理后的秸秆样品水洗至中性,将其置于60℃烘箱72 h,烘干后测定秸秆失重率:

$$\text{失重率} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

其中, M_1 为处理前秸秆的质量/g, M_2 为处理后秸秆的质量/g。

1.2.2 酶解糖化效率计算 将氢氧化钙预处理后的3种秸秆置于50 mmol·L⁻¹醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4.8)中,固液比为 m (秸秆): V (缓冲液)=1:50,其中纤维素酶添加量为30 FPU/g秸秆,50℃酶解反应72 h,离心取上清液,采用DNS法测定酶解液中还原糖含量,通过下式计算还原糖转化率^[16]。

$$\text{还原糖转化率} =$$

$$\frac{\text{酶解后还原糖的质量} \times 0.9}{\text{酶解前称取基质的质量}} \times 100\%$$

其中,0.9表示纤维素转化为葡萄糖的转化系数。

1.2.3 木质纤维素组分测算 秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的含量测定方法参照美国可再生能源实验室NREL制定的标准^[17],纤维素解率、半纤维素降解率、木质素降解率的计算公式分别如下:

$$\text{纤维素降解率} =$$

$$\frac{\text{原料秸秆纤维素含量} - \text{预处理后秸秆纤维素含量}}{\text{原料秸秆纤维素含量}} \times 100\%$$

$$\text{半纤维素降解率} =$$

$$\frac{\text{原料秸秆半纤维素含量} - \text{预处理后秸秆半纤维素含量}}{\text{原料秸秆半纤维素含量}} \times 100\%$$

$$\text{木质素降解率} =$$

$$\frac{\text{原料秸秆木质素含量} - \text{预处理后秸秆木质素含量}}{\text{原料秸秆木质素含量}} \times 100\%$$

1.2.4 红外光谱分析 准确称取样品2 mg与40 mg的溴化钾均匀混合,10 MPa保持3~4 min,制成均匀透明膜片测样。采用傅里叶变换红外光谱仪得到FT-IR谱图,测量谱区为400~4000 cm⁻¹;采样速率为80张谱/s;分辨率为0.4 cm⁻¹。采用OMNIC软件分析。

1.3 统计分析

测定结果采用Excell软件进行均值和方差分析。

2 结果与分析

2.1 不同温度下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆酶解糖化效率的影响

50℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响如图1所示。由图1可以看出,3种原料秸秆未经任何处理时,还原糖转化率均较低(10%左右),随着预处理时间的延长,秸秆结构被破坏,失重率增加,还原糖转化率逐步提高。在一定时间范围

内,预处理后秸秆质量损失增加,表明木质纤维素大分子结构被破坏,原料疏松度和多孔性增强,可溶性物质含量增加,纤维质原料的转化效率提高^[1].但如果质量损失过大(>50%),则会造成可利用底物(如纤维素)过度损失,反而会降低纤维质的利用效率.不同种类秸秆对氢氧化钙预处理的反应抗性不同:玉米秸秆反应抗性较高,50℃预处理4 h后还原糖转化率为27.66%,仅比预处理前提高1.72倍;而小麦秸秆结构抗性较低,50℃预处理1 h后还原糖转化率较预处理前就提高1.28倍.随着预处理时间的进一步延长,还原糖转化率逐渐提高,4 h后达到52.43%,较预处理前提高了3.35倍.稻草秸秆在反应初始阶段抗性较高,还原糖转化率并无明显提升,随着预处理时间的延长,还原糖转化率在3 h时达到最大值(36.35%),较预处理前提高了2.98倍.由此可知,尽管50℃氢氧化钙预处理能有效地促进3种秸秆酶解糖化效率的提升,但3种秸秆反应特性各不相同.其中,玉米秸秆对氢氧化钙预处理的反应抗性最大,酶解糖化得率最低;稻草秸秆酶解糖化效率居中,但是随着预处理时间的延长,质量损失

在3种秸秆中最高;小麦秸秆经氢氧化钙预处理后酶解糖化效率最高,而且质量损失最小,说明在50℃条件下,氢氧化钙预处理能高效破坏小麦秸秆酶解抗性屏障,提升纤维素酶解糖化效率,从而促进可发酵性还原糖的释放.

图2为90℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响.由图2可以看出,3种秸秆还原糖转化率变化显著,随着预处理时间的延长,还原糖转化率出现先升高后下降的趋势,说明提高预处理温度,即增强反应剧烈程度,有可能造成底物中较多可利用糖(五碳糖和六碳糖)的损失,即使增加预处理反应时间,还原糖转化率仍出现较大程度的下降.3种原料均在90℃预处理2 h时还原糖转化率达到最大值.其中,小麦秸秆还原糖转化率达到60.38%,较预处理前提高4.02倍;稻草秸秆还原糖转化率为46.77%,较预处理前提高4.08倍;玉米秸秆还原糖转化率最低,只有40.09%.质量损失方面,稻草秸秆质量损失最大,玉米秸秆次之,小麦秸秆最低.综上可知:提升氢氧化钙预处理温度,能有效增强酶解糖

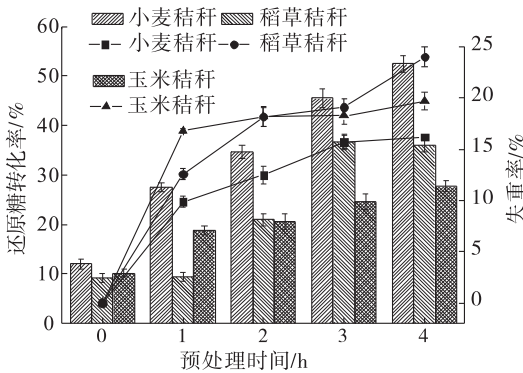


图1 50℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响 (柱状图表示还原糖转化率,线形图表示失重率)

Fig.1 The effect of lime pretreatment at 50℃ to the weight loss and transformation ratio of three kinds of straws

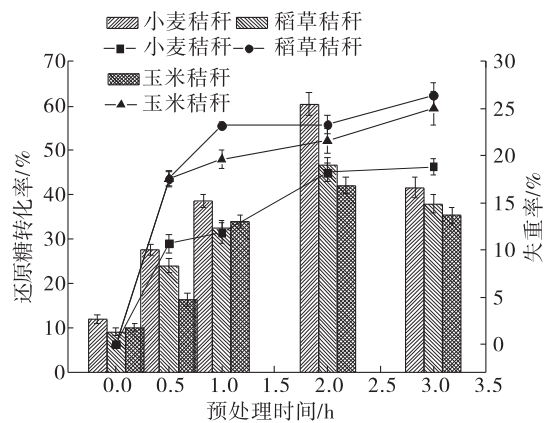


图2 90℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响 (柱状图表示还原糖转化率,线形图表示失重率)

Fig.2 The effect of lime pretreatment at 90℃ to the weight loss and transformation ratio of three kinds of straws

化效率,提升还原糖转化率;但并不是预处理条件越剧烈越好,进一步提升预处理反应剧烈程度,可能造成较多可利用底物的损失,反而使酶解糖化效率下降.90℃条件下,小麦秸秆酶解糖化效率最佳,即还原糖转化率最高,质量损失最小,预处理效果达到较理想的水平.

图3为121℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率和还原糖转化率的影响.由图3可以看出,121℃预处理1h时,玉米秸秆表现出了较高的酶解糖化效率,还原糖的转化率最高达56.82%,明显高于小麦秸秆(43.05%)和稻草秸秆(43.43%).由于反应温度的提升,氢氧化钙对秸秆的破坏程度也进一步加剧,秸秆中大分子不溶性物质被降解为可溶性小分子物质,导致玉米秸秆质量损失较大.当反应时间从0.5h延长至1h,玉米秸秆质量损失提高25%,但还原糖转化率提升了43.63%,说明提升反应条件剧烈程度,导致玉米秸秆失重率增加,其质量损失主要来自于秸秆中抗性物质如木质素的降解,从而使得玉米秸秆的结构抗性降低,提升其酶解糖化效率.

综上可知,不同种类的木质纤维素由于底

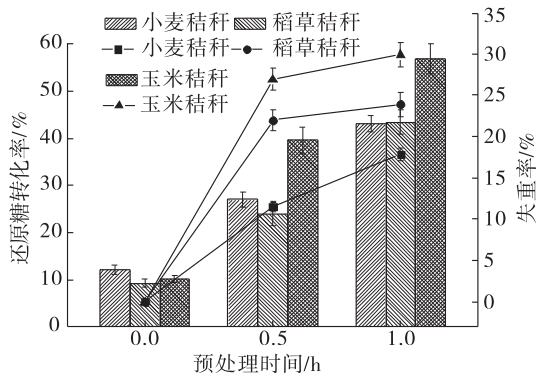


图3 121℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响(柱状图表示还原糖转化率,线形图表示失重率)

Fig.3 The effect of lime pretreatment at 121℃ to the mass loss and transformation ratio of three kinds of straws

物结构不同,对不同预处理条件的抗性也不同,玉米秸秆需要较高的预处理条件(121℃),而小麦秸秆和稻草秸秆的结构抗性较小,反应条件温和,在90℃下预处理1h时还原糖转化率最高,分别达60.38%和46.77%.

通过对比3种秸秆在不同反应条件下还原糖转化率结果可知:1)不同预处理条件下,3种秸秆还原糖的释放量均有明显提升,说明氢氧化钙预处理能够有效破坏底物大分子结构,有利于酶解糖化过程中可利用底物的释放;2)不同秸秆最大还原糖转化率不同(最佳预处理条件也不同),说明底物结构特性不同导致酶解抗性和后期酶解糖化效率均有所差异,需借助木质纤维素结构进行进一步的分析.综合考虑预处理成本与还原糖转化率,后续实验的最佳预处理方式为:90℃条件下氢氧化钙处理2h.

2.2 氢氧化钙预处理对3种秸秆木质纤维素各组分降解率的影响

氢氧化钙预处理后木质纤维素各组分的降解效率直接影响后期酶解糖化效率,选择以90℃条件下氢氧化钙预处理2h的样品做组分分析,3种秸秆木质纤维素各组分降解率见表1.

木质素是纤维素释放的结构性屏障,阻碍纤维素酶解反应的进行,因此木质素的有效降解是提升酶解糖化的关键^[5].由表1可知,氢氧

表1 氢氧化钙预处理后3种秸秆木质纤维素各组分降解率

Table 1 The degradation rate of component composition in three kinds of straws after

秸秆种类	lime pretreatment			%
	纤维素降解率	半纤维素降解率	木质素降解率	
小麦秸秆	11.43 ± 0.84	23.81 ± 2.19	30.48 ± 2.10	
稻草秸秆	18.37 ± 1.45	20.35 ± 1.38	22.31 ± 1.36	
玉米秸秆	17.98 ± 1.45	36.87 ± 1.49	26.63 ± 1.36	

化钙预处理能降解3种秸秆中的木质素,但由于不同种类底物结构及组成成分的差异,3种秸秆木质纤维素各组分降解率不相同.氢氧化钙预处理小麦秸秆的过程主要是选择性降解木质素,其中木质素降解率为30.48%,纤维素降解率仅为11.43%,还原糖得到较大程度的保留,有利于后期酶解糖化还原糖的释放.氢氧化钙预处理稻草秸秆实现了对木质纤维素各组分的同步降解,纤维素、半纤维素和木质素降解率差别不大,分别为18.37%,20.35%和22.31%.尽管木质素降解程度略高,但是纤维素和半纤维素的损失率也较高,造成后期酶解糖化可利用底物含量减少,还原糖的转化率较小麦秸秆有所降低.氢氧化钙对玉米秸秆的降解效率较高(36.87%),但主要体现于对半纤维素的选择性降解,表现为后期酶解糖化效率较低.

综上所述,木质素的选择性降解是酶解糖化效率提升的关键因素,但由于3种秸秆结构及其纤维素、半纤维素和木质素含量不同,氢氧化钙对其降解效率的影响也不同.其中,小麦秸秆木质素降解较多,而纤维素、半纤维素得到较大程度的保留,较适合使用氢氧化钙预处理方式.

2.3 氢氧化钙预处理对3种秸秆微观结构的影响

综合比较不同预处理条件下3种秸秆酶解糖化效率、失重率及木质纤维素各组分降解率的变化,选择以90℃条件下氢氧化钙处理2h的样品做红外分析,其特征吸收峰见图4.

1515 cm^{-1} 代表木质素苯环C=C双键振动形成的吸收强度,该吸收峰在木质纤维素混合物中是相对较“纯”的谱带,未有其他物质掺杂,因此,通常以1515 cm^{-1} 处的特征吸收峰来表征木质素结构^[18].由图4可以看出,3种秸秆经过氢氧化钙预处理后在1515 cm^{-1} 处特征吸

收峰显著减弱,而在898 cm^{-1} 处的特征吸收峰(纤维素特征吸收峰)均有所增强,说明氢氧化钙预处理能够选择性地降解木质素,即木质素苯环结构被打开,纤维素和半纤维素含量相对提升,有利于后期酶解过程中释放较多的还原糖.其中,预处理后稻草秸秆红外吸收光谱与预处理前相比主要体现在1515 cm^{-1} 处苯环特征吸收峰上,说明氢氧化钙预处理特异性打开了稻草秸秆木质素苯环结构.玉米秸秆除在1515 cm^{-1} 处吸收峰减弱之外,在1639 cm^{-1} 处(木质素C=O伸缩振动),1240 cm^{-1} (紫丁香基—C—O—C键不对称伸缩振动)^[19]吸收峰均有所减弱,说明氢氧化钙预处理玉米秸秆不仅降解了木质素的苯环结构单元,对其苯环侧链基团(如C=O,C—O—C)等也有一定程度的改性.小麦秸秆在处理1515 cm^{-1} ,1729 cm^{-1} (半纤维素C=O伸缩振动),1250~1450 cm^{-1} (纤维素半纤维素C—H伸缩振动,苯环C=O振动,纤维素—OH面内形变)等^[19]处的特征吸收带基本消失,表明氢氧化钙预处理在降解小麦秸秆木质素的同时,其半纤维素、纤维素和木质素的联键结构(LCC联键)也被破坏,木质纤维素大分子空间网状结构被打开.

根据文献报道^[11,18-19],在研究木质纤维素时常用1515 cm^{-1} 木质素的特征吸收峰分别与1373 cm^{-1} ,1161 cm^{-1} 和898 cm^{-1} 等糖类吸收峰峰高的比值来衡量木质纤维素组分相对含量的变化.其中1373 cm^{-1} (纤维素和半纤维素中—CH₃的C—H面内对称弯曲振动)、1161 cm^{-1} (纤维素和半纤维素中醚键C—O—C的不对称伸缩振动)和898 cm^{-1} (纤维素特征吸收峰)这3个吸收峰也是较纯粹的多糖类特征吸收峰^[20],与木质素引起的特征吸收峰差异较大.表2为3种秸秆经过预处理后特征吸收峰强度的变化倍数.

由表2可知,经氢氧化钙预处理后,3种秸

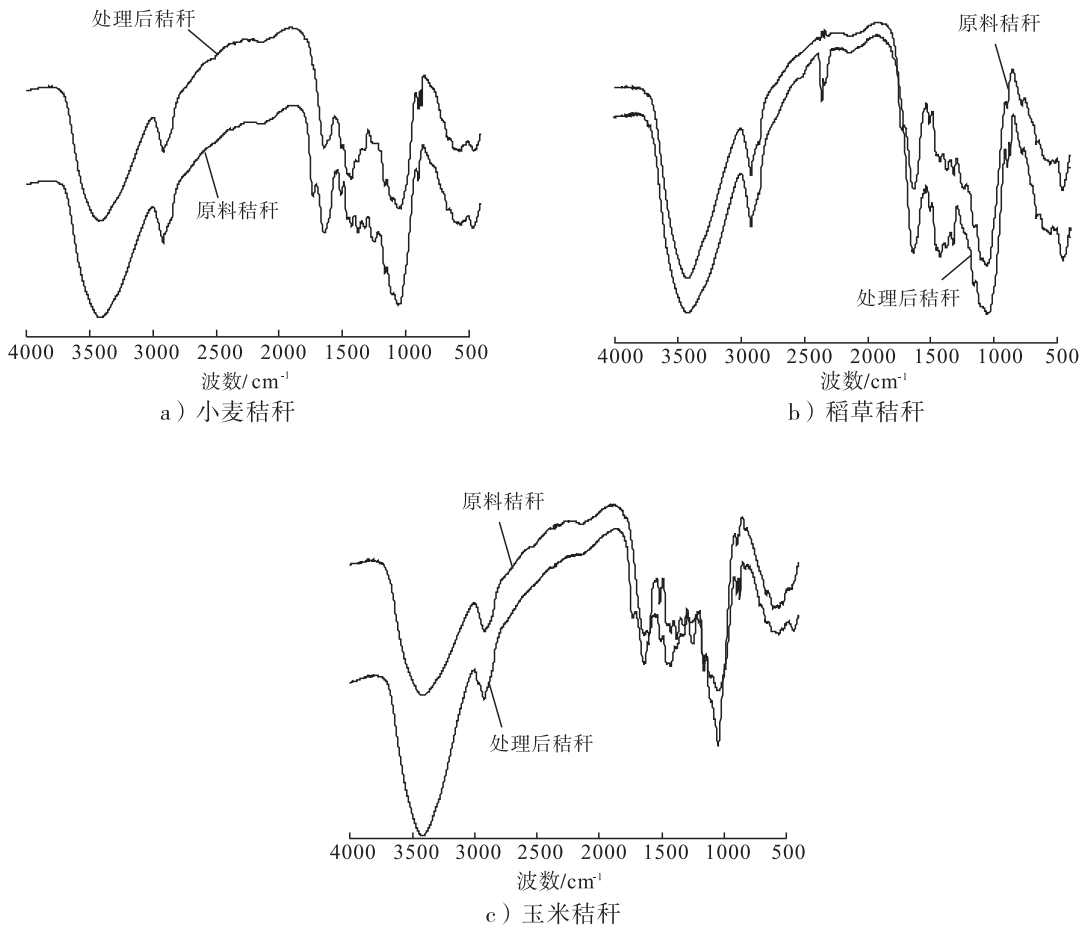


图4 氢氧化钙处理前后3种秸秆 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of three kinds of straws before and after lime pretreatment

表2 氢氧化钙预处理前后3种秸秆木质素与多糖吸收峰强度分析

Table 2 Relative intensity of lignin-associated band with carbohydrate bands for varying samples before and after lime pretreatment

处理方式	样品	1515/898 峰高比值	1515/1161 峰高比值	1515/1373 峰高比值
未处理	玉米秸秆	3.500 0	0.807 0	1.166 7
	稻草秸秆	1.357 0	1.100 0	1.125 0
	小麦秸秆	1.166 7	1.050 0	1.105 2
氢氧化钙 预处理	玉米秸秆	0.888 9	0.666 7	1.143 0
	稻草秸秆	0.529 4	0.473 7	1.000 0
	小麦秸秆	0.090 9	0.250 0	0.375 0

秆在 1515/898, 1515/1161 和 1515/1373 处的峰高比值均降低, 即木质素特征吸收峰的强度相对于半纤维素、纤维素特征吸收峰的强度明

显降低, 这进一步说明氢氧化钙预处理具有较强的木质素选择性降解能力. 苯环作为木质素大分子的基本结构单元, 其显著降解说明木质素大分子骨架已被解构, 经过预处理, 木质素改性, 抗性屏障降低. 同时氢氧化钙预处理能够有效地去除木质素屏障并对木质素结构进行改性, 增大纤维素的接触面积, 有利于纤维素酶的降解. 其中, 由于玉米秸秆 1515/898 峰高比值显著高于其他两种秸秆, 推测其木质素苯环结构更复杂, 酶解抗性屏障作用显著, 需要更加剧烈的预处理条件 (如 121 °C) 才能提升酶解糖化效率. 相对其他两种秸秆, 小麦秸秆 1515/898 峰高比值显著降低, 表明氢氧化钙更易破坏小麦秸秆结构, 有利于可利用底物的释放. 稻草秸秆经处理后各峰高比值居于小麦秸秆和玉

米秸秆之间,结合表1木质纤维素各组分分析结果,氢氧化钙对稻草秸秆预处理效果体现于对3种组分的同步降解,即在降解木质素的同时,纤维素与半纤维素的损失也进一步增加,虽然稻草秸秆的酶解抗性较低,但由于预处理过程中可利用底物的损失,造成稻草秸秆酶解糖化效率低于小麦秸秆。

综上,3种秸秆中,氢氧化钙预处理对小麦秸秆微观结构的改性作用最为明显,经预处理后的小麦秸秆红外特征谱图明显区别于未处理样品,说明氢氧化钙预处理对小麦秸秆结构破坏剧烈,除木质素被降解外,木质素、纤维素和半纤维素之间的联键结构均被破坏,木质纤维素大分子屏障作用被解除。木质素一直被认为是阻碍木质纤维素高效转化的重要因素^[1],对比预处理前后3种秸秆的还原糖转化率、组分变化与红外微观结构差异,可以发现除木质素本身是酶解抗性关键因素之外,木质素与纤维素、半纤维素之间的联键作用也是影响后期酶解糖化的关键因素,木质纤维素大分子空间网状结构作用的解除,有利于纤维素酶吸附到纤维素分子表面,促进可利用底物的释放效率。

3 结论

以小麦秸秆、玉米秸秆、稻草秸秆为原料,比较氢氧化钙在50℃、90℃和121℃预处理温度下不同反应时间对3种秸秆酶解糖化效果的影响,结果表明,氢氧化钙预处理能够显著提升3种底物的酶解糖化效率。当氢氧化钙预处理条件为90℃保持2h时,小麦秸秆和稻草秸秆还原糖转化效率最高,分别达到60.38%和46.77%,玉米秸秆在氢氧化钙121℃处理1h时还原糖转化率达到56.82%。木质纤维素各组分分析结果表明,氢氧化钙预处理能显著降解小麦秸秆中的木质素,保留更多纤维素以供后期酶解糖化利用。木质素选择性降解是提升

酶解糖化的关键因素。进一步通过红外结构分析表明,氢氧化钙预处理能够显著降解木质素苯环结构单元,LCC联键作用的破坏是影响秸秆酶解糖化效率的关键。由于天然秸秆结构复杂,下一步的研究需进一步将木质素组分提纯,结合核磁共振和热裂解气质联用等手段对其微观结构作进一步分析,以确定氢氧化钙预处理的关键作用结构靶点与对木质素的改性作用之机理。

参考文献:

- [1] SUN Y, CHENG J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 1.
- [2] OCTAVE S, THOMAS D. Biorefinery: toward an industrial metabolism [J]. *Biochimie*, 2009, 91: 659.
- [3] 王敏, 王倩, 吴荣荣. 木质纤维素生产燃料乙醇预处理技术研究进展 [J]. *衡水学院学报*, 2010, 12(4): 106.
- [4] SAHA B C, ITEN L B, COTTA M A, et al. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol [J]. *Biotechnology Progress*, 2005, 21(3): 816.
- [5] ZHU M Q, WEN J L, SU Y Q, et al. Effect of structural changes of lignin during the autohydrolysis and organosolv pretreatment on *Eucommia ulmoides* Oliver for an effective enzymatic hydrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 378.
- [6] 徐春燕, 姚福军, 张娜. 促进柠条酶解糖化的预处理方法比较 [J]. *西部林业科学*, 2015, 44(1): 9.
- [7] 赵律, 李志光, 李辉勇, 等. 木质纤维素预处理技术研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 2007, 24(5): 5.

- [8] KUMAR R, WYMAN C E. Cellulase adsorption and relationship to features of corn stover solids produced by leading pretreatments [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 103 (2): 252.
- [9] 曹春梅, 闫贵龙. 石灰处理秸秆的适宜剂量优选 [J]. *中国草食动物*, 2005, 25(4): 35.
- [10] XU J, CHENG J J. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3861.
- [11] 孙万里, 陶文沂. 木质素与半纤维素对稻草秸秆酶解的影响 [J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 2(1): 18.
- [12] SAHA B C, COTTA M A. Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(10): 971.
- [13] SAHA B C, COTTA M A. Enzymatic hydrolysis and fermentation of lime pretreated wheat straw to ethanol [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82(10): 913.
- [14] XU J, CHENG J J. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3861.
- [15] YOU T T, ZHANG L M, ZHOU S K, et al. Structural elucidation of lignin-carbohydrate complex (LCC) preparations and lignin from *Arundo donax* Linn [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 71: 65.
- [16] MATA G, SAVOIE J M. Extracellular enzyme activities in six *Lentinula edodes* strains during cultivation in wheat straw [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1998, 14(4): 513.
- [17] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass [EB/OL]. (2011 - 07 - 08) [2016 - 05 - 16]. http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ac202668c/suppl_file/ac202668c_si_004.pdf.
- [18] PANDEY K K, PITMAN A J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52(3): 151.
- [19] YANG X W, MA F Y, ZENG Y L, et al. Structure alteration of lignin in corn stover degraded by white-rot fungus *Irpex lacteus* CD₂ [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2010, 64(2): 119.
- [20] PAREEK N, GILLGREN T, JÖNSSON L J. Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148(7): 70.



引用格式:赵晓行,沈亚鹏,刘培洋,等. 解淀粉芽孢杆菌 YP-2 生产 γ -聚谷氨酸的变温发酵条件研究[J]. 轻工学报,2017,32(4):30-36.

中图分类号:Q815 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.005

文章编号:2096-1553(2017)04-0030-07

解淀粉芽孢杆菌 YP-2 生产 γ -聚谷氨酸的变温发酵条件研究

Condition of variable temperature fermentation of poly- γ -glutamic acid production by *B. amyloliquefaciens* YP-2

赵晓行,沈亚鹏,刘培洋,姬晓月,张世敏,徐淑霞,吴坤
ZHAO Xiao-hang, SHEN Ya-peng, LIU Pei-yang, JI Xiao-yue, ZHANG Shi-min,
XU Shu-xia, WU Kun

关键词:
变温发酵;解淀粉芽孢杆菌; γ -聚谷氨酸;动力学分析

河南农业大学 生命科学院,河南 郑州 450002
College of Life Science, He'nan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

Key words:
variable temperature fermentation;
B. amyloliquefaciens;
poly- γ -glutamic acid (γ -PGA);
kinetic analysis

摘要:考察了不同温度(31 $^{\circ}\text{C}$, 33 $^{\circ}\text{C}$, 35 $^{\circ}\text{C}$, 37 $^{\circ}\text{C}$, 39 $^{\circ}\text{C}$)恒温发酵时间对解淀粉芽孢杆菌 YP-2 (*B. amyloliquefaciens* YP-2)发酵生产 γ -聚谷氨酸产量的影响。通过对不同温度下 γ -聚谷氨酸发酵的动力学分析,制定了阶梯式温度调控方案:0~4 h, 35 $^{\circ}\text{C}$; 4~7 h, 31 $^{\circ}\text{C}$; 7~10 h, 33 $^{\circ}\text{C}$; 10~26 h, 37 $^{\circ}\text{C}$; 26~60 h, 31 $^{\circ}\text{C}$ 。在此变温发酵条件下,最大菌体生产率达到了 $1.66 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, γ -聚谷氨酸最大产量达到 $29.50 \text{ g}/\text{L}$, 分别比最优的恒温 37 $^{\circ}\text{C}$ 发酵条件下的产量提高了 4.4% 和 11.8%。这表明较之恒温发酵,变温发酵工艺有效提高了解淀粉芽孢杆菌 YP-2 发酵生产 γ -聚谷氨酸的产量。

收稿日期:2017-03-05

基金项目:河南省科技攻关重点项目(122102110120)

作者简介:赵晓行(1992—),男,河南省焦作市人,河南农业大学硕士研究生,主要研究方向为发酵工程。

通信作者:吴坤(1963—),男,河南省驻马店市人,河南农业大学教授,博士,主要研究方向为发酵工程。

Abstract: The effects of constant temperature fermentation time on poly- γ -glutamic acid (γ -PGA) production by *B. amyloliquefaciens* YP-2 was investigated under different temperatures (31 °C, 33 °C, 35 °C, 37 °C and 39 °C). The scheme of step-wise temperature control (0 ~ 4 h, 35 °C; 4 ~ 7 h, 31 °C; 7 ~ 10 h, 33 °C; 10 ~ 26 h, 37 °C; 26 ~ 60 h, 31 °C) was formulated following the kinetic analysis of γ -PGA fermentation. Under the variable temperature fermentation condition, the maximum cell productivity and γ -PGA yield reached 1.66 g/(L · h)⁻¹ and 29.50 g/L, respectively, which was 4.4% and 11.8% higher than those in optimal constant temperature at 37 °C. The results indicated the variable temperature fermentation effectively improved the γ -PGA production by *B. amyloliquefaciens* YP-2 comparing with constant temperature fermentation.

0 引言

γ -聚谷氨酸,即 γ -PGA (poly- γ -glutamic acid),是一种新型环境友好型生物高分子材料,是由 D-型和 L-型谷氨酸单体通过酰胺键组合而成的谷氨酸多聚体^[1-2]。这种特殊的阴离子型多聚物具有生物可降解性、生物相容性、吸水保湿等特点,对人体和环境无毒无害,可广泛应用于食品、保健品、化妆品、水处理、农业和医药等方面^[3-11],其应用潜力和商业价值巨大^[12-13]。

目前, γ -PGA 的生产方法主要有化学合成法、提取法、酶合成法、微生物发酵法等。其中,微生物发酵法因其工艺简单、成本低廉而被大规模应用。黄金等^[14-15]研究表明,温度变化会改变代谢流向,对 γ -PGA 产量影响很大。胡雅琴等^[16-17]研究发现,恒温发酵并不能得到最佳发酵结果。目前,变温控制发酵已用于透明质酸、谷胱甘肽等物质的生产,产量比恒温发酵提高 25% ~ 40%^[18-19],然而以上关于 γ -PGA 的发酵生产均采用的是恒温发酵方式。鉴于此,本文拟在考察解淀粉芽孢杆菌 YP-2 恒温发酵对 γ -PGA 产量影响的基础上,通过发酵过程动力学分析制定出阶梯式温度控制方案,并对该方案进行试验验证,以期找到一种可以应用于较大发酵规模的简单易行的方法,以增加 γ -PGA 的产量,降低其生产成本。

1 材料与方法

1.1 菌株与试剂

解淀粉芽孢杆菌 (*B. amyloliquefaciens*) YP-2,由河南农业大学生命科学学院实验室保存;胰蛋白胨粉、酵母浸粉,英国 Oxoid 公司产;琼脂粉,北京索莱宝科技有限公司产;无水乙醇、丙三醇,均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司产;(NH₄)₂SO₄, C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O, CaCl₂,均为分析纯,天津市永大化学试剂有限公司产;MgSO₄ · 7H₂O, KH₂PO₄, NaCl, FeCl₃ · 6H₂O, NaOH,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;盐酸,优级纯,洛阳昊华化学试剂有限公司产;MnSO₄ · H₂O,分析纯,天津市华东试剂厂产;无水乙酸钠,优级纯,天津市凯通化学试剂有限公司产;莲花味精(谷氨酸钠,纯度 ≥ 99%),河南莲花味精股份有限公司产;乙腈、正己烷,均为色谱纯,天津四友精细化学品有限公司产;L-谷氨酸标品,Alfa Aesar (中国)公司产;衍生剂 A 液、衍生剂 B 液,月旭科技(上海)股份有限公司产。

1.2 仪器与设备

ALPHA1-4LD-PLUS 真空冷冻干燥机,德国 CHRIST 公司产;2695 XE 高效液相色谱仪,美国 Waters 公司产;MIKRO-22R 高速冷冻离心机,德国 Hettick 公司产;TU-1900 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;NDJ-8S 数字式黏度计,上海精

天电子仪器有限公司产;9173型微电脑处理溶解氧台式测量仪,上海任氏电子有限公司产。

1.3 培养基配置

斜面培养基:胰蛋白胨粉 10 g/L,酵母浸粉 5 g/L,NaCl 10 g/L,琼脂粉 18 g/L。

种子培养基:胰蛋白胨粉 10 g/L,酵母浸粉 5 g/L,NaCl 10 g/L。

基础发酵培养基:莲花味精 40 g/L,丙三醇 30 g/L, $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ 12 g/L, $(NH_4)_2SO_4$ 9 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0.1 g/L,CaCl₂ 0.15 g/L,KH₂PO₄ 0.5 g/L, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.06 g/L。

以上培养基均用蒸馏水配置,量取 50 mL 液体培养基置于 250 mL 三角瓶中,调节 pH 值为 7.0~7.5,121 °C 温度下高压灭菌 20 min。

1.4 培养条件

斜面培养:将保存菌种划线接种于斜面培养基上,37 °C 条件下培养 12 h。

种子培养:挑一环斜面培养基中的菌种接入种子培养基,在摇床转速为 180 r/min,温度为 37 °C 条件下培养 12 h。

恒温发酵:接种量 1 mL,摇床转速 180 r/min,于不同温度(31 °C,33 °C,35 °C,37 °C,39 °C)下培养 60 h,每 2 h 取样测定。

变温发酵:接种量 1 mL,摇床转速 180 r/min,培养 60 h,每 2 h 取样测定。发酵温度控制方案需经实验确定。

1.5 测定方法

1.5.1 菌种干重测定 以无菌基础发酵培养基为参照,在波长 660 nm 条件下用紫外分光光度计测量发酵液吸光度值。菌种干重与吸光度值 OD₆₆₀ 之关系为:1 OD₆₆₀ = 1.45 g/L。

1.5.2 发酵液 pH 值、黏度和溶氧量的测定

在室温、静态条件下,分别使用 pH 计、黏度计和微电脑处理溶解氧台式测量仪测定摇瓶中发酵液的 pH 值、黏度和溶氧量。

1.5.3 发酵液中 γ -PGA 含量测定 1) 分离提取。基础发酵培养基接入菌液后,每 2 h 取一次样。取样后将发酵液 pH 值调至 3 左右,4 °C 条件下,10 000 r/min 离心 20 min 去除菌体,之后调回原 pH 值。取一定量的上清液并加入 4 倍体积的无水乙醇低温放置 10 h 沉淀;4 °C 条件下,6000 r/min 离心 10 min,弃上清液,再加适量超纯水将沉淀复溶,于 -80 °C 条件下冷冻干燥得到粉末状提取物,即 γ -PGA,称重。

2) 提取物水解。称取 50 mg γ -PGA 提取物于水解管中,加入 10 mL 浓度为 6 mol/L 的盐酸溶液,酒精喷灯封口,在 110 °C 条件下水解 24 h,冷却后用 6 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 值至 9.0 后移至 50 mL 容量瓶中。用超纯水洗涤 3 次,定容,过滤后取滤液进行柱前衍生。

3) 含量测定。量取 L-谷氨酸标准液 400 μ L(浓度 600 μ g/mL)于离心管中,分别加入稀释后的衍生剂 A 液和 B 液各 200 μ L 后混匀,在 50 °C 水浴锅中加热 45 min,冷却至室温后加入 400 μ L 正己烷混匀,并用孔径为 0.45 μ m 的有机膜过滤,放置 30 min 后,取澄清的下层液进行高效液相色谱分析。发酵液中 γ -PGA 提取物与标准品测定方法相同。

1.5.4 色谱条件 色谱柱为 Ultimate Amino acid 氨基酸柱(4.6 mm \times 250 mm \times 5 μ m);流动相 A 为 V(pH = 6.5 的 0.1 mol/L 醋酸钠溶液):V(乙腈) = 93:7,流动相 B 为 V(水):V(乙腈) = 20:80,流动相梯度洗脱程序见表 1;柱温 37 °C;流速 1 mL/min;检测波长 254 nm;进样量 5 μ L。

1.6 数据分析

用 Origin 9.0 软件对数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 不同温度下恒温发酵时间对 γ -PGA 产量的影响

在不同发酵温度(31 °C,33 °C,35 °C,

表 1 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of mobile phase

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.01	100	0
11.00	93	7
13.90	88	12
14.00	85	15
29.00	66	34
32.00	30	70
35.00	0	100
42.00	0	100
45.00	100	0
60.00	100	0

37 °C, 39 °C) 恒温条件下, 发酵时间对 γ -PGA 产量的影响见图 1. 从图 1 可以看出, 不同温度下 γ -PGA 产量变化趋势在 0 ~ 16 h 之内相似, 均呈现快速上升趋势; 16 h 后产量增长显示出较大的差异. 不同温度下 γ -PGA 的最高产量和达到最高产量的发酵时长见表 2. 从表 2 可以看出, 不同温度下 γ -PGA 产量达到最高点的时间不同, 且各温度条件下 γ -PGA 最高产量也有较大的差异. 这是由于 γ -PGA 的分子量是决定其应用范围的关键, 而分子量与发酵液黏度关联较大. 不同温度下发酵液最大黏度与达到最大黏度所需发酵时长见表 3. 由表 3 可知, 不同温度下发酵液达到的最大黏度所需时间差别较大, 所需时间最长的是 31 °C 时的 60 h; 60 h 后, γ -PGA 含量未见增加, 而且发酵液的色度越来越差. 因此, 选择 60 h 为发酵终止时间.

2.2 不同温度下 γ -PGA 发酵过程的动力学分析

不同温度下比生产速率曲线反映了 γ -PGA 产生速率的快慢. 图 2 是根据图 1 的实验结果, 用 Origin 软件处理和非线性拟合后得到的不同温度条件下 γ -PGA 的比生产速率曲线. 由图 2 可以看出, 每条曲线都呈抛物线型, 最高点在前 10 h 出现, 10 h 之后趋于平缓. 在发酵 0 ~ 4 h, 4 ~ 7 h, 7 ~ 10 h, 10 ~ 26 h, 26 ~ 60 h 时, γ -PGA 的比生产速率分别在 35 °C, 31 °C, 33 °C, 37 °C,

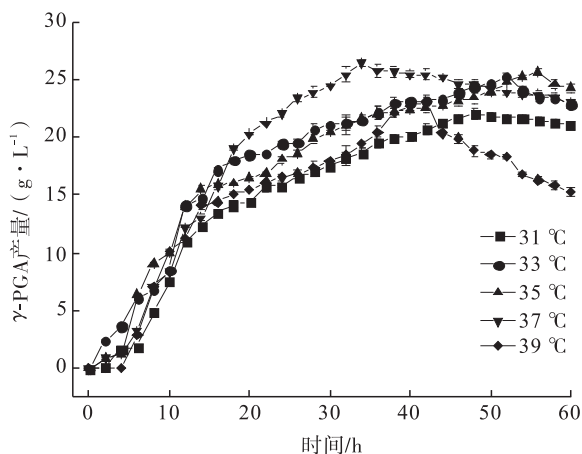


图 1 不同温度下恒温发酵时间对 γ -PGA 产量的影响

Fig. 1 Effect of constant temperature fermentation time on γ -PGA yield under different temperatures

表 2 不同温度下 γ -PGA 最高产量及其所需发酵时长

Table 2 The maximum yield of γ -PGA fermentation and its fermentation time under different temperatures

温度/°C	γ -PGA 的最高产量/(g · L ⁻¹)	达到最高产量的发酵时长/h
31	22.08	48
33	25.23	52
35	25.68	56
37	26.38	34
39	22.99	42

表 3 不同温度下发酵液最大黏度与达到最大黏度所需发酵时长

Table 3 The maximum viscosity of fermentation broth and its fermentation time under different temperatures

温度/°C	发酵液最大黏度/(mPa · s)	达到最大黏度所需发酵时长/h
31	1 464.2	60
33	1 641.3	58
35	1 687.3	58
37	1 740.6	48
39	1 441.7	44

31 °C 条件下达到最大值, 而后期 γ -PGA 处于降解阶段, 其比生长速率甚至低于 0.

综上所述, 不同温度、不同时段中 γ -PGA 的比生产速率也各有快慢, 说明在 γ -PGA 发酵

生产的不同阶段其最适温度不同,恒定任何一个温度发酵都不能一直保持最高的 γ -PGA 生产速率,也会限制 γ -PGA 的产量. 因此,需要在发酵过程中进行温度控制,以保证在整个发酵过程中保持较高的 γ -PGA 比生产速率.

2.3 γ -PGA 发酵过程阶梯式温度调节方案

为了提高 γ -PGA 产量,综合以上结果,制定阶梯式温度调节方案如图 3 所示,具体为: 0~4 h, 35 °C; 4~7 h, 31 °C; 7~10 h, 33 °C; 10~26 h, 37 °C; 26~60 h, 31 °C.

对图 3 所示的阶梯式温度调节方案进行试

验验证,结果如图 4 和表 4 所示. 在变温控制发酵条件下, γ -PGA 产量在 46 h 时达到最高 (29.5 g/L), 菌体干重在 54 h 时达到最大 (9.4 g/L), 最大 γ -PGA 生产率和最大菌体生产率分别是 $1.66 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $0.35 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$. 在 0~18 h 之内, γ -PGA 产量急剧上升, 18 h 后上升缓慢, 在 46 h 时达到最高点, 在 60 h 时缓慢降至 28.83 g/L. 菌体干重的变化趋势与 γ -PGA 产量变化趋势基本一致, 到达最大值的时间为 54 h, 略滞后于 γ -PGA 达最高产量所需时间. 与此同时, γ -PGA 发酵底物谷氨酸钠在

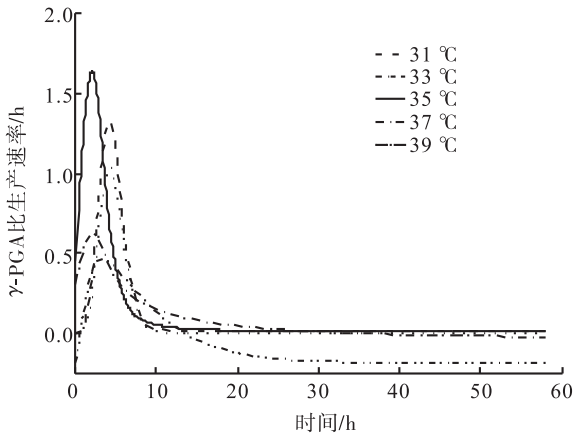


图 2 不同温度下 γ -PGA 的比生产速率

Fig. 2 The specific production rate of γ -PGA under different temperatures

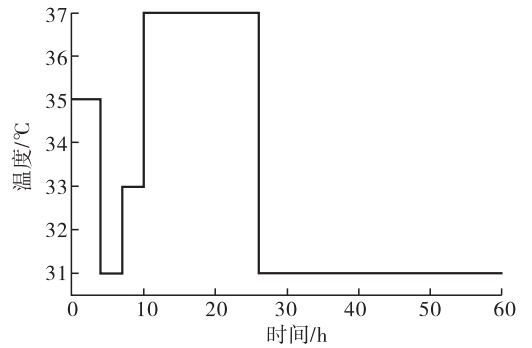


图 3 γ -PGA 发酵过程阶梯式温度调节方案

Fig. 3 Scheme of step-wise temperature control for γ -PGA fermentation

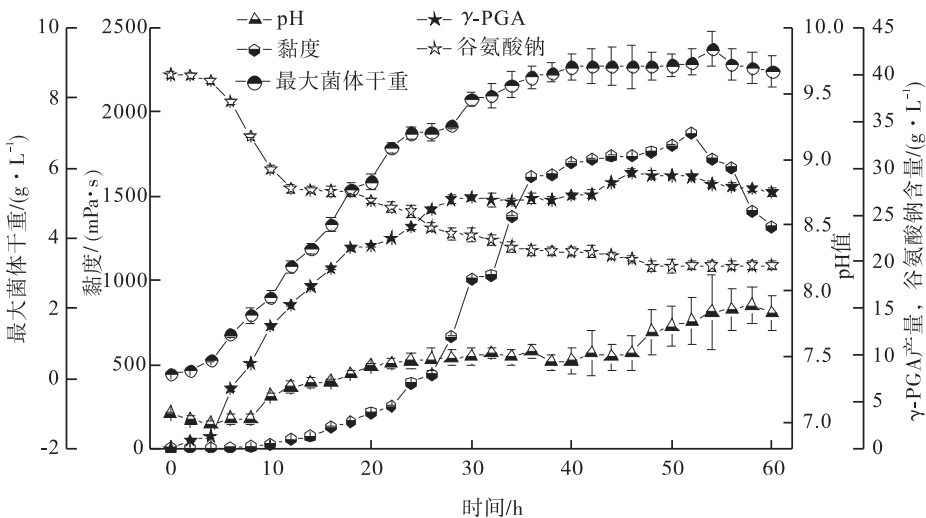


图 4 γ -PGA 阶梯式温度调节发酵过程动态曲线

Fig. 4 The dynamic curves of γ -PGA fermentation under step-wise temperature control

表 4 不同温度下 γ -PGA 发酵情况对比Table 4 Comparison of γ -PGA fermentation under different temperatures

发酵参数	恒温发酵温度/℃					阶梯式温度 调节发酵
	31	33	35	37	39	
最大 γ -PGA 产量/(g · L ⁻¹)	22.08	25.23	25.68	26.38	22.99	29.50
最大菌体干重/(g · L ⁻¹)	10.80	9.21	8.13	8.83	7.77	9.40
平均比生长速率/(h ⁻¹)	0.075	0.091	0.092	0.094	0.051	0.096
平均比生成速率/(h ⁻¹)	0.050	0.063	0.062	0.074	0.073	0.083
菌体生产率/(g · L ⁻¹ · h ⁻¹)	0.26	0.33	0.37	0.28	0.24	0.35
最大菌体生产率/(g · L ⁻¹ · h ⁻¹)	1.05	1.31	1.28	1.59	1.10	1.66
菌体 γ -PGA 产量/(g · g ⁻¹)	3.50	4.80	4.47	4.54	4.32	5.06
谷氨酸钠消耗量/(g · L ⁻¹)	16.39	18.73	19.06	20.45	17.06	21.98
黏度/(mPa · s)	1 464.2	1 641.3	1 687.3	1 740.6	1 441.7	1 872.9

4 ~ 12 h 时消耗最快,之后消耗速度减缓,直至 60 h 达到稳定状态。

pH 值在发酵过程中大体呈上升趋势. 在发酵初期,由于糖、氮的代谢和菌体较强的呼吸作用产生的 CO₂ 使发酵液 pH 值经历了轻微下降后持续上升的过程. pH 值到达平台期时菌体干重和 γ -PGA 产量增长放缓. 在 γ -PGA 产量达到最高值后,pH 值快速上升,于 58 h 达到最大值 7.89.

γ -PGA 会使发酵液产生一定的黏度,这也是 γ -PGA 发酵的特点之一. 由图 4 可知,发酵液黏度于 52 h 达到最大值,而黏度快速增加的时间恰好在 γ -PGA 产量快速升高之后,这说明 γ -PGA 的大量产生导致发酵液黏度的急剧升高;而随着黏度的急剧升高, γ -PGA 产量升高趋势放缓,由此可见,发酵液黏度在很大程度上限制了 γ -PGA 产量的提升^[20]. 由表 4 可知,31 ℃, 33 ℃,35 ℃,37 ℃,39 ℃恒温发酵和变温发酵条件下发酵液的黏度分别为 1 464.2 mPa · s, 1 641.3 mPa · s,1 687.3 mPa · s,1 740.6 mPa · s, 1 441.7 mPa · s,1 872.9 mPa · s.

此外,由表 4 可知,恒温发酵时,当发酵温度维持于 37 ℃时,发酵效果最好,此时最大菌体干重达 8.83 g/L,最大 γ -PGA 产量 26.38 g/L, γ -PGA 的平均比生成速率为

0.074 h⁻¹. 而阶梯式温度调节发酵最大菌体生产率达到了 1.66 g/(L · h)⁻¹,最大 γ -PGA 产量是 29.50 g/L,分别比最优的恒温 37 ℃下的发酵提高了 4.4% 和 11.8%.

3 结论

为提高解淀粉芽孢杆菌 YP-2 发酵生产 γ -PGA 产量,考察了不同温度(31 ℃,33 ℃, 35 ℃,37 ℃,39 ℃)恒温发酵时间对 γ -PGA 产量的影响,通过对不同温度条件下的 γ -PGA 发酵过程进行动力学分析,以不同恒温发酵时间 γ -PGA 比生产速率为指标,确定了阶梯式变温发酵方案:0 ~ 4 h,35 ℃;4 ~ 7 h,31 ℃;7 ~ 10 h,33 ℃;10 ~ 26 h,37 ℃;26 ~ 60 h, 31 ℃. 在此变温发酵条件下,最大菌体生产率达到了 1.66 g/(L · h)⁻¹, γ -PGA 最大产量达到了 29.50 g/L,分别比最优的恒温 37 ℃发酵产量提高了 4.4% 和 11.8%. 这表明变温发酵工艺有效提高了解淀粉芽孢杆菌 YP-2 发酵生产 γ -PGA 产量. 但 γ -PGA 变温发酵生产过程中发酵液 pH 值呈持续上升趋势,可能会导致 γ -PGA 的构型变化. 此外,变温发酵过程中发酵液黏度的明显增加,不利于 γ -PGA 进一步富集. 因此, γ -PGA 变温发酵工艺参数,尤其是发酵温度与发酵液 pH 值的双控实验仍待后期进一步优化.

参考文献:

- [1] 彭英云,张涛,缪铭,等. γ -聚谷氨酸的合成、性质和应用[J]. 食品与发酵工业,2012,38(6):133.
- [2] 刘青芝,李霞,苏移山,等. 响应面法优化 γ -聚谷氨酸发酵条件[J]. 中国生化药物杂志,2011,32(2):99.
- [3] 徐淑霞,王杰,姬晓月,等. γ -聚谷氨酸对玉米淀粉糊化性质的影响[J]. 食品与发酵工业,2016,42(5):68.
- [4] LEE C Y, KUO M I. Effect of γ -polyglutamate on the rheological properties and microstructure of tofu[J]. Food Hydrocolloids,2011,25(5):1034.
- [5] 郑超,高璠. γ -聚谷氨酸与透明质酸复配保湿性能研究[C]//中国化妆品学术研讨会, [出版地不祥]:[出版社不祥],2014:33.
- [6] YAMAMOTO S, YOSHIDA H, OHKUBO T, et al. Evaluation of environmental change in the mouth with the use of spray-type oral moisturizer containing γ -PGA [J]. Journal of Oral & Maxillofacial Surgery Medicine & Pathology,2016,28(5):446.
- [7] TANIMOTO H, FOX T, EAGLES J, et al. Acute effect of poly- γ -glutamic acid on calcium absorption in post-menopausal women[J]. Journal of the American College of Nutrition,2007,26(6):645.
- [8] CARVAJAL-ZARRABAL O, NOLASCO-HIPÓLITO C, BARRADAS-DERMITZ D M, et al. Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid [J]. Journal of Environmental Management,2012,95(2):S66.
- [9] XU Z, WAN C, XU X, et al. Effect of poly (γ -glutamic acid) on wheat productivity, nitrogen use efficiency and soil microbes [J]. Journal of Soil Science & Plant Nutrition,2013,13(3):744.
- [10] HELLMERS F, FERGUSON P, KOROPATNICK J, et al. Characterization and in vitro cytotoxicity of doxorubicin-loaded γ -polyglutamic acid-chitosan composite nanoparticles [J]. Biochemical Engineering Journal,2013,75:72.
- [11] LOLLO G, RIVERARODRIGUEZ G R, BEJAUD J, et al. Polyglutamic acid-PEG nanocapsules as long circulating carriers for the delivery of docetaxel[J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics,2014,87(1):47.
- [12] 游庆红,张新民. γ -聚谷氨酸的生物合成及应用[J]. 现代化工,2002,22(12):56.
- [13] SHIH I L, VAN Y T. The production of poly-(γ -glutamic acid) from microorganisms and its various applications [J]. Bioresource Technology,2001,79(3):207.
- [14] 黄金,陈宁. γ -聚谷氨酸的性质与生产方法[J]. 发酵科技通讯,2005,26(3):4.
- [15] 施庆珊. γ -聚谷氨酸的微生物合成与应用[J]. 精细与专用化学品,2004,12(11):20.
- [16] 胡雅琴. 恒温发酵与变温发酵柠檬酸过程及其比较[J]. 科技情报开发与经济,2003,13(9):203.
- [17] WEI Z, CHEN G, WANG Q, et al. Metabolic studies of temperature control strategy on poly (γ -glutamic acid) production in a thermophilic strain Bacillus subtilis GXA-28 [J]. Bioresource Technology,2013,155:104.
- [18] 吴华昌,徐静,邓静,等. 透明质酸的变温发酵研究[J]. 食品与发酵工业,2010,36(6):62.
- [19] SIVAGURUNATHAN P, SEN B, LIN C Y. Overcoming propionic acid inhibition of hydrogen fermentation by temperature shift strategy [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2014,39(33):19232.
- [20] 惠明,田青,张彬,等. pH值对聚谷氨酸发酵液粘度及聚合物结构的影响[J]. 食品与发酵工业,2006,32(10):5.



引用格式:钱存,王云龙,明亮,等. 荧光层析定量检测 tPSA 和 fPSA 方法研究[J]. 轻工学报, 2017,32(4):37-42.

中图分类号:R446.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.006

文章编号:2096-1553(2017)04-0037-06

荧光层析定量检测 tPSA 和 fPSA 方法研究

Study on quantitative detection of tPSA and fPSA by fluorescent chromatography

钱存¹,王云龙^{1,2,3},明亮¹,李玉林²,王继创²,程蕾²,程春杰³,
高玉红³,闫生辉³

QIAN Cun¹, WANG Yun-long^{1,2,3}, MING Liang¹, LI Yu-lin², WANG Ji-chuang²,
CHENG Lei², CHENG Chun-jie³, GAO Yu-hong³, YAN Sheng-hui³

1. 郑州大学第一附属医院,河南 郑州 450000;
 2. 河南省生物工程技术研究中心 郑州市生物制药重点实验室,河南 郑州 450000;
 3. 郑州职业技术学院,河南 郑州 450001
1. *The First Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China;*
2. *Zhengzhou Biopharmaceutical Key Laboratory, He'nan Bioengineering Technology Research Center, Zhengzhou 450000, China;*
3. *Zhengzhou Technical College, Zhengzhou 450001, China*

关键词:

tPSA; fPSA; 荧光微球;
荧光层析

Key words:

tPSA; fPSA; fluorescent
microspheres; fluores-
cent chromatography

摘要:采用碳二亚胺(EDC)活化荧光微球,再将荧光微球与抗体进行偶联,制备同时定量检测总前列腺特异性抗原(tPSA)和游离前列腺特异性抗原(fPSA)的荧光层析试纸条,并进行性能分析和方法论对比.结果表明:该方法检测 tPSA 和 fPSA 的灵敏度分别为 0.08 ng/mL 和 0.06 ng/mL;批内差异均小于 10%,批间差异均小于 15%;回收率均为 95%~105%;特异性良好.该方法检测结果与电化学发光法相关性较好,可满足小型医院辅助诊断需要.

收稿日期:2017-03-22

基金项目:郑州市年度科技计划项目(20140820)

作者简介:钱存(1990—),女,河南省周口市人,郑州大学第一附属医院硕士研究生,主要研究方向为临床检验、诊断.

通信作者:王云龙(1962—),男,河南省孟津县人,河南省生物工程技术研究中心教授,主要研究方向为生物制药.

Abstract: Conjugating the EDC activated fluorescent microspheres with antibody to prepare the fluorescence chromatographic strip for simultaneous detection of tPSA and fPSA. The performance analysis and methodological comparison for the test strip were further performed. The results showed that the sensitivity for PSA and fPSA detection by the test strip were 0.08 ng/mL and 0.06 ng/mL, respectively. The coefficient of variation within and between groups was less than 10% and 15%, respectively. The recovery rates ranged from 95% to 105%. The specificity of the test strip was well. The results revealed a good correlation between self-prepared test strip and electrochemiluminescence detection, which could satisfy the needs of aided diagnosis of small-scale hospitals.

0 引言

前列腺特异性抗原 PSA (prostate specific antigen) 是由前列腺上皮组织分泌、分子量为 34KD 的糖蛋白,也是临床公认的前列腺癌辅助诊断指标.免疫学方法检测 PSA 的形式主要有两种,即游离前列腺特异性抗原 fPSA (free-PSA) 和 $\alpha 1$ -抗糜蛋白结合的前列腺特异性抗原 PSA-ACT,而通常所说的总前列腺抗原 tPSA 则是 fPSA 和 PSA-ACT 的总和^[1]. 血液中 tPSA 水平小于 4 ng/mL 为正常, tPSA 水平越高,患前列腺癌风险越大,但 tPSA 水平升高亦可见于前列腺炎、前列腺增生等疾病^[2]. 研究表明,正常情况下血液中 fPSA 仅占 tPSA 的 10% ~ 30%^[3],当发生前列腺癌时,血液中 PSA-ACT 增多;当发生前列腺增生时,血液中 fPSA 增多,因此前列腺癌 fPSA/tPSA (F/T) 比值比前列腺增生 F/T 比值低^[4]. 新近研究表明,检测 F/T 比值能大幅提高前列腺癌诊断准确性^[5]. 目前, tPSA 联合 F/T 比值检测已广泛用于前列腺癌的临床早期筛查^[6].

目前, fPSA 与 tPSA 常用的定量检测方法有化学发光免疫分析法 (CLIA)、时间分辨荧光免疫分析法 (TRFRA) 和电化学免疫分析法 (ECLIA) 等^[7]. 但以上方法或操作复杂,或需要大型仪器,均不适用于床旁单个样本的快速检测,不便在基层医院推广,限制了该检测项目的临床应用. 而荧光微球具有结构稳定、粒度均一、分散性好、发射光受外界影响小且稳定性好

等特点^[8], 将其与荧光层析技术相结合,可实现床旁即时快速检验和现场普查^[9]. 鉴于此,本文拟采用 tPSA 单克隆抗体为标记抗体, tPSA、fPSA 单克隆抗体和羊抗鼠 IgG 多克隆抗体作为包被抗体,对同时检测 tPSA 和 fPSA 的荧光微球免疫层析方法进行研究, 以期为临床早期筛查前列腺癌提供一种准确、便捷、经济的检测方法.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料: 临床血清标本, 由郑州大学第一附属医院提供; tPSA 单克隆抗体 (T005[#], T003[#]), fPSA 单克隆抗体 (F003[#]), 羊抗鼠 IgG 多克隆抗体, 硝酸纤维素膜, 玻璃纤维棉, 羧基荧光微球, 均由河南省生物工程技术研究中心提供; 碳二亚胺 (EDC), 常州市腾扬化工有限公司产; 牛血清白蛋白, 天津正江现代生物技术公司产.

主要仪器: HM3030 三维平面点膜喷金仪, 上海金标生物科技有限公司产; JY03 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司产; ESLR11 - MB - 6401 荧光定量检测仪, 天根生化科技有限公司产; 101 型电热鼓风干燥箱, 北京科伟永兴仪器有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 免疫微球制备

1.2.1.1 EDC 用量的确定 分别取 6 个 1.5 mL 离心管, 各加入 100 μ L 荧光微球, 然后

加入 0.5 mL 浓度为 50 mol/L 的硼酸缓冲液,再分别加入 10 mg/mL 的 EDC 100 μ L, 200 μ L, 300 μ L, 400 μ L, 500 μ L, 600 μ L, 混匀,室温孵育 20 min, 15 000 r/min 离心 20 min, 弃上清液,再次加入 0.5 mL 50 mol/L 的硼酸缓冲液将荧光微球重悬,观察各离心管中荧光微球活化状态,确定最佳 EDC 用量。

1.2.1.2 tPSA 最适抗体标记量的确定 tPSA 可同时与血液中的 fPSA 和 PSA-ACT 结合,故本文采用 tPSA 作为标记抗体制备免疫微球。分别取 6 个 1.5 mL 离心管,用 1.2.1.1 方法确定的最佳 EDC 用量将荧光微球活化,然后分别将 1.5 mg/mL 的 tPSA 单克隆抗体 T005[#] 20 μ L, 30 μ L, 40 μ L, 50 μ L, 60 μ L, 70 μ L, 80 μ L 加入活化后的荧光微球中,振荡混匀 30 min;再加入 150 μ L 浓缩封闭液,振荡混匀 2 h, 15 000 r/min 离心 20 min, 弃上清液;最后每管加入 1 mL 复溶液重悬免疫微球。将制备好的免疫微球喷在结合垫上,放入恒温箱培养,37 $^{\circ}$ C 下 2 h 烘干,按顺序将试纸条组装好^[10],在每个样品垫上滴加 75 μ L 低值血清,15 min 后用荧光分析仪检测记录荧光强度,确定 tPSA 最适标记量。

1.2.2 试纸条制备

1.2.2.1 NC 膜包被 取羊抗鼠 IgG(1 mg/mL)、tPSA 单克隆抗体 T003[#](1.5 mg/mL)、fPSA 单克隆抗体 F003[#](1.5 mg/mL) 作为包被抗体,分别选用三维平面划膜喷金仪将其以 1 μ L/cm 的量连贯包被在 NC 膜上,作为质控线(C 线)和检测线(T₂ 线和 T₁ 线),放入恒温培养箱,37 $^{\circ}$ C, 2 h 烘干备用。

1.2.2.2 结合垫的制备与组装 将玻璃纤维棉裁成 30 cm \times 6 mm 条形,并用样品垫处理液进行处理,放入恒温培养箱中,37 $^{\circ}$ C 下干燥 2 h;按照 1.2.1.2 方法确定的最佳抗体标记量制备免疫微球,并均匀铺在干燥好的结合垫上,再次放入恒温培养箱,37 $^{\circ}$ C 下干燥 2 h。将包被

好的 NC 膜、结合垫、吸水垫、样品垫,按照顺序贴在 PVC 板上,完成试纸条的制备^[10]。

1.2.3 检测方法的评价指标确定

1.2.3.1 标准曲线与最低检出限 将 tPSA 抗原、fPSA 抗原梯度稀释后滴加在试纸条上,放入荧光定量仪检测,绘制标准曲线。测定 10 个零点(S_0)浓度对应的荧光值,求出均值(\bar{X})和标准差(SD),代入线性拟合方程,即可求出最低检出限。

1.2.3.2 精密度 取低、中、高 3 种不同浓度的血清标本,用同批试纸条和不同批次的试纸条进行检测,计算出 \bar{X} 和 SD ,根据公式 $CV = (SD/\bar{X}) \times 100\%$,分别计算批内变异系数和批间变异系数。

1.2.3.3 回收率 取低、中、高 3 种不同浓度的血清标本,添加到阴性血清中(tPSA 浓度为 0.9 ng/mL, fPSA 浓度为 0.18 ng/mL),制备 3 种混合血清,滴加在试纸条上,放入荧光定量仪检测。根据标准曲线求出 tPSA 和 fPSA 浓度值,再根据公式:回收率 = (实测值/预测值) \times 100%,分别计算 tPSA 和 fPSA 的回收率。

1.2.3.4 特异性 取高值阳性血清和阴性血清各两份,一份用生理盐水等比例稀释,为添加前组,另一份用含有高浓度肿瘤标记物 CA 125, CEA 和 AFP 的血清等比稀释,为添加后组。将添加前组和添加后组的血清分别滴加到试纸条上,放入荧光定量仪检测试纸条荧光强度,每组重复平行试验 5 次,比较添加(肿瘤标记物)前后 tPSA 和 fPSA 荧光强度之差异。

1.2.4 检测方法对比 分别用制备的试纸条和罗氏试剂盒(电化学发光法)同时检测 87 份血清标本中 tPSA 和 fPSA 的浓度值,并对两种方法的检测值进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 EDC 用量对荧光微球活化的影响

在荧光微球标记过程中,EDC 的用量是个

关键环节. EDC 能够活化荧光微球的羧基, 从而促进微球与抗体的偶联, 是荧光微球与抗体相结合的重要桥梁. EDC 用量过多或过少, 都会使荧光微球发生聚集, 降低其与抗体的偶联效率. 因此, 只有在 EDC 用量最适当的情况下, 才能充分活化荧光微球, 使荧光微球分散良好. 表 1 为在紫外灯下观察 EDC 用量对荧光微球活化状态的影响之结果.

表 1 EDC 用量对荧光微球活化的影响之结果

Table1 Effect of EDC dose on the activation of fluorescent microspheres

EDC 用量/ μL	荧光微球活化后状态
100	++
200	+
300	-
400	-
500	++
600	++

注: ++ 表示聚集, + 表示少量聚集, - 表示未聚集.

由表 1 可知, 当 EDC 用量在 300 ~ 400 μL 时, 离心重悬后荧光微球可完全混匀, 并且在放置 5 min 后仍然处于分散状态, 表明荧光微球被充分活化; 当 EDC 用量低于 300 μL 时, 荧光微球由于活化不充分而发生部分聚集; 当 EDC 用量大于 400 μL 时, 荧光微球再次出现聚集. 由于添加 300 μL 或 400 μL EDC 对荧光微球活化状态的影响无明显差异, 故本研究确定 EDC 的最适用量为每 100 μL 荧光微球加入 300 μL EDC.

2.2 抗体标记量对试纸条荧光强度的影响

抗体标记量对试纸条性能也有很大影响. 抗体标记量过少, 会导致试纸条灵敏度降低, 但是过多又对提高试纸条灵敏性意义不大, 并且造成抗体浪费. 抗体标记量对试纸条荧光强度的影响如图 1 所示. 由图 1 可知, 当抗体标记量为 20 ~ 40 μL 时, 试纸条荧光强度呈逐渐增强趋势; 当抗体标记量为 40 ~ 80 μL 时, 试纸条荧光强度几乎呈水平趋势, 表明当标记抗体达到

最适浓度时, 增加抗体标记量并不会增加试纸条的荧光强度. 故, 最终确定最适抗体标记量为每 100 μL 荧光微球加入 40 μL 标记抗体.

2.3 检测方法的性能评价

2.3.1 标准曲线与最低检出限分析 本体系 tPSA 和 fPSA 荧光层析法定量检测的标准曲线分别如图 2 和图 3 所示. 通过各自标准曲线求得最低检出限分别为 0.08 ng/mL 和 0.06 ng/mL, 该灵敏度可满足临床检测需要.

2.3.2 精密度分析 本实验制备的试纸条 tPSA 和 fPSA 批内及批间精密度结果分别见表 2 和表 3. 由表 2 和表 3 可知, tPSA 和 fPSA 批内变异系数均小于 10%, 批间变异系数均小于 15%, 符合肿瘤标志物临床应用指导原则中对精密度的要求.

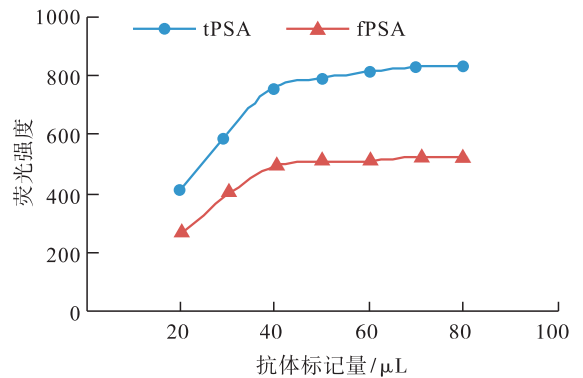


图 1 抗体标记量对试纸条荧光强度的影响
Fig. 1 Effect of the amount of labeled antibody on the fluorescent intensity of test strip

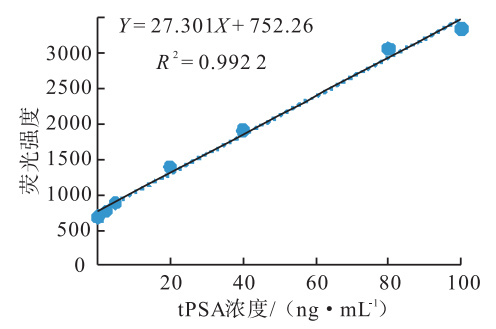


图 2 tPSA 荧光层析法定量检测标准曲线
Fig. 2 The standard curve of tPSA quantitative detection by fluorescent chromatography

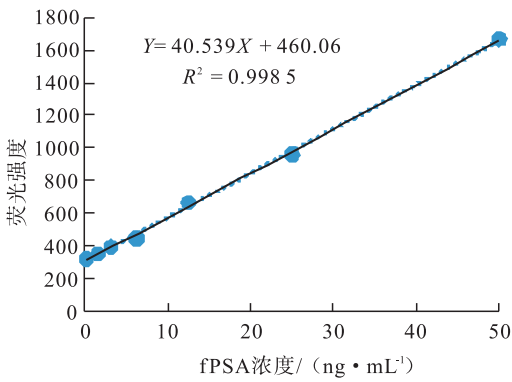


图3 fPSA 荧光层析法定量检测标准曲线

Fig.3 The standard curve of fPSA quantitative detection by fluorescent chromatography

表2 试纸条 tPSA 和 fPSA 批内精密度结果

Table 2 The precision results of tPSA and fPSA by test strip within groups

抗原	样本	$\bar{X}/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	<i>SD</i>	<i>CV</i> /%
tPSA	低浓度	3.86	0.17	4.27
	中浓度	15.49	0.69	4.47
	高浓度	61.99	2.54	4.10
fPSA	低浓度	1.09	0.09	8.26
	中浓度	4.24	0.23	5.50
	高浓度	16.03	0.78	4.10

表3 试纸条 tPSA 和 fPSA 批间精密度结果

Table 3 The precision results of tPSA and fPSA by test strip between groups

抗原	样本	$\bar{X}/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	<i>SD</i>	<i>CV</i> /%
tPSA	低浓度	3.74	0.46	12.30
	中浓度	15.37	1.65	10.74
	高浓度	62.04	4.06	6.54
fPSA	低浓度	1.12	0.15	13.39
	中浓度	4.29	0.53	12.35
	高浓度	16.13	1.87	11.59

2.3.3 回收率分析 本实验制备的试纸条 tPSA 和 fPSA 回收率结果见表4. 由表4可知, fPSA 和 tPSA 回收率均为 95% ~ 105%, 说明在所检测浓度范围内回收良好.

2.3.4 特异性分析 本实验制备的试纸条 tPSA 和 fPSA 特异性检测结果分别见表5和表

6. 由表5和表6可知, 无论是阴性血清还是阳性血清, 添加高浓度的肿瘤标志物 CA125, CEA 和 AFP 前后, tPSA 和 fPSA 检测的荧光强度差异均无统计学意义 ($P > 0.05$), 表明上述3种常见肿瘤标志物与 tPSA 及 fPSA 无交叉反应, 本试纸条特异性良好.

2.4 检测方法对比

分别用本实验制备的试纸条和美国罗氏试剂盒(采用电化学发光法)同时检测 87 份血清标本 tPSA 和 fPSA 的浓度值, 并对两组检测结果进行相关性分析, 结果如图4和图5所示. 由图4和图5可知, tPSA 和 fPSA 的 R^2 值分别是

表4 试纸条 tPSA 和 fPSA 回收率结果

Table 4 The recovery rates of tPSA and fPSA by test strip

抗原	样本	预测浓度 $/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	实测浓度 $/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率 /%
tPSA	高浓度	46.59	45.99	98.71
	中浓度	23.15	24.01	103.70
	低浓度	17.29	17.02	98.42
fPSA	高浓度	13.35	12.97	97.15
	中浓度	6.79	6.89	101.51
	低浓度	5.15	5.09	98.90

表5 添加肿瘤标志物前后 tPSA 荧光强度的比较

Table 5 Comparison of fluorescent intensity of tPSA before and after addition of tumor markers

组别	阴性血清	阳性血清
添加后组	810.06 ± 17.68	1881.30 ± 28.83
添加前组	791.34 ± 22.35	1851.67 ± 48.44
<i>t</i> 值	1.469	1.175
<i>P</i> 值	0.180	0.274

表6 添加肿瘤标志物前后 fPSA 荧光强度的比较

Table 6 Comparison of fluorescent intensity of fPSA before and after addition of tumor markers

组别	阴性血清	阳性血清
添加后组	487.59 ± 11.14	1006.00 ± 26.02
添加前组	479.36 ± 11.15	995.79 ± 11.18
<i>t</i> 值	2.303	0.806
<i>P</i> 值	0.280	0.443

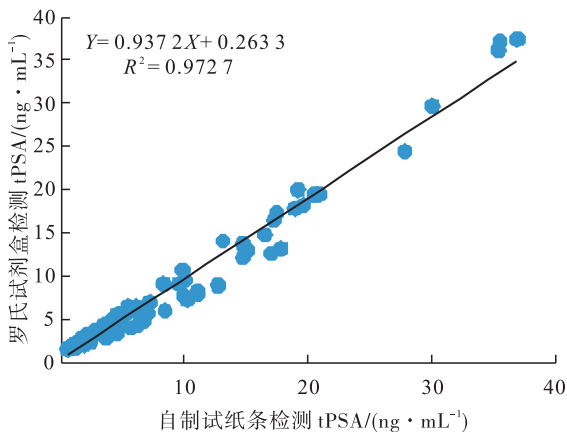


图4 tPSA 检测结果的相关性比较

Fig. 4 Correlation comparison for the detection of tPSA

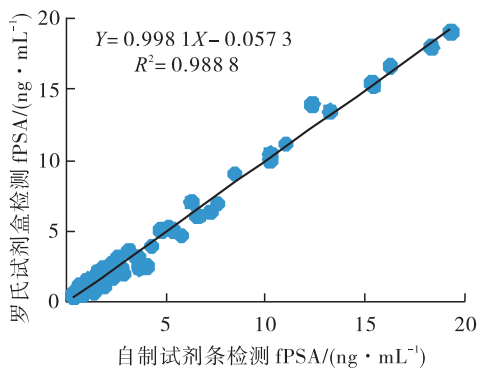


图5 fPSA 检测结果的相关性比较

Fig. 5 Correlation comparison for the detection of fPSA

0.972 7 和 0.988 8, 表明两种方法的相关性良好, 本方法检测结果可靠。

3 结论

本文用荧光微球为标记物, 结合荧光层析技术, 初步建立了同时定量检测人体血清中 tPSA 和 fPSA 的方法。该方法检测 tPSA 和 fPSA 的灵敏度分别为 0.08 ng/mL 和 0.06 ng/mL; 批内差异均小于 10%, 批间差异均小于 15%; 回收率均为 95% ~ 105%。这说明该方法灵敏度、精密度、特异性、正确度均较好, 操作简便, 具有较高的临床使用价值, 可为社区医院、乡镇

卫生院等小型医院辅助诊断前列腺癌提供一种可靠便捷的方法。但本研究仅对部分临床样本进行了检测, 有一定局限性, 扩大临床检测范围, 提升其普遍性意义, 是需要进一步开展的工作。

参考文献:

- [1] WANG M C, PAPSIDERO L D, KURIYAMA M, et al. Prostate antigen: A new potential marker for prostatic cancer[J]. Prostate, 1981(2):89.
- [2] 胡海强, 朱雪萍, 宋捷, 等. 血清前列腺特异性抗原对前列腺良恶性肿瘤诊断的临床应用[J]. 国际检验医学杂志, 2017(1):24.
- [3] 刘亚巍, 蔡小兵, 王飞, 等. 前列腺特异性抗原比值在前列腺癌诊断灰区的临床意义[J]. 中日友好医院学报, 2012, 26(1):12.
- [4] BJORK T, BJARTELL A, ABRAHAMSSON P A, et al. Alpha-1-antichymotrypsin production in PSA-producing cell is common in prostate cancer but rare in benign prostatic hyperplasia [J]. Urology, 1994, 43:427.
- [5] 姜韬. tPSA、F/T 值及 PSAD 在前列腺癌诊断中的价值[D]. 天津: 天津医科大学, 2011.
- [6] CHEN R, XIE L, CAI X, et al. Percent free prostate-specific antigen for prostate cancer diagnosis in Chinese men with a PSA of 4.0 ~ 10.0 ng/mL: Results from the Chinese prostate cancer consortium[J]. Asian Journal of Urology, 2015, 2(2):107.
- [7] 谢冲, 唐群业, 王国民. Luminex 液相芯片同时检测 tPSA 和 fPSA 方法的建立与评价[J]. 复旦学报(医学版), 2010, 37(4):391.
- [8] 任志奇, 吴英松, 刘天才. 新型免疫层析技术的研究进展[J]. 广东医学, 2013, 34(2):312.
- [9] 王云龙. 免疫诊断试剂实用技术[M]. 北京: 海洋出版社, 2009.
- [10] 吴彤. 牛布鲁氏菌病荧光标记免疫层析试纸条检测技术研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2016.



引用格式:张改红,刘宇,李雪龙,等.相转移催化法合成 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷工艺研究[J].轻工学报,2017,32(4):43-48.

中图分类号:O621.3;TS41⁺1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.007

文章编号:2096-1553(2017)04-0043-06

相转移催化法合成

α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷工艺研究

Study on synthesis of α -ionol- β -D-glucoside by phase transfer catalytic method

张改红,刘宇,李雪龙,潘鹏,柯宁,白冰,毛多斌

ZHANG Gai-hong, LIU Yu, LI Xue-long, PAN Peng, KE Ning, BAI Bing,
MAO Duo-bin

郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001,
China

关键词:

相转移催化法; α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷; 糖苷化

Key words:

phase transfer catalytic method; α -ionol- β -D-glucoside; glycosylation

摘要:以 α -紫罗兰酮为原料,经选择性还原得到 α -紫罗兰醇, α -紫罗兰醇与溴代四乙酰葡萄糖在相转移催化剂四丁基溴化铵(TBAB)作用下进行反应得到 α -紫罗兰醇-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷,最后脱去乙酰基得到目标糖苷.糖苷化反应适宜的反应条件为:以TBAB为相转移催化剂,用量为10%(摩尔百分比);以氯仿-水为反应溶剂; n (溴代四乙酰葡萄糖): n (α -紫罗兰醇)=1.6:1;反应温度60℃;反应时间8h.该条件下糖苷化反应产率为30%.目标化合物经FT-IR,¹H NMR,ESI-MS确证为 β -构型.

收稿日期:2016-06-08;修回日期:2016-12-28

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201510462046);河南省教育厅科学技术重点研究项目(14A550017)

作者简介:张改红(1980—),女,河南省中牟县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为烟草化学和烟草香精香料.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学和烟草香精香料.

Abstract: α -ionol was synthesized from α -ionone via the selective reduction. α -ionol- β -D-glucoside was synthesized from α -ionol via the reaction with tetra-O- α -acetyl-D-glucopyranosyl bromide under the phase transfer catalyst to give the corresponding α -ionol-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucoside, followed by deacetylation. The appropriate conditions for this glucosidation reaction were as follows: 10% tetrabutyl ammonium bromide was added to catalyze a reaction between Br-glucose-tetraacetate and α -ionol at a ratio of 1.6 : 1 in $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ allowed to proceed for 8 h at 60 °C. The yield rate of glycosylation reaction was 30%. The target products were characterized β -configuration by FT-IR, ^1H NMR and ESI-MS.

0 引言

糖苷是一类重要的香气前体物质,具有较好的稳定性,其本身不具有明显挥发性和香味特征,但在一定条件下可以释放出香味物质,并能增强香气释放的稳定性,从而收到均匀释放挥发性香味物质的良好效果^[1-3]. 糖苷类潜香物质的研发是开发性质稳定、能够在使用过程中均匀释放香气的新型香原料的重要途径. 糖苷类潜香物质可以避免在加工、储存过程中香味物质的挥发,适用于高温加工工艺生产,因此在食品、烟草和医药等领域具有良好的应用前景.

紫罗兰醇及其衍生物是烟草中一类重要的香味物质,对烟草香气品质具有重要影响^[4-5]. 研究表明^[6-7],糖苷是紫罗兰醇及其衍生物的重要存在形式,紫罗兰醇类糖苷裂解能产生烟草特征香味成分——巨豆三烯类化合物. 但紫罗兰醇及其衍生物在烟草中的含量极低,天然提取与分离难度大、成本高,限制了其在实际应用中的范围.

紫罗兰醇糖苷有多种,如 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷, β -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷,3-氧代-紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷. 其中 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷结构相对简单,以此作为模型便于研究其他较为复杂的紫罗兰醇类糖苷的合成. 糖苷的合成方法常用的有 Koenigs-knorr 法、相转移催化法、三氯乙酰亚胺酯法、硫苷法、Helferich 法等^[8]. 通常一级醇活性较高,二级醇活性较低. α -紫罗兰醇为二

级醇,反应活性较低, α -紫罗兰醇的糖苷化反应是 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷合成过程中的决定性步骤. 2014年,曾世通等^[9]首次报道了用 Koenigs-knorr 法合成该糖苷,以新制备的 Ag_2CO_3 作为催化剂,糖苷化一步收率为 17%. 鉴于 Koenigs-knorr 法需要以 Ag_2CO_3 作为催化剂,价格昂贵,且使用不便,本文拟运用相转移催化法,以 α -紫罗兰酮为起始原料,研究合成 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷的最佳工艺条件,以期提高糖苷化反应产率,为其工业化生产提供参考.

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂: α -紫罗兰酮(纯度 $\geq 90.0\%$),四丁基溴化铵(TBAB),四丁基碘化铵,十六烷基三甲基溴化铵,北京百灵威科技有限公司产;硼氢化钠(纯度 98.0%),国药集团化学试剂有限公司产;柱层析硅胶(200—300目),青岛海洋化工厂产. 甲苯须经无水处理;其他试剂均为市售分析纯或化学纯.

主要仪器:7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;460型红外吸收光谱仪,美国 Nicolet 公司产;Avance III 600MHz型核磁共振仪(TMS为内标),瑞士 Bruker 公司产;PL203型电子天平(感量 0.001 mg),瑞士 Mettler 公司产.

1.2 实验方法

以 α -紫罗兰酮为起始原料,经过选择性还原得到 α -紫罗兰醇(化合物 I),中间体 I

与溴代四乙酰葡萄糖(化合物 II)在相转移催化试剂四丁基溴化铵作用下,反应得到 α -紫罗兰醇-2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-葡萄糖苷(化合物 III),化合物 III 脱去乙酰基后即可得到 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷(化合物 IV),合成路线见图 1。

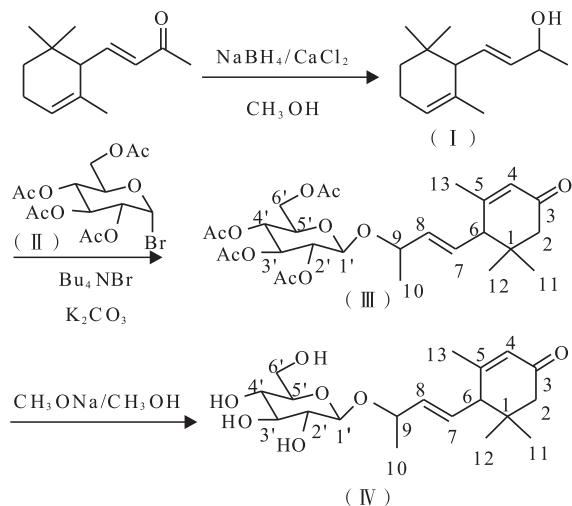


图 1 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷的合成路线

Fig. 1 α -ionol- β -D-glucoside synthesis procedures

1.2.1 化合物 I 的合成与表征 取 α -紫罗兰酮 0.778 g(4 mmol)到三颈瓶中,加入 56 mL 甲醇,磁力搅拌下加入粉末状的无水 CaCl_2 0.89 g(8 mmol),室温(25 $^\circ\text{C}$)下反应 30 min;之后将反应混合物冷却到 10 $^\circ\text{C}$ 左右.在 10 $^\circ\text{C}$ 下,取 NaBH_4 0.23 g(6 mmol)分次缓慢加入到反应液中并伴随剧烈的搅拌,之后,室温反应,TLC 监控反应进程(碘熏显色),反应完全后(约 1 h),终止反应;将反应液倒入饱和 NaCl 水溶液中,用乙醚(60 mL)萃取 3 次,无水 Na_2SO_4 干燥过夜,过滤,减压去除溶剂,硅胶柱层析分离,展开剂 V (石油醚): V (乙酸乙酯)=4:1,得化合物 I 0.59 g,产率 75%。

产物表征结果如下. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 5.45 ~ 5.25 (m, 3H), 4.17 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 3.15 (s, 1H), 1.99 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 1.90 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 1.50

(dd, J = 9.4, 1.2 Hz, 3H), 1.39 ~ 1.29 (m, 1H), 1.15 (dd, J = 6.4, 1.3 Hz, 3H), 1.07 (dt, J = 12.9, 4.7 Hz, 1H), 0.81 (t, J = 7.8 Hz, 3H), 0.73 (d, J = 10.5 Hz, 3H); ESI-MS, m/z (%): 194 (M^+ , 1), 176, 161, 138, 123, 109, 95, 79; FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3343 cm^{-1} , 3027 cm^{-1} , 2966 cm^{-1} , 1661 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 822 cm^{-1} .

1.2.2 化合物 II 的合成 参照文献[5],合成化合物 II,白色晶体,熔点 m. p. 86 ~ 87 $^\circ\text{C}$. 产品置于干燥器中保存备用。

1.2.3 化合物 III 的合成与表征 向反应瓶中加入化合物 I 3.88 g(20.0 mmol)、无水碳酸钾 6.4 g(45.6 mmol)、水 50 mL,于 60 $^\circ\text{C}$ 下搅拌均匀;加入四丁基溴化铵 0.38 g(2 mmol),分批加入化合物 II 13.2 g(32 mmol)的氯仿溶液 50 mL,以氯仿-水为反应溶剂,剧烈搅拌,回流反应 8 h;分出氯仿层,水层用氯仿萃取 3 次,合并有机相,水洗至中性;无水 Na_2SO_4 干燥过夜,过滤,减压去除溶剂,硅胶柱层析分离,展开剂 V (乙酸乙酯): V (石油醚)=3:1,得化合物 III 2.96 g,产率为 30%。

产物表征结果如下. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3), δ : 0.86 (6H, H-11, H-12), 1.15 (2H, H-2), 1.23 (3H, H-13), 1.60 (3H, H-10), 1.91 (2H, H-3), 2.03 (12H, 4H-Ac), 2.14 (1H, H-6), 4.01 (2H, H-6'), 4.10 (1H, H-5'), 4.17 (1H, H-9), 4.38 (1H, H-4'), 4.84 (1H, H-3'), 5.11 (1H, H-2'), 5.24 (1H, H-1', J_{1-2} = 7.82 Hz), 5.36 (1H, H-7), 5.40 (1H, H-8), 5.51 (1H, H-4); ESI-MS, m/z (%): 547 ($\text{M} + \text{Na}$) $^+$; FT-IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2921 cm^{-1} , 1755 cm^{-1} , 1664 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} .

1.2.4 化合物 IV 的合成与表征 将制备的化

合物Ⅲ 1.48 g(3 mmol)溶于无水甲醇(10 mL)中,搅拌均匀,逐滴加入 1 mol/L 甲醇钠的甲醇溶液 1.5 mL,控制体系温度在 $-5 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, TLC 监控反应进程(碘熏显色),5 h 后停止反应,滤液浓缩至干,硅胶柱层析分离,展开剂 V(氯仿):V(甲醇) = 4:1,得白色固体 0.88 g,化合物Ⅳ的产率为 90%.

产物表征结果如下. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO), δ : 0.88 (6H, H-11, H-12), 1.17 (2H, H-2), 1.25 (3H, H-13), 1.60 (3H, H-10), 2.00 (2H, H-3), 2.13 (1H, H-6), 3.18 (2H, H-6'), 3.29 (1H, H-5'), 3.35 (1H, H-9), 3.66 (1H, H-4'), 3.85 (1H, H-3'), 4.37 (1H, H-2'), 4.45 (1H, H-1', $J_{1-2} = 7.64\text{ Hz}$), 5.36 (1H, H-7), 5.44 (1H, H-8), 5.53 (1H, H-4). ESI-MS, m/z (%): 379 ($M + Na$)⁺, 735 ($2M + Na$)⁺; FT-IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3409 cm^{-1} , 2915 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , 1077 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 化合物Ⅲ的合成条件

本实验采用相转移催化法进行糖苷化反应,考察相转移催化剂、反应时间、反应温度、反应物物质的量比对产率的影响,进而优化反应条件.

2.1.1 不同相转移催化剂对糖苷化反应产率的影响 按照 1.2.3 的实验条件,仅改变相转移催化剂,相转移催化剂的用量 10% (摩尔百分比),考察不同相转移催化剂对糖苷化反应产率的影响,结果见表 1.

由表 1 可知,相转移催化剂的活性对反应产率有一定影响,四丁基溴化铵、四丁基碘化铵做催化剂时,产率较高;而十六烷基三甲基溴化铵做催化剂时,由于出现一定的乳化现象,影响产品分离,故产率较低.考虑到四丁基溴化铵价廉易得,因此选用四丁基溴化铵作为相转移催化剂.

表 1 不同相转移催化剂对糖苷化反应产率的影响

Table 1 The effect of different phase-transfer promoters on glucosidation reaction yield

相转移催化剂	产率/%
四丁基溴化铵	30.0
四丁基碘化铵	29.0
十六烷基三甲基溴化铵	21.4

2.1.2 不同反应时间对糖苷化反应产率的影响 按照 1.2.3 的实验条件,仅改变反应时间,考察不同反应时间对糖苷化反应产率的影响,结果见表 2.

由表 2 可知,反应时间对反应产率影响较大:反应时间短,反应不完全,产率较低;反应时间过长,已经生成的糖苷会发生逆向水解反应,产率也会降低.因此,合适的反应时间为 8 h.

2.1.3 不同反应温度对糖苷化反应产率的影响 按照 1.2.3 的实验条件,仅改变反应温度,考察不同反应温度对糖苷化反应产率的影响,结果见表 3.

由表 3 可知,反应温度对产率有一定的影响,反应温度过高或过低时都对反应不利:温度过低,反应速度变慢,需延长反应时间;温度过高,则糖苷的逆向水解速度加快,产率也会降

表 2 不同反应时间对糖苷化反应产率的影响

Table 2 The effect of different time on glucosidation reaction yield

反应时间/h	产率/%
4	15.3
6	22.6
8	30.0
10	27.8

表 3 不同反应温度对糖苷化反应产率的影响

Table 3 The effect of different temperatures on glucosidation reaction yield

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	产率/%
25	9.8
40	18.6
60	30.0
80	25.5

低.故合适的反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1.4 反应物用量之比的变化对糖苷化反应产率的影响 按照1.2.3的实验条件,仅改变反应物的用量之比,考察糖苷化反应产率的变化,结果见表4.

表4 反应物用量之比的变化
对糖苷化反应产率的影响

Table 4 The effect of different molar ratio
on glucosidation reaction yield

$n(\text{溴代四乙酰葡萄糖}) : n(\alpha\text{-紫罗兰醇})$	产率/%
1.0 : 1	17.4
1.3 : 1	21.6
1.6 : 1	30.0
1.9 : 1	31.5

由表4可知,反应过程中提高溴代四乙酰葡萄糖的量可以提高糖苷的产率,但过量后产率的增加不明显.由于溴代四乙酰葡萄糖在碱性介质中不稳定,易发生水解反应,且碱性越强,水解速度越快,因此为了防止溴代四乙酰葡萄糖与强碱接触发生分解,在加溴代四乙酰葡萄糖时采用逐滴滴加的方式,以防止溴代四乙酰葡萄糖过量,从而保证反应的顺利进行.当 $n(\text{溴代四乙酰葡萄糖}) : n(\alpha\text{-紫罗兰醇}) = 1.6 : 1$ 时,产率较高,继续增加溴代糖的用量,产率增加不明显.故糖苷化反应适宜的反应物用量之比 $n(\text{溴代四乙酰葡萄糖}) : n(\alpha\text{-紫罗兰醇})$ 为 $1.6 : 1$.

2.2 化合物IV的合成产率

化合物III与 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ 反应,得到目标化合物IV,产率90%.故两步反应总产率为27%.

2.3 糖苷化合物的谱图分析

化合物III的结构经FT-IR, ^1H NMR和ESI-MS确证. FT-IR谱中, 1755 cm^{-1} 为酮羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动吸收带, 1664 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动吸收带,

1049 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收带.化合物III中糖苷键的构型可以通过其 ^1H NMR确定,其糖环异头氢的化学位移为5.24,其偶合常数为7.82 Hz.依据 $J_{1\alpha\sim 2\alpha} = 7 \sim 10\text{ Hz}$, $J_{1\epsilon\sim 2\alpha} = 2.5 \sim 3.5\text{ Hz}$ 的规律,可以断定产物的糖苷键为 β -构型.

目标化合物IV的结构经FT-IR, ^1H NMR和ESI-MS确证. FT-IR谱中, 3409 cm^{-1} 为羟基缔合状态的伸缩振动吸收带, 1647 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动吸收带, 1077 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收带.化合物IV中糖苷键的构型可以通过其 ^1H NMR确定,其糖环异头氢的化学位移为4.45,其偶合常数为7.64 Hz.依据 $J_{1\alpha\sim 2\alpha} = 7 \sim 10\text{ Hz}$, $J_{1\epsilon\sim 2\alpha} = 2.5 \sim 3.5\text{ Hz}$ 的规律,可以断定产物的糖苷键为 β -构型.

3 结论

本文研究了以 α -紫罗兰酮为原料,相转移催化法合成 α -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷的合成路线,目标产物的产率为27%.确定糖苷化反应的最佳条件为:以TBAB为催化剂,用量10%(摩尔百分比),以氯仿-水溶液为反应溶剂, $n(\text{溴代四乙酰葡萄糖}) : n(\alpha\text{-紫罗兰醇}) = 1.6 : 1$,反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间8 h.该反应条件下糖苷化反应产率接近30%.对目标产物的谱图表征证明,所合成的目标产物为 β -构型,产物结构由FT-IR, ^1H NMR,ESI-MS确证.

参考文献:

- [1] 李有桂,卢梦梦,朱成峰,等.甲基环戊烯醇酮- β -D-吡喃葡萄糖苷的合成及其热裂解[J].烟草科技,2015(6):45.
- [2] 雷声,杨锡洪,解万翠,等.玫瑰醇- β -D-吡喃葡萄糖苷键合态香料前体的合成及结构表征[J].现代食品科技,2015,31(10):163.
- [3] XIE W C, GU X H, TAN Z C, et al. Thermal

- decomposition of two synthetic glycosides by TG, DSC and simultaneous Py-GC-MS analysis [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2007, 87(2):505.
- [4] 孟广宇, 曾世通, 刘珊, 等. β -紫罗兰醇- β -D-葡萄糖苷的合成及热解性质[J]. *食品科学*, 2012, 33(20): 21.
- [5] 方嵩. 3-氧代- α -紫罗兰醇- β -D-吡喃葡萄糖苷的合成研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [6] 陈振玲, 张浩博, 周宛虹, 等. 烟草中 3-氧代- α -紫罗兰醇- β -D-吡喃葡萄糖苷的分离鉴定及其热解产物分析[J]. *烟草科技*, 2008(7):28.
- [7] 王燕, 刘志华, 刘春波, 等. 烟草中两种紫罗兰醇葡萄糖苷衍生物的分离鉴定及热分析研究[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(1):22.
- [8] BRITO-ARIAS M. Synthesis and Characterization of Glycosides [M]. New York: Springer Science, 2007.
- [9] ZENG S T, SUN S H, LIU S, et al. Synthesis of α -ionyl- β -D-glucoside and its property of flavor release [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2014, 115(2):1049.

《中国烟草学报》《轻工学报》 关于一稿两投、一稿两发的联合声明

《中国烟草学报》2016年第5期、《轻工学报》2016年第6期分别刊发了云南中烟工业有限公司技术中心邹泉、廖晓祥等人撰写的题为《干燥方式对再造烟叶丝质量特性的影响研究》和《不同干燥方式对造纸法再造烟叶丝质量特性的影响》的两篇文章。两刊编辑部分别接到读者举报,指出以上两篇论文内容高度一致。经编辑部认真查核,情况属实。

经核查,作者于2015年10月16日将高度类似的稿件分别投给《中国烟草学报》和《轻工学报》,已构成一稿两投。两刊编辑部在不知情的情况下,通过查重、编辑初审、外审、复审和终审等流程,先后录用了该稿。在编校过程中,作者与编辑部有多次沟通交流,但均未说明情况,在作者刻意隐瞒下,导致一稿两发。

两刊编辑部认为,邹泉、廖晓祥等一稿两投、一稿两发行为,严重影响了学术研究的严肃性,对审稿专家的辛勤付出极不尊重,破坏了学术交流的规范和秩序,根据两刊学术道德规范的相关规定和中国知网“《学术期刊论文不端行为的界定标准》(建议稿)”,两刊共同认定该稿属于学术不端行为。

因此,两刊决定在各自的网站和新媒体平台,以及最近一期刊物上公示邹泉、廖晓祥等作者的学术不端行为,同时将其所发文章在两刊和知网等数据库中撤回,并在两年内不再接受该作者来稿。希望以此警示学术不端行为,倡导学术诚信,维护良好学术氛围。

《中国烟草学报》编辑部 《轻工学报》编辑部
2017年6月21日 2017年6月21日



引用格式:李勇,王猛,陈剑明,等. 出芽短梗霉 OF-01 菌株的筛选及其在烟草香料中的应用[J]. 轻工学报,2017,32(4):49-57.

中图分类号:TQ46; TS41⁺4 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.008

文章编号:2096-1553(2017)04-0049-09

出芽短梗霉 OF-01 菌株的筛选及其在烟草香料中的应用

Screening of *Aureobasidium pullulans* OF-01 and its application in tobacco flavor

李勇¹,王猛¹,陈剑明¹,朱保昆¹,张天栋¹,莫明和²,段焰青¹,
杨乾栩¹

LI Yong¹, WANG Meng¹, CHEN Jian-ming¹, ZHU Bao-kun¹, ZHANG Tian-dong¹,
MO Ming-he², DUAN Yan-qing¹, YANG Qian-xu¹

1. 云南中烟工业有限责任公司 技术中心,云南 昆明 650231;

2. 云南大学 生物资源保护与利用重点实验室,云南 昆明 650091

1. Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China;

2. Laboratory for Conservation and Utilization of Bio-resources, Yunnan University, Kunming 650091, China

关键词:

废弃烟叶; 出芽短梗霉 OF-01 菌株; 生香菌; 生香酵母菌; 发酵; 致香成分

Key words:

discarded tobacco leaf; *Aureobasidium pullulans* OF-01 strain; aroma-bacteria; aroma-yeast; fermentation; aroma components

摘要:用废弃烟叶作原料,通过生香菌筛选和致香成分提取,制备了基于微生物发酵处理的衍香香料,将其与烟叶浸膏进行化学成分与感官比较,结果表明:

1)从65株生香细菌和17株生香酵母菌中得到纯系生香细菌11株,生香酵母菌2株,通过风格特征评价最终筛选出出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*) OF-01菌株,用于烟叶发酵制备衍香香料;2)采用OF-01菌株发酵烟叶,对发酵后的烟叶碎片进行提取、浓缩,制备烟叶衍香香料,与常规烟叶浸膏相比,其所含酸类(586.18%)、醛类(308.12%)、酚类(235.04%)等致香成分增幅明显,其中苯甲醛、3-羟基-2-丁酮、茄那士酮等致香成分含量增加超过1000%;3)OF-01衍香香料具有明显提调烟香、醇和烟气、降低刺激性、掩盖杂气和改善卷烟吸味的效果,且与云产卷烟的配伍性较好,可作为香料在卷烟生产中使用。

收稿日期:2016-06-17

基金项目:云南中烟工业有限责任公司科技项目(2016CP03,2015CP04,2016XX01)

作者简介:李勇(1976—),男,云南省玉溪市人,云南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为卷烟产品研发。

通信作者:杨乾栩(1987—),男,重庆市人,云南中烟工业有限责任公司工程师,博士,主要研究方向为烟用香料。

Abstract: Using discarded tobacco leaves as raw materials, through aroma-bacterial screening and aroma components extracting, tobacco endogenous derived flavor was prepared and comparison was made on chemical components and sensory with tobacco leaf extract. Result indicated that: 1) 11 pure aroma-bacteria and 2 pure aroma-yeast were screened from 65 aroma-bacteria and 17 aroma-yeast. An *Aureobasidium pullulans* OF-01 was gotten by the style character evaluation eventually, and used for tobacco leaf flavor preparation; 2) A tobacco derived flavor was prepared by OF-01 strains through fermenting extracting, and concentrating. By comparison of the tobacco water extract, acids (586.18%), phenols (235.04%), and the alcohols aldehydes (308.12%) in tobacco derived flavor promote greatly, and the quantities of scholar ketone, 3-hydroxy-2-butanone, and benzaldehyde incense increased over 1000%; 3) The tobacco derived flavor could increase armor, smooth smoke, reduce irritation, hide offensive and improve the effects of cigarette smoking. It had better compatibility with Yunnan cigarette, and could be used as flavor in cigarette production.

0 引言

烟用香料是专供各种烟草制品加香矫味使用的一种添加剂。烟用香料多为人工调配的、含两种或两种以上香气成分的混合物,一般分为两大类,即天然香料和人工合成香料^[1]。天然香料来源于植物、动物和微生物,根据不同的提取方法可得到精油、浸膏、净油、香树脂、酊剂等致香产品^[2-4]。天然烟用香料加入卷烟后经燃烧裂解能释放出香气香味,在卷烟生产中占据着非常重要的地位。在国内,各烟草大省都有自己的卷烟品牌,而每一品牌系列的香烟都有其独特的烟叶原料、香料配方和卷烟工艺,进而保证该品牌香烟的独特风味。随着香烟品牌竞争战略意识的增强,从烟叶原料中提取内源性香气成分和利用微生物发酵转化产生衍生香气成分是现阶段烟草香料研究的重要发展方向之一^[5-6]。从复烤线碎片、制丝线碎片中提取烟叶内源性香料及其衍生香料,不仅能维持和提升原有香烟品牌的风格特征,而且成本低、稳定性好,故该方法在卷烟加工中有广阔的应用前景^[7]。在卷烟生产过程中产生的烟末、烟叶碎片等烟草废弃物,占烟叶总产量的10%~25%。采用现代微生物发酵技术和现代生化技术对这些废弃烟叶进行开发利用,具有重要的经济意义和环保意义。

利用微生物发酵致香技术开发烟用香精香料在烟草行业已有较为广泛的应用,而利用烟草本身固有的致香菌处理烟叶原料,可避免外来菌对烟草香精香料安全性的影响,且与烟香协调,易于调控。鉴于出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*)作为一类与酵母有密切关系的真菌,具有酵母型和真菌型两种菌丝体形态,能产生胞外多聚糖、酶、抗菌素、单细胞蛋白、挥发性香气成分等多种产物,对人体无任何副作用,已广泛应用于烟草制造、医药制造、食品包装、水果和海产品保鲜、化妆品生产等领域^[8],本文拟从废弃烟叶表面分离得到出芽短梗霉 OF-01 菌株,利用该菌株发酵制备烟叶衍香香料,通过致香成分分析与感官评价,认识该香料在改善卷烟品质中的作用。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:红大烟叶样品(石林 B2F(2013年)、石林 B2F(2014年)、昆明 C3F(2012年)、昆明 C3F(2013年)、昆明 C3F(2014年)),由红云红河烟草(集团)责任有限公司提供。

仪器:NCB1200 恒温水浴锅,日本 Rikakikai 公司产;5810/R 高速离心机,Mastercycler nexus X2PCR 仪,德国 Eppendorf 公司产;PipetmanP10 移液器,法国 Gilson 公司产;ChemiDoc

MP 紫外凝胶成像仪, PowerPac 核酸电泳仪, 美国 Bio-Rad 公司产; DNP9162 型恒温培养箱, 上海精宏公司产; KBF720 恒温恒湿箱, 德国 Binder 公司产; HZQ-QX 摇床, 东联电子公司产; PHS-3C 精密酸度计, 上海仪电科学仪器股份有限公司产; E200 显微镜, 日本 Nikon 公司产; 57330-U 固相微萃取 (SPME) 柱, 美国 57330-U 公司产; Agilent 7890A/5975C GC-MS 联用仪, 美国安捷伦公司产; RH-KT/C 磁力搅拌器, 德国 IKA 公司产。

试剂: 蛋白胨 (生物纯), 英国 Oxoid 公司产; 酵母膏 (生物纯), 广东环凯微生物科技有限公司产; 牛肉膏 (生物纯), 北京索莱宝科技有限公司产; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NaCl, K_3PO_4 , NaOH, HCl, 葡萄糖, 琼脂, 均为优级纯, 国药集团化学试剂有限公司产; Lysozyme, 蛋白酶 K, Sigma 公司产; PCR 扩增试剂 (包括 Taq 酶), DNA Marker (DL 2000, 100 bp DNA Ladder), DNA Marker Transfer 2K plus, 宝生物工程 (大连) 有限公司产; 核酸染料 GELVIEW, 细菌基因组 DNA 提取试剂盒, 北京百泰克生物技术有限公司产。

YPD 培养基: 酵母提取物 10.0 g, 蛋白胨 20.0 g, 葡萄糖 20.0 g, 琼脂 20.0 g, 蒸馏水 1000 mL, pH = 4.5。

LB 培养基: 胰蛋白胨 10 g, 酵母粉 5 g, NaCl 10 g, 蒸馏水 1000 mL, pH = 7.0 (如配制固体培养基, 则添加 1.5% ~ 2.0% 的琼脂)。

牛肉膏培养基: 牛肉膏 3.0 g, NaCl 5.0 g, 蛋白胨 10.0 g, 蒸馏水 1000 mL, pH = 7.5。

1.2 实验方法

1.2.1 生香菌的分离纯化

烟叶中的生香菌主要包括生香细菌和生香酵母菌。

生香细菌的分离纯化: 取 100 g 烟叶样品剪碎, 加入 250 mL 无菌水, 于 150 r/min, 36 °C 摇床培养 48 h; 在超净台中用已灭菌的 300 目

尼龙筛过滤, 取滤液 200 μ L 分别涂布于牛肉膏培养基平板上, 每种培养基设 3 皿重复; 培养基平板于 32 °C 恒温箱中培养 1 ~ 2 d, 60 °C 条件下培养过夜; 从培养基平板上采用反复划线法分离纯化得到菌株, 根据菌落的大小、形态、颜色去掉重复的菌株, 得到菌株单菌落, 分离培养后获得纯系菌株。

生香酵母菌的分离纯化: 取 100 g 烟叶样品剪碎, 加入 250 mL 无菌水, 充分搅拌后, 用无菌吸管取 1 mL 加入到 9 mL YPD 培养基中, 在 28 ~ 30 °C 条件下培养 24 h; 再取培养液 200 μ L 分别涂布于 YPD 培养基平板上, 每种培养基设 3 皿重复; 培养基平板于 28 ~ 30 °C 恒温箱中培养 4 ~ 5 d; 最后用接种环挑取单个酵母菌菌落, 在培养基平板上采用反复划线法分离纯化得到菌株, 根据菌落的大小、形态、颜色去掉重复菌株, 得到菌株单菌落。

1.2.2 纯化生香菌的嗅香风格特征筛选

纯化的生香细菌在 LB 培养基上、酵母菌在 YPD 培养基上, 分别继代 5 次, 以便获得遗传稳定的菌株; 将候选微生物菌株接种于 LB 或 YPD 培养基培养皿中, 培养 48 ~ 72 h. 通过嗅觉评价其香味风格特征, 筛选出产香菌株。

1.2.3 生香菌的形态学观察与鉴定

将产香细菌接种于 LB 固体培养基平板上, 32 °C 条件下培养 48 h, 观察培养基平板上微生物菌落的形态特征. 菌落形态观察、革兰氏染色和光学显微镜观察, 参照《常见细菌系统鉴定手册》^[9] 方法进行。

将产香酵母菌接种于 YPD 培养基平板上, 28 °C 条件下培养 7 d, 观察其菌落形态特征. 用 YPD 培养基做载片培养^[10], 28 °C 条件下培养 5 d, 用光学显微镜观察其产孢方式和分生孢子形态. 参照文献^[11] 进行形态鉴定。

1.2.4 生香菌菌种保存

将纯化分离出来的纯系菌种用斜面法和甘油法分别保存。

斜面保存法:首先将划线纯化菌株的单菌落接种于 LB(细菌)或 YPD(酵母菌)斜面上,28 ℃ 条件下恒温培养,待菌株充分生长后置于 4 ℃ 冰箱中保存。

甘油保存法:将划线纯化菌株的单菌落接种于 LB(细菌)或 YPD(酵母菌)培养基中,于 28 ℃,150 r/min 条件下培养到 OD₆₀₀ 约为 0.5,将菌液和灭过菌的质量浓度为 80% 的甘油以 2:1 的体积比混合,使细胞充分分散成均匀的悬浮液,然后置于 -84 ℃ 下低温保存。

1.2.5 生香菌的 26SrDNA 基因序列分析 基因序列分析包括 DNA 提取和系统发育树构建两个步骤。

DNA 提取:用 DNA 提取试剂盒提取总 DNA. 酵母 26S rRNA D1/D2 区序列扩增引物 NL-1(5-GCATATCAATAAGCGGAGGAAAAG-3),NL-4(5-GGTCCGTGTTTCAAGACGG-3)由上海生工生物工程技术有限公司合成。PCR 扩增条件:94 ℃ 预变性 10 min,94 ℃ 变性 1 min,55 ℃ 退火 1 min,72 ℃ 延伸 1 min,共 30 个循环,最后 72 ℃ 补平 7 min,终止温度 4 ℃。PCR 产物由北京华大基因公司用 ABI3700 基因测序仪测序。

系统发育树构建:将测序获得的序列分别与 GenBank 上的序列进行 BLAST 相似性比较,并下载与目标序列同源性最高的同源序列。分别采用 MEGA(3.1 版本)软件包中的 Kimura two-parameter 矩阵模型和 Neighbor-joining 法进行亲缘距离的计算和系统发育树的构建^[12-13]。

1.2.6 烟叶衍香香料制备 取 1 kg 烟叶碎片,加入 100 g 糖蜜,用清水将相对湿度调节到 30%~50%,混合均匀后于蒸汽湿热高压灭菌锅中 121 ℃ 灭菌 1 h,冷却后接种 1.2.1 所得生香酵母菌株液体种子 100 mL,混合均匀后在 25~35 ℃ 下的恒温恒湿箱中培养 7~15 d,用于下一步实验。

将 2 kg 水加入上步所得烟叶发酵产物,混合均匀后转入烧瓶中,在 100 ℃ 下回流提取 2 h;用纱布过滤去除残渣,将得到的滤液在 60 ℃ 下减压浓缩到 1/2 体积。加入 3~5 倍体积、纯度为 95% 的乙醇,静置 10~24 h;取上清液并在 60 ℃ 下减压浓缩到 1/5 体积,得到的烟膏即为烟叶衍香香料。烟叶浸膏采用相同的工艺条件制备。

1.2.7 生香菌的香气风格特征成分分析 利用色谱纯的二氯甲烷等体积萃取烟叶衍香香料,浓缩至原有体积的 1/10;取萃取液 5 mL 至含有磁石的固相微萃取瓶中,置于磁力搅拌器,于 35 ℃ 下加热并以 100 r/min 的速度搅拌,用 SPME 萃取 30 min。

GC-MS 条件:Supelco-wax 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm,载气为 He,柱头压力 68.947 6 kPa,程序分流/不分流进样器(PSS)的进样口温度 250 ℃。程序升温:45 ℃ 保持 5 min,以 4 ℃/min 的升温速度升至 250 ℃,保持 10 min。在 SPME 分析中,PSS 进样口设定为不分流进样方式,不分流时间为 2 min,衬管采用自制的 1.5 mm 内径的不分流 Pyrex 玻璃管,脱附时间为 3 min。GC-MS 传输线温度为 250 ℃,质量扫描范围 33~350 amu,扫描时间 0.3 s,扫描间隔 0.2 s,EI 离子源温度 170 ℃,EI 电子能量 70 eV,光电倍增管(PMT)电压 230 V。对采集到的质谱图利用 NIST 和 WILEY 两个谱库进行串联检索分析。

1.2.8 感官评价 取新制备的烟叶衍香香料 0.1 g,用无菌水稀释 40 倍,均匀喷洒在 40 g 烟丝上;用密封袋密封后在 80 ℃ 烘箱中放置 30 min;以不加香料的烟丝作为对照,将处理组和对照组的烟丝在温度 22 ℃ 和相对湿度 60% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h;按常规方法卷成烟支并随机编号后,由专业评吸人员进行感官评吸。

参照《卷烟 第四部分:感官技术要求》(GB

5606.4—2005)^[14]对烟支样品进行感官评价。

2 结果与讨论

2.1 生香菌的分离纯化与筛选

对 5 份红大烟叶样品进行生香菌株分离纯化,共得到 65 株生香细菌和 17 株生香酵母菌。通过对菌落大小、形态、颜色进行分析,筛除重复的菌株,得到纯系生香细菌 11 株,生香酵母菌 2 株。纯化的 13 株生香菌株在 LB(细菌)或 YPD(酵母菌)培养基上继代 5 次,获得遗传稳定的菌株,并对 13 株生香菌株采用甘油保存法保存于云南大学生物资源保护与利用重点实验室的菌种库中。

2.2 纯化生香菌的嗅香风格特征

对筛选出的 13 株单个菌株的嗅香特征、香气量、与卷烟风格的适配性进行分析,结果见表 1。

表 1 筛选出的 13 株生香菌株的嗅香特征

Table 1 Olfactory style characteristics of screened 13 aroma-forming strains

菌株号	嗅香特征	香气量	与卷烟风格的适配性
Ha5	甜香、果香	中等	较好
Hb3	清甜香、果香、淡花香	中等	较好
Ha13	酒香、果香	较小	一般
Hb14	淡淡的酯香	较小	一般
Hc15	酿酱香	中等	较好
Hc6	微弱的清香	较小	一般
Hd	强烈的甜香	较大	较好
Ha2	稍带异戊酸气味	中等	一般
Hd7	强烈的果香	较大	一般
Ha1a	淡淡的果香	较小	一般
Hb1	清甜香、果香、淡花香	中等	较好
OF-01	浓郁的果香	较大	较好
13-1	浓郁的果香	较大	较好

结果表明,从红大烟叶样品中筛选的生香菌多有清甜香、果香和花香香韵。其中 OF-01 菌株和 13-1 菌株与卷烟风格的适配性较好,从嗅香风格特征角度而言,均可以作为下一步开发发酵型烟草衍香香料的菌株资源。但 13-1 菌株的存活率较低,不利于大规模生产。因

此,选择 OF-01 菌株作为衍香香料的发酵菌株。

2.3 菌株 OF-01 的鉴定

形态学特征观察:将 OF-01 菌株接种在 YPD 培养基上,25 ℃ 下培养 7 d。菌落初期为典型的酵母状,外观黏稠,颜色为污白色,显微镜下观察菌体为椭圆形单细胞个体;菌落后期为典型的真菌状,转暗为黑色(见图 1 a),边缘呈根状,显微镜下菌体呈丝状体(见图 1 b)。分生孢子为单细胞,壁光滑,一般为纺锤形(见图 1 b)和 c),大小为(8~12) μm × (4~6) μm。

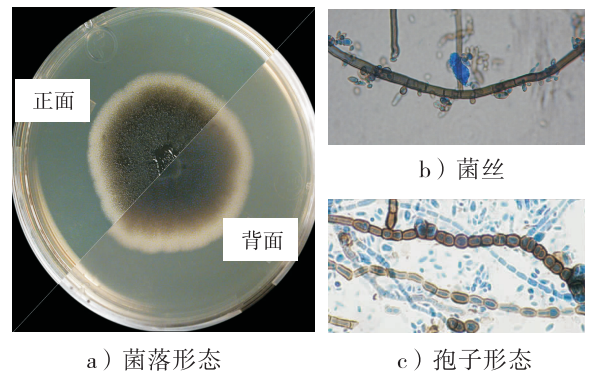


图 1 菌株 OF-01 的菌落形态、菌丝和孢子形态

Fig. 1 Colonial morphology, mycelium, spore morphology of OF-01 strain

系统发育分析:菌株 OF-01 的 rDNA D1/D2 区全长 604 bp,通过 Blast 比对发现该序列与 GenBank 中的 *Aureobasidium pullulans* RA 205, *Aureobasidium pullulans* POL. 10. 11. II. 1 等菌株的 26S rDNA D1/D2 区相似度高达 99%,系统发育树中聚为一支(见图 2)。

根据形态学特征和系统发育分析结果,将 OF-01 菌株鉴定为出芽短梗霉,该序列在 GenBank 中的序列号定为 JQ916049。该菌株于 2013 年 5 月 13 日保存于中国微生物菌种保藏委员会普通微生物中心,保藏号 CGMCC No. 7609。

2.4 致香成分分析

表 2 是烟叶浸膏与 OF-01 衍香香料致香

成分的比较. 相比于烟叶浸膏, 烟叶经 OF-01 发酵后, 衍香香料的致香成分总量由 87.472 $\mu\text{g/g}$ 增加到 112.627 $\mu\text{g/g}$, 增幅 28.76%. 其中, 含量增加的成分有 36 个, 增幅 300% ~ 1000% 的有: β -二氢大马酮(321.38%)、3-氧代- α -紫罗兰醇(382.35%)、糠醛(576.85%)、棕榈酸(586.18%)、 β -大马酮(625.59%), 超过

1000% 的有苯甲醛(1 050.00%)、3-羟基-2-丁酮(1 678.95%)、茄那士酮(1 905.36%); 含量减少的成分有 11 个, 降幅超过 50% 的有: 1-(3-吡啶基)-乙酮(-79.04%)、去氢去甲基烟碱(-78.97%)、金合欢基丙酮 B(-68.77%)、面包酮(-62.01%)、巨豆三烯酮 B(-59.91%); 新产

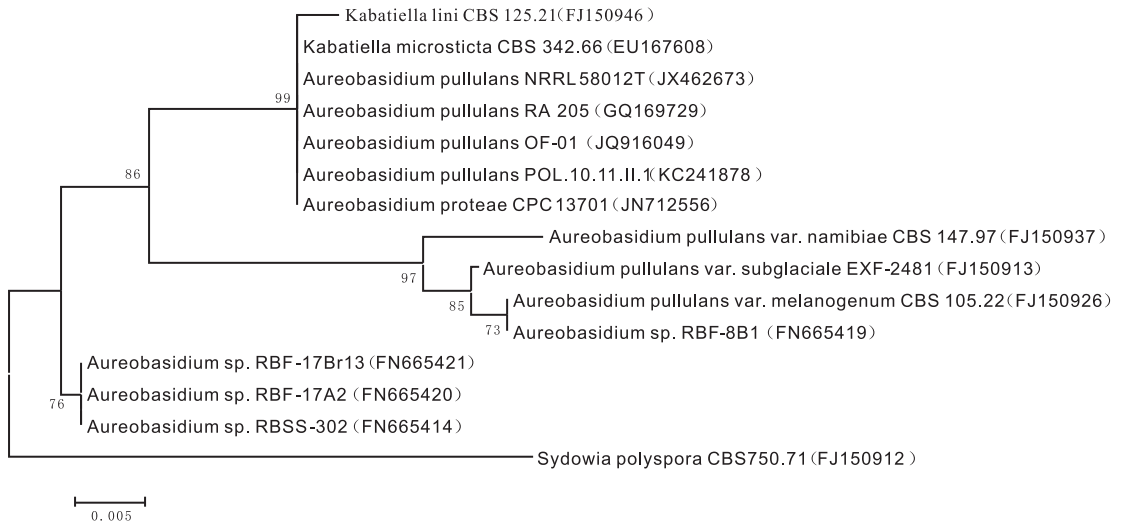


图 2 基于 26S rDNA D1/D2 区序列的 OF-01 菌株及其近缘种的系统发育树

Fig. 2 Phylogenetic trees of OF-01 strain and its close related species on the basis of 26S rDNA D1/D2 regions

表 2 烟叶浸膏与衍香香料致香成分对比表

Table 2 Comparison of armor components of tobacco leaves extract and derivative flavor

化合物名称	烟叶浸膏		衍香香料		含量变化/%
	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	比例/%	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	比例/%	
1-戊烯-3-酮	0.164	0.19	0.263	0.23	60.37
3-羟基-2-丁酮	0.114	0.13	2.028	1.80	1 678.95
3-甲基-1-丁醇	0.072	0.08	0.000	0.00	n. a.
吡啶	0.270	0.31	0.260	0.23	-3.70
3-甲基-2-丁烯醛	0.000	0.00	0.024	0.02	n. a.
2,3-丁二醇	0.000	0.00	7.869	6.99	n. a.
2-甲基-3-戊醇	0.000	0.00	0.290	0.26	n. a.
面包酮	0.279	0.32	0.106	0.09	-62.01
糠醛	0.298	0.34	2.017	1.79	576.85
1-(2-丙烯基氧基)-2-丙醇	1.780	2.03	0.000	0.00	n. a.
糠醇	0.282	0.32	0.976	0.87	246.10
2-环戊烯-1,4-二酮	0.194	0.22	0.458	0.41	136.08
1-(2-咪喃基)-乙酮	0.279	0.32	0.329	0.29	17.92
丁内酯	0.062	0.07	0.098	0.09	58.06
2-吡啶甲醛	0.000	0.00	0.062	0.06	n. a.
5-甲基-2-咪喃甲醇	0.172	0.20	0.537	0.48	212.21
苯甲醛	0.006	0.01	0.069	0.06	1 050.00
5-甲基糠醛	0.055	0.06	0.067	0.06	21.82
1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)异丙醇	1.531	1.75	0.000	0.00	n. a.
4-吡啶甲醛	0.000	0.00	0.064	0.06	n. a.

续表 2

化合物名称	烟叶浸膏		衍香香料		含量变化/%
	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	比例/%	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	比例/%	
苯甲醇	0.215	0.25	0.563	0.50	161.86
苯乙醛	0.376	0.43	0.620	0.55	64.89
1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮	0.051	0.06	0.146	0.13	186.27
1-(3-吡啶基)-乙酮	0.439	0.50	0.092	0.08	-79.04
苯乙醇	0.144	0.16	0.271	0.24	88.19
2-乙酰基-1,4,5,6-四氢吡啶	0.212	0.24	0.208	0.18	-1.89
2,6-壬二烯醛	0.000	0.00	0.031	0.03	n. a.
1-[1-甲基-2-(2-丙烯基)乙氧基]异丙醇	8.462	9.67	0.000	0.00	n. a.
苯并[b]噻酚	0.040	0.05	0.035	0.03	-12.50
藏花醛	0.041	0.05	0.051	0.05	24.39
胡薄荷酮	0.000	0.00	0.010	0.01	n. a.
2,3-二氢苯并呋喃	0.163	0.19	0.191	0.17	17.18
吡啶	0.125	0.14	0.207	0.18	65.60
2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	0.234	0.27	0.883	0.78	277.35
茄酮	0.718	0.82	1.882	1.67	162.12
β -大马酮	0.383	0.44	2.779	2.47	625.59
β -二氢大马酮	0.290	0.33	1.222	1.08	321.38
去氢去甲基烟碱	0.818	0.94	0.172	0.15	-78.97
香叶基丙酮	0.038	0.04	0.088	0.08	131.58
β -紫罗兰酮	0.000	0.00	1.301	1.16	n. a.
2,3'-联吡啶	0.171	0.20	0.423	0.38	147.37
二氢猕猴桃内酯	0.164	0.19	0.569	0.51	246.95
巨豆三烯酮 A	0.451	0.52	0.298	0.26	-33.92
巨豆三烯酮 B	3.073	3.51	1.232	1.09	-59.91
巨豆三烯酮 C	0.493	0.56	0.895	0.79	81.54
巨豆三烯酮 D	2.588	2.96	1.594	1.42	-38.41
3-氧代- α -紫罗兰醇	0.051	0.06	0.246	0.22	382.35
十四醛	0.000	0.00	0.162	0.14	n. a.
茄那土酮	0.056	0.06	1.123	1.00	1 905.36
新植二烯	37.716	43.12	43.306	38.45	14.82
邻苯二甲酸二丁酯	0.978	1.12	0.698	0.62	-28.63
金合欢基丙酮 A	0.895	1.02	1.685	1.50	88.27
棕榈酸甲酯	0.526	0.60	0.803	0.71	52.66
棕榈酸	0.897	1.03	6.155	5.46	586.18
棕榈酸乙酯	1.539	1.76	1.625	1.44	5.59
寸拜醇	2.967	3.39	3.075	2.73	3.64
亚麻酸甲酯	13.128	15.01	13.317	11.82	1.44
植醇	1.560	1.78	5.278	4.69	238.33
西柏三烯二醇	1.102	1.26	3.621	3.22	228.58
金合欢基丙酮 B	0.810	0.93	0.253	0.22	-68.77
总量	87.472		112.627		28.76

注:n. a. 表示烟叶浸膏或衍香香料中该成分为 0,不做计算.

生的化合物有 9 个,其中新生成的 2,3 - 丁二醇含量达 7.87 $\mu\text{g/g}$;消失的化合物有 4 个,其中 1 - [1 - 甲基 - 2 - (2 - 丙烯基)乙氧基]异丙醇在烟叶浸膏中含量 8.462 $\mu\text{g/g}$,降幅极大。

表 3 是烟叶浸膏与 OF - 01 衍香香料致香成分的分类比较结果.从表 3 看,OF - 01 衍香香料的酮类、醇类、醛类、酯类、酚类、酸类、新植二烯含量均高于烟叶浸膏,其中酸类、醛类和酚类的增幅较高,分别达 586.18% ,308.12% 和 235.04% ; OF - 01 衍香香料中杂环类含量略有减少。

2.5 感官评吸结果

表 4 是添加 OF - 01 衍香香料的烟丝卷烟评吸结果.由表 4 可知,该衍香香料具有明显提调烟香、醇和烟气、降低刺激性、掩盖杂气和改善卷烟吸味的效果。

2.6 理化指标检测结果

表 5 是 OF - 01 衍香香料理化检测指标,

表 3 烟叶浸膏与 OF - 01 衍香香料致香成分分类对比表

Table 3 Comparison of categorical armor components of tobacco leaf extract and OF-01 strain derivative flavor

化合物类别	烟叶浸膏	衍香香料	变化率/%
酮类	11.315	17.784	57.17
醇类	18.338	22.726	23.93
杂环类	1.759	1.461	-16.94
醛类	0.776	3.167	308.12
酯类	16.397	17.11	4.35
酚类	0.274	0.918	235.04
酸类	0.897	6.155	586.18
新植二烯	37.716	43.306	14.82

表 4 添加 OF - 01 衍香香料卷烟感官评吸结果

Table 4 Sensory evaluation of the cigarette added OF-01 strain derivative flavor

卷烟样品	评吸结果
对照样	有生青杂气,有刺激性,略有甜润性,余味有残留
处理样	杂气明显减弱,刺激性降低,香气明显增加,有回甜感,较舒适,余味改善明显

表 5 OF - 01 衍香香料理化检测指标

Table 5 Physicochemical detection indexes of OF-01 strain derivative flavor

检测项目	衍香香料
外观及澄清度	红棕色流状膏体,不澄清
相对密度 d_{20}^{20}	1.201 8
折光指数 n_D^{20}	1.484 7
乙醇中的溶混度 (25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下)	1 体积样品全溶于 0.5 ~ 20 倍体积 80% 乙醇溶液
酸值	39.6
挥发性成分总量/(m/m)	17.9
砷含量(以 As 计, mg/kg)	<1.0
铅含量(以 Pb 计, mg/kg)	<5.0

由表 5 可知,其各项指标均符合烟草香料标准。

3 结论

本文以废弃红大烟叶样品为原料,从 65 株生香细菌和 17 株生香酵母菌中得到纯系生香细菌 11 株,生香酵母菌 2 株,通过嗅香风格特征评价筛选出出芽短梗霉 OF - 01 菌株.再以废弃烟叶为底料,采用 OF - 01 菌株发酵烟叶,并对发酵后烟叶碎片进行提取、浓缩,制备烟草发酵衍香香料.结果表明,经 OF - 01 发酵后,相对于烟叶浸膏,整体致香成分增加 28.76% ,其中酸类(586.18%)、醛类(308.12%)、酚类(235.04%)致香成分含量增加明显; β - 二氢大马酮、3 - 氧代 - α - 紫罗兰醇、糠醛、棕榈酸、 β - 大马酮的增幅超过 300% ;苯甲醛、3 - 羟基 - 2 - 丁酮、茄那士酮的增幅更是超过 1000% .同时,发酵后也有部分致香成分新增(如 2,3 - 丁二醇)或含量降低的化合物(如 1 - [1 - 甲基 - 2 - (2 - 丙烯基)乙氧基]异丙醇).感官评吸结果表明,OF - 01 衍香香料具有提调烟香、醇和烟气、降低刺激性、掩盖杂气和改善卷烟吸味的效果,且与云产卷烟的配伍性较好.理化指标检测结果显示其各项指标均符合烟草香料标准。

OF - 01 菌株具有易获取和培养、安全、衍

香香料致香效果突出等优点,以废弃烟叶为原料制备的烟草发酵衍香香料,可替代部分非烟草来源的香精香料在卷烟中的应用.该方法成本低、安全性高,可实现烟叶碎片的再利用,具有较好的工业应用前景.

参考文献:

- [1] 余金恒,许明忠,黄锋林,等.烟用香精香料物质研究进展[J].河南农业科学,2011,40(2):16.
- [2] 刘月蓉,牟大庆,陈涵,等.天然植物精油提取技术——亚临界流体萃取[J].莆田学院学报,2011,18(2):67.
- [3] 周富臣,王月侠,李炎强,等.刺槐花净油的GC-MS分析及在烟草中的作用评价[J].安徽农业科学,2011(24):13010.
- [4] 张悠金,金闻博.烟用香料香精[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1996.
- [5] 李超,杜雷,席宇,等.烟梗废料液态发酵生产苏云金芽孢杆菌的适宜条件筛选[J].烟草科技,2011(3):69.
- [6] 李仙,董伟,段继铭,等.羊肚菌发酵烟草多糖及其在卷烟中的初步应用[J].中国烟草科学,2011,32(3):36.
- [7] 王娜,李丹,程书峰,等.产香酵母菌处理烟叶碎片制备特色烟草浸膏的工艺研究[J].香料香精化妆品,2010(2):4.
- [8] 崔堂兵,郭勇,郑穗平.出芽短梗霉的研究进展[J].工业微生物,2002,32(2):41.
- [9] 东秀珠,蔡妙英.常见细菌系统鉴定手册[M].北京:科学出版社,2001.
- [10] 周德庆.微生物学实验手册[M].上海:上海科学技术出版社,1986.
- [11] KREGER-VANRIJ N J W. The Yeasts: a Taxonomic Study [M]. 5th ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2011.
- [12] TAMURA K, PETERSON D, PETERSON N, et al. MEGA5: molecular evolutionary genetics analysis using maximum likelihood, evolutionary distance, and maximum parsimony methods[J]. Molecular Biology and Evolution, 2011, 28(10): 2731.
- [13] SAITOU N, NEI M. The neighbor-joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees [J]. Molecular Biology and Evolution, 1987, 4(4): 406.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟 第四部分:感官技术要求:GB 5606.4—2005[S].北京:中国标准出版社,2005.



引用格式:杨存祥,刘树博,张志艳. 矢量控制永磁同步电机失磁故障诊断方法研究[J]. 轻工学报,2017,32(4):58-65.

中图分类号:TM351 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.009

文章编号:2096-1553(2017)04-0058-08

矢量控制永磁同步电机失磁故障诊断方法研究

Research on the diagnosis method of demagnetization fault of permanent magnet synchronous motor based on vector control

杨存祥¹,刘树博^{1,2},张志艳¹

YANG Cun-xiang, LIU Shu-bo, ZHANG Zhi-yan

- 1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院,河南 郑州 450002;
- 2. 河南省科学院 同位素研究所有限责任公司,河南 郑州 450015
- 1. College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;
- 2. Isotope Institute Co., Ltd., He'nan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China

关键词:

永磁同步电机; 矢量控制; 失磁故障

Key words:

permanent magnet synchronous motor (PMSM); vector control; demagnetization fault

摘要:基于 Matlab/Simulink 平台搭建了永磁同步电机矢量控制系统失磁故障仿真模型,提出了一种永磁同步电机在采用 $i_d=0$ 控制方式时失磁故障诊断方法:以电机输出电磁转矩与定子电流有效值之比作为失磁故障因子,以正常运行状态下的电机输出电磁转矩与定子电流有效值之比作为阈值,若失磁故障因子小于阈值,可以判断永磁同步电机发生了失磁故障,并可根据失磁故障因子与阈值之差的大小对故障程度作出判断. 仿真结果验证了该失磁故障诊断方法的有效性.

收稿日期:2016-01-15;修回日期:2016-09-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51507156);河南省科技计划基金项目(112300410146);郑州轻工业学院研究生科技创新基金资助项目

作者简介:杨存祥(1966—),男,河南省台前县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为电机故障诊断和电气测量.

Abstract: Based on the fact that the simulation model of permanent magnet synchronous motor (PMSM) vector control system of demagnetization fault was built based on Matlab/Simulink platform, the diagnosis method of demagnetization fault of PMSM was presented using the control mode of $i_d = 0$. The ratio of the electromagnetic torque and the stator current was used as the magnetic failure factor, the ratio of the electromagnetic torque and the stator current in normal operation was used as the threshold. If the magnetic failure factor was less than the threshold, the magnetic field could be judged demagnetization fault. And according to the magnitude of the magnetic failure factor and the threshold value, the magnetic field could be judged the severity of the loss. The simulation results verified the validity of the method.

0 引言

永磁同步电机 PMSM (permanent magnet synchronous motor) 采用高性能永磁体替代传统电机的转子励磁绕组,具有低惯性、快响应、高功率密度、低损耗、高效率等优点,已广泛应用于数控机床主轴驱动系统、电动汽车驱动系统等伺服驱动系统^[1-2]。

永磁同步电机构成的永磁交流伺服系统在运行中受到电磁、热、机械、周围环境等各种因素的作用,有可能诱发永磁体失磁故障,从而导致永磁同步电机性能的剧变,如电流增大引起的电机发热和电机输出转矩性能变差等,甚至会导致整个伺服系统瘫痪。因此,建立永磁同步电机失磁故障仿真模型,以探索失磁故障诊断方法,已成为电机设计人员亟需解决的问题。

永磁同步电机失磁故障模型大致分为两种,一种是依据永磁材料退磁曲线建立的失磁故障模型^[3-6],另一种是基于 Matlab 建立的失磁故障模型^[7-9]。第一种失磁故障模型在业内已经得到普遍关注,而对第二种失磁故障模型的研究还鲜见。鉴于此,本文拟基于 Matlab 建立永磁同步电机矢量控制系统失磁故障仿真模型,提出一种永磁同步电机在采用 $i_d = 0$ 控制方式时的失磁故障诊断方法,并验证其有效性。

1 永磁同步电机数学模型

永磁同步电机本身是一个非线性、多变量、强耦合的复杂系统,为了简化对问题的分析,在

建立电机数学模型时做出一些简化假设,即“理想电机假设”:

- 1) 磁路为线性,即不考虑饱和、剩磁、磁滞和涡流效应对磁路的影响,可以利用叠加原理;
- 2) 在电流频率较低和电机运行温度变化不显著的情况下,将线圈绕组的电阻视为常量;
- 3) 电机内的磁场为正弦分布;
- 4) 忽略齿谐波磁场;
- 5) 电机在直轴和交轴是对称结构。

永磁同步电机数学模型用向量形式表示为

$$\begin{cases} \mathbf{U} = \mathbf{R}\mathbf{I} + \frac{d\boldsymbol{\Psi}}{dt} \\ \boldsymbol{\Psi} = \mathbf{L}\mathbf{I} + \boldsymbol{\Psi}_r \end{cases} \quad (1)$$

其中

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} u_a \\ u_b \\ u_c \end{bmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{bmatrix} i_a \\ i_b \\ i_c \end{bmatrix} \quad \mathbf{R} = \begin{bmatrix} R & 0 & 0 \\ 0 & R & 0 \\ 0 & 0 & R \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Psi} = \begin{bmatrix} \Psi_a \\ \Psi_b \\ \Psi_c \end{bmatrix} \quad \mathbf{L} = \begin{bmatrix} L & M & M \\ M & L & M \\ M & M & L \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Psi}_r = \begin{bmatrix} \Psi_{PM} \sin \theta_r \\ \Psi_{PM} \sin \left(\theta_r - \frac{2}{3} \pi \right) \\ \Psi_{PM} \sin \left(\theta_r + \frac{2}{3} \pi \right) \end{bmatrix}$$

式中, \mathbf{U} 是定子绕组端电压矩阵; \mathbf{I} 是定子绕组电流矩阵; \mathbf{R} 是定子绕组电阻矩阵; $\boldsymbol{\Psi}$ 是定子绕组磁链矩阵; \mathbf{L} 是定子绕组电感矩阵; L 是定子绕组的自感; M 是定子绕组的互感; $\boldsymbol{\Psi}_r$ 是

永磁体磁链矩阵; θ_r 是电角度, 即永磁体转子轴线比定子绕组 α 轴超前的电角度; Ψ_{PM} 为永磁体磁链的幅值。

然后, 在 d - q 旋转两相坐标系下, 将式①进行 Park 变换, 得到永磁同步电机在 d - q 旋转两相坐标系下对应的电压方程、磁链方程和电机电磁转矩方程, 分别为

$$\begin{cases} u_d = Ri_d - \omega_r \Psi_q + \frac{d\Psi_d}{dt} \\ u_q = Ri_q + \omega_r \Psi_d + \frac{d\Psi_q}{dt} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Psi_d = L_d i_d + \Psi_{PM} \\ \Psi_q = L_q i_q \end{cases}$$

$$T_e = \frac{3}{2} p (\Psi_d i_q - \Psi_q i_d) = \frac{3}{2} p [\Psi_{PM} i_q + (L_d - L_q) i_d i_q]$$

式中, ω_r 为转子角速度, p 为电机极对数。

假如永磁同步电机是表贴式转子结构, 则电机的直轴电抗 L_d 和交轴电抗 L_q 相等, 电机电磁转矩方程可表示为

$$T_e = \frac{3}{2} p \Psi_{PM} i_q \quad (2)$$

2 失磁故障诊断依据

假设永磁同步电机采用 $i_d = 0$ 控制方式, 即永磁同步电机的定子电流直轴分量始终为 0, 则其输出电磁转矩在 d - q 旋转两相坐标系下的方程见式②。

当永磁同步电机正常运行时, 永磁体 Ψ_{PM} 为常值, 即永磁同步电机输出电磁转矩的大小正比于定子电流的大小, 从而可以把高阶、非线性、强耦合的多变量系统成功转化为电枢电流与转子磁链两个单变量线性子系统。通过改变三相逆变器输出电流, 使电枢电流发生改变, 进而获得所需的转矩。

假设三相逆变器输出电流为三相对称电

流, 在 q 轴将其合成为电流矢量, 则三相电流可表示为

$$\begin{aligned} i_a &= -I_s \sin\theta \\ i_b &= -I_s \sin(\theta - 2\pi/3) \\ i_c &= -I_s \sin(\theta + 2\pi/3) \end{aligned}$$

式中, I_s 为三相逆变器输出的定子电流幅值, θ 为转子位置角。则三相定子合成电流为

$$i_q = i_a + \alpha i_b + \alpha^2 i_c = \frac{3}{2} I_s e^{j(\theta + \frac{\pi}{6})} \quad (3)$$

将式③代入式②, 可得永磁同步电机在 $i_d = 0$ 控制方式下的输出电磁转矩为

$$T_e = \frac{9}{4} p \Psi_{PM} I_s$$

则永磁体磁链可表示为

$$\Psi_{PM} = \frac{4}{9 p I_s} T_e$$

永磁同步电机发生均匀失磁故障和局部失磁故障, Ψ_{PM} 都会减小。据此, 可提出永磁同步电机在采用 $i_d = 0$ 控制方式时的故障诊断方法: 令永磁同步电机正常运行过程中电机输出电磁转矩与定子电流有效值之比为阈值, 若失磁故障因子 λ 小于阈值, 则可以判断永磁同步电机发生了失磁故障; 且 λ 越小, 说明永磁同步电机失磁故障越严重。

3 矢量控制原理

永磁同步电机矢量控制本质上是对电机的定子电流矢量加以控制, 即控制磁链的幅值和方向, 从而实现对永磁同步电机的控制。

永磁同步电机矢量控制系统如图 1 所示, 矢量控制的大致过程是: 通过位置传感器计算出的反馈转速 n 和给定转速 n_{ref} 的偏差, 经速度 PI 调节器计算, 得到定子电流参考输入 i_{qref} ; 通过相电流检测电路得到定子相电流 i_a, i_b, i_c , 然后经 Clark 变换将其转化为两相都静止的 α - β 坐标系的 i_α 和 i_β , 再通过 Park 变换将其转化为 d - q 旋转坐标系的 i_q 和 i_d , 将参考输入 i_{dref} 和 i_{qref}

与 $d-q$ 旋转坐标系的电流信号进行比较,其中 $i_{dref} = 0$,通过电流 PI 控制器获得控制量 v_{dref} 和 v_{qref} ;通过 Park 逆变换得到控制量 $v_{\alpha ref}$ 和 $v_{\beta ref}$,经过 SVPWM 输出 PWM 信号并经过逆变器产生频率和幅值可变的三相正弦电压控制永磁同步电机的转矩和转速,从而构成完整的双闭环控制系统^[12].

4 仿真模型搭建

Matlab 2014a 下的 Simulink 和 SimPower Systems 包括丰富的功能模块,可以搭建永磁同步电机模块、坐标转换模块、逆变器模块、速度控制器模块等.根据永磁同步电机矢量控制系统的工作原理,对上述模块进行整合,即为永磁同步电机控制系统仿真模型.永磁同步电机矢

量控制系统仿真模型框图如图 2 所示.

4.1 永磁同步电机模块

永磁同步电机仿真模型框图如图 3 所示,其中输入为电机负载 T_L ,三相电压 u_{abc} 和永磁体转子磁链 Ψ_{PM} ;输出为三相电流 i_{abc} ,电机转速 w_r 和电机转矩 T_e 等.

4.2 SVPWM 模块

SVPWM 控制的作用是使电机获得理想的圆形磁链轨迹.其基本思路是:对参考电压进行控制,首先要确定参考电压所处的扇区.扇区中矢量 V 用边界的两个相邻特定矢量 V_x, V_y 和零矢量 V_z 来等效表示.调控 V 的大小和相位,则在时间很短的一个开关周期 T_s 中,矢量 V 存在时间就由组成这个区域的非零矢量 V_x 存在时间 T_x, V_y 存在时间 T_y 和零矢量 V_z 存在时间

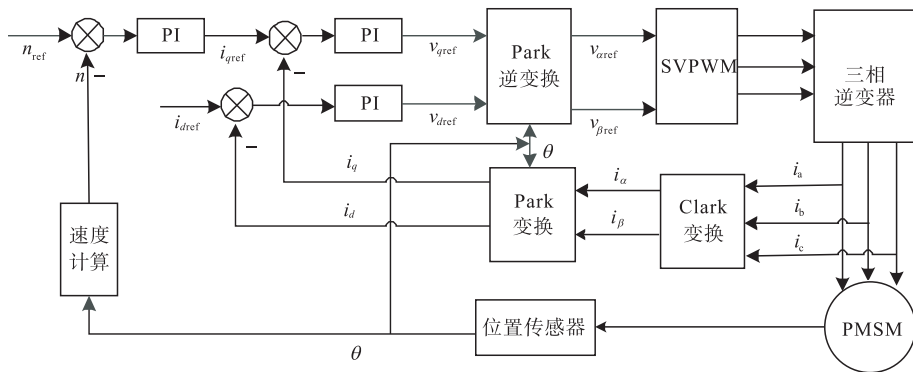


图 1 永磁同步电机矢量控制系统原理图

Fig. 1 Principle diagram of PMSM vector control system

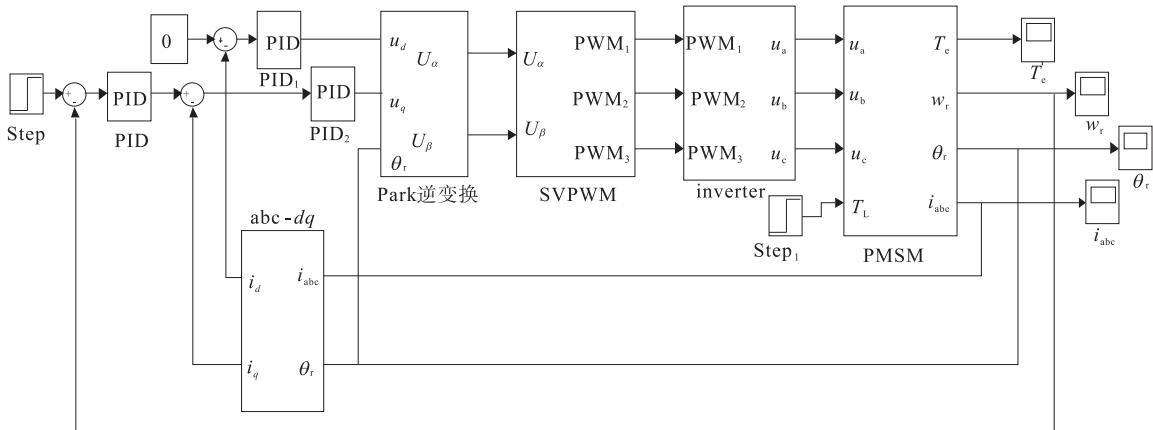


图 2 永磁同步电机矢量控制系统仿真模型框图

Fig. 2 Block diagram of PMSM vector control system

T_0 来等效表示,即

$$\mathbf{V}_x T_x + \mathbf{V}_y T_y + \mathbf{V}_z T_0 = \mathbf{V} T_s = \mathbf{V}(T_x + T_y + T_0)$$

将 $\mathbf{V}_x = 2/3\mathbf{V}_d, \mathbf{V}_y = 2/3\mathbf{V}_d, \mathbf{V}_z = 0$ 代入上式,得

$$\frac{T_x}{T_s} = \sqrt{3} \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_d} \sin(2/3\pi - \theta)$$

$$\frac{T_y}{T_s} = \sqrt{3} \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_d} \sin\theta$$

$$\frac{T_0}{T_s} = 1 - \sqrt{3} \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_d} \cos(1/3\pi - \theta)$$

永磁同步电机两相静止 α - β 坐标系上两个正交电压向量 U_α 和 U_β , 若 $U_\beta > 0$, 则 $A = 1$, 否则 $A = 0$; 若 $\sqrt{3}U_\alpha - U_\beta > 0$, 则 $B = 1$, 否则 $B = 0$; 若 $\sqrt{3}U_\alpha - U_\beta < 0$, 则 $C = 1$, 否则 $C = 0$. 由 $N = A + 2B + 4C$ 可得扇区编号. SVPWM 仿真框图如图 4 所示.

4.3 逆变器模块

该模块将 SVPWM 模块产生的 PWM 信号转换成三相电压,其仿真模型如图 5 所示.

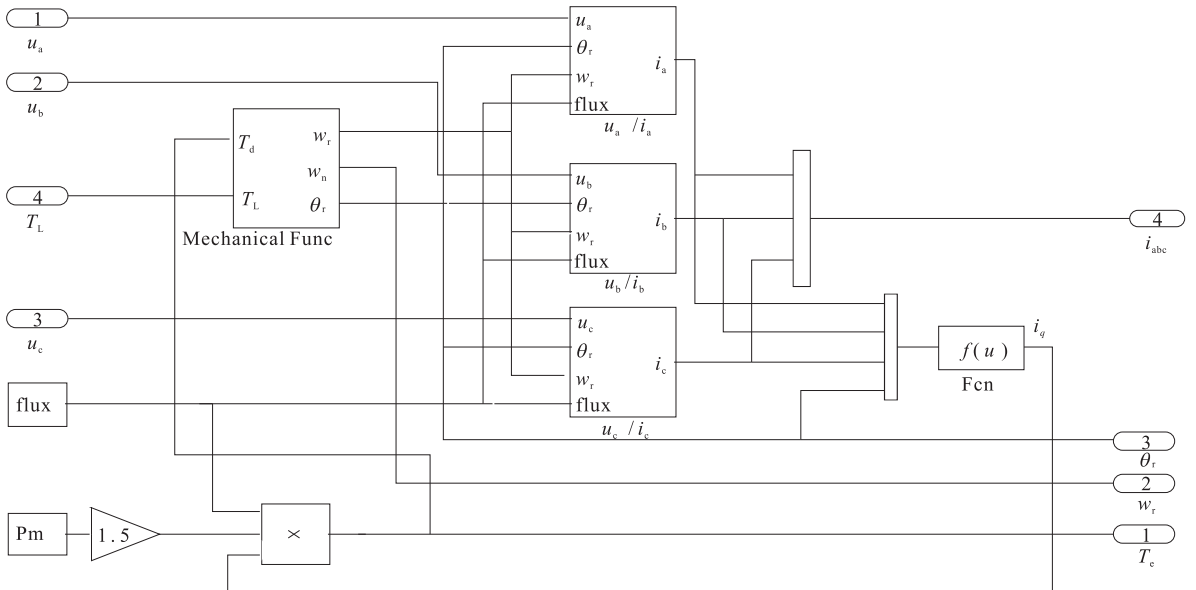


图 3 永磁同步电机仿真模型框图

Fig. 3 Block diagram of simulation model for PMSM

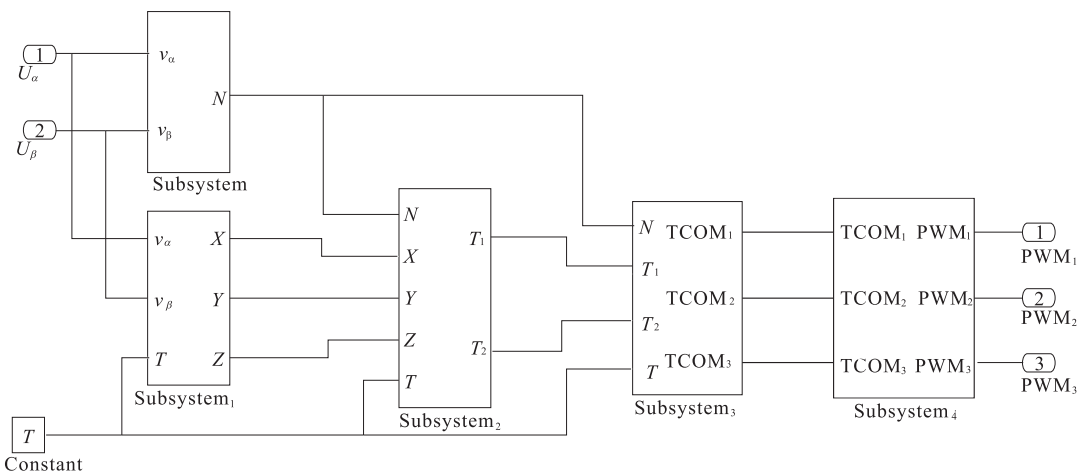


图 4 SVPWM 仿真模型图

Fig. 4 Block diagram of simulation model for SVPWM

5 仿真结果与分析

本文基于 Matlab/Simulink 建立 PMSM 仿真模型,仿真参数设置为 $p = 4$, $\Psi_f = 0.175 \text{ Wb}$, 转动惯量 $J = 0.0008 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 定子电阻 $R_s = 2.875 \Omega$, $L = 0.0085 \text{ H}$. 给定转速 100 r/s , 负载 $T_L = 5 \text{ N} \cdot \text{m}$, 仿真时间 0.09 s . 仿真结果如图 6—图 8 所示.

从图 6 可以看出,电机转速迅速达到给定值 100 r/s . 从图 7 可以看出,定子电流经过短暂波动,很快回到稳态. 从图 8 可以看出,电机在通电以后,转矩很快回到稳定值 $5 \text{ N} \cdot \text{m}$.

磁链参数的大小代表永磁体运行状态,通过改变 PMSM 仿真模型中磁链的大小,可以实现永磁同步电机不同失磁状况的模拟. 设定磁链参数为 $0.875 \Psi_{PM}$,用以模拟永磁同步电机工作过程中失磁 12.5% 的状况,电流和输出转矩波形分别如图 9 和图 10 所示.

图 7 与图 9 对比表明,永磁同步电机发生失磁后,定子电流会增大;图 8 与图 10 对比表明,永磁同步电机发生失磁后,转矩会发生轻微波动,但最后还是回到了稳定值 $5 \text{ N} \cdot \text{m}$.

同理,改变磁链参数的大小,使其分别为

$0.750 \Psi_{PM}$, $0.625 \Psi_{PM}$, $0.500 \Psi_{PM}$, $0.375 \Psi_{PM}$ 和 $0.250 \Psi_{PM}$,用以模拟永磁同步电机失磁 25.0% , 37.5% , 50.0% , 62.5% 和 75.0% 的不同状况. 对永磁同步电机正常和不同程度失磁故障时的定子电流和输出转矩进行数据采集,得到其有效值,以输出转矩的稳定值作为分析对象,分析结果见表 1.

从表 1 可以看出,随着故障程度的逐渐增加,永磁同步电机失磁故障因子越来越小,说明可以根据故障因子 λ 的大小来判断故障是否发生及其严重程度. 失磁故障程度超过 37.5% 时,失磁故障因子有明显的下降,已很难保持永磁同步电机稳定运行状态.

6 结论

本文基于 Matlab/Simulink 对永磁同步电机矢量控制系统进行失磁故障诊断方法研究. 选取永磁同步电机不同运行状态时的转矩和定子电流作为分析参数,对永磁同步电机正常和不同失磁故障状态进行仿真分析,得到以下结论.

1) 所构建的永磁同步电机矢量控制系统失磁故障仿真模型能够稳定运行,具有响应快、

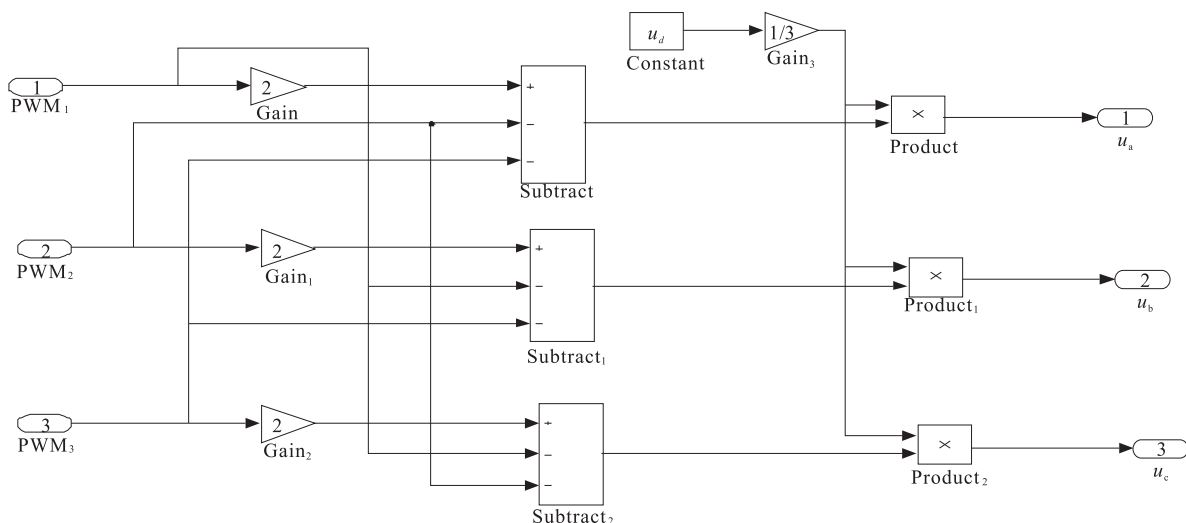


图 5 逆变器仿真模型图

Fig. 5 Block diagram of simulation model for inverter

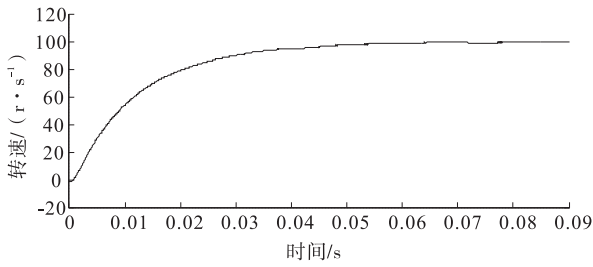


图6 电机转速波形

Fig. 6 Waveform of speed

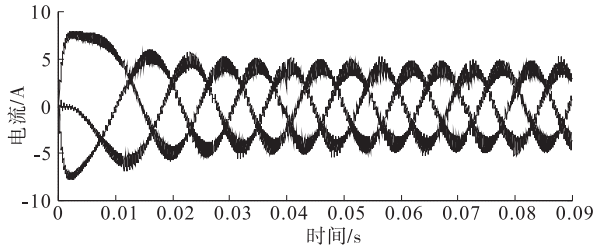


图7 电机电流波形

Fig. 7 Waveform of current

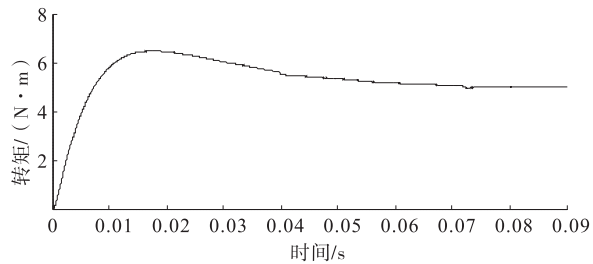


图8 电机电磁转矩波形

Fig. 8 Waveform of electromagnetic torque

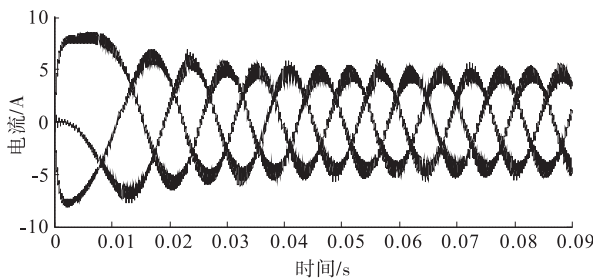


图9 电机失磁12.5%电流波形

Fig. 9 Waveform of current with 12.5% demagnetized

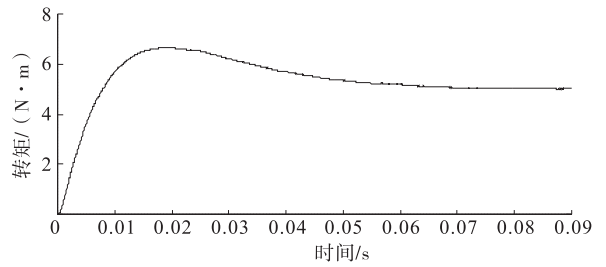


图10 电机失磁12.5%电磁转矩波形

Fig. 10 Waveform of electromagnetic torque with 12.5% demagnetized

表1 永磁同步电机失磁故障因子

Table 1 Loss factor of permanent magnet synchronous motor

工作状态	电流/A	转矩/(N·m)	λ
正常	4.47	5	1.12
失磁 12.5%	5.06	5	0.99
失磁 25.0%	5.52	5	0.91
失磁 37.5%	7.06	5	0.71
失磁 50.0%	10.74	5	0.47
失磁 62.5%	15.58	5	0.32
失磁 75.0%	19.34	5	0.26

故障因子减小,该失磁故障诊断方法是有效的.

3)该失磁故障诊断方法是以数学方程为基础的一种基于电路模型的分析方法.虽然其运算速度快,且能定性得到失磁故障对永磁同步电机矢量控制系统的影响,但不能明确区分模拟的是均匀失磁故障还是局部失磁故障,也无法确认失磁故障的准确位置,这将是今后研究工作中需要解决的问题.

参考文献:

[1] 王秀和. 永磁电机[M]. 北京:中国电力出版社,2007.

[2] 王鑫,李伟力,程树康. 永磁同步电动机发展展望[J]. 微电机,2007,40(5):69.

[3] PRIETO M D, ESPINOSA A G, RUIZ J R R, et al. Feature extraction of demagnetization faults in permanent-magnet synchronous motors based on box-counting fractal dimension [J].

抗干扰能力强等优点.

2)随着失磁程度的增加,定子电流增大,

- IEEE Transactions on Industry Electronics, 2011, 58(5):923.
- [4] 肖曦,张猛,李永东. 永磁同步电机永磁体状况在线监测[J]. 中国电机工程学报,2007,27(24):43.
- [5] 张志艳,马宏忠,陈诚,等. 永磁电机失磁故障诊断方法综述[J]. 微电机,2013,46(3):77.
- [6] 李三东,薛花,纪志成. 基于 Matlab 永磁同步电机控制系统的仿真建模[J]. 江南大学学报(自然科学版),2004,3(2):115.
- [7] 谢运祥,卢柱强. 基于 MATLAB/Simulink 的永磁同步电机直接转矩控制仿真建模[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2004,32(1):19.
- [8] 王沫然. Simulink 4 建模及动态仿真[M]. 北京:电子工业出版社,2002.
- [9] 龚云飞,富历新. 基于 MATLAB 的永磁同步电机矢量仿真研究[J]. 微电机,2007,40(2):33.
- [10] 崔胜民,柏睿,崔淑梅. PMSM 在 abc 坐标下的建模及故障仿真[J]. 机械设计与制造,2011(7):178.
- [11] 张红生,胡炳娇. 永磁同步电机本体数学模型在 MATLAB 中的仿真[J]. 自动化与仪器仪表,2012(2):134.
- [12] 张金利,景占荣,张玉瑞,等. 基于 SVPWM 的永磁同步电动机控制系统仿真与实验研究[J]. 微电机,2008,41(3):48.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可万方数据资源系统、维普网、博看网、超星、中国科技论文在线、中教数据库、91阅读网等,以及中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文. 其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付. 作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明.



引用格式:过金超,吕晨生,李洪涛,等. 三极性静电吸附阵列的结构优化及分析[J]. 轻工学报,2017,32(4):66-72.

中图分类号:TP242 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.010

文章编号:2096-1553(2017)04-0066-07

三极性静电吸附阵列的结构优化及分析

Optimization and analysis of the structure of tripolar electrostatic adhesion array

过金超¹,吕晨生¹,李洪涛²,曹宏³

GUO Jin-chao¹,LYU Chen-sheng¹,LI Hong-tao²,CAO Hong³

- 1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002;
- 2. 东方电子集团有限公司, 山东 烟台 264000;
- 3. 河南森源电气股份有限公司, 河南 长葛 461500

- 1. College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;
- 2. Dongfang Electronics Co., Ltd., Yantai 264000, China;
- 3. He'nan Senyuan Electric Co., Ltd., Changge 461500, China

关键词:

静电吸附;三极性电极;绝缘层;有限元分析

Key words:

electrostatic adhesion; tripolar electrode array; insulating layer; finite element analysis

摘要:针对现有静电吸附方式吸附力不足问题,根据静电吸附阵列电场的分布特性构建了三极性静电吸附模型;然后基于有限元分析方法,以静电吸附阵列吸附力输出最大化为目的,对影响静电吸附阵列吸附力的电极间隙、电极宽度和绝缘层厚度等参数进行了优化设计.实验结果与有限元仿真具有很好的一致性,验证了三极性结构设计的有效性.在实际设计过程中,在满足电极之间击穿特性及绝缘层表面耐磨特性的前提下,应减小电极宽度和绝缘层厚度,增加电极对数,从而增加电极阵列的总体边缘长度,从而提高静电吸附阵列的吸附力.

收稿日期:2016-08-24;修回日期:2016-12-05

基金项目:国家自然科学基金联合项目(U1304508);河南省科技攻关项目(152102210140)

作者简介:过金超(1978—),男,河南省开封市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为机器人智能控制与信息融合.

Abstract: The tripolar electrostatic adhesion model was proposed based on the characteristic of the electric field distribution of the electrostatic adhesion array for deficiency of existing electrostatic adhesion methods. The finite element analysis method was used to optimize the electrode gap, electrode width and the thickness of insulation layer of the electrostatic adhesion array for maximal adhesion force output. Experimental results and finite element simulation had good consistency, to verify the effectiveness of the tripolar structure design. In the actual design process, in meet the breakdown characteristics between the electrode and wear-resisting properties of insulation layer surface, it should reduce the electrode width and the thickness of insulating layer, increase the number of electrodes, so as to increase the overall length of the edge of the electrode array to improve the adsorption force of electrostatic adsorption array.

0 引言

基于静电吸附技术的攀爬机器人能够在垂直壁面上带负载执行各种任务,如城市侦查、飞机检查、清洁和维修等. 攀爬机器人的运动模式在一定程度上取决于其所采用的吸附方式. 目前使用较多的吸附技术有电磁吸附、负压吸附、仿生吸附、夹持力吸附^[1-8]等. 然而这些吸附方式都有一定的缺点和局限性:电磁吸附只适用于铁磁性壁面;负压吸附产生真空所需的附件会增加机器人的自重和体积,并且会产生较大的噪声;仿生吸附存在范德华力力程较短、刚毛结构制备难度大且实现可靠吸附需要预先施加一定外力等缺陷;夹持力吸附对攀爬面有粗糙度高、硬度低、可探入壁面内部等特定要求. 相比以上吸附方式,静电吸附技术结构简单,能耗低,适应性强,噪音低,有明显的优势,自提出以来被广泛应用于半导体制造、远紫外平板印刷、静电除尘等行业^[9-11].

2007年,A. Yamamoto等^[12]首次将静电吸附技术应用于攀爬机器人,并研制了两台能够在垂直壁面行走的柔性电极吸附攀爬机器人. 2013年,D. Ruffatto等^[13]采用梯度下降法,对几种不同形状的电极阵列进行研究,得出“同心圆阵列所产生的吸附力最大”的结果,这说明电极的排布方式对电场分布有着重要影响. 2014年,H. Wang等^[14]研制了交流无电机驱动的履带式机器人,在极板上施加带相位差的三

相交流电压驱动该机器人运动,将静电驱动和静电吸附功能集成于履带上,实验分析显示,驱动功能与吸附功能之间互不干扰,但该机器人存在电极错位的问题,并且需要外接供电电缆,限制了其使用场合.

尽管静电吸附技术在工业领域已经有了一定的研究与应用,但吸附力相对较弱的缺点仍然限制了静电吸附技术的应用领域和范围,如何提高吸附力输出,对于静电吸附的推广应用具有十分重要的意义. 鉴于此,根据静电吸附阵列电场分布的特性,本文拟提出三极性静电吸附阵列模型,并针对影响静电吸附阵列吸附力的几个重要因素进行优化分析,以期提高其吸附力.

1 三极性静电吸附阵列的模型构建

静电吸附阵列目前采用的结构分单极性结构和双极性结构,本文将在此基础上构建三极性静电吸附阵列,其结构如图1所示. 静电吸附阵列依次加载正、零、负3种电压. 在相邻电极间距相等的情况下,三极性阵列正、负电极之间的加载电压等于双极性阵列正、负电极之间加载电压的2倍.

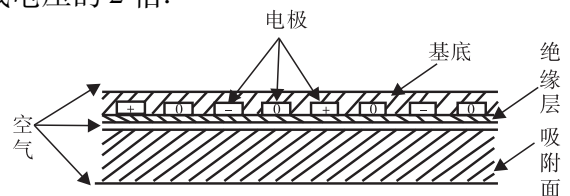
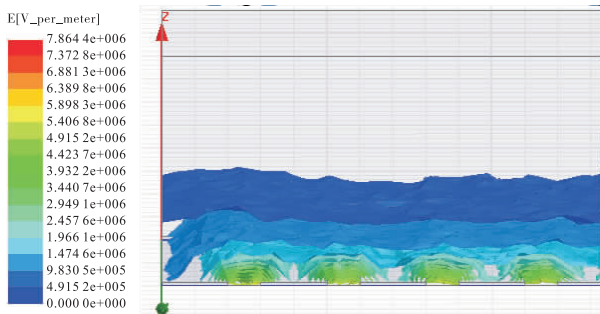


图1 三极性静电吸附阵列结构图

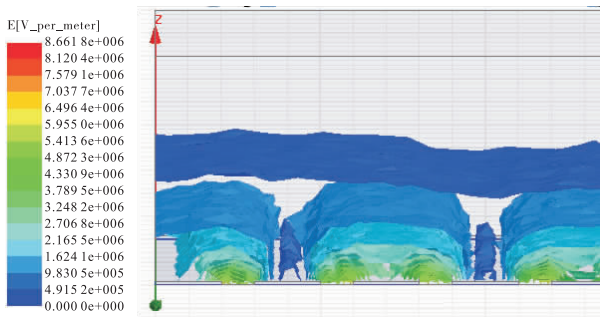
Fig.1 Structure of tripolar electrostatic adhesion array

1.1 仿真分析

为研究三极性阵列和双极性阵列电场分布的情况,选择电极材料为铜材质,电极宽度为 2 mm,电极间隙为 1 mm,相邻电极电压差为 5 kV,利用 Maxwell. v15 对静电吸附阵列进行仿真分析(见图 2).从图 2 可以看出,三极性静电吸附阵列的最大电场强度为 8.6618×10^6 ,相比双极性静电吸附阵列的最大电场强度 (7.8644×10^6) 有较大幅度的提高,并且在加了零电极之后,电场趋势更加平缓,在垂直于电极阵列方向上的电场强度减小更缓慢.



a) 双极性静电吸附阵列电场分布图



b) 三极性静电吸附阵列电场分布图

图 2 静电吸附阵列有限元仿真电场分布图

Fig. 2 Electric field distribution of finite element simulation of electrostatic adhesion array

1.2 模型构建

从图 2 可以看出,静电吸附阵列的电场呈周期性分布,文献[15]采用傅里叶级数表示静电吸附阵列的电场分布,并得出双极性阵列的电容表达式为

$$C = lq \frac{4\epsilon}{\pi(w+s)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} J_0^2\left(\frac{(2n-1)\pi s}{2(w+s)}\right)$$

式中, l 为电极长度, q 为静电吸附阵列的宽度, ϵ 为静电吸附阵列与壁面间相对介电常数, w 为电极宽度, s 为电极间隙, J_0 为第一类零阶贝塞尔函数.

由电极的有效吸附面积 A 可得电极的对数 $N = A/(w+s)l$, V_0 为电极的端电压,则电极的吸附力模型可表示为

$$F = \frac{1}{2} C (2V_0)^2 =$$

$$\frac{8V_0^2 \epsilon l}{\pi} N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} J_0^2\left(\frac{(2n-1)\pi s}{2(w+s)}\right) \quad (1)$$

在忽略零电极对电场影响的情况下,三极性阵列的机理分析同样可以引用双极性阵列的分析模型,加载电压 $V' = 2V_0$,电极间距 $s' = 2s + w$,电极对数 $N' = A/2(w+s)l = N/2$,则三极性阵列的电容模型可以表示为

$$C' =$$

$$lq \frac{2\epsilon}{\pi(w+s)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} J_0^2\left(\frac{(2n-1)(2s+w)\pi}{4(w+s)}\right)$$

从而可得到三极性阵列的吸附力模型为

$$F' =$$

$$\frac{16V_0^2 \epsilon l}{\pi} N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} J_0^2\left(\frac{(2n-1)(2s+w)\pi}{4(w+s)}\right) \quad (2)$$

通过公式 ①② 可以看出,静电吸附阵列的吸附力与加载电压和电极对数成正比,而最终由 w 和 s 决定.

2 三极性静电吸附阵列的优化

2.1 结构参数的优化

为了实现静电吸附阵列吸附力最大化,本文在上述模型分析的基础上,对三极性静电吸附阵列的结构进行优化,并与双极性静电吸附阵列进行对比.研究证明^[16-17],电极阵列的电场强度与电极间隙成反比,且当电极间隙 < 1 mm 时,电极间的击穿电压会急速下降.为保证电极的可靠性,防止电极之间放电,需将电极间隙控制在 1 mm 以上.基于有限元分析软件

Maxwell. v15, 构建电极吸附力测试三维模型如图 3 所示, 模型底层为电极阵列, 中间层为绝缘覆盖面, 顶部为吸附壁面。

在电极间隙为固定值的条件下, 以静电吸附阵列吸附力输出最大化为目的对电极结构进行优化: 将吸附壁面垂直方向受到的吸附力设置为参数化处理的因变量, 利用 Maxwell 的参数化、优化计算功能对双极性和三极性阵列作优化处理. 将双极性和三极性阵列吸附力测试模型参数设置如下: 相邻电极间电压差为 8 kV; l 为 150 mm; q 为 150 mm; s 分别为 1 mm, 2 mm; w 取值范围为 [0.1 mm, 5 mm]; 电极厚度为 0.1 mm; 吸附面高度为 2 mm; 相对介电常

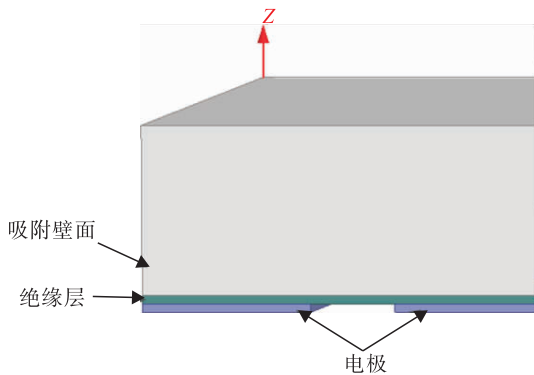
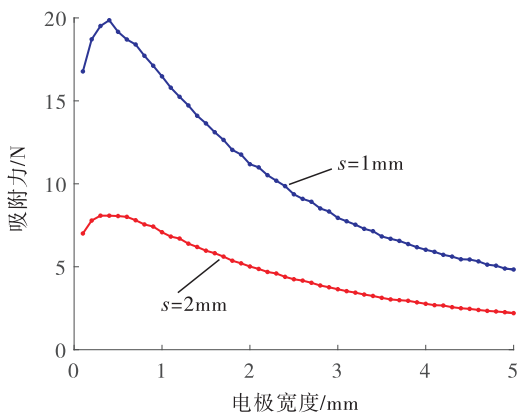


图 3 电极吸附力测试三维模型

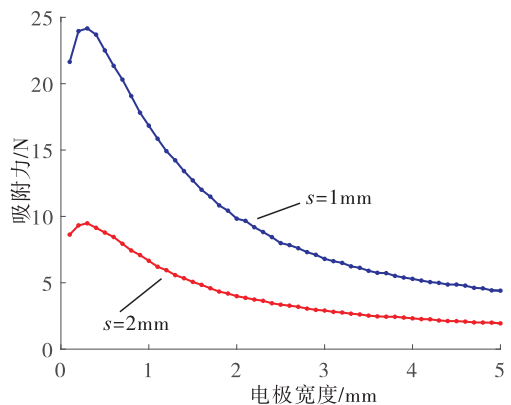
Fig. 3 Three-dimensional model of electrode adhesion test

数为 8; 绝缘层厚度为 0.1 mm; 相对介电常数为 4. 双极性和三极性静电吸附阵列电极吸附力与电极宽度 w 和电极间隙 s 的关系如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 静电吸附阵列的吸附力随着电极宽度 w 和电极间隙 s 的变化而变化, 当电极间隙为 1 mm 时, 双极性阵列在电极宽度为 0.4 mm 时输出吸附力最大值 19.86 N, 三极性阵列在电极宽度为 0.3 mm 时输出吸附力最大值 24.17 N; 当电极间隙为 2 mm 时, 双极性阵列在电极宽度为 0.3 mm 时输出吸附力最大值 8.08 N, 三极性电极宽度为 0.3 mm 时输出吸附力最大值 9.48 N. 此外, 随着电极宽度的增加, 静电吸附阵列的吸附力呈先增大后减小的趋势, 这是由于单层电极阵列的电场峰值主要集中在电极边缘处, 电极宽度太小时电极两侧的边缘接近重叠状态, 减少了峰值电场的有效长度; 随着电极宽度的增大, 有效面积内电极边缘的总长度会先增大随后减小, 电极阵列的吸附力也就随之变化, 并且三极性阵列的最大吸附力在电极宽度为 1 mm 和 2 mm 时均大于双极性阵列的最大吸附力, 随着电极宽度的增加, 三极性阵列的吸附力逐渐小于双极性阵列的吸附力. 但这不否认在优化设计状态下三极性结构的优越性。



a) 双极性静电吸附阵列



b) 三极性静电吸附阵列

图 4 电极间隙和宽度对静电吸附阵列吸附力的影响

Fig. 4 Effect of electrode gap and width on the adhesion force of electrostatic adsorption array

2.2 绝缘层参数的优化

为了分析电极同壁面之间的绝缘层厚度与静电吸附阵列吸附力的关系,利用有限元分析软件构建三维模型,将吸附面受到的垂直吸附力作为因变量,绝缘层厚度作为待优化的参数,设电极间隙为 1 mm,电极宽度为 0.5 mm,考虑绝缘击穿特性,绝缘层厚度参照文献[18]得出的最小厚度为 0.1 mm,取值范围为[0.1 mm, 0.5 mm],其余参数设置与 2.1 一致,仿真结果如图 5 所示.

从图 5 可以看出,绝缘层越厚,吸附面离电极越远,静电吸附阵列吸附力就越小.因此在实际设计中,在满足电极击穿及绝缘层耐磨特性的前提下,尽可能地减小绝缘层厚度,以有效提高吸附力.

3 吸附实验与分析

为了对上述三极性静电吸附阵列结构优化与仿真分析进行验证,笔者搭建了一个数据采集平台,制作了电极间距分别为 1 mm 和 2 mm 的双极性和三极性静电吸附阵列.静电吸附阵列的大小统一为 150 mm × 150 mm,相邻电极间施加电压的差值为 6 kV.为了验证绝缘层厚度

对静电吸附阵列吸附力的影响,设计了绝缘层厚度分别为 0.10 mm 和 0.25 mm 的两个系列,部分静电吸附阵列板如图 6 所示.

本次实验采用美国 EMCO 公司的 E80CT 高压电源模块作为供电电源,采集了静电吸附阵列在瓷砖上的法向吸附力(为保证数据的可靠性,每块吸附板加载电压后进行 20 次重复测量,去除最大值和最小值后求取平均值).采集的法向吸附力数据结果如图 7 所示.

由图 7 可以看出,双极性和三极性静电吸附阵列的吸附力均随着电极宽度和电极间隙的增大而减小:当绝缘层厚度为 0.10 mm 时,在同样电极间隙和电极宽度的条件下,三极性静电吸附阵列的吸附力大于双极性阵列;当绝缘层厚度为 0.25 mm 时,随着电极宽度的增加,三极性阵列的吸附力逐渐小于双极性阵列,原因是电极对数与静电吸附阵列的吸附力成正比,而在有效吸附面积下电极宽度越小,电极对数就越大,在这种情况下,相比双极性阵列,三极性阵列结构单位面积能够产生更大的吸附力.从图 7 还可以得出,绝缘层厚度对电极阵列的吸附力也有影响,绝缘层越厚吸附力就越小.

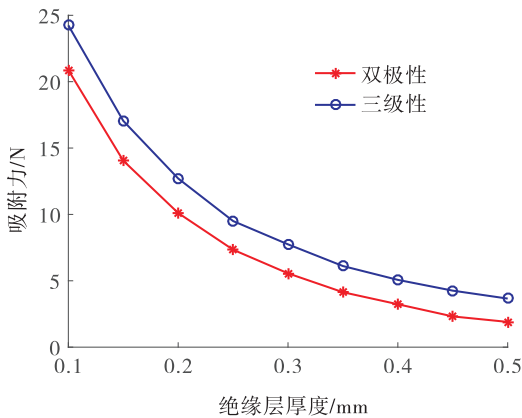
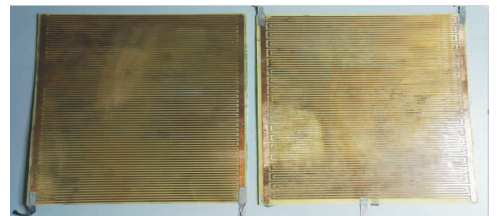


图 5 绝缘层厚度对静电吸附阵列吸附力的影响

Fig. 5 Effect of the thickness of insulation layer on the adsorption force of electrostatic adhesion array



a) 绝缘层厚度为0.10 mm



b) 绝缘层厚度为0.25 mm

图 6 静电吸附阵列实物图

Fig. 6 Electrostatic adhesion array

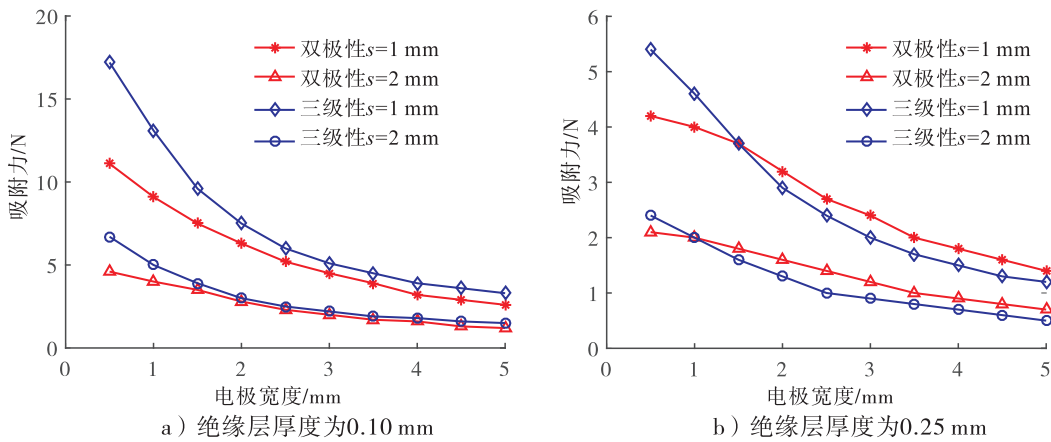


图7 静电吸附阵列吸附实验数据

Fig.7 Electrostatic adhesion array test data

此结论验证了之前的仿真结果。

4 结语

本文提出了三极性阵列吸附力模型,通过有限元分析软件对模型中影响静电吸附阵列吸附力的主要参数进行了优化分析;针对静电吸附阵列绝缘层厚度对电极阵列吸附力的影响进行仿真分析;制作不同电极宽度和绝缘层厚度的静电吸附阵列在瓷砖上进行法向吸附力测试。结果表明,在满足电极之间击穿特性及绝缘层表面耐磨特性的前提下,应减小电极宽度和绝缘层厚度,增加电极对数,从而增加电极阵列的总体边缘长度以提高静电吸附阵列的吸附力。实验结果与有限元仿真具有很好的一致性,验证了三极性结构设计的有效性,对进一步研究静电吸附式攀爬机器人的应用具有指导意义。

参考文献:

[1] 熊雕,刘玉良.履带式爬壁机器人受力分析与稳定性仿真研究[J].机电工程,2015,32(7):929.

[2] SCHOENEICH P,ROCHAT F,NGUYEN O T D,et al. Tripillar:a miniature magnetic caterpillar climbing robot with plane transition ability

[J]. Robotica,2011,29(7):1075.

- [3] HU B,WANG L,ZHAO Y,et al. A miniature wall climbing robot with biomechanical suction cups[J]. Industrial Robot:an International Journal,2009,36(6):551.
- [4] 董伟光,王洪光,姜勇.一种轮足复合式爬壁机器人动力学建模与分析[J].机器人,2015,37(3):264.
- [5] HENREY M,AHMED A,BOSCARIOL P,et al. Abigail-III:a versatile,bioinspired hexapod for scaling smooth vertical surfaces [J]. Journal of Bionic Engineering,2014,11(1):1.
- [6] 王周义,王金童,吉爱红,等.壁虎的运动行为与动力学研究:竖直面内运动方向的影响[J].科学通报,2010(23):2339.
- [7] RESINO J C,JARDÓN A,GIMÉNEZ A,et al. Analysis of the direct and inverse kinematics of roma II robot[C]//Proceedings of the 8th International Conference on Climbing and Walking Robots and the Support Technologies for Mobile Machines (CLAWAR 2005). Berlin:Springer,2006:869.
- [8] 胡杰,管贻生,吴品弘,等.双手爪爬杆机器人对杆件的位姿检测与自主抓夹[J].机器人,2014,36(5):569.

- [9] WANG X K, CHEN J, WANG K S, et al. Finite element analysis on factors influencing the clamping force in an electrostatic chuck [J]. *Journal of Semiconductors*, 2014, 35(9): 094011.
- [10] SOGARD M R, MIKKELSON A R, NATARAJU M, et al. Analysis of Coulomb and Johnson-Rahbek electrostatic chuck performance for extreme ultraviolet lithography [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2007, 25(6): 2155.
- [11] CHEN J Y, HUANG Y, LI G Y, et al. VOCs elimination and health risk reduction in e-waste dismantling workshop using integrated techniques of electrostatic precipitation with advanced oxidation technologies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 395.
- [12] YAMAMOTO A, NAKASHIMA T, HIGUCHI T. Wall climbing mechanisms using electrostatic attraction generated by flexible electrodes [C] // 2007 International Symposium on Micro-Nano-Mechatronics and Human Science. Nagoya: IEEE, 2007: 389.
- [13] RUFFATTO D, SHAH J, SPENKO M. Optimization and experimental validation of electrostatic adhesive geometry [C] // 2013 IEEE Aerospace Conference. Montana: IEEE, 2013: 1.
- [14] WANG H, YAMAMOTO A, HIGUCHI T. A crawler climbing robot integrating electroadhesion and electrostatic actuation [J]. *International Journal of Advanced Robotic Systems*, 2014, 11: 191.
- [15] DEN OTTER M W. Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrodes [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, 96(2): 140.
- [16] 过金超, 崔光照, 陈旭, 等. 面向爬壁机器人的电极吸附阵列模型构建及优化 [J]. *机械工程学报*, 2015, 51(9): 51.
- [17] RUFFATTO D, SHAH J, SPENKO M. Optimization of electrostatic adhesives for robotic climbing and manipulation [C] // ASME 2012 International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference. Chicago: American Society of Mechanical Engineers, 2012: 1143.
- [18] 黄之峰. 面向壁面移动机器人的静电吸附机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.



引用格式: 窦智峰, 翟朝伟, 崔光照, 等. IGBT 现场失效短路结温测量方法研究[J]. 轻工学报, 2017, 32(4): 73-80.

中图分类号: TN34 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.011

文章编号: 2096-1553(2017)04-0073-08

IGBT 现场失效短路结温测量方法研究

Research on short-circuit junction temperature measurement method of IGBT field failure

窦智峰, 翟朝伟, 崔光照, 金楠

DOU Zhi-feng, ZHAI Chao-wei, CUI Guang-zhao, JIN Nan

关键词:

短路失效; IGBT 现场失效; 结温; 热积累热电模型

郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002

College of Electric Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

Key words:

short circuit failure;
IGBT field failure;
junction temperature;
heat accumulation
thermoelectric model

摘要:针对 IGBT 存在的响应速度慢、异质结构导致的热传导系数不均衡等问题,在对 IGBT 失效机理和现有结温测量模型研究的基础上,提出一种基于热积累的热电模型,以实时准确地测量 IGBT 结温.该方法在能量平衡的基础上,将 IGBT 温度的测量转换为测量 IGBT 某一点的温度,很好地避开了 IGBT 异质结构问题. Matlab 仿真和实验结果表明,二者温度曲线有较好的拟合度,验证了该方法的可行性.

收稿日期: 2016-06-13; 修回日期: 2016-12-06

作者简介: 窦智峰(1979—),男,吉林省松原市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为大功率电力电子器件可靠性.

Abstract: To overcome the problems of slow response speed and uneven thermal conductivity caused by the heterogeneity structure which exists in recent junction temperature measurements, a thermoelectric model based on heat accumulation was proposed to accurately measure the IGBT junction temperature in real time, based on the study of IGBT failure mechanism and the existing junction temperature measurement models. The IGBT temperature measurement was converted to measure the temperature of a certain point of the IGBT based on the energy balance to avoid the heterogeneity structure problem of IGBT. Matlab simulation and experimental results showed that the two temperature curves have a good degree of fit, verified the feasibility of the proposed method.

0 引言

受当前功率器件整体工艺水平的限制,电能转换装置或系统的可靠性远低于机电装置的其他部分.提高电能转换装置或系统的可靠性,对提高机电系统稳定性、增加电能转换效率、改善无功分布和电压支撑等显得尤为重要,是关系到整个系统安全、可靠运行的关键^[1-4].

绝缘栅双极型晶体管(IGBT)作为电能转换装置中的基本单元、全关断器件的代表,与其他可关断器件相比,具有可靠性高、驱动简单、保护容易、开关频率较高等优点,被广泛应用于大、中功率的电能转换系统中.由于IGBT本身参数具有离散性,在极短时间内动态非线性的开关过程难以掌控,因此,以IGBT为代表的针对全控型开关器件故障后失效分析的基本理论和方法,成为提高电能转换系统可靠性的研究重点,其成果不但能为大、中功率IGBT的制造提供可靠性失效物理数据和理论依据,也是高可靠性电能转换系统在极限或故障工作模式下依然具有较高的系统运行可靠性的关键^[5-6].

研究表明,IGBT的失效尤其是短路失效对IGBT造成的损坏是毁灭性的、不可逆的,而在此过程中往往伴随着IGBT的温度升高等现象^[7-9].因此短路状态下IGBT瞬态结温实时测量对IGBT的故障诊断具有重要的现实意义.目前IGBT结温的测量方法,如一维热传导模型、等效热网络模型、分析模型和数值模

型^[10-12]等,存在响应速度慢、异质结构导致的热传导系数不均衡、不能在线监测等问题.鉴于此,本文拟提出一种基于热积累的热电模型,以为IGBT瞬态结温测量提供一种行之有效的方法.

1 IGBT失效机理

根据IGBT发生失效历经时间的长短,IGBT的失效分为老化失效和现场失效.

造成IGBT老化失效的主要原因是IGBT模块在导通和关断的过程中受到热冲击的影响,加之不同封装工艺下IGBT各层异质结构的热膨胀系数不同,使得IGBT在受到长时间过应力作用时表现出不同的失效模式^[6].文献[3]指出,温度每波动10℃,失效率将会翻倍.因此,IGBT结温瞬态变化机理直接影响功率器件寿命预测理论的建立.

IGBT的现场失效是指IGBT在经受瞬间的过应力冲击之后所引起的失效.IGBT的现场失效又可分为开路失效和短路失效.

造成IGBT开路失效的原因,一是由于机械原因或者过电流造成的键合线脱落或断裂,二是由于门极驱动电路的缺失.造成键合线脱落或断裂,通常是由高温梯度下硅和铝的热膨胀系数不同造成的;门极驱动电路缺失通常是由IGBT故障或者门电路模块与IGBT芯片之间开路造成的,此种情况往往会造成IGBT间歇性不点火、输出电压变小,增大其他IGBT和电容的负担等.无论哪种原因造成的开路失效,

从系统可靠性的角度来分析,由于其失效模式最终表现为开路,而开路失效对系统本身的安全运行并不是致命的^[7].

造成短路失效的原因主要包括过电压、门锁效应、二次击穿和过能量冲击.过电压故障引起的短路包括两种:关断过电压和导通过电压,这两种情况都会引起 I_c 快速增长,导致芯片边缘温度过高而烧毁.门锁效应指集电极电流不再受门极电压控制的状态,包括静态和动态两种:静态门锁效应是由过电流 I_c 造成的,动态门锁效应是由过电压变化率 dv/dt 导致的,这两种情况会导致因设备芯片有源区过热而烧毁.二次击穿是由于过电流产生局部过热而造成发射区大部分被烧毁.能量冲击分为 $E < E_c$ 和 $E > E_c$ 两种情况,其中 E_c 是引发短路的临界能量值.文献[7]指出,当 $E < E_c$ 时,IGBT 在经受 10^4 次短路循环冲击之后,由于局部温度过高而导致键合线断裂而失效(老化失效).反之,当 $E > E_c$ 时,如果 E 远大于 E_c ,IGBT 会在经历一次短路后,由于热失控而导致芯片局部温度过高,使发射区大部分被烧毁;如果 E 略大于 E_c ,通常会在短路切断后几 ms 之后误导通.综上所述,IGBT 在各种短路失效模式下都伴随着很高的 di/dt 和瞬间高温的现象,这种致命的失效模式对 IGBT 的损坏是不可逆转的^[7-9].

总结 IGBT 各种短路失效模式可知,虽然导致 IGBT 失效的原因不同,但 IGBT 的最终损坏几乎都是因元件温度升高引起的:当温度达到最高允许结温,就会发生局部电流密度过大,并导致硅片上出现微小裂痕,最终造成器件损坏、系统瘫痪.因此能否准确、实时地测量 IGBT 在短路失效时的温度瞬态变化规律,对实时检测 IGBT 是否失效具有关键性意义.

2 IGBT 结温测量模型分析

基于 IGBT 实际工作时的瞬态短路失效机

理相对复杂,温度瞬间变化较大,导热系数不均衡,文献[10-12]提出了3种基于有限元的 IGBT 温度测量模型,即一维热传导模型、等效热网络模型、分析模型和数值模型.

2.1 一维热传导模型

对于 IGBT 垂直导电结构而言,其芯片的厚度远小于 DBC 和焊锡层的厚度,可以近似认为器件只在表面发热,且在沿 x 轴(垂直于硅片表面)的平面上均匀分布,即热源只有1个.不妨假设芯片顶部平面坐标为 $x = 0$,此处热功耗 $P_{in}(t)$ 是均匀分布的,芯片底部平面坐标为 $x = L_0$,此处为冷却边界,对应温度为 T_{in} ,如果不考虑对流和辐射,则一维热传导方程为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T}{\partial x}(t, x) \right] = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(t, x)$$

在芯片温度不高的情况下,该方法获得的芯片温度能够满足精度需要;但是在短路状态下,芯片的温度往往瞬间变化较大,该方法获得的温度值与实情往往有一些误差.另外,此方法响应速度较慢,没有综合考虑 Al 键合线在温度瞬变时对边界条件的影响,很难满足工况下 IGBT 瞬态短路结温预测的需要.

2.2 等效热网络模型

将一维热传导方程离散化可得基于有限元的离散化一维热网络模型,如图1所示.

两个节点之间的相关参数可以用 RC 网络代替,由于系统响应至少需要两个主要节点,所以等效热回路至少是二阶的;但是此二阶回路

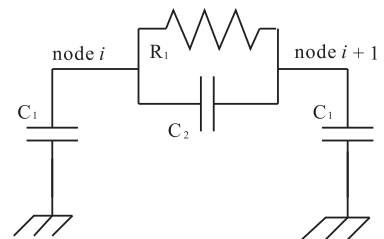


图1 一维热网络模型

Fig. 1 One-dimensional thermal network model

仅能够给出沟道温度演变的初步近似值,因此一般采用三阶以上的回路芯片瞬态响应的变化规律(阶数越大, R_{th} 越趋向于沟道和漏极间的等效电阻 R_{th}). 然而,此模型并不适用于预测瞬态短路条件下的温度,因为 IGBT 的功耗主要集中在沟道端部,即功耗分布不均衡,而此模型成立的前提是功耗分布均匀,因此用此模型测得 IGBT 峰值温度往往误差较大.

为了能够更真实地反映 IGBT 的内部情况,文献[12]提出了如图2所示的二维热网络模型.

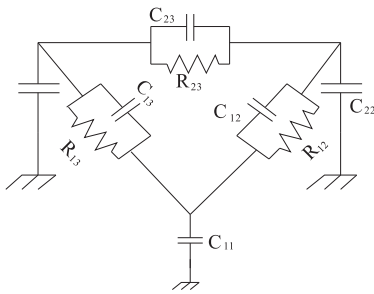


图2 二维热网络模型

Fig. 2 Two-dimensional thermal network model

二维热网络模型比一维热网络模型更能够反映 IGBT 内部实际情况,但是它们都属于等效热模型的范畴,此类模型通常没有考虑导热系数的非线性,对短路状态下 IGBT 的测量温度误差较大,且响应速度较慢,很难满足短路状态下结温测量的要求.

2.3 分析模型和数值模型

为了评估功率元器件的温度分布,进一步探究其失效机理,文献[10-11]在热网络模型的基础上提出了热电耦合模型,以得到 IGBT 器件在短路状态下的结温分布. 然而此模型也是一种理想化模型,虽然综合考虑了三维温度场在芯片内部的分布情况,但忽略了垂直导电结构的 IGBT 各层异质结构导热系数不均衡的问题. 为了提高模型的准确性,文献[12]提出了分析模型和数值模型.

通过数值模型完成所有温度参数的识别通

常需要数百个周期(约 8000 min),因此,使用这个模型进行仿真时需要进行人为设定. 此模型测得的结温与实验测得的数据有很高的契合度,因此,通常将其作为基准参考分析模型. 通过分析模型和数值模型获得的数据在温度 < 600 K 时,与实验所得数据吻合,但是当温度 > 600 K 时,由于一些参数出现非线性的变化,不能够准确测得器件的结温.

由对以上 3 种 IGBT 结温测量模型的分析可知,它们对 IGBT 结温的测量主要针对的是稳态温升(在瞬态温升中,器件各部分之间因热传导和热交换时间极短而来不及传导,因此被忽略),而对于 μs 级的温度变化测量极为困难,且未能很好地解决 IGBT 的异质结构和非线性传导系数的问题^[13].

3 基于热积累的热电模型的建立

为了解决这些问题,本文提出一种基于热积累的热电模型,IGBT 封装结构如图3所示,当给 IGBT 通入静态电流时,IGBT 键合线的温度分布如图4所示. 从图4可以发现,当 IGBT 通入电流时,键合线键合处温度最高,最容易烧毁^[14-15]. 因此,研究 IGBT 现场短路瞬态结温即是研究键合线键合处温度瞬态变化. 图5为金属导体单元体积热分析示意图.

体积为 dv 的金属导体温度上升 $d\theta$ 所需要

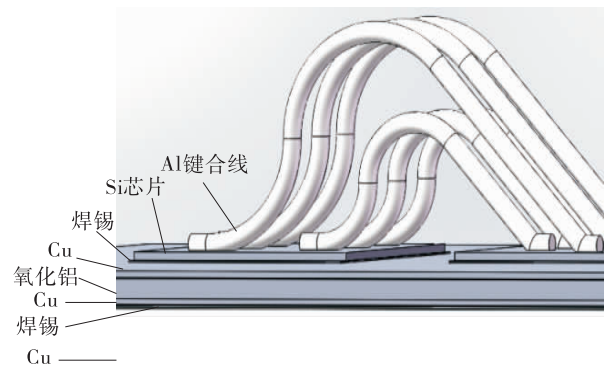


图3 IGBT 封装结构图

Fig. 3 Encapsulation of IGBT

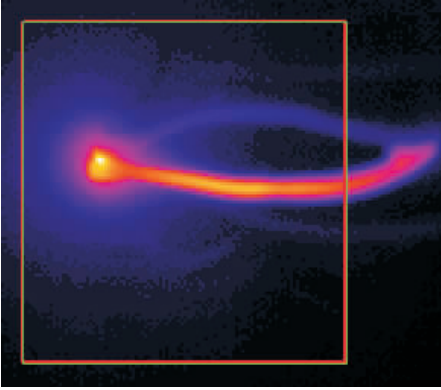


图4 键合线温度分布图

Fig.4 Temperature distribution of bonding wire

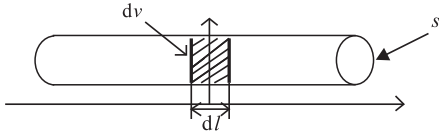


图5 金属导体单元体积元热分析示意图

Fig.5 Thermal analysis diagram of metal conductor

的热量为

$$Q_1 = C\delta dv d\theta \quad (1)$$

体积为 dv 的金属导体在 dt 时间内辐射周围空间的热量为

$$Q_2 = KA(\theta - \theta_a) dv dt$$

体积为 dv 的金属材料在 dt 时间内传送到临界的热量为

$$Q_3 = \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dv dt$$

大小为 i 的电流通过体积为 dv 的金属材料在 dt 时间内产生的热量为

$$Q_R = R_\theta i^2 dt \quad (2)$$

由能量守恒定律得

$$Q_R = Q_1 + Q_2 - Q_3$$

考虑到瞬态温升时测量周期比较短,散热和热传导可以忽略不计,因此,上式可简化为

$$Q_R = Q_1 \quad (3)$$

金属导体在温度 θ 时的电阻为

$$R_\theta = \rho_0(1 + \alpha\theta) \frac{dl}{S} \quad (4)$$

将式①②④代入式③可得

$$\ln = \left(\frac{1 + \alpha\theta_m}{1 + \alpha\theta_a} \right) = \frac{\alpha\rho_0}{C\delta S^2} \int_0^{t_m} i^2 dt \quad (5)$$

令 $k_1 = \frac{\alpha\rho_0}{C\delta S^2}, k_2 = \theta_a + \frac{1}{\alpha}, k_3 = \frac{1}{\alpha}$, 代入⑤

式得

$$\theta_m = k_2 \exp(k_1 \int_0^{t_m} i^2 dt) - k_3$$

其中, C 为金属导体比热容, δ 为金属导体的密度, α 为温度系数, θ_a 为环境温度, θ_m 为 $t = t_m$ 时导体温度, S 为电流通过导体的横截面积.

由图3可知, IGBT由6根键合线构成, 则 $S = 6 \times S_{结}$.

因此 IGBT 的热积累模型为

$$\theta_m = k_2 \exp(k_1 \int_0^{t_m} i^2 dt) - k_3 \quad (6)$$

其中, $k_1 = \frac{\alpha\rho_0}{N^2 C\delta S_{结}^2}, k_2 = \theta_a + \frac{1}{\alpha}, k_3 = \frac{1}{\alpha}$.

4 仿真与验证

为了验证热积累热电模型作为测量 IGBT 瞬态短路失效结温测量的有效性, 本文首先从仿真角度分别测量了 IGBT 键合线与芯片结合处短路时在不同环境温度下的温度变化情况, 然后通过快速热电偶试验测得短路状态下键合线与芯片结合处的温度变化情况.

4.1 仿真

由热积累模型分析可知, 当电流流过键合线时, 键合线与芯片结合处的导体在弧前周期满足公式⑥的关系. 图6为基于热积累的 IGBT 结温测量原理图, 其中电源 $E = 250 \text{ V}$, 缓冲电阻 $R_1 = 1000 \text{ }\Omega$, IGBT 的参数设置: 电感 $L = 30 \text{ nH}$, 电阻 $R = 2.2 \text{ m}\Omega$. 开关 S_1, S_2 是通过一个触发信号控制的, 不同的是在控制 S_2 的触发信号前加入了一个延迟时间, 这样做的目的是使充电完成后充电电路断开, 同时放电电路

开启.

本研究所用 IGBT 键合线的材质为铝质, 相关参数如下所示: $C = 897 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$, $\sigma = 2700 \text{ kg}/\text{m}^3$, $\alpha = 0.004$, $\rho = 2.65 \times 10^{-10} \Omega/\text{m}$, 可得 k_1, k_2, k_3 .

根据图 6, 应用 Matlab 建立的 IGBT 的结温测量仿真模型见图 7. 先给电容 C 充电, 此时保持 S_1 导通、 S_2 断开, 充电 3 s 后, 断开 S_1 , 同时打开 S_2 , 10 s 后关闭 S_2 , 在实验室将流过 IGBT 的电流数据经电流表检测后, 传输给 id 模块, 通过计算最终得到结温 T , 环境温度分别为 $20^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}$ 时测得的仿真数据见图 8.

由图 8 可知, 在环境温度分别为 $20^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}$ 时, IGBT 键合线与芯片结合处温度随时间变化而增加, 另外三者曲线近似平行, 符

合实验预期.

4.2 实验验证

按图 6 搭建实验平台: IGBT 采用 Infineon 公司生产的型号为 F4-50R12KS4 的 $1200 \text{ V}/50 \text{ A}$ IGBT, 在 IGBT 导通时, 电感 $L = 30 \text{ nH}$, 电阻 $R = 2.2 \text{ m}\Omega$; 电容选用 AXV 公司生产的 $2200 \mu\text{F}/1000 \text{ V}$ 的大功率电容; 另外, 本文选用的温度测量器件为由美国 Nanmac 公司生产的型号为 E-12 的快速响应热电偶, 其探头为铜质. 环境温度分别为 $20^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}$ 时, 实验结果和仿真结果对比见图 9—11.

由图 9—11 可知, 通过热积累热电模型测得的仿真数据与通过在线试验测得的数据基本吻合. 因此热积累电热模型能够作为 IGBT 现场失效短路结温测量的一种方法.

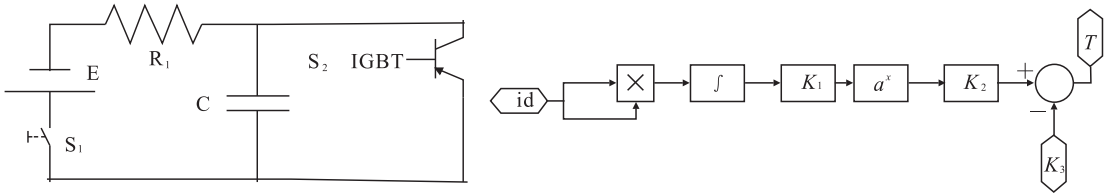


图 6 结温测量原理图

Fig. 6 Measure principle of junction temperature

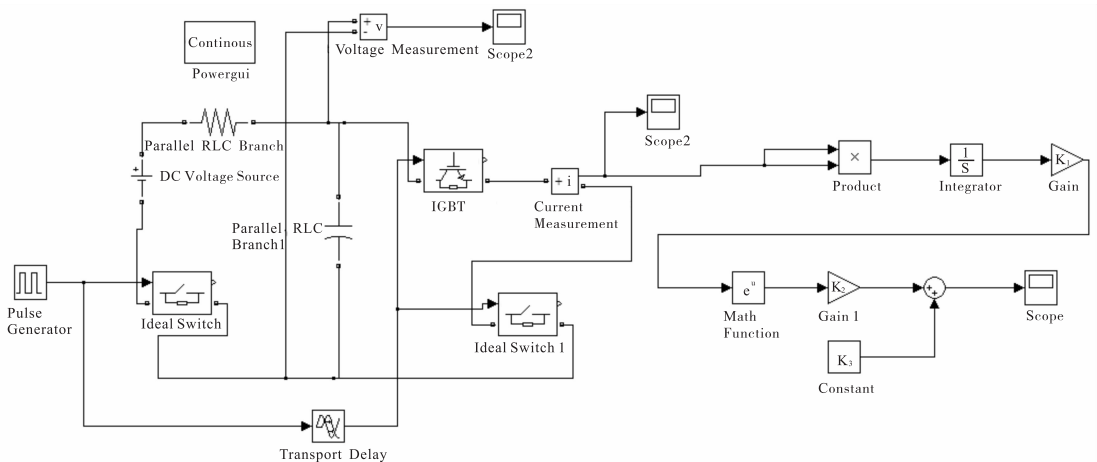


图 7 IGBT 的结温测量仿真模型

Fig. 7 Simulation model of IGBT junction temperature measurement

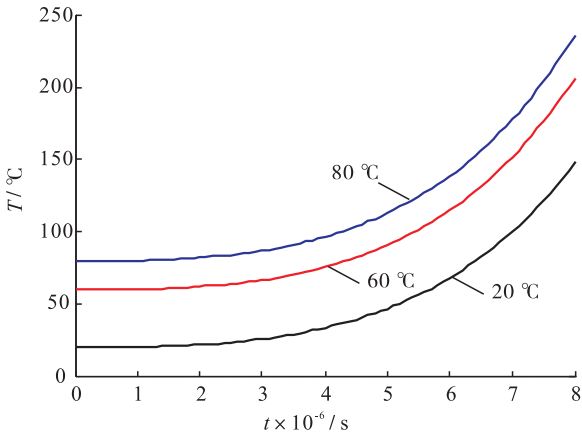


图 8 温度随时间变化仿真图

Fig. 8 Simulation of temperature over time

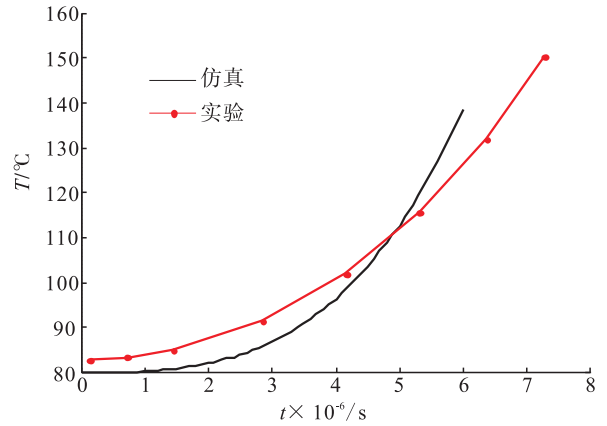


图 11 80 °C 时温度随时间变化图

Fig. 11 Temperature over time at 80 °C

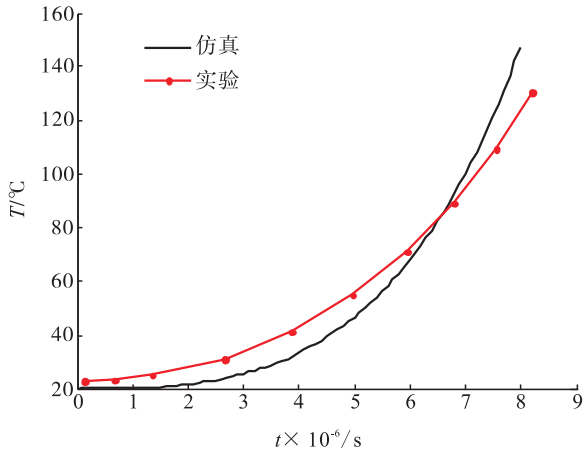


图 9 20 °C 时温度随时间变化图

Fig. 9 Temperature over time at 20 °C

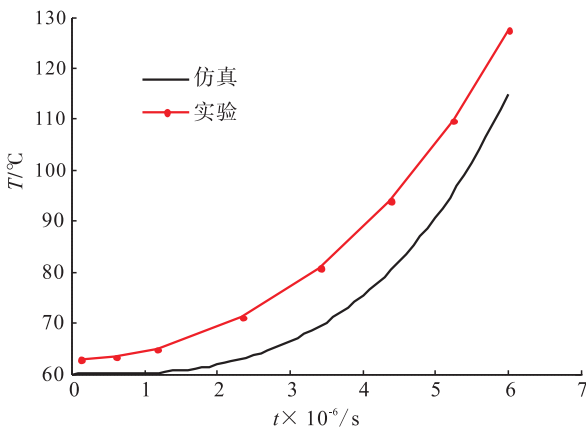


图 10 60 °C 时温度随时间变化图

Fig. 10 Temperature over time at 60 °C

5 结语

鉴于目前 IGBT 结温测量主要停留在稳态层面,而 IGBT 现场短路失效由于其温度瞬态变化大,给 IGBT 结温测量带来了一定的难度,其方法不能有效地解决 IGBT 异质结构问题和热传导系数不均衡问题.本文提出了一种基于热积累的热电模型以实时准确地测量 IGBT 结温,该方法将 IGBT 温度的测量转换为测量 IGBT 某一点的温度,能够准确地测量 IGBT 在现场短路失效过程中 IGBT 温度瞬态变化的过程,也很好地避开了 IGBT 异质结构问题. Matlab 仿真和实验结果表明,二者温度曲线有较好的拟合度,验证了热积累热电模型作为测量 IGBT 瞬态结温方法的可行性.另外,由于此方法对结温测量为 μs 级别,热传导可以忽略,从而提高了测量的准确性.

参考文献:

- [1] PECHT M G, KAPUR K C, 康锐, 等. 可靠性工程基础[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [2] YANG S, BRYANT A, MAWBY P, et al. An industry-based survey of reliability in power electronicconverters [J]. IEEE Transactions on

- Industry Applications, 2011, 47(3): 1441.
- [3] SONG Y T, WANG B S. Survey on reliability of power electronic systems[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2013, 28(1): 591.
- [4] 徐帅, 杨欢, 王田刚, 等. 电力电子变换器可靠性研究[J]. 北京交通大学学报(自然科学版), 2015, 39(5): 125.
- [5] 王兆安, 刘进军. 电力电子技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [6] LUTZ J, SCHLANGENOTTO H, SCHEUERMANN U, 等. 功率半导体器件——原理、特性和可靠性[M]. 卞抗, 杨莺, 刘静, 译. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [7] WU R, BLAABJERG F, WANG H, et al. Catastrophic failure and fault-tolerant design of IGBT power electronic converters—An overview [C] // IECON 2013 – 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society. Piscataway: IEEE Conference Publications, 2013: 507.
- [8] LEFEBVRE S, KHATIR Z, SAINT-EVE F, et al. Experimental behavior of single-chip IGBT and COOLMOS devices under repetitive short-circuit conditions[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2005, 52(2): 276.
- [9] BENMANSOUR A, AZZOPARDI S, MARTIN J C, et al. Failure mechanisms of trench IGBT under various short-circuit conditions [C] // 2007 IEEE Power Electronics Specialists Conference. Piscataway: IEEE Conference Publications, 2007: 1923.
- [10] AMMOUS A, AMMOUS K, MOREL H, et al. Electrothermal modeling of IGBTs: application to short-circuit conditions [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2000, 15(4): 778.
- [11] WANG Z Q, SHI X J, TOLBERT L M, et al. Temperature-dependent short-circuit capability of silicon carbide power MOSFETs [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2016, 31(2): 1555.
- [12] BREGLIO G, IRACE A, NAPOL E, et al. Experimental detection and numerical validation of different failure mechanisms in IGBTs during unclamped inductive switching [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2013, 60(2): 563.
- [13] 李森. 大功率变流器中快速熔断器的设计分析与选型[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [14] 陈明, 胡安, 唐勇, 等. IGBT结温及温度场分布探测研究[J]. 电力电子技术, 2011(7): 130.
- [15] TSENG H K, WU M L. Electro-thermal-mechanical modeling of wire bonding failures in IGBT [C] // 2013 8th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT). Piscataway: IEEE Conference Publications, 2013: 152.



引用格式:林清宇,刘鹏辉,孙瑞娟,等.次流道对波状细通道热沉传热特性的影响及场协同效果分析[J].轻工学报,2017,32(4):81-86.

中图分类号:TK124 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.012

文章编号:2096-1553(2017)04-0081-06

次流道对波状细通道热沉传热特性的影响及场协同效果分析

Effects of heat transfer characteristics on wave mini-channel heat sink with secondary passage and analysis of field synergy effect

林清宇¹,刘鹏辉¹,孙瑞娟²,冯振飞¹,朱礼¹,李欢¹

LIN Qing-yu¹,LIU Peng-hui¹,SUN Rui-juan²,FENG Zhen-fei¹,ZHU Li¹,
LI Huan¹

1. 广西大学 化学化工学院,广西南宁 530004;

2. 沧州职业技术学院 化学工程系,河北 沧州 061001

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Department of Chemical Engineering, Cangzhou Technical College, Cangzhou 061001, China

关键词:

细通道热沉;数值模拟;次流道;场协同效果

Key words:

mini-channel heat sink;
numerical simulation;
secondary passage;
field synergy effect

摘要:针对微机电和微电子元件集成化程度提高和发热量骤增的问题,设计了一种可以增强流体二次流动程度的波状细通道热沉(WMS),并在此结构基础上增加次流道,以进一步提高其传热特性.使用CFD软件对有无次流道的WMS进行数值模拟,研究层流状态下次流道对WMS换热性能的影响,结果表明:在本研究范围内,进口流体 $Re < 1008$ 时,带次流道的WMS传热性能优于无次流道WMS;而次流道对细通道热沉底面温度分布均匀性几乎没有影响.通过场协同理论分析可知,低 Re 时,次流道可以改善WMS速度场与温度场的协同程度,提高WMS的传热能力.

收稿日期:2017-03-09

基金项目:广西自然科学基金项目(2014GXNSFBA118051);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金项目(2015Z012);广西大学科研基金资助项目(XJZ130359)

作者简介:林清宇(1969—),女,福建省福州市人,广西大学教授,博士,主要研究方向为换热过程装备与技术.

Abstract: For the enhancement of integration level and calorific value of micro-electro-mechanical and microelectronics components, wave mini-channel heat sinks (WMS) which could enhance secondary flow of the fluid in mini-channel were designed. On the basis of this structure, the secondary flow passages were added to further improve its heat transfer characteristics. CFD software was used to simulate WMS with and without secondary passage and to investigate the effect on heat transfer in laminar flow state. The results showed that, as far as this study was concerned, when the Re of inlet fluid was less than 1008, the heat transfer characteristic of WMS with secondary passages was better than the one of WMS; secondary passages didn't improve the temperature uniformity of mini-channel heat sink back surface. Then, through the analysis of the field synergy theory, it was found that secondary passages improved the synergy degree between velocity field and temperature field of wave mini-channel at the low Re , the heat transfer ability of WMS was improved.

0 引言

细通道换热器具有结构紧凑、占用空间小和单位体积换热面积大等特点^[1],被广泛应用于航空航天电子设备冷却、汽车储氢装置换热、涡轮叶片水冷、激光和聚变堆再生层技术等领域^[2-3].然而,随着微机电与微电子元件集成化程度的提高和发热量的骤升,单位面积所需换热量急剧增大,如何在传统细通道传热技术的基础上进一步提高传热性能成为当前研究的重点. D. B. Tuckerman 等^[4-8]提出的微通道热沉作为被动强化传热的有效手段,可以通过诱导涡旋来减小通道内边界层厚度,增强流体扰动,进而提高其传热效率.已有学者^[9-12]分别对排布圆形、矩形扰流柱、两侧凹陷等边、直角三角形和半圆形的细通道进行了研究,结果均表明,通过改变热沉结构来改变流体流动状态、进而增强传热效果的方法,在一定程度上改善了传统直细通道的换热效果.唐慧敏等^[13]将锯齿形微通道热沉的传热和流动特性与平直微通道热沉进行了对比研究,结果发现,其流动摩擦常数和传热系数明显增加.

流体流经流道改变的细通道时,会因为流向或者流速的改变而增加紊度,进而对换热效果产生影响.而弯曲流道会使得流体因受到离心力的作用而产生二次流,从而提高了传热系数^[14-15].也有学者^[16]研究了次流道斜翅片对

细通道换热器传热特性的强化作用,通过与普通通道对比后发现,次流道能显著提高细通道换热器的传热能力.

鉴于此,本文拟对直细通道热沉 CMS (conventional mini-channel heat sink)、波状细通道热沉 WMS (wave mini-channel heat sink) 和带次流道的波状细通道热沉 WMS-S (wave mini-channel heat sink with secondary passage) 进行数值研究,以探究次流道对波状细通道热沉传热特性的影响,并运用场协同理论对其进行分析.

1 数值模拟方法

1.1 物理模型构建

为研究流道形状对细通道热沉传热特性的影响,分别选择 CMS, WMS 和 WMS-S 进行探究,其三维物理模型如图 1 所示.3 种细通道热沉的截面均为边长 3 mm 的正方形,次流道的截面为边长 1 mm 的正方形.

1.2 数值模拟条件

本文研究基于流固耦合的三维模型,模拟工质为去离子水,细通道尺寸满足传统流体流动理论要求.使用 CFD 软件,假设工质流动为单相不可压缩稳态层流,不考虑体积力、热辐射和黏性耗散之影响.因此,模型使用与文献^[17]一致连续性方程.进口设为均匀速度进口边界条件,入口速度 $v_{in} = 0.05 \sim 0.60$ m/s,入口温度 $T_{in} = 300$ K;出口设为相对压力为 0 的

压力边界条件;底面设为热流密度 $Q = 5 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 的恒热流边界条件;其余壁面均为绝热条件;数值模拟的收敛残差设为 1×10^{-6} 。

1.3 网格独立性验证与划分

为提高数值模拟结果的准确性和精确度,对所研究的3种模型进行结构性网格划分,各模型网格划分截面如图2所示。

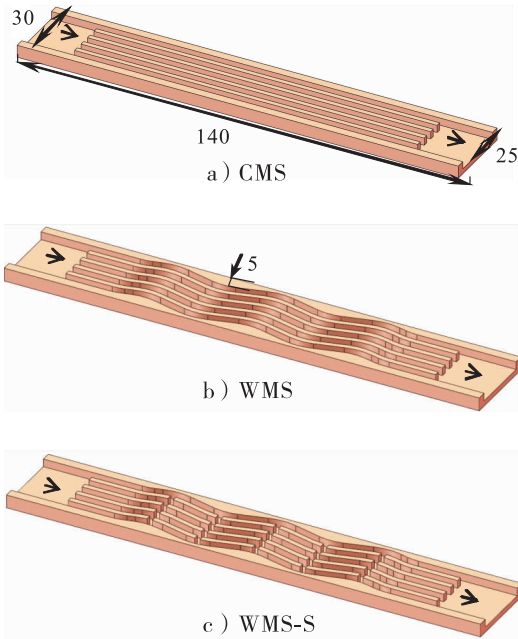


图1 3种细通道热沉结构图/mm

Fig.1 Structure of 3 different mini-channel heat sinks

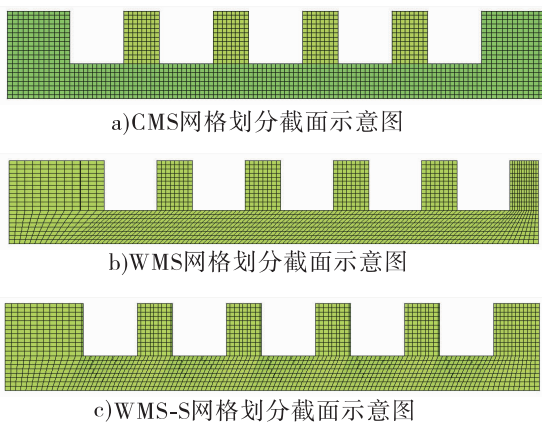


图2 3种细通道热沉模型网格划分截面示意图

Fig.2 Schematic diagram of grid for calculation of 3 different mini-channel heat sinks

数值模拟结果的准确性与网格数量关系密切,网格数量的增加会提高数值模拟结果的准确性.但过高的网格数量对计算机性能要求较高,故应在计算机计算能力允许的范围内来保证模拟结果的精确度,本文即是对CMS型模型的网格独立性进行验证:以430万数量级网格数为基准,对比网格数量为120万和270万时的进出口压降,验证结果见表1.根据验证的结果,考虑到计算机性能因素,选择270万数量级进行结构性网格划分。

表1 CMS型模型的网格独立性验证结果

Table 1 Validation of grids independent result of CMS model

网格数/万	相对误差/%	进出口压降/Pa
120	6.7	1 014.39
270	1.3	1 073.11
430	—	1 087.24

2 结果与讨论

2.1 数值模拟方法有效性检验

本文采用G. D. Xia等^[18]所使用的摩擦系数公式进行数值模拟方法有效性验证,其中,摩擦系数计算公式如下:

$$f = f_{FD} + \frac{KD_h}{L_c}$$

$$f_{FD} Re = 96 \times (1 - 1.355 3a + 1.946 7a^2 - 1.701 2a^3 + 0.956 4a^4 - 0.253 7a^5)$$

$$K = 0.679 7 + 1.219 7a + 3.308 9a^2 - 9.592 1a^3 + 8.908 9a^4 - 2.995 9a^5$$

$$D_h = 2wh/(w + h) \quad Re = \frac{\rho_f D_h v_m}{\mu_f}$$

式中, f_{FD} 为充分发展摩擦系数, K 为Hagenbach修正系数, D_h 为当量直径/mm, L_c 为细通道长度/m, Re 为雷诺数, w 为通道截面宽度/m, h 为截面高度/m, $a = w/h$ 表示细通道截面的宽高比, ρ 为密度, v_m 为流体的平均速度/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), μ 为动力黏度/($\text{Pa} \cdot \text{s}$), 下标f表

示流体. 故

$$f = \frac{2D_h \Delta p}{\rho_f v_m^2 L_c}$$

式中, Δp 为进出口压降 / Pa.

上述公式计算所得摩擦系数与数值模拟所得结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 两种方法计算所得数值非常接近, 证实了使用此种数值模拟方法对 CMS 型模型的研究是有效的. 所以, 文中 3 种细通道热沉均采用此种方法, 以保证数值模拟结果的准确性和可靠性.

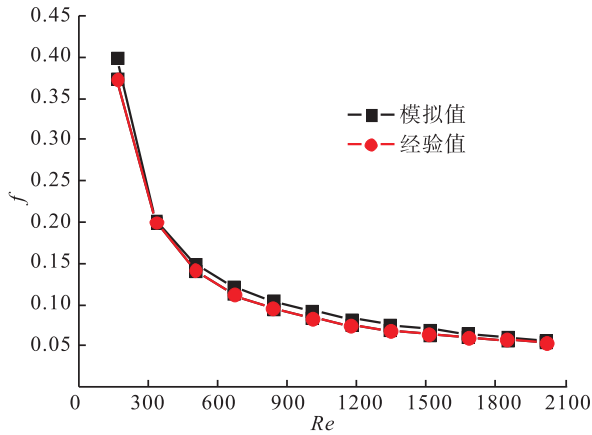


图 3 CMS 型模型摩擦系数验证曲线
Fig. 3 Verification curves of friction factor for CMS model

2.2 3 种细通道热沉努塞尔数

WMS 和 WMS-S 的努塞尔数与 CMS 的努塞尔数的比值 Nu/Nu_0 随进口流体 Re 的变化情况如图 4 所示. 其中 Nu 的计算公式如下:

$$Nu = \frac{kD_h}{\lambda_f}$$

$$k = \frac{A_w Q}{A_{fs} \Delta T_m}$$

$$\Delta T_m = T_w - \frac{T_{in} + T_{out}}{2}$$

式中, k 为传热系数 / ($W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$), λ_f 为导热系数 / ($W \cdot (m \cdot K)^{-1}$), A_w 为加热底面面积 / m^2 , A_{fs} 为流固耦合面积 / m^2 , T_w 为加热壁面温度 / K, T_{in} 和 T_{out} 分别表示进出口温度 / K.

由图 4 可知, 两种细通道热沉的 Nu/Nu_0 都随着进口流体 Re 的增加而先增大后减小. WMS 和 WMS-S 的 Nu 远高于 CMS, 因此可认为两种新型细通道热沉的传热能力较常规细通道热沉显著提升. 对比 WMS 和 WMS-S 这两种细通道热沉的 Nu 发现, 在 $Re < 1008$ 时, WMS-S 的 Nu 略高于 WMS, 波状细通道对 CMS 传热效果的强化作用要远远大于次流道对 WMS 传热性能的提升. 随着 Re 的增加, WMS 和 WMS-S 这两种细通道热沉 Nu 差值逐渐减小.

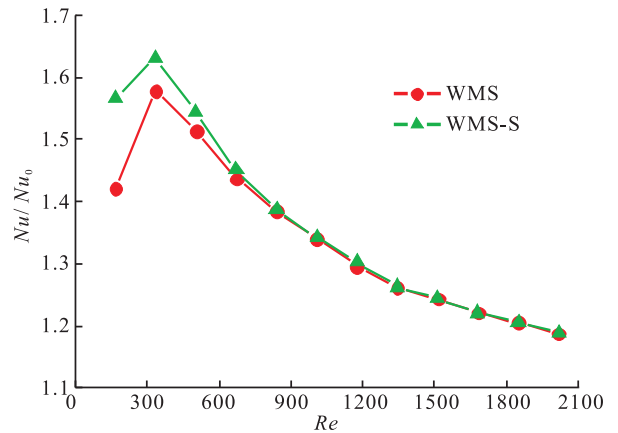


图 4 Nu/Nu_0 随进口流体 Re 的变化曲线
Fig. 4 Variation curves of Nu/Nu_0 with Re number of inlet fluid

分析其原因, 对于 WMS 而言, 弯曲的波状流道使得流体在流动过程中受到离心力作用, 流体挤压壁面, 形成垂直于流动方向的二次流, 提高了流体流动的扰动程度, 进而提升了传热能力. 波状流道的周期性弯曲也使得流体周期性地受到离心力作用, 并且离心力的方向因流道弯曲方向的改变而不断变化, 使得原本紊乱的流体内部的混乱程度更加复杂, 即在原来二次扰动的基础上进一步增加了紊度, 使 WMS 的 Nu 较 CMS 有显著提升. 对于 WMS-S 而言, 流进细通道弯曲部分的流体在形成二次流时, 被次流道破坏, 流体的流型被打乱, 紊度增加导致传热强化. 但是, 在低 Re 时, 次流道对于 WMS 的 Nu 提升较为明显, 在 $Re = 168$ 时, 两者 Nu/Nu_0

相差达到最大值 14.5%,说明此时流体因次流道而产生的二次扰动对细通道热沉传热特性的影响起主导作用.而随着流体流速的增大, Re 增加,次流道所产生的二次流在流体总体流动中所占比例减小,最终导致流体在 $Re = 820$ 时,两种热沉 Nu/Nu_0 相差保持在 0.296%.

2.3 底面温度分析均匀性

图 5 是进口速度 $v = 0.60 \text{ m/s}$ 时, WMS 和 WMS-S 两种细通道热沉的温度云图.由图 5 可看出,两种细通道热沉的底面温度分布相差不大.两种细通道热沉底面的较小温度分布集中在底面,说明热沉中部有细通道处的温度降低,效果较好.出口段热沉底面的温度变化较大,说明在出口处热沉的换热能力有所降低.

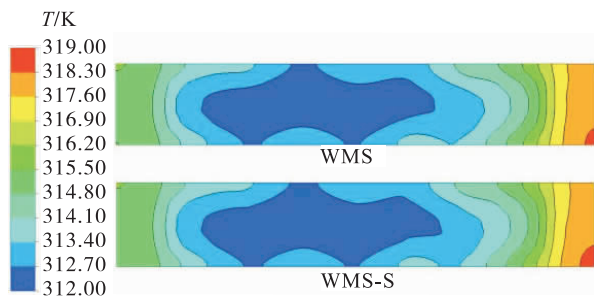


图 5 两种细通道热沉温度云图

Fig. 5 Temperature contours of 2 different mini-channel heat sinks

2.4 场协同效果分析

3种细通道热沉的场协同数 F_c 随进口流体 Re 的变化情况如图6所示. F_c 计算公式如下:

$$F_c = 0.25 \iiint \bar{U} \cdot \nabla T d\bar{V} = \frac{Nu}{RePr}$$

$$Pr = \frac{(c_p)_f \mu_f}{\lambda_f}$$

式中, Pr 为普朗特数.

由图6可知, F_c 随着流体进口 Re 的增加而减小,且均远远小于1. WMS和WMS-S的 F_c 均高于CMS,这说明WMS和WMS-S所产生扰动的速度矢量与局部温度梯度的协同角度小于 90° ,在一定程度上改善了直细通道速度场与温

度场之间的协同效果.而低 Re 时WMS-S的 F_c 略高于WMS,究其原因,可能是低 Re 时,次流道提高了波状细通道扰动程度,其传热性能略有提升.

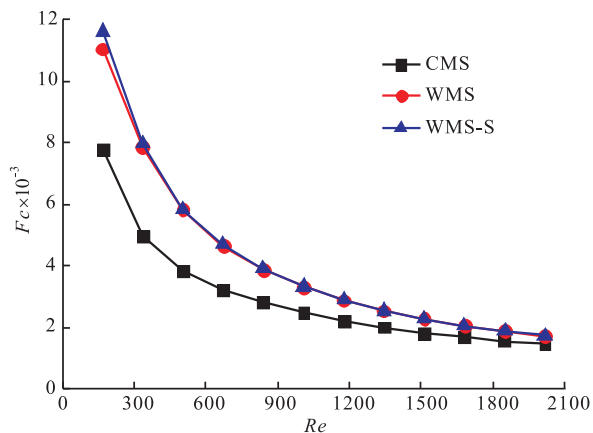


图 6 3种细通道热沉的 F_c 随进口流体 Re 的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of F_c number of 3 different mini-channel heat sinks with Re number of inlet fluid

3 结论

本文通过对比分析CMS, WMS, WMS-S这3种不同结构形状的细通道热沉传热特性,得到以下结论.

1) 当进口流体 $Re < 1008$ 时, WMS-S的传热性能优于WMS;对比两种细通道热沉底面温度分布发现,次流道并不能改善温度分布的均匀性.

2) 在低 Re 时,次流道可以改善WMS的速度场与温度场的协同程度,在一定程度上提高了WMS的传热特性.

3) 波状细通道对CMS传热效果的强化作用要远远大于次流道对WMS传热性能的提升,所以,可以进一步对波状细通道热沉道的弯曲程度进行研究,以确定最优的弯曲程度,为细通道热沉结构设计提供参考.

参考文献:

- [1] DIXIT T, GHOSH I. Review of micro-and mini-channel heat sinks and heat exchangers for single phase fluids[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 1298.
- [2] KIM S-M, MUDAWAR I. Review of databases and predictive methods for heat transfer in condensing and boiling mini/micro-channel flows [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 77: 627.
- [3] 曹志峰, 唐裕霞, 刘景和, 等. 微通道热沉冷却大功率半导体激光器[J]. 长春理工大学学报, 2003(4): 33.
- [4] TUCKERMAN D B, PEASE R F W. High-performance heat sinking for VLSI [J]. IEEE Electron Device Letters, 1981, EDL-2(5): 126.
- [5] BERGLES A E. The Implications and Challenges of Enhanced Heat Transfer for the Chemical Process Industries [J]. Institution of Chemical Engineers, 2001, 79: 437.
- [6] CHEN C, TENG J-T, CHENG C-H, et al. A study on fluid flow and heat transfer in rectangular microchannels with various longitudinal vortex generators [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 69: 203.
- [7] AL-ASADI M T, ALKASMOUL F S, WILSON M C T. Heat transfer enhancement in a micro-channel cooling system using cylindrical vortex generators [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2016, 74: 40.
- [8] HSIAO K, WU C, HUANG Y. Fluid mixing in a microchannel with longitudinal vortex generators [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235: 27.
- [9] YEOM T, SIMON T, ZHANG T, et al. Enhanced heat transfer of heat sink channels with micro pin fin roughened walls [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 92: 617.
- [10] ALI H M, ARSHAD W. Effect of channel angle of pin-fin heat sink on heat transfer performance using water based graphene nanoplatelets nanofluids [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 106: 465.
- [11] XIA G, MA D, ZHAI Y, et al. Experimental and numerical study of fluid flow and heat transfer characteristics in microchannel heat sink with complex structure [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 105: 848.
- [12] MA D D, XIA G D, LI Y F, et al. Design study of micro heat sink configurations with offset zigzag channel for specific chips geometries [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 127: 160.
- [13] 唐慧敏, 吴慧英, 吴信宇. 锯齿形硅基微通道内流动与换热特性实验 [J]. 航空动力学报, 2010, 25(6): 1264.
- [14] AKHAVAN-BEHABADI M A, FAKOOR P M, GHAZVINI M. Experimental investigation on the convective heat transfer of nanofluid flow inside vertical helically coiled tube under uniform wall temperature condition [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2012, 39: 556.
- [15] 冯振飞, 何荣伟, 朱礼, 等. 周向平行细通道夹套的换热特性 [J]. 过程工程学报, 2015, 15(6): 901.
- [16] MA T, LU X, PANDIT J, et al. Numerical study on thermoelectric-hydraulic performance of a thermoelectric power generator with a plate-fin heat exchanger with longitudinal vortex generators [J]. Applied Energy, 2017, 185: 1343.
- [17] 冯振飞, 刘鹏辉, 何荣伟, 等. 截面形状对螺旋通道湍流流动及场协同的影响 [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2016, 41(6): 1960.
- [18] XIA G D, CHAI L, WANG H Y. Optimum thermal design of microchannel heat sink with triangular reentrant cavities [J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31: 1208.



引用格式:仇富强,农秉茂,杨伟兵,等. 水源热泵热水器在不同水源温度下的热力性能测试[J]. 轻工学报,2017,32(4):87-92.

中图分类号:TK79 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.013

文章编号:2096-1553(2017)04-0087-06

水源热泵热水器在不同水源温度下的热力性能测试

Test on the thermal performance of the water-resource heat pump water heater under conditions of different inlet water temperatures

仇富强^{1,3},农秉茂²,杨伟兵²,范容君¹,王文璟¹
QIU Fu-qiang^{1,3},NONG Bing-mao²,YANG Wei-bing²,FAN Rong-jun¹,
WANG Wen-jing¹

1. 铜陵职业技术学院 电气工程系,安徽 铜陵 244061;
2. 漯河职业技术学院 机电工程系,河南 漯河 462002;
3. 上海理工大学 能源与动力工程学院,上海 200093

1. Department of Electronic Engineering, Tongling Polytechnic College, Tongling 244061, China;
2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Luohe Vocational and Technical College, Luohe 462002, China;
3. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

关键词:
热力性能;水源热泵
热水器;节能降耗

Key words:
thermal performance;
water-source heat pump
water heater; energy
saving and cost
reducing

摘要:对水源热泵热水器在蒸发侧不同的进水温度下的性能进行测试,结果表明:排气压力、排气温度和输入功率随着热水温度的升高而增加;制热功率和性能系数随着热水温度的升高而降低;系统的性能随着蒸发侧进水温度的升高而提高.当蒸发侧水温分别为12℃,15℃,30℃时,系统的制热功率分别为22.83 kW,25.95 kW,27.31 kW;系统的输入功率分别为5.30 kW,5.58 kW,5.84 kW;系统的制热系数分别为4.31,4.65,5.64.

收稿日期:2016-03-12;修回日期:2016-11-12

基金项目:安徽省重点自然科学基金项目(KJ2016A711)

作者简介:仇富强(1978—),男,河南省南乐县人,铜陵职业技术学院讲师,上海理工大学博士研究生,主要研究方向为热泵空调新技术.

Abstract: An experiment was carried out on the performance of water-resource heat pump water heater under various inlet water temperature of evaporating side. The results showed that the discharge pressure, discharge temperature and power input were increased with hot water temperature; and the heating power and COP were decreased with hot water temperature. The coefficient of the system was increased with inlet water temperature on the evaporator side. The heating power of the system was 22.83 kW, 25.95 kW, 27.31 kW, the power consumption of the system was 5.30 kW, 5.58 kW, 5.84 kW, and the coefficient of the system was 4.31, 4.65 and 5.64 on conditions of evaporator inlet water temperature of 12 °C, 15 °C and 30 °C, respectively.

0 引言

2006年1月1日颁布并开始施行的《中华人民共和国可再生能源法》规定,新世纪的我国能源战略依据是降低能源消耗、提高能源利用效率、坚持减少环境污染、坚持施行可持续发展。

随着生活水平的提高,人们的生活习惯逐渐发生变化.大多数高级白领和社会中高层人士已经由过去的每周大约洗3次澡,发展到现在每天进行一次以上洗浴,洗浴用水的能源消耗在日常民用建筑中占有的比重越来越大.但到目前为止,大部分家庭的洗浴设备仍然是电热水器、燃气热水器,存在安全性不好、节能效果不显著等问题.与其他热水器相比,热泵热水器安全性高,节能环保,运行费用低廉,可利用废热和自然能源,适用区域广,在我国正逐渐被人们所接受.热泵热水器的电热效率是普通电热水器的4倍左右,具有很好的节能效果,可有效提高能源利用率^[1-3].热泵热水器已经被国家科技部列入“火炬计划”^[4].近年来国内相关专家学者对热泵热水器进行了研究,但主要集中在空气源热泵热水器方面。

水源热泵热水器是以地表水或地下水作为热源来制取生活用热水的.因为水具有较大的比热容,故可以有效降低系统冷凝压力,使系统压力差变小.水源热泵热水器与空气源热泵热水器相比更加节能.另外,水源热泵热水器工作时不需要阳光,受天气和季节影响较小,水的温

度比较稳定.我国南方地区地表水资源非常丰富,若能有效地加以利用,将会带来巨大的收益,为国家节约大量不可再生能源.在水源热泵热水器研究方面,孔祥雷等^[5]提出了一种可回收洗浴用水排水热的热泵热水器的设计方法,并分析了其可行性,但没有给出具体的实验验证.雷博等^[6]对淋浴过程中不同取热模式下的系统性能进行了实验研究,并分析了预热水环路对系统特性的影响,结果表明:与无预热水环路相比,经过预热水环路后,出口水温提高了8.3 °C,系统的平均性能系数提高了1.02.全高强等^[7]进行了污水源热泵热水器的研究,结果表明:当把水从15 °C循环加热至55 °C时,其能效系数为3.73.王健敏等^[8]以仲恺农业工程学院学生生活废水的使用和排放为例,进行了水源热泵热水器用于污水热回收的研究.姜云涛等^[9]对新的CO₂水源热泵系统进行了研究,该系统采用新型套管式蒸发器和气体冷却器,在蒸发器进水温度分别为15 °C, 20 °C, 25 °C这3种工况下,对CO₂水源热泵提供45~70 °C热水的系统性能进行分析.结果表明,采用新型换热器后,热泵系统效率有所提高.水源热泵热水器作为一种全新的技术设备,采用先进的工艺,可达到良好的节能效果,有效减少环境的热污染,今后必将得到广泛的应用.目前,关于不同水源温度条件下该热水器的热力性能的研究相对来说还较少.因此,本文拟对不同水源温度对热泵热水器热力特性的影响进行研究,以期为今后相关产品的研发提供参考。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

实验用水源热泵热水器系统原理和测点布置如图 1 所示,系统循环压-焓图如图 2 所示. 样机额定制热功率为 20 kW,其部件主要有: 1) ZR72KC-TF 型谷轮涡旋式压缩机 1 个,用 R22 作为制冷剂; 2) 套管式冷凝器 1 个,内管为内肋外牙螺纹高效管 4 根 ($\varphi 19 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm} \times 3710 \text{ mm}$),外管为无缝钢管 4 根 ($\varphi 28 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 3460 \text{ mm}$),并联布置,外部刷防锈漆,并用 10 mm 保温橡胶保温; 3) BAE6 型艾默生膨胀阀 1 个; 4) BATB55 型江门东联板式蒸发器 1 台,44 片.

容积为 530 L 的承压式蓄热水箱 1 台,承压值 0.6 MPa.

1.2 实验方法

系统压力和温度数据由 Keithley 数据采集仪联合传感器采集. 在样机的压缩机吸/排气口和膨胀阀前后分别布置了 1 个热电偶温度传感器和 1 个压力表;在蒸发器和冷凝器的冷热水进/出水处分别布置了 1 个铂电阻温度传感器. 水源热泵热水器的运行时间、瞬定制热功率和总功耗参数(包括压缩机功耗、风机功耗、水泵

功耗等)由一台单相综合电量表采集. 水箱内热水温度每上升 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 采集数据 1 次.

1.3 运行经济性指标

水源热泵热水器的制热系数 COP 计算公式为

$$COP = \frac{Q_1}{W_0} = \frac{\rho c V (t_{w2} - t_{w1})}{\Delta t \Delta P}$$

式中, Q_1 为系统总的制热量/kJ; W_0 为系统消耗的总电功量/(kW·h); ρ 为水的密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); c 为热水的定压比热/($\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C})^{-1}$); V 为储水箱的储水量/ m^3 ; t_{w1}, t_{w2} 分别为单位时间内水箱中水加热前、后的平均温度/ $^\circ\text{C}$; Δt 为单位时间间隔/s; ΔP 为单位时间内的平均输入功率/kW.

2 结果与分析

实验在蒸发侧进水温度分别为 $12 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 3 种工况下进行. 蒸发侧水流量为 $3.9 \text{ m}^3/\text{h}$,冷凝侧水流量为 $5.2 \text{ m}^3/\text{h}$,水温从 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环加热至 $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1 蒸发侧不同进水温度对系统吸/排气压力的影响

吸/排气压力随热水温度的变化情况见图 3. 由图 3 可知,3 种工况下系统的排气压力

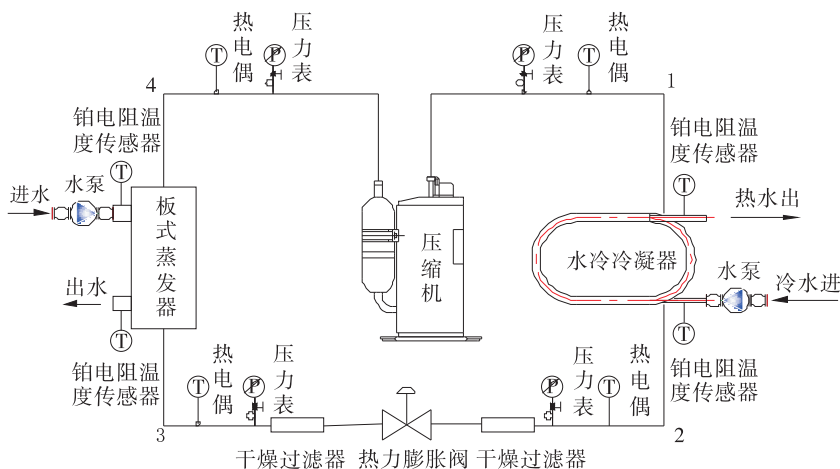


图 1 实验装置原理和测点布置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device and layout of measuring points

都是随着热水温度的上升而升高的,吸气压力总体上略有升高,压力比逐渐增大.系统排气压力的升高是由水温升高使热水与制冷剂间的传热条件恶化,使得冷凝器冷却效果不足、冷凝压力升高引起的.而吸气压力的升高是由冷凝压力升高,使系统压力差变大,流过膨胀阀的制冷剂流量增加,而此时压缩机的输气系数却减少,致使制冷剂逐渐聚积在蒸发器中引起的.此时由于膨胀阀的主动调节作用,其开度会减小,可在一定程度上减少这种变化.

随着蒸发侧进水温度的增加,系统的吸/排气压力也是升高的,而排气侧变化不大,吸气压

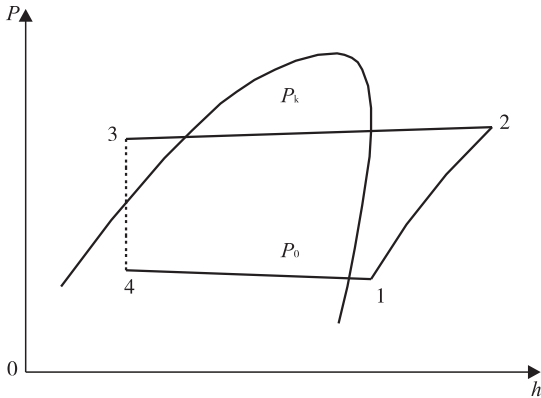


图2 系统循环压-焓图

Fig. 2 Pressure-enthalpy diagram of the system cycle

力变化比较明显.吸气压力升高是由当蒸发侧进水温度升高时,水与制冷剂间的换热效果变好,制冷剂蒸发量增加引起的;同时由于膨胀阀的调节作用,当制冷剂过热度增加时其开度会变大,导致流入蒸发器的制冷剂增多,也会直接引起压力的升高.

2.2 蒸发侧不同进水温度对系统吸/排气温度的影响

吸/排气温度随热水温度的变化见图4.由图4可知,当热水温度升高时,在3种蒸发温度进水条件下,系统的排气温度都是升高的,而吸气温度则是基本不变的.排气温度的升高主要是由流过压缩机的制冷剂循环流量减小,对压缩机的冷却作用不足引起的.吸气温度基本不变是由膨胀阀的调节作用使系统的过热度值保持恒定,而蒸发压力又基本不变引起的.

当蒸发侧进水温度降低时,吸气温度降低.这是由当水温降低时,蒸发器内制冷剂与水间的温差变小,二者间的热交换能力变差,从而蒸发器过热度变小,并且由于膨胀阀的主动调节作用,其开度变小引起的.蒸发侧进水温度变化时,排气温度的变化不大.

为了使系统安全运行,防止压缩机烧毁和蒸发器冻坏,有效延长设备使用寿命,热水的温

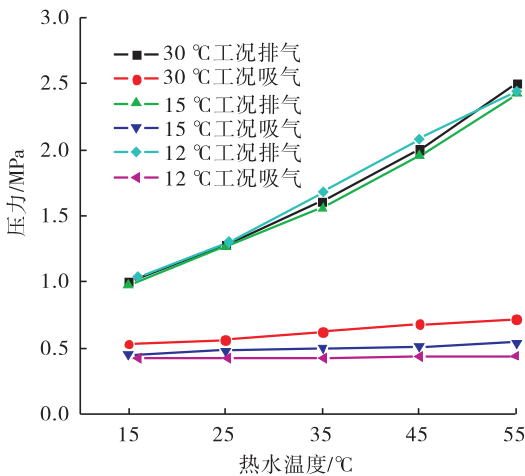


图3 吸/排气压力随热水温度的变化曲线

Fig. 3 The variation curves of suction/discharge pressure with hot water temperature

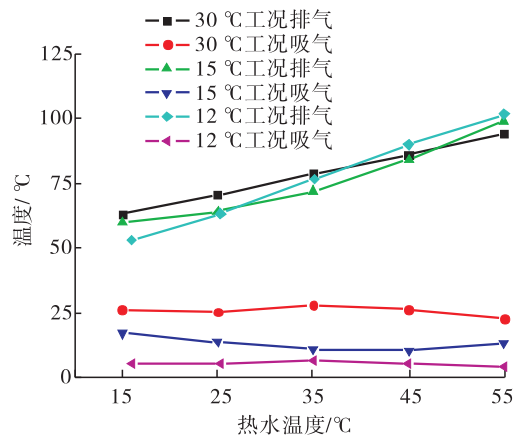


图4 吸/排气温度随热水温度的变化曲线

Fig. 4 The variation curves of suction/discharge temperature with hot water temperature

度不宜太高,蒸发侧进水温度也不宜过低.

2.3 蒸发侧不同进水温度对系统制热功率的影响

制热功率随热水温度的变化情况见图 5. 由图 5 可知,随着热水温度的上升,在 3 种蒸发侧进水温度条件下,系统的制热功率总体都是下降的. 出现这种情况主要是由系统制冷剂与热水之间的传热温差变小,传热效果变差引起的. 同时,输气系数的减小而引起的通过压缩机的制冷剂循环量的减少,也会引起系统总制热功率的降低.

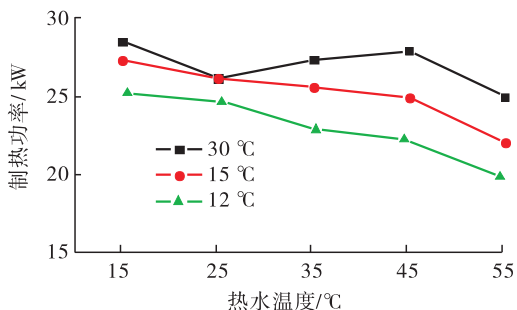


图 5 制热功率随热水温度的变化曲线

Fig. 5 The variation curves of thermal power with hot water temperature

蒸发侧进水温度越高,系统的制热功率越高. 这是由于蒸发侧进水温度越高,水与制冷剂的传热效果就越好,制冷剂气化度就越高,膨胀阀开度就越大,蒸发压力也就越高,系统压力差变小,压缩机的输气系数会变大,制冷剂循环量随之也变大,从而引起总制热功率的增加.

经计算可知,当蒸发侧进水温度分别为 12 °C, 15 °C, 30 °C 时,系统的制热功率分别为 22.83 kW, 25.95 kW, 27.31 kW.

2.4 蒸发侧不同进水温度对系统输入功率的影响

输入功率随热水温度的变化见图 6. 从图 6 可以看出,随着热水温度的升高,系统的输入功率也逐渐升高,且上升趋势非常明显. 这是由当压缩机的排气压力增大时,压力比增加,制冷剂

的单位质量压缩功增大引起的,这可以从图 2 所示的压-焓图上看出. 虽然由于输气系数的降低,通过压缩机的制冷剂流量有所减少,但此时制冷剂的单位质量压缩功对系统的输入功率有较大的影响,从而最终引起总输入功率的增加.

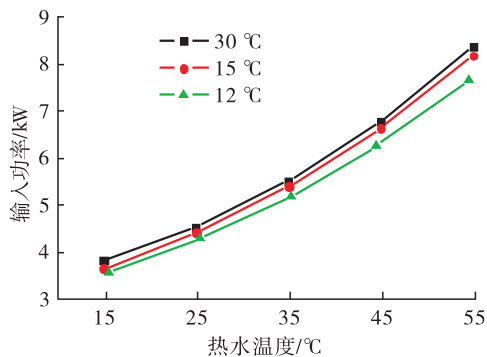


图 6 输入功率随热水温度的变化曲线

Fig. 6 The variation curves of input power with hot water temperature

蒸发侧水温越低,系统的输入功率越低. 这是由于当水温降低时,蒸发压力的降低会引起系统压力比的增加,导致压缩机输气系数的减小引起的;虽然从图 2 所示的压-焓图上可以看出,由于蒸发压力的下降,通过压缩机的制冷剂的单位质量压缩功会有所增加,但对系统输入功率的影响不大.

实验测得,当蒸发侧进水温度分别为 12 °C, 15 °C, 30 °C 时,系统输入功率分别为 5.30 kW, 5.58 kW, 5.84 kW. 相对于热水温度来说,蒸发侧进水温度对系统输入功率的影响较小.

2.5 蒸发侧不同进水温度对系统性能系数的影响

系统性能系数随热水温度的变化见图 7. 从图 7 可知,随着热水温度的上升,在 3 种蒸发侧进水温度条件下,由于制热功率的下降和输入功率的上升,系统的制热系数都是降低的.

当蒸发侧进水温度上升时,系统的制热系

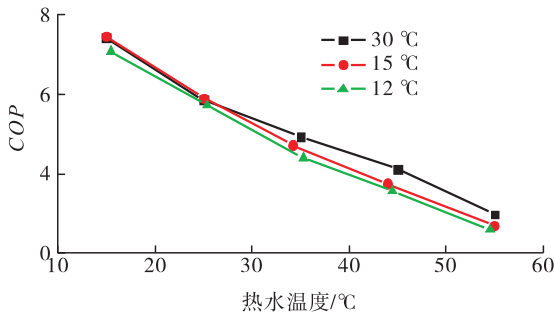


图7 系统性能系数随热水温度的变化曲线

Fig. 7 The variation curves of COP with hot water temperature

数是升高的,而当蒸发侧进水温度变化时,开始阶段差别不大,随着热水温度的不断升高,蒸发侧进水温度对系统性能的影响逐渐显著。

经过计算,在蒸发侧进水温度分别为 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工况下,系统的制热系数分别为 4.31 、 4.65 、 5.64 ,具有较好的节能效果。

3 结论

本文就不同的水源温度对水源热泵热水器热力性能的影响进行了研究,结论如下。

1)蒸发侧水温的变化对系统的吸气压力和吸气温度影响较大,而其对排气侧压力和温度的影响不大;随着热水温度的增加,系统的排气压力和排气温度均是迅速增加的,吸气压力略有升高,吸气温度变化不明显。

2)系统的制热功率、输入功率、性能系数都是随着蒸发侧进水温度的降低而减小,制热功率和性能系数随着热水温度的升高而逐渐降低。相对于热水温度来说,蒸发侧进水温度对系统输入功率的影响较小。当蒸发侧水温度分别为 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,系统的制热功率分别

为 22.83 kW 、 25.95 kW 、 27.31 kW ;系统的输入功率分别为 5.30 kW 、 5.58 kW 、 5.84 kW ;系统的制热系数分别为 4.31 、 4.65 、 5.64 。

总之,水源热泵热水器运行稳定,可达到良好的节能减排效果。

参考文献:

- [1] 赵玉文. 21世纪我国太阳能利用发展趋势[J]. 中国电力, 2000, 33(9): 73.
- [2] HUANG J, CHYNG J P. Long term performance of solar assisted heat pump water heater[J]. Renewable Energy, 2003, 29: 633.
- [3] 郭粉英, 朱兴旺, 仇富强. 循环加热式空气源热泵热水器运行性能的试验研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2009, 24(4): 71.
- [4] 景洪. “节能”是道坎更是机遇——兼谈空气源热泵器技术的前景[J]. 现代家电, 2004(16): 19.
- [5] 孔祥雷, 周培根, 陈育平. 一种回收排水热的新型热泵式热水器的设计[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2009, 23(5): 407.
- [6] 雷博, 董建锴, 沈德安, 等. 家用淋浴污水源热泵热水器系统实验[J]. 暖通空调, 2014(4): 14.
- [7] 仝高强, 朱兴旺, 苏宇贵, 等. 循环加热污水源热泵热水器运行性能的试验研究[J]. 流体机械, 2014(5): 71.
- [8] 王健敏, 陈伟钦, 林水荣, 等. 生活废热水余热利用的实验研究[J]. 制冷, 2014(3): 30.
- [9] 姜云涛, 马一太, 刘和成, 等. 高效换热的 CO_2 水源热泵系统的实验研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(7): 1125.



引用格式:尹振华,苏小平,王强.新能源汽车电池组液冷板换热分析与结构优化[J].轻工学报,2017,32(4):93-99.

中图分类号:U469 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.014

文章编号:2096-1553(2017)04-0093-07

新能源汽车电池组液冷板换热分析与结构优化

Thermal analysis and structure optimization for the new energy vehicle
battery cooling plate

尹振华,苏小平,王强

YIN Zhen-hua, SU Xiao-ping, WANG Qiang

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816

School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 211816,
China

关键词:

新能源汽车;液冷板;
换热效率

Key words:

new energy vehicle;
cooling plate;
heat transfer efficiency

摘要:采用三维、定常、不可压流体流动的控制方程,建立新能源汽车电池组液冷板换热数学模型;运用该模型,选择乙二醇水溶液为冷却介质,初始温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$,进口质量流量为 0.179 kg/s 的边界条件进行换热分析,表明换热效果良好,但存在换热效率较低、液冷板质量较大等问题;将原有方案内部格栅结构改为板翅结构,采用正交试验对内部结构进行分析与优化,使液冷板减重 13.9% ,传热面积增大,换热功率提高了 11.36% ,达到了优化设计之目的。

收稿日期:2017-02-10

作者简介:尹振华(1992—),男,江苏省连云港市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为汽车流体与流体噪声。

通信作者:苏小平(1965—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,博士后,博士生导师,主要研究方向为机械产品多体动力学仿真与汽车 NVH。

Abstract: By using the 3D control equations of incompressible fluid flow, a mathematical model of a new energy automotive battery cooling plate heat transfer was established. Using this model, selection of glycol water solution as cooling medium, at initial temperature of 15 °C, with the boundary condition of the quality of imported flow heat of 0.179 kg/s transfer analysis was made. The heat transfer effect is good, but there were problems of low heat transfer efficiency and large cooling plate quality. The original scheme of internal grid structure was changed to plate fin structure and internal structure was analyzed and optimized by orthogonal test. The cooling plate weight was reduced by 13.9% after optimization. Because the heat transfer area increases, heat power increased by 11.36% to achieve the purpose of optimization design.

0 引言

随着新能源汽车的问世,电池组的短路起火和热失控等问题严重制约了电动汽车的发展与使用^[1],于是,电池组的热管理逐渐成为研究的热点.电池组温度的均匀一致性对电池组使用性能和安全性能的影响很大,也直接影响电池组的使用寿命.因此,电池组需要热管理系统对工作温度进行合理调制、低温加热与高温冷却,以保证电池组使用的安全性和动力性最优.电池组热管理系统的散热方式主要分为空冷、液冷和相变材料冷却^[2],目前应用比较广泛的是空冷和液冷.与空冷相比,液冷方式传热效率更高,且对电池摆放位置不敏感,但其设计较为复杂,成本较高且密封要求高.空冷可满足普通工况下的散热要求,而对于复杂工况,唯液冷才能达到散热要求,因此,电池组液冷方式有很好的发展前景.特斯拉公司的 Roadster 纯电动汽车和通用汽车公司的 Volt 混合动力汽车其电池组热管理系统采用的都是液冷散热方案^[3].

新能源汽车电池组的使用安全性问题主要是散热问题,为了研究电池的生热与散热,传统的热成像与植入热电偶等采集热信息方法已无法满足要求^[4].随着计算机仿真技术的发展,电池的生热与散热都可以建模仿真,这为动力电池的设计与安全性的提高提供了技术支撑.

本文拟研究新能源汽车电池组在复杂工况下的液冷系统换热能力,通过改变内部流道结

构来提高换热功率,以期达到提高散热效率和减少结构质量的目的.

1 电池组液冷板建模

1.1 模型结构

以某新能源汽车镍氢电池组冷却模块为研究对象,其散热方式为液体介质板式冷却,冷却介质为体积浓度 50% 的乙二醇水溶液.其工作结构如图 1a) 所示,液冷板传热面与电池组直接接触,液冷板通过进口流入冷却液、带走热量,达到冷却的目的.

当温度超过 50 °C 时,镍氢电池充电效率和寿命都会大大降低,温度在 0 ~ 40 °C 时,镍氢电池的放电效率最高^[5].因此,本文研究镍氢电池组表面温度为 50 °C 时液冷板的散热情况,所建立的电池组散热三维模型如图 1b) 所示.

液冷板中有 4 个传热面与电池组直接接触,如图 1b) 中所示标识面.铝的密度低,导热系数为 237 W/(m · K),是良好的导热材料,因

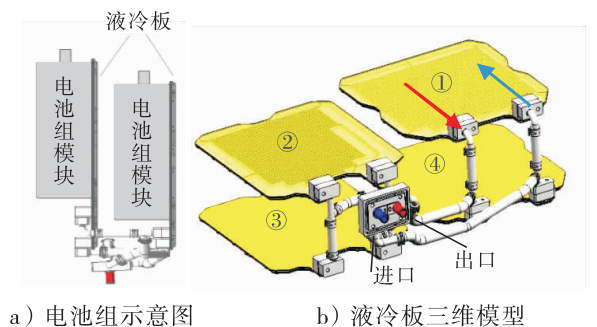


图 1 电池组液冷系统模型

Fig. 1 Battery cooling in three-dimensional model

此液冷板的内部格栅和受热板材料均为铝质材料。液冷板结构参数如下:液冷板长(图 b)中①)318 mm,液冷板宽(图 b)中①)297 mm,液冷板厚度 10 mm,内部格栅长 253 mm,格栅厚度 2 mm,内部格栅高 6.5 mm,内部格栅间隔 4.2 mm,进、出口半径 6 mm,液冷板受热面积 $4 \times 0.095 \text{ m}^2$ 。

1.2 控制方程与湍流模型

液冷板换热模拟分析采用三维、定常、不可压流体流动的控制方程建立数学模型,以使用计算流体动力学(CFD)进行换热分析。

通过雷诺平均法对 N-S 方程进行处理,得到平均连续性控制方程^[6]。此外,还有如下控制方程。

连续性方程:

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0$$

式中, U_i 表示平均速度; x_i 表示坐标, $i = 1, 2, 3, \dots$ 。

动量方程:

$$\rho \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} U_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_r \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \right]$$

式中, ρ 表示密度; μ 表示动力黏度;湍流强度系数 $\mu_r = \rho C_\mu k^2 / \varepsilon$, k 表示湍动能, ε 表示湍动能耗散率,模型常数 $C_\mu = 0.09$ 。

标准 $k-\varepsilon$ 湍流模型如下。

湍动能运输方程:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k U_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_r}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - \rho \varepsilon$$

式中, σ_k 表示湍动能对应的普朗特数,湍动能

的产生项 $G_k = \mu_r \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_j}$ 。

湍动能耗散率方程:

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \varepsilon U_i)}{\partial x_i} =$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_r}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{C_{1\varepsilon} \varepsilon}{k} G_k - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$$

式中,湍动能耗散率的普朗特数 $\sigma_\varepsilon = 1.3$; $C_{1\varepsilon}$ 和 $C_{2\varepsilon}$ 为经验常数, $C_{1\varepsilon} = 1.44$, $C_{2\varepsilon} = 1.92$ 。

能量方程:

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho T U_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{\mu}{Pr} + \frac{\mu_r}{\sigma_T} \right) \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] + S_T$$

式中, Pr 为普朗特数, σ_T 表示温度对应的普朗特数, S_T 为能量源项。

2 电池组液冷板换热分析

电池组液冷板换热分析的主要工作流程^[7]:首先根据镍氢电池的热管理要求,通过 UG 建立冷板系统的三维模型,为分析简便,在不影响主要分析的条件下对流体部分做适当的简化处理。在 CFD 分析软件 STAR CCM + 中,使用包面抽取计算域并进行网格的划分。由于只分析稳态传热,故选择标准 $K-\varepsilon$ 湍流模型,设定出口温度、系统压降和换热功率等监测参数。

2.1 换热分析的边界条件

液体传热介质常用的有水、乙二醇溶液和油类等。乙二醇具有无色、无味、低挥发性和低腐蚀性等特点,是易溶于水的有机化合物^[8],常用作汽车防冻剂。本文液冷板使用的冷却介质是体积浓度为 50% 的乙二醇水溶液,其沸点为 $107.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (100.7 kPa 条件下),凝固点为 $-33.8 \text{ }^\circ\text{C}$,在不同温度下的物理属性见表 1。

由表 1 可知,乙二醇水溶液的动力黏度与普朗特数随温度变化较大。为模拟准确,边界条件中可以输入动力黏度和普朗特数与温度的函数关系。采用 Matlab 非线性回归得到其函数关系^[9]。

动力黏度与温度的函数关系为

$$\mu = (1.0739 + \exp(1.943 + (-0.0446) \times (T - 273.15))) \times 0.001$$

普朗特数与温度的函数关系为

$$Pr = 9.3284 + \exp(4.1198 + (-0.0459) \times$$

表1 不同温度下体积浓度为50%的
乙二醇水溶液的物理性质

Table 1 Physical properties of 50%
ethylene glycol solution

温度 /°C	动力黏度 /(mPa·s)	比热/ (kJ·(kg·K) ⁻¹)	导热系数 /(W·(m·K) ⁻¹)	普朗特 数 Pr
10	5.50	3.242	0.373	47.804
20	3.94	3.281	0.380	34.019
30	2.94	3.319	0.387	25.214
40	2.26	3.358	0.394	19.262
50	1.78	3.396	0.399	15.150
60	1.41	3.435	0.404	12.159

$$(T - 273.15)$$

式中, μ 表示动力黏度/(Pa·s), T 为温度/K.

冷却介质的初始条件: 环境温度为 25 °C, 密度为 1 071. 11 kg/m³, 导热系数为 0.384 W/(m·K), 比热为 3300 J/(kg·K), 动力黏度与普朗特数分别输入其函数表达式.

用 CFD 分析流体换热需要提取模型的流体域, 该模型为较复杂的装配体, 不能直接抽取, 可以采用 STAR CCM + 软件的包面功能抽取, 再选择多面体网格模型, 并设置壁面边界层. 其传热部分需要进行局部加密处理, 最终划分网格体单元数约为 406 万个.

由于只分析稳态换热, 因此选择 $K-\varepsilon$ 湍流模型进行三维定常计算. 在初始条件中, 冷却介质的初始温度为 15 °C, 设定质量流量入口, 则进口质量流量为 0.179 kg/s. 选择压力出口, 出口压力为 0 Pa, 温度为 300 K. 液冷板主要由上表面和内部格栅结构进行热传递, 其材料均为铝质, 其上表面直接与电池组接触, 表面温度为 50 °C; 内部隔板为间接传热, 设置为对流传热, 导热系数为 237 W/(m·K), 其他非传热部分设为绝热壁面.

2.2 换热分析结果

经过迭代 800 步, 监测得压降、出口温度和换热功率均趋于稳定, 且残差达到收敛标准

1E-4, 计算收敛. 根据监测可以得到, 出口温度为 29.46 °C, 系统压降为 7506 Pa, 换热功率为 8540 W. 试验测量的出口温度为 28.3 °C, 进口压力为 7730 Pa, 计算与试验测量值存在一点误差, 但在可接受范围之内. 为了更好地观察液冷板内部流动等情况, 取截面 ($Z = 0.055$ m) 观察图 1b) ①板的温度、流动压力分布情况, 如图 2 所示.

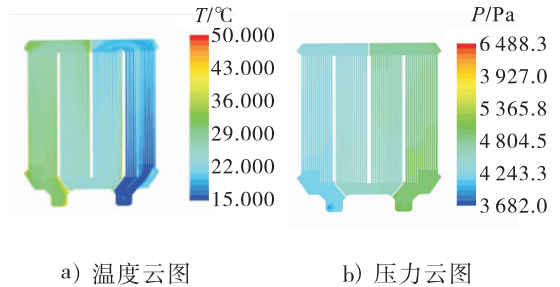


图 2 换热分析结果局部截面图

Fig. 2 Local section of heat transfer analysis

从图 2 a) 可知, 经过与恒温 50 °C 的受热板和隔板对流换热后, 冷却液出口温度在 29 °C 左右, 入口温度 15 °C, 故温差达 14 °C, 换热效果良好. 在压力云图中, 截面的压力分布在 3500 ~ 4500 Pa, 冷却液进入部分较大, 整体分布较为均匀, 说明冷却液流动顺畅. 但现有结构存在换热效率稍低、液冷板质量较大等问题. 根据工程经验, 增大冷却介质与金属结构接触面可有效提高换热效率. 现有液冷板内部流道间隔板结构较厚, 若从结构角度进行改进, 有望在提高换热效率的同时减轻液冷板质量.

3 电池组液冷板内部结构的改进与优化

3.1 内部结构改进方案

原电池组液冷板内部结构为格栅, 相对于格栅结构, 板翅式结构具有传热效率高、温度控制性较好、结构紧凑等特点, 广泛应用于汽车换热器、冷凝器等方面, 因此改原有的格栅式内部结构为板翅式结构.

在液冷板中, 换热面积越大, 换热系数越

大,换热效果越好,因此,以换热和流通的综合指标为优化目标,其目标函数为

$$Q(X) = \sqrt{A/\Delta p}$$

式中, A 为接触换热面积, Δp 为系统压降, X 为结构优化变量.

约束条件包括尺寸约束条件和性能约束条件.设计其尺寸约束条件为

$$a \leq l_i \leq b \quad c \leq r_i \leq d \quad e^\circ \leq \alpha_i \leq f^\circ$$

($i = 1, 2, 3, \dots; a, b, c, d, e, f$ 为常数)

式中, l_i 为翅片底面宽度; r_i 为翅片底面与斜面间弯曲半径; α_i 为斜面的竖直夹角.

设计其性能约束条件的质量要求为

$$G_0 \geq G_i (i = 1, 2, 3, \dots).$$

3.2 优化设计与分析

现以板翅结构的波纹板进行正交试验设计与分析.改进结构如图3所示,板长 L_1 为257 mm,设计宽度 B_1 为 (66 ± 1) mm,高度 h 为6.5 mm.结合实际条件和减重目标,板厚度 t 取0.8 mm.由于波纹板斜面宽度和其垂直角度成三角函数关系,为简化优化过程,只对波纹板顶面和底面宽度 l (因素A)、弯曲半径 r (因素B)和斜面板的垂直夹角 α (因素C)3个因素进行正交试验分析.正交试验因素与水平见表2.

根据正交试验因素与水平表设计试验,经过9次不同试验模拟得到换热功率情况,并估算出其内部结构质量,得到正交试验结果(见表3).在数值分析软件 Statistica 中进行正交试验设计与分析,采用 Taguchi 法分析得到3个因素分别对应内部结构质量和系统换热功率的极差图,如图4所示.

根据图4a)可以得到最优的试验方案为 $A_1B_2C_2$,而从图4b)得到的最优方案为 $A_1B_1C_2$.因为该液冷板的主要功能是换热,因此最终确定换热最优方案为 $A_1B_2C_2$,而此时质量虽然不是最优的,但也已经达到减重的目的.最终确定优化结果为: $l = 2.0$ mm, $r = 1.1$ mm, $\alpha = 20^\circ$;根

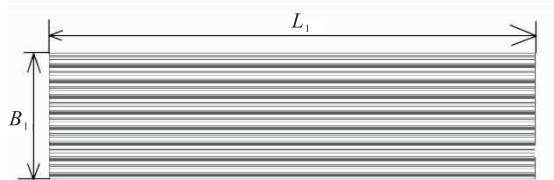


图3 改进结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of improved structure

表2 试验因素与水平

Table 2 Experimental factors and levels

水平	因素 A/mm	因素 B/mm	因素 C/(°)
1	2.0	1.0	30
2	2.1	1.1	20
3	2.2	1.2	10

表3 $L_9(3^4)$ 正交试验结果表

Table 3 $L_9(3^4)$ orthogonal test result table

试验号	因素 A	因素 B	因素 C	质量 m/kg	换热功率 Q/W
1	1	1	1	1.371	9491
2	1	2	2	1.366	9511
3	1	3	3	1.376	9503
4	2	1	2	1.382	9491
5	2	2	3	1.394	9497
6	2	3	1	1.407	9502
7	3	1	3	1.392	9494
8	3	2	1	1.404	9495
9	3	3	2	1.415	9493

据优化后的内部结构方案,重新布置液冷板内部结构.

4 电池组液冷板优化后结果分析

在初始条件与边界条件相同的情况下,对改进优化后的液冷板内部结构进行换热分析.取相同位置截图,观察改进前后液冷板图1b)中①板内部温度压力分布情况,如图5所示.由图5a)可知,改进后温度分布改善,液体温度有

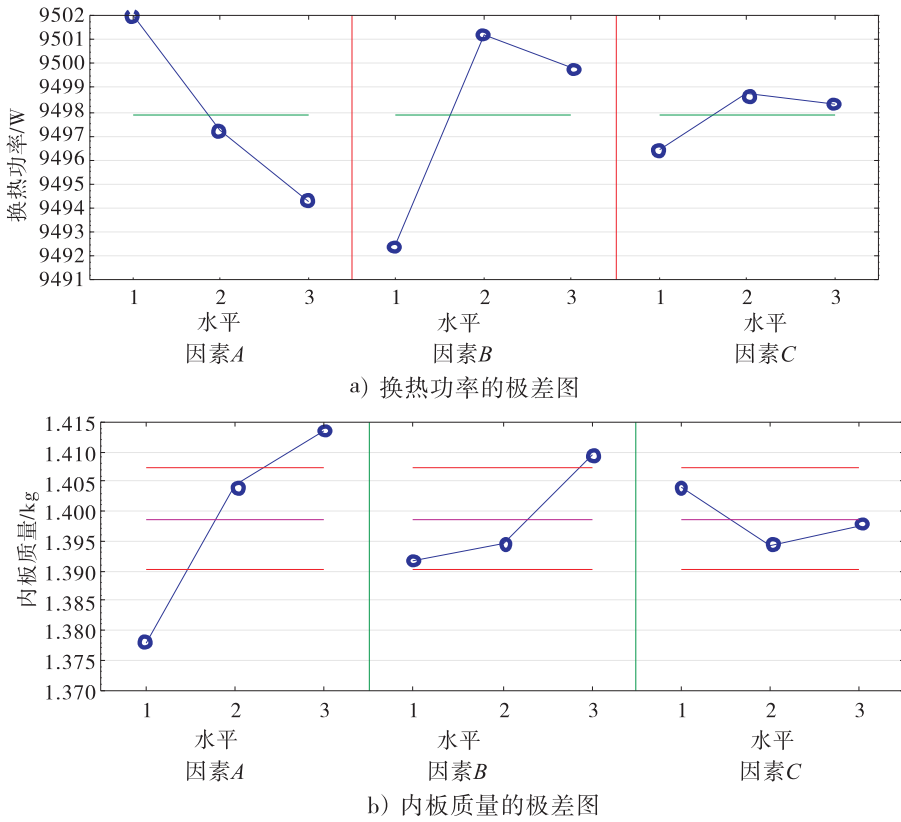


图4 正交试验分析极差图

Fig.4 The range chart of orthogonal experiment analysis

所升高,说明相同条件下换热效率显著提高. 由图5b)可知,改进后的截面压力由原来的6488 Pa下降为6257 Pa,说明优化后图1b)中①板内部流动更为顺畅.

当迭代收敛后,由各监测量报告可绘制图6所示改进前后液冷板监测参数曲线图. 由图6a)可知,改进后温度约为31℃,比原方案(约29℃)提高了5.59%. 由图6b)可知,改进后系统压降为7805 Pa,比原方案(7506 Pa)增大3.98%,说明改进后系统的流动压力增大了. 由图6c)可知,改进后换热功率为9511 W,比原方案(8540 W)增加约1000 W,提高了11.36%,达到设计要求.

综上可得,液冷板改进优化内部结构,虽然系统内流阻增大,但换热效果有了明显提升. 同时,内部结构的质量由1.58 kg降至1.36 kg,下降了13.9%,达到了提高换热效率且减重的目的.

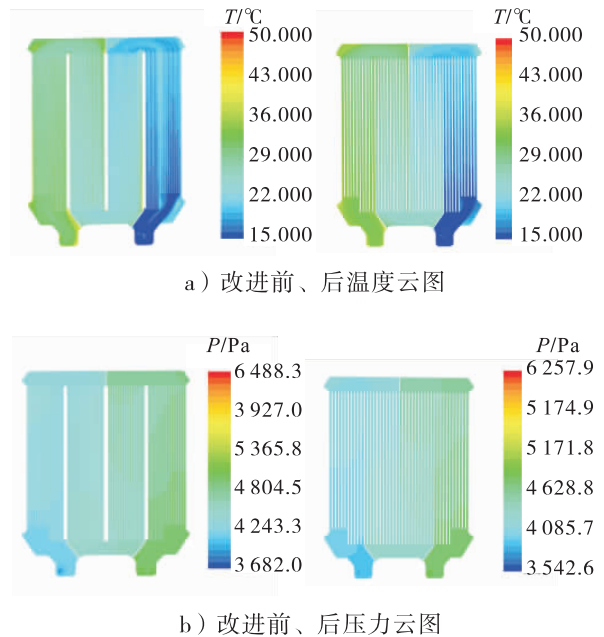


图5 改进前后液冷板截面温度、压力对比图
Fig.5 Comparison of temperature and pressure of cooling plate before and after improvement

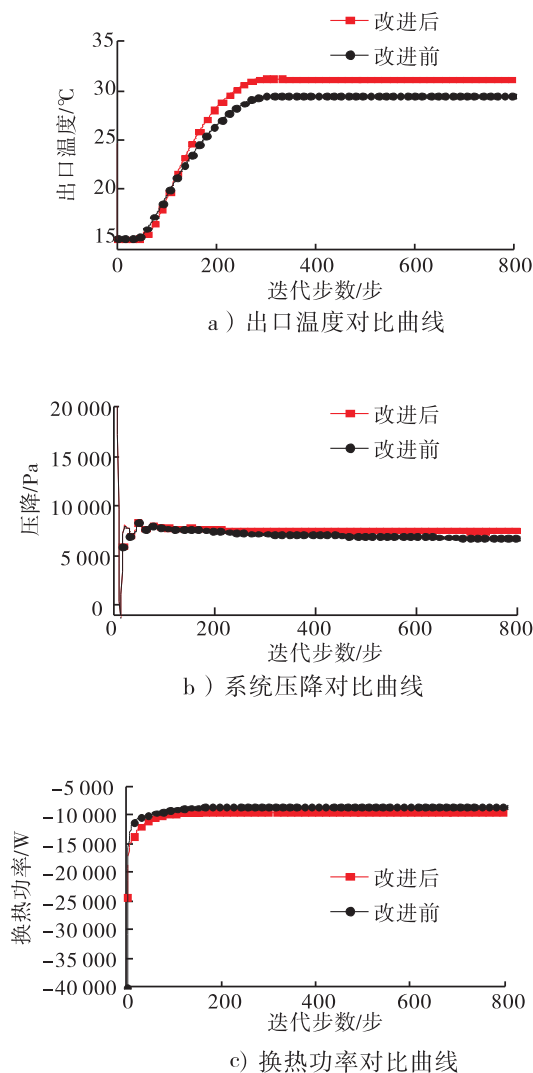


图6 改进前后液冷板监测参数曲线

Fig.6 Monitoring parameter curves of cooling plate before and after improvement

5 结论

本文借助 CFD 分析新能源汽车电池组热管理系统液冷散热方式下的液冷板换热效果,进而将液冷板内部格栅结构改进为板翅式结构,再基于正交试验分析优化设计,最终确定内部结构参数最优值。

经计算,优化后内部结构减重 13.9%,减少了整车质量,可降低油耗,提高了能源经济

性。对改进内部结构后的液冷板做相同边界条件的换热模拟,结果表明,虽然系统内流阻略有增大,但换热功率提高 11.36%。这说明该优化方案效果明显,达到了既提高换热效率又减少质量的目的。

参考文献:

- [1] 霍宇涛,饶中浩,刘新健,等. 基于液体介质的电动汽车动力电池热管理研究进展[J]. 新能源进展,2014(2):135.
- [2] RAO Z H, WANG S F, ZHANG Y L. Simulation of heat dissipation with phase change material for cylindrical power battery[J]. Journal of the Energy Institute, 2012, 85(1):38.
- [3] 赵文销,吴双群,赵丹平,等. 车用电池箱液冷系统仿真设计[J]. 汽车实用技术,2015(7):70.
- [4] 曹姿娟. 动力电池热管式散热器的数值模拟分析[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [5] 徐晓明,赵又群. 基于双进双出流径液冷系统散热的电池模块热特性分析[J]. 中国机械工程,2013,24(3):313.
- [6] 吴宏,李育隆,杨凯. 电动汽车电池箱通风冷却结构的研究[J]. 汽车工程,2012,34(6):556.
- [7] 彭影,黄瑞,俞小莉,等. 电动汽车锂离子动力电池冷却方案的对比研究[J]. 机电工程,2015,32(4):537.
- [8] KIZILEL R, LATTEL A, SABBAH R, et al. Passive control of temperature excursion and uniformity in high-energy Li-ion battery packs at high current and ambient temperature[J]. Journal of Power Sources, 2008, 83:370.
- [9] GIULIANO M R, PRASAD A K, ADVANI S G. Experimental study of an air-cooled thermal management system for high capacity lithium-titanate batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 213:296.



引用格式:程春蕊,李庆宾,毛北行. 一类分数阶系统的有限时间混沌同步[J]. 轻工学报, 2017,32(4):100-104.

中图分类号:O482.4 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.015

文章编号:2096-1553(2017)04-0100-05

一类分数阶系统的有限时间混沌同步

Finite-time chaos synchronization control of a class of fractional order systems

程春蕊,李庆宾,毛北行

CHENG Chun-rui, LI Qing-bin, MAO Bei-xing

关键词:

混沌系统;分数阶;有限时间混沌同步

郑州航空工业管理学院 理学院,河南 郑州 450046

College of Science, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046, China

Key words:

chaos system; fractional order; finite-time; chaos synchronization

摘要:基于 Lyapunov 稳定性理论和分数阶微积分的相关理论,研究了一类分数阶系统的有限时间混沌同步,得到了主从系统有限时间快速同步的两个充分条件.数值仿真结果证明了该方法的有效性.

收稿日期:2016-07-23;修回日期:2017-03-09

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(11501525);河南省高等学校重点科研项目(16B110014;17A110034);郑州航空工业管理学院青年科研基金项目(2014113002;2015113001)

作者简介:程春蕊(1981—),女,山东省曹县人,郑州航空工业管理学院讲师,主要研究方向为复杂网络与混沌同步.

Abstract: The finite-time synchronization control problem of a class of fractional order chaos system was studied based on Lyapunov stability theory and fractional order system theory. Two sufficient conditions for fast synchronization of master-slave systems were gotten. Numerical simulation result verified the effectiveness of the proposed method.

0 引言

最近 20 年来,分数阶混沌系统逐步成为研究的热点^[1-6],现实应用中,混沌系统在有限时间内达到快速同步更具实际意义和挑战性. 辛道义等^[7]研究了一类非线性系统的有限时间稳定性问题;杨仁明等^[8]研究了一类非线性时滞系统的有限时间稳定性;李洁等^[9]研究了混沌系统的快速收敛有限时间滑模自适应控制问题;P. A. Mohammad^[10]研究了一类分数阶不确定系统的有限时间鲁棒混沌同步问题,给出了控制律的设计和实现快速同步的条件;毛北行等^[11-12]研究了一类复杂网络系统的有限时间混沌同步问题和一类具有非线性耦合的复杂网络混沌系统的有限时间混沌同步问题. 但上述文献研究的都是整数阶混沌系统,有关分数阶混沌系统的有限时间混沌同步问题研究较少. 鉴于此,本文拟研究一类分数阶混沌系统的有限时间混沌同步,基于 Lyapunov 稳定性理论和分数阶微积分的相关理论,证明主从系统有限时间快速同步的两个充分条件,并用数值仿真验证方法的有效性.

1 分数阶混沌系统的有限时间同步

定义 1^[13] Caputo 分数阶导数定义为

$${}_c D_{t_0, t}^\alpha = D_{t_0, t}^{-(n-\alpha)} \frac{d^n}{dt^n} x(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_{t_0}^t (t-\tau)^{n-\alpha-1} x^{(n)}(\tau) d\tau$$

$$n-1 < \alpha < n \in Z^+$$

研究如下分数阶混沌系统:

$$D^\alpha x(t) = Ax(t) + f(x(t), t) \quad (1)$$

其中, $\alpha \in (0, 1)$, $f(x(t), t)$ 是一般的非线性函

数, $x(t) \in R^n$ 为系统状态, 将上述系统作为主系统, 从系统设计为

$$D^\alpha y(t) = Ay(t) + f(y(t), t) + u(t) \quad (2)$$

其中, $u(t)$ 为控制输入. 定义误差变量 $e(t) = y(t) - x(t)$, (2) 式减去 (1) 式得到误差系统方程

$$D^\alpha e(t) = Ae(t) + f(y(t), t) - f(x(t), t) + u(t) \quad (3)$$

引理 1^[14] $x_i \in R, i = 1, 2, \dots, n, 0 < p \leq 1$ 为实数, 则下述不等式成立:

$$\left(\sum_{i=1}^n |x_i| \right)^p \leq \sum_{i=1}^n (|x_i|)^p$$

定理 1 设

$$u(t) = -Ae(t) + f(x(t), t) - f(y(t), t) - D^{\alpha-1} [ke(t) + l|e(t)|^\mu \text{sgn}(e(t))]$$

则误差系统 (3) 的轨迹将在有限时间 T 内收敛至坐标原点, 其中

$$T \leq \frac{1}{\rho(1-\mu)} \ln \left(\frac{\rho \|e(0)\|_1^{1-\mu} + v}{v} \right)$$

证明 设 Lyapunov 函数 $V(t) = \|e(t)\|_1$, 求得

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \text{sgn}^T(e(t)) \dot{e}(t) = \text{sgn}^T(e(t)) D^{1-\alpha} (D^\alpha e(t)) = \\ &= \text{sgn}^T(e(t)) D^{1-\alpha} [Ae(t) + f(y(t), t) - f(x(t), t) + u(t)] \leq \\ &= -\text{sgn}^T(e(t)) D^{1-\alpha} [D^{\alpha-1} [ke(t) + l|e(t)|^\mu \text{sgn}(e(t))]] \end{aligned}$$

因为 $e(t) \neq 0$ 时, $\text{sgn}^T(e(t)) \text{sgn}(e(t)) = 1$, 故有

$$\begin{aligned} \dot{V} &\leq (k|e(t)| + l|e(t)|^\mu) \Rightarrow \dot{V} \leq \\ &= - \left(\sum_{i=1}^n k_i |e_i| + \sum_{i=1}^n l_i |e_i|^\mu \right) \end{aligned}$$

由引理 1 得到

$$\begin{aligned} \dot{V} &\leq -\left(\rho \sum_{i=1}^N |e_i| + v\left(\sum_{i=1}^N |e_i|\right)^\mu\right) = \\ &-\rho \|e(t)\|_1 - v \|e(t)\|_1^\mu \leq -\rho \|e(t)\|_1 \end{aligned}$$

其中, $\rho = \min\{k_i(i = 1, 2, \dots, N)\}$, $v = \min\{l_i(i = 1, 2, \dots, N)\}$.

由上述不等式得到

$$\dot{V}(t) = \frac{d \|e(t)\|_1}{dt} \leq$$

$$-\rho \|e(t)\|_1 - v \|e(t)\|_1^\mu$$

故有

$$\begin{aligned} dt &\leq \frac{-d \|e(t)\|_1}{\rho \|e(t)\|_1 + v \|e(t)\|_1^\mu} = \\ &-\frac{\|e(t)\|_1^{-\mu} \cdot d \|e(t)\|_1}{\rho \|e(t)\|_1^{1-\mu} + v} = \\ &-\frac{1}{1-\mu\rho} \frac{d \|e(t)\|_1^{1-\mu}}{\|e(t)\|_1^{1-\mu} + v} \end{aligned} \quad (4)$$

对④式两边从0到T积分, $e(T) = 0, T = \max\{t_i(i = 1, 2, \dots, N)\}$, 得

$$\begin{aligned} T &\leq -\frac{1}{1-\mu} \int_{e(0)}^{e(T)} \frac{d \|e(t)\|_1^{1-\mu}}{\rho \|e(t)\|_1^{1-\mu} + v} = \\ &-\frac{1}{\rho(1-\mu)} \ln[\rho \|e(t)\|_1^{1-\mu} + v] \Big|_{e(0)}^{e(T)} = \\ &\frac{1}{\rho(1-\mu)} \ln\left(\frac{\rho \|e(0)\|_1^{1-\mu} + v}{v}\right) \end{aligned}$$

证毕.

2 分数阶不确定混沌系统的有限时间同步

以下研究分数阶不确定混沌系统:

$$D^\alpha x(t) = Ax(t) + f(x(t), t) + \Delta f(x(t), t) \quad (5)$$

将系统⑤作为主系统,设计从系统为

$$D^\alpha y(t) =$$

$$Ay(t) + f(y(t)) + \Delta f(y(t), t) + u(t)$$

得到误差系统方程为

$$\begin{aligned} D^\alpha e(t) &= Ae(t) + f(y(t), t) - f(x(t), t) + \\ &\Delta(f(y(t), t) - f(x(t), t)) + u(t) \end{aligned} \quad (6)$$

假设 1 $\|D^{1-\alpha}(\Delta f(y(t), t) - \Delta f(x(t), t))\| \leq \gamma$, 其中 γ 为 > 0 的常数.

定理 2 设

$$u(t) = -Ae(t) + f(x(t)) - f(y(t)) - D^{\alpha-1}[ke(t) + (\gamma + l|e(t)|^\mu) \text{sgn}(e(t))]$$

则误差系统⑥的轨迹将在有限时间T内收敛至坐标原点, 其中

$$T \leq \frac{1}{\rho(1-\mu)} \ln\left(\frac{\rho \|e(0)\|_1^{1-\mu} + v}{v}\right)$$

证明 设 Lyapunov 函数 $V(t) = \|e(t)\|_1$, 求导得

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \text{sgn}^T(e(t))\dot{e}(t) = \\ &\text{sgn}^T(e(t))D^{1-\alpha}(D^\alpha e(t)) = \\ &\text{sgn}^T(e(t))D^{1-\alpha}[Ae(t) + f(y(t), t) - \\ &f(x(t), t) + \Delta(f(y(t), t) - \\ &f(x(t), t)) + u(t)] \leq \\ &\text{sgn}^T(e(t))\gamma - \text{sgn}^T(e(t))D^{1-\alpha}[D^{\alpha-1}[ke(t) + \\ &(\gamma + l|e(t)|^\mu) \text{sgn}(e(t))]] \end{aligned}$$

因为 $e(t) \neq 0$ 时, $\text{sgn}^T(e(t)) \text{sgn}(e(t)) = 1$, 故有

$$\begin{aligned} \dot{V} &\leq -(k|e(t)| + l|e(t)|^\mu) \Rightarrow \dot{V} \leq \\ &-\left(\sum_{i=1}^N k_i |e_i| + \sum_{i=1}^N l_i |e_i|^\mu\right) \end{aligned}$$

由引理1可得

$$\begin{aligned} V &\leq -\left(\rho \sum_{i=1}^N |e_i| + v\left(\sum_{i=1}^N |e_i|\right)^\mu\right) = \\ &-\rho \|e(t)\|_1 - v \|e(t)\|_1^\mu \leq -\rho \|e(t)\|_1 \end{aligned}$$

其中, $\rho = \min\{k_i(i = 1, 2, \dots, N)\}$, $v = \min\{l_i(i = 1, 2, \dots, N)\}$.

以下证明同定理1, 略.

3 数值仿真

以分数阶 Lorenz 系统为例:

$$\begin{cases} D_t^\alpha x_1 = a(x_2 - x_1) \\ D_t^\alpha x_2 = bx_1 - x_1x_3 - x_2 \\ D_t^\alpha x_3 = x_1x_2 - cx_3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} D_t^\alpha y_1 = a(y_2 - y_1) + u_1 \\ D_t^\alpha y_2 = by_1 - y_1 y_3 - y_2 + u_2 \\ D_t^\alpha y_3 = y_1 y_2 - cy_3 + u_3 \end{cases}$$

其误差方程为

$$\begin{cases} D_t^\alpha e_1 = a(e_2 - e_1) + u_1 \\ D_t^\alpha e_2 = be_1 - y_1 y_3 + x_1 x_3 - e_2 + u_2 \\ D_t^\alpha e_3 = y_1 y_2 - x_1 x_2 - ce_3 + u_3 \end{cases}$$

其中, a, b, c 为参数, 当 $\alpha = 0.93, a = 10, b = 28, c = 8/3$ 时系统呈现混沌态.

$$A = \begin{bmatrix} -10 & 10 & 0 \\ 28 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -8/3 \end{bmatrix}$$

$$f(x) = \begin{bmatrix} 0 \\ -x_1 x_3 \\ x_1 x_2 \end{bmatrix} \quad f(y) = \begin{bmatrix} 0 \\ -y_1 y_3 \\ y_1 y_2 \end{bmatrix}$$

依据定理 1 设计控制器

$$u(t) = -Ae(t) + f(x(t), t) - f(y(t), t) - D^{\alpha-1} [ke(t) + l|e(t)|^\mu \text{sgn}(e(t))]$$

其中, $l = 1.5, k = 1.5, \gamma = 0.5, \mu = 0.95$, 初始状态值 $(e_1(0), e_2(0), e_3(0)) = (2, 1, 1)$, 系统误差如图 1 所示.

定理 2 以如下系统为例:

$$\begin{cases} D_t^\alpha x_1 = a(x_2 - x_1) + \Delta f_1 \\ D_t^\alpha x_2 = bx_1 - x_1 x_3 - x_2 + \Delta f_2 \\ D_t^\alpha x_3 = x_1 x_2 - cx_3 + \Delta f_3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} D_t^\alpha y_1 = a(y_2 - y_1) + \Delta f_1 + u_1 \\ D_t^\alpha y_2 = by_1 - y_1 y_3 - y_2 + \Delta f_2 + u_2 \\ D_t^\alpha y_3 = y_1 y_2 - cy_3 + \Delta f_3 + u_3 \end{cases}$$

其误差方程为

$$\begin{cases} D_t^\alpha e_1 = a(e_2 - e_1) + \Delta f(y_1) - \Delta f(x_1) + u_1 \\ D_t^\alpha e_2 = be_1 - y_1 y_3 + x_1 x_3 - e_2 + \Delta f_2(y_2) - \Delta f_2(x_2) + u_2 \\ D_t^\alpha e_3 = y_1 y_2 - x_1 x_2 - ce_3 + \Delta f_3(y_3) - \Delta f_3(x_3) + u_3 \end{cases}$$

其中, $\Delta f_1 = -0.1 \sin(4t)x_1, \Delta f_2 = 0.1 \cdot \sin(3t)x_2, \Delta f_3 = 0.15 \sin(t)x_3$.

依据定理 2 设计控制器

$$u(t) = -Ae(t) + f(x(t)) - f(y(t)) - D^{\alpha-1} [ke(t) + (\gamma + l|e(t)|^\mu) \text{sgn}(e(t))]$$

其中, $l = 2, k = 2, \gamma = 0.5, \mu = 0.95, (e_1(0), e_2(0), e_3(0)) = (1, 1, 2)$, 系统误差如图 2 所示.

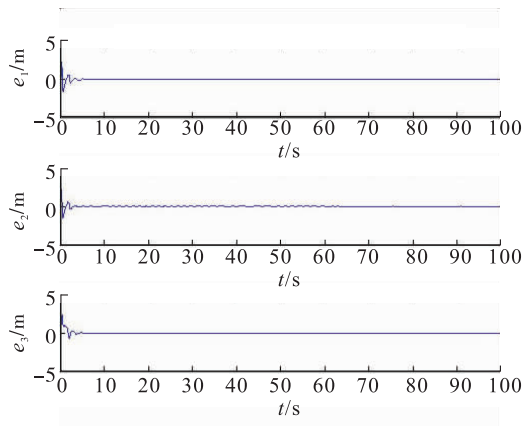


图 1 定理 1 中的系统误差

Fig. 1 The system errors of theorem 1

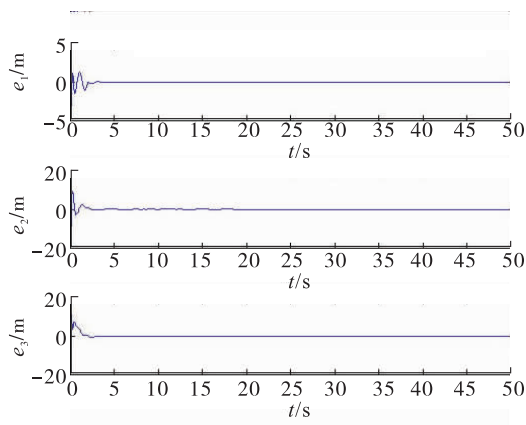


图 2 定理 2 中的系统误差

Fig. 2 The system errors of theorem 2

从图 1 和图 2 可以看出, 初始时刻系统的误差变量距离原点较远, 随时间变化逐渐趋于一致, 且逐渐趋近于坐标原点, 表明主从系统取得了混沌同步. 由图 1 可知, 当 $t > 0.200$ s, 系统误差曲线逐渐趋近于坐标原点; 由图 2 可知, 当 $t > 0.275$ s, 系统误差曲线逐渐趋近于坐标原点, 表明两个误差系统都在有限时间内取得同

步. 因为定理 2 中的系统较定理 1 中的系统更复杂, 因此对应的误差系统取得同步所需时间更长.

4 结语

本文研究了一类分数阶混沌系统的有限时间混沌同步, 得到了系统取得快速同步的条件. 数值仿真结果表明, 该条件下分数阶混沌系统能够实现快速同步. 分数阶混沌系统的有限时间滑模控制是进一步需要研究的问题.

参考文献:

- [1] 仲启龙, 邵永辉, 郑永爱. 分数阶混沌系统的主动滑模同步[J]. 动力学与控制学报, 2015, 13(1):18.
- [2] 胡玉婷, 李东, 张兴鹏. 参数未知的分数阶混沌系统的自适应追踪控制[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2015, 32(3):1.
- [3] 杨丽新, 江俊. 分数阶复杂网络系统的混合投影同步[J]. 动力学与控制学报, 2015, 13(1):52.
- [4] 胡建兵, 赵灵东. 分数阶稳定性理论与控制研究[J]. 物理学报, 2013, 62(24):41.
- [5] 陈荣旺, 许碧荣. 非线性耦合分数阶系统的异结构同步[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2014, 19(5):381.
- [6] 郝建红, 宾虹, 姜苏娜, 等. 分数阶线性系统稳定性理论在混沌同步中的简便应用[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2014, 38(5):469.
- [7] 辛道义, 刘允刚. 非线性系统有限时间稳定性分析与控制设计[J]. 山东大学学报(工学版), 2011, 41(2):119.
- [8] 杨仁明, 王玉振. 一类非线性时滞系统的有限时间稳定性[J]. 山东大学学报(工学版), 2012, 42(2):36.
- [9] 李洁, 吴忠强. 混沌系统的快速收敛有限时间滑模自适应控制[J]. 自动化仪表, 2009, 11(3):34.
- [10] MOHAMMAD P A. Robust finite-time stabilization of fractional-order chaotic systems based on fractional Lyapunov stability theory[J]. Journal of Computation and Nonlinear Dynamics, 2012, 7:1011.
- [11] 毛北行, 王东晓. 一类复杂网络系统的有限时间混沌同步[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2015, 49(4):538.
- [12] 毛北行, 张玉霞. 具有非线性耦合复杂网络系统的有限时间混沌同步[J]. 吉林大学学报(理学版), 2015, 53(4):757.
- [13] PODLUBNY L. Fractional differential equation[M]. San Diego: Academic Press, 1999.
- [14] HARDY G, LITTLEWOOD J E, POLYA G. Inequalities[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1952.



引用格式:万美玲,张树义,郑晓迪. 2-距离空间中非唯一不动点定理[J]. 轻工学报,2017, 32(4):105-108.

中图分类号:O177.91 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.016

文章编号:2096-1553(2017)04-0105-04

2-距离空间中非唯一不动点定理

Nonunique fixed point theorems in 2-metric spaces

万美玲¹, 张树义¹, 郑晓迪²

WAN Mei-ling¹, ZHANG Shu-yi¹, ZHENG Xiao-di²

关键词:

轨道完备 2-距离空间;
轨道连续映射;
不动点; Cauchy 序列

Key words:

orbitally complete
2-metric space; orbitally
continuous mapping;
fixed point;
Cauchy sequence

1. 渤海大学 数理学院, 辽宁 锦州 121013;

2. 锦州师范高等专科学校, 辽宁 锦州 121001

1. College of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2. Jinzhou Teacher's Training College, Jinzhou 121001, China

摘要:在轨道完备的 2-距离空间中研究了一类映射的非唯一不动点的存在性,证明了新的不动点定理,并将相关文献中在度量空间获得的结果推广到 2-距离空间中.

收稿日期:2016-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(11371070)

作者简介:万美玲(1991—),女,辽宁省铁岭市人,渤海大学硕士研究生,主要研究方向为不动点理论及应用、非线性算子迭代逼近理论、变分不等式与优化理论.

通信作者:张树义(1960—),男,辽宁省锦州市人,渤海大学教授,主要研究方向为不动点理论及应用、非线性算子迭代逼近理论、变分不等式与优化理论.

Abstract: The existence of nonunique fixed points for a class of mappings in orbitally complete 2-metric spaces was studied, a new nonunique fixed point theorem was proved. And the results obtained in the metric space in the relevant literature were extended to the 2-metric spaces.

0 引言与预备知识

S. Gähler^[1]引入了2-距离空间概念, K. Iseki^[2]研究了2-距离空间中压缩映象不动点存在性问题, 他把度量空间中的一些压缩映射不动点定理推广到了2-距离空间中. 此后有关这方面问题的研究得到了进一步的发展^[3-5]. B. G. Pachpatte^[6]针对轨道完备度量空间 (X, d) 上的轨道连续映射 T , 证明了非唯一不动点定理, 这里 T 满足如下条件:

对任意 $x, y \in X$ 和常数 $q \in (0, 1)$, 有

$$\min\{[d(Tx, Ty)]^2, d(x, y)d(Tx, Ty), [d(y, Ty)]^2\} - \min\{d(x, Tx)d(y, Ty), d(x, Ty)d(y, Tx)\} \leq qd(x, Tx)d(y, Ty)$$

刘泽庆^[7]推广了B. G. Pachpatte的结果, 建立了如下映象的一些非唯一不动点定理:

$$\min\{[d(Tx, Ty)]^2, d(x, y)d(Tx, Ty), d(x, y)d(y, Ty), d(x, Tx)d(Tx, Ty), [d(y, Ty)]^2\} - \min\{d(x, Tx)d(y, Ty), d(x, Ty)d(y, Tx)\} \leq q\max\{d(x, Tx)d(y, Ty), d(x, Ty)d(y, Tx)\}$$

其中, 任意 $x, y \in X$, 常数 $q \in (0, 1)$.

近年来, 学界研究了一些非线性映射不动点的存在性与迭代逼近^[8-17]. 受上述工作启发, 本文拟研究2-距离空间中一类映射非唯一不动点的存在性, 给出新的非唯一不动点定理, 从而将B. G. Pachpatte和刘泽庆^[6-7]的主要研究结果推广到2-距离空间中, 以期扩展不动点定理的适用范围.

定义1 如果 X 是一空间, d 是定义在 $X \times X \times X$ 上且满足下述条件的一非负实值函数:

- 1) 对每一对点 $a, b \in X, a \neq b$, 存在一点 $c \in X$, 使得 $d(a, b, c) \neq 0$;
- 2) $d(a, b, c) = 0$, 当 a, b, c 中至少有二元相等;
- 3) $d(a, b, c) = d(a, c, b) = d(b, c, a)$;
- 4) $d(a, b, c) \leq d(a, b, x) + d(a, x, c) + d(x, b, c)$, 其中 x 是 X 中的任一元.

则 (X, d) 称为2-距离空间.

设 (X, d) 是2-距离空间, $T: X \rightarrow X$ 是一自映射, T 在 $x \in X$ 处的轨道记为 $O_T(x; 0, \infty) = \{T^n x | n = 0, 1, 2, \dots\}$. 若对 $\forall x \in X$, 由 $\lim_{n \rightarrow \infty} T^n x = u \in X$, 有 $\lim_{n \rightarrow \infty} TT^n x = Tu$, 则称 T 在 X 上是轨道连续的. 若对每一个 $x \in X$, 轨道 $O_T(x; 0, \infty)$ 中的任意一个Cauchy序列必在 X 中收敛, 则称 X 是 T -轨道完备的.

1 主要命题证明

定理1 设 (X, d) 是轨道完备有界的2-距离空间, $T: X \rightarrow X$ 是一轨道连续映射, 并且 X 是 T -轨道完备的. 若对任意 $x, y \in X$ 和某个常数 $q \in (0, 1)$, 有

$$\min\{[d(Tx, Ty, a)]^2, d(x, y, a)d(Tx, Ty, a), d(x, y, a)d(y, Ty, a), d(x, Tx, a)d(Tx, Ty, a), [d(y, Ty, a)]^2\} -$$

$$\min \{ d(x, Tx, a) d(y, Ty, a), d(x, Ty, a) d(y, Tx, a) \} \leq q \max \{ d(x, Tx, a) d(y, Ty, a), d(x, Ty, a) d(y, Tx, a), d(Tx, Ty, a) d(y, Tx, a) \} \quad (1)$$

则对每一个 $x_0 \in X$, 迭代序列 $\{T^n x_0\}_{n=1}^\infty$ 收敛于 T 的一个不动点.

证明 因 (X, d) 是有界的, 所以存在 $M > 0$, 使得 $x, y, z \in X$, 有 $d(x, y, z) \leq M$. 任取 $x_0 \in X$, 定义序列 $x_n = T^n x_0, n = 1, 2, 3, \dots$. 若对某个 n , 有 $x_n = x_{n+1}$, 则显然有 $\{x_n\}$ 是一个 Cauchy 序列, 并且 $\{x_n\}$ 的极限就是 T 的一个不动点. 设 $x_n \neq x_{n+1}, n = 0, 1, 2, \dots$. 对 $x = x_{n-1}, y = x_n$, 由 (1) 式有

$$\min \{ [d(Tx_{n-1}, Tx_n, a)]^2, d(x_{n-1}, x_n, a) d(Tx_{n-1}, Tx_n, a), d(x_{n-1}, x_n, a) d(x_n, Tx_n, a), d(x_{n-1}, Tx_{n-1}, a) d(Tx_{n-1}, Tx_n, a), [d(x_n, Tx_n, a)]^2 \} - \min \{ d(x_{n-1}, Tx_{n-1}, a) d(x_n, Tx_n, a), d(x_{n-1}, Tx_n, a) d(x_n, Tx_{n-1}, a) \} \leq$$

$$q \max \{ d(x_{n-1}, Tx_{n-1}, a) d(x_n, Tx_n, a), d(x_{n-1}, Tx_n, a) d(x_n, Tx_{n-1}, a), d(Tx_{n-1}, Tx_n, a) d(x_n, Tx_{n-1}, a) \}$$

整理得

$$\min \{ [d(x_n, x_{n+1}, a)]^2, d(x_{n-1}, x_n, a) d(x_n, x_{n+1}, a) \} \leq q d(x_{n-1}, x_n, a) d(x_n, x_{n+1}, a) \quad (2)$$

因为 $q \in (0, 1), x_n \neq x_{n+1}, n = 0, 1, 2, \dots$, 所以从 (2) 式可得

$$[d(x_n, x_{n+1}, a)]^2 \leq q d(x_{n-1}, x_n, a) d(x_n, x_{n+1}, a)$$

即 $d(x_n, x_{n+1}, a) \leq q d(x_{n-1}, x_n, a) \leq \dots \leq q^n d(x_0, x_1, a)$.

设 $n < m$, 则

$$\begin{aligned} d(x_n, x_m, a) &\leq d(x_n, x_m, x_{n+1}) + d(x_n, x_{n+1}, a) + d(x_{n+1}, x_m, a) \leq \\ &d(x_n, x_{n+1}, x_m) + d(x_n, x_{n+1}, a) + d(x_{n+1}, x_m, x_{n+2}) + d(x_{n+1}, x_{n+2}, a) + d(x_{n+2}, x_m, a) \\ &\leq \dots \leq d(x_n, x_{n+1}, x_m) + d(x_{n+1}, x_{n+2}, x_m) + \dots + d(x_{m-2}, x_{m-1}, x_m) + \\ &d(x_n, x_{n+1}, a) + d(x_{n+1}, x_{n+2}, a) + \dots + d(x_{m-1}, x_m, a) = \\ &\sum_{k=0}^{m-n-2} d(x_{n+k}, x_{n+k+1}, x_m) + \sum_{k=0}^{m-n-1} d(x_{n+k}, x_{n+k+1}, a) \leq \\ &\sum_{k=0}^{m-n-2} q^{n+k} d(x_0, x_1, x_m) + \sum_{k=0}^{m-n-1} q^{n+k} d(x_0, x_1, a) \leq 2M \sum_{k=0}^{m-n-1} q^{n+k} \leq 2M \frac{q^n}{1-q} \end{aligned}$$

因为 $\lim_{n \rightarrow \infty} q^n = 0$, 所以 $\{x_n\}$ 是 Cauchy 序列. 由 X 的 T 轨道完备性可知, 存在 $z \in X$, 使 $z = \lim_{n \rightarrow \infty} T^n x_0$.

由于 T 是轨道连续的, 所以 $Tz = \lim_{n \rightarrow \infty} TT^n x_0 = z$, 即 z 是 T 的一个不动点.

证毕.

定理 2 设 (X, d) 和 (X, δ) 是轨道完备有界的 2-距离空间, 并且满足下面的条件:

1) 存在函数 $f: [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$, 满足 $f(0) = 0, f$ 在 0 点连续, 并且满足 $\delta(x, y, z) \leq f(d(x, y, z))$, 其中任意 $x, y, z \in X$;

2) (X, δ) 是轨道完备的;

3) 映射 $T: X \rightarrow X$ 对 δ 来说是轨道连续的, 并且对任意 $x, y \in X$ 和某个常数 $q \in (0, 1)$, 使 (1) 式成立, 则 T 有一个不动点.

证明 任取 $x_0 \in X$, 定义序列 $x_n = T^n x_0, n = 1, 2, 3, \dots$. 与定理 1 的证明类似, $\{d(x_n, x_{n+1}, a)\}$ 是递减序列, 并且 $\{x_n\}$ 对 d 来说是 Cauchy 序列. 由条件 1) 可知, $\{x_n\}$ 对 δ 来说也是 Cauchy 序列;

由条件 2) 可知, 存在 $z \in X$, 使得 $x_n \xrightarrow{\delta} z (n \rightarrow \infty)$; 由条件 3) 可知, $x_{n+1} = Tx_n \xrightarrow{\delta} Tz (n \rightarrow \infty)$. 因

此 $z = Tz$.

证毕.

2 结语

本文在 2-距离空间框架下,建立了一类映射非唯一不动点的存在性定理,并将相关文献中在度量空间获得的结果推广到了 2-距离空间中,扩展了不动点定理的适用范围.随着不动点理论的发展,提出新的不动点定理借以统一前人的结果,将是不动点理论的发展趋势之一.

参考文献:

- [1] GÄHLER S. 2-metrische Räume und ihre topologische Struktur[J]. Math Nachr, 1963, 26(1-4):115.
- [2] ISEKI K. Fixed point theorems in 2-metric spaces[J]. Math Sem Notes Kobe Univ, 1975(3):133.
- [3] 张石生. 不动点理论及其应用[M]. 重庆:重庆人民出版社, 1984.
- [4] 张军贺, 谷峰. 2-距离空间中两对非相容映象的一个新的公共不动点定理[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(4):42.
- [5] 郑晓迪, 张树义. 2-距离空间中两类 Φ -压缩映象的公共不动点定理[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2009, 8(6):429.
- [6] PACHPATTE B G. On ciric type maps with a nonunique fixed point[J]. Indian J Pure Appl Math, 1979, 10(8):1039.
- [7] 刘泽庆. 关于非唯一不动点的一些结果[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 1986(4):1.
- [8] ZHANG S Y, WANG L, SHIN S H, et al. Common fixed point theorems for a pair of orbitally contraction mapping[J]. Fixed Point Theory and Applications, 2003(5):191.
- [9] 郑晓迪, 万美玲, 张树义, 等. 轨道压缩映射的几个新的不动点定理[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2014, 15(4):438.
- [10] 张树义, 赵美娜, 李丹. 关于平方型 Altman 映象的公共不动点定理[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2015, 14(4):472.
- [11] 张树义, 宋晓光, 栾丹. Φ -压缩映象的公共不动点定理[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2014, 15(2):167.
- [12] 郑晓迪, 邵颖, 张树义. 2-距离空间中一个新的公共不动点定理[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2008, 7(2):101.
- [13] 张树义, 林媛. Φ - φ -型压缩映象不动点的存在性[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2016, 17(1):1.
- [14] 张树义, 宋晓光, 万美玲, 等. 非 Lipschitz 渐近伪压缩映象不动点的迭代逼近[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2014, 15(5):581.
- [15] 张树义, 万美玲, 李丹. 渐近伪压缩型映象迭代序列的强收敛定理[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2014, 13(6):726.
- [16] 张树义, 赵美娜, 李丹. 渐近半压缩映象具混合型误差的迭代收敛性[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2015, 16(3):281.
- [17] 张树义. 赋范线性空间中渐近拟伪压缩型映象不动点的修改的广义 Ishikawa 迭代逼近[J]. 应用数学学报, 2011, 34(5):886.