ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

浙江理工大學學報

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

中国高校编辑出版质量优秀科技期刊
科学引文数据库(SCD)收录期刊
中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊
中国学术期刊(光盘版)全文数据库收录期刊
中国学术期刊(网络版)(CAJ-N)网络首发期刊
万方数据数字化期刊群收录期刊
中国科技期刊数据库收录期刊

自然科学版

Natural Sciences Edition

2019年 第41卷 第6期
Vol.41, No.6 Nov.2019
中国·杭州 HANGZHOU,CHINA

浙江理工大学学报
第四十一卷 第六期
二〇一九年

《浙江理工大学学报》简介

《浙江理工大学学报》1979年创刊，时名《浙丝科技》，由浙江理工大学前身浙江丝绸工学院主办。1984年更名为《浙江丝绸工学院学报》。随着学校的更名，刊物于1999年更名为《浙江工程学院学报》，2005年更名为《浙江理工大学学报》。2014年改为月刊，逢单月出版自然科学类论文，逢双月出版社会科学类论文。

《浙江理工大学学报》坚持正确的办刊方向和鲜明的办刊特色，在内容上以纺织与材料、服装与艺术设计为特色。自然科学版设置纺织与服装工程、材料科学与技术、机械与自动控制、电子与信息技术、生物与生命科学、数学、物理、化学以及建筑与环境工程等栏目，社会科学版设置经济与管理、语言与传播、历史与文化、艺术与设计、政治与法律、哲学与社会学、高教研究、红色文化等栏目。学报内容丰富、编校规范，为促进学术交流与科技发展、高校人才培养作出了贡献。

2017年，《浙江理工大学学报》入选为科学引文数据库(SCD)源期刊，社会科学类被中国社会科学评价研究院《中国人文社会科学引文数据库》收录，为人大复印报刊资料转载刊源。本刊曾连续两次入选全国中文核心期刊，并首批进入中国科技论文统计源样本期刊。先后被中国科技期刊全文数据库、中国学术期刊(光盘版)、万方数据资源系统数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库、中国纺织文摘等收录，并作为长期文献源。2018年，《浙江理工大学学报》获“中国高校编辑出版质量优秀科技期刊”荣誉称号。

国际标准刊号：ISSN1673-3851；国内统一刊号：CN 33-1338/TS

订 阅：订阅款邮汇到本刊编辑部；　全年定价：240.00元
地 址：浙江省杭州市下沙高教园区　浙江理工大学《浙江理工大学学报》编辑部
邮 编：310018
电 话：(0571)86843739，86843152；传 真：(0571)86843739
网 址：http://xuebao.zstu.edu.cn；　邮 箱：Journal@zstu.edu.cn

目　　次

浙江理工大学学报

自然科学版

第 41 卷
（卷终）
第 6 期
2019 年

纺织与服装工程

残障群体功能性服装的研究进展
…… 孙军男，支阿玲，吴巧英（697）
纺织服装产品环境足迹核算与评价
…… 储　江，李　一，徐平华，王来力（707）
氮丙啶交联剂/改性丝胶包覆异形涤纶织物的性能
…… 解萍萍，江文斌，曾晓曼，周　雨，高　辉，黄思思（716）
PLA/PVA/SA 复合纱线的制备与表征
…… 刘　玉，徐国平，祝佳琼（723）

材料科学与技术

金属卤化物杂化钙钛矿材料及其光电器件的研究进展
…… 李　登，崔　灿（730）
异质形核构筑的高效钙钛矿发光二极管
…… 车思远，徐凌波，崔　灿（740）
NaCl 修饰 SnO_2/钙钛矿界面的高效钙钛矿太阳能电池
…… 谢丹艳，崔　灿（746）
g-C_3N_4/TiO_2 异质结光催化材料的制备及光解水产氢性能
…… 闫玉梅，钱德桂，崔　灿（755）
新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 纤维的制备及性能
…… 赖慧玲，张雪华，张顺花（763）
Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的制备及其性能
…… 郑　洋，孙　辉，于　斌（769）
锶磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶复合支架制备及其生物性能探究
…… 刘乐云，冯诗璇，王耐艳，郑莹莹（776）
聚磷酸铵/水性环氧形状记忆阻燃复合材料制备及其性能
…… 朱善文，陈帅杰，王恩亮，黄云峰，董余兵（786）

生物与生命科学

彩叶桂品种资源与研究现状
…… 冯园园，李清莹，胡绍庆（793）
火力楠种质资源早期综合评价与选择
…… 李清莹，陈伟俊，仲崇禄，方碧江，姜清彬（799）
三七根腐病原菌拮抗菌的筛选与活性分析
…… 沈永昶，曹贝贝，胡　淼，张帅帅，李　晋，普　倩，李　欧，曾国红，胡秀芳（806）
间歇性禁食在裸鼠体内对肝癌进展的影响
…… 冯　翠，赵瑞波，贾晓渊，孔祥东，陈　侃（812）

数学及应用

与 Riordan 阵相关的若干多项式序列的关系研究
…… 张晨璐，王伟平（818）
零平衡超几何函数的几个性质
…… 马晗茜，裘松良，鲍　琪（823）
伸缩不变 Cassini 度量的精确不等式
…… 许小雪，王根娣（829）
随机径向基函数神经网络的收敛性分析
…… 张逾傲，胡觉亮（835）
《浙江理工大学学报》第 41 卷总目次 …… （Ⅰ）

期刊基本参数 CN 33-1338/TS * 1979 * m * A4 * 144 * zh * P * ¥20.00 * 1000 * 20 * 2019-11

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY
(Natural Sciences)
Vol.41, No.6 2019

Contents

Textile and Clothing Engineering

Research progress of functional garment for disabled population ..... *SUN Junnan, ZHI Aling, WU Qiaoying* (697)

Calculation and assessment of product environmental footprint of textiles and apparel ..... *CHU Jiang, LI Yi, XU Pinghua, WANG Laili* (707)

Study on the performance of profiled polyester fabric coated with aziridine crosslinker/modified sericin ..... *XIE Pingping, JIANG Wenbin, ZENG Xiaoman, ZHOU Yu, GAO Hui, HUANG Sisi* (716)

Preparation and characterization of PLA/PVA/SA composite yarns ..... *LIU Yu, XU Guoping, ZHU Jiaqiong* (723)

Materials Science and Technology

Research progress of metal halide hybrid perovskite materials and optoelectronic devices ..... *LI Deng, CUI Can* (730)

Efficient perovskite light-emitting diodes based on heterogeneous nucleation ..... *CHE Siyuan, XU Lingbo, CUI Can* (740)

Efficient perovskite solar cells with NaCl modified SnO_2/perovskite interface ..... *XIE Danyan, CUI Can* (746)

Preparation of g-C_3N_4/TiO_2 heterojunction photocatalytic material and its hydrogen producing performance by photocatalytic water splitting ..... *YAN Yumei, QIAN Degui, CUI Can* (755)

Preparation and properties of polyamide 6 fiber modified by novel framework silicate ..... *LAI Huiling, ZHANG Xuehua, ZHANG Shunhua* (763)

Preparation and properties of Cu-MOF/PP/cellulose spunlaced nonwovens ..... *ZHENG Yang, SUN Hui, YU Bin* (769)

Preparation and biological properties of Strontium hydroxyapatite@Chitosan-PEO@Gelatin composite scaffold ..... *LIU Leyun, FENG Shixuan, WANG Naiyan, ZHENG Yingying* (776)

Preparation and properties of ammonium polyphosphate/waterborne epoxy shape memory and flame retardant composites ..... *ZHU Shanwen, CHEN Shuaijie, WANG Enliang, HUANG Yunfeng, DONG Yubing* (786)

Biology and Life Science

Resources and research status of *Osmanthus fragrans* colour group cultivars ..... *FENG Yuanyuan, LI Qingying, HU Shaoqing* (793)

Early comprehensive evaluation and selection of *Michelia macclurei* germplasm resources ..... *LI Qingying, CHEN Weijun, ZHONG Chonglu, FANG Bijiang, JIANG Qingbin* (799)

Screening and activity analysis of antagonistic bacteria against root rot on *Panax notoginseng* ..... *SHEN Yongchang, CAO Beibei, HU Miao, ZHANG Shuaishuai, LI Jin, PU Qian, LI Ou, ZENG Guohong, HU Xiufang* (806)

Effect of intermittent fasting on hepatocarcinoma progress in nude mice ..... *FENG Cui, ZHAO Ruibo, JIA Xiaoyuan, KONG Xiangdong, CHEN Kan* (812)

Mathematics and Application

Study on the relations of some polynomial sequences related to the Riordan arrays ..... *ZHANG Chenlu, WANG Weiping* (818)

Some properties of zero-balanced hypergeometric functions ..... *MA Hanxi, QIU Songliang, BAO Qi* (823)

Sharp inequalities for the scale invariant Cassinian metric ..... *XU Xiaoxue, WANG Gendi* (829)

Convergence analysis of stochastic radial basis function neural networks ..... *ZHANG Yuao, HU Jueliang* (835)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：697-706
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.001

残障群体功能性服装的研究进展

孙军男[a]，支阿玲[b]，吴巧英[b]
（浙江理工大学，a.服装学院；b.国际教育学院，杭州 310018）

摘　要：针对残障群体功能性服装发展相对缓慢的问题，对此领域的研究进展进行了分析。首先将残障群体分为肢体残障人群和瘫痪人群两类，并总结了其体型特征；其次重点探讨了在残障群体功能性服装开发过程中涉及的四个主要环节（人体测量、结构设计、功能性面料开发、人体建模及虚拟现实技术）相关的研究现状及发展方向；最后针对不同残障类型身体局限性，从功能性服装设计、制定残障群体测量标准、开发模块化和多样性的快速生产系统三个方面对残障群体功能性服装开发进行了总结，并提出此类服装的发展应结合计算机技术，开发适合残障群体的三维人体扫描系统和虚拟试衣系统，将可穿戴技术与残障群体功能性服装相结合的发展方向。

关键词：残障群体；功能性服装；身体局限；结构设计；人体建模；综述；研究进展
中图分类号：TS195.644　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673-3851 (2019) 11-0697-10

Research progress of functional garment for disabled population

SUN Junnan[a], *ZHI Aling*[b], *WU Qiaoying*[b]
(a. School of Fashion Design and Engineering; b. School of Internaional Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In view of the relatively slow development of functional clothing for disabled people, the research progress in this field was analyzed. Firstly, the disabled groups were divided into two categories: limb-disabled people and people with paralysis, and their body characteristics were summarized. Secondly, this paper focuses on the research status and development direction of the four main links (anthropometry, structural design, functional fabric development, human body modeling and virtual reality technology) involved in the development of functional clothing for disabled people. Finally, according to the physical limitations of different types of disability, this paper summarizes the development of functional clothing for disabled groups from three aspects: functional clothing design, the establishment of measurement standards for disabled groups, and the development of modular and diverse rapid production system. It is suggested that computer technology should be combined with to develop a three-dimensional human body scanning system and virtual fitting system suitable for disabled people, and that the combination of wearable technology with functional clothing for disabled people should be the future development direction.

Key words: disability population; functional clothing; body limitation; structural design; human modeling; review; research progress

收稿日期：2019－05－29　　网络出版日期：2019－09－02
基金项目：浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划项目（2018R406067）
作者简介：孙军男（1993－　），女，河南周口人，硕士研究生，主要从事服装结构设计和制版技术方面的研究。
通信作者：吴巧英，E-mail：qywu@zstu.edu.cn

0 引 言

据联合国统计,截至 2015 年世界上残障群体已超过 10 亿,占全球人口的 15%[1],而中国是世界上残障人口最多的国家。大多数残障群体因长期依赖辅助工具(假肢、手杖、轮椅等),其躯干会发生变形;他们的体型、活动能力和灵巧性与健全者显著不同,对服装的功能性需求比普通人更高[2]。因此,不合适的服装在残障群体参与日常社会活动中会造成了一定的障碍[3-5]。此外,针对残障群体的体型结构[6]、生物力学限制[7]、生理及心理特征[8]等,研究开发功能性服装产品,有助于提高残障者的自理能力,增强他们的自信[9],使其有能力生活在不同的环境中,并从事各种社会活动。

相对于建筑与工业设计领域中无障碍家居[10]、无障碍停车位[11]、无障碍显控台[12]等无障碍设计的良好发展,服装设计在残障群体中的无障碍发展相对缓慢[13]。因此,本文根据国内外的研究成果,将残障群体进行分类,分别总结他们的体型特征,重点探讨了在残障群体功能性服装开发过程中涉及的四个主要环节:人体测量、服装的结构设计、功能面料的研发、特殊体型建模及虚拟现实技术的应用,并对残障群体功能性服装的发展趋势进行了展望。

1 残障群体的分类与体型特征

残障群体是指在某一特定社会中,由于疾病或某种外界障碍而阻止承受者实现其社会角色的群体,属于人类“正常的区间”。在医学上按器官、致残原因等分类标准有很多类别,在服装领域为降低服装结构设计的难度和成本,有针对性地进行服装的结构设计,尽可能多的满足残障群体多样化的需求,可参照《国际功能、残疾和健康分类》(ICF)分类系统[14-15],根据残障部位的不同将残障群体划分为肢体残障人群和瘫痪人群两大类。

1.1 肢体残障人群

肢体残障简称肢残,可分为上肢残障、下肢残障、躯干残障和复合残障[16],常用的辅助工具有拐杖、假肢等。其中使用双拐的人群,体型特征主要是头部前倾,眼睛看地造成耸肩;使用单拐的一侧肩膀较另一侧偏高,高低肩严重,根据力的代偿原理,通常肩低的一侧下肢短缩,此类人群的上肢肌肉较正常人发达,胳膊变粗,且肩膀一直提高,使斜方肌短缩。使用假肢的残障者,利用杠杆原理来带动假肢向前行走或甩动,其残肢越长,杠杆功能越大,旋转功能保留越多,活动受限度越低;在行走过程中假肢和身体接触部位易磨损,影响残肢组织液的回流且残肢部位会发生不同程度的萎缩。

1.2 瘫痪人群

瘫痪人群中截瘫患者较多,多发于成人,瘫痪人群的辅助工具大多为轮椅。长期使用轮椅的人由于常年处于坐姿状态会引起躯干的变形,诱发脊椎弯曲,导致脊柱严重变形,通常会伴随着脊椎侧凸和旋转,进而影响肩胛骨的动作,导致肩关节的活动度受限;由于身体限制运动较少腰腹部隆起,有较多皮下脂肪堆积,腰围与臀围相对增大;膝盖弯曲使膝盖前方腿部长度增加;肢体活动范围受限,下肢关节尤其小腿会发生肌肉萎缩,整体形态和常人差异较大。

根据残障群体与常人不同的体型和两类群体各自的特征,服装在对应部位的尺寸大小、松量、结构设计、面料选择等方面需做相应的调整,以满足他们的特殊需求,如轮椅使用者和拄拐仗的人群都会出现耸肩,后背突出肩胛骨成弓形,肩点上移,对应肩臂部服装的版型尺寸应有所变化;假肢者穿戴假肢较频繁,对服装的耐磨性能和开口位置要求较高。

2 残障群体功能性服装的研究现状

目前残障群体功能性服装的研究还处于起步阶段,本文就涉及成衣开发过程中国内外相关研究较多的几个方面进行了总结分析。

2.1 残障群体人体测量研究

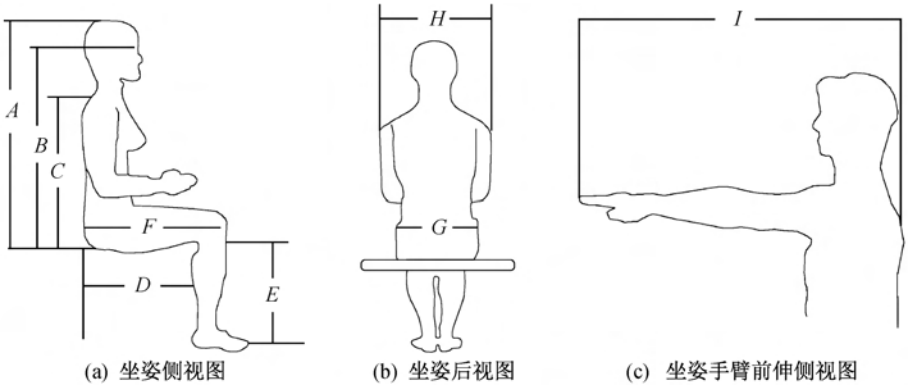
服装尺寸不合体会给残障群体带来不安全因素,如轮椅使用者穿着过于松垮的服装易被轮椅的辅助件勾连,甚至会绞进车轮导致轮椅侧翻[17],因此为残障群体进行特殊结构设计的服装应该以科学的人体测量为基础。

2.1.1 手工测量

传统的手工测量技术一般使用软尺、马丁测量仪等,工具简单且廉价,测量结果直观。由于身体部位的病变,大多数残障群体无法站立,局部易发生痉挛,很难保持测量所需要的标准姿势;同时,他们因常伴有不同于常人的运动姿势,身体局部的尺寸与常人相比存在较大的差异。因此,为行动受限的残障群体进行手工测量时,需要制定灵活的测量规则和必要的辅助工具才能得到关键部位的尺寸测量,如 Brogin 等[18]对多发性硬化症群体(MS)进行个案研究,在轮椅上进行尺寸测量,由于受试者无法站立其身高和臀围难以测量,任何外力都可能引起身体痉挛,故在不施加压力的情况下让被测群体躺在

床上，测量身高和臀部；测量胸围、腰围时为防止出现寒冷导致的痉挛，被试者不能穿着太过单薄的服装，因此，测试结果减去衣服厚度才能得到净尺寸；测量内长和外长时，由于双腿会发生痉挛，在受试者双腿之间放一个 21 cm 的隔板以保持常规的坐姿状态，以此方法得到了残障个体关键部位的尺寸。

与服装领域轮椅使用者手工测量的研究相比，工业设计领域中轮椅使用者尺寸测量的相关研究相对成熟，因此可借鉴轮椅设计需要用到的人体尺寸测量方法。Davoudian 等[19]通过抽样调查选取了手动轮椅截瘫者（上肢活动能力良好）164 名，健康者 150 人，让受试者保持符合人体工学的标准轮椅坐姿：如图 1（a）—（c）所示，测量了 9 个坐姿尺寸：*A* 坐高、*B* 眼高、*C* 肩高、*D* 座深、*E* 膝高、*F* 臀膝长、*G* 臀宽、*H* 肩宽、*I* 肩臂前伸长、*G* 髋部宽度，并借助 SPSS 进行数据分析，得出健康男性的坐高、眼高、肩高、肩臂前伸长及髋部宽度均显著大于残障男性，为轮椅的座椅设计提供数据支撑；同时借助身高、颈椎点高、坐高三者之间的关系可推算背长，为保持坐姿残障群体的上衣衣长设计提供参考。

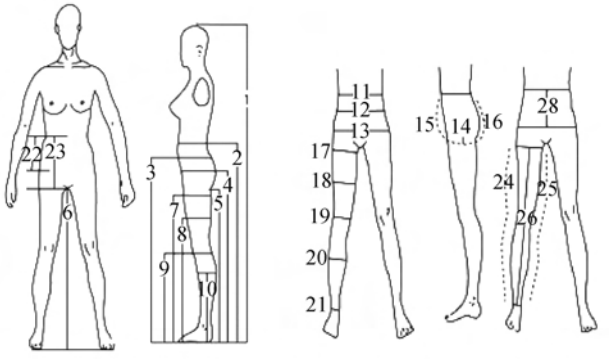


(a) 坐姿侧视图　(b) 坐姿后视图　(c) 坐姿手臂前伸侧视图

图 1　标准坐姿示意图

2.1.2　三维人体测量

三维人体测量应用现代图像测量技术可在数秒内完成对人体数百个部位尺寸的测量，扫描数据可直接储存在电脑端，对于大规模收集残障群体的测量数据提供了方法[20]。但大多数残障群体无法保持扫描所需的标准站姿，扫描仪的摄像机安装位置是为站立姿势而优化设计的，很难对坐姿进行完整地扫描，因此，在为残障群体进行三维人体扫描时数据丢失较严重[21]。为解决这一问题，Choi 等[22]采用手工和 Vitus Smart XXL 三维人体扫描仪对膝弯曲 90°的坐姿人体下的 29 个身体部位的尺寸分别进行了测量和比较，测量部位如图 2（a）—（b）所示。在进行三维人体扫描时，坐姿人体的一条腿被另一条腿遮住，扫描图像的臀部和大腿内侧区域会有大量缺失数据，如图 3（a）。为解决这一问题，可通过改变被扫描者的坐姿状态，水平地架起左腿，扫描得到右腿数据，重复此步骤可得到左腿数据，最后从两个完整的腿部扫描图像中提取缺失的大腿内侧数据，用 Polyworks 中的 IM Merge 模块将左右腿的分块数据合并成一个整体，即可创建出高精度的 3D 人体模型，如图 3（b），在此基础上以 Polyworks 充当虚拟测量工具，测量计算机屏幕上的 3D 扫描尺寸作为三围人体扫描得到的人体坐姿尺寸数据。通过 *t* 检验验证了两种测量方法得到的坐姿人体数据，除膝关节高度 9 外均无显着性差异，因此三维人体扫描仪可充当残障群体人体数据收集的辅助工具，为进一步将三维人体扫描技术应用到残障群体数据收集领域提供了技术参考。

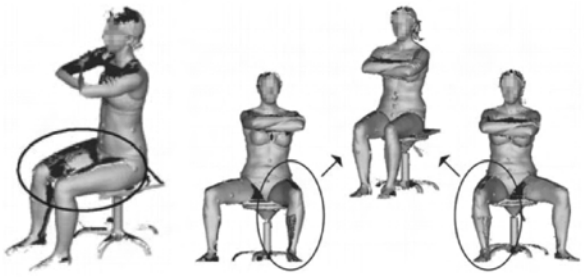


(a) 整体高度测量部位　(b) 下半身局部高度和围度测量部位

图 2　29 个人体测量尺寸示意图

注：26 和 27 对应，28 和 29 对应，分别表示前、后两个对应部位

在医学领域 Crytzer 等[23]借助三维激光扫描技术（Polhemus，Colchester VT，USA），得到 129 名轮椅残障者整个坐姿后轮廓的形状和大小，通过均方根误差对背部形状进行分类和比较，从人体功效学的角度为上装的设计提供数据参考。研究者将扫描得到的人体数据导入计算机设计程序，通过 3D 打印技术，为严重体态残障的人群定制背部辅助工具和功能性上装，降低继发性疾病的风险。



(a) 大腿内侧数据缺失 (b) 左右腿内侧数据合并到整体

图 3 填充扫描中丢失的数据过程示意图

按照目前国标 GB/T 16160－2017《服装用人体测量的尺寸定义与方法》和 GB/T 23698－2009《三维扫描人体测量方法》的一般要求，对难以移动的严重残障者进行测量具有一定的局限性，实施难度大且效率低，很多测量标准根本不适用于残障群体。因此，有必要在已有尺寸测量的基础上加以完善，对不同残障类型的群体增加不同的测量部位，并注明获取该部位尺寸用到的测量方法及辅助工具，制订一份专门用于收集残障群体人体测量数据的新标准，便于研究者对数据的存储和可行性分析。

2.1.3 动态人体测量

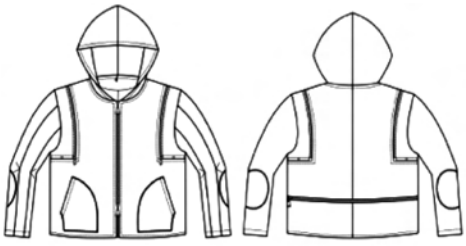
近年来有学者提出的传统的手工测量及三维人体扫描测量法，都是为静态下人体测量而设计的，并不适合动态下的人体测量，而残障群体通常需要做康复训练，涉及到不同的体位运动，对服装的舒适度要求较高。因此，可引入人体的运动元素，利用动态人体分析系统对人体动态测量进行了探索性研究，了解人体不同部位在动态运动过程中的尺寸变化，为服装样板松量设计提供更科学的理论依据[24-25]。近年来随着各国残奥会的成功举办，带动了残障群体对体育运动的热爱，如轮椅舞蹈、轮椅橄榄球和篮球、七人制足球等。目前应用动态人体测量方法得到的动态人体数据已成功应用于健全国家运动员的泳装以及其他运动服装的设计，经试验证明可显著减少肌肉疲劳、增强身体舒适性、降低阻碍等[26]，未来可进一步探索此测量方法在残障群体服装设计领域的应用。尽管动态人体测量在设计过程中提供了更高的精度和通用性，在残障群体的尺寸测量上可以获得更加贴合人体的数据为功能性服装的局部样板松量设计提供参考，但当身体处于运动状态时，跟踪身体界标的位置较复杂，且残障群体移动不够灵活，此测量系统还未成功应用于残障人体测量领域。

2.2 功能性服装结构设计研究

和正常人相比，残障群体在日常生活中会遇到更多的障碍，符合人体工效学的服装结构设计可延伸残障群体的生理机能，为他们的生活提供帮助。故此类服装的结构设计应有别于常人，现阶段对残障群体的功能性服装结构设计的研究较少，主要涉及服装的开口位置、开口大小、下装版型的改进设计。

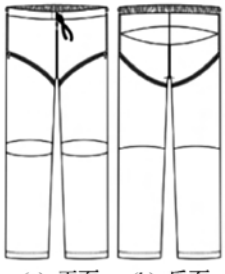
对于轻度残障群体来说，他们经常单独外出参加活动或工作。由于穿脱不便，他们不能像常人那样可随天气变化随时增减衣物。为解决这一问题，Chang 等[27]本着功能性和美观性的结构设计原则，设计了一款由衣身、外披肩、下部可拆卸部件组成的多功能复合风衣，以方便个人机动车、轮椅使用者外出穿着。结构上除保留常见的开口位置外，在腰部增加了横向开口，可根据天气随时拆卸用拉链连接的风衣下摆；后衣长缩短更有利于坐姿状态，前衣长增加并搭配辅料可折叠成较短的长度，方便使用者在不同辅助工具之间进行转移；外披肩呈 A 形，有利于手臂的伸展、身体的弯曲以及服装的穿脱。

对于重度残障群体来说，如高位截瘫者终身以轮椅为伴，自理能力差，且大多数重度残障群体在穿着裤装时先躺在床上穿，调整好后再转移到轮椅，因此在外出如厕时裤装的穿脱很不方便。从这一角度出发，Wang 等[28]设计了一套以轮椅使用者为导向的功能性服装，上装沿用一衣多穿的设计理念，如图 4 所示，由可拆卸的袖笼和衣身组成，将开口位置设置在袖笼和前中，可根据自己的需要调整为夹克和连帽马甲；下装在大腿根部设置前后开口，在膝盖的前部切展，后部折叠，以适应膝盖在坐姿时的弯曲状态，减少裤装对膝盖的压力，如图 5 所示；裆部加入了特殊的可拆卸结构，如图 6 所示，腹部的前部和臀部的后部通过拉链在大腿部连接可形成一条完整的裤装，这种特殊的结构设计可随时将裆部和腿部拆开分离，方便使用尿不湿的截瘫患者进行服装的局部洗漱和清洁。在臀部、下背部、膝盖等需要特别保暖的区域增加额外的可添加层，肘部和膝盖处的内侧设计了省道，外侧加入褶皱，使肘部在转动轮椅时更加的灵活。而对于完全失去自理能力的重度残障群体，大多数需要有家人或者护理人员的帮助，才能完成裤装的穿脱，为此 Shurong 等[29]设计了适合重度残障者的易护理服装，如图 7 所示，在腰部两侧设置长度为 16 cm 的侧开口，用魔术贴连接，方便需要使用导尿管和尿不湿的残障者快速脱下裤装；后排设计长度为 27 cm 的臀部开口，搭配三个可调节的暗扣能够在残障者保持坐姿状态，就能完成裤装的穿脱，有效解决了瘫痪群体穿衣和如厕的难题，给护理人员和家庭照顾者提供了很大的便利。



(a) 正面　(b) 反面

图 4　功能性轮椅上装示意图



(a) 正面　(b) 反面

图 5　功能性轮椅裤装示意图

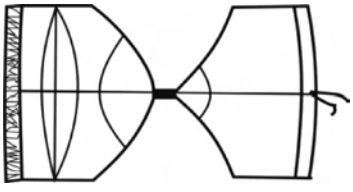
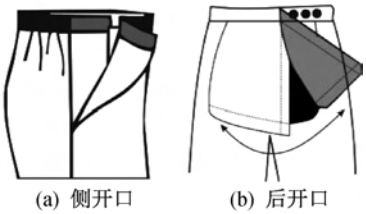


图 6　裆部可拆卸结构示意图



(a) 侧开口　(b) 后开口

图 7　裤装开口示意图

郭志斌[30]则从无障碍结构设计的角度出发，综合不同的开口位置、开口方向和下装版型的改进，深入系统地研究服装无障碍的穿着方式，从功能性服装结构设计的角度满足了残障群体追求个人形象和尊严的心理需求。另外一些学者[31-33]以轮椅残障群体的裤装和裙装为例，结合人体工效学通过切口实验、体表画线法等方法，测量了裤装关键部位尺寸（腰围、臀围、大腿围、膝围等）在站立和坐姿不同状态下的形变规律，通过定性和定量分析，得出各关键部位的理想宽松率、理想半径和理想加放量，改进设计了符合下肢残障者形态变化和功能性需求裤装基础样板结构。

当前对残障群体服装结构设计的研究，大多针对市场上现有的服装进行细微的改变，并非完全根据用户的实际需求，局部设计太过于强调他们的身体缺陷，未充分考虑目标人群的生理和心理特征。因此，如何利用特殊的服装结构设计，以达到实用美观的目的，是以后残障群体服装结构设计的重点。

2.3　功能性面料的研究

由于残障群体复杂的身体和生理特征，需要开发特殊的功能性面料，以满足该类人群的特殊需求。目前面向残障群体开发的功能性面料主要有吸湿透气型、自洁抗菌型、保暖调节型等功能性面料。

2.3.1　吸湿透气型面料

对于长期卧床或保持坐姿的残障人群，因自身重量持续挤压皮肤，常发生皮肤和皮下组织缺血坏死，患压力性溃疡（褥疮）的风险增加[34]，这种疾病较难治愈且反复发作，严重者可导致死亡。针对这一问题，Basal 等[35]以轮椅残障群体和截瘫人群为研究对象，利用面对面的丝绒织造技术，开发生产了由两层不同的织物层组成的二维（2D）间隔织物，该织物具有较好的吸湿透气性，能有效预防褥疮。在此基础上，近几年三维（3D）间隔织物[36]不断发展，凭借其较好的透气性、透水性、回弹性等物理性能广泛应用于医疗领域，在服装局部采用此种面料能有效提高围绕在皮肤局部小气候的舒适度，为治疗和预防褥疮提供帮助。

2.3.2　自洁抗菌型面料

大多数残障群体致残后会伴随各种各样的并发症，如脑性瘫痪（CP），70%～80%的 CP 手脚不灵活并伴随不自主抖动抽搐，稳定性较差。因此在吃饭等日常活动中衣物易沾染脏物，这些污渍不仅影响服装的外观，而且会带来卫生方面的隐患[37]，故需要频繁换洗衣物；残障群体大多缺乏锻炼抵抗力差，皮肤较敏感，故局部需要使用抗菌、易清洁的功能性面料。为解决这一特殊需求，Karimi 等[38]采用浸涂法，在棉织物上涂覆氧化石墨烯，经 $TiCl_3$ 还原后，在试样上得到了石墨烯－二氧化钛纳米复合材料，经过后整理工艺处理技术使其具有优良的抗菌性和自清洁性。近年来为节约能源，减少材料消耗，加强环境保护，以提高抗菌性纺织品的市场份额，吴俭俭等[39]、Ibrahim 等[40]、Ravindra 等[41]以生态友好型的方式制备了具有抗菌纤维素的功能棉织物，经处理后的棉织物抗菌性能优于机织物，经过多次洗涤，仍保持良好的抗菌功能。

2.3.3　保暖调节型面料

正常情况下人体主要通过自主性生理体温调节和行为性被动体温调节来使人体处于热平衡，然而，多数残障群体自主性体温调节能力下降，因此在气

温较低时需要借助保暖性良好的服装来减缓散热速度以弥补自身产热不足的缺陷。

国内外对保暖调节面料的研究主要集中在远红外材料和相变材料与纺织面料的结合上[42-43]。其中,远红外织物的研究已向功能新型化发展,未来在残障群体服装的设计中上具有较大的应用空间。Park 等[44]将陶瓷粉末引入纺织结构中,研制出舒适且具有良好发热性能的热身套装,利用红外热像图进行了评价,发热效果较好。相变材料(PCM)与纺织面料的结合是最近几年国内外研究的热点,通过纤维填充法、涂层法、微胶囊法使具有热调节的相变材料加入到纺织品中,使面料具有温度自适应的优点[45]。当相变材料与人体周围小气候相互作用时,会对由活动水平和外部环境变化引起的温度波动做出反应,使皮肤温度保持在舒适的范围内,对残障群体的体温调节带来很大的帮助。

此外,将可穿戴设备和面料的结合制备具有加热功能的智能纺织面料,通过在普通面料上电镀金属层或在纺纱过程中将导电纱与传统纱线结合,使面料具有一定的导电性能,使可穿戴系统通过便携式锂电池连接 5～15 V 的低电压,可使服装具有一定加热功能[46],对人体的体温调节具有积极作用。

2.3.4 其他功能性面料

使用假肢、双拐、轮椅等辅助工具的残障群体,其工具和衣物之间易发生磨损,因此在选择织物时根据局部的特殊需求,应采用耐磨性较好的面料,郝云娜等[47]通过电喷涂技术,将石墨烯纳米片层成功地接枝到棉织物表面,不但保留了石墨烯棉织物的保暖性能,还增强了其耐磨性。织物中的静电易吸引灰尘等颗粒,在穿脱时易产生火花,通常情况下静电不会直接危及安全,但火花的冲击有时会导致个人突然不受控制地移动,这对于残障群体来说较危险,因此可采用导电纤维混纺[48]或嵌织技术[49]得到抗静电面料,可显著改善服装的抗静电性能。残障群体身体受限加上无障碍建筑的不完善,在日常生活中易被碰撞或摔倒,给身体带来二次伤害(如伤口、瘀青、骨折等),因此防撞、抗冲击的材料用在服装的局部可以对他们起到保护作用,目前 PORON[50]和 D30[51]这两种材料已用于运动服装领域,国内外正积极探索使用此材料和服装面料结合,未来可进一步应用到残障群体运动服装的防撞设计。

2.4 特殊人体建模及虚拟现实技术的应用研究

利用三维人体扫描、摄影等数字化技术,设计师可以建立有身体缺陷的三维人体模型,然后通过虚拟现实(VR)技术开发虚拟试衣系统[52],进行残障群体服装产品的开发设计,打破了二维平面的局限性,在残障群体服装的开发过程中进行快速有效的样衣制作。

2.4.1 特殊人体建模

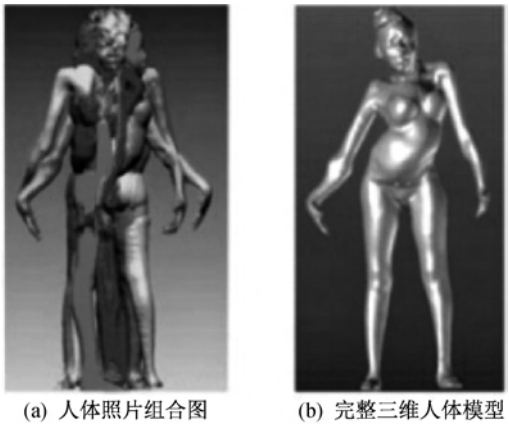
人体表面是一个复杂的曲面,建模过程较繁琐,可根据实际情况选择不同的建模方法,目前在残障群体特殊人体建模领域用到的方法主要有两种:基于三维扫描的人体建模和基于人体照片信息的人体建模。

用三维人体扫描系统作为数据输出系统设备,获取个体详细的尺寸数据,产生人体点云,经过降噪、精简、孔洞修补、表面重建等步骤构建个性化的三维人体模型[53],考虑到残障群体大多难以保持扫描系统要求的标准站姿,Rudolf 等[54]在为轮椅使用者开发人体工效学服装时制作了一种轮椅使用者三维扫描座椅原型,该座椅由铝型材料组成,深度和高度可调节,以适应不同个体的尺寸和脊柱变形程度的高度调整,用 Artec Studio 9.0 三维扫描软件获取坐姿状态下人体的表面网格结构,利用三维人体网格建模和表面重建技术建立了坐姿三维人体模型。经虚拟缝制和测试,改善了坐姿状态下服装的整体外观和穿着舒适性,为残障群体服装的个性化定制和开发提供帮助。

对于因椎体扭曲变形导致身体左右严重不对称的非典型个体,在进行三维人体扫描时,人体的关键标志点无法被自动检测,需要大量的人工调整才能获取完整的三维体型。因此,可采用基于人体照片信息的人体建模方法实现对非典型个体的人体建模,通过对人体二维尺寸信息与三维尺寸信息的相互转换和修改,不需要详细的人体数据,就可以从正交照片中生成个性化的全身三维模型[55]。Hong 等[56]利用此方法实现了对脊椎侧凸的人体照片信息进行人体建模,在 3D 扫描过程中,首先在不同的视图中以相同的姿态在同一参考轴下拍摄不同的扫描图片,如图 8(a)－(d)所示,得到非典型个体正、背、侧(左右)面的二维图像,每张照片可被看作是全部扫描结果的四分之一;然后使用 Rapid Form 软件,将四幅图片组合、旋转、合并,生成完整的三维虚拟人体模型如图 9(a)所示,利用该参考轴,找到不同视图的对应位置,生成一个独特的三维虚拟人体模型,如图 9(b)所示。

(a) 正面　(b) 右侧　(c) 左侧　(d) 背面

图 8　不同角度下的扫描图



(a) 人体照片组合图　(b) 完整三维人体模型

图 9　人体模型合成图

2.4.2　虚拟现实技术的应用

鉴于残障群体服装结构造型的特殊性，在前期开发阶段需要根据体型特征进行样衣的修改，过程较繁琐，而 VR 技术可利用虚拟模型来代替实物进行仿真分析，对残障群体服装领域的进一步开发具有良好的应用前景[57]。对于有特殊需求的残障群体和老年人，由于体型发生了较大改变，根据现有服装模式为此类群体开发服装产品的过程不仅耗时，且成本高，基于此 Hong 等[58]选取因脊柱侧凸而引起体型严重扭曲者为研究对象，提出了一种基于 VR 技术的 3D 到 2D 的规范化设计方法，应用计算机辅助设计软件系统构建虚拟设计平台，实现了三维扫描、三维人体建模、三维服装造型、二维图案设计和三维虚拟试验的有机结合。

由于残障群体服装设计的复杂性，Hong 等[59]提出消费者对协同设计过程的参与可以提高消费者的满意度，与传统的三维到二维和二维到三维的设计方法相比，虚拟三维到二维的设计方法能够将协同设计的概念整合到局部设计，以适应不同类别的服装和残障群体。反复运行 VR 技术：设计-显示-评价-调整的四步策略，探讨服装块与人体的关系，采用虚拟 3D 到 2D 设计方法、虚拟仿真技术、三维虚拟试穿等技术，可以快速、方便地建立服装二维技术空间（平面图案、颜色、纹理等技术参数）与成品三维知觉空间之间的交互关系，将设计结果可视化[60]，不仅改变了传统的工作流程（设计、试制、修改设计、再试制、规模生产），而且为目前发展还不够完善的残障服装市场带来了全新的商业模式。

3　残障群体功能性服装在发展中面临的问题

目前残障群体服装的发展还有以下不足，可进一步研究：

a）残障群体功能性服装种类单一且缺乏对成品服装的评价测试方法研究。国内外的研究大多集中在肢残者和轮椅使用者这两大残障群体，对于盲人、小儿麻痹症、脑瘫等残障群体的功能性服装研究较少，对此类服装的评价大多停留在常规的主观评价测试方法的研究上，评价指标未进行量化，且研究成果仅限于实验设计阶段，未实际应用。

b）缺乏残障群体的基础号型研究。现有的研究测量方法、样本、标准等方面的研究缺乏统一性，很难对以往研究的数据库进行有效的对比分析，现阶段残障群体的号型分类仅停留在正常人群，导致现有服装难以符合残障群体的体型特点。

c）开发成本较高且缺乏考虑残障群体体型特点和局限性的功能性创新设计。残障群者属于弱势群体，人员分布不集中且心理较敏感，体型差异较大，对服装的结构设计和面料舒适性及防护性的要求较高。

4　结　语

本文以残障群体为研究对象，对残障群体进行了分类，根据残障群体在人工测量和三维人体扫描

测量,以及动态人体测量的应用研究进行了归纳;针对不同残障群体的服装功能性结构设计进行了梳理总结;对不同性能的服装面料、人体建模及虚拟现实技术在此类服装中的应用研究进行了阐述。

残障群体功能性服装设计研究是一项系统工程,充分体现了社会对于残障群体的人文关怀。此类服装的卫生性、舒适性及服装的结构等方面有别于普通服装,未来的发展方向主要有以下 3 个方面:

a)扩大对残障领域的服装研究,针对不同残障类型的身体局限性,进行不同的功能性设计,并选用科学的评价测试方法对成品服装进行功能评价,将其转化为适销对路的商业产品。

b)制订残障群体人体测量数据的新标准,结合计算机技术开发适合残障群体的三维人体扫描系统,建立尺寸数据库,使残障群体体型分类和人体建模更加准确合理。

c)转变思维和发展模式,加强学科交叉,将可穿戴技术与残障群体功能性服装相结合,优化残障群体服装结构设计、功能性面料、人体建模等相关研究,为开发模块化和多样性的快速生产系统和残障群体服装的专业集成化,及面向广大消费者的商业化做准备。

参考文献:

[1] 吴晓慧.轮椅设计的分析和无障碍设计研究[J].工业设计,2016(6):70-71.

[2] Ayachit S, Thakur M. Functional clothing for the differently abled[J]. Indian Journal of Public Health Research & Development, 2017, 8(4): 904-913.

[3] McBee-Black K, Ha-Brookshire J. Exploring clothing as a barrier to workplace participation faced by people living with disabilities[J]. Societies, 2018, 8(1): 19.

[4] Kabel A, Dimka J, McBee-Black K. Clothing-related barriers experienced by people with mobility disabilities and impairments[J]. Applied Ergonomics, 2017, 59: 165-169.

[5] Dimka J, Kabel A, McBee-Black K. Disability, participation and apparel throughout the life course[J]. Anthropology & Aging, 2017, 38(1): 17-29.

[6] 唐虹,沈晔. 肢体障碍者服装结构解析[J]. 纺织学报, 2004, 25(4): 69-70.

[7] Das Neves É P, Brigatto A C, Medola F O, et al. Biomechanics and fashion: Contributions for the design of clothing for the elderly[J]. Procedia Manufacturing, 2015, 3: 6337-6344.

[8] Chang H J, Hodges N, Yurchisin J. Consumers with disabilities: a qualitative exploration of clothing selection and use among female college students[J]. Clothing and Textiles Research Journal, 2014, 32(1):34-48.

[9] Lamb J M. Disability and the social importance of appearance[J]. Clothing and Textiles Research Journal, 2001, 19(3): 134-143.

[10] 童江松,李仁旺,钱小燕.基于 ARM 的智能家居红外控制系统设计[J].浙江理工大学学报,2015,33(1):124-129.

[11] 朱奥健,陆维特,张春勤, 等.残疾人停车位使用状况调查及最大化利用设计研究[J].浙江理工大学学报, 2018,40(3):288-296.

[12] 于钊,林迅.工业设计中显控台的人体工效学方法研究[J].浙江理工大学学报,2019,42(2):171-177.

[13] Kirchner C E, Gerber E G, Smith B C. Designed to deter community barriers to physical activity for people with visual or motor impairments[J]. American Journal of Preventive Medicine, 2008, 34(4): 349-352.

[14] 邱卓英, 陈迪. 基于 ICF 的残疾和康复信息标准体系及其应用研究[J]. 中国康复理论与实践, 2014, 20(6):501-507.

[15] Ittyerah M, Kumar N. The actual and ideal self-concept in disabled children, adolescents and adults[J]. Psychology and Developing Societies, 2007, 19(1): 81-112.

[16] 伍佳, 史丽敏, 赵欲晓, 等. 肢残者服装的发展现状分析[J]. 中国个体防护装备, 2009(2):26-30.

[17] Eungpinichpong W, Buttagat V, Areeudomwong P, et al. Effects of restrictive clothing on lumbar range of motion and trunk muscle activity in young adult worker manual material handling[J]. Applied Ergonomics, 2013, 44(6): 1024-1032.

[18] Brogin B, Weiss D C, Marchi S, et al. Clothing custom design: Qualitative and anthropometric data collection of a person with multiple sclerosis[M]//Brogin B, Weiss D C, Marchi S, et al. eds. Advances in Ergonomics in Design. Cham: Springer International Publishing, 2016: 359-369.

[19] Davoudian Talab A H, Badee Nezhad A, Asadi Darvish N, et al. Comparison of anthropometric dimensions in healthy and disabled individuals[J]. Jundishapur Journal of Health Sciences. 2017, 9(3): e59009.

[20] 姚怡,唐洁芳.三维服装技术的研究与应用[J].丝绸, 2014,51(7):36-41.

[21] Bragança S, Castellucci I, Costa E, et al. Anthropometric data for wheelchair users: A systematic literature review[J/OL]. International Journal of Occupational Safety and Ergonomics (2019-02-20)[2019-04-28]. https://www.

tandfonline. com/doi/full/10. 1080/10803548. 2019. 1567974. DOI:10. 1080/10803548. 2019. 1567974.

[22] Choi S, Ashdown S P. 3D body scan analysis of dimensional change in lower body measurements for active body positions[J]. Textile Research Journal, 2011, 81(1): 81-93.

[23] Crytzer T M, Hong E K, Dicianno B E, et al. Identifying characteristic back shapes from anatomical scans of wheelchair users to improve seating design[J]. Medical Engineering & Physics, 2016, 38 (9): 999-1007.

[24] 王永进. 动态人体尺寸的测量方法[J]. 纺织学报, 2013, 34(4):104-110.

[25] Wang Y J, Mok P Y, Li Y, et al. Body measurements of Chinese males in dynamic postures and application [J]. Applied Ergonomics, 2011, 42(6):900-912.

[26] Gupta D. Anthropometry and the design and production of apparel: An overview[M]//Gupta D. Anthropometry, Apparel Sizing and Design. Elsevier, 2014: 34-66.

[27] Chang W M, Zhao Y X, Guo R P, et al. Design and study of clothing structure for people with limb disabilities[J]. Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, 2009, 2(1): 62-67.

[28] Wang Y Y, Wu D W, Zhao M M, et al. Evaluation on an ergonomic design of functional clothing for wheelchair users[J]. Applied Ergonomics, 2014, 45 (3): 550-555.

[29] Hu S R, Wu X X. The design and evaluation of easy care clothing for disabled[C]//International Conference on Architectural, Civil and Hydraulics Engineering. Paris: Atlantis Press, 2016, 197-200.

[30] 郭志斌. 无障碍服装设计:“轮椅族”下装[D].北京:北京工业大学,2018.

[31] 庹武, 陈晓鹏. 基于三维人体测量的轮椅使用者裤装的结构研究[J]. 纺织导报, 2010(4):82-83.

[32] 朱娜. 轮椅使用者的裤装样板结构设计研究[D].北京:北京服装学院,2008.

[33] 庹武,刘庆.基于人体工效学的轮椅使用者服装的结构研究[J].上海纺织科技,2004, 32 (6):44-46.

[34] Bansal C, Scott R, Stewart D J, et al. Decubitus ulcers: A review of the literature[J]. International Journal of Dermatology, 2005, 44(10):805-810.

[35] Basal G, Ilgaz S. A functional fabric for pressure ulcer prevention[J]. Textile Research Journal, 2009, 79 (16): 1415-1426.

[36] Gokarneshan N, Velumani K. Some significant advances in spacer fabric technology for newer areas of applications [J]. Journal of Textile Science & Engineering, 2018, 8(1):1-5.

[37] 田野, 钟齐, 王际平, 等. 智能清洁纺织品的成本降低与清洁性能研究[J]. 浙江理工大学学报,2018,39(4): 390-395.

[38] Karimi L, Yazdanshenas M E, Khajavi R, et al. Using graphene/TiO_2 nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity[J]. Cellulose, 2014, 21(5): 3813-3827.

[39] 吴俭俭,许成韬,谢维斌,等.自还原法制备纳米银抗菌棉织物工艺初探[J].现代纺织技术,2019,27(4):76-80.

[40] Ibrahim N A, Abd El-Ghany N A, Eid B M, et al. Green options for imparting antibacterial functionality to cotton fabrics[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 526-533.

[41] Ravindra S, Murali Mohan Y, Narayana Reddy N, et al. Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via “Green Approach”[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 367(1/2/3): 31-40.

[42] 付春林. 陶瓷远红外保暖保健针织面料开发[J]. 针织工业, 2018(7):10-13.

[43] 孙玲,卢业虎.新型调温材料在服装中的应用[J].现代纺织技术,2019,27(4):38-43.

[44] Park C H, Shim M H, Shim H S. Far IR emission and thermal properties of ceramics coated fabrics by IR thermography[J]. Key Engineering Materials, 2006, 321/322/323: 849-852.

[45] 缪福昌, 朱信蓂. 智能调温纤维及其在纺织品中的应用[J]. 山东纺织科技, 2018, 59(1):53-56.

[46] Poboroniuc M S, Curteza A, Cretu V, et al. Designing wearable textile structures with embeded conductive yarns and testing their heating properties[C]//2014 International Conference and Exposition on Electrical and Power Engineering (EPE), 16-18 Oct. 2014, Iasi, Romania. IEEE, 2014: 778-783.

[47] 郝云娜,田明伟,曲丽君.耐磨电热功能石墨烯复合织物的制备[J].现代纺织技术,2019,27(3):62-68.

[48] 洪桂焕,王巧玲.耐久性抗菌抗静电功能面料的开发[J].丝绸,2008,45(8):16-17.

[49] 林燕燕,陈玉香,张莲莲,等.嵌织式涤纶抗静电织物设计与性能分析[J].现代纺织技术,2018,26(6):43-46.

[50] Tang M, Huang G, Zhang H H, et al. Dependences of rheological and compression mechanical properties on cellular structures for impact-protective materials[J]. ACS Omega, 2017, 2(5): 2214-2223.

[51] Sun Y T, Liu X D, Tian G P, et al. Analysis of the D3O materials in baseball protective clothing[J].

Applied Mechanics and Materials, 2012, 217/218/219: 1174-1177.

[52] 吴义山,徐增波.虚拟试衣系统关键技术[J].丝绸,2014,51(12):24-29.

[53] 张小妞,王军,张春媛.数字化服装三维人体建模方法综述[J].山东纺织科技,2018,59(3):44-47.

[54] Rudolf A, GörlichováL, KirbišJ, et al. New technologies in the development of ergonomic garments for wheelchair users in a virtual environment [J]. Industria Textila, 2017, 68(2):89-94.

[55] Michael N, Drakou M, Lanitis A. Model-based generation of personalized full-body 3D avatars from uncalibrated multi-view photographs [J]. Multimedia Tools and Applications, 2017, 76(12): 14169-14195.

[56] Hong Y, Zeng X Y, Bruniaux P, et al. Interactive virtual try-on based three-dimensional garment block design for disabled people of scoliosis type[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(10): 1261-1274.

[57] Cecil J, Kanchanapiboon A. Virtual engineering approaches in product and process design [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2007, 31(9/10): 846-856.

[58] Hong Y, Bruniaux P, Zeng X Y, et al. Design and evaluation of personalized garment block for atypical morphology using the knowledge-supported virtual simulation method[J]. Textile Research Journal, 2017, 88(15): 1721-1734.

[59] Hong Y, Bruniaux P, Zeng X Y, et al. Virtual reality-based collaborative design method for designing customized garment for disabled people with scoliosis [J]. International Journal of Clothing Science and Technology, 2017, 29(2): 226-237.

[60] Lee E, Park H. 3D Virtual fit simulation technology: Strengths and areas of improvement for increased industry adoption [J]. International Journal of Fashion Design, Technology and Education, 2017, 10(1): 59-70.

(责任编辑:唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：707-715
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.002

纺织服装产品环境足迹核算与评价

储　江，李　一，徐平华，王来力
（浙江理工大学，a.服装学院；b.浙江省服装工程技术研究中心；c 浙江省丝绸与时尚文化研究中心，杭州 310018）

摘　要：为了加强对纺织服装产品生产的环境负荷评价，综述了水足迹、碳足迹、化学品足迹等环境足迹的概念，分析讨论了纺织服装产品环境足迹核算中的核算边界、核算方法、分配方法以及结果评价等关键性问题。通过对三类足迹进行梳理和分析发现：对纺织服装产品环境足迹核算过程中的公共投入部分进行产值和产量的分配，可提高核算结果的精确性和准确性；纺织服装产品环境足迹的评价可分为组织层面、产品层面和区域层面。文章最后提出了当前纺织服装产品环境足迹研究中亟待解决的问题：一方面需对三类足迹核算结果进行统一化和标准化；另一方面是需要建立纺织服装产品各类投入的特征化因子和排放系数数据库。

关键词：纺织服装产品；环境足迹；水足迹；碳足迹；化学品足迹
中图分类号：TS101；TS941　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0707-09

Calculation and assessment of product environmental footprint of textiles and apparel

CHU Jiang, *LI Yi*, *XU Pinghua*, *WANG Laili*
(a. School of Fashion Design & Engineering; b. Engineering Research Center of Clothing of Zhejiang Province; c. Silk and Fashion Culture Research Center of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to strengthen the environmental load evaluation of textiles and apparel production, this paper summarized the concepts of water footprint, carbon footprint, chemical footprint and other environmental footprints. Key issues, such as calculation boundary, calculation method, distribution method and the result assessment of environmental footprint of textiles and apparel products were discussed in detail. By collating and analyzing the three kinds of footprints, it is found that the output value and output distribution of the public input in the accounting process can improve the accuracy of the accounting results. The assessment of environmental footprint of textiles and apparel is divided into organizational level, product level and regional level. Finally, the difficulties and challenges in the study of environmental footprint of textiles and apparel were put forward. On the one hand, it is necessary to unify and standardize the accounting results of three types of footprints. On the other hand, it is necessary to establish a database of characteristic factors and emission coefficients of various inputs of textiles and apparel.

Key words: textiles and apparel; environmental footprint; water footprint; carbon footprint; chemical footprint

---

收稿日期：2019－03－20　　网络出版日期：2019－07－29
基金项目：教育部人文社会科学研究项目(19YJCZH092)；浙江省自然科学基金项目(LY17G030035)；国家自然科学基金项目(61702460)；国家重点研发计划项目(2018YFF0215703)
作者简介：储　江(1994－　)，男，安徽安庆人，硕士研究生，主要从事纺织服装环境足迹方面的研究。
通信作者：王来力，E-mail：wangll@zstu.edu.cn

0 引 言

产品环境足迹(Product environmental footprint,PEF)是 2013 年欧盟为建立统一的绿色产品市场,以生命周期评价理论为基础而提出的一种评价产品环境绩效的方法。PEF 评价体系[1]所涉及的对象包括:全球气候变化、臭氧层消耗、生态毒性-淡水、人体毒性-癌症、人体毒性-非癌症、可吸入无机物、电离辐射-人体健康、光化学臭氧合成、酸化、富营养化-陆地、富营养化-水体、资源消耗-水、资源消耗-矿物、化石、土地转换等。PEF 几乎涵盖了现有所有的足迹类指标,但是对某些具体产品而言,在进行环境足迹评价的过程中并非涉及到所有的环境影响类型。笔者对国内外相关文献做了检索分析,发现关于纺织服装产品在其生命周期阶段范围内涉及环境足迹的研究主要包括水足迹、碳足迹和化学品足迹的核算与评价。虽然该领域的相关研究较多,但是大多数都是靶向性单一污染物的减排研究,对纺织服装产品环境负荷的综合性评价却鲜有报道,缺少系统性、统一性的集合各种减排物的标准,本文融合三类环境足迹对纺织服装产品进行综合性评价,通过纳入不同的环境指标来提高核算结果的科学性和完整性。

1 概念简介

1.1 水足迹

水足迹的概念由 Hoekstra 等[2]在 2002 年提出,是评价水资源环境负荷的主要工具。国际上对于水足迹的研究主要分为两种。2014 年以前,采用的是 Water Footprint Network(WFN)体系,包括蓝水足迹、绿水足迹和灰水足迹三种[3]。WFN 体系将水足迹定义为已知人口在特定时间和空间范围内消耗的淡水资源的量。2014 年 8 月 ISO 发布了 ISO14046: 2014《Environmental management-Water footprint-Principles, requirements and guidelines》,以国际标准的形式规范了水足迹核算与评价的方法。该标准将水足迹分为水稀缺足迹和水劣化足迹两大类,将水足迹定义为量化与水相关潜在环境影响的指标。ISO14046: 2014 的提出是为了弥补灰水足迹的不足,因为灰水足迹实际上采用的是稀释理论,即将污染的废水稀释到对环境无害所需的淡水量,实际上并没有体现出废水对环境的实际影响,而水劣化足迹则是通过具体的指标(如水酸化足迹、水碱化足迹等)来评价对环境的影响,较单纯的用水量而言更具有科学性[4]。

1.2 碳足迹

碳足迹的概念源于 Wackernagel 等[5]所提出的生态足迹,是评价温室气体排放对气候影响的重要工具。国际上对于碳足迹概念的界定较为统一,现有文献中关于碳足迹的定义主要分为两类:一类是基于生命周期理论来核算人类活动所造成的温室气体的量或碳当量[6-8];另一类是基于化石燃料和环境承载能力,核算其消耗所产生的 CO_2 的排放量[9-10]。无论是第一类还是第二类定义都可以将其概括为:人类在生产活动中向环境中排放的直接或间接的温室气体的量[11]。碳足迹的研究对象包括:组织(如国家、区域、城市、行业、机构和家庭)、项目、技术、个人、产品和服务等[12]。

1.3 化学品足迹

化学品足迹的概念是由 Panko 等[13]在 2011 年提出,是评价化学品污染物对生态系统影响的工具。对于化学品足迹的定义也有很多,总体上可分为三类:第一类是基于毒性压力,评价在单位时间和空间内化学品污染物对生态系统和人体健康的影响[14-15];第二类是基于环境空间占用,核算将化学品污染物稀释到对环境无危害浓度所需要的资源[16-18];第三类是以质量为表达形式核算污染物的质量对人类和生态系统造成的压力[19]。其中第一类为主流定义,原因在于化学品足迹从本质上所体现的是一种毒性压力,单纯用空间占用和质量不足以表达对生态和人体健康的影响。化学品足迹应包括三个方面:以人为主体、以排放的有毒化学品为主题和以环境空间为表达形式进行毒性压力的可持续性评价[20]。

2 纺织服装行业相关研究

纺织工业是中国国民经济的支柱型产业,同时也是高耗能、高耗水和高排放的行业。纺织服装产品从原材料获取到废弃物回收利用全生命周期链条长,生产加工工序繁多,在生产过程中(纺纱、织造、染整等)投入大量的能源(煤炭、电力、蒸汽等)、新鲜水、化学品(洗涤剂、染色剂、消毒剂等)[21-22],同时会排放大量的废水、废气、废渣,对生态环境和人体健康产生影响[23-24]。本文结合产品环境足迹理论将纺织服装产品的环境足迹纳入水足迹、碳足迹和化学品足迹三种环境影响类型,从而对纺织服装产品进行综合性影响评价。《纺织工业"十三五"发展规划》明确提出了绿色发展目标:到 2020 年,纺织单位工

业增加值能耗、取水以及污染物排放总量累计分别下降 18%、23%和 10%。因此减少能耗、水耗、化学品消耗及污染物的排放是实现纺织工业可持续发展的重要途径[25]。通过对纺织服装产品环境足迹的研究，可以掌握各类纺织产品在生产加工过程中对资源的消耗以及污染物排放的环境负荷。

本文对国内外纺织服装行业的水足迹、碳足迹以及化学品足迹研究的相关文献进行了整理和分析，同时从三个层面对三类足迹研究进行了划分，分别为行业层面、产品层面和消费层面，其中产品层面又可进一步细分为原材料、工序、纱线、织物、成品等，具体内容如表 1 所示。

表 1　纺织服装领域环境足迹相关研究分类

对象	层面	分类	研究学者
水足迹	行业	概念方法	王来力等[26-29]；李一等[30]；何琬文等[31]；孙清清等[32]；许璐璐等[33]；马建华等[34]；赵心婷等[35]；王东等[36]；刘秀魏等[23]；邵珍珍[37]
	产品	原材料	Chapagain 等[38]
		工序	许璐璐等[39]
		织物	王来力等[25]；严岩等[40]
		成品	何琬文等[41]；钟玲等[42]；Astudillo 等[43]；Chico 等[44]
	消费	能源物料	张音等[45]
碳足迹	行业	概念方法	王来力等[46]；李昕等[47]；黄少良等[48]；郭燕[49]；孙庆智等[50]；何叶丽[51]；黄瑞等[52]；周杰民等[53]；Jürgen 等[22]；孙庆智等[54]；吴猛[55]；Muthu[56]
	产品	原材料	姚蕾[57]；杨自平等[58]
		纱线	董艳红[59]；李雪月等[60]
		织物	王来力等[25]；李戎等[61]；蒋婷等[62]；赵年花等[63]；冯文艳等[64]
		成品	李一等[65]；杨楠楠[66]；邓转利[67]；徐宝峰[68]；Bevilacqua 等[69]；Muthu[56]
	消费	生产运输销售使用	王来力等[70]；陈丽华[71]；郭燕[72]；吕小妮[73]；卢安等[74-75]；郝淑丽等[76]；李昕等[77]
化学品足迹	行业	概念方法	Roos[78]；田泽君等[79]
	产品	成品	钱佳鸿等[24]；Van Hoof 等[80]

2.1　纺织服装领域水足迹的研究

从表 1 可以看出对于水足迹的研究，在行业的层面上，主要的研究学者有王来力、李昕、Muthu 等，研究的内容主要包括：对纺织服装行业水足迹概念的界定，分析讨论了纺织服装行业水足迹核算的框架、边界、方法、和意义等内容。例如，王来力等[26]将工业水足迹理论引入到纺织服装行业，同时针对纺织服装行业的特点，对边界、方法、评价等关键性问题进行统一，从而加强对纺织服装行业的水资源管理。能够发现，在行业层面上纺织服装领域的水足迹研究集中在对行业水足迹的概念、方法和意义上的探索，目的是为了能够为纺织服装行业水足迹研究提供统一的算法标准，从而加强对水资源的管理。

对于水足迹的研究在产品层面上又可细分为原材料、工序、织物和成品四个部分，主要的研究学者有 Chapagain、何琬文等，研究的内容主要包括：对棉花、棉针织印染布、牛仔裤、丝绸、天然色蜡染工艺等进行了水足迹的核算与评价。例如，Chapagain 等[38]研究了 1997—2001 年全球棉花在生长过程中的绿水足迹、蓝水足迹和灰水足迹，从原材料的角度对棉花进行了水足迹的核算。严岩等[40]核算了四种典型的棉纺织产品花灰布、漂白布、染色布、色织布的工业水足迹，得出其中漂白布的水足迹最小，色织布的水足迹最大，同时指出深浅不同的同种产品中深色产品的水足迹大于浅色产品。何琬文等[41]核算了丝绸产品在缫丝、染整、织造阶段的水短缺足迹和水劣化足迹，并对不同阶段的水足迹进行了比较分析。产品层面的水足迹研究，涉及到纤维、纱线、织物以及成品等各个具体阶段，采用的方法既有 WFN 体系中的绿水足迹、蓝水足迹和灰水足迹，也有 ISO14046：2014 标准中的水稀缺足迹和水劣化足迹，为相关企业改进技术、加强水资源管理提供了依据。

在消费层面上对于水足迹研究的学者有张音、丁雪梅等，研究的内容包括：纺织服装行业中的能源及物料的水足迹系数、以及影响纺织服装产品水足迹核算的因素。例如，张音等[45]研究了纺织服装行业中原煤、石油天然气、火电、金属制品、纸制品、塑料制品的水足迹系数，解决了纺织服装产品水足迹核算过程中能源和物料水足迹系数难以确定的问题，为纺织服装产品水足迹评价体系的建立提供了基础。

2.2 纺织服装领域碳足迹的研究

对于纺织服装行业碳足迹的研究,在行业的层面上主要的研究学者有王来力、李昕、王赛赛、郭燕、Muthu 等。例如,王来力等[46]核算了 1991－2009 年中国纺织服装行业的碳排放量,指出在该时期内中国纺织服装行业的碳排放量持续增加的同时碳排放强度在下降,纺织服装碳排放量与工业总产值之间存在紧密的联系。李昕等[47]研究了纺织服装行业碳足迹核算中的核算边界、公用能耗及物料数据的拆分、设备实际工作时间、生产环境差异等问题,并提出应从不同学科分析碳足迹的核算方法。Muthu[56]介绍了碳足迹测量的概念、原理、测量方法及其在纺织服装供应链中的应用,并提出了进行纺织产品碳足迹核算的关键挑战。

对于纺织服装行业碳足迹的研究,在产品层面上可细分为原材料、纱线、织物以及成品四个部分,主要的研究学者或机构有姚蕾、王来力、赵年花、蒋婷等学者以及几家大型的服装公司,研究的内容主要包括对棉花、大麻纤维、纯棉普梳纱、香云纱、涤纶长丝织物、棉针织印染布、牛仔裤、羊毛衫、衬衫、T恤等的碳足迹核算与评价。例如,姚蕾[57]以棉花为案例,分析了纺织服装原材料阶段的碳足迹,提出将棉花种植阶段的系统边界划分为四个阶段,同时给出各阶段碳足迹的核算方法。蒋婷等[62]核算了香云纱面料全生命周期内的碳足迹,并指出在蚕茧养殖到缫丝阶段碳排放量最大。可以看出,产品层面上的碳足迹研究较为完善,一方面是因为与水足迹和化学品足迹相比碳足迹概念的提出相对较早,相关方面的研究也比较深入;另一方面国际上对于产品碳足迹的研究方法较为统一,大大促进了相关研究的发展。

对于纺织服装行业碳足迹的研究,在消费层面上主要的研究学者有俞璐、陈丽华、卢安、郝淑丽、郭燕、李昕等,研究的内容主要包括:服装运输环节、销售环节、使用环节、废弃阶段的碳足迹,以及产品碳足迹的能源排放系数的计算方法等。例如,郭燕[72]研究了废旧服装不同处置方式的碳足迹,发现与焚烧、填埋等方式相比,通过对废旧服装的再使用,可减少温室气体的排放,从而减少对环境的影响。郝淑丽等[76]研究了服装在使用环节的碳足迹,并将使用环节划分为穿着、洗涤护理和贮存等阶段,通过实例分析发现服装在使用环节的碳排放量最大。消费层面上的碳足迹研究关注的是对纺织服装产品进行使用和处理而产生的碳排放,并不是生产加工所造成的排放,实际上是一种间接碳足迹,通过对间接碳足迹的研究能够更加完整的了解产品全生命周期的碳排放情况,从而为相应的节能减排措施提供理论基础。

2.3 纺织服装领域化学品足迹的研究

对于纺织服装行业化学品足迹的研究,Roos[78]提出将纺织化学品的使用和排放纳入 LCA 研究中,发现将纺织化学品毒性评估纳入 LCA 评价当中,会影响纺织产品的整体环境绩效评估。田泽君等[79]研究了纺织服装产品的化学品足迹核算问题,提出需要对特征因子进行不确定性分析以及优化 USEtox 模型,来提高核算结果的准确性。钱佳鸿等[24]核算了牛仔织物在染整过程中的化学品足迹,其中包括人体毒性和生态毒性,同时对不同化学品污染物的毒性进行了比较分析。可以看出,与水足迹和碳足迹相比,纺织服装领域的化学品足迹研究相对较少,研究的方法也较为单一,主要借助的是 USEtox 模型,尚未建立较为完善的化学品足迹核算与评价体系。

3 环境足迹核算流程

3.1 核算边界

在纺织服装产品全生命周期过程中,三类足迹并不是相互独立的,一种足迹产生会伴随其他足迹的产生。本文结合纺织服装生产工艺链段得出纺织服装产品环境足迹核算边界,如图 1 所示。

核算边界的确定是足迹类研究的基础和前提,纺织服装产品环境足迹的核算边界可分为时间边界和空间边界[26, 65, 79]。结合纺织服装产品生产加工的特点,环境足迹的时间边界指的是从作物种植(或动物养殖)到废弃服装回收处理之间的工序单元,包括纺纱、织造、染整、运输、销售、使用等工艺链段[24, 81]。环境足迹的空间边界指的是在各个工序内的投入和产出,主要包括新鲜水、能源物料以及化学品的投入和废水、废气以及化学品污染物的排放[25, 41]。对核算边界进行统一界定,从而使核算结果可以进行可比性分析。

3.2 核算方法

3.2.1 水足迹的核算方法

a) WFN 体系中关于蓝水足迹、绿水足迹和灰水足迹的核算方法[12, 26, 33-34, 39-40]如式(1)—(3)所示:

蓝水足迹:

$$WF_{\mathrm{proc,blue}} = Q_{\mathrm{bwe}} + Q_{\mathrm{bwi}} + Q_{\mathrm{bf}} \tag{1}$$

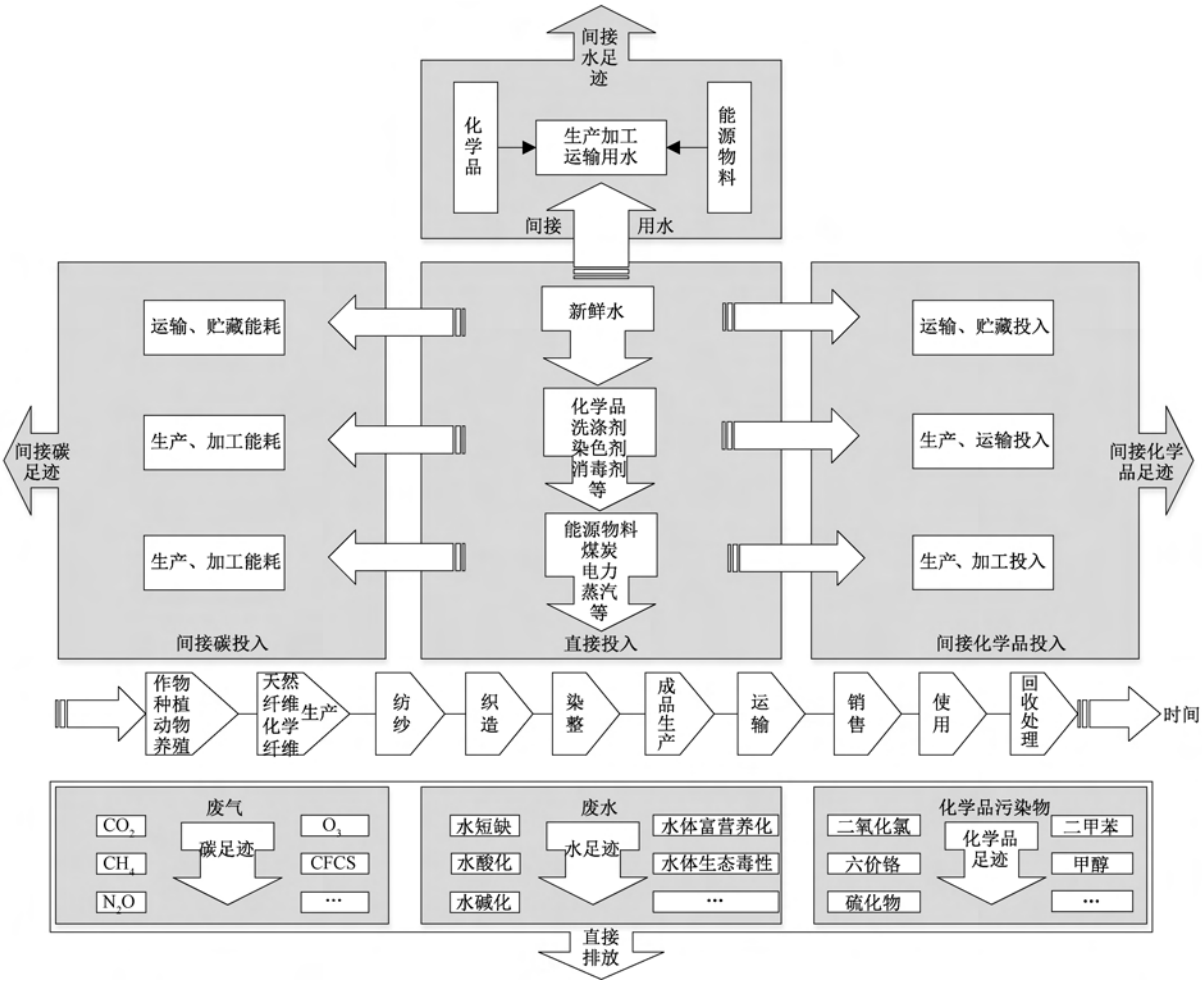


图 1　纺织服装产品环境足迹核算边界

其中：$WF_{proc,blue}$ 为工序蓝水足迹，m^3；Q_{bwe} 为蓝水蒸发量，m^3；Q_{bwi} 为蓝水纳入量，m^3；Q_{bf} 为损失的回流，m^3；

绿水足迹：

$$F_{proc,green} = Q_{gwe} + Q_{gwi} \tag{2}$$

其中：$F_{proc,green}$ 为工序绿水足迹，m^3；Q_{gwe} 为绿水蒸发量，m^3；Q_{gwi} 为绿水纳入量，m^3；

灰水足迹：

$$WF_{grey} = \frac{L}{c_{max} - c_{nat}} \tag{3}$$

其中：WF_{grey} 为灰水足迹，m^3/t；L 为水体中污染物的量，t/s；c_{max} 为污染物的水质标准浓度，mg/L；c_{nat} 为收纳水体的自然本底浓度，mg/L。

b) ISO14046：2014 标准中关于水稀缺足迹和水劣化足迹的核算方法[31, 41, 82]如式(4)—(5)所示：

$$PWF_{sc} = \sum_{i=1}^{n} V_i \tag{4}$$

其中：PWF_{sc} 为产品水稀缺足迹，$m^3 H_2Oeq$；V_i 为系统边界内的各单元过程 i 的新鲜水消耗量，m^3；i 为系统边界内的各单元过程。

$$PWF_{deg} = \sum_{j=1}^{m} \left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_{deg,ik} \times M_{deg,ik} \right) \tag{5}$$

其中：PWF_{deg} 为第 j 类产品水劣化足迹，单位由特征化因子决定；$\alpha_{deg,ik}$ 为第 j 类产品水劣化足迹中第 i 项特征污染物的特征化因子；$M_{deg,ik}$ 为第 i 项特征污染物的排放量，kg；i 为污染物种类；j 为系统边界内的各单元过程；k 为产品水劣化足迹类型（水酸化足迹、水体富营养化足迹、水体生态毒性足迹等）。

水稀缺足迹是从用水量的角度来衡量产品或服务在其生命周期内所消耗的新鲜水的量。水劣化足迹是从水质的角度来评价产品或服务对环境的潜在影响，水劣化足迹又可细分为水酸化足迹、水碱化足迹、水体富营养化足迹和水体生态毒性足迹等，不同污染物的特征化因子是进行水劣化足迹核算的关键。

3.2.2　碳足迹的核算方法

国际上对于产品碳足迹的评价标准包括世界持续发展工商理事会/世界资源研究所发布的《GHG

Protocol：Product Life Cycle Accounting and Reporting Guidance》、国际标准化组织发布的 ISO 14040：2006《Environmental management-Life cycle assessment-Principles and framework》、ISO 14044：2006《Environmental management-Life cycle assessment-Requirements and guidelines》和 ISO 14067：2018《Greenhouse gases-Carbon footprint of products-Requirements and guidelines for quantification》等标准以及英国标准协会发布的 PAS 2050：2008《Specification for the assessment of the life cycle greenhouse gas emissions of goods and services》等标准，其中 PAS 2050 规范应用最为广泛[48, 55, 83]。对于纺织服装产品碳足迹的核算，需要明确产品全生命周期内的投入以及各类投入的碳排放系数，其核算方法[61, 65, 81, 84]如式(6)所示：

$$PCF=\sum_{i=1}^{n} I_i \times f_i \tag{6}$$

其中：PCF 为产品碳足迹，$kgCO_2e/kg$；I_i 为第 i 类投入，kg；f_i 为第 i 类投入的碳排放系数；i 为系统边界内的各单元过程。

3.2.3 化学品足迹的核算方法

纺织服装产品化学品足迹的核算方法主要有两种：一种是基于 USE_{tox} 模型来核算产品的化学品足迹[20, 24, 79]；另一种方法是基于复合潜在影响比例阈值来计算产品的化学品足迹[17, 20, 85]。具体核算方法如式(7)—(10)所示。

a)基于 USE_{tox} 模型的化学品足迹核算方法：

$$CHF=f \times \sum_{i=1}^{n} CF_{USEtox} \times E \tag{7}$$

其中：CHF 为化学品足迹，cases 或 $PAF \cdot m^3 \cdot day$；f 为修正因子，取值为 290；CF_{USEtox} 为特征化因子，$case/kg_{emission}$ 或 $PAF \cdot m^3 \cdot day/kg_{emission}$；$E$ 为污染物的质量，kg；i 为系统边界内的各单元过程。

$$CF_{USEtox}=EF_{USEtox} \times XF_{USEtox} \times FF_{USEtox} \tag{8}$$

其中：EF_{USEtox} 为效应因子，case/kg 或 $PAF \cdot m^3/kg$；XF_{USEtox} 为暴露因子，day^{-1}；FF_{USEtox} 为归宿因子，day。

b)基于复合潜在影响比例阈值的化学品足迹核算方法：

$$msPAF_{av}=\frac{\sum msPAF_s \cdot Volume_s}{\sum Volume_s} \tag{9}$$

其中：$msPAF_{av}$ 为联合毒性压力；$msPAF_s$ 为不同环境区间复合潜在影响比例，%；$Volume_s$ 为不同环境区间体积，m^3。

$$ChF=\frac{msPAF_{av}}{msPAF_{max}} \cdot ES_{total} \tag{10}$$

其中：ChF 为化学品足迹，m^3；$msPAF_{max}$ 为复合潜在影响比例阈值(政策边界下为 0.1%和自然边界下为 3%)；ES_{total} 为化学品排放占据的总环境空间，m^3。

3.3 分配方法

纺织服装产品往往为批量化生产，在生产加工的过程中，一种产品会与其他产品系统共享资源，因此，在进行纺织服装产品环境足迹核算时，需要确立合理的分配方法，从而使核算结果更加精确。在可能的情况下，可以将待核算的单元过程划分为众多的子过程，同时收集各个子过程的投入和产出，但实际操作性差。因此，在分配无法避免的情况下，可以通过反映产品之间相互关系的方式将投入和产出在产品或功能间分配[82]。根据这种方法可以按产量和产值两种因素进行分配[26, 81]，具体分配方法如式(11)—(12)所示：

$$I_{qj}=\frac{I_T}{Q_T} \times q_j \tag{11}$$

其中：I_{qj} 为 j 产品产量分配公共投入；I_T 为系统边界内总公共投入量；Q_T 为系统边界内产品产量；q_j 为 j 产品在系统边界内的产量。

$$I_{vj}=\frac{I_T}{V_T} \times v_j \tag{12}$$

其中：I_{vj} 为 j 产品产值分配公共投入；V_T 为系统边界内产品产值；v_j 为 j 产品在系统边界内的产值。

3.4 结果评价

纺织服装产品的环境足迹主要包括水足迹、碳足迹和化学品足迹，在进行核算的过程中，三类足迹具有各自的功能单位，水足迹中蓝水足迹、绿水足迹和灰水足迹是以体积(m^3)为单位，而水劣化足迹的单位则是由特征化因子所决定；碳足迹以二氧化碳当量(CO_2e)为单位；化学品足迹以人体毒性(cases)和生态毒性($PAF \cdot m^3/kg$)或体积(m^3)为单位；所以三类足迹之间不能进行比较评价，通过对纺织服装产品三类足迹研究的分析发现，根据评价对象的不同，可以将评价分为三个层面：组织层面、产品层面和区域层面。

a)组织层面是从国家、行业、企业等不同主体来进行环境足迹的评价。对于国家，核算产品的环境足迹可以为环境政策的制定，污染物的排放标准等提供科学依据[46]。对于纺织服装行业，可以促进能源消费结构的调整，在节能减排的前提下提高产量，提高纺织行业对国民经济增长的贡献率[21, 37]。对

于企业，进行环境足迹的核算能够使企业掌握最优的工艺链段，提高工作效率，降低生产成本，提高在同类企业中的竞争力[32, 34, 49]。

b)产品层面是从时间边界和空间边界的角度出发，分别将系统边界内各个工序的投入和产出进行量化，比较相同纺织服装产品不同工序之间或不同产品同种工序之间的环境足迹，找出其中环境足迹占比较大的工艺链段或工序单元，即高耗能、高耗水以及高污染的部分，通过改进技术、优化工艺等手段，在减少环境污染的情况下，生产出高质量的纺织服装产品[24, 41, 65]。

c)区域层面强调的是纺织服装生产对区域环境的压力[20, 79]。不同的区域承受环境压力的能力不同，比如中国东部地区和西部地区在水资源环境承载力上表现出明显差异，东部地区水资源丰富，西部地区水资源稀缺，在进行纺织服装生产的过程中，西部地区对环境的影响更大。经济发达地区与欠发达地区同样存在差异，欠发达地区由于受人类活动影响小，生态环境优于经济发达地区，在受到同等污染的情况下对欠发达地区的影响更显著。此外，当某类纺织服装产品(如牛仔服装、丝绸织物等)在特定时间特定区域内形成集群时，还可评价该类服装产品对该区域生态环境的影响[26, 86]。

4　结　语

纺织服装产品的环境足迹考虑了水、能源、化学品的消耗和污染物排放对环境和人类健康的影响，为进行纺织服装产品的环境负荷综合性评估提供了依据。由于纺织服装产品品种繁多、生产工艺流程长，在进行纺织服装产品环境足迹核算及评价时，仍然存在下述亟待解决的问题。

a)无论是水足迹、碳足迹还是化学品足迹，在核算的过程中都有各自的核算方法和功能单位，在核算结果没有进行统一之前，三类足迹之间不能进行比较评价，也就无法得出更严重的环境影响类型。因此，需要对核算结果进行统一化和标准化，从而提高核算结果的可比性。

b)水足迹、碳足迹和化学品足迹的核算依赖于各类投入的特征化因子和排放系数，在进行核算时存在数据缺失和数据不适用等问题。因此，建立纺织服装产品各类投入的特征化因子和排放系数数据库是纺织服装产品环境足迹核算结果评价的关键。

参考文献：

[1] Manfredi S, Allacker K, Chomkhamsri K, et al. Product Environmental Footprint (PEF) Guide [R]. Ispra: European Commission Joint Research Center, 2012.

[2] Hoekstra A Y, Hung P Q. Virtual Water Trade: A Quantification of Virtual Water Flows Between Nations in Relation to International Crop Trade[R]. IHE Delft: Value of Water Research Report Series(No.11), 2002.

[3] Hoekstra A Y, Chapagain A K, Aldaya M M, et al. The Water Footprint Assessment Manual: Setting the Global Standard[M]. London: Routledge, 2011: 7-15.

[4] 任晓晶，白雪，刘丹，等. 水足迹评价方法对比及案例研究[J]. 水利经济，2018，36(6)：18-23.

[5] Wackernagel M, Rees W. Our Ecological Footprint: Reducing Human Impact on the Earth[M]. Gabriola Island, Canada: New Society Publishers, 1998: 7-13.

[6] Wiedmann T, Minx J. A Definition of 'Carbon Footprint'[M]. USA: Nova Science Publishers, 2007, 1-11.

[7] Hammond G. Time to give due weight to the 'carbon footprint' issue[J]. Nature, 2007, 445(7125): 256.

[8] Hertwich E G, Peters G P. Carbon footprint of nations: A global, trade-linked analysis [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(16): 6414-6420.

[9] Global Footprint Network. Ecological eootprint glossary [EB/OL][2019-03-14]. https://www.footprintnetwork.org/resources/glossary/? tdsourcetag=s_pcqq_aiomsg.html.

[10] ETAP. The Carbon Trust Helps UK Businesses Reduce their Environmental Impact [R]. European Commission: The Rcality of Carbon Neutrality, 2007.

[11] 方恺. 足迹家族：概念、类型、理论框架与整合模式[J]. 生态学报，2015，35(6)：1647-1659.

[12] 王来力. 纺织服装碳足迹和水足迹研究与示范[D]. 上海：东华大学，2013.

[13] Panko J M, Hitchcock K M. Chemical footprint: Enduring product sustainability [J]. EM: AWMA Magazine for Environ Managers, 2011, 61(12): 12-15.

[14] Roos S, Posner S, Jönsson C, et al. Is unbleached cotton better than bleached? exploring the limits of life-cycle assessment in the textile sector[J]. Clothing and Textiles Research Journal, 2015, 33(4): 231-247.

[15] Roos S, Peters G M. Three methods for strategic product toxicity assessment: The case of the cotton T-shirt [J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2015, 20(7): 903-912.

[16] Posthuma L, Bjørn A, Zijp M C, et al. Beyond safe operating space: Finding chemical footprinting feasible

[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(11): 6057-6059.

[17] Zijp M C, Posthuma L, van de Meent D. Definition and applications of a versatile chemical pollution footprint methodology [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10588-10597.

[18] Bjørn A, Diamond M, Birkved M, et al. Chemical footprint method for improved communication of freshwater ecotoxicity impacts in the context of ecological limits [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(22): 13253-13262.

[19] Konkel L. Chemical footprinting: Identifying hidden liabilities in manufacturing consumer products [J]. Environmental Health Perspectives, 2015, 123(5): 130-133.

[20] 杜翠红，王中钰，陈景文，等. 化学品足迹:概念、研究进展及挑战[J]. 生态毒理学报，2016，11(2)：18-26.

[21] 李一，石瑞娟，骆艳，等. 纺织工业碳排放峰值模拟及影响因素分析:以宁波市为例[J]. 丝绸，2017，54(1)：36-42.

[22] Jürgen S，谢峥. 中国的纺织品碳足迹[J]. 印染，2012，38(20)：54-55.

[23] 刘秀巍，刘馨磊，孙庆智，等. 产品水足迹研究及其在纺织行业的应用[J]. 纺织导报，2011(3)：23-26.

[24] 钱佳鸿，李一，王来力. 牛仔织物化学品足迹核算与评价[J]. 印染，2018，44(13)：52-55.

[25] 王来力，吴雄英，丁雪梅，等. 棉针织布的工业碳足迹和水足迹实例分析初探[J]. 印染，2012，38(7)：43-46.

[26] 王来力，吴雄英，丁雪梅，等. 纺织品及服装的工业水足迹核算与评价[J]. 纺织学报，2017，38(9)：162-167.

[27] 王来力，丁雪梅，吴雄英，等. 纺织产品的灰水碳足迹核算[J]. 印染，2013，39(9)：41-43.

[28] Wang L L, Ding X M, Wu X Y. Blue and grey water footprint of textile industry in China[J]. Water Science and Technology, 2013, 68(11): 2485-2491.

[29] Wang L L, Ding X M, Wu X Y. Textiles industrial water footprint: Methodology and study[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2013, 72(12): 710-715.

[30] Li Y, Lu L Y, Tan Y X, et al. Decoupling water consumption and environmental impact on textile industry by using water footprint method: A case study in China[J]. Water, 2017, 9(2): 124.

[31] 何琬文，李一，王来力. 基于 ISO 14046 的纺织服装产品水足迹核算与评价[J]. 印染，2017，43(17)：52-55.

[32] 孙清清，黄心禹，石磊. 纺织印染企业水足迹测算案例[J]. 环境科学研究，2014，27(8)：910-914.

[33] 许璐璐，吴雄英，陈丽竹，等. 纺织服装灰水足迹核算中相关参数的选择[J]. 印染，2015，41(13)：38-42.

[34] 马建华，杨爱民. 纺织印染企业水足迹的核算与评价[J]. 染整技术，2018，40(7)：22-25.

[35] 赵心婷，丁雪梅. 基于投入产出法的纺织服装行业完全水足迹模型构建及应用探讨[J]. 河南工程学院学报(自然科学版)，2018，30(3)：10-14.

[36] 王东，李戎，宋阳，等. 水足迹与印染[J]. 印染，2011，37(4)：37-39.

[37] 邵珍珍. 中国纺织工业水足迹与经济发展关系的实证分析[D]. 天津：天津工业大学，2016.

[38] Chapagain A K, Hoekstra A Y, Savenije H H G, et al. The water footprint of cotton consumption: An assessment of the impact of worldwide consumption of cotton products on the water resources in the cotton producing countries[J]. Ecological Economics, 2006, 60(1): 186-203.

[39] 许璐璐，吴雄英，陈丽竹，等. 分阶段链式灰水足迹核算及实例分析[J]. 印染，2015，41(16)：38-41.

[40] 严岩，贾佳，王丽华，等. 我国几种典型棉纺织产品的工业水足迹评价[J]. 生态学报，2014，34(23)：7119-7126.

[41] 何琬文，李一，王晓蓬，等. 丝绸产品基准水足迹核算与评价[J]. 现代纺织技术，2018，26(2)：41-45.

[42] 钟玲，柳若安，刘尊文，等. 工业园区纺织产品水足迹核算与评价[J]. 环境与可持续发展，2016，41(6)：40-43.

[43] Astudillo M F, Thalwitz G, Vollrath F. Life cycle assessment of Indian silk [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 81:158-167.

[44] Chico D, Aldaya M M, Garrido A. A water footprint assessment of a pair of jeans: The influence ofagricultural policies on the sustainability of consumer products[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 57: 238-248.

[45] 张音，巢晃，吴雄英，等. 纺织服装工业用能源及物料的水足迹系数[J]. 印染，2013，39(18)：41-45.

[46] 王来力，杜冲，吴雄英. 我国纺织服装行业的碳排放分析[J]. 纺织导报，2011，(10)：19-22.

[47] 李昕，吴雄英，丁雪梅，等. 纺织服装工业碳足迹核算中的若干问题[J]. 印染，2013，39(12)：35-38.

[48] 黄少良，杜冲，刘馨磊，等. 纺织品碳足迹评估:理论、现实与选择[J]. 中国纤检，2012，40(18)：40-42.

[49] 郭燕. 服装企业组织碳足迹评价分析[J]. 毛纺科技，2016，44(11)：78-82.

[50] 孙庆智，王丽华，刘秀巍，等. 碳足迹与纺织工业[J]. 纺织导报，2011(3)：15-18.

[51] 何叶丽. 气候变化、碳排放和纺织工业[J]. 印染，2011，37(6)：50.
[52] 黄瑞，孙庆智，吴雄英，等. 低碳认证与纺织服装业[J]. 印染，2011，37(14)：40-44.
[53] 周杰民，丁志刚，徐琪. 浙江纺织产业碳足迹关键影响因素的实证分析[J]. 资源开发与市场，2015，31(2)：133-137.
[54] 孙庆智，王丽华，刘秀巍，等. 碳足迹与纺织工业[J]. 纺织导报，2011(3)：15-18.
[55] 吴猛. 基于生命周期的纺织服装产品碳足迹评价[J]. 纺织导报，2018(6)：26-28.
[56] Muthu S S. Assessing the Environmental Impact of Textiles：Summary and Conclusions[M]//Muthu S S. eds. Assessing the Environmental Impact of Textiles and the Clothing Supply Chain. Elsevier，2014：180-186.
[57] 姚蕾. 纺织服装原材料阶段碳足迹评价及碳减排措施：以棉花为例[J]. 天津工业大学学报，2014，33(1)：70-76.
[58] 杨自平，张建春，张华，等. 基于 PAS_{2050} 规范的大麻纤维产品碳足迹测量分析[J]. 纺织学报，2012，33(8)：140-144.
[59] 董艳红. 普梳棉纱和棉坯布加工过程的碳足迹研究[D]. 上海：东华大学，2012.
[60] 李雪月，徐文杰，朱进忠，等. 纯棉普梳纱碳足迹的计算方法[J]. 棉纺织技术，2014，42(9)：19-23.
[61] 李戎，吴丹丹，蒋红，等. 碳足迹及其在染整加工中的测算[J]. 印染，2011，37(18)：40-43.
[62] 蒋婷，陈泽勇，姚婷婷，等. 香云纱面料碳足迹评价[J]. 印染，2012，38(8)：39-41.
[63] 赵年花，周翔，董锋. 涤纶纺织品的碳足迹评估[J]. 印染，2012，38(14)：42-45.
[64] 冯文艳，张庆娟，丁雪梅，等. 精纺羊毛织物工业碳足迹核算[J]. 毛纺科技，2015，43(5)：62-65.
[65] 李一，王君涛，王来力，等. 牛仔裤工业碳足迹核算与评价示范[J]. 现代纺织技术，2017，25(6)：58-61.
[66] 杨楠楠. 以生命周期评估为方法论的服装产品碳足迹评估[J]. 毛纺科技，2014，42(9)：53-56.
[67] 邓转利. 模杯型文胸产品生产过程中碳足迹分析及评估模型研究[D]. 西安：西安工程大学，2013.
[68] 徐宝峰. 文胸产品碳足迹影响因素分析与碳标签评测方法研究[D]. 西安：西安工程大学，2014.
[69] Bevilacqua M，Ciarapica F E，Giacchetta G，et al. A carbon footprint analysis in the textile supply chain[J]. International Journal of Sustainable Engineering，2011，4(1)：24-36.
[70] 王来力，吴雄英，丁雪梅，等. 中国纺织服装行业能源消费碳排放因素分析[J]. 环境科学与技术，2013，36(5)：201-205.
[71] 陈丽华. 服装材料生产过程中的碳排放分析[J]. 棉纺织技术，2014，42(8)：79-82.
[72] 郭燕. 废旧服装处置方式碳足迹比较[J]. 棉纺织技术，2014，42(1)：78-81.
[73] 吕小妮. 服装生产环节碳足迹[J]. 山东纺织科技，2014，55(1)：29-33.
[74] 卢安，白洁. 服装销售环节的碳足迹评价研究[J]. 毛纺科技，2014，42(7)：56-60.
[75] 卢安，白洁. 服装运输阶段的碳足迹评价研究[J]. 山东纺织经济，2014(1)：13-15.
[76] 郝淑丽，冯楠. 服装使用环节碳足迹核算分析[J]. 毛纺科技，2014，42(8)：53-56.
[77] 李昕，吴雄英，巢晃，等. 纺织服装产品碳足迹核算中常用能源排放系数[J]. 上海纺织科技，2014，42(1)：55-58.
[78] Roos S. Towards Sustainable Use of Chemicals in the Textile Industry：How Life Cycle Assessment can Contribute [D]. Sweden：Chalmers University of Technology，2015.
[79] 田泽君，王来力，李一，等. 纺织服装产品的化学品足迹核算与评价[J]. 丝绸，2019，56(1)：33-37.
[80] Van Hoof G，Schowanek D，Franceschini H，et al. Ecotoxicity impact assessment of laundry products：A comparison of USEtox and critical dilution volume approaches[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment，2011，16(8)：803-818.
[81] 王来力，丁雪梅，吴雄英，等. 纺织产品碳足迹研究进展[J]. 纺织学报，2013，34(6)：113-119.
[82] 白雪，胡梦婷，朱春雁. ISO14046:2014《环境管理水足迹原则、要求与指南》国际标准解读[J]. 标准科学，2015(9)：56-60.
[83] 卢安. 基于 LCA 的服装产品碳足迹评价研究[J]. 纺织导报，2013(2)：15-18.
[84] 董艳红，钱竞芳，薛文良. 棉纺织品碳足迹的研究[J]. 上海纺织科技，2012，40(4)：1-2.
[85] De Zwart D，Posthuma L. Complex mixture toxicity for single and multiple species：Proposed methodologies [J]. Environmental Toxicology and Chemistry，2005，24 (10)：2665-2676
[86] 贾佳，严岩，王辰星，等. 工业水足迹评价与应用[J]. 生态学报，2012，32(20)：6558-6565.

(责任编辑:唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：716-722
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.003

氮丙啶交联剂/改性丝胶包覆异形涤纶织物的性能

解萍萍，江文斌，曾晓曼，周　雨，高　辉，黄思思
（浙江理工大学，a. 材料与纺织学院、丝绸学院；b. 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室，杭州 310018）

摘　要：将具有优良亲水性的丝胶包覆在经碱减量处理的异形涤纶织物表面，以改善织物吸湿性能差、透气性差等问题。选用太古油、柔软剂、丝胶为原料，经超声震荡处理制得丝胶改性剂，然后通过氮丙啶的交联作用，在 80 ℃的条件下，经两步法将丝胶改性剂包覆在异形涤纶织物表面，并对整理前后织物的性能进行测试。结果表明：在氮丙啶交联剂的交联作用下，改性丝胶均匀地包覆在经碱减量处理的异形涤纶织物表面；处理后织物的回潮率从原样的 0.34%增长至 1.20%～3.62%；水洗后回潮率可保持在 0.55%左右；处理后织物的透气性和硬挺度大于原样且水接触角大于 90.0°。

关键词：丝胶；异形涤纶；织物性能；改性；氮丙啶；包覆整理
中图分类号：TS195.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0716-07

Study on the performance of profiled polyester fabric coated with aziridine crosslinker/modified sericin

XIE Pingping, *JIANG Wenbin*, *ZENG Xiaoman*, *ZHOU Yu*, *GAO Hui*, *HUANG Sisi*
(a.Silk Institute, College of Materials and Textiles; b. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The sericin with excellent hydrophilicity was coated on the surface of profiled polyester fabric treated with alkali reduction to improve the problems of poor moisture absorption and poor air permeability of polyester. Turkey red oil, softener and sericin were used as raw materials to prepare the sericin modifier by ultrasonic concussion. Through the cross-linking effect of aziridine crosslinker, two-step method was applied to coat the modified sericin on the surface of the profiled polyester fabric under the condition of 80 ℃, and the performance of fabric before and after the finishing was tested. The results showed that the modified sericin could be uniformly coated on the surface of the profiled polyester fabric treated with alkali reduction under the cross-linking effect of aziridine crosslinker. The moisture regain of the treated fabric increased from 0.34% to 1.20%～3.62%, and the moisture regain after washing was about 0.55%. The air permeability and stiffness of the treated fabric were greater than those of the original polyester fabric, and the water contact angle was more than 90.0°.

Key words: sericin; profiled polyester; fabric properties; modification; aziridine; coating finishing

0　引　言

涤纶是一种不易变形且强度高的材料，被广泛应用于纺织、医疗、建筑等众多领域，但其吸湿性和透气性能较差，在一定程度上限制了其发展。缫丝的废弃产物中含有大量丝胶，这些丝胶随生产废水排入自然界中，在不利于企业生产废水排放达标的同时也造成了环境的污染。随着科技的进步，研究

收稿日期：2019－05－29　　网络出版日期：2019－09－02
作者简介：解萍萍（1995－　），女，江苏扬州人，硕士研究生，主要从事纺织新材料的开发与应用研究。
通信作者：江文斌，E-mail：hfjjwb@163.com

人员发现丝胶具有亲水性、生物相容性等优良特性，将废弃丝胶回收利用，涂覆在织物表面后有利于改善织物性能，同时还有利于解决环保问题。

将丝胶包覆在涤纶织物表面的研究引起了研究者的关注。目前，有学者采用戊二醛、乙二醛、环氧树脂 EDF-808、JCH 等交联剂将丝胶包覆在涤纶织物表面。例如：Gupta 等[1]、Gulrajani 等[2]和潘福奎等[3]均采用将涤纶织物先经碱减量预处理后，然后以戊二醛为交联剂，将丝胶包覆在预处理后的涤纶上，结果表明丝胶包覆后织物的回潮率、吸湿性、抗静电性、抗菌性均有所提高；高晓红等[4]采用乙二醛作为交联剂，将丝胶/纳米银包覆在涤纶表面，结果表明织物抗菌性有明显提升；邢铁玲等[5]采用环氧树脂 EDF-808 作为交联剂，将丝胶包覆在经预处理的涤纶织物表面，使织物的回潮率有所上升；王玉杰等[6]同样采用环氧树脂 EDF-808 作为交联剂，研究了涤纶真丝化后织物的吸湿、放湿性能；谢瑞娟等[7]采用环氧树脂 EDF-808 和乙二胺作为交联剂，将丝胶包覆在经碱减量处理后的涤纶织物表面，处理后织物的吸湿性和透气性有很大的改善；胡智文等[8]将制备的丝胶溶液在 JCH 交联剂的作用下包覆在碱减量处理的涤纶表面，结果表明 JCH 交联剂能够使丝胶较为牢固的包覆在织物表面，使织物具有仿真丝的效果。

氮丙啶交联剂是一种较为成熟的交联剂，其存在的氮丙啶环结构有较大的张力且活性较高，可以在室温条件下与羧基、羟基反应形成独立的网状结构，从而达到交联目的[9]。谢飞等[10]以丙烯酸树脂乳液为模型化合物，研究了氮丙啶的交联性能及固化动力学，发现随着氮丙啶交联剂用量的增加，丙烯酸树脂膜的交联度也逐渐增加，当交联剂质量百分比大于为 1.00%时，交联度逐渐趋于稳定。除利用交联剂将丝胶包覆在涤纶织物表面，也有研究人员将涤纶进行改性处理，使涤纶具有能够发生接枝反应的化学键。如赵斯梅等[11]将涤纶织物进行碱减量处理，并将处理后的织物在氯化亚砜气体的保护下，以 N,N-二甲基甲酰胺为催化剂进行酰氯化处理，随后将酰氯化处理的涤纶放置在丝胶/丝素溶液中进行接枝反应，结果表明整理后织物亲水性和吸湿性都有明显的提高；周建凤[12]将涤纶进行硝化还原改性，赋予涤纶可以反应的氨基，同时利用环氯丙烷改性丝胶蛋白，将改性后的丝胶蛋白接枝到涤纶表面；刘玉珍等[13]利用聚电解质层层自组装法制备 TiO_2@C 纳米颗粒，并将制备的纳米颗粒负载到涤纶表面，最终制得的改性涤纶的抗紫外老化能力有明显改善；李宏英等[14]将聚丙烯酸作为粘合剂，将薄荷油微胶囊整理到涤纶织物表面，整理后织物的透气性、透湿性和液态水动态传递性均有明显的改善。

本文选择多官能团的氮丙啶交联剂使改性后的丝胶能更好的包覆在涤纶织物表面。首先将太古油、柔软剂与丝胶进行混合超声震荡，接着利用氮丙啶交联剂将改性后的丝胶包覆在经碱减量处理后的异形涤纶织物表面，并分析整理前后织物的回潮率、透气性能、透湿性能等。

1　实　验

1.1　材料与仪器

材料：细旦异形涤纶白坯织物（60 g/m^2，长兴华虹纺织有限公司），丝胶粉（相对分子质量 2000～5000，湖州新天丝生物技术有限公司），氮丙啶交联剂 XR-100（99%，江苏康乐新材料科技有限公司），氢氧化钠（NaOH，分析纯，杭州高晶精细化工有限公司），十二烷基二甲基苄基氯化铵（45%，山东优索化工科技有限公司），太古油（60%，广州市宏诚化工有限公司），EMANOL L-505 柔软剂（浙江桐乡花神生丝有限公司），冰醋酸（99%，分析纯，杭州高晶精细化工有限公司）。

仪器：HH-S 数显恒温水浴锅（常州翔天实验仪器厂），XGQ-2000 型电热鼓风干燥箱（佛山市列东电器有限公司），WT-10002 型电子天平（成都普瑞逊电子有限公司），JCY-2 接触角测量仪（苏州江东精密仪器有限公司），YG026H 型多功能电子织物强力机（宁波纺织仪器厂），YG601-Ⅰ/Ⅱ型电脑式织物透湿仪（宁波纺织仪器厂），YGE-Ⅲ全自动透气量仪（宁波纺织仪器厂），LLY-B 型电子硬挺度仪（莱州市电子仪器有限公司），JSM-5610LV 型扫描电子显微镜（日本电子 JEOL）。

1.2　实验方法

1.2.1　异形涤纶织物的碱减量处理

将异形涤纶织物放置在含 2.50%的 NaOH 和 0.25%的十二烷基二甲基苄基氯化铵组成的混合液中，90 ℃、浴比 1∶40 的条件下处理 45 min，随后放入冰醋酸溶液中进行中和反应，最后水洗烘干。

1.2.2　正交实验设计

通过改变实验中丝胶、氮丙啶交联剂 XR-100、太古油和柔软剂的浓度，设计 $L_{16}(4^4)$正交实验。根据不同因素对实验结果的影响，将四个因素分别设置为：A 丝胶浓度、B 氮丙啶交联剂 XR-100 浓度、C

太古油浓度、D 柔软剂的浓度,每个因素设置了三个不同的水平条件,最终确定正交实验因素水平方案,如表 1 所示。

表 1 正交实验因素水平

水平	因素			
	A:丝胶浓度/%	B:XR-100 浓度/%	C:太古油浓度/%	D:柔软剂浓度/%
1	4.00	1.00	0.25	0.25
2	6.00	2.00	0.50	0.50
3	8.00	3.00	0.75	0.75
4	10.00	4.00	1.00	1.00

1.2.3 丝胶改性液的制备

在丝胶溶液中加入一定配比的太古油与柔软剂制备丝胶改性液(配比方案见表 1),然后将丝胶改性液放置在 80 ℃的水浴中超声震荡 15 min,使之混合均匀,待用。

1.2.4 异形涤纶织物的丝胶改性整理

采用两步法进行包覆整理。第一步:将经碱减量处理的异形涤纶织物浸没在一定浓度的氮丙啶交联剂溶液中,设定浴比为 1∶50,温度为 80 ℃,浸泡 10 min,取出后轧去液体;第二步:将带有氮丙啶交联剂溶液的异形涤纶织物,放置到浴比为 1∶50 的丝胶改性液中,于 80 ℃的条件下浸泡 90 min 后取出,轧去液体,随后将包覆有改性丝胶溶液的异形涤纶织物在 80 ℃的条件下烘焙 60 min,即可得到实验所需试样。

1.3 异形涤纶织物的性能测试

1.3.1 增重率测试

将含有改性丝胶溶液的试样放置在(105±2) ℃的烘箱中烘 2 h。测试丝胶包覆试样烘干后的重量与试样碱减量处理烘干后重量之差占试样碱减量处理烘干后重量的百分率。增重率计算公式如式(1)所示:

$$W_{增}/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \tag{1}$$

其中:$W_{增}$ 为增重率,%;m_0 为碱减量处理烘干后试样重量,g;m_1 为包覆处理烘干后试样重量,g。

1.3.2 回潮率测试

回潮率按 GB/T 9995—1997《纺织材料含水率和回潮率的测定方法 烘箱干燥法》测试。将试样放置于温度为(105±2) ℃的条件下烘干至恒重,计算烘干前试样重量与烘干后试样重量之差,占烘干后试样重量的百分比,测定计算回潮率。回潮率计算公式如式(2)所示:

$$W_{回}/\% = \frac{G - G_0}{G_0} \times 100 \tag{2}$$

其中:$W_{回}$ 为回潮率,%;G 为试样烘干前试样的质量,g;G_0 为试样烘干后试样的重量,g。

1.3.3 耐水洗性测试

将包覆有丝胶的试样放入浴比为 1∶100,温度为 40 ℃的条件下进行水洗,分别水洗 3、6、9、12 次,每次水洗 10 min。测定织物的丝胶溶失率与水洗后织物的回潮率的变化。丝胶溶失率计算公式如式(3)所示:

$$T/\% = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \times 100 \tag{3}$$

其中:T 为丝胶溶失率,%;w_0 为水洗前试样烘干后的重量,g;w_1 为水洗后试样烘干后的重量,g。

1.3.4 透湿性能测试

透湿性按 GB/T 12704.2—2009《纺织品 织物透湿性测试方法 第 2 部分:蒸发法》测试。将试样放置在温度为(38±0.6) ℃,相对湿度为(90±2)%的条件下调湿 1 h,随后将试样放入干燥器中,干燥 30 min,称重,再将试样放入设置好的恒温恒湿条件下调湿 1 h 后放入干燥器中,干燥 30 min,称重。试样透湿率计算公式如式(4)所示:

$$WVT = \frac{(\Delta m - \Delta m')}{A \cdot t} \tag{4}$$

其中:WVT 为透湿率,g/(m^2·h);Δm 为同一实验组合体两次称重之差,g;$\Delta m'$ 为空白试样的同一实验组合两次称量之差,g;A 为有效试样测试面积,m^2,本实验装置有效测试面积为 0.00283 m^2;t 为实验时间,h。

1.3.5 透气性能测试

透气率按 GB/T 5453—1997《纺织品 织物透气性的测定》测试。将试样放置在温度为(20±2) ℃、湿度为(65±4)%的环境中调湿 24 h 及以上,采用压差法测试试样的透气率。测试条件为:压力差为 100 Pa,测试面积为 20 cm^2。

1.3.6 力学性能测试

强力测试按 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能 第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》测试。剪取长度方向平行于试样经、纬向各 5 条,共计 10 条。抽去试样两边等量边纱,使试样的有效宽度为 50 mm,长度大于 300 mm。将制好的试样放置在标准大气条件下调湿 4 h,随后进行强力性能测试。测试条件:夹持长度 200 mm,拉伸速度 100 mm/min,预加张力 2 N。

1.3.7 硬挺度性能测试

硬挺度按 GB/T 18318—2001《纺织品 织物弯

曲长度的测定》测试。剪取尺寸为 250 mm×25 mm的试样 6 块，放置在标准大气压条件下调湿 24 h 以上，随后进行性能测试。

1.3.8　水接触角测试

将试样完全平铺在载玻片的表面，在 JCY-2 接触角测量仪中，拍摄测试水滴与试样表面的接触角大小。

1.3.9　形貌测试

试样经过镀金处理后，在真空条件下利用电子显微镜观察织物中纱线的表面状态。

2　结果与讨论

2.1　改性丝胶包覆异形涤纶最佳工艺条件探究

将太古油、柔软剂按表 1 的配比加入丝胶溶液中，通过超声震荡制得丝胶改性液，然后利用氮丙啶交联剂将丝胶改性液包覆于异形涤纶织物表面。经丝胶改性后的异形涤纶试样手感柔软，其原因是：丝胶分子含亲水性基团，呈非结晶态，当丝胶在高温的水中膨润时，分子间隙增大，部分带有水分子的助剂进入丝胶分子间隙，干燥后水分蒸发，助剂仍存留在丝胶分子内，这使得丝胶结构松散[15]，从而达到软化丝胶、改善丝胶包覆后织物手感的目的。

通过表 1 的正交方法制备所需试样，实验方案及实验结果如表 2 所示。对表 2 中的实验结果进行进一步分析，所得结果如表 3 所示。涤纶的主要缺点是吸湿性能差，其标准回潮率仅为 0.40%，实验中选择的异形涤纶织物原样的回潮率为 0.34%，经碱减量处理后回潮率为 0.40%。影响丝胶改性试样回潮率的因素除增重率外，还与包覆在试样表面的丝胶量有关。分析表 3 得到最优改性丝胶包覆异形涤纶试样的实验方案为 $A_4B_2C_4D_3$，即丝胶浓度为 10.00%、交联剂浓度为 2.00%、太古油浓度为 1.00%、柔软剂浓度为 0.75%。结合表 2 和表 3，发现表 3 中得到的最优实验方案即表 2 正交实验中编号 14 的实验方案，所以最终得出最优条件下试样的回潮率为 3.62%。

2.2　处理前后异形涤纶的性能探究

2.2.1　耐水洗性能分析

对正交实验的 16 组试样进行 3、6、9、12 次水洗，最终得出水洗次数与丝胶溶失率的关系如图 1 所示，水洗次数与回潮率的关系如图 2 所示。从图 1 可以看出，丝胶溶失率在水洗 3 次后逐渐趋于稳定，基本保持在 11.00%左右，之后变化不明显；从图 2 可以看出，未水洗前试样的回潮率为 2.28%，水洗 3 次时回潮率在降低至 0.73%，水洗 6 次后回潮率基本保持在 0.55%左右，其原因是：氮丙啶交联剂具有耐水性，丝胶是影响试样回潮率的主要因素，氮丙啶交联剂将丝胶交联在试样表面，在水洗过程中，交联剂虽具有耐水性，但试样表面未交联的丝胶仍会被洗去，所以丝胶溶失率增大，回潮率降低。

表 2　正交试验参数及所得涤纶丝的增重率、回潮率

编号	A：丝胶浓度/%	B：XR-100 浓度/%	C：太古油浓度/%	D：柔软剂浓度/%	增重率/%	回潮率/%
1	4.00	1.00	0.25	0.25	43.53	1.68
2	4.00	2.00	0.50	0.50	20.23	1.64
3	4.00	3.00	0.75	0.75	8.16	1.33
4	4.00	4.00	1.00	1.00	8.42	1.20
5	6.00	1.00	1.00	0.75	17.44	1.94
6	6.00	2.00	0.25	1.00	24.05	2.06
7	6.00	3.00	0.75	0.50	33.70	2.05
8	6.00	4.00	0.50	0.25	40.36	2.01
9	8.00	1.00	0.50	1.00	33.08	2.83
10	8.00	2.00	0.75	0.25	23.58	2.69
11	8.00	3.00	0.25	0.50	42.35	2.88
12	8.00	4.00	1.00	0.75	43.68	2.77
13	10.00	1.00	0.75	0.50	21.34	2.92
14	10.00	2.00	1.00	0.75	29.10	3.62
15	10.00	3.00	0.25	1.00	13.57	1.98
16	10.00	4.00	0.50	0.25	36.15	2.84

表 3　改性丝胶包覆异形涤纶试样的实验结果与分析

	水平数据综合平均值	因素 A	B	C	D
增重率/%	$k1$	20.09	28.85	30.88	35.91
	$k2$	28.89	24.24	32.46	29.41
	$k3$	35.67	24.45	21.70	24.46
	$k4$	25.04	32.15	24.66	19.78
	极差 R	15.59	7.91	10.76	16.13
回潮率/%	$k1$	1.46	2.34	2.15	2.31
	$k2$	2.02	2.50	2.33	2.37
	$k3$	2.79	2.06	2.25	2.42
	$k4$	2.84	2.21	2.38	2.02
	极差 R	1.38	0.44	0.23	0.40
A 因素	增重率因素排序	$A_3>A_2>A_1>A_4$			
	回潮率因素排序	$A_4>A_3>A_2>A_1$			
B 因素	增重率因素排序	$B_4>B_1>B_3>B_2$			
	回潮率因素排序	$B_2>B_1>B_4>B_3$			
C 因素	增重率因素排序	$C_2>C_1>C_4>C_3$			
	回潮率因素排序	$C_4>C_2>C_3>C_1$			
D 因素	增重率因素排序	$D_1>D_2>D_3>D_4$			
	回潮率因素排序	$D_3>D_2>D>_1D_4$			
最优条件		$A_4B_2C_4D_3$			

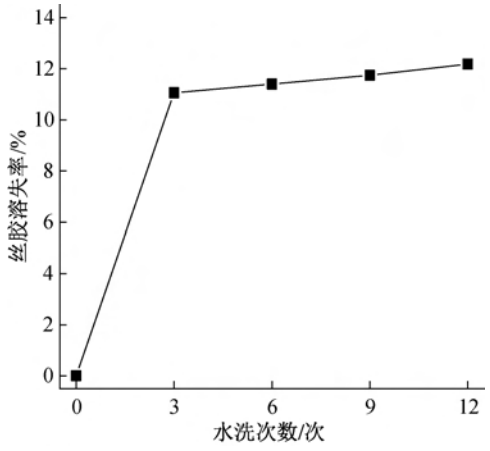


图 1 水洗次数与丝胶溶失率的关系曲线

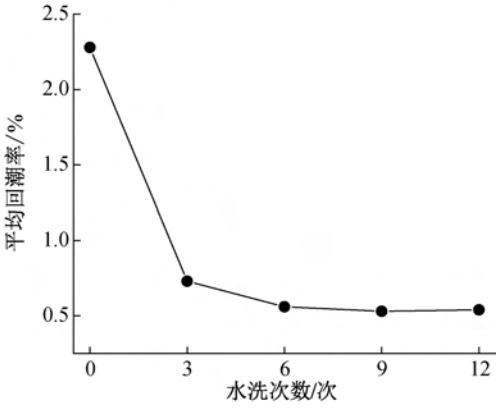


图 2 水洗次数与回潮率的关系曲线

2.2.2 透气性和透湿性分析

不同条件下试样的透气率和透湿率如表 4 所示。透气率、透湿率是表征试样舒适性的重要指标。透气性是指空气穿透试样的能力;透湿性是指水气通过试样的性能,它与试样的厚度、孔隙率、表面性能有关。由表 4 可以得出,碱减量处理后试样的透气率和透湿率均大于原样,其原因是试样表面被强碱刻蚀,纱线变细,孔隙率增大,空气和水气穿透孔隙的阻力降低,透气性、透湿性提高。从表 4 还可以得出,丝胶包覆试样透气率与透湿率较碱减量试样有所降低,其原因是:氮丙啶交联将丝胶包覆在试样表面后,试样纱线变粗,部分交联剂与丝胶在试样表面有成膜现象,导致试样孔隙率降低,空气通过试样阻力增大,透气性变差;同时由于氮丙啶交联剂的耐水性和丝胶改性液中存在有油剂的原因,使得水气通过试样受阻,试样吸湿后从另一面渗出困难,透湿率降低。随水洗次数的增加,包覆在试样表面的丝胶和交联剂减少,孔隙率增大,透气性、透湿性提高。

2.2.3 力学性能和硬挺度分析

不同条件下试样强力与硬挺度的测试结果如表 5 所示。由表 5 可知,碱减量试样相较于原样经向断裂强力降低 17.84%、断裂伸长率降低 12.76%、硬挺度降低 24.02%;纬向断裂强力降低 39.28%、断裂伸长率降低 44.96%、硬挺度降低 51.78%。经丝胶包覆试样与碱减量试样相比,经向断裂强力上升 8.95%、断裂伸长率提高 17.15%、硬挺度上升 79.41%;纬向断裂强力上升 29.66%、断裂伸长率提高 79.74%、硬挺度上升 50.34%,其原因是:氮丙啶交联中的氮丙啶环结构可以在室温条件下与羧基、羟基反应形成网状结构,使处理后试样断裂强力增大,丝胶经改性后结晶度降低,使试样的断裂伸长率提高。由于改性后的丝胶包覆在试样表面与纱线间隙,使得试样的抗弯长度增加,硬挺度增大。水洗后试样的断裂强力、断裂伸长率、硬挺度呈下降趋势,其原因是水洗后试样表面部分丝胶和交联剂被洗出,同时水洗过程中试样中的纱线出现偏移,导致试样强力受到影响。

表 4 试样的透湿率和透气率

试样	透气率/($mm\cdot s^{-1}$)	透湿率/($g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$)
异形涤纶原样	209.90	186.15
碱减量异形涤纶	1986.60	447.92
丝胶包覆异形涤纶	1434.52	107.68
丝胶包覆后水洗 3 次	1560.00	125.03
丝胶包覆后水洗 6 次	1759.30	132.78
丝胶包覆后水洗 9 次	1748.26	135.74
丝胶包覆后水洗 12 次	1805.20	148.59

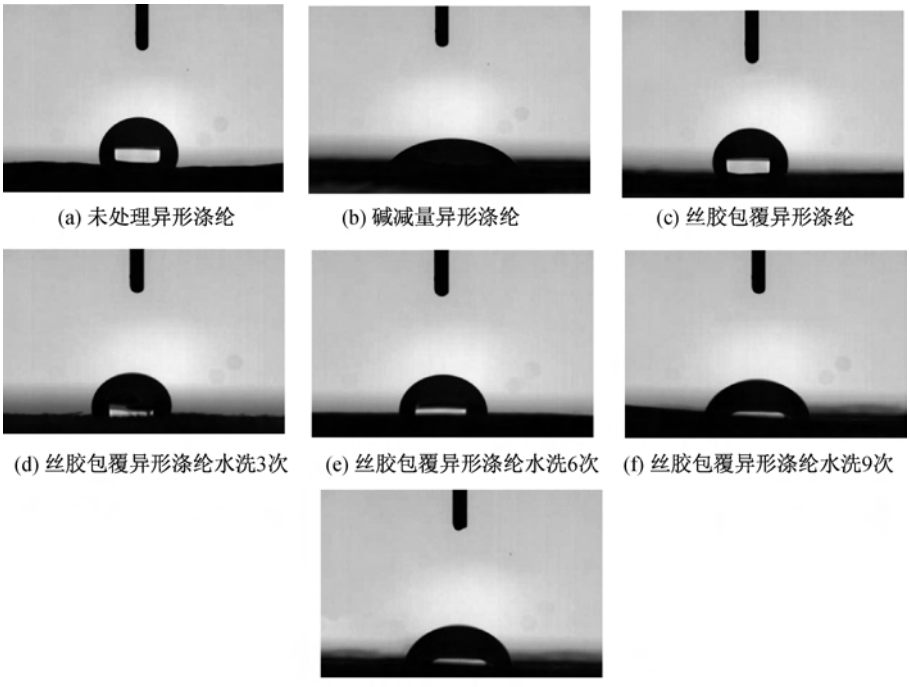
表 5 试样强力与硬挺度性能测试结果

试样	经向			纬向		
	断裂强力/N	断裂伸长率/%	硬挺度/cm	断裂强力/N	断裂伸长率/%	硬挺度/cm
异形涤纶原样	778.43	15.44	1.79	510.82	13.90	3.09
碱减量异形涤纶	639.56	13.47	1.36	310.19	7.65	1.49
丝胶包覆异形涤纶	696.79	15.78	2.44	402.18	13.75	2.24
丝胶包覆后水洗 3 次	546.20	13.78	1.62	365.96	10.66	1.93
丝胶包覆后水洗 6 次	530.20	12.76	1.60	298.13	9.86	1.81
丝胶包覆后水洗 9 次	531.66	12.57	1.54	276.00	9.56	1.78
丝胶包覆后水洗 12 次	489.98	12.06	1.52	320.89	9.45	1.78

2.2.4 亲水性能分析

各试样的水接触角如图 3(a)—(g)所示。图 3(a)未处理试样的水接触角为 124.0°,图 3(b)经碱减量处理的试样水接触角降低至 46.3°,这是由于经碱减量处理后,试样表面被刻蚀,表面粗糙程度增加,使得试样与水滴的接触面积增大,水接触角降低。图 3(c)最优条件下丝胶包覆处理试样的水接触角

为 121.6°，比碱减量后试样水接触角大，其原因是：试样表面包覆有丝胶且丝胶在改性过程中加入了少许油剂，由于油剂的表面张力小，导致试样水接触角增大。由图 3(d)—(g)可知，经过丝胶包覆后的试样经过 3、6、9、12 次水洗后，水接触角分别为 113.4°、88.3°、78.4°、77.4°。



(a) 未处理异形涤纶　(b) 碱减量异形涤纶　(c) 丝胶包覆异形涤纶

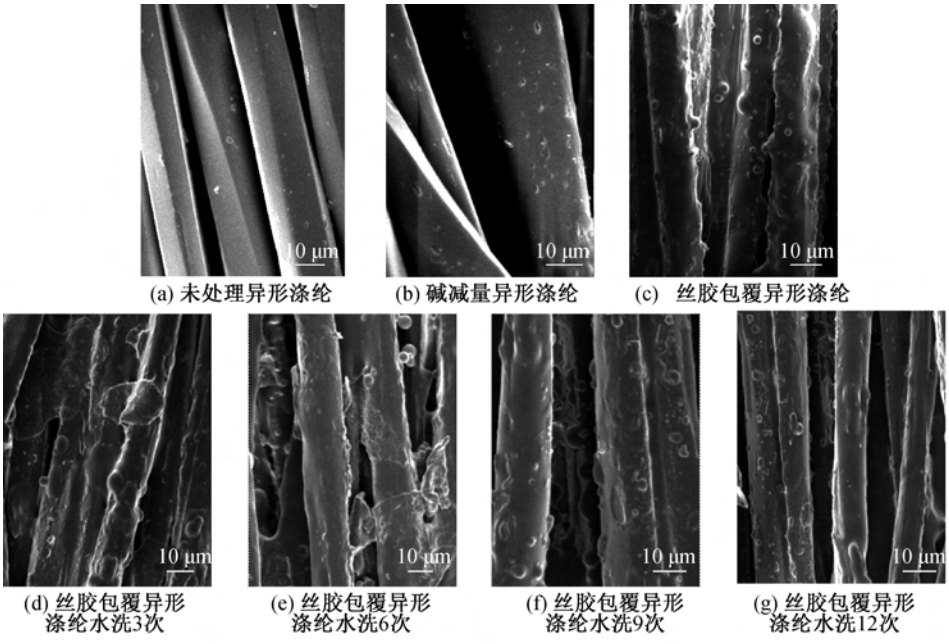
(d) 丝胶包覆异形涤纶水洗3次　(e) 丝胶包覆异形涤纶水洗6次　(f) 丝胶包覆异形涤纶水洗9次

(g) 丝胶包覆异形涤纶水洗12次

图 3　异形涤纶水接触角的照片

2.2.5　表面形貌分析

试样采用的是经向为三角形截面的异形涤纶织物，分别抽取未处理、碱减量处理、丝胶包覆处理、丝胶包覆水洗后的异形涤纶试样的经纱进行扫描电子显微镜表征，各试样的扫描电镜结果如图 4(a)—(g)所示。其中图 4(a)为未处理的涤纶试样，可以看出其表面光滑，且为三角形涤纶纱线；图(b)为碱减量处理后异形涤纶试样，可以看出表面有明显的“槽坑”出现；图 4(c)为丝胶包覆异形涤纶试样，可看到丝胶成功包覆在涤纶表面，且纱线表面较为粗糙。由图 4(d)—(g)可以看出，经水洗后试样表面的丝胶和交联剂有脱落现象，纱线表面由明显的凹凸不平变得逐渐光滑。



(a) 未处理异形涤纶　(b) 碱减量异形涤纶　(c) 丝胶包覆异形涤纶

(d) 丝胶包覆异形涤纶水洗3次　(e) 丝胶包覆异形涤纶水洗6次　(f) 丝胶包覆异形涤纶水洗9次　(g) 丝胶包覆异形涤纶水洗12次

图 4　异形涤纶的扫描电镜图

3 结 论

利用氮丙啶交联剂将改性丝胶包覆在异形涤纶织物表面,实验采用 $L_{16}(4^4)$的正交方法制备所需试样,并对正交实验最优条件下的试样进行性能测试分析,所得主要结论如下:

a) 丝胶包覆异形涤纶织物的最佳工艺条件为:丝胶浓度 10.00%,交联剂浓度 2.00%,太古油浓度 1.00%,柔软剂浓度 0.75%。

b) 丝胶包覆异形涤纶织物的回潮率、透气性、硬挺度相较于异形涤纶织物原样有明显提升,同时水接触角有所降低。

c) 丝胶包覆异形涤纶织物的断裂强力、断裂伸长率优于碱减量试样,归因于氮丙啶交联剂含有的氮丙啶环结构和改性丝胶的共同作用使试样断裂强力和断裂伸长率增大。

参考文献:

[1] Gupta D, Chaudhary H, Gupta C. Sericin-based polyester textile for medical applications[J]. The Journal of the Textile Institute, 2015, 106(4): 366-376.

[2] Gulrajani M L, Brahma K P, Kumar P S, et al. Application of silk sericin to polyester fabric[J]. Journal of applied polymer science, 2008, 109(1): 314-321.

[3] 潘福奎,潘廷松,谢莉青,等. 利用丝胶改善涤纶织物服用性能研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版),2005,20(1):61-63.

[4] 高晓红,孟臣,孟康,等. 丝胶/纳米银溶胶的制备及其对涤纶的改性[J]. 印染,2015,41(12):1-5.

[5] 邢铁玲,谢瑞娟,卢神州. 丝胶蛋白对涤纶织物整理初探[J]. 江苏丝绸,2002,31(6):6-7.

[6] 王玉杰,陈国强. 涤纶真丝化染整技术研究[J]. 染整技术,2010,32(3):9-11.

[7] 谢瑞娟,邢铁玲,谢丽莹. 丝胶蛋白用于涤纶织物改性的研究[J]. 丝绸,2002,39(11):14-16.

[8] 胡智文,陈文兴,傅雅琴. 涤纶表面包覆丝胶仿真丝纤维的研究[J]. 纺织学报,2001,22(1):33-34.

[9] 李海涛,宋振,纪招君. 氮丙啶类交联剂的合成及其在水性涂料中的应用[J]. 上海涂料,2013,51(10):16-20.

[10] 谢飞,刘宗惠,魏德卿. 氮丙啶交联剂的交联性能及固化动力学研究[J]. 合成化学,2002,10(2):120-125.

[11] 赵斯梅,贾高鹏. 蚕丝蛋白对涤纶织物的亲水整理研究[J]. 丝绸,2015,52(7):24-27.

[12] 周建凤. 多种动植物蛋白/涤纶复合面料的制备及性能研究[D]. 重庆:西南大学,2017:59-70.

[13] 刘玉珍,蔡玉荣,姚菊明,等. 核壳型 TiO_2@C 纳米颗粒改性涤纶的制备及其抗紫外性能研究[J]. 现代纺织技术,2018,26(6):12-17.

[14] 李宏英,王鸿博,傅佳佳,等. 薄荷油微胶囊整理对涤纶织物服用性能的影响[J]. 材料导报,2019,33(Z1):510-514.

[15] 单小红,徐红,李群,等. 各种试剂浸渍后生丝性能比较[J]. 针织工业,2002(1):72-74.

(责任编辑:刘国金)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：723-729
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.004

PLA/PVA/SA 复合纱线的制备与表征

刘　玉，徐国平，祝佳琼
（浙江理工大学材料与纺织学院，杭州 310018）

摘　要：将聚乳酸(PLA)短纤纱与聚乙烯醇(PVA)/海藻酸钠(SA)混合水凝胶溶液复合，经冷冻、解冻、浸泡和干燥后获得水凝胶复合纱线，并进一步进行矿化处理。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)、红外光谱(FTIR)、吸水率和拉伸测试对试样的形貌结构、元素组成、基团变化、亲水性和力学性能表征分析。结果表明：复合纱线中水凝胶成功披覆纱线表面并渗透入纱线内部，在纱线表面形成三维微孔结构；经矿化处理后，纱线表面沉积大量磷灰石，且磷灰石含量多于纯 PLA 短纤纱；与纯 PLA 短纤纱相比，复合纱线吸水率增加约 50%，力学性能增强。该制备所得复合纱线具有良好的体外生物活性、吸水性和力学性能，可用于构建组织工程支架材料。

关键词：聚乙烯醇；海藻酸钠；水凝胶；复合纱线；支架材料
中图分类号：TS101.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0723-07

Preparation and characterization of PLA/PVA/SA composite yarns

LIU Yu，*XU Guoping*，*ZHU Jiaqiong*
(College of Materials and Textiles，Zhejiang Sci-Tech University，Hangzhou 310018，China)

Abstract：The polylactic acid (PLA) spun yarn was combined with mixed hydrogel solution of polyvinyl alcohol (PVA)/sodium alginate (SA). After freezing，thawing，soaking and drying，the hydrogel composite yarn was obtained andfurther mineralization treatment was carried out. The morphology，elemental composition，group change，hydrophilicity and mechanical properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM)，energy dispersive spectroscopy (EDS)，infrared spectroscopy (FTIR)，water absorption and tensile tests. The results show that the hydrogel in the composite yarn successfully wascoated on the surface of the yarn and penetrated into the inside of the yarn to form a three-dimensional microporous structure on the surface of the yarn. After mineralization，a large amount of apatite was deposited on the surface of the yarn. The apatite content was more than pure PLA spun yarn. Compared with the pure PLA spun yarn，the water absorption of the composite yarn increased by about 50%，and the mechanical properties were enhanced. The composite yarn has good in vitro biological activity，water absorption and mechanical properties，which can be used to construct tissue engineering scaffolds.

Key words：polyvinyl alcohol；sodium alginate；hydrogel；composite yarn；scaffold material

0　引　言

水凝胶材料具有良好的生物相容性和三维微孔结构，在生物支架材料方面有很高的应用价值[1]。将天然聚合物和人工合成聚合物复合有助于得到功能良好的水凝胶生物材料。海藻酸钠(SA)水凝胶是一种天然共聚物，具有良好的生物相容性以及生物降解性，并且经济环保[2]，但由于力学性能较差而限制了其应用[3]。聚乙烯醇(PVA)水凝胶是一种人工合成聚合物，具有良好的生物相容性、力学性能

收稿日期：2019－05－29　　网络出版日期：2019－07－02
作者简介：刘　玉(1995－　)，女，江苏涟水人，硕士研究生，主要从事现代纺织技术和产品开发应用方面的研究。
通信作者：徐国平，E-mail：xuguoping8@126.com

及安全性,且无毒[4]。若将 PVA 与 SA 水凝胶复合,有望得到性能优异的复合水凝胶,如邹小兵等[5]利用冷冻-解冻、浸泡 $CaCl_2$ 的方法制备出 PVA/SA 复合水凝胶,所得复合水凝胶既具备 SA 良好生物性能、亲水性能,又具有 PVA 良好力学性能,在生物医学等领域具有良好的应用前景。

目前,将水凝胶与纱线等支架复合来制备复合支架,是当前的研究热点[6-7],所得复合支架兼具水凝胶特殊微孔结构及纱线优异的可调控和可织造性,在诸多领域具有潜在的应用价值。Akbari 等[8]以包含细胞或微粒的水凝胶包覆聚合物纱线,获得了可用于制备组织支架的复合活性纤维。Wang 等[9]将纳米纤维纱线对齐排列后与水凝胶复合后制成生物支架,结果发现所得支架生物相容性良好,并具有诱导细胞排列和伸长的能力。Wu 等[10]利用微纳米纤维织造成机织物后,涂覆水凝胶后制备得到了具有各向异性结构复合支架,具有良好的应用价值。聚乳酸(PLA)纱线具有无毒、无刺激、优良的生物相容、可降解以及吸收性,在生物医学领域尤其是在组织工程的研究中,逐步得到人们的关注和广泛的研究[11]。蔡俊瑶等[12]以聚乳酸纤维和聚乙醇酸纤维为原料,用编织的方法制成组织工程肌腱支架的增强体,试验结果显示其生物相容性良好。

本文选取一定质量比的 PVA/SA 水凝胶与 PLA 短纤纱复合,来制备复合支架。首先采用冷冻-解冻法交联 PVA,获得水凝胶包覆的复合纱线,然后将复合纱线浸入一定浓度 $CaCl_2$ 溶液交联 SA,再经冷冻干燥处理后,制备得到表面具有微孔结构复合纱线。通过扫描电子显微镜、红外光谱、拉伸性能测试、吸水率测试和体外矿化分析研究复合纱线的表面形貌、化学结构、力学性能、吸水性能和体外生物活性。

1 实 验

1.1 材料和仪器

主要材料:PLA 短纤纱(28 Tex,河南省龙都生物科技有限公司),SA(AR,90%,上海麦克林生物化学有限公司),PVA(1799 型,醇解度 98%~99%,上海麦克林生物化学有限公司),$CaCl_2$(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),去离子水(电导率小于 0.5 us/cm,实验室自制)。

主要仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司),CP114 型电子天平(上海奥豪斯仪器有限公司),S82-1 型磁力搅拌器(上海志威电器有限公司),冰箱(广东海信容声冰箱有限公司),FD-1 A-50 型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司),Ultra55 型扫描电子显微镜(德国蔡司公司),Instron3367 型万能材料试验机(美国 ITW 集团公司),Nicolet5700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 PVA/SA 水凝胶的制备

配制 5%PVA 溶液:称取一定量 PVA 颗粒放入烧杯,加入去离子水。常温浸泡 12 h 后,放置在控温磁力搅拌器中,95 ℃水浴加热并搅拌至完全溶解。配制 2%的 SA 溶液:称取一定量 SA 粉末放入烧杯,加入去离子水。放置在磁力搅拌器上,搅拌至完全溶解。按一定质量配比(分别设定 $m_{PVA}:m_{SA}$ 为1∶1、3∶1、5∶1)将 SA 溶液加入 PVA 溶液中,搅拌至均匀,静止去泡后即获得 PVA/SA 水凝胶溶液。

1.2.2 复合纱线的制备

图 1 为复合纱线制备的示意图。将 28 Tex PLA 短纤纱完全浸入复合溶液,然后均匀拉出纱线,获得水凝胶复合纱线;将复合纱线在−18 ℃冷却 12 h,室温解冻 6 h,如此重复 2 次,待反应完全后,取出复合纱线;室温下将复合纱线再浸入 2% $CaCl_2$ 溶液中浸泡 4 h,并用去离子水清洗数次;最后将所得复合纱线置于低温冰箱冷冻,接着进行冷冻干燥处理,取出后置于恒温干燥箱中备用。

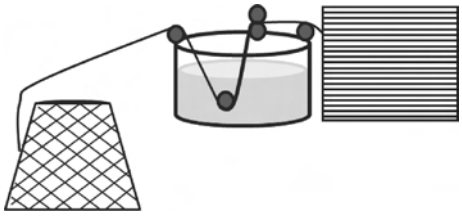


图 1 复合纱线制备示意

1.2.3 复合纱线体外矿化

取一定量 $CaCl_2$、$(NH_4)_2HPO_4$ 分别置于不同烧杯,加入去离子水,分别制备成 0.1 mol/L 的饱和溶液。首先将复合纱线浸泡在 $CaCl_2$ 溶液中一段时间,取出后用去离子水清洗;然后,将 $CaCl_2$ 溶液浸泡过的复合纱线放入 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液中浸泡,静置一段时间,在复合纱线上获得白色沉淀物。每 24 h,更换新的 $CaCl_2$ 溶液和 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液,并重复以上操作。最后,将矿化后的复合纱线取出,清洗并立即放入冰箱中冷冻 12 h 以上,再经冷冻干燥 2 d后将获得矿化复合纱线。

1.3　测试与表征

1.3.1　表面形貌及元素分析

将矿化后的样品经冷冻干燥后，采用扫描电子显微镜观察羟基磷灰石晶体的形貌，同时，对相应样品通过电子能谱仪进行元素分析，观察羟基磷灰石晶体内 Ca、P 元素的含量变化。

1.3.2　水凝胶含量测试

取一定长度(45 cm)干燥的纱线称重并记录质量，纯 PLA 短纤纱质量记作 M_a，复合纱线量记作 M_b。水凝胶含量(M)按式(1)计算：

$$M/\% = [(M_b - M_a)/M_b] \times 100 \qquad (1)$$

1.3.3　结构分析

使用傅里叶变换红外光谱仪，对复合纱线及矿化后的复合纱线表面进行结构分析。

1.3.4　拉伸测试

将纱线置于万能材料试验机上进行拉伸测试，设置夹持距离 25 mm，拉伸速率为 10 mm/min，拉伸至样品断裂时停止。

1.3.5　吸水率测试

取一定质量(W_d)干燥的复合纱线称重，然后将复合纱线放入去离子水中，在 5、10、30、60 min 和 120 min 时将复合纱线取出擦去表面水分，称重并记录质量(W_w)。吸水率(W)按式(2)计算[13]：

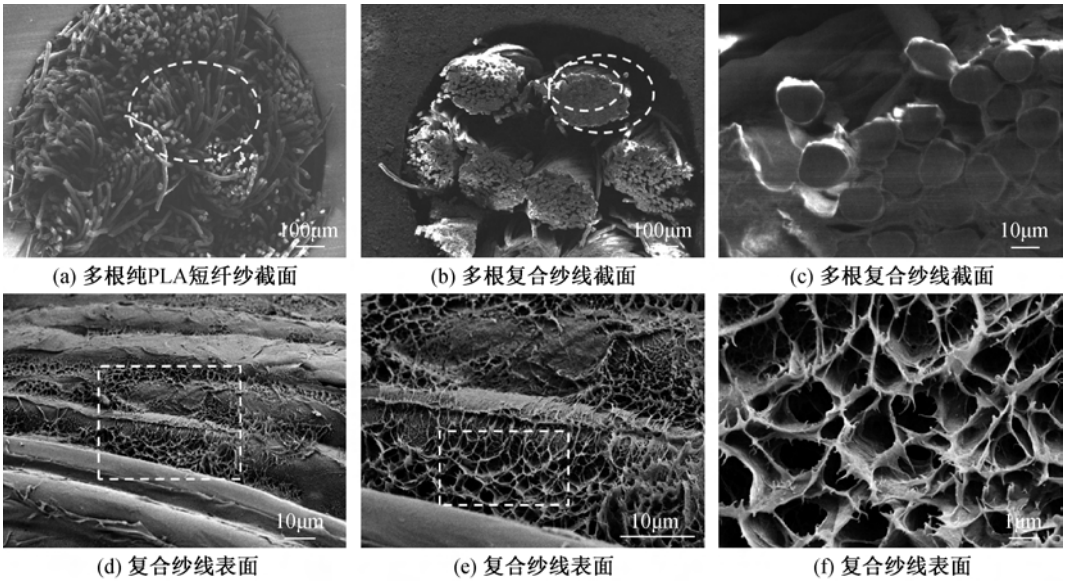
$$W/\% = [(W_w - W_d)/W_d] \times 100 \qquad (2)$$

2　结果与讨论

2.1　复合纱线形貌及水凝胶含量分析

图 2 为纯 PLA 短纤纱和 PVA/SA 复合纱线的 SEM 图像。图 2(a)是多根纯 PLA 短纤纱集合体的横截面图，从图中可以看出，纤维有逆向旋转的趋势，说明截面中纤维在张力和几何作用下发生扭曲、转移，加捻形成纱线。从图 2(a)中圈出的单根短纤纱截面可以看出，截面中纤维结构比较松散，且纤维之间抱合接触不良。图 2(b)—(c)是多根 PVA/SA 复合纱线的横截面图。从图 2(b)可以看出，单根复合纱线的纤维间有较好的粘合，使得复合纱线单根截面面积小于纯 PLA 短纤纱截面面积，集束性变好。从图 2(c)可以看出，PVA/SA 水凝胶不仅涂覆纱线表面并且还有部分渗透进纱线内部。结合图 2(a)—(c)可知：纱线经水凝胶复合处理后，水凝胶成功涂覆纱线表面，并且渗透入纱线内部，使得纱线中纤维之间联系更为紧密。纤维在纱截面中的径向分布规律不同，对纱线条干和强度都会有影响。

图 2(d)—(f)展示了复合纱线表面 SEM 图像，从图中可以看出，复合纱线中 PVA/SA 水凝胶部分形成较为规则的三维微孔结构，微孔之间连通。这种微孔结构的形成主要是由于水凝胶中含有的水分在冷冻时形成小冰晶，经冷冻干燥后，冰晶挥发，在材料表面形成如图所示的微孔结构[14]。同时通过 SEM 图像，可以看出水凝胶与纱线间有较好的黏附。复合纱线中的水凝胶三维微孔结构既有利于水分子进出，又有利于复合纱线的吸水性能的提高，同时表面微孔形貌使复合纱线表面变得粗糙，这有利于复合纱线生物活性的提高。



(a) 多根纯PLA短纤纱截面　(b) 多根复合纱线截面　(c) 多根复合纱线截面

(d) 复合纱线表面　(e) 复合纱线表面　(f) 复合纱线表面

图 2　纯 PLA 短纤纱和复合纱线横截面和表面的 SEM 图

表 1 为各种纱线的质量和水凝胶含量分析数据。从表 1 中可以看出,复合纱线中水凝胶含量约 16%,这说明水凝胶成功涂覆到了纱线中。由纱线 SEM 图像也能看出,涂覆在纱线上的凝胶形成了特殊微孔结构,但复合纱线中凝胶含量相对较少。

表 1 纱线的质量和水凝胶含量

纱线名称	纯 PLA 短纤纱	5∶1复合纱线	3∶1复合纱线	1∶1复合纱线
纱线质量/g	0.0128	0.0158	0.0151	0.0148
水凝胶含量/%	0	19.0	15.2	13.5

2.2 复合纱线 FTIR 分析

图 3 为纯 PLA 短纤纱以及不同配比水凝胶复合纱线在冷冻干燥脱水后的红外光谱图。可以看出,相对于纯 PLA 短纤纱,水凝胶复合纱线中 PLA 的主要吸收峰—CH 和—CH_3 所对应的伸缩振动吸收峰分别为 2962 cm^{-1} 和 2948 cm^{-1},H—C=O 伸缩振动吸收峰为 1759 cm^{-1},—CH_3 弯曲振动吸收峰为 1456 cm^{-1} 和 1363 cm^{-1},C—O—C 的伸缩振动峰为 1134 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1},且基本保持不变。但在 1639 cm^{-1} 和 1419 cm^{-1} 处,增加了吸收峰,这说明 PVA/SA 水凝胶成功涂覆到 PLA 短纤纱上。从红外光谱图中还可以看出:3290、1082 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 处分别对应的是 PVA 的—OH 伸缩振动峰、C—O 伸缩振动峰和 C—H 的非对称伸缩振动峰;1639 cm^{-1} 和 1419 cm^{-1} 为 SA 的—COO—对称和反对称伸缩振动峰[3]。

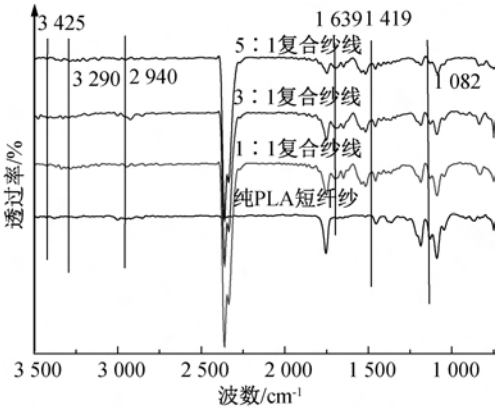


图 3 纯 PLA 短纤纱和复合纱线的红外光谱图

2.3 复合纱线吸水性能分析

图 4 为纯 PLA 短纤纱和复合纱线的吸水率曲线。由图 4 可知,纱线在去离子水中浸泡 10 min 左右,吸水率基本达到最大值,保持基本平衡。纯 PLA 短纤纱吸水率 110.84%左右;复合纱线中,当 PVA/SA 水凝胶配比为 5∶1、3∶1和 1∶1时,复合纱线吸水率分别对应为 159.28%、170.31% 和 150.95%,增加约 50%,分别是纯 PLA 短纤纱的 1.44 倍、1.55 倍和 1.36 倍。还可以看出,随着水凝胶配比的变化,复合纱线吸水率变化不大。这可能是因为,复合纱线中水凝胶含量较少;复合纱线吸水率明显高于纯 PLA 短纤纱,这主要是由于 PVA 和 SA 水凝胶有较好的亲水性,有利于水分子的进入,复合纱线表面三维微孔结构也有利于水分子进入,促进吸水率的提高。

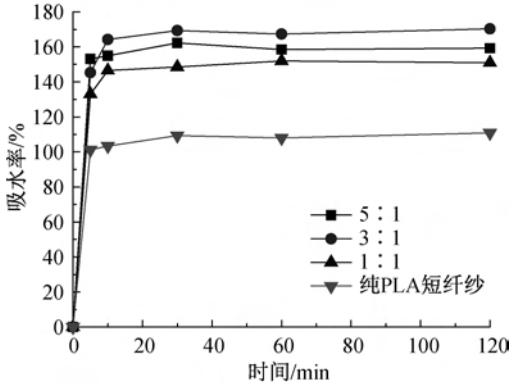


图 4 纯 PLA 短纤纱和复合纱线的吸水率

2.4 复合纱线拉伸性能分析

图 5 为纯 PLA 短纤纱和复合纱线的拉伸曲线。图 6 为纯 PLA 短纤纱和复合纱线拉伸断口 SEM 图像。从图 5 可以看出,在拉伸过程中纯 PLA 短纤纱和复合纱线的应力均随拉伸应变呈反“S”型增加,应力增加速度由快变慢,然后再变快。在拉伸起始阶段纱线模量较大,这是因为纱线在拉伸过程中,内外纤维应变不一致,随着时间推移,内外层纤维受拉力作用被拉直并产生挤压,使纱线产生变形,拉伸强度增加,模量增加。与纯 PLA 短纤纱相比,复合纱线初始模量较大,不易变形,刚性较好。结合图 6 可以发现,复合纱线断口相对整齐,断口附近纤维相对集中,这是由于复合纱线表面与内部存在水凝胶,使纤维与纤维之间产生黏附,增加了纤维间抱合力;纯 PLA 短纤纱断口相对凌乱,纤维比较松散,且纤维之间抱合接触不良,则表现得较为柔软。在屈服区,模量减小,这是因为先被拉直的纤维先发生断裂,与纯 PLA 短纤纱相比,复合纱线屈服点较高,说明复合纱线不易产生塑性变形,纱线制品尺寸稳定性较好。在强化区,模量逐渐增大,纱线中断裂余下的纤维出现了应变硬化[15-16]。此外,从图 5 中可以看出,

纯 PLA 短纤纱断裂应力约 0.33 MPa，复合纱线断裂应力高于纯 PLA 短纤纱，约 0.40 MPa。结合图 6 可知，这是因为复合纱线表面与内部存在水凝胶，使纤维与纤维之间产生黏附，增加了纤维间抱合力。纯 PLA 短纤纱断裂应变约 26%，复合纱线断裂应变约 27%，两者相近，说明复合纱线弹性并未损失。随着 PVA/SA 水凝胶质量比的变化，复合纱线的力学性能变化不大，且复合纱线的拉伸曲线和纯 PLA 短纤纱形状一致，这可能是因为复合纱线中还是由纯 PLA 短纤纱提供主要的力学支撑，复合纱线中的凝胶只占一小部分。

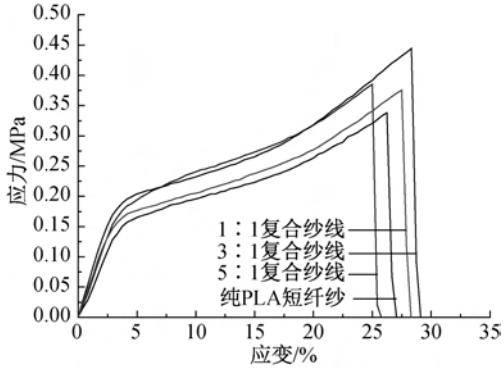
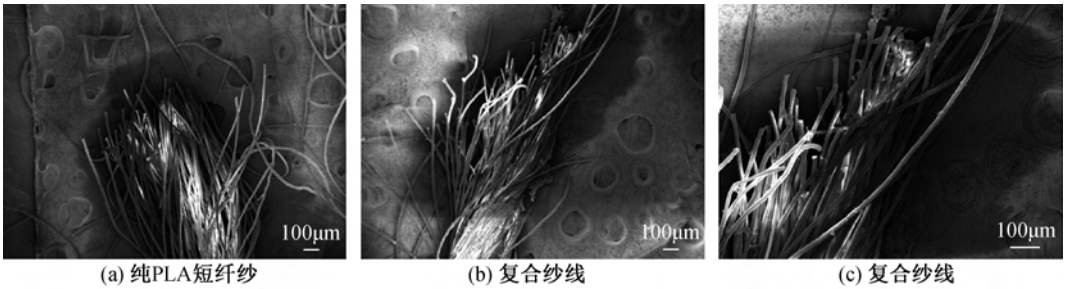


图 5　纯 PLA 短纤纱和复合纱线的拉伸曲线

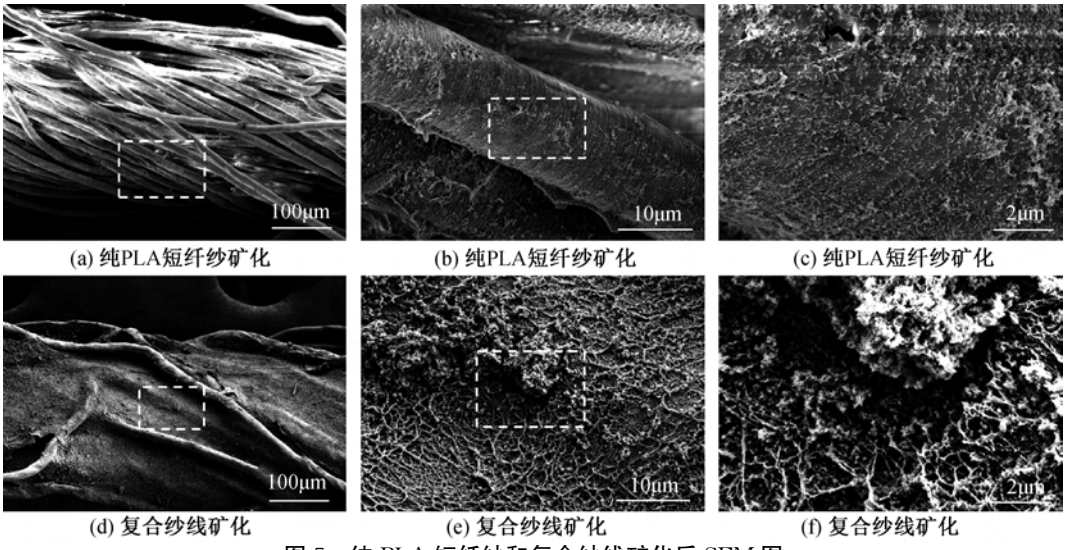


(a) 纯PLA短纤纱　(b) 复合纱线　(c) 复合纱线

图 6　纯 PLA 短纤纱和复合纱线的拉伸断口形貌

2.5　复合纱线体外矿化分析

为了探究复合纱线的体外生物活性，将复合纱线进行体外矿化处理。图 7(a)—(c)是纯 PLA 短纤纱矿化后的 SEM 电镜图，图 7(d)—(f)是复合纱线矿化后的 SEM 电镜图。图 8 是纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后 EDS 图。从图 7 可以看出矿化后，纯 PLA 短线纱和复合纱线表面可见明显的晶状物生成，由 EDS 和 FTIR 表征，证明表面生成的物质是羟基磷灰石。从图 7(c)可以看出，纯 PLA 短纤纱上羟基磷灰石稀少且较为分散。从图 7(f)可以看出，复合纱线表面的微孔中有大量羟基磷灰石沉积与生长，分布较多且团聚呈球状。图 7(c)与图 7(f)比较，可以看出，复合纱线上沉积并生长的羟基磷灰石的量明显多于纯 PLA 短纤纱上生长的量。对纱线表面做 EDS 测试，得到图 8 所示的纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后 EDS 谱图。从图中可见，在纱线上存在 Ca、P 元素且复合纱线中 Ca、P 元素含量明显多于纯 PLA 短纤纱。这主要是因为，复合纱线中含有的 SA 水凝胶为天然多糖，具有优异的生物活性。此外，复合纱线表面形成的特殊微孔结构也有利于羟基磷灰石的沉积与生长。此结果表明，与纯 PLA 短纤纱相比，复合纱线具有更好的生物活性。



(a) 纯PLA短纤纱矿化　(b) 纯PLA短纤纱矿化　(c) 纯PLA短纤纱矿化

(d) 复合纱线矿化　(e) 复合纱线矿化　(f) 复合纱线矿化

图 7　纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后 SEM 图

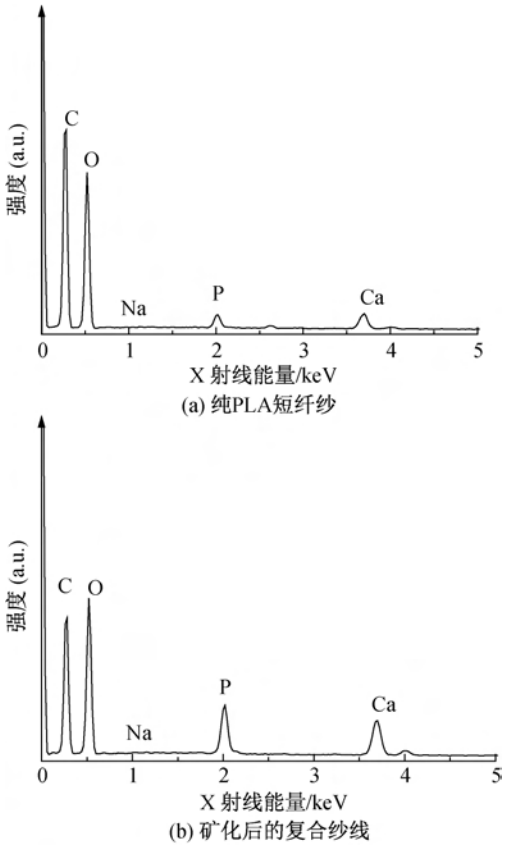


图 8 纯 PLA 短纤纱和矿化后复合纱线的 EDS

图 9 是纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后红外谱图,从图中可以看出,矿化后出现了 PO_4^{3-} 的特征峰在 1056、590 cm^{-1} 和 539 cm^{-1} 附近出现。由此可以认为,复合纱线表面有大量羟基磷灰石产生,表明复合纱线具有良好的生物活性。

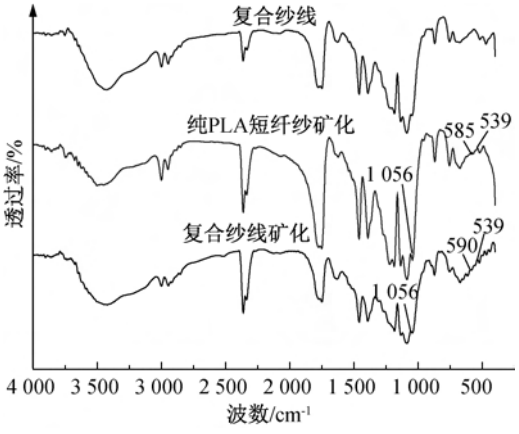


图 9 纯 PLA 短纤纱和复合纱线矿化后的红外光谱图

3 结 论

本文以 PVA/SA 水凝胶复合 PLA 短纤纱,通过冷冻解冻、浸泡 $CaCl_2$ 溶液交联水凝胶部分,经冷冻干燥后,制备出表面具有特殊三维微孔结构的复合纱线。将纯 PLA 短纤纱作为对照组,探究了复合纱线形貌、吸水性、力学性能、体外矿化性能等。经测试分析所得结论如下:

a)所制备的复合纱线表面具有三维微孔结构;经体外矿化,大量磷灰石在复合纱线表面沉积与生长,使纱线具有较好的体外生物活性。

b) 与纯 PLA 短纤纱相比,所得复合纱线的吸水性能提高,其吸水率增加约 50%,且复合纱线的力学性能也有所提高。

本文制备所得复合纱线具有良好的体外生物活性、吸水性和力学性能,可用于构建组织工程支架材料。

参考文献:

[1] Wu Y B, Wang L, Guo B L, et al. Interwoven aligned conductive nanofiber yarn/hydrogel composite scaffolds for engineered 3D cardiac anisotropy[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5646-5659.

[2] 秦承玲, 欧康康, 董霞, 等. 海藻酸钙/聚乙烯醇水凝胶的制备及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(5):739-744.

[3] 蒋瑶, 杨涛, 费国霞, 等. 医用聚乙烯醇/海藻酸钠/氧化石墨烯水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7):150-155.

[4] Jiang S, Liu S, Feng W H. PVA hydrogel properties for biomedical application[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2011, 4(7): 1228-1233.

[5] 邹小兵, 郑丹, 于光磊, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钙水凝胶的制备及其力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6):118-120.

[6] Kim J O, Park J K, Kim J H, et al. Development of polyvinyl alcohol-sodium alginate gel-matrix-based wound dressing system containing nitrofurazone[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 359(1/2): 79-86.

[7] Kamoun E A, Kenawy E R S, Tamer T M, et al. Poly (vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes for wound dressing applications: Characterization and bio-evaluation[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8(1): 38-47.

[8] Akbari M, Tamayol A, Laforte V, et al. Composite living fibers for creating tissue constructs using textile techniques[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(26): 4060-4067.

[9] Wang L, Wu Y, Guo B, et al. Nanofiber yarn/hydrogel core-shell scaffolds mimicking native skeletal muscle tissue for guiding 3D myoblast alignment, elongation,

and differentiation[J]. ACS Nano，2015，9(9)：9167-9179.

[10] Wu S，Duan B，Qin X，et al. Living nano-micro fibrous woven fabric/hydrogel composite scaffolds for heart valve engineering[J]. Acta Biomaterialia，2017，51：89-100.

[11] Wang L Y，Wang M J. Removal of heavy metal ions by poly (vinyl alcohol) and carboxymethyl cellulose composite hydrogels prepared by a freeze-thaw method [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2016，4(5)：2830-2837.

[12] 蔡俊瑶，文添卉，邓丹，等.网状组织工程肌腱支架增强体的降解性能[J].东华大学学报(自然科学版)，2010，36(5)：491-495.

[13] Ramadass S K，Perumal S，Gopinath A，et al. Sol-gel assisted fabrication of collagen hydrolysate composite scaffold：A novel therapeutic alternative to the traditional collagen scaffold [J]. ACS Applied Materials& Interfaces，2014，6(17)：15015-15025.

[14] 张洁，徐烈. 冻干支架孔隙形态的影响因素[J]. 低温工程，2002(2)：38-43.

[15] 霍福磊，张国利，马明，等. 涤纶纱与棉纱模量-应变曲线的分析[J]. 天津工业大学学报，2012，31(2)：37-39.

[16] 刘彦伯，杨原梅，王作安. 纤维和纱线断裂机理及属性指标再认识[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版)，2005，24(2)：154-156.

(责任编辑：刘国金)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：730-739
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.005

金属卤化物杂化钙钛矿材料及其光电器件的研究进展

李　登，崔　灿
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料因其可见光吸收能力强、发光单色性好、激子束缚能低、载流子寿命长和迁移率高等优异的光电性能，在太阳能电池、发光二极管和光电探测器等应用领域具有重大商业价值。重点介绍 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料及其应用。首先简述了该材料的晶体结构、组成及其光电特性，探讨了其在光电领域有突出表现的原因；然后详细介绍了钙钛矿太阳能电池、发光二极管和光电探测器三种器件的结构、工作原理和研究进展，重点讨论了钙钛矿材料的带隙调节方法；最后指出了钙钛矿器件在商业化道路上所面临的主要挑战。

关键词：卤化物杂化钙钛矿；光电器件；太阳能电池；发光二极管；能量转换效率；带隙调节
中图分类号：TM914.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0730-10

Research progress of metal halide hybrid perovskite materials and optoelectronic devices

LI Deng, *CUI Can*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: AMX_3 halide hybrid perovskite materials have excellent photoelectric properties such as strong visible light absorption power, good luminous monochromaticity, low exciton binding energy, long carrier life time and high mobility coeffieient. Hence, they have great commercial value in some fields as solar cells, light-emitting diodes, and photodetectors. Here, AMX_3 halide hybrid perovskite materials and their applications were introduced system atically. Firstly, the crystal structure, chemical composition and optoelectronic properties of AMX_3 hybrid perovskite materials were described briefly, and the reasons for their outstanding performance in the optoelectronic field were discussed. Then, the structures, working principles and research progress of three kinds of optoelectronic perovskite devices (perovskite solar cell, light-emitting diode and optoelectronic device) were introduced in detail, and the bandgap adjustment method of perovskite materials was discussed emphatically. Finally, the main challenges faced by perovskite devices in commercial applications were pointed out.

Key words: halide hybrid perovskites; optoelectronic devices; solar cells; light-emitting diodes; power conversion efficiency; bandgap adjustment

0　引　言

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料是直接带隙半导体，具有独特的物理和化学性质，如可见光吸收能力强，激子束缚能低（37～75 meV），扩散距离长（100～1000 nm），生成的载流子迁移率高、寿命长，因其近年来在太阳能电池领域的夺目表现在国际上备受关注[1-4]。2009 年，该型钙钛矿材料首先在太阳能电池领域取得了成功，在近十年的时间内钙钛矿太阳能电池光电转换效率的世界纪录从 3.8%提

收稿日期：2019－03－03　　网络出版日期：2019－05－05
基金项目：浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)
作者简介：李　登(1993－　)，男，江西上饶人，硕士研究生，主要从事钙钛矿太阳能电池方面的研究。
通信作者：崔　灿，E-mail：cancui@zstu.edu.cn

高到 23.7%[5-8]，被认为是革命性的太阳能电池材料。根据肖克利-奎赛尔(Shockley-Queisser)公式的细致平衡方程[9]，高效的吸光材料通常也适用于制备发光器件和光电探测器。采用 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料制备的发光二极管(LED)单色性好(半峰宽 20 nm 左右)，效率高，外量子效率已达 11.7%，电流效率 43 cd/A[10]。钙钛矿单晶材料在 X 射线探测器上的应用也有相关报道[11-13]。此外，钙钛矿材料中 A、M 和 X 离子均可被半径相近的其他离子替代而保持晶体结构不变且不易产生体内缺陷，因此易于通过掺杂对材料的禁带宽度调节等性能进行调节，从而满足其在太阳能电池、固态发光和光电探测器等领域的应用要求。

本文以 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料为研究对象，首先剖析其独特的分子结构，概述了钙钛矿材料在太阳能电池、LED 和光电探测器方面的应用及进展，然后总结了通过改变材料组分实现能带调控的方法，最后分析了杂化钙钛矿器件在光电领域实现商业化应用面临的主要问题和发展趋势。

1　AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料简介

1956 年，Chynoweth 等[14]首次在钙钛矿材料 $BaTiO_3$ 中发现了光电流现象。随后人们在 $LiNbO_3$ 等材料中也观察到了光电效应[15]，并认为这主要与材料中的铁电效应有关。后来含有卤素原子的钙钛矿材料开始受到关注。1980 年，首次出现了将无机钙钛矿材料 $KPbI_3$ 用作光伏材料的报道，但遗憾的是没有制备出完整的光伏器件[16]。

钙钛矿结构的化学分子式为 AMX_3(如图 1)，其中 A 和 M 为阳离子，X 为阴离子，X 分别与 A 和 M 配位形成正八面体结构。杂化型钙钛矿材料中通常 A 为有机阳离子，M 为金属阳离子，并且 A 离子半径较 M 更大。如果分别取 R_A、R_M 和 R_X 为 A、M 和 X 的离子半径，则可以通过计算容许因子 t ($t=(R_A+R_X)/\sqrt{2}(R_M+R_X)$)和八面体因子 μ ($\mu=R_M/R_X$)两个参数初步判定晶体结构及其稳定性。只有当离子半径满足 $0.80<t<1.11$ 和 $0.44<\mu<0.90$ 时，材料才能形成稳定的三维钙钛矿结构(尤其，当 $t=1.00$ 时，晶体结构为对称性最高的立方晶格)。例如：对于钙钛矿材料 $MAPbI_3$ 而言，$R_{(MA)^+}$ 为 0.18 nm，$R_{(Pb)^{2+}}$ 为 0.12 nm，$R_{(I)^-}$ 为 0.22 nm，可计算得出 t 为 0.83，μ 为 0.54，因此 $MAPbI_3$ 可形成稳定的钙钛矿晶体构型。

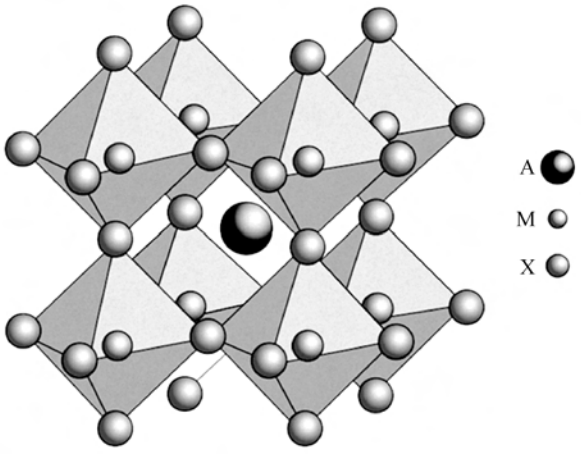


图 1　钙钛矿晶体结构

钙钛矿材料独特的量子限域效应带来了优异的光学和电学特性。首先，钙钛矿材料的激子束缚能小，材料受光激发后产生的激子对容易分离为自由电子和空穴[17]。其次，钙钛矿材料中载流子迁移率高、平均扩散自由程长。钙钛矿材料中电子和空穴的扩散长度可以通过调节其材料组分和结晶质量进一步提高。再者，可通过材料组分的改变来调节钙钛矿材料的禁带宽度，得到吸光区间在近红外、可见光甚至紫外光谱范围内连续可调的薄膜，因而在光电领域(如太阳能电池、LED、光电探测器等)显现出巨大的应用潜能和商业价值。

2　AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料的应用

卤化物杂化钙钛矿材料因其简单的制备工艺和优异的光学和电学特性，在太阳能电池、LED、光电探测器等光电领域内取得了广泛地应用。

2.1　钙钛矿太阳能电池

钙钛矿太阳能电池是一种多层的薄膜光电器件。一般而言，钙钛矿太阳能电池主要由五层薄膜组成，分别为 ITO 透明电极、电子传输层(ETL)、钙钛矿吸光层、空穴传输层(HTL)和对电极[18](如图 2)。其工作机理为：a)模拟太阳光经透明电极一侧入射到钙钛矿材料中，带有高能量的光子会激发钙钛矿中价带上的电子至导带，使价带上留有空位，生成光生电子空穴对。b)由于钙钛矿内建电场的存在，致使光生电子被 ETL 抽离，同时光生空穴则被 HTL 抽离，使光生电子和空穴分离。c)电子经由 ETL 到达 ITO 透明电极，空穴经由 HTL 到达对电极上，使得两极间产生光生电压，若两极形成回路则产生光生电流[18]。

常用 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿太阳能电池吸光

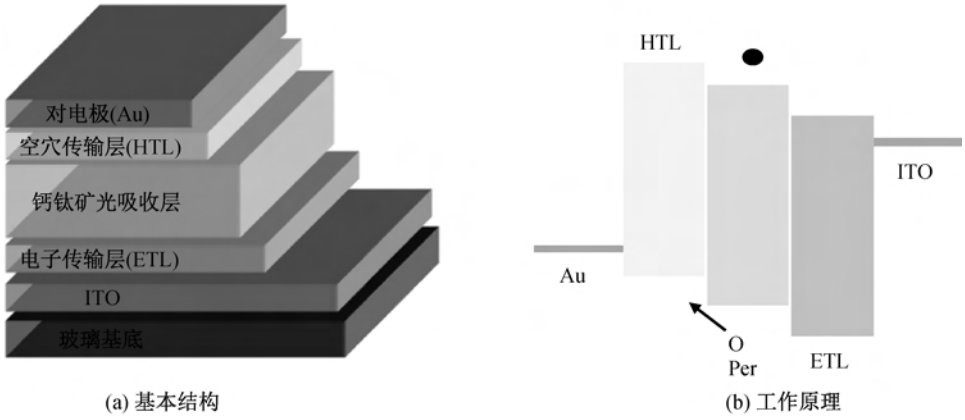


图 2 钙钛矿太阳电池示意图

层材料中,A 位通常指的是有机阳离子,最常用的为 $CH_3NH_3^+$,其他诸如 $NH_2CHNH_2^+$,$CH_3CH_2NH_3^+$ 也有一定的应用。M 位为二价的 Pb^{2+} 或 Sn^{2+}。X 位为卤族阴离子,即 I^-、Cl^- 和 Br^-[19]。以 $MAPbI_3$ 为代表的钙钛矿材料结晶性好,载流子复合率低,载流子扩散长度大,是非常理想的太阳能电池材料。例如 $MAPbI_3$ 是一种直接带隙半导体材料,其禁带宽度为 1.55 eV,具有高的电导率(10^{-3} S/m^3)、载流子迁移率(50 cm^2/(V·s))和光吸收系数(10^5/cm),仅需几百纳米厚的钙钛矿薄膜便可充分吸收可见光范围内的太阳光。

2009 年,Kojima 等[5]首次报道了 $CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$ 作为光敏化剂应用在染料敏化电池中,并获得了 3.8%的器件效率。2011 年,Im 等[20]将 $MAPbI_3$ 做成量子点,使钙钛矿太阳能电池实现高达 6.5%的光电转换效率。2012 年,Kim 等[21]报道了全固态钙钛矿太阳能电池,利用 Spiro-OMeTAD 固态有机聚合物代替传统的液态电解质,制备出的钙钛矿器件的光电转换效率达到了 9.7%。后来,Burschka 等[1]以 mp-TiO_2 结构作为 ETL,采用连续两步沉积法工艺,制备得到了效率高达 14.1%的钙钛矿太阳能电池。2014 年,通过进一步优化两步旋涂法工艺,以 $MAPbI_3$ 为吸收层的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到了 17.0%[22]。

随着钙钛矿太阳能电池制备工艺的逐渐成熟,钙钛矿太阳能电池的最高效率也不断地被刷新。目前,国际认证的最高效率的钙钛矿太阳能电池由韩国的 Jeon 等[3]制备得到。他们采用一种芴修饰的 spiro-OMeTAD 作为 HTL,所得钙钛矿器件的能量转换效率达到了 23.2%。

2.2 钙钛矿 LED

新一代的 LED 器件需要具备发光效率高、色彩纯度高、发光光谱可调等特点,同时还需采用低温制备工艺以降低制造成本。典型的 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料发出的光单色性好,同时通过在合成期间(部分)取代阳离子或改变卤化物源可调节钙钛矿材料的禁带宽度,实现不同范围的光谱覆盖,进而获得不同颜色的发光特性,得到发射光谱较窄、谱线重叠较少的发光光谱。钙钛矿材料是直接带隙半导体材料,具有较少的缺陷态密度,激子扩散长度(100～1000 nm)长,局部载流子密度高,消光系数大[23],是 LED 发光层(EML,emitting layer)的优质材料,完全满足新一代 LED 的性能要求。

钙钛矿 LED 的结构与钙钛矿太阳能电池的结构类似,主要由透明导电薄膜、ETL、EML、HTL 和对电极五部分组成(如图 3)。根据出射光是在 ETL 端还是在 HTL 端,钙钛矿 LED 可分为正型和反型结构。载流子通过电极注入到发光层后,进行辐射复合发光。

2014 年,Tan 等[24]制备了首个基于三维钙钛矿材料的室温下的 LED 发光器件,亮度为 364 cd/m^2。最初报道的钙钛矿 LED[25]采用与太阳能电池类似的结构,电致发光亮度(7.1 W/(sr·m^2))、EQE(0.48%)和导通电压均较低(与发光层的带隙相当,即 1.5 V)。2015 年,Hoye 等[26]制备了首个反型 LED,其结构为 ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/F8/Ca/Ag。当钙钛矿层分别为 $MAPbI_3$ 和 $MAPbBr_3$ 时,开启电压分别为 1.5 V 和 3.3 V,对应的 EQE 分别为 0.23%和 0.10%。

选用能带匹配的电子和空穴传输材料,实现发光淬灭等非辐射复合能量损失的最小化,改善器件各层材料的匹配度以及优化界面层是获得高效 LED 器件的关键所在。钙钛矿材料的电离势和电子亲和势与典型的有机半导体相当,因此钙钛矿

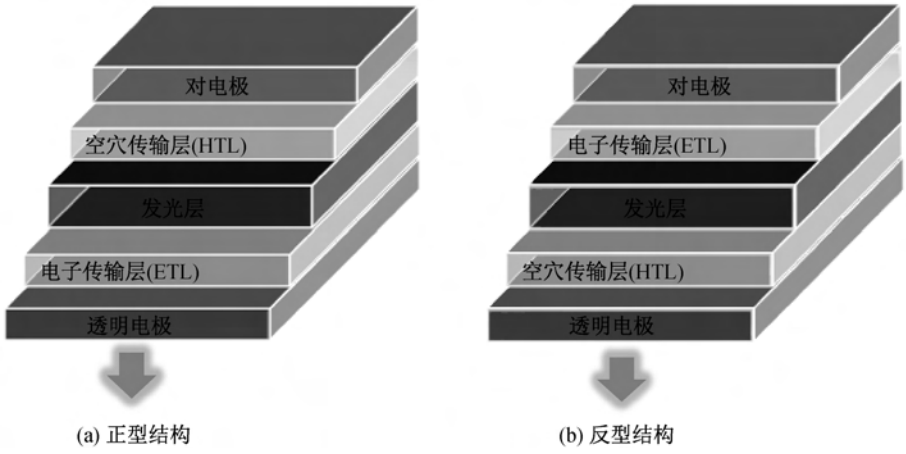


图 3　钙钛矿 LED 结构示意图

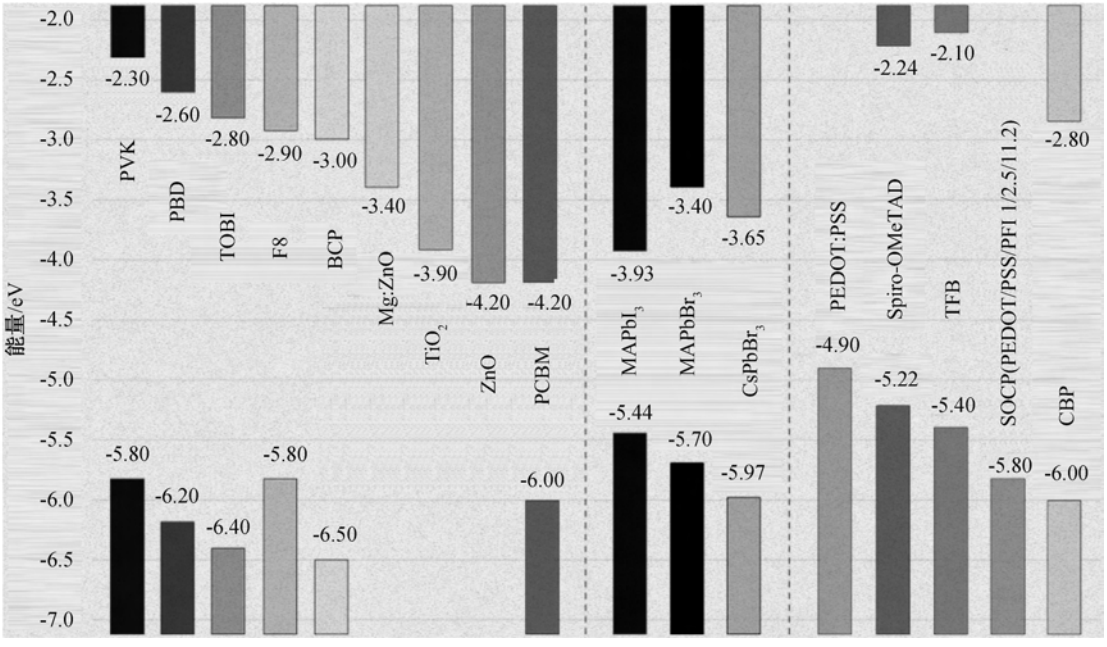


图 4　钙钛矿 LED 中不同 ETL、发光层和 HTL 的能谱图[31]

LED 的电子和空穴注入势垒与有机发光二极管类似，可使用同样的 ETL 和 HTL 材料。常用的钙钛矿 LED 中不同 ETL、发光层和 HTL 的能谱图如图 4 所示。Wang 等[27]用 PEI 修饰过的 ZnO 替换 TiO_2 来提高 ETL 的电子迁移率，同时用 TFB 作为电子阻挡层，制备得到的 $MAPbI_3$ 基 LED 亮度和 EQE 分别为 28 W/(sr·m^2)和 3.5%(开启电压为 2.2 V)。Kim 等[28]在 PEDOT:PSS 中掺杂 PFI 来调节 PEDOT 的功函数，可有效降低空穴注入势垒，将器件的开启电压从 6.5 V 降到 4.0 V，EQE 提高到 0.125%。Ling 等[29]采用(聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)和 2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-三嗪(PBD))的共混物作为 LED 中的 ETL，有效地平衡了发光层中的电子和空穴注入，将器件 EQE 从 0.26%提高到 0.48%。近年来，钙钛矿发光二极管的外量子效率已经从 1.0%提高到 11.7%，电流效率达到 43 cd/A[30]，已经具有商业价值。

2.3　钙钛矿光探测器

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料在可见光波段吸收系数高，部分波段的光吸收效率甚至超过 90%，而且材料的体缺陷密度极低，饱和电流也相对较低，是较为理想的光电转换材料。此外，这类钙钛矿材料可在低温、非/低真空环境下制备，使用旋涂、喷墨打印、喷雾涂布、溶液法等低成本生长工艺。因此，钙钛矿材料被认为是下一代光电探测器的核心材料，在可见光、UV、X 射线甚至 γ 射线的探测中得到广泛应用[11, 32-33]。

钙钛矿光探测器的结构与钙钛矿太阳能电池类似，由透明电极、ETL、光敏感层、HTL 和对电极五部分组成。通过在器件两电极端施加反向偏压来实

现光探测功能。用于钙钛矿光探测器的材料与太阳能电池类似,主要是 $MAPbX_3$ 系列的钙钛矿材料,如 $MAPbI_{3-x}Cl_x$、$MAPbI_3$ 和 $MAPbCl_3$ 等。

2014 年,Dou 等[34]成功制备出第一个钙钛矿光电探测器,其结构可以表示为 ITO/PEDOT:PSS/$MAPbI_{3-x}Cl_x$/PCBM/PFN/Al,实验测得钙钛矿光电探测器的光探测效率为 4×10^{14} cm/($Hz^{1/2}$·W),然而该探测器性能在空气中极其不稳定。2015 年 Lee 等[32]用石墨烯做钙钛矿光探测器的电极材料,器件的光响应为 180 A/W,有效量子效率在 5×10^4 %左右,光探测效率为 10^9 cm/($Hz^{1/2}$ · W)。器件效率虽有所降低,但性能稳定性大幅提高。Yu 等[35]用 ZnO 和 MoO_3 薄膜分别做探测器的 ETL 和 HTL(如图 5),大幅改善了探测器的温度和湿度稳定性。该探测器实现了 250～800 nm 波段(UV 和可见光)的光探测,其光响应为 24.3 A/W,500 nm 波长下探测效率为 3.56×10^{14} cm/($Hz^{1/2}$·W)。该器件不仅具有较高的响应速度,而且工作状态下不需要外加偏压。此外,器件的性能稳定性也有所提高,其效率在 3 个月内仅下降了 9.3%。

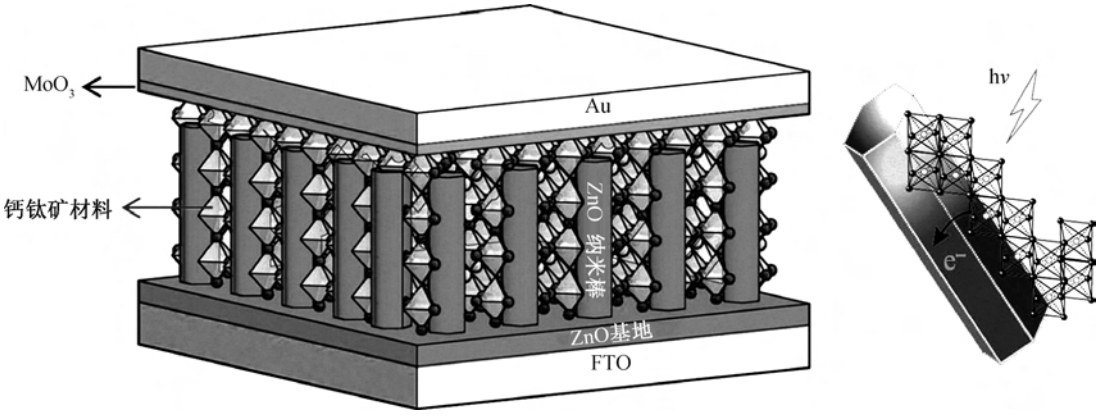


图 5 FTO/ZnO/钙钛矿材料/MoO_3/Au 结构钙钛矿光探测器[35]

为进一步改善钙钛矿电子传输特性,研究者制备了钙钛矿的单晶光探测器。Adinolfi 等[36]通过反温度结晶法(利用钙钛矿溶液在高温下溶解度下降)在 ITO 上成功制备了毫米级的 $MAPbCl_3$ 单晶薄膜。在入射 4 nW 的 UV 光时,光响应为 18 A/W。Ding 等[37]以 γ 内丁酯为溶剂,以 MAI 和 PbI_2 为前驱体溶质,制备得到基于 $MAPbI_3$ 的金属/半导体/金属结构的光探测器。器件在 780 nm 波长下的光响应为 2.531 A/W,EQE 为 396.2%,性能优于同结构类型的 GaN、GaAs 和 GaP 光探测器。

随着钙钛矿晶体质量的提高,研究者相继制备了 X 射线和 γ 射线探测器。Chung 等[38]尝试以直接禁带半导体材料 $CsPbBr_3$ 为吸光层,制备了相应的 γ 射线探测器。Chen 等[39]首次将钙钛矿材料用于高能 X 射线的探测,其器件结构可以表示为 ITO/PEDOT:PSS/$MAPbI_3$/PCBM/Al,器件光响应为 12 A/W。一般而言,X 射线能量范围为 10 keV～1 MeV,钙钛矿材料完全吸收该能量范围的 X 射线需要的厚度为 10～100 um[40],比吸收可见光光子所需材料厚度高两个量级。因此钙钛矿 X 射线探测器制备的关键在于生长出足够厚且质量足够高的钙钛矿单晶材料。

3 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料的带隙调控

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料在太阳能电池、发光二极管、光探测器等领域应用广泛。这些应用需要材料具有特定的光电性能,如:太阳能电池用钙钛矿材料的吸收谱与太阳光谱的匹配度是决定电池能量转换效率的重要因素之一;发光二极管用钙钛矿材料的发光波长和波峰半高宽在显示领域和照明领域有不同的需求;光探测器需要高质量的钙钛矿单晶来实现对高能入射光子的有效探测。因此了解如何通过改变 A、M、X 的组成来改变钙钛矿晶体结构,掌握 AMX_3 能带调控规律,制备出高性能的器件,具有重要的科学意义和商业价值。

3.1 AMX_3 结构中 A 元素对禁带宽度的影响

在钙钛矿晶体结构中,A 离子的主要作用在于维持晶格的电荷平衡,A 离子的大小会使 MX_4^{6-} 的八面体结构中的 M—X 键压缩或膨胀,引起晶格畸变,从而改变材料的禁带宽度以及光学、电学特性[41]。以 $APbI_3$ 为例,如果 A 离子半径变大,钙钛矿晶体结构会扩张,禁带宽度变小,相应的光吸收谱和发射谱会出现红移现象;但 A 离子过大,会导致结构的容许因子 t 不满足要求,原有的三维结构会

遭到破坏而形成二维结构。到目前为止，被证实能与 $APbI_3$ 形成稳定的三维结构的小尺寸一价阳离子包括 K^+、Rb^+、Cs^+、MA^+ 和 FA^+。

钙钛矿太阳能电池中经常替换掉阳离子来优化钙钛矿材料的吸收光谱及电池的开路电压和短路电流。Im 等[42]和 Eperon 等[43]先后研究了甲胺基、乙胺基和甲脒基三类有机胺基离子对于 $APbX_3$ 晶格结构的影响，发现甲胺基和甲脒基更适用于杂化卤化物钙钛矿材料的合成。甲脒基钙钛矿禁带宽度较窄，会使得器件的光谱吸收限红移[44]，相应器件短路电流密度 J_{sc} 较高。相对而言，甲胺基钙钛矿太阳能电池则具有更高的开路电压 V_{oc}。Gao 等[45]将甲脒基和甲胺基两种有机离子掺杂，得到同时具备高 V_{oc} 和高 J_{sc} 的钙钛矿太阳电池。使用离子半径更小的 Cs^+ 替代 A 得到的 $CsPbCl_3$ 晶体（容许因子 t 为 0.87）较 $MAPbCl_3$（$t=0.94$）和 $FAPbCl_3$（$t=1.02$）对蓝光部分的光吸收更强，且温度和湿度稳定性更好[46]。由于 $CsPbI_3$ 晶体中 Pb^{2+} 和 I^- 离子失配度较大，容易在溶液中解离，故而在常温下很难制备[47]。

钙钛矿 LED 器件中经常替换掉阳离子对钙钛矿材料的发光光谱进行调节。例如将 $CsPbBr_3$ 中的 Cs^+ 替换成 MA^+ 得到 $MAPbBr_3$，使得材料的光致激发谱峰位从 510.2 nm 红移到 525.4 nm[48]。通过 OAX 和 MAX（OA 为辛基铵离子（$CH_2(CH_2)_6CH_3$），X 为 I^-、Br^- 或 Cl^-）的混合物作为钙钛矿薄膜的前驱体，能引入低维层状钙钛矿，进而钝化薄膜表面并细化成膜晶粒，显著提高钙钛矿薄膜的发光量子产额。研究表明，通过增加钙钛矿前驱体溶液中 OA 的含量，钙钛矿薄膜的光致激发谱峰位将发生蓝移[49]。

3.2　AMX_3 结构中 M 元素对禁带宽度的影响

在 AMX_3 结构中，M—X—M 的键角对材料的禁带宽度调节有着重要的影响。例如，M—I—M 键角依 Ge、Sn、Pb 的顺序递减，M—I 键的共价性质也随之减弱，对应的两原子的电负性差异增大，相应的钙钛矿材料带宽依次增加（$AGeI_3<ASnI_3<APbI_3$），稳定性依次增强[50]。研究者试图用 Ge 和 Sn 代替 AMI_3 钙钛矿电池中的 Pb 来降低其环境毒性，但通常替换得到的钙钛矿材料不稳定，容易分解，因此未能得到广泛应用。Zuo 等[51]曾将 Pb 与 Sn 按一定比例结合，制备得到的钙钛矿器件兼备高稳定性和高能量转换效率等优点。Ge（Ⅱ）氧化态稳定性差，相应钙钛矿材料稳定性差，故而少有 $AGeX_3$（A＝MA，FA；X＝Cl，Br，I）系列钙钛矿器件的报道。

3.3　AMX_3 结构中 X 元素对禁带宽度的影响

AMX_3 中 X 元素通常为 I、Br 和 Cl。钙钛矿材料中 X 元素的成分配比可以通过调节前驱体溶液中各组分的含量比例来进行精确控制，实现钙钛矿带隙的连续调节，使得材料的吸收、发射光谱覆盖整个可见光，以满足钙钛矿材料在太阳能电池和 LED 等领域的应用。一般而言，Cl^-、Br^- 和 I^- 的离子半径依次增大，元素电负性减弱，与金属离子 M 形成的 M—X 键共价作用增强；同时晶格常数也依次变大，禁带宽度依次变小（3.11、2.30 eV 和 1.55 eV），相应材料吸收光谱发生红移[52]。

钙钛矿材料的发光光谱亦可通过调节 X 成分来实现。Protesescu 等[53]通过改变 $CsPbX_3$ 材料中 X 离子的种类及化学计量比，实现了材料发光光谱在可见光波段的全覆盖，而且所得材料在 410 nm（X＝Cl^-），525 nm（X＝Br^-）和 700 nm（X＝I^-）窄波段范围内量子产率和色谱纯度均很高。

值得注意的是，前驱体溶液中的 X 元素在薄膜生长过程中并不能完全进入到钙钛矿的晶格中，但 X 元素引入会对薄膜的结晶生长过程产生一定的影响，使得材料的表面形貌、结晶性能、化学稳定性和电学性能发生一定程度的改变。Lee 等[54]在 $MAPbI_3$ 结晶过程中引入 Cl^-，然而由于 Cl^- 与 I^- 的离子半径差别较大，Cl^- 的引入只起到中间过渡的作用，最终进入钙钛矿薄膜的 Cl^- 离子浓度非常低，因此材料的光学性能无明显变化。但是少量的 Cl^- 大幅提高了 $MAPbI_3$ 薄膜的的环境稳定性和导电性，并使材料中的载流子扩散长度大大增加。Liang 等[55]通过混合三种卤素制备卤化铅钙钛矿 $MAPb(I_{1-y}Br_y)_xCl_{3-x}$，在一定程度上拓宽了 $MAPbI_3$ 系列材料的禁带宽度调节范围。

4　钙钛矿器件商业化的主要挑战

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料因其独特的物理化学特性和低制备成本在光电领域（如太阳能电池、LED 和光探测器等）具有重大商业价值。在实现大规模商业应用之前，研究者需要解决钙钛矿材料的两个主要难题：a）提高材料稳定性，实现钙钛矿器件长久高效稳定运行；b）钙钛矿器件的大面积、低成本制备工艺。

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料的稳定性一直是其应用的重大障碍，研究者至今尚未完全了解其退化甚至失效的原因。现有研究表明，钙钛矿材料对环境湿度和温度非常敏感。Burschka 等[56]发

现钙钛矿薄膜需要在湿度低于 1%的环境下制备，且未封装的薄膜放在空气中(湿度在(30±5)%)会出现褪色现象。提高器件稳定性的思路之一是采用具备高温度稳定性和高防水性能的材料。Habisreutinger 等[57]借用 3-己基噻吩的聚合物(P3HT)的高温度稳定性和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的防水能力，采用 P3HT/PMMA 双层膜替代 spiro-OMeTAD 层，制备出了具有优异的温湿度稳定性的钙钛矿太阳能电池。提高器件稳定性的另一个思路是界面工程。通过对器件各层材料间的界面进行修饰，消除界面缺陷和能级失配等带来的器件性能的下降。此外，有研究学者提出了提高钙钛矿材料中电子维度的理论[58]，研究表明：降低电子维度会增大材料能隙和载流子有效质量，从而降低材料的光学吸收和缺陷容忍度。因此提高钙钛矿材料的电子维度也是制备高稳定性钙钛矿器件的一种思路。

目前钛矿器件的发展仍处在实验室制备研发阶段，高效率钙钛矿器件的有效面积一般较小，与实际的商业化应用还有较大差距。现有已公开报道的效率最高的钙钛矿太阳能电池采用一种芴修饰的 spiro-OMeTAD 作为 HTL[3]，所得钙钛矿器件的光电转换效率达到了 23.2%，然而这一高效率器件的有效面积仅为 0.094 cm^2。现今钙钛矿器件的主流制备工艺旋涂法难以制备大面积、连续的钙钛矿薄膜。因此要实现钙钛矿器件的商业应用，必需研发高效、大面积的钙钛矿薄膜制备工艺。Barrows 等[59]课题组在 2014 年发展了急速喷涂这种低成本、高效率制备工艺，获得覆盖率超过 85%的 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 钙钛矿薄膜，制备出来的电池效率为 11.06%，为钙钛矿薄膜的大面积制备提供了一条可行的途径。Wei 等[60]在基底上先后喷涂 PbI_2 和 CH_3NH_3I 制备 $MAPbI_3$ 钙钛矿薄膜，以 C 颗粒做电极，用喷墨打印的方法制备了钙钛矿电池。Cho 等[61]用全印刷的方法制备钙钛矿 LED，在低 EQE 时(1%左右)亮度达到 2.1×10^4 cd/m^2。更多的大面积、低成本钙钛矿器件制备工艺的探索仍在进行中。

5 结 论

钙钛矿太阳能电池以其高吸光系数、超长载流子扩散长度以及低成本等优点，在众多新型太阳能电池中脱颖而出。在 LED、光电探测器等领域，钙钛矿材料的研究也取得了许多突破性进展，展现了这种材料的巨大商业价值。AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料在光电领域的卓越表现，主要归因于其独特的量子限域效应带来的理想的光电器件用材料性能，如光吸收系数高、激子束缚能低、载流子扩散长度大、发光能谱窄等。此外，这种钙钛矿材料的合成方法多样且组分调控方法简单，由此带来钙钛矿材料的禁带宽度、吸收/发射光谱范围连续可调，在钙钛矿器件的材料选择和性能优化上提供了广泛的选择空间和操作空间；同时也提高了钙钛矿器件与传统器件制备的工艺兼容性，降低了生产成本。由此可见，钙钛矿材料在材料科学和器件工程两方面都具有其他材料难以比拟的优势，极具商业前景。

钙钛矿材料在光电领域的大规模商业应用仍有很多问题需要解决。针对钙钛矿材料的稳定性问题，应对材料在空气中极易分解的原因进行进一步研究，找到有效提高材料稳定性的方法。此外，不断优化和改进钙钛矿薄膜的制备工艺，以实现薄膜的大面积制备，也是钙钛矿器件领域亟待解决的问题。常用铅基钙钛矿材料含有重金属元素铅，铅元素的大量使用会造成严重的环境问题，而现有非铅基钙钛矿材料的光电性能较差，因此，寻找铅的替代元素依然任重而道远。相信随着钙钛矿太阳能器件研究的继续深入，通过不断的理论探索和工艺优化，这些问题终将被一一解决，钙钛矿器件终将得到更广泛的应用。

参考文献：

[1] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. Nature, 2013, 499(7458): 316-319.

[2] Yang W S, Park B W, Jung E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells[J]. Science, 2017, 356(6345): 1376-1379.

[3] Jeon N J, Na H, Jung E H, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2018, 3(8): 682-689.

[4] 许利刚，邱伟，陈润锋，等. ZnO 电极修饰层在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. 物理化学学报，2018，34(1)：36-48.

[5] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.

[6] Bi D Q, Yi C Y, Luo J S, et al. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%[J]. Nature Energy, 2016, 1(10): 16142-16146.

[7] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Research Cell Efficency Records[EB/OL]. (2019-02-22) [2019-03-04]. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[8] Shin S S, Yeom E J, Yang W S, et al. Colloidally prepared La-doped $BaSnO_3$ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells[J]. Science, 2017, 356(6334): 167-171.

[9] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(3): 510-519.

[10] Dohner E R, Hoke E T, Karunadasa H I. Self-assembly of broadband white-light emitters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(5): 1718-1721.

[11] Kim Y C, Kim K H, Son D Y, et al. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging[J]. Nature, 2017, 550(7674): 87-91.

[12] Pan W C, Wu H D, Luo J J, et al. $Cs_2AgBiBr_6$ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit[J]. Nature Photonics, 2017, 11(11): 726-732.

[13] 沈典典，张翔晖. 有机无机杂化型钙钛矿材料光电探测器研究进展[J]. 电子元件与材料，2018，37(2)：7-18.

[14] Chynoweth A G. Pyroelectricity, internal domains, and interface charges in triglycine sulfate[J]. Physical Review, 1960, 117(5): 1235-1243.

[15] Cao D W, Wang C Y, Zheng F G, et al. High-efficiency ferroelectric-film solar cells with an n-type Cu_2O cathode buffer layer[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 2803-2809.

[16] Salau A M. Fundamental absorption edge in PbI_2: KI alloys[J]. Solar Energy Materials, 1980, 2(3): 327-332.

[17] Sun S Y, Salim T, Mathews N, et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 399-407.

[18] 宋镇. 空穴传输层对钙钛矿器件光电性能及稳定性的影响研究[D]. 绵阳：中国工程物理研究院，2018.

[19] 雷刚. 有机-无机杂化薄膜太阳能电池的界面修饰及能带工程[D]. 南京：南京邮电大学，2018.

[20] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 4088-4093.

[21] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. Scientific Reports, 2012, 2(8): 591.

[22] Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of $CH_3NH_3PbI_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(11): 927-932.

[23] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J, et al. Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(6): 1035-1039.

[24] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 687-692.

[25] Jaramillo-Quintero O A, Sanchez R S, Rincon M, et al. Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(10): 1883-1890.

[26] Hoye R L Z, Chua M R, Musselman K P, et al. Enhanced performance in fluorene-free organometal halide perovskite light-emitting diodes using tunable, low electron affinity oxide electron injectors[J]. Advanced Materials, 2015, 27(8): 1414-1419.

[27] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z, et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2015, 27(14): 2311-2316.

[28] Kim Y H, Cho H, Heo J H, et al. Multicolored Organic/Inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7): 1248-1254.

[29] Ling Y C, Yuan Z, Tian Y, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. Advanced Materials, 2016, 28(2): 305-311.

[30] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? efficient $CsPbBr_3$ cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(13): 2452-2456.

[31] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers[J]. Advanced Materials, 2016, 28(32): 6804-6834.

[32] Lee Y, Kwon J, Hwang E, et al. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector [J]. Advanced Materials, 2015, 27(1): 41-46.

[33] Saidaminov M I, Adinolfi V, Comin R, et al. Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8724.

[34] Dou L T, Yang Y, You J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. Nature Communications, 2014, 5(5): 5404.

[35] Yu J C, Chen X, Wang Y, et al. A high-performance self-powered broadband photodetector based on a $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite/ZnO nanorod array heterostructure[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(30): 7302-7308.

[36] Adinolfi V, Ouellette O, Saidaminov M I, et al. Fast and sensitive solution-processed visible-blind perovskite UV photodetectors[J]. Advanced Materials, 2016, 28(33): 7264-7268.

[37] Ding J X, Du S J, Zhao Y, et al. High-quality inorganic-organic perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals for photo-detector applications[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(1): 276-284.

[38] Chung D Y, Kanatzidis M G, Meng F, et al. Synthesis, purification, and characterization of perovskite semiconductor $CsPbBr_3$ as a new candidate for γ-ray detector (Conference Presentation) [C]// Proceedings of SPIE: Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVIII. San Diego, United States: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2016: 996819.

[39] Chen C G, Li C, Zhang H, et al. Solution-processed perovskite for direct X-ray detection[C]//2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 22-25 Aug. 2016, Sendai, Japan. IEEE, 2016: 101-104.

[40] Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites[J]. Nature Photonics, 2015, 9(7): 444-449.

[41] Nagane S, Bansode U, Game O, et al. $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}(BF_4)_x$: Molecular ion substituted hybrid perovskite [J]. Chemical Communications, 2014, 50(68): 9741-9744.

[42] Im J H, Chung J, Kim S J, et al. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer $(CH_3CH_2NH_3)PbI_3$[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 353.

[43] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(1): 151-157.

[44] Yang T Y, Gregori G, Pellet N, et al. The significance of ion conduction in a hybrid organic-inorganic lead-iodide-based perovskite photosensitizer [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(27): 8016-8021.

[45] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2448-2463.

[46] Kulbak M, Gupta S, Kedem N, et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(1): 167-172.

[47] Li Z, Yang M J, Park J S, et al. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(1): 284-292.

[48] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, et al. Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(32): 10276-10281.

[49] Pathak S, Sakai N, Wisnivesky Rocca Rivarola F, et al. Perovskite crystals for tunable white light emission [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(23): 8066-8075.

[50] Knutson J L, Martin J D, Mitzi D B. Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(13): 4699-4705.

[51] Zuo F, Williams S T, Liang P W, et al. Binary-metal perovskites toward high-performance planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. Advanced Materials, 2014, 26(37): 6454-6460.

[52] Huang L Y, Lambrecht W R L. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites $CsSnCl_3$, $CsSnBr_3$, and $CsSnI_3$[J]. Physical Review B, 2013, 88(16): 4977-4984.

[53] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3692-3696.

[54] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient

hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. Science，2012，338(6107)：643-647.

[55] Liang P W，Chueh C C，Xin X K，et al. High-performance planar-heterojunction solar cells based on ternary halide large-band-gap perovskites[J]. Advanced Energy Materials，2015，5(1)：1400960.

[56] Burschka J，Pellet N，Moon S J，et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. Nature，2013，499(7458)：316-319.

[57] Habisreutinger S N，Leijtens T，Eperon G E，et al. Carbon Nanotube/Polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells[J]. Nano Letters，2014，14(10)：5561-5568.

[58] Xiao Z W，Meng W W，Wang J B，et al. Searching for promising new perovskite-based photovoltaic absorbers：The importance of electronic dimensionality[J]. Materials Horizons，2017，4(2)：206-216.

[59] Barrows A T，Pearson A J，Kwak C K，et al. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition[J]. Energy & Environmental Science，2014，7(9)：2944-2950.

[60] Wei Z H，Chen H N，Yan K Y，et al. Inkjet printing and instant chemical transformation of a $CH_3NH_3PbI_3$/Nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition，2014，53(48)：13239-13243.

[61] Cho H，Jeong S H，Park M H，et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes[J]. Science，2015，350(6265)：1222-1225.

（责任编辑：唐志荣）

浙江理工大学学报，2019，41(6)：740-745
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.006

异质形核构筑的高效钙钛矿发光二极管

车思远，徐凌波，崔　灿
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：钙钛矿薄膜的制备方法对发光层的性质及发光二极管(LED)的性能有较大影响。将无机钙钛矿 $CsPbBr_3$ 量子点引入到反溶剂中作为形核位点诱导 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜异质形核，然后将该薄膜应用于制备发光二极管。结果表明：应用这种异质形核方法不仅能有效降低 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中晶粒尺寸，提高薄膜质量，限制载流子扩散，且量子点表面多余的配体基团可以对 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中表面及晶界的缺陷产生钝化作用，减小非辐射复合，从而增强载流子寿命和提高辐射复合效率；应用该 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜作为发光层制备的 LED 器件，在低电压下具有较低漏电流，最大外量子效率达到 0.17%，相比于基础器件提高了 3 倍。研究结果将为高质量钙钛矿薄膜及发光器件的制备提供有效途径。

关键词：钙钛矿；发光二极管；$CsPbBr_3$ 量子点；反溶剂；异质形核
中图分类号：TM914.4　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673-3851 (2019) 11-0740-06

Efficient perovskite light-emitting diodes based on heterogeneous nucleation

CHE Siyuan, *XU Lingbo*, *CUI Can*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The preparation methods of perovskite films have a great influence on properties of emissive layers and the performance of light-emitting diodes. Inorganic perovskite $CsPbBr_3$ quantum dots were introduced into the antisolvent as nucleation sites to induce heterogeneous nucleation of $CH_3NH_3PbI_3$ film. Then, the $CH_3NH_3PbI_3$ films were used to prepare light-emitting diodes. The result indicates that such heterogeneous nucleation method can effectively lower grain size in $CH_3NH_3PbI_3$ films, improve film quality and restrict carrier diffusion. In addition to these, the excess ligand groups on the surface of quantum dots can passivate defects located on surfaces and grain boundaries in $CH_3NH_3PbI_3$ films and decrease non-radiation recombination, thus enhancing carrier lifetime and radiative recombination efficiency. The light-emitting diodes fabricated by using the above-mentioned $CH_3NH_3PbI_3$ films as the luminescent layer showed low leakage current at a low voltage, and the maximum external quantum efficiency reached 0.17%, 3 times higher than that of basic components. The result provides an effective strategy to fabricate high-quality perovskite films and high-performance light-emitting devices.

Key words: perovskite; light-emitting diodes; $CsPbBr_3$ quantum dots; antisolvent; heterogeneous nucleation

收稿日期：2019－03－03　　网络出版日期：2019－05－05
基金项目：浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)
作者简介：车思远(1994－　)，女，黑龙江哈尔滨人，硕士研究生，主要从事钙钛矿发光二极管方面的研究。
通信作者：崔　灿，E-mail：cuican@zstu.edu.cn

0 引　言

近年来，有机-无机杂化钙钛矿材料因具有直接带隙、吸收系数高、载流子迁移率大以及载流子扩散长度长等优异光电特性[1-3]，在光伏领域异军突起。应用有机-无机杂化钙钛矿材料可使太阳能电池的能量转换效率从 3.5%快速增长至 23.7%[4]。同时，钙钛矿材料还具有连续可调节光谱范围、高颜色纯度和高发光效率等优点，引起了学者的密切关注，有望成为下一代发光二极管(LED)制造材料的有力竞争者[5-7]。此外，由于 $CH_3NH_3PbI_3$($MAPbI_3$)钙钛矿材料能够发出 760～800 nm 光谱范围内近红外光，其成为近红外发光二极管重要应用材料[8]。

由于 $CH_3NH_3PbI_3$ 的激子结合能较低(16 meV)，器件工作时结合激子会发生热电离，从而会导致 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿发光二极管发光效率大幅度降低[9-11]。因此，减少 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中激子的扩散与分离对于提升器件效率至关重要。研究表明：将 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿材料制备成准二维结构、纳米晶结构或小晶粒尺寸的薄膜均可抑制 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中激子扩散及分离[12-16]。Hu 等[12]报道了在 $CH_3NH_3PbI_3$ 中加入有机铵离子形成多量子阱结构，从而增大了 $CH_3NH_3PbI_3$ 结合能，进一步提升了发光效率。Xiao 等[13]同样在 $CH_3NH_3PbI_3$ 前驱体溶液中加入不同量的有机铵离子，结果显示生成了纳米级尺寸晶体薄膜，能够极大程度避免激子分离现象的产生，从而提高器件效率。Lin 等[15]在甲基溴化碘前驱体溶液中添加不同量的聚(2-乙基-2-唑啉)(PEtOz)减小晶粒，形成致密、平滑的钙钛矿-PEtOz 纳米复合物薄膜，并同时提高了载流子复合速率，增加了有效辐射复合。但是，晶粒的减小会使薄膜表面与晶界处引入更多缺陷，这往往又限制了器件发光效率的提高[17]。因此要找到一种材料，既可以减小薄膜晶粒，又可以钝化因晶粒减小而产生的缺陷。除了添加有机物制备低维结构和阻碍钙钛矿薄膜晶粒长大以外，根据晶体学原理可知，增加结晶时的形核位点亦可以降低晶粒尺寸[18]。无机钙钛矿量子点 $CsPbBr_3$ 与 $CH_3NH_3PbI_3$ 晶体结构相似，有较低的自由形核能势垒。当籽晶在低饱和度下 $CH_3NH_3PbI_3$ 就能生长，由此得到的薄膜质量较高，并且该量子点性能稳定[19-21]。

本文将 $CsPbBr_3$ 量子点引入到反溶剂中作为形核位点诱导钙钛矿薄膜异质形核，通过调节晶粒尺寸及薄膜质量，从而增强载流子辐射复合；此外，量子点表面多余的丁胺配体可以钝化由晶粒减小带来的缺陷[22]，可进一步降低非辐射复合，从而显著提升近红外 LED 的性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

FTO 玻璃(8～10 Ω/square，日本 NSG)；乙酰丙酮镍(95.00%，Sigma-Aldrich 贸易有限公司)；碘化铅(PbI_2，99.99%，西安宝莱特科技有限公司)；甲基碘化胺($CH_3NH_3I_3$，≥99.50%，西安宝莱特科技有限公司)；溴化铅($PbBr_2$，99.99%，西安宝莱特科技有限公司)；溴化铯(CsBr，≥99.50%，西安宝莱特科技有限公司)；[6，6]-苯基-C61-丁酸异甲酯(PCBM，99.50%，台湾 Luminescence Technology 公司)；银(Ag，99.99%，北京有色金属股份有限公司)；N，N-二甲基甲酰胺(DMF，99.80%，Sigma-Aldrich)；二甲基亚砜(DMSO，99.90%，Sigma-Aldrich 贸易有限公司)；正丁胺(BA，99.00%，日本 TCI 公司)；乙腈(ACN，99.80%，Sigma-Aldrich 贸易有限公司)；氯苯(CB，99.80%，Sigma-Aldrich 贸易有限公司)；乙醇(EA，99.50%，Sigma-Aldrich 贸易有限公司)；丙酮(CP，AR，国药集团化学试剂股份有限公司)；无水乙醇(AR，国药集团化学试剂股份有限公司)；无水乙醚(AR，国药集团化学试剂股份有限公司)。

1.2 无机钙钛矿 $CsPbBr_3$ 量子点的制备

首先将 0.1 mol 溴化铯、0.1 mol 溴化铅和 0.1 mol 二甲基亚砜混合，再溶于 3 mL N，N-二甲基甲酰胺中，室温下搅拌 0.5 h 后，取 50 μL 丁胺注入搅拌的溶液中，继续搅拌 24 h，得到前驱体溶液。随后把 50 μL 前驱体溶液滴加到持续搅拌的 20 mL 乙醚中获得浑浊黄绿色量子点分散液。最后对量子点分散液进行离心提纯，先在 1500 r/min 低速离心 5 min，取上清液后继续在 10000 r/min 高速离心 10 min，除去上清液，将离心管中底部沉淀分散到乙醚溶剂中，得到的淡绿色 $CsPbBr_3$ 量子点溶液。

1.3 器件的制备

FTO 玻璃刻蚀和清洗：首先利用锌粉和稀盐酸对 FTO 玻璃进行刻蚀处理，然后将刻蚀好的玻璃切割成 1.55 cm×1.55 cm 大小并分别用洗洁精、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 5 min，随后用氮气枪吹干。最后放在紫外-臭氧机中处理 20 min，增加其表面浸润性。

热喷法制备 NiO 致密层：在 30 mL 乙腈/乙醇

的混合溶剂中加入 92.5 mg 乙酰丙酮镍,超声处理得到蓝色溶液,随后用热喷瓶将蓝色溶液均匀喷射到 500 ℃的热 FTO 玻璃上,喷射过程持续 8～10 min。喷射结束后,FTO 玻璃继续在 500 ℃的加热台上处理 30 min,随后自然冷却至室温。

钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 层的制备:取 461 mg 碘化铅、159 mg 甲基碘化胺和 71 μL 的二甲基亚砜,溶于 625 μL 的 N,N-二甲基甲酰胺,配制成浓度为 1.6 mol/L 钙钛矿前驱体溶液。取 40 μL 前驱体溶液旋涂于衬底上,先以 1000 r/min 的转速旋涂 15 s,再以 5000 r/min 的转速旋涂 20 s,在旋涂过程中滴加 1 mL 乙醚反溶剂。旋涂完成后,在 100 ℃下加热 10 min。

PCBM 电子传输层的制备:配制 20 mg/mL 的 PCBM 溶液,溶剂为氯苯。将 PCBM 溶液以 1000 r/min的转速旋涂 30 s,得到 PCBM 薄膜。

制备 Ag 电极:采用电子束热蒸发法利用掩膜板制备 Ag 电极,Ag 电极厚度为 150 nm。

1.4 测试与表征

使用日立 S4800 型扫描电子显微镜表征薄膜表面形貌,工作电压为 5 kV。使用 JEOL JEM-2100 型透射电镜测试量子点的形貌,工作电压为 40 kV。使用 Edinburgh 的 FLS920 测试钙钛矿薄膜的光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱。使用 Bruker D8 AdvanceX 射线衍射仪器测试薄膜的晶体结构。LED 测试设备为光纤-光谱仪(Ocean Optics QE pro)-积分球(FOIS-1)-数字源表(Keithley 2635B)。通过光谱仪和积分球得到亮度及电致发光谱图,通过 Keithley 2635B 读出电流-电压数值。

2 结果与讨论

2.1 $CsPbBr_3$ 量子点的形貌表征

图 1 显示了无机钙钛矿 $CsPbBr_3$ 量子点的透射电镜图片。从图 1 中可以看出,$CsPbBr_3$ 量子点分散均匀,结晶良好。对量子点尺寸进行测量,其平均尺寸为 4.85 nm。通过软件测算得到量子点的晶面间距为 0.34 nm,对应于钙钛矿 $CsPbBr_3$ 的(111)晶面[23]。

2.2 $CsPbBr_3$ 量子点对 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜形貌及晶体结构的影响

将制备的 $CsPbBr_3$ 量子点分散液分别稀释成不同浓度(0.025、0.050 wt%和 0.100 wt%),然后在钙钛矿前驱体溶液旋涂时滴加进去,获得了不同形貌的钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜,如图 2 所示。从图

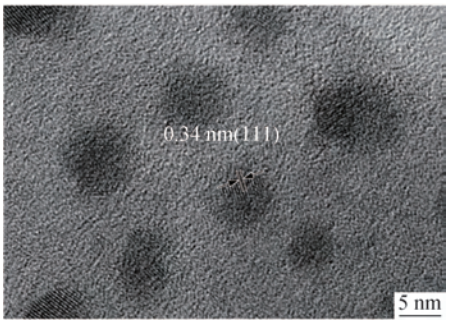


图 1 $CsPbBr_3$ 量子点的高分辨率透射电镜图

2 中可以看出,基础样品(0 wt%)的薄膜晶粒尺寸大,形貌致密。加入少量的量子点(0.025 wt%)之后,薄膜致密程度并无太大差异,但晶粒尺寸已经开始减小。当 $CsPbBr_3$ 量子点浓度为 0.050 wt%时,晶粒尺寸显著地减小,且薄膜质量没有改变。当浓度达到 0.100 wt%时,薄膜表面出现了大量孔洞,并且已无清晰的晶粒形状。这是由于引入了大量的量子点导致 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿前驱体溶液形核位点过多,薄膜结晶不致密,内部被架空,从而形成了多孔的结构。因此,量子点浓度 从 0 wt%至 0.050 wt%,形成的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜晶粒尺寸逐渐减小,形成纳米晶;而量子点浓度为 0.100 wt%,钙钛矿薄膜形貌被破坏。

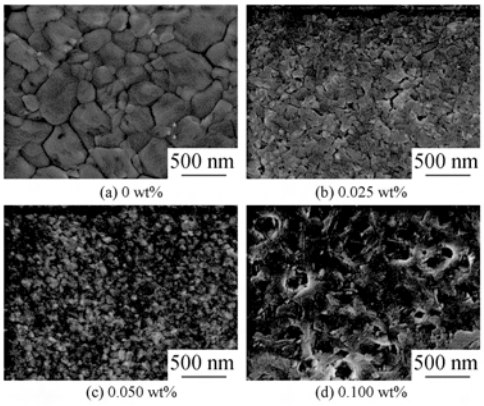


图 2 加入不同浓度 $CsPbBr_3$ 量子点制备的钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的扫描电镜图

为进一步证明引入 $CsPbBr_3$ 量子点减小 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜晶粒尺寸,对不同薄膜进行了 XRD 测试,测试结果如图 3 所示。从图 3 中看出,衍射峰尖锐说明 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜结晶性良好。基础样和用量子点反溶剂法得到的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜 XRD 在 14.54°、28.85°和 32.30°均有较强衍射峰,分别对应于钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面,说明制备的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜为四方晶体[15]。并且随着量子点浓度增加,XRD 衍射峰位置没有发生改变,但半峰宽逐渐变宽,分别为 0.24°、0.28°、

0.30°和 0.31°，说明晶粒尺寸呈现逐渐减小的趋势，与图 2 的薄膜形貌图相对应。

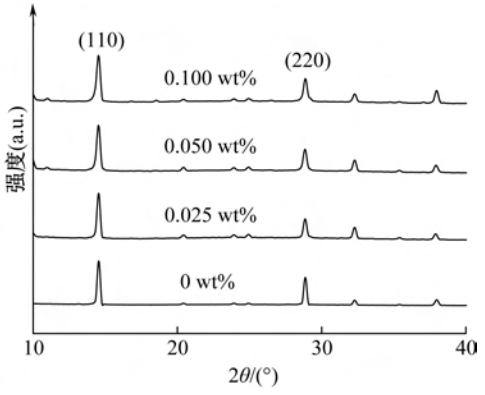
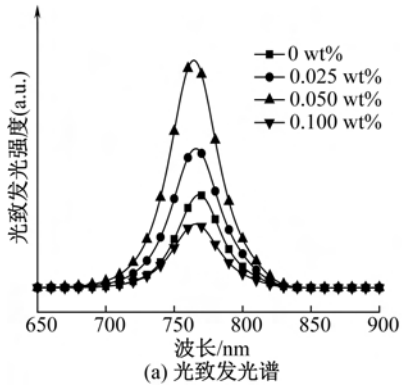


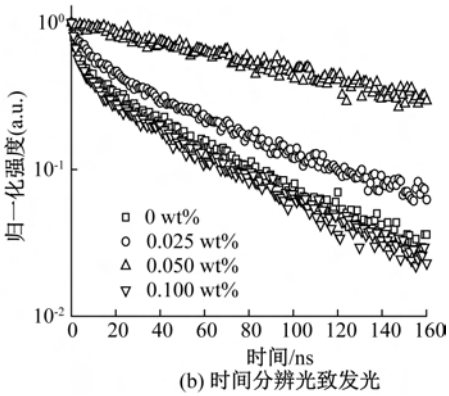
图 3　加入不同浓度 $CsPbBr_3$ 量子点制备的钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的 X 射线衍射图

2.3　$CsPbBr_3$ 量子点对钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜光学性能的影响

为探究钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光学性能，分别对薄膜进行了光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱测试，测试结果如图 4 所示。从图 4(a)光致发光谱图可以看出，随着 $CsPbBr_3$ 量子点浓度的增加，光致发光强度呈现先增强后减弱的趋势，当量子点浓度在 0.050 wt%时，$CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光致发光强度达到最大，约为基础样的 2.5 倍。以上表明加入一定浓度的量子点分散液有助于提升 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光学性质。而当量子点浓度过大时，发光强度明显减弱，这与较差的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜形貌有关。此外，从图 4(a)中还可以看出，发光峰位随着量子点浓度增加而发生蓝移，这是由于薄膜中晶粒尺寸减小，破坏晶格周期性，从而引起的无序效应[13, 24]。



(a) 光致发光谱



(b) 时间分辨光致发光

图 4　加入不同浓度 $CsPbBr_3$ 量子点制备的钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱图

通过图 4(b)的光致发光衰减谱分析薄膜缺陷态。根据指数衰减拟合公式对加入不同浓度量子点的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光致发光衰减谱进行拟合，指数衰减拟合公式可以表示为：

$$I(t)=A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2)+y_0 \tag{1}$$

其中：A_1 和 A_2 为衰变振幅；τ_1 和 τ_2 分别为表面与晶界处的缺陷引起的快速复合寿命和 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿本体的寿命；y_0 为常数。

加入不同浓度量子点的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光致发光寿命拟合数值见表 1。载流子寿命随着量子点浓度增加而逐渐增长，在浓度为 0.050 wt%时的 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜载流子寿命达到最长(τ_1=87.4 ns 和 τ_2=128.6 ns)，这是因为量子点表面多余的丁胺配体对钙钛矿薄膜中晶界处缺陷产生钝化作用。但是当进一步增大量子点浓度到 0.100 wt%时，薄膜的载流子寿命降低，是因为 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中出现的孔洞作为了非辐射复合中心促进了载流子复合。因此，光致发光强度的增强和载流子寿命的增长，归因于晶粒减小与缺陷态减少共同作用的结果。

表 1　$CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的光致发光衰减谱拟合的数值

样品	A_1	τ_1 /ns	A_2	τ_2 /ns
0 wt%	0.46	2.5	0.49	44.2
0.025 wt%	0.34	6.1	0.57	53.4
0.050 wt%	0.03	87.4	0.96	128.6
0.100 wt%	0.56	2.4	0.49	44.2

2.4　$CsPbBr_3$ 量子点对 LED 性能的影响

将制备的钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜作为光发射层应用到 LED 器件中，器件结构为 FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag。其中 NiO 作为空穴传输层，PCBM 作为电子传输层，Ag 作为电极，器件结构示意如图 5 所示。

LED 器件的电流密度-电压特性及性能测试结果如图 6 所示。图 6(a)显示，与基础器件相比，当加入 $CsPbBr_3$ 量子点浓度为 0.025 wt%和 0.050 wt%时，

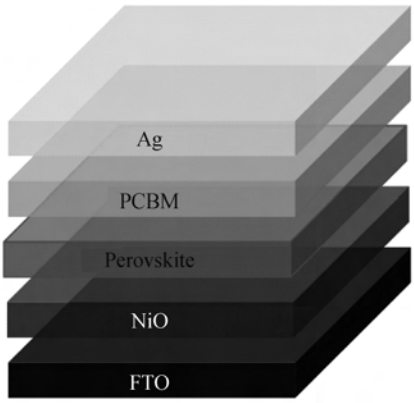


图 5 LED 器件结构示意

器件漏电流降低,说明引入适量的量子点有利于提高 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜质量。而当浓度为 0.100 wt%时,由于 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜出现了大量孔洞,疏松多孔的形貌导致漏电流的增加。从图 6(a)—(c)中可以看出,随着量子点浓度从 0 wt%增加到 0.100 wt%,器件性能均处于先增长后衰减的状态。加入 $CsPbBr_3$ 量子点浓度 0.050 wt%时,器件拥有较低的开启电压(1.0 V)、最大的亮度(1.14 cd/m^2),以及最高的外量子效率(0.17%)。结合之前光学性质的测试,分析其原因主要是两方面。一是因为钙钛矿晶粒尺寸的减小,注入的电子空穴被限制在晶粒当中,更加有利于发生有效的辐射复合;二是因为量子点表面多余的丁胺配体有效钝化界面处缺陷,减少了缺陷捕获电子空穴的几率,更多的电子空穴发生辐射复合。而浓度为 0.100 wt%时,器件亮度与外量子效率最低(见表 2),这主要是因为 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜形貌结构疏松,孔洞大,缺陷多导致电学性能差。图 6(d)为器件在 4 V 电压下的电致发光谱图,从图中可以看出,与光致发光谱图一致,随着量子点浓度增加,这四种器件的电致发光强度也呈现先增加后减小的趋势。当量子点浓度为 0.050 wt%,器件电致发光强度最强,发射峰位于 772 nm 左右,处于近红外位置,并且半峰宽约为 43 nm,说明 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的辐射复合效率高并且发出的颜色较纯。而浓度增加到 0.100 wt%时,$CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜结构疏松,产生大量孔洞,导致器件电致发光强度大大地衰减。除此之外,由于 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中缺陷态的减少,电致发光峰位也出现轻微的蓝移现象。

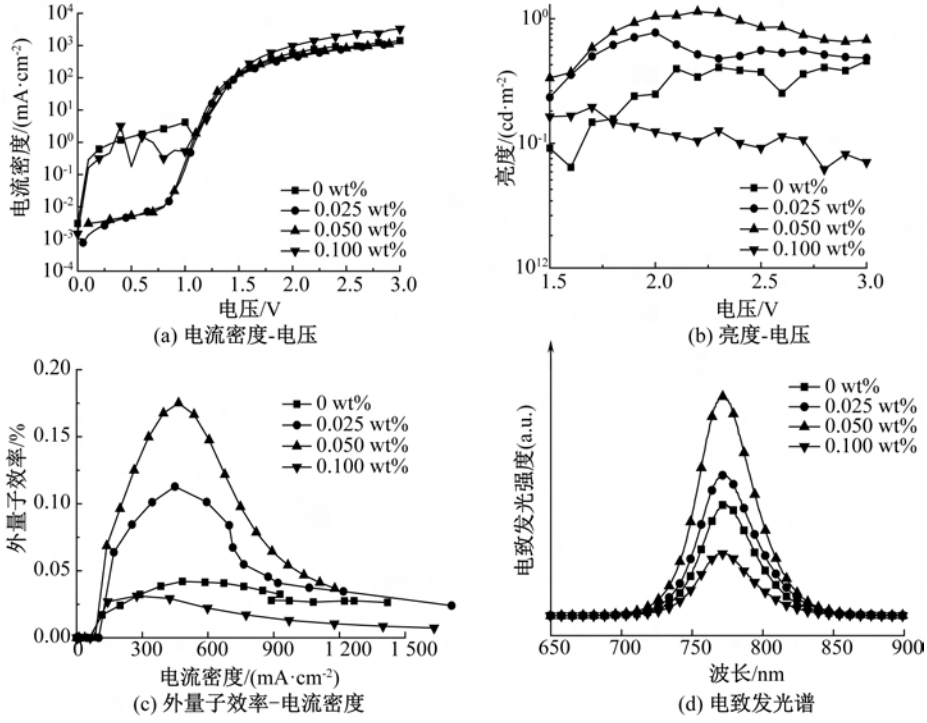


图 6 钙钛矿 LED 的器件性能曲线

表 2 加入不同浓度 $CsPbBr_3$ 量子点的器件性能数值

样品浓度/wt%	亮度/(cd·m^{-2})	外量子效率/%
0	0.40	0.04
0.025	0.77	0.11
0.050	1.14	0.17
0.100	0.19	0.03

3 结 论

采用常温下制备的短碳链丁胺包覆的 $CsPbBr_3$ 量子点作为形核位点,通过异质形核法将其应用于多晶钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的制备。这种方法

可以显著减小 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜的晶粒尺寸，提升薄膜质量，与此同时，量子点表面的丁胺配体还可以对 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜中表面与晶界的缺陷起到钝化作用，减小非辐射复合，提高辐射复合效率；在 LED 器件中，小尺寸的晶粒和较少的缺陷有助于提升电致发光和外量子效率，高质量薄膜有利于减小器件的漏电流，降低其开启电压；优化后的 LED 器件外量子效率比基础器件提高了 3 倍。

参考文献：

[1] Stranks S D, Snaith H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(5): 391-402.

[2] 陆新荣，赵颖，刘建，等. ABX_3 型钙钛矿光伏材料的结构与性质调控[J]. 无机化学学报，2015，31(9)：1678-1686.

[3] Li W, Wang Z M, Deschler F, et al. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(3): 16099.

[4] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-cell Efficiency Chart[EB/OL]. [2019-01-30]. https://www. nrel. gov/pv/assets/pdfs/best-reserch-cell-efficiencies.pdf.

[5] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 687-692.

[6] Cao Y, Wang N N, Tian H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures[J]. Nature, 2018, 562 (7726): 249-253.

[7] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent[J]. Nature, 2018, 562(7726): 245-248.

[8] Wang N N, Cheng L, Ge R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells[J]. Nature Photonics, 2016, 10(11): 699-704.

[9] Johnston M B, Herz L M. Hybrid perovskites for photovoltaics: charge-carrier recombination, diffusion, and radiative efficiencies [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 49(1): 146-154.

[10] Miyata A, Mitioglu A, Plochocka P, et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites [J]. Nature Physics, 2015, 11 (7): 582-587.

[11] Zheng K, Zhu Q, Abdellah M, et al. Exciton binding energy and the nature of emissive states in organometal halide perovskites [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(15): 2969-2975.

[12] Hu H W, Salim T, Chen B B, et al. Molecularly engineered organic-inorganic hybrid perovskite with multiple quantum well structure for multicolored light-emitting diodes[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 33546.

[13] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites[J]. Nature Photonics, 2017, 11(2): 108-115.

[14] Zhao L F, Yeh Y W, Tran N L, et al. In situ preparation of metal halide perovskite nanocrystal thin films for improved light-emitting devices [J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3957-3964.

[15] Lin H, Zhu L, Huang H, et al. Efficient near-infrared light-emitting diodes based on organometallic halide perovskite - poly(2-ethyl-2-oxazoline) nanocomposite thin films[J]. Nanoscale, 2016, 8(47): 19846-19852.

[16] Xiao Z G, Kerner R A, Tran N, et al. Engineering perovskite nanocrystal surface termination for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 15% [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(11): 1807284.

[17] Yang X L, Zhang X W, Deng J X, et al. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. Nature Communications, 2018, 9: 570.

[18] Wang P, Xie J S, Xiao K, et al. $CH_3NH_3PbBr_3$ quantum dot-induced nucleation for high performance perovskite light-emitting solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (26): 22320-22328.

[19] Li X M, Cao F, Yu D J, et al. All inorganic halide perovskites nanosystem: Synthesis, structural features, optical properties and optoelectronic applications [J]. Small, 2017, 13(9): 1603996.

[20] Wang H C, Bao Z, Tsai H Y, et al. Perovskite quantum dots and their application in light-emitting diodes[J]. Small, 2018, 14(1): 1702433.

[21] Du X F, Wu G, Cheng J, et al. High-quality $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals for quantum dot light-emitting diodes [J]. RSC Advances, 2017, 7 (17): 10391-10396.

[22] Xu L B, Qiang Y P, Hu H H, et al. Effects of n-butyl amine incorporation on the performance of perovskite light emitting diodes[J]. Nanotechnology, 2019, 30: 105703.

[23] Sun S B, Yuan D, Xu Y, et al. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature[J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3648-3657.

[24] Scholes G D, Rumbles G. Excitons in nanoscale systems[J]. Nature Materials, 2006, 5: 683-696.

（责任编辑：刘国金）

浙江理工大学学报，2019，41(6)：746-754
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.007

NaCl 修饰 SnO_2/钙钛矿界面的高效钙钛矿太阳能电池

谢丹艳，崔　灿
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要： 钛矿太阳能电池(PSC)通常由电子传输层(ETL)、钙钛矿光吸收层和空穴传输层组成，而电子传输层/钙钛矿层和钙钛矿层/空穴传输层的界面对钙钛矿薄膜的性质及太阳能电池的性能有较大影响。通过简单的旋涂法，在 SnO_2 电子传输层上旋涂一层 NaCl 层，来修饰 SnO_2 电子传输层与 $MAPbI_3$ 钙钛矿光吸收层之间的界面。结果表明：NaCl 修饰层不仅能提供部分 Na^+ 和 Cl^- 溶解在钙钛矿前驱体中，辅助钙钛矿结晶，增大钙钛矿晶粒尺寸，而且 NaCl 能同时与 $MAPbI_3$ 钙钛矿层和 SnO_2 电子传输层作用形成 Pb—Cl 和 Sn—Cl 键，使界面的化学结合增强，降低界面缺陷态，增强载流子的寿命和传输效率。此外，NaCl 修饰层显著降低了电子传输层的功函数，使制得的器件开路电压高达 1.141 V，太阳能电池最终获得了高达 19.49%的光电转换效率。

关键词： NaCl；界面修饰；SnO_2；钙钛矿太阳能电池；光电性能
中图分类号： TM914.4　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1673-3851 (2019) 11-0746-09

Efficient perovskite solar cells with NaCl modified SnO_2/perovskite interface

XIE Danyan, *CUI Can*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A typical perovskite solar cell (PSC) consists of electron transfer layer (ETL), perovskite light absorption layer and hole transport layer. The interfaces between electron transfer layer and perovskite layer and between perovskite layer and hole transport layer exert great effects on the properties of perovskite films and performance of solar cell. Herein, by spin-coating method, the NaCl was painted on SnO_2 electron transfer layer to modify the interface between SnO_2 electron transfer layer and $MAPbI_3$ perovskite light absorption. The results show that NaCl layer could not only assist perovskite crystallization and enlarge perovskite grain size by partially dissolving Na^+ and Cl^- in perovskite precursor solution, but also interact with $MAPbI_3$ perovskite layer and SnO_2 electron transport layer to form Pb—Cl and Sn—Cl so as to enhance chemical bonding at the interface, which reduces interface defect state, and greatly enhances carrier lifetime and transport efficiency. In addition, NaCl modification layer significantly reduced the work function of ETL. Thus, the open-circuit voltage of the modified devices was as high as 1.141 V. Finally, the modified solar cell achieved 19.49% photoelectric conversion efficiency.

Key words: NaCl; interface modification; SnO_2; perovskite solar cells; optoelectronic properties

---

收稿日期：2019－03－13　　网络出版日期：2019－05－05
基金项目：浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)
作者简介：谢丹艳（1993－　），女，福建龙岩人，硕士研究生，主要从事太阳电池方面的研究。
通信作者：崔　灿，E-mail：cancui@zstu.edu.cn

0　引　言

进入二十一世纪，能源和环境问题愈来愈严重，人们开始开发清洁可再生能源，尤其是太阳能来解决能源危机和缓解环境污染。光伏发电是利用太阳能的有效途径。钙钛矿太阳能电池是采用有机-无机杂化钙钛矿材料 ABX_3（A＝$CH_3NH_3^+$、NH_2-CH＝NH^{2+}，B＝Pb^{2+}、Sn^{2+}，X＝I^-、Br^-、Cl^-）作为吸收层的一种新型薄膜太阳能电池。有机-无机杂化钙钛矿材料具有激子结合能小、载流子扩散长度长、吸光系数高等优异的光学性质，使钙钛矿太阳能电池的转化效率在短短几年内攀升至 23.7%[1]，引起众多研究者的关注，成为国内外研究的热点。

当前，大多数的高效率（大于 20.0%）钙钛矿太阳能电池[2-4]都是采用介孔结构，其中通过高温烧结（500 ℃以上）制备的介孔 TiO_2 层是制备高效、稳定、无迟滞的太阳能电池的关键。然而，介孔结构不仅增加了器件制备工艺的复杂度和成本，而且高温烧结使该结构无法适用于柔性器件和钙钛矿叠层器件。为了克服这些问题，研究者们开始通过低温溶液法制备各类电子传输层并应用于光伏器件。其中，SnO_2 不仅能实现低温制备，而且具有比 TiO_2 更高的电子迁移率（240 $cm^2/(V\cdot s)$）和与钙钛矿能级更为匹配的导带位置，有利于减小电子传输的能量损失。目前，基于 SnO_2 的低温平面钙钛矿电池效率也已经超过 20.0%[5-6]，然而 SnO_2 电子传输层与钙钛矿层之间较差的界面接触，会使大量的电子在界面处复合，严重阻碍载流子传输，制约了基于该结构的太阳能电池性能的进一步提升，并且引发器件中显著的迟滞现象。大量研究表明，界面问题可以通过界面修饰来解决[7-12]。如 Wang 等[8]及 Tao 等[9]报道了在 SnO_2 电子传输层与 $MAPbI_3$ 钙钛矿层之间插入一层 PCBM 薄层，能够有效钝化界面缺陷，减小太阳能电池的迟滞效应及开路电压的损失。Ma 等[11]则在 TiO_2 与钙钛矿层之间插入一层 CdS 层，阻挡了载流子的反向传输，并且减少了界面传输时的载流子复合，最终极大地提升了器件的光电转换效率。

最近的实验研究表明，在钙钛矿层中或电子传输层中进行金属离子掺杂，能起到一定的钝化作用[13-16]，并且卤素离子掺杂在钙钛矿层中则能辅助钙钛矿的结晶[17-18]，提升钙钛矿太阳能电池的性能。因此，本文采用简单的旋涂法在 SnO_2 电子传输层上旋涂 NaCl 层，来修饰 SnO_2 电子传输层与 $MAPbI_3$ 钙钛矿层之间的界面，系统研究 NaCl 层对钙钛矿薄膜和钙钛矿太阳能电池性能的影响。

1　实验部分

1.1　实验材料与试剂

氯化钠（NaCl，优级纯，国药集团化学试剂公司），二水合二氯化锡（$SnCl_2\cdot 2H_2O$，分析纯，Sigma-Aldrich），二甲基亚砜（DMSO，99.00%，Sigma-Aldrich），N，N-二甲基甲酰胺（DMF，99.80%，Sigma-Aldrich），2，2′，7，7′-四[N，N-二（4-甲氧基苯基）氨基]-9，9′-螺二芴（Spiro-OMeTAD，99.80%，西安宝莱特科技有限公司），碘化铅（PbI_2，99.99%，西安宝莱特科技有限公司），甲基碘化胺（MAI，99.50%，西安宝莱特科技有限公司），氯苯（CB，99.80%，Aladdin），乙腈（99.80%，Aladdin），乙醚（优级纯，国药集团化学试剂公司），无水乙醇（优级纯，国药集团化学试剂公司），铟掺杂氧化锡导电玻璃（ITO，杭州宏示电子科技有限公司），金（Au，99.99%，北京有色金属股份有限公司）。

1.2　钙钛矿太阳能电池的制备

采用 ITO/SnO_2/NaCl/钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Au 的电池结构制备钙钛矿太阳能电池。首先，将图形化的 ITO 导电基底在去离子水、清洗剂、丙酮、乙醇中依次超声清洗 5 min，用氮气吹干后在紫外臭氧机中处理 20 min。然后，在清洁的 ITO 基底上旋涂 $SnCl_2\cdot 2H_2O$ 的乙醇溶液（19 mg/mL），旋涂完后在 100 ℃加热板上加热 5 min 再转移至 230 ℃马弗炉中热处理 1 h 制得 SnO_2 电子传输层。随后，以相同的制备过程制备不同浓度的 NaCl 修饰层。其中，旋涂的 NaCl 水溶液浓度分别为 0.05、0.10、0.25 mol/L 和 0.50 mol/L。之后，通过反溶剂法制备钙钛矿层：将钙钛矿前驱体溶液滴涂在基底上，在旋涂至 21 s 时，往样品上滴加 0.5 mL 乙醚反溶剂萃取薄膜中的溶剂。旋涂结束后，在 100 ℃加热板上加热 10 min 即可获得黑亮的钙钛矿薄膜。其中，钙钛矿前驱体溶液是将 1 mmol 的 PbI_2、MAI 和 DMSO 溶解在 600.0 mg 的 DMF 中制得。空穴传输层通过旋涂掺杂的 Spiro-OMeTAD 氯苯溶液（72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD、28.8 μL 的 4-丁基吡啶及 17.5 μL 的 520 mg/mL 的锂盐乙腈溶液溶解在 1.0 mL 的氯苯中）制得。最后，在空穴传输层上热蒸发一层 100 nm 的 Au 作为电极，电池的有效面积为 0.1 cm^2。

1.3　测试与表征

使用 HITACHI 的 U-4100 型紫外-可见光分光

光度计(UV-vis)测试钙钛矿薄膜的光吸收,HITACHI 的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)表征钙钛矿薄膜的表面形貌。使用 Bruker 的 D8 discover 型 X 射线衍射仪(XRD)对钙钛矿薄膜的晶体结构进行表征。使用 Edinburgh Instruments 的 FLS 920 型稳态/瞬态荧光光谱仪(PL/PL Decay)表征电子传输层/钙钛矿界面载流子的传输与复合。电子传输层表面的元素分析及功函数则通过岛津 Kratos 公司的 AXIS-Ultra DLD 型的 X 射线光电子谱(XPS)及紫外光电子谱(UPS)进行测试。钙钛矿太阳能电池的电流-电压(I-V)特性用 PV Measurement 的模拟太阳光测试系统进行测试,测试时用的太阳光模拟器为 Newport 制造的 94022 A 型模拟器,通过标准硅太阳能电池校准。电池的外量子效率(EQE)是通过 PV Measurement 生产的 QEX10 型外量子效率测试系统进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NaCl 修饰对 $MAPbI_3$ 钙钛矿层的影响

使用紫外-可见吸收光谱、XRD 和 SEM 测试研究 NaCl 修饰层对沉积在上层的钙钛矿薄膜的光吸收、晶相结构及表面形貌的影响。图 1 显示了沉积在不同浓度 NaCl 处理的 SnO_2 电子传输层上的 $MAPbI_3$ 钙钛矿层的紫外-可见吸收光谱图。从图 1 中可以看出,NaCl 处理后,曲线在 500～800 nm 之间无明显变化,表明 NaCl 修饰层未对 $MAPbI_3$ 钙钛矿薄膜的禁带宽度产生影响。然而,在 400～500 nm之间,吸收曲线随浓度的增大逐渐上移,说明 NaCl 修饰后,$MAPbI_3$ 钙钛矿薄膜 400～500 nm 的波长范围内吸收增强。其原因可能是部分 NaCl 溶解于钙钛矿前驱体溶液中,使钙钛矿晶粒增大,光散射增加,最终导致了光吸收增强[19]。

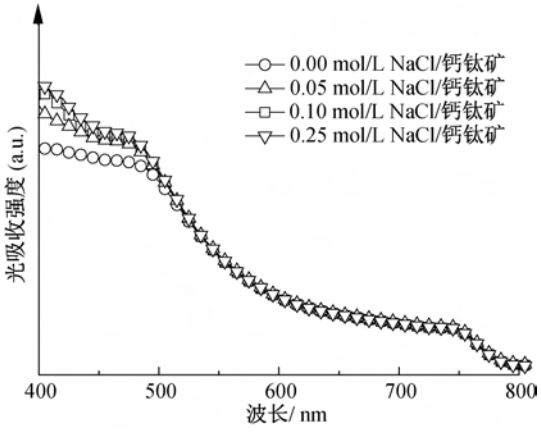


图 1 在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 层上的钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱图

图 2(a)是样品的 XRD 衍射图。所有沉积在 NaCl 处理的 SnO_2 电子传输层上的钙钛矿均呈现相似的衍射图且其峰强或半高宽也无显著变化,表明 NaCl 修饰对钙钛矿的晶相结构和结晶性能无显著影响。此外,如图 2(b)所示,14°左右的 $MAPbI_3$ 钙钛矿(100)晶面衍射峰并不随 NaCl 处理浓度的变化而移动,进一步表明了沉积在不同浓度 NaCl 处理的 SnO_2 电子传输层上的 $MAPbI_3$ 钙钛矿为相同的晶相结构。然而,图 3 的 $MAPbI_3$ 钙钛矿薄膜的 SEM 图及图 4 统计的各浓度 NaCl 对应的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸分布图则表明,NaCl 处理后,钙钛矿的晶粒均稍有增大,可能是由于部分 NaCl 溶

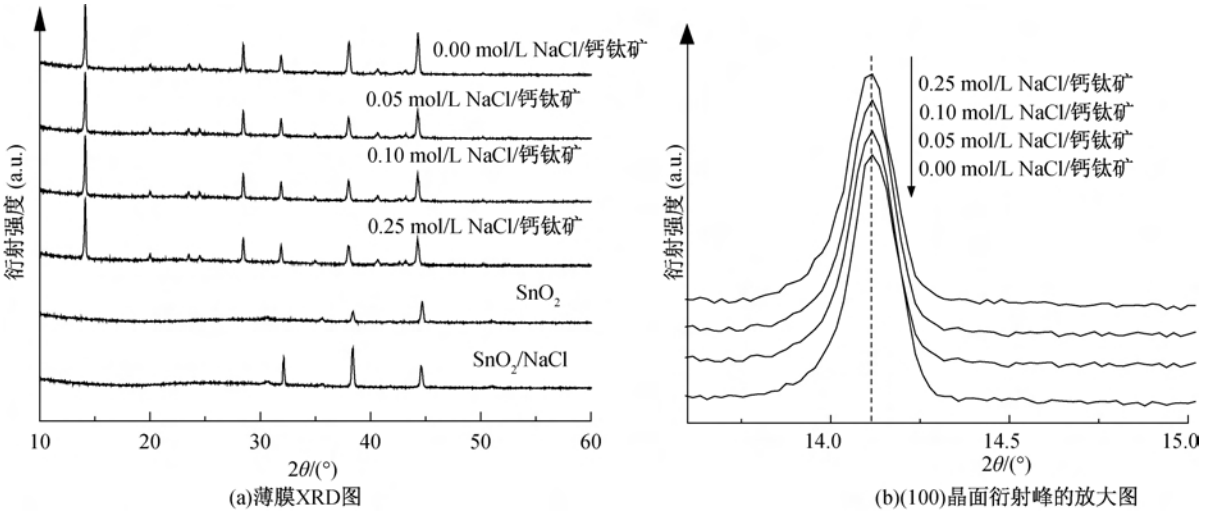
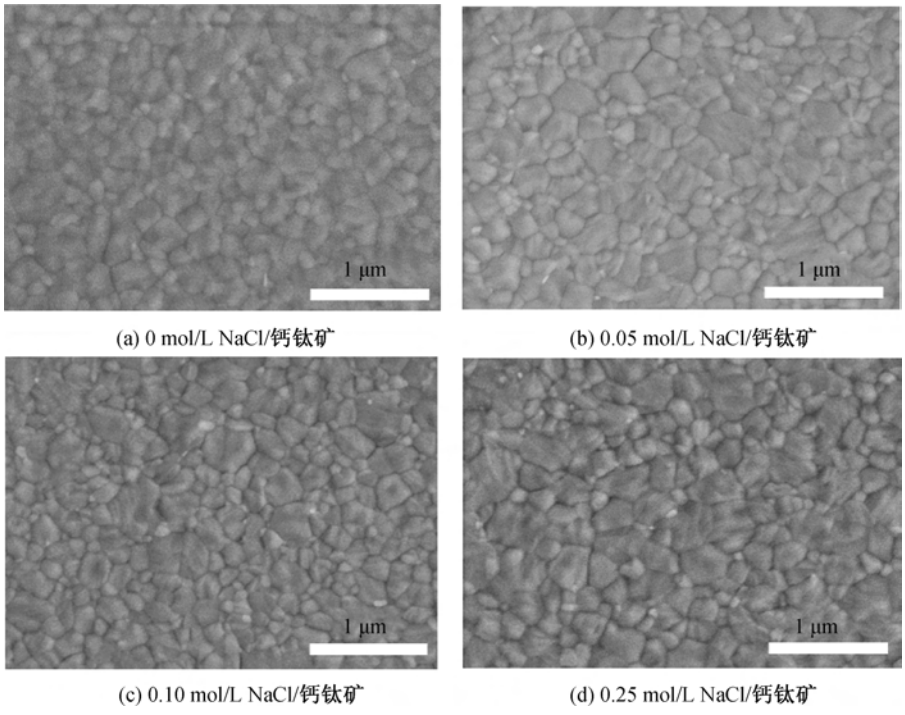


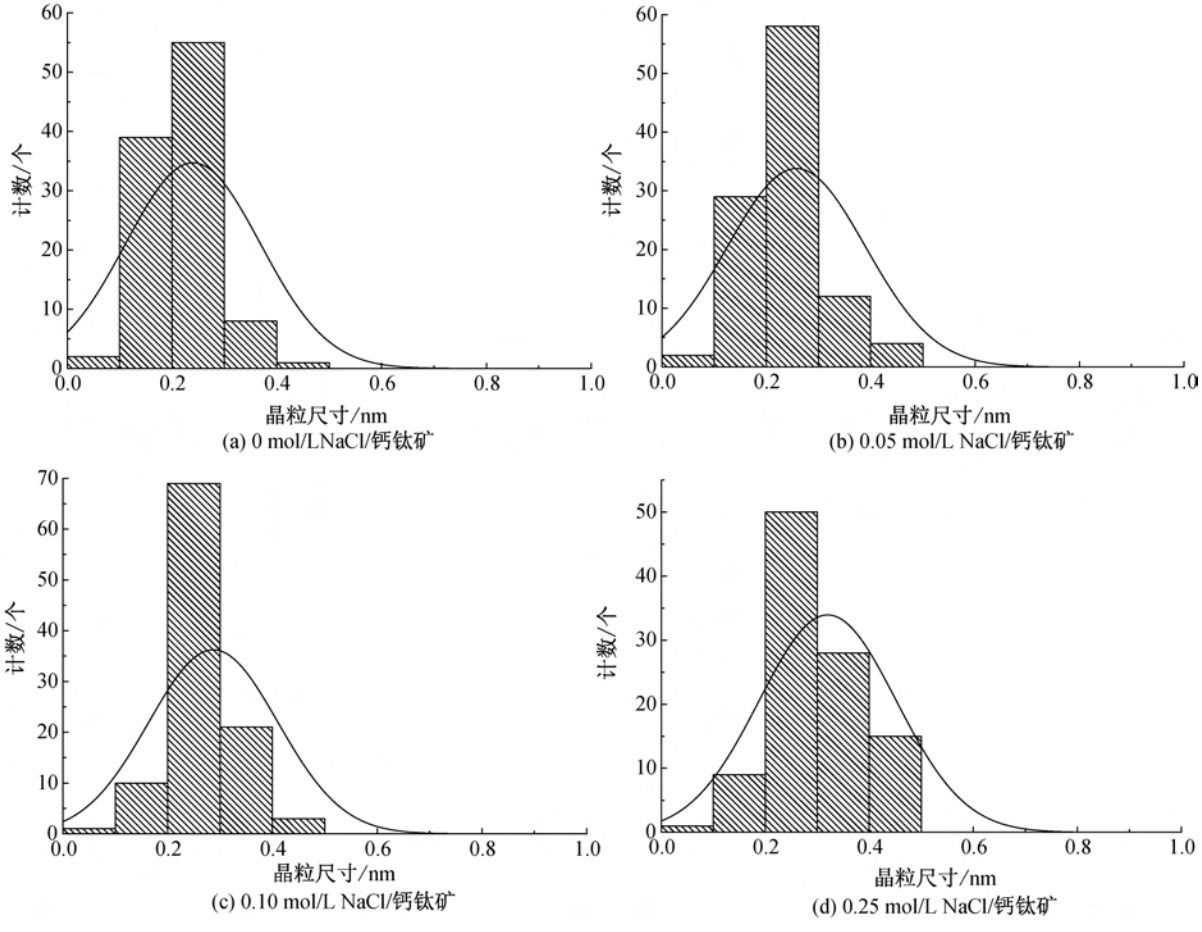
图 2 在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 层上的钙钛矿薄膜、SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 处理的 SnO_2 薄膜的 XRD 衍射图和钙钛矿薄膜的(100)晶面衍射峰的放大图



(a) 0 mol/L NaCl/钙钛矿　(b) 0.05 mol/L NaCl/钙钛矿

(c) 0.10 mol/L NaCl/钙钛矿　(d) 0.25 mol/L NaCl/钙钛矿

图 3　在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 层上的钙钛矿薄膜的 SEM 图



(a) 0 mol/LNaCl/钙钛矿　(b) 0.05 mol/L NaCl/钙钛矿

(c) 0.10 mol/L NaCl/钙钛矿　(d) 0.25 mol/L NaCl/钙钛矿

图 4　在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 层上的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸分布统计图

解在钙钛矿前驱体的 DMF 溶液中[20]，使得部分 Na^+、Cl^- 在制备过程中掺入到钙钛矿层中，辅助了钙钛矿晶粒生长，从而增大了钙钛矿晶粒尺寸[18, 21-22]。但由于 NaCl 在 DMF 中的溶解度非常

小,约 5.00×10^{-3} mol/L,因此在 0.05 mol/L NaCl 涂层上的钙钛矿前驱体溶液中 NaCl 基本达到饱和,即使进一步增大 NaCl 浓度,其钙钛矿晶粒也不会再增大,并且由于加入的 NaCl 的量太少,钙钛矿晶粒增大的幅度也很小。

2.2 NaCl 修饰对 SnO_2 电子传输层的影响

使用 XPS 对比分析 NaCl 修饰前后 SnO_2 电子传输层的变化。图 5(a)是 SnO_2 薄膜和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 XPS 全谱图,图 5(b)—(d)分别是两种样品对应的 Sn 3d、Na 1s 和 Cl 2p 的 XPS 谱图。可以看出,NaCl 修饰后,样品表面出现了位于 1071.78 eV 的 Na 1s 峰和 197.00～202.00 eV 之间的 Cl 2p 峰,Cl 2p 峰可以去卷积成 200.44 及 198.84 eV 两个峰,分别对应着 Cl $2p_{1/2}$ 和 Cl $2p_{3/2}$ 轨道,表明了 NaCl 的存在。值得注意的是,Sn 3d 自旋轨道分离成的 495.38 eV 及 486.95 eV 两个峰,在 NaCl 处理后向低结合能移动,说明 Cl 离子与表面 Sn 离子相互作用耦合。当部分 Cl 取代 O 离子与表面 Sn 离子结合时,由于 Cl 的电负性小于 O,使 Sn 的化学环境发生了变化,从而降低结合能。另一方面,Cl 离子能与钙钛矿表面终端上的 Pb^{2+} 形成的 Pb—Cl 键。由此,在 Cl 离子的双边耦合作用下,极大地增强了 $SnO_2/MAPbI_3$ 钙钛矿界面的化学结合。同时,钙钛矿表面终端上的 Pb—Cl 反位缺陷形成能大于 Pb—I 反位缺陷形成能,可以有效抑制反位缺陷的形成,从而减少界面缺陷态[23]。因此,NaCl 修饰不仅能增强 $SnO_2/MAPbI_3$ 钙钛矿界面的化学结合,而且能减少界面缺陷态,有利于实现高效的界面载流子抽离和传输。

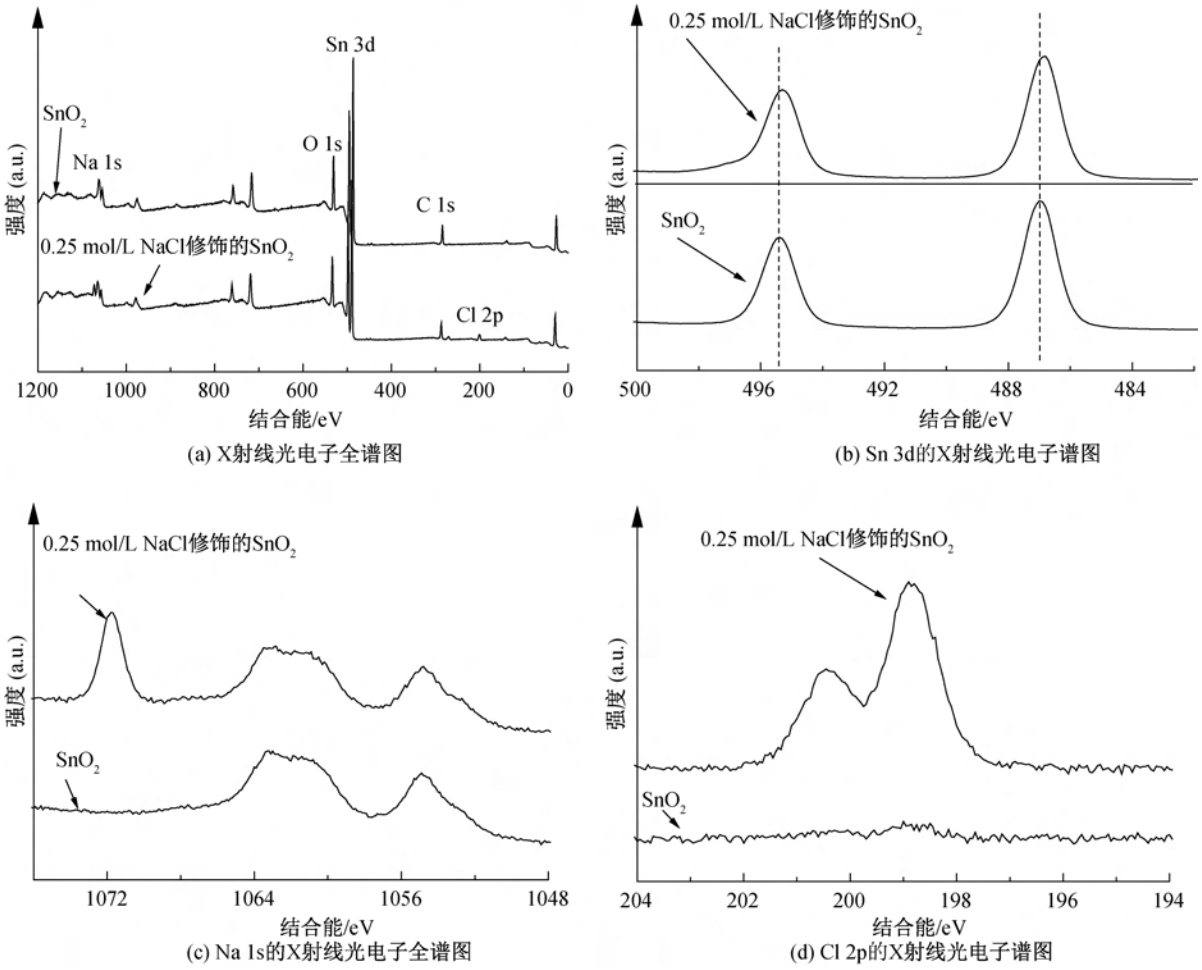


图 5 SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 X 射线光电子全谱图和对应的 Sn 3 d、Na 1 s 及 Cl 2p 的 X 射线光电子谱图

为了分析 NaCl 对 SnO_2 电子传输层功函数的影响,图 6(a)给出了 SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 UPS 图,SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 UPS 二次电子截止边分别为 16.90 ev 和 17.25 eV。根据公式:

$$\Phi = 21.22 - E_{cutoff} \tag{1}$$

其中：Φ 为功函数，eV；E_{cutoff} 为二次电子截止边，eV；可以计算得到其功函数分别为 4.32 eV 和 3.97 eV。组装成太阳能电池后，器件的能带结构示意如图 6(b)所示，NaCl 修饰后，电子传输层的功函数显著降低，与钙钛矿能带更为匹配，有利于减少载流子在界面传输时的能量损失，增大电池的开路电压。

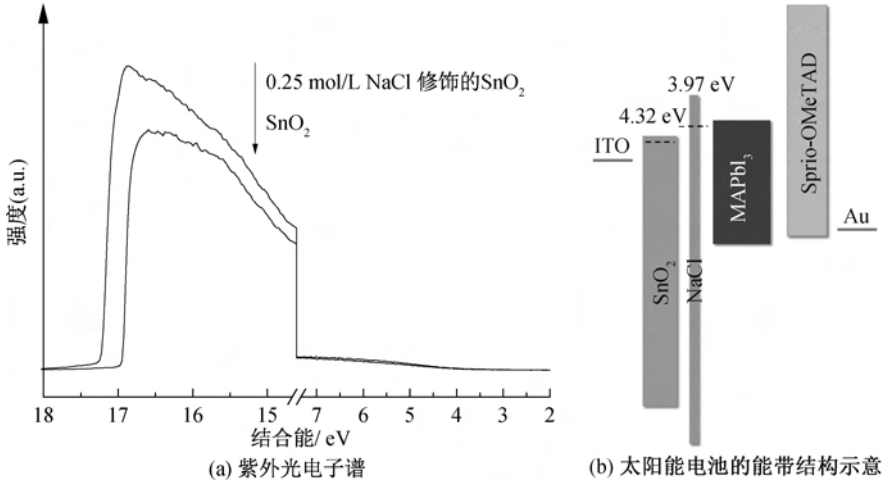


图 6　SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的紫外光电子谱和太阳能电池的能带结构示意图

使用荧光光谱分析了不同浓度 NaCl 对 $MAPbI_3$ 钙钛矿层的载流子复合与运输行为的影响，测试时，钙钛矿沉积在 ITO/SnO_2/不同浓度 NaCl 基底上。如图 7(a)和(b)的稳态和瞬态荧光光谱图(PL 和 PL Decay)所示，PL 强度随着 NaCl 修饰层浓度的增大而减小，在 0.25 mol/L 时最弱，相应的载流子寿命可以通过单指数衰减模型拟合：

$$I(t)=A\exp(-t/\tau)+y_0 \tag{2}$$

其中：A 为衰变振幅；τ 是电子传输层/钙钛矿薄膜界面处中引起的辐射复合时的衰减寿命，ns。拟合数据表明，0.25 mol/L NaCl 修饰后，τ 从 66.16 ns 减小至 55.05 ns，说明 NaCl 修饰减少了界面缺陷态，使非辐射复合减少。该结果与 XPS 及 UPS 的表征结果一致。

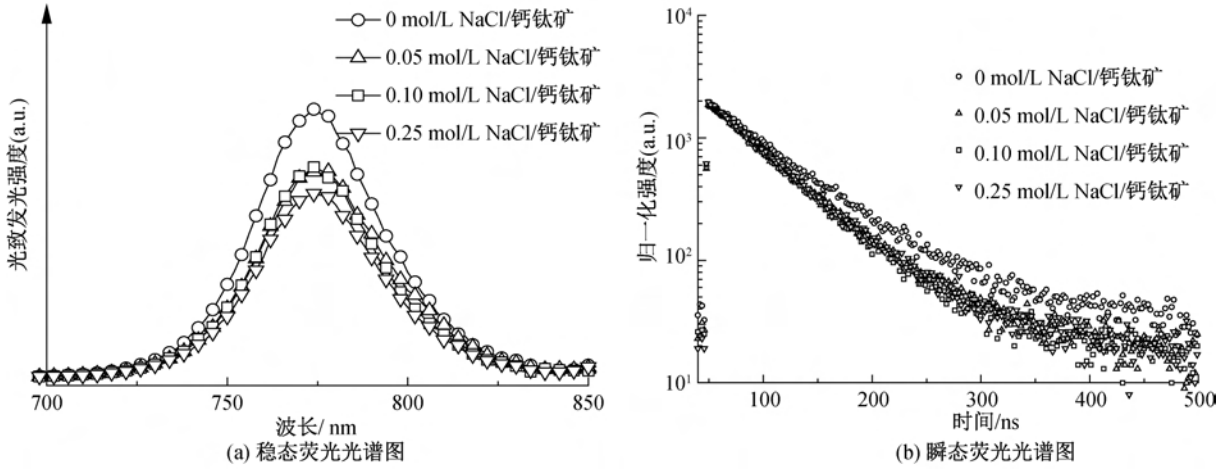
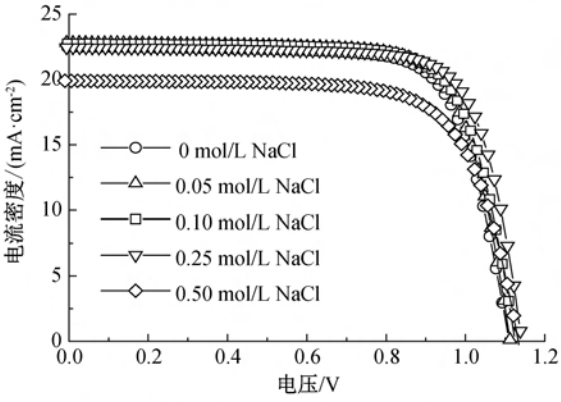


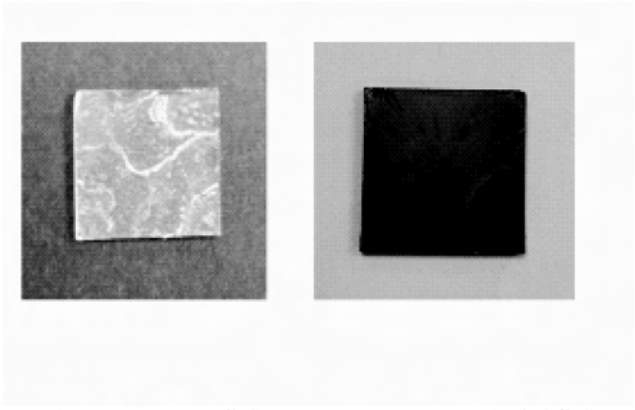
图 7　在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 上的 $MAPbI_3$ 钙钛矿薄膜的稳态和瞬态荧光光谱图

2.3　太阳能电池的光电性能测试

图 8(a)是用不同浓度 NaCl 修饰的钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线，相应的光伏参数列于表 1 中。从图 8(a)中可以看出，随着 NaCl 浓度的增大，电池效率逐渐增大，当 NaCl 浓度为 0.25 mol/L 时，器件光电转换效率最高，达到 19.49%，其开路电压为 1.141 V，短路电流密度为 22.78 mA/cm^2，填充因子为 75.89%。当 NaCl 修饰层浓度进一步增大到 0.50 mol/L 时，器件光电转换效率却急剧下降，这可能是因为太高浓度的 NaCl 水溶液旋涂得到的薄膜不均匀，使得在其上旋涂得到的钙钛矿薄膜分布不连续，如图 8(b)—(c)所示，严重阻碍了 $MAPbI_3$ 钙钛矿吸收层内的载流子传输。而且更厚的 NaCl 层为白色薄膜，对入射光有较强的反射，阻碍了 $MAPbI_3$ 钙钛矿层的光吸收，从而使短路电流密度下降，并最终导致电池效率大幅度降低。



(a) 短路电流-开路电压曲线



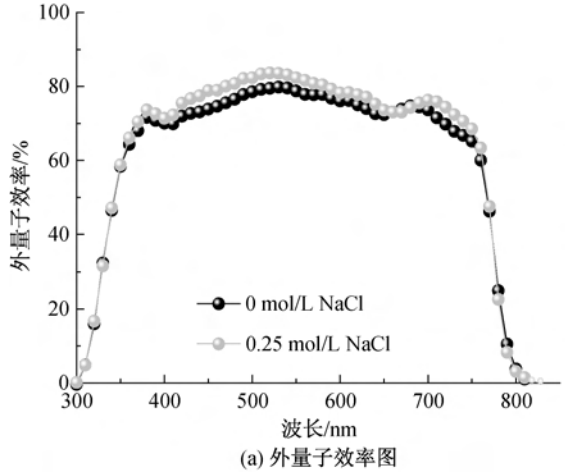
(b) 0.50 mol/LNaCl薄膜 (c) 0.50 mol/LNaCl/钙钛矿薄膜

图 8 不同浓度 NaCl 修饰的钙钛矿太阳能电池的短路电流-开路电压曲线图和 0.50 mol/L NaCl 薄膜、在 0.50 mol/L NaCl 修饰层上旋涂的钙钛矿薄膜的实物图

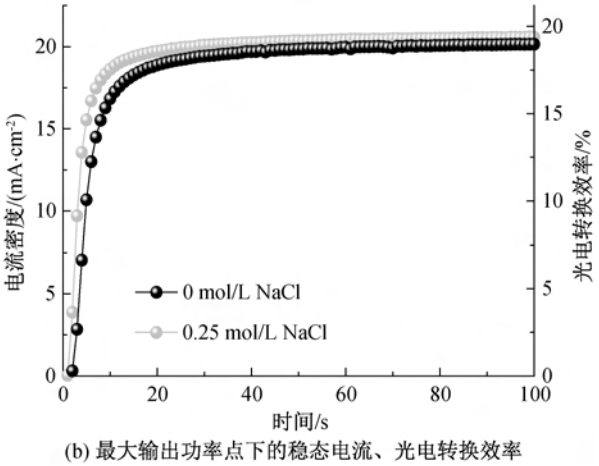
表 1 不同浓度 NaCl 修饰后作出的器件的最高效率短路电流-开路电压曲线光伏参数

NaCl 浓度/(mol·L^{-1})	开路电压 V_{OC}/V	短路电流密度 J_{SC}/(mA·cm^{-2})	填充因子 FF/%	光电转换效率/PCE%
0	1.110	22.48	73.97	18.46
0.05	1.112	22.81	74.36	18.87
0.10	1.125	22.74	74.40	19.03
0.25	1.141	22.78	75.01	19.49
0.50	1.133	19.89	71.52	16.12

另外,NaCl 浓度为 0.25 mol/L 时,太阳能电池的开路电压最大,这是因为 NaCl 修饰降低了电子传输层的功函数,使电子传输层与钙钛矿层的能级更为匹配,最终载流子在传输过程中的能量损失减小,提高了开路电压。图 9(a)显示了太阳能电池的外量子效率测试结果。经 0.25 mol/L NaCl 修饰后,电池在 400～650 nm 和 700～750 nm 范围内光谱响应稍有提升,这与 J-V 测试结果一致。NaCl 修饰后,SnO_2/$MAPbI_3$ 钙钛矿界面的缺陷态减少,经界面传输到电子传输层的载流子被缺陷捕获的概率降低,因此,光子吸收后形成的激子能够充分地完成分离,从而获得较高的外量子效率。图 9(b)是在太阳能电池的最大的输出功率点 0.90 V 下测试的电池的稳定输出。NaCl 修饰后,器件经光照后呈现出更快的响应,并最终达到 19.49%的光电转换效率,说明 NaCl 修饰后,钙钛矿层两侧电子空穴抽离平衡,界面复合较小,与之前的实验结果一致。



(a) 外量子效率图



(b) 最大输出功率点下的稳态电流、光电转换效率

图 9 未修饰和 0.25 mol/L NaCl 修饰的太阳能电池的外量子效率图和最大输出功率点下的稳态电流、光电转换效率

3 结　论

本文在 SnO_2 电子传输层上旋涂一层 NaCl 层修饰了 SnO_2 电子传输层与钙钛矿层之间的界面。NaCl 修饰层不仅能辅助钙钛矿薄膜结晶，增大钙钛矿晶粒尺寸，减少缺陷态，而且 NaCl 能同时耦合 $MAPbI_3$ 钙钛矿层及 SnO_2 电子传输层，使 SnO_2/$MAPbI_3$ 钙钛矿界面的化学结合增强，极大地增强载流子的寿命和传输效率。此外，NaCl 修饰层显著降低了电子传输层的功函数，减少了载流子在传输过程中的能量损失，使得的太阳能电池开路电压高达 1.141 V，最终获得了 19.49%的光电转换效率。使用 NaCl 修饰电子传输层与钙钛矿层之间的界面的方法简单、高效，该方法有望在其它结构的钙钛矿太阳能电池中推广应用。

参考文献：

[1] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-cell Efficiency Chart[EB/OL]. [2019-03-10]. https://www. nrel. gov/pv/assets/pdfs/best-reserch-cell-efficiencies.pdf.

[2] Yang W S, Park B W, Jung E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells[J]. Science, 2017, 356(6345): 1376-1379.

[3] Wang M, Jiang X, Bian J, et al. High-performance and stable mesoporous perovskite solar cells via well-crystallized $FA_{0.85}MA_{0.15}Pb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(3): 2989-2996.

[4] Seo J Y, Uchida R, Kim H S, et al. Boosting the efficiency of perovskite solar cells with CsBr-modified mesoporous TiO_2 beads as electron-selective contact[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(15): 170763.

[5] Jiang Q, Chu Z, Wang P, et al. Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%[J]. Advanced Materials, 2017, 29(46): 1703852.

[6] Wei J, Guo F, Wang X, et al. SnO_2-in-polymer matrix for high-efficiency perovskite solar cells with improved reproducibility and stability[J]. Advanced Materials, 2018, 30(52): 1805153.

[7] Choi K, Lee J, Kim H I, et al. Thermally stable, planar hybrid perovskite solar cells with high efficiency [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(11): 3238-3247.

[8] Wang C, Zhao D, Grice C R, et al. Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of tin oxide electron selective layers for highly efficient planar perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(31): 12080-12087.

[9] Tao C, Neutzner S, Colella L, et al. 17.6% stabilized efficiency in low-temperature processed planar perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(8): 2365-2370.

[10] Liu X, Zhang Y, Shi L, et al. Exploring inorganic binary alkaline halide to passivate defects in low-temperature-processed planar-structure hybrid perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(20): 1800138.

[11] Ma Y, Deng K, Gu B, et al. Boosting efficiency and stability of perovskite solar cells with CdS inserted at TiO_2/Perovskite interface [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(22): 1600729.

[12] Zhang Y, Liu X, Li P, et al. Dopamine-crosslinked TiO_2/perovskite layer for efficient and photostable perovskite solar cells under full spectral continuous illumination[J]. Nano Energy, 2019, 56: 733-740.

[13] Li X, Yang J, Jiang Q, et al. Synergistic effect to high-performance perovskite solar cells with reduced hysteresis and improved stability by the introduction of Na-treated TiO_2 and spraying-deposited CuI as transport layers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(47): 41354-41362.

[14] Son D Y, Kim S G, Seo J Y, et al. Universal approach toward hysteresis-free perovskite solar cell via defect engineering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(4): 1358-1364.

[15] Tang Z, Bessho T, Awai F, et al. Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 12183.

[16] Tang Z, Uchida S, Bessho T, et al. Modulations of various alkali metal cations on organometal halide perovskites and their influence on photovoltaic performance[J]. Nano Energy, 2018, 45: 184-192.

[17] Zhao Y, Zhu K. CH_3NH_3Cl-assisted one-step solution growth of $CH_3NH_3PbI_3$: Structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(18): 9412-9418.

[18] Wang P, Jiang Q, Zhao Y, et al. Synergistic improvement of perovskite film quality for efficient solar cells via multiple chloride salt additives [J]. Science Bulletin, 2018, 63(11): 726-731.

[19] Lee J W, Bae S H, Hsieh Y T, et al. A bifunctional

lewis base additive for microscopic homogeneity in perovskite solar cells[J]. Chem，2017，3(2)，290-302.

[20] 李芝芬，黄忆宁，王蕾，等. NaCl、KCl 在 CH_3OH＋DMF 或 DMSO 混合溶剂中的溶解度，278、288、298、303、313 K[J]. 物理化学学报，1988 4(2)：177-181.

[21] Bag S，Durstock M F. Large perovskite grain growth in low-temperature solution-processed planar p-i-n solar cells by sodium addition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2016，8(8)：5053-5057.

[22] 张崇辉，王晓娟，朱长军，等. 掺 La 的锆锡钛酸铅陶瓷制备及介电性能[J]. 纺织高校基础科学学报，2016，29(1)：77-81.

[23] Tan H，Jain A，Voznyy O，et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation[J]. Science，2017，355(6326)：722-726.

(责任编辑:刘国金)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：755-762
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.008

g-C_3N_4/TiO_2 异质结光催化材料的制备及光解水产氢性能

闫玉梅，钱德桂，崔　灿
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：分别以硫脲、尿素和三聚氰胺作为 g-C_3N_4 前驱体，采用浸渍法和退火处理将 g-C_3N_4 负载在 TiO_2 纳米花上制备 g-C_3N_4/TiO_2 异质结光催化材料。研究不同 g-C_3N_4 前驱体对 g-C_3N_4/TiO_2 光催化材料形貌、光电化学性能及光催化分解水产氢性能的影响。结果表明：以硫脲和尿素为 g-C_3N_4 前驱体时，TiO_2 纳米花结构被破坏，所得到的 g-C_3N_4/TiO_2 复合材料比表面积较小，光生载流子复合严重，光催化活性较低；以三聚氰胺为 g-C_3N_4 前驱体时，TiO_2 仍然保持完整的纳米花结构，所得到的 g-C_3N_4/TiO_2 复合材料在保持较高的比表面积的同时具有较低的光生载流子复合速率，因此该复合材料的光催化性能显著增强，在模拟太阳光照射下分解水产氢速率高达 20.75 mmol/(g·h)。

关键词：g-C_3N_4；TiO_2；光催化；异质结；光解水
中图分类号：TB33　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0755-08

Preparation of g-C_3N_4/TiO_2 heterojunction photocatalytic material and its hydrogen producing performance by photocatalytic water splitting

YAN Yumei, *QIAN Degui*, *CUI Can*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Thiourea, urea and melaminewere used as the g-C_3N_4 precursors respectively to prepare g-C_3N_4/TiO_2 heterojunction photocatalytic materials by loading g-C_3N_4 on TiO_2 nanoflowers with impregnation method and annealing method. The effects of different g-C_3N_4 precursors on the morphology, photo-electrochemical properties and photocatalysis-based hydrogen producing property of g-C_3N_4/TiO_2 photocatalytic materials were investigated. The results showed that, when thiourea and urea were used as g-C_3N_4 precursors, the heterojunction of TiO_2 nanoflowers was destroyed, and the specific surface area of g-C_3N_4/TiO_2 composites was low. The photon-generated carrier recombination was serious, and photocatalytic activity was low. When melamine was used as the g-C_3N_4 precursor, TiO_2 still kept complete nanoflower heterojunction. The g-C_3N_4/TiO_2 composite obtained had low photon-generated carrier recombination rate while maintaining high specific surface area. Thus, photocatalytic performance of the composite was enhanced significantly. Hydrogen production rate by water splitting under simulated sunlight exposure was as high as 20.75 mmol/(g·h).

Key words: g-C_3N_4; TiO_2; photocatalysis; heterojunction; photocatalytic water splitting

收稿日期：2019－03－13　　网络出版日期：2019－06－04
基金项目：大学生创新创业训练计划项目（201710338012）；新苗人才计划项目(2017R406029)
作者简介：闫玉梅(1989－　)，女，河南周口人，硕士研究生，主要从事光催化材料方面的研究。
通信作者：崔　灿，E-mail：cuican@zstu.edu.cn

0 引 言

环境污染和能源短缺日益严峻,开发可再生的清洁能源成为人类生存和可持续发展的重大课题[1]。氢气是一种热值很高的清洁能源,燃烧后的产物对环境无任何污染[2]。因此,开发高效、低能耗的制氢方法具有较为重要意义。光催化分解水制氢通过半导体材料的光催化作用可将太阳能转化为氢能,是一种环保的、理想的制氢途径[3-4]。半导体材料在光照的条件下,产生光生电子和空穴对,光生电子和空穴迁移到半导体的表面后,与水发生光催化氧化还原反应,从而产生氢气[5]。目前,国内外已经报道了很多具有显著光催化制氢性能的半导体材料,如 ZnO[6]、MoS_2[7]、TiO_2[8]和 CeO_2[9]等。在各种催化剂中,TiO_2 具有廉价、无毒、物理化学稳定性好等优点,已被广泛研究和商业化利用[10-11]。但 TiO_2 较宽的带隙使其只能利用很少的太阳光,而光生载流子复合率高导致其光催化分解水产氢效率较低[12]。为了实现 TiO_2 的高效光催化活性,研究者已经做了很多努力,例如,通过设计合理的 TiO_2 形貌结构来增大其比表面积进而增加反应活性位点,通过元素掺杂来调控其能带结构和与其他窄带隙半导体复合构成异质结来提高光吸收效率、抑制光生载流子的复合等[13-15]。

非金属半导体 g-C_3N_4 带隙是 2.7 eV,具有可见光光催化活性较强、热化学稳定性优异、无毒且价格低廉等优点,被广泛应用于环境污染和光催化分解水制氢领域[16]。另外,制备 g-C_3N_4 的方法较为简单,通过使用廉价的富含碳和氮前驱体,例如三聚氰胺、尿素、氨腈、硫脲等[17-19],经一步热解法就可合成 g-C_3N_4。但热解法制备出来的 g-C_3N_4 通常是块体结构,比表面积较小,光生载流子复合率较高,严重影响了其光催化活性。目前,提高 g-C_3N_4 的光催化活性的研究主要集中在两个方面:一方面是制备较小尺寸的 g-C_3N_4,增大其比表面积,缩短光生电子和空穴的扩散距离;另一方面是制备异质结复合材料,促进光生电子和空穴的分离和转移[20-22]。例如,Liu 等[23]通过水热处理前驱体和微波加热法合成了带孔结构的 g-C_3N_4 纳米片,这种 g-C_3N_4 纳米片具有较大的比表面积,表现出相对高的可见光光催化活性。Wei 等[24]采用碳球辅助法合成了 g-C_3N_4 纳米片/TiO_2 空心球异质结,用于降解多组分污染体系,表现出较好的光催化性能。但总体来看,目前研究者大多采用一种策略从单一方面提高光催化材料的光催化活性,且制备较小尺寸 g-C_3N_4 的方法复杂费时,很难控制 g-C_3N_4 尺寸大小。

本文利用比表面积较大的 TiO_2 纳米花作为基底材料,使用不同的 g-C_3N_4 前驱体,通过浸渍法和一步退火处理制备 g-C_3N_4/TiO_2 异质结,研究 3 种 g-C_3N_4 前驱体对 g-C_3N_4/TiO_2 异质结形貌结构及光催化分解水产氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

无水乙醇,购自杭州高晶精细化工有限公司;异丙醇、二乙烯三胺、甲醇、氯铂酸·六水合物、三聚氰胺、尿素、硫脲,均购自阿拉丁试剂有限公司;双乙酰丙酮基二异丙氧基钛酸酯,购自 Sigma-Aldrich Company Ltd。以上均为分析纯。

1.2 TiO_2 纳米花的制备

将 25 μL 二乙烯三胺加到 31.5 mL 异丙醇中,搅拌 10 min 后,向其中加入 1.1 mL 双乙酰丙酮基二异丙氧基钛酸酯,继续搅拌 10 min。然后,将混合溶液转移到 50.0 mL 反应釜中,在 200 ℃下热处理 24.0 h。待反应釜冷却至室温,得到的黄色沉淀物用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次,置于 60 ℃的烘箱中,干燥 24.0 h,得到 TiO_2 纳米花,标记为 TiO_2-NF。

1.3 g-C_3N_4/TiO_2 复合材料的制备

首先,将 600 mg 的三聚氰胺超声分散于 30.0 mL 去离子水中,在 80 ℃水浴中搅拌溶解。其次,将 200 mg TiO_2 纳米花均匀分散于三聚氰胺溶液中,冷却结晶。最后,将干燥后的样品放在马弗炉中以 5 ℃/min 的升温速率升到 550 ℃后保温 2.0 h,得到淡黄色的 g-C_3N_4/TiO_2 粉末,标记为 M-CT。

以同样的方法,分别用硫脲和尿素替换三聚氰胺,得到的 g-C_3N_4/TiO_2 复合材料分别标记为 T-CT、U-CT。

1.4 负载 1 wt% Pt 的 g-C_3N_4/TiO_2 复合材料制备

首先,称量 100 mg 光催化材料加入到石英玻璃反应器中,依次加入 70.0 mL 去离子水、30.0 mL 甲醇和 0.6 mL 的 $H_2PtCL_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液(10 mg/mL),超声均匀后与真空系统连接起来,抽真空。然后,在持续搅拌状态下,用 300 W 氙灯光照 1 h,溶液由淡黄色变成淡灰色。最后,将反应后的溶液进行离心、洗涤、干燥,得到负载 1 wt% Pt 的样品。

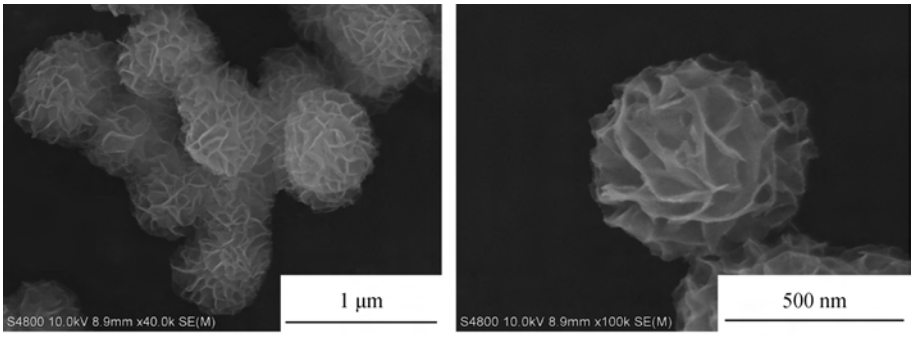
1.5　测试与表征

采用 D8 Discover 型 X 射线衍射仪（XRD，Bruker 公司）对样品的晶相结构进行测定；用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜（SEM，Hitachi 公司）和 JEM-2100 型透射电子显微镜（TEM，Hitachi 公司）对样品形貌和尺寸进行观测；用傅里叶红外光谱仪（FTIR，Nicolet 5700）对样品官能团结构进行分析；用比表面积及孔体积测量仪（BET，F-Sorb 3400）对样品比表面积和孔隙进行分析；用 X 射线光电子能谱仪（XPS，Thermo Fisher Scientific 公司）对样品进行表面化学分析；用 F-7000 型荧光分光光度计（PL，Hitachi 公司）对样品载流子复合程度进行分析；用 U-3900 型紫外可见分光光度计（UV-Vis，Hitachi 公司）对样品光吸收性能进行表征；光催化分解水产氢测试时：将 50 mg 负载 1 wt% Pt 的样品超声分散在盛有 100.0 mL 含 30%三乙醇胺水溶液的石英玻璃反应器中，然后与真空系统连接，抽真空后，用 300 W 的氙灯（北京泊菲莱科技有限公司）作为光源，高纯氩气为载气，通过气相色谱仪（天美 GC7900）检测生成氢气的量。

2　结果与讨论

2.1　光催化材料的形貌结构表征

图 1 为 TiO_2-NF 的 SEM 图及对应的局部放大 SEM 图。从图 1 中可以看出，TiO_2 纳米花大小均匀，尺寸在 500 nm 左右，从其放大的 SEM 图中可以更清晰地看出 TiO_2 纳米花由超薄的纳米片组装成。



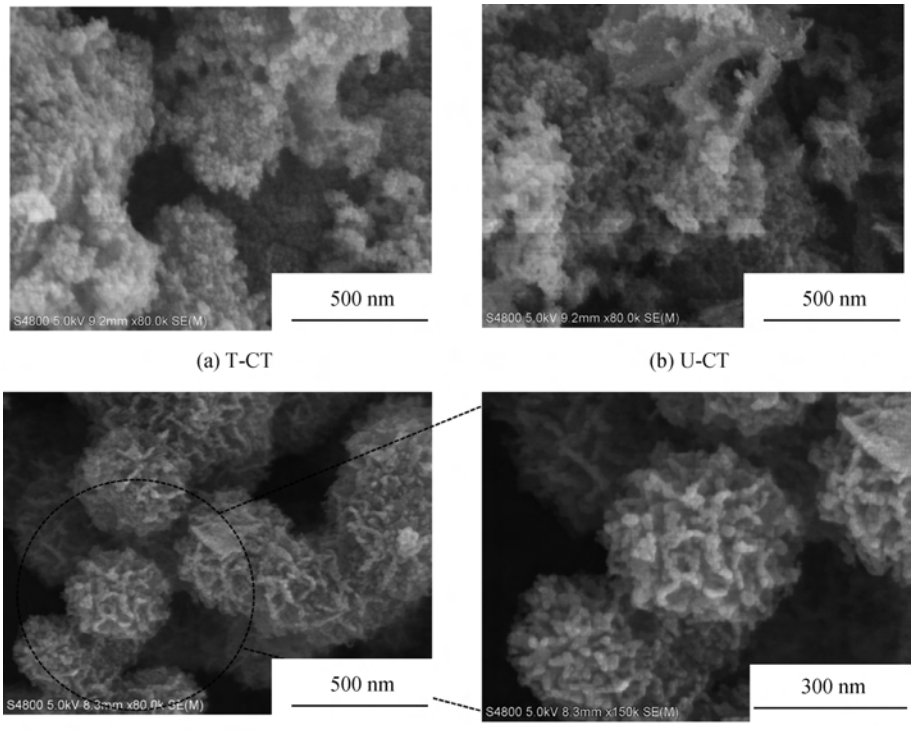
(a) 低倍SEM　　(b) (a)中局部放大SEM

图 1　TiO_2-NF 的 SEM 图

图 2 是分别以硫脲、尿素和三聚氰胺为 g-C_3N_4 前驱体时制备的复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 SEM 图。从图 2(a)中可以看出，大部分 TiO_2-NF 在制备过程中都变成了纳米颗粒分布在 g-C_3N_4 纳米片的表面，部分堆积成块，表明用硫脲作为 g-C_3N_4 前驱体与 TiO_2-NF 复合时，TiO_2-NF 花状结构被破坏，变成纳米颗粒。从图 2(b)中可以看出，TiO_2 全部变成颗粒与 g-C_3N_4 纳米片紧密接触，TiO_2-NF 花状结构全部被破坏。从图 2(c)中可以看出，TiO_2-NF 仍然是花状结构，尺寸均匀，并且表面褶皱的 TiO_2 纳米片上分布着 g-C_3N_4 纳米颗粒及 g-C_3N_4 纳米薄片，从 M-CT 局部放大图 2(d)中更清晰地观察到 g-C_3N_4 纳米颗粒及 g-C_3N_4 纳米薄片均匀地分布在 TiO_2 上，表明用三聚氰胺作为 g-C_3N_4 前驱体时能够形成完美的 g-C_3N_4 纳米颗粒/TiO_2 纳米花异质结。

图 3 是复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 TEM 图及高分辨 TEM 图。从图 3(a)可以看出，当硫脲作为 g-C_3N_4 前驱体时，制备的 T-CT 中g-C_3N_4 成纳米片状，TiO_2 成颗粒状分布在 g-C_3N_4 纳米片的表面。图 3(b)显示，在 T-CT 中 TiO_2 纳米颗粒与 g-C_3N_4 紧密接触，0.35 nm 的晶格条纹对应与锐钛矿结构 TiO_2 的(101)晶面。同样，从图 3(c)和(d)中可以观察到，当尿素作为 g-C_3N_4 前驱体时，在制备的 T-CT 中，颗粒状锐钛矿结构 TiO_2 与 g-C_3N_4 纳米薄片堆积在一起。从图 3(e)中观察到，当三聚氰胺为 g-C_3N_4 前驱体时，TiO_2 仍然是花状结构，但是褶皱的 TiO_2 纳米片向颗粒状转变，g-C_3N_4 成纳米颗粒状在 TiO_2 纳米花的空隙中均匀分布，图 3(f)的高分辨 TEM 进一步表明 g-C_3N_4 纳米颗粒与锐钛矿相 TiO_2 纳米花紧密接触。

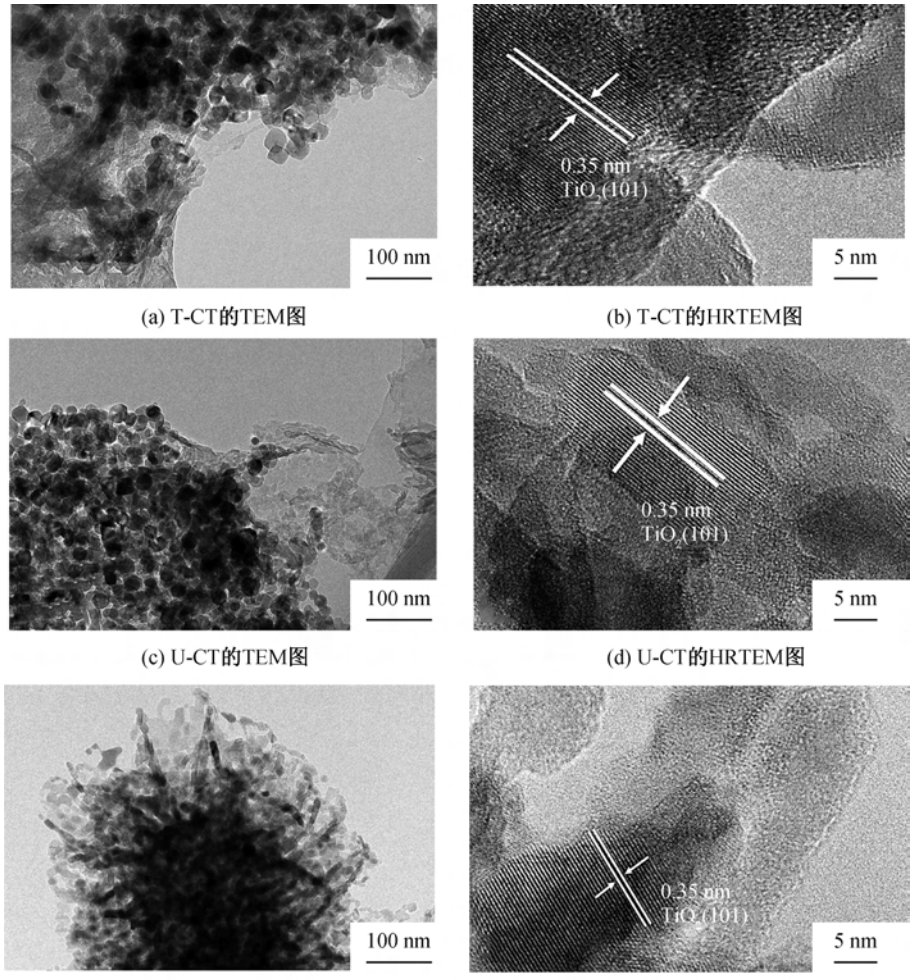
图 4 是 g-C_3N_4、TiO_2 和复合材料的 XRD 图谱。所有样品衍射峰都很清晰，说明样品都具有良好的结晶性。对于纯 g-C_3N_4，在衍射角 2θ 为 13.1°和 27.5°处存在两个特征峰，分别对应三嗪环结构单元面内堆积形成的(100)晶面和芳香烃环层间堆积形成的(002)晶面。对于纯 TiO_2，在 25.3°、37.0°、37.8°、38.6°、48.1°、54.1°、54.9°、62.7°、68.9°、70.3°和 75.1°处的衍射峰分别对应锐钛矿相 TiO_2 的(101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、



(a) T-CT (b) U-CT

(c) M-CT (d) M-CT局部放大

图 2 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 SEM 图



(a) T-CT的TEM图 (b) T-CT的HRTEM图

(c) U-CT的TEM图 (d) U-CT的HRTEM图

(e) M-CT的TEM图 (f) M-CT的HRTEM图

图 3 T-CT、U-CT、M-CT 的 TEM 和 HRTEM 图

(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面。在复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 中，与 TiO_2 对应的衍射峰清晰可见，与 g-C_3N_4 对应的衍射峰则不明显，这是因为 g-C_3N_4 在复合材料中含量较少。

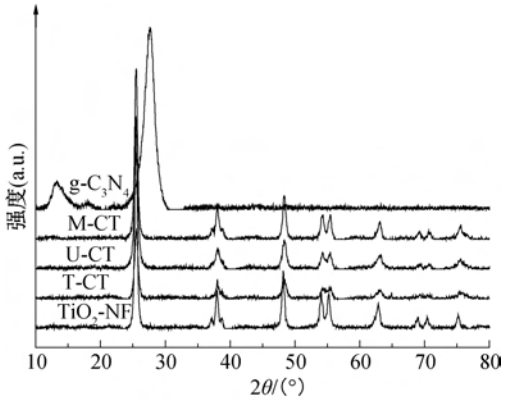


图 4　光催化材料的 XRD 图

图 5 是光催化材料(g-C_3N_4、TiO_2-NF、T-CT、U-CT、M-CT)的傅里叶红外(FTIR)谱图。对于 TiO_2-NF 样品，在 500～700 cm^{-1}之间的吸收峰是 Ti—O—Ti 键和 Ti—O 键的伸缩振动峰，在 3500 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1}处的两个吸收峰分别归于表面吸附的水和羟基的伸缩振动峰。对于 g-C_3N_4，在 1243～1640 cm^{-1}之间的吸收峰归于 C—N 和 C＝N 杂环的伸缩振动峰，在 808 cm^{-1}处的吸收峰归于三嗪环的弯曲振动峰，在 3200 cm^{-1}附近的宽峰归属于 N—H 和 O—H 的伸缩振动峰。在复合材料T-CT、U-CT 和 M-CT 中 TiO_2 NF 和 g-C_3N_4 的所有特征振动峰都能清晰的观察到，并且 g-C_3N_4 的特征振动峰强度变弱，说明复合材料中 TiO_2 NF 和 g-C_3N_4 同时存在并且 g-C_3N_4 的含量较少。

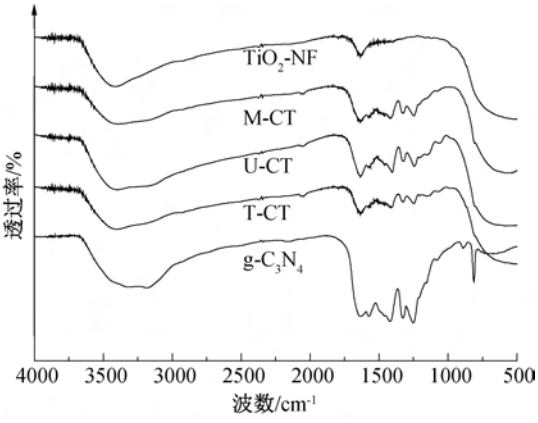


图 5　光催化材料的 FTIR 图

图 6(a)为复合材料 T-CT、U-CT、M-CT 的 N_2 吸附-脱附曲线。从图 6(a)中可以看出，T-CT、U-CT和 M-CT 都为Ⅳ型吸附等温线，说明存在微孔结构。经 BET 模型计算发现，M-CT 的比表面积最大为 97 m^2/g，T-CT 的比表面积最小为 62 m^2/g，U-CT 的比表面积为 76 m^2/g。图 6(b)为复合材料 T-CT、U-CT、M-CT 的孔径分布图。由图 6(b)可知，M-CT 的孔径分布比较均匀，主要分布在7.90 nm 左右。而 T-CT、U-CT 的孔径分布均在 5.00～25.00 nm 之间。

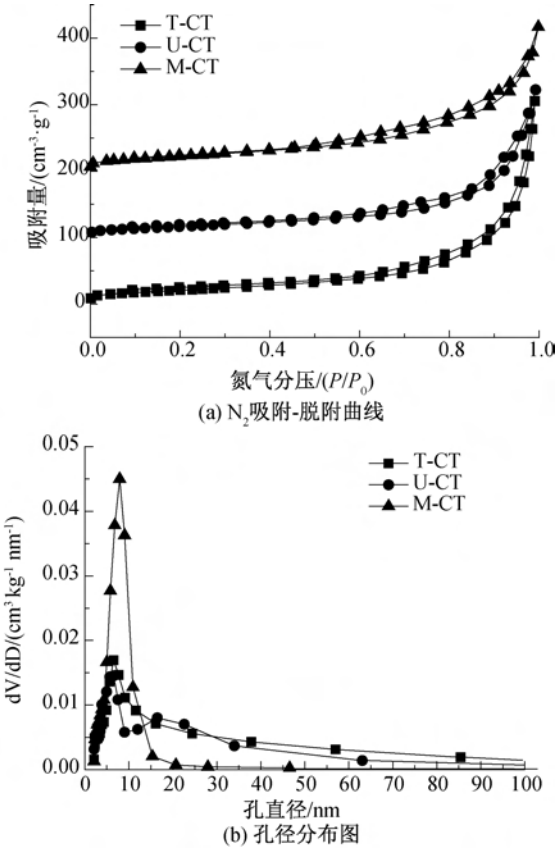


图 6　T-CT、U-CT、M-CT 的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图

图 7 是 g-C_3N_4、TiO_2-NF 和 M-CT 的高分辨 XPS 谱图，从图 7(a)高分辨 C1s 谱可以看出，g-C_3N_4 的 C1s 谱上出现三个峰，位于 284.6 eV 处的峰是外来碳对应的结合能，位于 285.5 eV 处的峰对应 C—NH—的结合能，位于 288.2 eV 处的峰对应 sp^2 杂化的碳的结合能。与 g-C_3N_4 相比，复合材料 M-CT 的 C—NH—的结合能和 sp^2 杂化的碳的结合能均向高结合能处移动，表明在复合材料中，g-C_3N_4 与 TiO_2 发生了强烈的相互作用[25]。进一步观察发现，M-CT 在结合能为 285.9 eV 和 288.4 eV 的两处峰强度比 g-C_3N_4 的弱，是由于在复合材料中 g-C_3N_4 的含量较少。从图 7(b)高分辨 N1s 谱中可以看出，g-C_3N_4 的 N1s 谱中在 398.7 eV，400.0 eV 和 401.2 eV 有三个峰，分别对应 C＝N—C 基团中的 N 原子，N—$(C)_3$ 中 N 原子和 C—N—H 中 N 原子。与 g-C_3N_4 相比，M-CT 中三个峰均

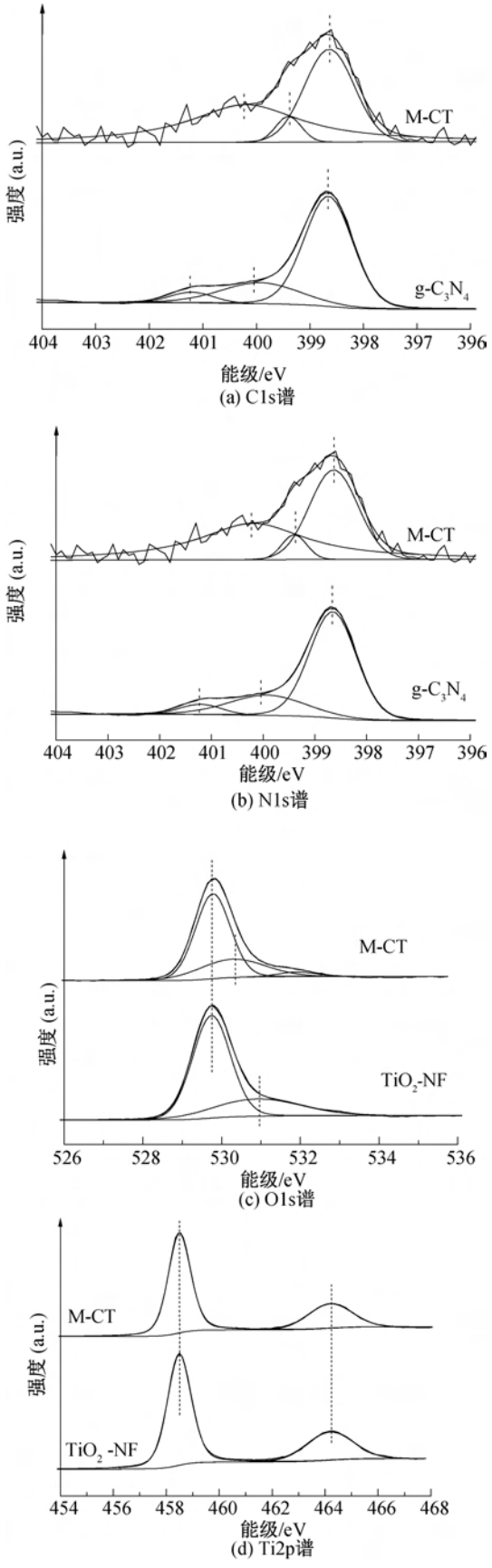


图 7 g-C_3N_4、TiO_2-NF 和 M-CT 的高分辨 XPS 谱

向低结合能处有轻微的移动,表明 g-C_3N_4 与 TiO_2 的相互作用引起氮原子和碳原子中的电子云密度发生了变化[26]。图 7(c)是 TiO_2 和 M-CT 的高分辨 O1s 谱,在 TiO_2 的 O1s 图谱中,在 529.8 eV 处的峰归属于 Ti—O 键,530.4 eV 处的峰归属于表面—OH 基。然而,在 M-CT 中,Ti—O 键的峰向低结合能移动 0.4 eV。图 7(d)是 TiO_2 和 M-CT 的高分辨 Ti 2p 谱,在两种材料中均出现两个峰,在结合能为 458.5 eV和 464.3 eV 的峰分别对应 TiO_2 的 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$。高分辨 XPS 的 C1s 谱、N1s 谱及 Ti2p 谱中都没有检测到 Ti—C(N)的特征峰,表明 C 和 N 元素没有进入 TiO_2 的晶格中,TiO_2 的晶格结构没有被改变,这个结果与 XRD 图和 HRTEM 图一致。

2.2 光催化材料的光学性能研究

为了探究复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 的光吸收性能,对其进行了 UV-Vis 测试,测试结果如图 8 所示。T-CT、U-CT 和 M-CT 在可见光范围内均有吸收,但是,当三聚氰胺为 g-C_3N_4 前驱体时,可见光吸收能力较弱,当硫脲为 g-C_3N_4 前驱体时,可见光吸收能力最强。另外,使用不同的 g-C_3N_4 前驱体制备的 CT 复合材料颜色不同(T-CT 为深黄色,U-CT 为黄色,M-CT 为浅黄色),对应的光吸收强度也不同。

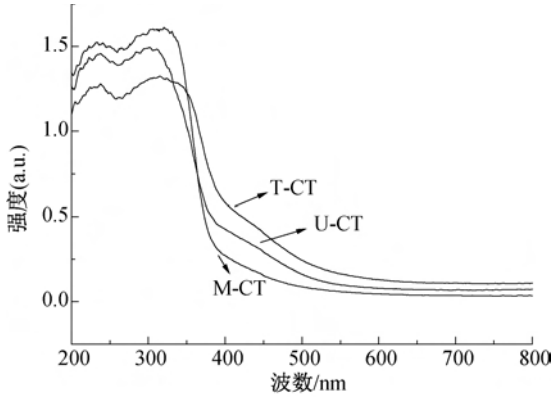


图 8 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 UV-vis 图

2.3 光催化产氢活性分析

光催化材料的产氢性能如图 9 所示。纯 g-C_3N_4 光催化活性较低,平均产氢速率为 2.35 mmol/(g•h)。复合材料 T-CT、U-CT 的光催化产氢活性均低于纯 TiO_2 纳米花的产氢活性,主要是因为硫脲或尿素为 g-C_3N_4 前驱体,与 TiO_2 纳米花复合过程中,TiO_2 纳米花状结构被破坏,变成 TiO_2 小颗粒团聚在一起,比表面积减小,光生载流子复合严重。M-CT 表现出最高的光催化分解水产氢活性,光照 3.0 h 产生氢气的量为 62.25 mmol,平均产氢速率高达

20.75 mmol/(g·h)，是因为三聚氰胺为g-C_3N_4 前驱体时，TiO_2 与 g-C_3N_4 复合后仍然是纳米花状结构，比表面积较大，并且 g-C_3N_4 纳米颗粒均匀地分布在 TiO_2 纳米花中，与 TiO_2 接触紧密，有利于光生载流子的分离和转移，所以 M-CT 光催化活性显著提高。

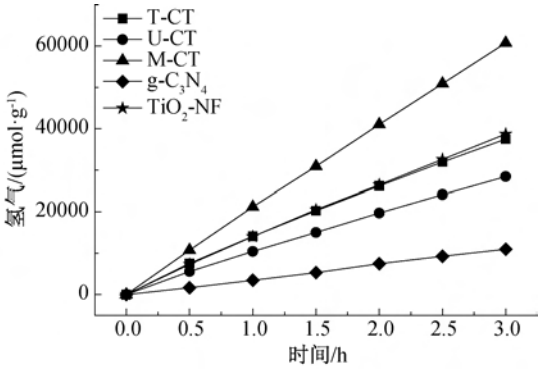


图 9　光催化材料的光催化分解水制氢曲线

2.4　光催化机理分析

从实验结果发现，当三聚氰胺为 g-C_3N_4 前驱体时，制备的 g-C_3N_4/ TiO_2 异质结光催化分解水产氢活性远远高于其他复合材料及纯 g-C_3N_4 和 TiO_2 纳米花的光催化活性。一般来说，光生电子和光生空穴的复合率严重影响着其光催化活性。本文用 PL 光谱来表征光生电子和空穴的复合情况，结果如图 10 所示。TiO_2/g-C_3N_4 异质结是典型的 II 型半导体异质结，在模拟太阳光照射下，g-C_3N_4 导带上的光生电子迅速转移到 TiO_2 导带上，被 TiO_2 表面上的 Pt 捕获，与 H_2O 发生还原反应产生氢气，而 TiO_2 价带上的光生空穴迅速转移到 g-C_3N_4 纳米颗粒的价带上与牺牲剂发生氧化反应。从图 10 可以看出，相比于 U-CT 和 T-CT，M-CT 的荧光激发峰出现明显的淬灭，表明在 M-CT 异质结中光生电子和空穴迅速分离转移，复合减少，因此能参与光解水的有效载流子数目显著增加，光催化性能增强。

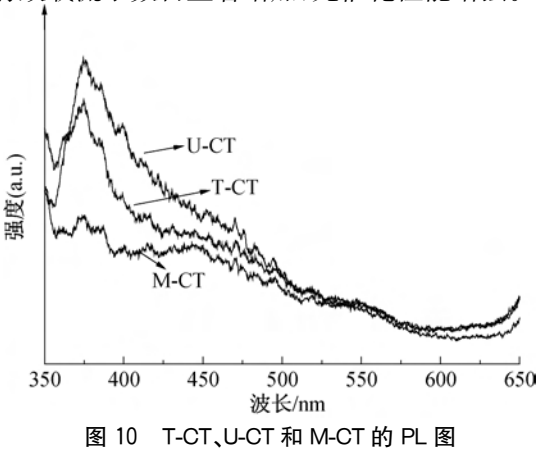


图 10　T-CT、U-CT 和 M-CT 的 PL 图

3　结　论

以 TiO_2 纳米花为基底材料，使用不同的 g-C_3N_4 前驱体采用浸渍法和一步退火处理制备了 g-C_3N_4/TiO_2 异质结复合材料，并探究不同 g-C_3N_4 前驱体对 g-C_3N_4/TiO_2 异质结形貌结构和光催化分解水产氢活性的影响。结果发现，用尿素和硫脲为 g-C_3N_4 前驱体时，得到的 g-C_3N_4 均为纳米片，TiO_2 纳米花结构都被破坏，变成了 TiO_2 纳米颗粒，与 g-C_3N_4 纳米片团聚一起，比表面积较小，光生载流子复合严重，光催化分解水产氢活性降低。而用三聚氰胺作为 g-C_3N_4 前驱体时，TiO_2 纳米花仍然是花状结构，促使 g-C_3N_4 成纳米颗粒状均匀且紧密地与 TiO_2 纳米花接触。这种多孔的花状结构具有较大比表面积，较高的光生载流子分离和转移效率，光催化分解水产氢速率高达 20.75 mmol/(g•h)。

参考文献：

[1] Low J X, Yu J G, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694.

[2] Yuan Y J, Chen D, Yu Z T, et al. Cadmium sulfide-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(25): 11606-11630.

[3] Fu J W, Yu J G, Jiang C J, et al. g-C_3N_4 based heterostructured photocatalysts[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(3): 1701503.

[4] Yu Y, Yan W, Wang X F, et al. Surface engineering for extremely enhanced charge separation and photocatalytic hydrogen evolution on g-C_3N_4[J]. Advanced Materials, 2018, 30(9): 1705060.

[5] Kumar S, Karthikeyan S, Lee A. g-C_3N_4-Based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis[J]. Catalysts, 2018, 8(2): 27-74.

[6] Nie N, Zhang L Y, Fu J W, et al. Self-assembled hierarchical direct Z-scheme g-C_3N_4/ZnO microspheres with enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance [J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 12-22.

[7] Xu H, Yi J J, She X J, et al. 2D heterostructure comprised of metallic 1T-MoS_2/Monolayer O-g-C_3N_4 towards efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 379-385.

[8] Pan J Q, Dong Z J, Wang B B, et al. The enhancement of photocatalytic hydrogen production via Ti^{3+} self-

doping black TiO_2/g-C_3N_4 hollow core-shell nano-heterojunction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 242: 92-99.

[9] Zou W X, Deng B, Hu X X, et al. Crystal-plane-dependent metal oxide-support interaction in CeO_2/g-C_3N_4 for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 111-118.

[10] 李亚男，钟运锦，蒋丽源，等. 离心纺丝制备 TiO_2/PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能[J]. 浙江理工大学学报，2018，39(6)：680-685.

[11] Wang X, Jiang S B, Huo X J, et al. Facile preparation of a TiO_2 quantum dot/graphitic carbon nitride heterojunction with highly efficient photocatalytic activity[J]. Nanotechnology, 2018, 29(20): 205702.

[12] Jiang X H, Xing Q J, Luo X B, et al. Simultaneous photoreduction of Uranium (VI) and photooxidation of Arsenic (III) in aqueous solution over g-C_3N_4/TiO_2 heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 228: 29-38.

[13] 闫爱丽，王晟，俞烨，等. 碳化纳米纤维负载 TiO_2 的制备及其光催化性能研究[J]. 浙江理工大学学报，2017，37(1)：8-13.

[14] Tan Y G, Shu Z, Zhou J, et al. One-step synthesis of nanostructured g-C_3N_4/TiO_2 composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H_2 evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230: 260-268.

[15] Seadira T W P, Sadanandam G, Ntho T, et al. Preparation and characterization of metals supported on nanostructured TiO_2 hollow spheres for production of hydrogen via photocatalytic reforming of glycerol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 222: 133-145.

[16] Zhu B C, Zhang L Y, Cheng B, et al. First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C_3N_4: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 224: 983-999.

[17] Zheng Y, Yu Z H, Ou H H, et al. Black phosphorus and polymeric carbon nitride heterostructure for photoinduced molecular oxygen activation [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28 (10): 1705407.

[18] Zhang D, Guo Y L, Zhao Z H. Porous defect-modified graphitic carbon nitride via a facile one-step approach with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 226: 1-9.

[19] Ran J R, Guo W W, Wang H L, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/g-C_3N_4 van der waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H_2 production[J]. Advanced Materials, 2018, 30(25): 1800128.

[20] Bafaqeer A, Tahir M, Amin N A S. Well-designed ZnV_2O_6/g-C_3N_4 2D/2D nanosheets heterojunction with faster charges separation via p-CN as mediator towards enhanced photocatalytic reduction of CO_2 to fuels[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 242: 312-326.

[21] Bian H, Ji Y J, Yan J Q, et al. In situ synthesis of few-layered g-C_3N_4 with vertically aligned MoS_2 loading for boosting solar-to-hydrogen generation[J]. Small, 2018, 14(3): 1703003.

[22] Lin B, Li H, An H, et al. Preparation of 2D/2D g-C_3N_4 nanosheet @ $ZnIn_2S_4$ nanoleaf heterojunctions with well-designed high-speed charge transfer nanochannels towards high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 542-552.

[23] Liu Q, Wang X L, Yang Q, et al. A novel route combined precursor-hydrothermal pretreatment with microwave heating for preparing holey g-C_3N_4 nanosheets with high crystalline quality and extended visible light absorption [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 22-29.

[24] Wei K, Li K X, Yan L S, et al. One-step fabrication of g-C_3N_4 nanosheets/TiO_2 hollow microspheres heterojunctions with atomic level hybridization and their application in the multi-component synergistic photocatalytic systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 222: 88-98.

[25] Xu Z L, Zhuang C S, Zou Z J, et al. Enhanced photocatalytic activity by the construction of a TiO_2/carbon nitride nanosheets heterostructure with high surface area via direct interfacial assembly[J]. Nano Research, 2017, 10(7): 2193-2209.

[26] Yan J Q, Wu H, Chen H, et al. Fabrication of TiO_2/C_3N_4 heterostructure for enhanced photocatalytic Z-scheme overall water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 191: 130-137.

(责任编辑:刘国金)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：763-768
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.009

新型架状硅酸盐改性聚酰胺6纤维的制备及性能

赖慧玲[1]，张雪华[2]，张顺花[1]
(1.浙江理工大学材料与纺织学院，杭州 310018；2.义乌华鼎锦纶股份有限公司，浙江义乌 322000)

摘　要：为研究架状硅酸盐(QE粉)改性聚酰胺6纤维的力学性能及抗紫外性能，自制QE粉改性聚酰胺6母粒，用复合纺丝法制备QE/PA6并列纤维。采用扫描电镜、纱线强伸度仪、X射线衍射仪和紫外分光光度计等仪器，测试分析试样的表面形貌、力学性能、结晶性能及紫外吸收等性能。结果表明：QE粉在纤维表面分布较均匀，与纯PA6并列复合纤维相比，试样具有较好的强伸性能；在添加了QE粉之后，纤维急弹性变形有一定程度的下降，但仍维持在较高水平，回弹性基本不变；与未改性PA6纤维相比，改性纤维的吸湿性能有较明显的提升；QE粉的加入使得QE/PA6并列纤维结晶更加完善，其沸水收缩率低于纯PA6纤维的沸水收缩率，沸水处理时间为30 min时，纯PA6并列丝及改性PA6并列丝的沸水收缩率分别为12.53%、10.25%；在波长为220～330 nm时，改性PA6并列纤维溶液对紫外线的透过率较纯PA6并列纤维降低了40%～85%，改性PA6并列纤维溶液在UVA波段(320～400 nm)的透过率较纯PA6纤维降低了20%～35%。

关键词：架状硅酸盐；并列纤维；力学性能；结晶性能；沸水收缩率；紫外吸收性能
中图分类号：TB33　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0763-07

Preparation and properties of polyamide 6 fiber modified by novel framework silicate

LAI Huiling[1], *ZHANG Xuehua*[2], *ZHANG Shunhua*[1]
(1.College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2.Yiwu Huading Nylon Co., Ltd., Yiwu 322000, China)

Abstract: In order to study the mechanical properties and UV resistance property of polyamide 6 fiber modified by framework silicate (QE powder), QE powder modified polyamide 6 masterbatch was prepared, and QE/PA6 side-by-side fiber was prepared by composite spinning method. SEM, yarn strength tester, XRD, ultraviolet spectrophotometer and other instruments were used to test the surface morphology, mechanical properties, crystallization properties, UV absorption properties and other properties of the samples. The results showed that the QE powder was evenly distributed on the surface of the fiber. Compared with the pure PA6 side-by-side composite fiber, the sample had good tensile strength. After the addition of QE powder, rapid elastic deformation of the fiber declined to certain degree, but it still remained at a high level. Besides, the rebound resilience remained basically unchanged. Compared with unmodified PA6 fiber, the hygroscopic property of the modified fiber obviously improved. The addition of QE powder made the QE/PA6 side-by-side fiber crystals more perfect, and its boiling water shrinkage rate was lower than that of pure PA6 fiber. When the boiling water treatment time was 30 min, the boiling water shrinkage of pure PA6 side-by-side fiber and modified PA6 side-by-side fiber were 12.53% and 10.25%, respectively. At the wavelength of 220～330 nm, theultraviolet transmittance of the modified PA6 side-by-side fiber solution decreased by 40%～85%, compared with the pure PA6 side-by-side fiber. The ultraviolet transmittance of the modified PA6 side-by-side fiber solution in the UVA band (320～400 nm) was

收稿日期：2019－01－14　　网络出版日期：2019－03－30
作者简介：赖慧玲(1993－　)，女，江西赣州人，硕士研究生，主要从事高分子改性、加工技术方面的研究。
通信作者：张顺花，E-mail：zshhzj@zstu.edu.cn

20%～35% lower than that of the pure PA6 fiber.

Key words: framework silicate; side-by-side fiber; mechanical property; crystallization property; boiling water shrinkage; UV absorption property

0 引 言

合成纤维因其具有强度高、弹性好、耐化学腐蚀和耐虫蛀等优点,在民用、军用、工业领域均有广泛应用[1]。作为常用的合成纤维之一,聚酰胺 6 以其质轻、耐磨性、吸湿性和回弹性能良好等特点成为锦纶中产量最大的产品,在服装用领域有较好的应用[2-4]。自 20 世纪以来,由于氟氯碳化物产品的大量使用,地球表面的臭氧层遭到严重的破坏,使得照射到地球地面的紫外线增加。研究表明,紫外线对人体的伤害主要表现为对皮肤的伤害,轻者皮肤灼伤,严重则可能诱发皮肤癌[5]。所以近年来对于紫外防护用品,诸如帐篷、太阳伞、防晒衣等的市场需求量大量增加。据研究发现,以韩国产天然长石类黏土矿物为原料,经特殊方法制备得到的 QE 粉末具有蓄热保温、吸湿、紫外吸收等功能[6-7]。林启松等[8]将 QE 粉对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行复合改性,研究表明 QE 粉的加入改善了聚酯纤维的吸湿性能,提高了纤维的抗静电性能以及抗紫外性能。Bahng 等[7]研究表明,在纺织纤维中加入 QE 粉末,可以使纤维的蓄热及保温功能优于其他普通纤维纺织品。本文尝试用 QE 填充改性聚酰胺 6,制备 QE 改性聚酰胺 6 复合纤维,并探讨其回弹性、结晶性、沸水收缩率和纺丝性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

PA6 切片:纤维级,半消光,相对粘度 2.4,产地为中国浙江;QE 粉:粒径 900～1000 nm,产地为韩国。

1.2 QE/PA6 并列纤维的制备

将干燥后的 PA6 切片和 QE 粉末按一定比例混合并充分搅拌均匀,得到 QE 粉质量分数为 20% 的混合料。然后经 TSE-30 A 型双螺杆挤出、造粒,得到 QE/PA6 母粒。

采用复合纺丝方法,经纺丝、牵伸一步法制备 QE/PA6 并列纤维,QE 粉添加到并列纤维的一支中,质量分数分别为 0 wt%、2 wt%。纺丝温度为 250 ℃,纺丝速度为 3950 m/min,牵伸比为 1.14,热定型温度为 150 ℃,卷绕速度为 4500 m/min。纺丝工艺流程为:

$$\left.\begin{array}{l}\text{纯 PA6 干切片}\rightarrow\text{熔融}\rightarrow\text{计量}\\ \text{改性 PA6}\rightarrow\text{熔融}\rightarrow\text{计量}\end{array}\right\}\rightarrow\text{并列复合纺丝}$$

→冷却成型→上油→热牵伸→卷绕→FDY 成品。

1.3 QE/PA6 改性纤维的测试

1.3.1 纤维的形貌观察

QE/PA6 纤维经酒精洗涤后,采用德国 Zeiss 公司的 Ultra55 型热场发射扫描电子显微镜观察 QE/PA6 并列纤维的表面形貌,加速电压为 3 kV,放大倍数为 1500 倍。采用 Leica DMLP 型偏光显微镜观察 QE/PA6 纤维的横截面的形貌,放大倍数为 1000 倍。

1.3.2 强伸度测试

采用 XL-2 纱线强伸度仪对纤维强伸性能进行测试,夹持距离为 250 mm,拉伸速度为 250 mm/min,预加张力为 0.05 cN/dtex。

1.3.3 QE/PA6 并列纤维的拉伸回弹性测定

采用 XL-2 纱线强伸度仪测试纤维的回弹性能,分别将纤维拉伸至 3.0%、5.0%、7.0%,夹持距离为 250 mm,拉伸速度为 250 mm/min,预加张力为 0.05 cN/dtex,停顿时间为 30 s,回复时间为 90 s。并按式(1)计算拉伸回弹率 E_r:

$$E_r/\% = \frac{\varepsilon_{弹}}{\varepsilon_{总}} \times 100 = \frac{\varepsilon_{总} - \varepsilon_{塑}}{\varepsilon_{总}} \times 100 \qquad (1)$$

其中:$\varepsilon_{弹}$为可回复的弹性伸长,cm;$\varepsilon_{塑}$为不能回复的塑性伸长或剩余伸长,cm;$\varepsilon_{总}$为总伸长,cm。

1.3.4 QE/PA6 并列纤维的吸湿性能测定

使用长尺量取长度为 35 cm 的纤维 5 次,然后对纤维施加适当捻度,得到测试所需纤维,在纤维表面涂覆分散红染料粉末,再将纤维垂直悬挂,将纤维末端浸没在水中,每 3 min 记录一次水的爬杆高度。

1.3.5 QE/PA6 并列纤维的结晶性能测定

XRD 分析:将纤维剪碎,长度约 1 mm,采用德国 burker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪,测试采用 Cu 靶,扫描范围 5°～50°,扫描速度 2°/min。

DSC 分析:采用瑞士 Mettler-Toledo 公司的 DSC1 型差示扫描量热仪,称取纤维约 5 mg,在氮气氛围下进行测试,升温速率 10 ℃/min,温度范围 25～270 ℃。

1.3.6 QE/PA6 并列纤维的热收缩性能测定

依据 GB/T 6505－2001《合成纤维长丝热收缩

率试验方法》进行测试。预加张力为(0.10±0.01) cN/dtex，待 30 s 后，读取试样煮沸前长度 L_0，将并列纤维在沸水中分别处理 10、20、30 min 和 40 min。在空气中自然晾干 2 h，在用刻度尺测量试样沸水处理后的长度 L_1。

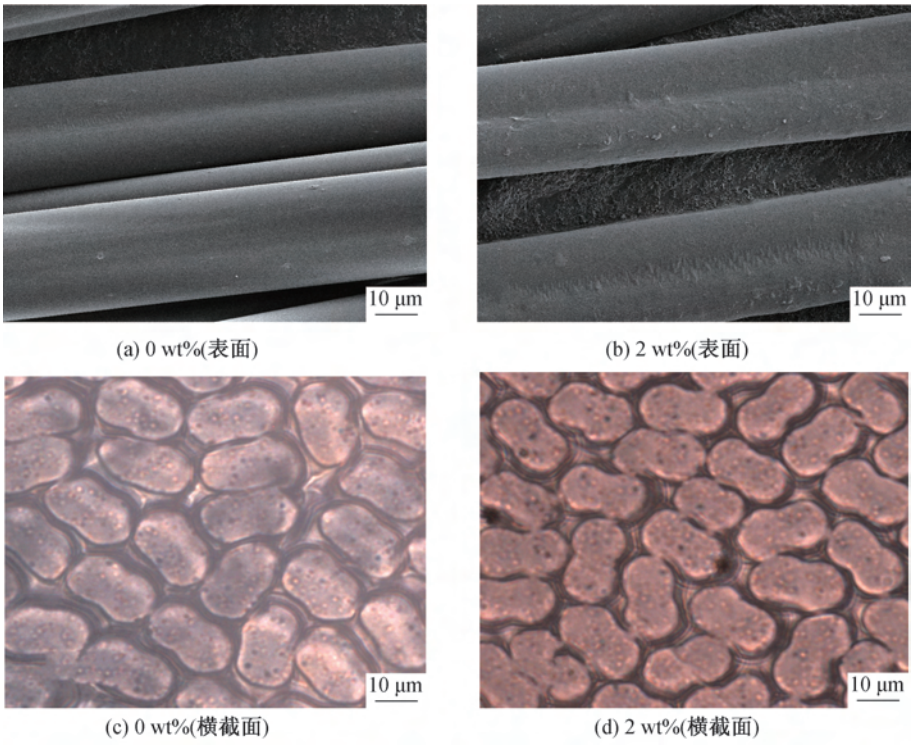
1.3.7　QE/PA6 并列纤维的紫外吸收性能测定

将纤维试样溶解在一定浓度的浓硫酸中，采用日本 Hitachi 公司的 U-3900 型紫外分光光度计对溶液的紫外吸收性能进行测试。测试区间为 400～200 nm。

2　结果与讨论

2.1　纤维的表面形貌分析

量子能微粒(QE 粉)是以韩国特有的五色长石黏土矿物为原料，经粉碎、分离提纯、煅烧、发酵以及干燥等特殊工艺制备得到的架状硅酸盐材料，由 X 射线能谱分析分析可得：其主要有铝元素、硅元素和氧元素组成，此外还含有少量钠、钙、铁等金属阳离子，属于硅酸盐复合材料[2]。图 1 所示为 QE/PA6 并列纤维形貌图，图 1(a)、(c)所示为纯 PA6 并列纤维，图 1(b)、(d)所示为改性 PA6 并列纤维，其中并列纤维的一支中含有质量分数为 2 wt%的 QE 粉。由图 1(a)、(b)可知，QE/PA6 并列纤维中间均有凹槽，纯 PA6 并列纤维表面较光滑，改性 PA6 并列纤维表面可观察到部分 QE 粉微粒，且分布较均匀，由此说明 PA6 并列纤维成功负载 QE 粉微粒。由图 1(c)、(d)可观察到，并列纤维呈现花生状。



(a) 0 wt%(表面)　(b) 2 wt%(表面)

(c) 0 wt%(横截面)　(d) 2 wt%(横截面)

图 1　QE/PA6 并列纤维形貌

2.2　QE/PA6 并列纤维的力学性能分析

表 1 所示为 QE 粉微粒添加前后 QE/PA6 并列纤维的力学性能。由表 1 可知，在同样的纺丝牵伸工艺条件下，加入 QE 粉之后，纤维的断裂伸长率和断裂比功提高。纯 PA6 与改性 PA6 并列纤维(QE 粉含量为 2 wt%)的断裂伸长率分别为 29.1%、43.5%；加入 QE 粉之后的纤维的断裂比功为 1.70 cN/dtex，较纯 PA6 纤维提高了 70%，说明 QE 粉的加入提高了 PA6 并列纤维的韧性。本实验中，借助于企业 PA6 并列纤维成熟的纺丝工艺进行纺丝实验，QE 改性 PA6 并列纤维的工艺条件有待进一步摸索。

表 1　QE/PA6 并列纤维的力学性能

QE 粉含量/wt%	线密度/dtex	模量/(cN·dtex^{-1})	断裂强度/(cN·dtex^{-1})	断裂伸长率/%	断裂比功/(cN·dtex^{-1})
0	44.20	48.60	4.70	29.1	1.00
2	45.30	36.20	4.98	43.5	1.70

2.3 QE/PA6 纤维的拉伸回弹性能分析

纤维的回弹性是纺织纤维一项重要的力学性质,表征了纤维的变形恢复能力,对纺织品的耐磨性、抗折皱性、手感、尺寸稳定性、耐冲击性能和耐疲劳性能有重要影响。其主要由松弛时间较短的高弹形变(急弹性形变)和剩余形变表征,剩余形变包括缓弹性形变和不可回复的塑性形变。剩余形变越小,即剩余伸长率越小,纤维的回弹性越好。

图 2 表示不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维弹性回复性能,其中纤维定伸长率分别为 3.0%、5.0%、7.0%。不同定伸长率的 QE/PA6 并列纤维的弹性回复率结果列于表 2。由图 2 可以看出,在同一定伸长率下,纯 QE/PA6 并列纤维较 2 wt%的 QE/PA6 并列纤维承受更大的负荷,说明纯 PA6 并列纤维变形更难。由表 2 可知,当纤维定伸长率为 3.0%,QE 粉含量分别为 0 wt%、2 wt%时,并列纤维急弹性变形分别为 87.7%、73.8%,回弹性均为 100%;当定伸长率为 5.0%,QE 粉含量为 0 wt%、2 wt%时,纤维的急弹性变形分别为 81.8%、71.0%,回弹率分别为 100.0%、97.6%;当定伸长率为 7.0%,QE 粉含量为 0 wt%、2 wt%时,纤维的急弹性变形分别为 72.0%、65.4%,回弹率分别为 94.4%、89.6%。由此可见,添加了 QE 粉之后,纤维的急弹性变形有一定程度的下降,但仍维持在较高水平,回弹性基本不变。这说明 QE 粉的加入在一定程度上并不会影响 QE/PA6 并列纤维回弹性能。

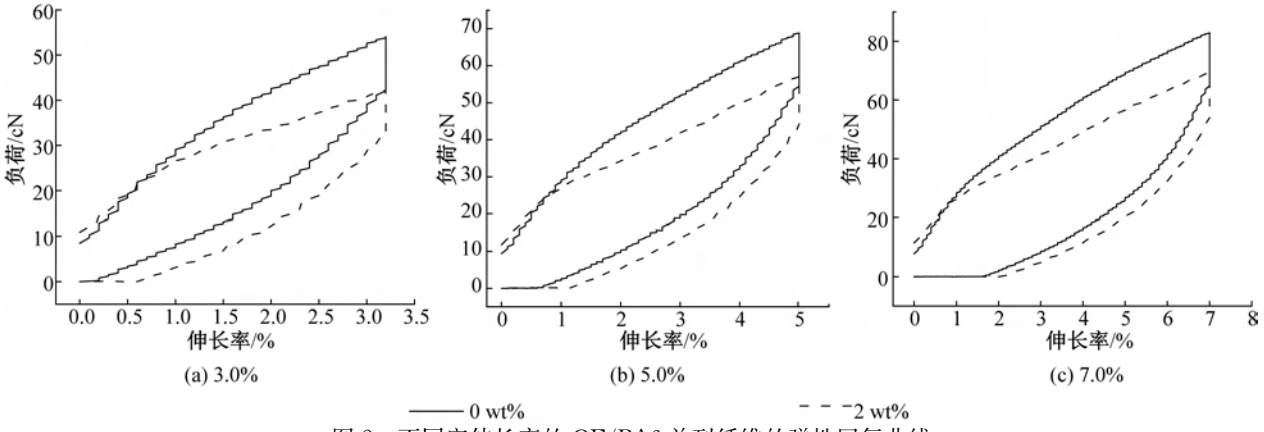


图 2 不同定伸长率的 QE/PA6 并列纤维的弹性回复曲线

表 2 不同 QE/PA6 并列纤维的弹性回复率

定伸长率/%	QE 粉含量/wt%	急弹性变形 E_i/%	塑性变形 E_p/%	缓弹性变形 E_s/%	回弹率 E_r/%
3.0	0	87.7	0.0	12.4	100.0
	2	73.8	0.0	26.2	100.0
5.0	0	81.8	0.0	18.2	100.0
	2	71.0	2.4	26.6	97.6
7.0	0	72.0	5.6	22.3	94.4
	2	65.4	10.4	24.3	89.6

2.4 QE/PA6 并列纤维的吸湿性能分析

图 3 所示为 QE/PA6 并列纤维的吸湿爬杆曲线。由图 3 可知,加入了 QE 粉的纤维中,在纤维浸入水中后的 20 min 内,水的爬杆速度明显快于未加入 QE 粉末的纤维,在时间为 18 min 时,未改性纤维的爬杆高度基本保持在 5.6 cm,而改性纤维的爬杆高度在时间为 21 min 时才维持在 7.5 cm,这说明 QE 粉提高了纤维的吸湿性能,由于 PA6 的特殊结构,其在未添加 QE 粉时吸湿能力就较强,容易在加工过程过程中由于因为吸水问题而发生降解,所以使用 QE 改性 PA6 制备 QE/PA6 并列纤维过程中,应注意因为 QE 粉的吸湿问题而影响 QE/PA6 并列纤维的纺制。

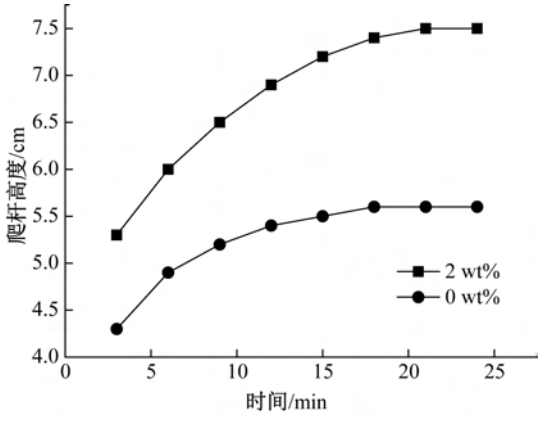


图 3 QE/PA6 并列纤维的吸湿爬杆曲线

2.5　QE/PA6 并列纤维的结晶性能分析

PA6 在不同的热处理条件下可以形成 α 晶型和 γ 晶型。QE/PA6 并列纤维的 XRD 谱图如图 4 所示，图中 ΔH_m 为熔融热焓。由图 4 可知，QE/PA6 并列纤维在 2θ 值为 21.9°左右有一个非常强的 γ 晶型峰，QE 粉的加入不会改变纤维的晶型结构，改性 PA6 并列纤维衍射峰较纯 PA6 并列丝尖锐，说明 QE 粉可以诱发 PA6 形成比较完整的 γ 晶型。

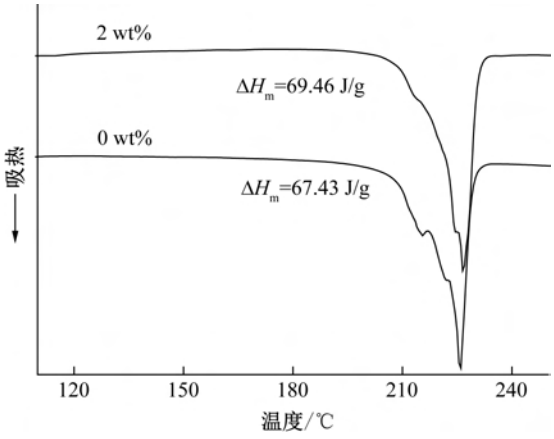


图 4　不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的 XRD 谱图

图 5 所示为不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的熔融曲线，可知，两种纤维的熔融温度基本相同，而改性 PA6 熔融峰的峰型比纯 PA6 的尖锐，表明改性 PA6 的结晶结构更为完善；纯 PA6 与改性 PA6 并列纤维的熔融热焓分别为为 67.43、69.46 J/g，结晶度 X_c 由式(2)计算得去：

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0(1-\varphi)} \times 100 \qquad (2)$$

其中：φ 为刚性粒子的质量分数，wt%；ΔH_0 表示聚合物结晶度为 100%时的熔融热焓，J/g；ΔH_m 为聚合物质量分数为 φ 时的熔融热焓，J/g。已知聚酰胺 6 结晶度为 100%时熔融热焓值为 204.8 J/g。由式(2)可得：纯 PA6 复合并列纤维、改性 PA6 并列纤维结晶度分别为 32.92%、33.92%，即改性 PA6 并列纤维的结晶度大于纯 PA6 复合并列纤维，说明 QE 粉在结晶过程中起到了异相成核剂的作用。

2.6　QE/PA6 并列纤维的热收缩性能分析

纤维的热收缩是非晶区分子链发生解取向的过程，试验测试了不同热处理时间纤维的沸水收缩率，列于表 3。由表 3 可知，改性 PA6 并列纤维的的沸水收缩率低于纯 PA6 并列纤维，与前文纤维结晶度的测试结果相符，且随着热处理时间的增加，两种比例的并列纤维的热收缩率均是先逐渐增大，随后增加趋势趋于平缓。

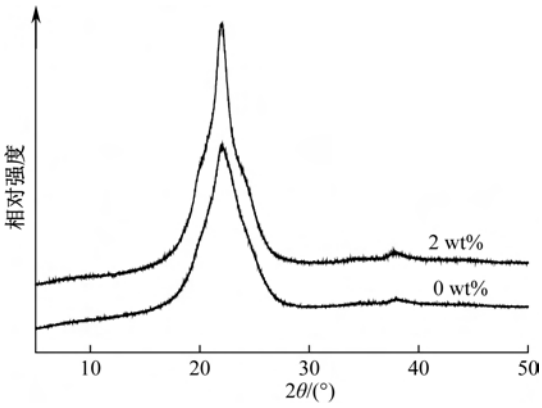


图 5　不同 QE 粉含量的 QE/PA6 并列纤维的熔融曲线

表 3　不同并列纤维在不同处理时间下的沸水收缩率　　%

样品	时间/min			
	10	20	30	40
纯 PA6 并列纤维	11.72	12.41	12.53	12.59
改性 PA6 并列纤维	9.56	10.17	10.25	10.30

2.7　QE/PA6 并列纤维的抗紫外性能分析

QE/PA6 并列纤维溶液在不同波长下的紫外吸收性能如图 6 所示，在波长低于 330 nm 时，改性 PA6 并列纤维溶液对紫外线的透过率均低于 40%。而纯 PA6 并列纤维溶液在波长为 280 nm 时对紫外光透过率达到 42.95%。其中在波长为 220～330 nm时，改性 PA6 并列纤维溶液对紫外线的透过率较纯 PA6 并列纤维降低了 40%～85%。改性 PA6 并列纤维溶液在 UVA 波段(320～400 nm)的透过率较纯 PA6 纤维降低了 20%～35%。说明改性 PA6 纤维较纯 PA6 纤维抗紫外性能有较明显的提升。

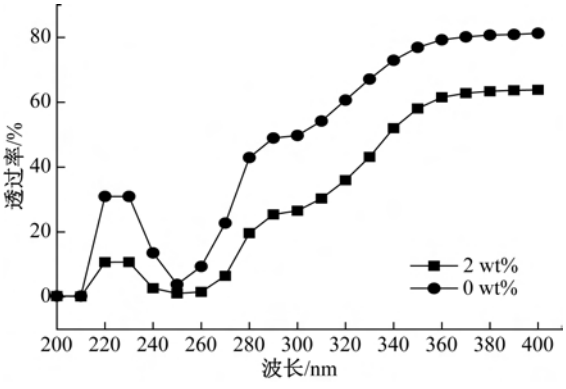


图 6　QE/PA6 纤维在不同波长下的紫外透过率

3　结　论

采用新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 制备得到并列纤维，并对纤维的形貌、结晶性能、沸水收缩率、吸

湿以及抗紫外等性能进行了测试,主要研究结果如下:

a)加入 2 wt%的 QE 粉基本不影响 QE/PA6 并列纤维的断裂强度与模量,其断裂伸长率升高,韧性增强;在一定程度上,QE 粉的加入并不会影响 QE/PA6 并列纤维的回弹性能;QE 粉的加入提高了 PA6 纤维的吸湿性能。

b)QE 粉的加入会诱发 PA6 形成更为完整的 γ 晶型;改性 PA6 并列纤维的沸水收缩率小于纯 PA6 并列纤维,且随着沸水处理时间越长,并列纤维的沸水收缩率增大趋势组件趋于平缓。与纯 PA6 并列纤维相比,改性 PA6 并列纤维的抗紫外性能有一定程度的提升。

参考文献:

[1] 毛雄亮,宁佐龙,郁萍华,等. 纳米云母改性聚酰胺 6 纤维的制备及其力学性能研究[J]. 现代纺织技术,2015,23(1):6-8.

[2] 赖慧玲,魏海江,林启松,等. 新型架状硅酸盐改性聚酰胺 6 的拉伸流变性能及其应用[J].浙江理工大学学报,2019,41(2):168-173.

[3] 周卫东. 改性聚酰胺纤维的开发现状及发展趋势[J]. 合成纤维工业,2014,37(1):60-65.

[4] 毛雄亮,张顺花,郁萍华,等. PA6/Mica 共混物流变性能的研究[J]. 现代纺织技术,2015,23(5):1-3.

[5] 王鹤童,徐兴亮,杨树娥. 抗紫外线 PA6 母粒及纤维的研制与开发[J]. 盐科学与化工,2018,47(6):7-9.

[6] 林启松,江力,汪凯,等. 新型改性聚酯的制备及其性能[J]. 纺织学报,2018,39(8):22-26.

[7] Bahng G W, Lee J D. Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms[J]. Textile Research Journal,2014,84(11):1220-1230.

[8] 林启松,张顺花,汪凯. 架状硅酸盐粉末改性聚酯纤维的制备及性能研究[J]. 现代纺织技术,2018,26(5):1-4.

(责任编辑:唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：769-775
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.010

Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的制备及其性能

郑　洋，孙　辉，于　斌
（浙江理工大学材料与纺织学院，杭州 310018）

摘　要：以1,2-二溴乙烷、4,4-联吡啶、醋酸铜为原料，聚丙烯(PP)和纤维素组成的双层水刺非织造材料为基底，通过溶剂热法制得Cu-MOF(铜基金属有机框架材料)/PP/纤维素复合水刺非织造材料。利用扫描电镜、X射线衍射、红外光谱仪等对复合材料的形貌和结构进行表征，并研究了其对水溶液中酸性橙7的去除能力。结果表明：Cu-MOF主要负载于非织造材料的纤维素表面上，且呈现花朵状；改性后，复合材料的拉伸强度断裂伸长率略有下降，拉伸模量基本没有变化；在60 min内，对浓度为5 mg/L的酸性橙7的去除率达到90%，经5次循环后的去除率仍在60%以上。

关键词：金属有机框架材料；非织造材料；溶剂热；染料去除
中图分类号：O643.36　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673-3851 (2019) 11-0769-07

Preparation and properties of Cu-MOF/PP/cellulose spunlaced nonwovens

ZHENG Yang, *SUN Hui*, *YU Bin*
(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310081, China)

Abstract: Cu-MOF/PP/cellulose spunlaced nonwovens were synthesized with the solvothermal method by using 1,2-dibromoethane, 4,4-bipyridine and copper acetate as raw materials and the double spunlaced nonwoven composed of polypropylene (PP) layer and cellulose layer as substrates. The morphology and structure of the Cu-MOF/PP/cellulose composite were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and so on. Then the removal ability of the composite for acid orange 7 in aqueous solution was studied. The results showed that the Cu-MOF was mainly loaded on the cellulose surface of the nonwoven material, and presented the flower shape. After the modification, the tensile strength and elongation at break of the composites decreased slightly, while its tensile modulus remained unchanged. Within 60 minutes, the removal rate of the composite for aid orange 7 with concentration of 5 mg/L reached 90%. After five cycles, the removal rate of the composite was still over 60%.

Key words: metal organic framework material; nonwoven material; solvothermal method; dye removal

0　引　言

金属有机框架材料(Metal organic framework，MOF)是一种由金属离子或团簇同有机配体通过自组装配位形成的多孔材料，因具备优异的吸附和催化性能[1-3]，引起了研究者们的兴趣。由于其配体和金属离子来源的选择具有多样性，MOF材料拥有庞大的家族成员。根据金属来源不同，它可以分为

收稿日期：2019－03－01　　网络出版日期：2019－04－01
基金项目：浙江省自然科学基金项目(LY19E030011)；国家自然科学基金项目(51203141)；浙江省公益技术应用研究项目(2017C33077)
作者简介：郑　洋(1993－　)，男，浙江台州人，硕士研究生，主要从事非织造材料改性方面的研究。
通信作者：于　斌，E-mail：yubin7712@163.com

铁基类、铜基类、锌基类等。其中,铜基金属有机框架材料(Cu-MOF)属于较早被合成制得的一种MOF 材料,得到了广泛的关注。

近年来,随着工农业的不断发展,未经处理的废水排放为生态环境和人类健康造成了严重危害。考虑到 Cu-MOF 在吸附和催化方面的优异性能,一些学者将其用于水体中有机染料的去除研究。如,李庆等[4]以硝酸铜和 2,6-二(4-羧基苯)-4-(三氟甲氧基)苯胺为原料制备 Cu-MOF,经测试发现,该 MOF 对阳离子艳红 5GN 染料的吸附率可达 98.8%;高霞等[5]以十六烷基三甲基溴化铵为模板制备了多孔级 Cu-MOF,这种材料对结晶紫染料的降解率高达 94.6%;Han 等[6]通过水热法合成了一种 $Cu_2(2,2'\text{-bipy})_2(pfbz)_4$,研究发现,在 H_2O_2 存在的条件下,这种 MOF 材料在 15 min 内对甲基橙的去除率为 85%。可见,Cu-MOF 材料在用于被污染水体中有机染料的去除方面,取得了较好的效果。

然而,由于 MOF 材料一般都呈现粉末状,这使得它们在用于废水处理后回收困难。将其负载在具有一定形状的织物基材上是一种较为理想的解决方式。非织造材料产量大、价格低,且具有良好的力学性能,目前已在液体过滤、处理方面有所应用,如 Liu 等[7]用 PDA 对 PP 非织造材料进行表面修饰,吸附水体中的重金属。因此,可以对非织造材料进行 MOF 材料的表面固定负载。这不但实现了非织造材料的表面功能化改性,扩大其应用范围,也有利于 MOF 材料的回收。一些学者在这方面也做了研究和探讨:Lee 等[8]采用原子沉积法在聚丙烯纤维表面覆盖金属氧化物,从而在非织造材料表面合成 UiO-66-NH_2,可用于去除水体中的对氧磷;Lu 等[9]用静电纺丝得到含有配体的聚丙烯腈纤维,再通过溶剂热法使 Zr-MOF 负载到纤维上,用于处理空气中的氯气。然而,这些复合材料中,用于负载的 MOF 材料很多是非铜离子源的,将 Cu-MOF 表面固定到非织造材料上用于水处理的相关研究较少。

本文以 1,2-二溴乙烷和 4,4-联吡啶为配体,醋酸铜作为金属离子源,通过原位生长的方式使 Cu-MOF 负载到 PP/纤维素双层水刺非织造材料上。并且利用扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱仪等表征了复合材料的形貌结构,用万能试验机测试了其力学性能,并对其对水溶液中酸性橙 7 染料的去除能力进行了研究。本文的研究为 Cu-MOF 的回收利用和其对非织造材料的功能化研究提供新思路。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

PP/纤维素水刺非织造材料(克重 70 g/m^2,杭州优标纺织有限公司生产);1,2-二溴乙烷(98%,麦克林公司);4,4-联吡啶(98%,上海阿拉丁公司);双氧水(30%,汉诺化工);酸性橙 7(AR,阿拉丁);乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、氢氧化钠(AR,麦克林);氯乙酸、无水醋酸铜(98%,麦克林)。

1.2 制备方法

1.2.1 PP/纤维素水刺非织造材料的预处理

为了增强 Cu-MOF 的负载牢度,先对非织造材料进行羧甲基化处理[10]。首先称取 10.00 g 氢氧化钠溶解于 90 mL 去离子水中,配置成质量分数为 10%的碱液。向碱液中加入约 2.50 g 的 PP/纤维素水刺非织造材料,在室温下浸渍 5 min。然后再加入氯乙酸 9.45 g,在 70 ℃恒温水浴条件下反应 3 h。最后将得到的非织造材料用醋酸溶液中和后,用酒精和去离子水洗涤 3 次,置于 60 ℃烘箱中烘干。

1.2.2 复合材料的制备

图 1 为复合材料的制备流程示意图。称取 4,4-联吡啶 7.80 g,溶解于 100 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,再向溶液中滴加 1,2-二溴乙烷 5 mL,搅拌均匀。将混合溶液在 70 ℃的温度条件下油浴加热 24 h。过滤后得到的灰色沉淀分别用 DMF 和甲醚洗涤 3 次,干燥,即可得到有机配体 bis-PyEtBr。

分别取 50 mL 的去离子水、无水乙醇和 DMF 混合均匀作为溶剂,再加入 0.38 g 醋酸铜和 1.14 g 配体,搅拌至完全溶解后转移至三颈烧瓶中。向溶液中加入处理后的 PP/纤维素非织造材料 1.00 g,在 130 ℃条件下反应 3 h,然后自然冷却至室温。将得到的产物分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次,超声 2 h 后,在真空烘箱中烘干,得到 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料。

1.3 仪器与设备

采用德国 Carl Zeiss AG 公司的 ULTRA55 型号的扫描电镜测试 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的形貌。采用 Bruker D8 型号的 X 射线衍射仪测定 XRD,使用 Cu Kα 射线,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 20°/min,扫描范围为 0~70°。采用美国热电公司 Nicolet 5700 型号的 FTIR 进行红外光谱分析,扫描范围为 500~4500 cm^{-1}。采用 METASH 公司的 UV-8000 型紫外-可见光分光光

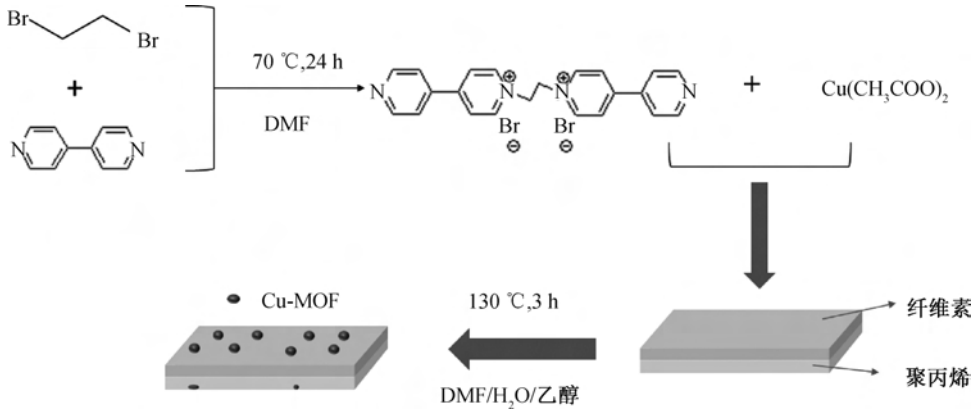


图 1　复合材料的制备流程

度仪测试染料的吸光度变化，非织造材料的面积为 1.0 cm×1.0 cm，酸性橙 7 溶液为 25 mL。采用万能试验机对 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的拉伸性能进行研究，将非织造材料裁剪成 1.5 cm×12.0 cm 的长条，厚度为 2.5 mm，拉伸速率为 5.0 mm/s，每组试样重复 3 次，取平均值。

2　结果与讨论

2.1　复合材料的形貌分析

图 2 为原非织造材料以及复合材料的 SEM 图。由图 2(a)与图 2(c)、图 2(b)与图 2(d)相互比较可以看出，经过改性之后，PP/纤维素水刺非织造材料表面明显有颗粒附着，这表明 Cu-MOF 通过原位生长的方式成功地负载到非织造材料上。对比图 2(c)和图 2(e)可以得出，Cu-MOF 更容易在纤维素表面生长，负载量更多，晶体更大。这是因为纤维素表面的羟基经过羧甲基化后，对 Cu 离子具有较强的吸附能力，为 MOF 晶体的生长提供了一个位点；而 PP 表面比较光滑，Cu-MOF 较难附着在表面，所以形成的晶体较小。图 2(e)为放大 8000 倍后的纤维素层表面，可以看出负载到非织造材料上的 Cu-MOF 有着独特的花状结构，而且孔道较为明显。

2.2　复合材料的 XRD 图谱分析

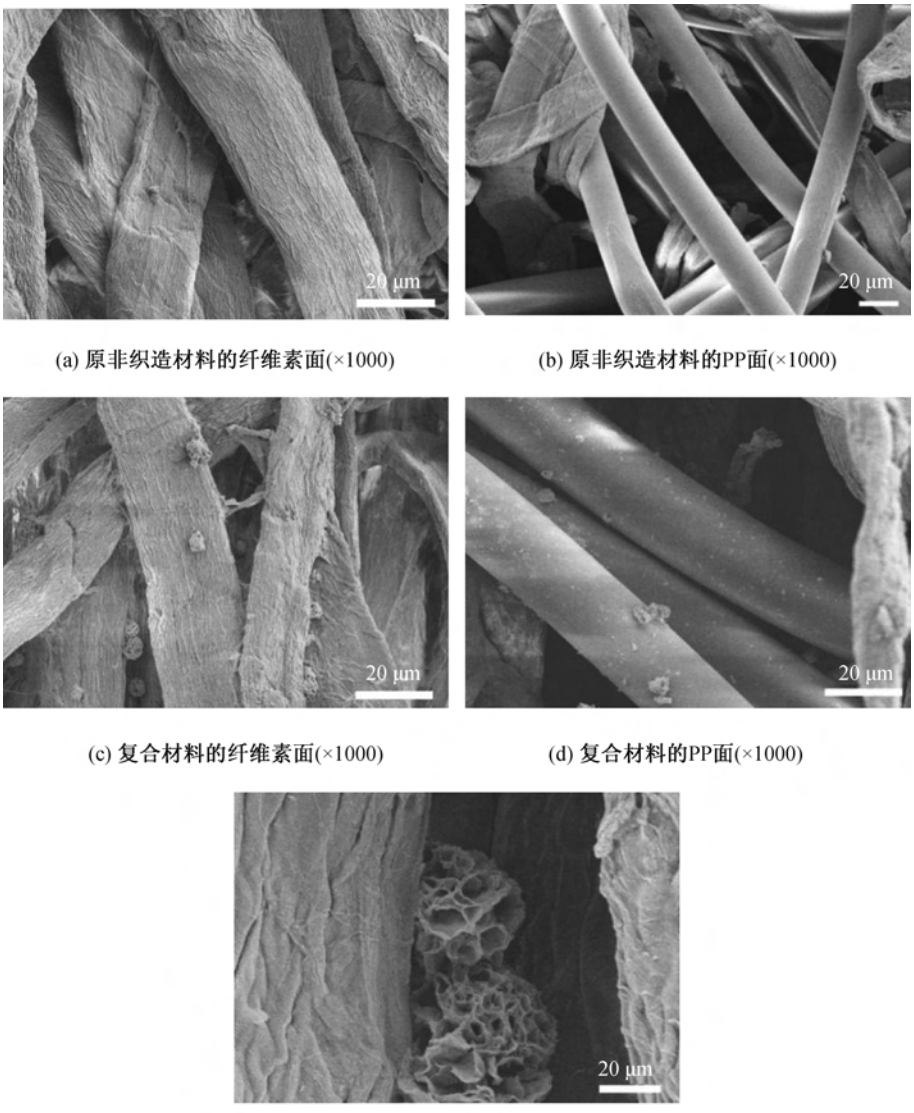
图 3 为三样品的纤维素面的 XRD 图谱。在复合材料的 XRD 谱图中，于 10.8°、15.8°、16.1°左右出现 Cu-MOF 特征峰，分别对应其(110)、(200)、(020)晶面，在 38.0°、44.5°处的衍射峰也与 Cu-MOF 的峰相对应，这说明 Cu-MOF 成功地负载于复合材料的表面。原非织造材料在 15°～23°左右存在一系列的峰，为纤维素的特征峰，而对于复合材料来说，这些特征峰的面积明显减小，这是因为 Cu-MOF 分布在纤维素表面，使其强度降低。

2.3　复合材料的红外光谱分析

图 4 是 Cu-MOF、原非织造材料以及复合材料的红外光谱图。Cu-MOF 在 3000 cm^{-1}的峰为甲基和亚甲基的伸缩振动峰，在 1500～1600 cm^{-1}的振动峰主要是 C—N 键和吡啶环的振动峰，1200～1400 cm^{-1}的峰为甲基和亚甲基的弯曲振动峰，而在 700～800 cm^{-1}的峰是 Cu—N 的振动峰，可以认为配体和 Cu 是通过 Cu—N 键的形式相连。与原非织造材料相比，复合材料在 800 cm^{-1}左右出现了新的峰，为 Cu—N 键的峰，这表明，经处理后非织造材料的表面成功地负载了 Cu-MOF。而在 1200 cm^{-1}处，甲基和亚甲基的峰面积减小，是因为纤维素上吸附 Cu-MOF，使其强度降低。

2.4　复合材料的力学性能分析

表 1 为原非织造材料与复合材料的拉伸性能对比。由于对非织造材料进行负载复合时经历一些物理和化学处理，可能会导致其力学强度下降，因此，需对负载后的复合材料的力学性能测试，并与原非织造材料进行对比。从表 1 可得，原 PP/纤维素水刺非织造材料的横向和纵向拉伸强度分别约为 4.6 MPa 和 5.9 MPa，而经过复合后，Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的拉伸强度略有下降。这是因为在制备复合材料时，非织造材料在有机溶剂浸泡下，短纤维间纠缠的紧密程度下降，而且高温处理也会使其纤维的力学强度降低，导致其拉伸强度降低。此外，跟原非织造材料相比，复合材料的断裂伸长率和模量均未有明显变化。这主要是因为，Cu-MOF 是通过原位生长的方式负载到纤维素表面上，只是纯粹地作为功能单体，并未起到增强的作用。由测试结果可以看出，跟原非织造材料比较，经 Cu-MOF 表面负载后，复合材料的拉伸强度略微降低，但其综合力学性能并未明显下降。



(a) 原非织造材料的纤维素面(×1000)

(b) 原非织造材料的PP面(×1000)

(c) 复合材料的纤维素面(×1000)

(d) 复合材料的PP面(×1000)

(e) 复合材料的纤维素面(×8000)

图 2 原非织造材料以及复合材料的 SEM 图

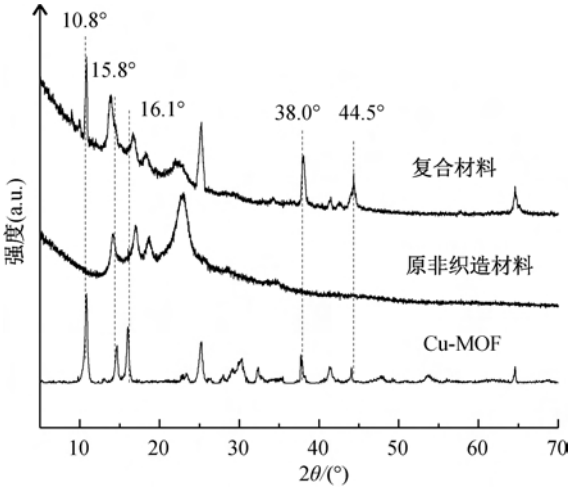


图 3 Cu-MOF、原非织造材料以及复合材料的纤维素面的 XRD 图谱

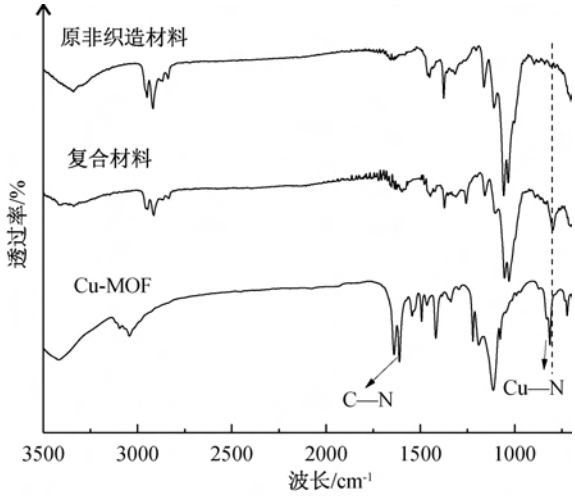


图 4 Cu-MOF、原非织造材料以及复合材料的红外光谱图

表 1　原非织造材料与复合材料材料的拉伸性能对比

名称	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		模量/MPa	
	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向
原非织造材料	4.6±0.2	5.9±0.3	22.1±0.2	32.8±0.2	42.7±4.3	49.9±3.5
复合材料	4.1±0.2	5.2±0.4	20.2±0.3	32.1±0.4	40.7±7.0	47.7±5.6

2.5　复合材料对酸性橙 7 染料的去除性能研究

2.5.1　不同形式的非织造材料对染料去除性能的影响

图 5 为加入复合材料以及 10 μL 双氧水时，5 mg/L酸性橙 7 溶液吸光度随时间的变化曲线。可以看出，在双氧水的帮助下，复合材料对酸性橙 7 染料具有较强的去除能力，溶液的吸光度明显下降，且未出现其他特征峰，说明酸性橙 7 被去除的比较彻底，无其他副产物生成。

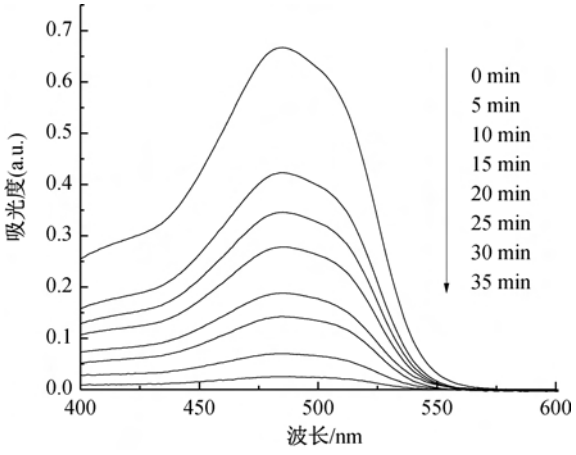


图 5　酸性橙 7 溶液吸光度随时间的变化

图 6 为双氧水，复合材料以及复合材料＋双氧水对酸性橙 7 的去除效果。控制条件为酸性橙 7 溶液 5 mg/L，添加的双氧水为 10 μL。由图 6 可以看出，原非织造材料在加了双氧水后，并没有展现出明显的染料去除效果，这是因为非织造材料既不与双氧水发生反应，也不存在吸附染料的能力，而双氧水虽然具有一定氧化性，但是由于添加量少，分解染料的效果较差；Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料能使酸性橙 7 的浓度出现小幅度降低，这是由于负载于非织造材料表面的 MOF 是多孔材料，能够吸附一定的染料；而 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料添加双氧水后，染料的浓度快速降低，在 30 min 内酸性橙 7 的去除率达到 90%以上。这是因为 MOF 能与双氧水反应，生成羟基自由基，形成了类 Fenton 体系[11]，表现出较强的催化降解能力。这说明，负载到非织造材料上后，Cu-MOF 仍然保持了较好的活性，能够赋予非织造材料一定的染料降解功能。

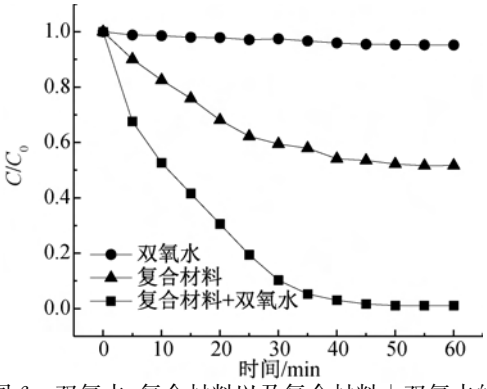


图 6　双氧水、复合材料以及复合材料＋双氧水的染料去除效果

2.5.2　双氧水添加量对复合材料染料去除性能的影响

图 7 为双氧水添加量对于酸性橙 7 催化降解速率的影响，双氧水的添加量分别为 10、15、20 μL 和 30 μL，酸性橙 7 溶液的浓度为 10 mg/L。随着双氧水的添加量增加（小于 30 μL），染料去除速率没有显著变化。理论上，随着双氧水的浓度增加，染料的降解速度应该增大，但是由于负载于非织造材料表面的 MOF 颗粒有限，在相同时间内，能参与 Fenton 反应的双氧水是一定的，高浓度的双氧水只能起到本身的氧化作用，自动分解为氧气和水，所以降解速率并没有得到明显提升；当双氧水的添加量过高时（大于 30 μL），双氧水会与羟基自由基反应，生成对有机物氧化活性较低的超氧自由基，而超氧自由基会进一步与羟基自由基反应生成氧气和水，反而导致降解速率降低[12]。其反应过程为式(1)和式(2)。

$$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (1)$$

$$\cdot OH + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2 \quad (2)$$

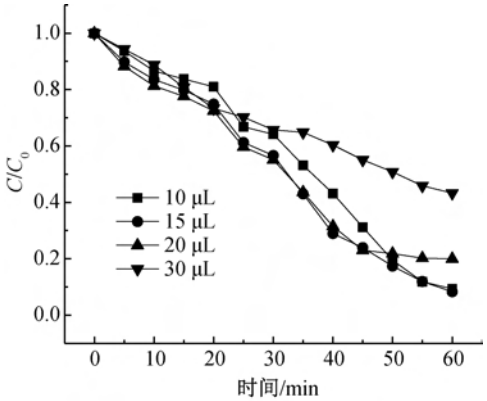


图 7　不同双氧水添加量对催化速率的影响

2.5.3 染料浓度对复合材料染料去除性能的影响

图 8 为不同的染料浓度对催化速率的影响,酸性橙 7 的浓度分别为 5、10、15、20 mg/L 和 30 mg/L,控制双氧水的添加量为 10 μL。可以看出,在双氧水添加量一定时,Cu-MOF/PP/纤维素非织造材料对于适宜浓度的酸性橙 7 溶液仍然保持了较强的降解能力,在 1 h 内去除率均达到了 80%以上。随着染料浓度的上升,去除率下降;当染料浓度达到 30 mg/L 时,染料降解速率急剧下降,这是因为 MOF 表面吸附了过多的染料分子,导致双氧水无法与之接触。这时主要是 MOF 发生了吸附作用,其对染料分子的去除效果明显下降。

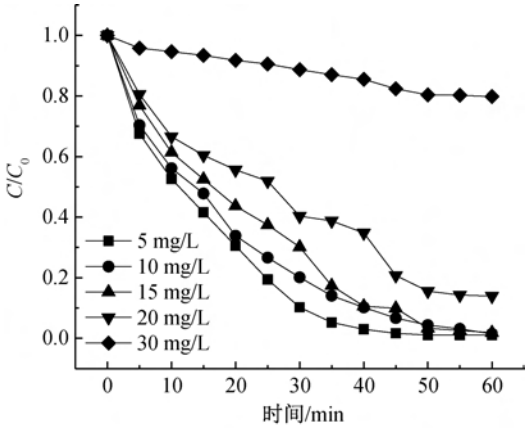


图 8 不同染料浓度对催化速率的影响

2.5.4 复合材料的可重复性研究

图 9 为重复使用次数对 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料染料去除率的影响,控制双氧水的添加量为 10 μL,酸性橙 7 的浓度为 5 mg/L。在每次催化降解后,将复合材料捞出,用乙醇和去离子水洗涤,然后再置于真空烘箱中,60 ℃烘干 8 h,重复染料实验 5 次。结果表明,在循环 5 次后 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料仍然具备染料去除效果,在 1 h 内的去除率为 61%,Cu-MOF 的负载具有一定的牢度。随着使用次数的增加,去除率有一定降低,这可能是因为多次使用后,有部分 MOF 脱落,以及染料吸附于 MOF 表面,导致性能降低。

3 结 论

本文通过原位生长法将 Cu-MOF 负载于 PP/纤维素水刺非织造材料上,不仅实现了非织造材料的功能化,扩宽了应用范围,同时也能够更容易回收 MOF 材料。复合材料展现出染料去除性能和良好的力学性能,在印染废水处理领域中具备一定的应用前景。主要结论如下:

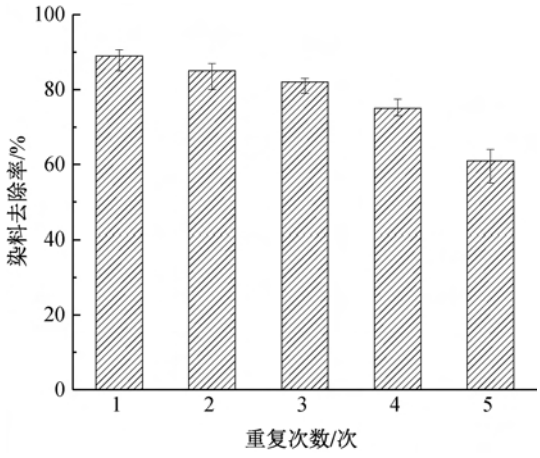


图 9 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料的可重复性

a)SEM、XRD、红外图谱等结果表明,Cu-MOF 以花朵状结构成功地负载于非织造材料的表面上,且主要分布于纤维素面。

b)拉伸测试表明,跟原非织造材料相较,制备的 Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料仍保持较好的力学性能,纵向的拉伸强力为 5.2 MPa。

c)染料去除测试表明,Cu-MOF/PP/纤维素水刺非织造材料对水溶液中的酸性橙 7 具有良好的催化降解能力。随着双氧水添加量的升高,催化降解速率先基本不变后降低;随着染料浓度的升高,催化速率降低。最适宜的条件为添加 10 μL 双氧水,酸性橙 7 浓度为 5 mg/L。在 5 次循环后,酸性橙 7 的去除率保持在 60%以上。

参考文献:

[1] Petit C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, 20: 132-142.

[2] Li H, Wang K C, Sun Y J, et al. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks[J]. Materials Today, 2018, 21(2): 108-121.

[3] Al-Jadir T M, Siperstein F R. The influence of the pore size in Metal-Organic Frameworks in adsorption and separation of hydrogen sulphide: A molecular simulation study[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 271: 160-168.

[4] 李庆, 张莹, 樊增禄, 等. Cu-有机骨架对染料废水的吸附和可见光降解[J]. 纺织学报, 2018, 39(2): 112-118.

[5] 高霞, 张国春, 乔成芳. Cu-MOFs 固定化酶制备及染料降解应用研究[J]. 商洛学院学报, 2018, 137(4): 30-36.

[6] Han L J, Kong Y J, Yan T J, et al. A new five-

coordinated copper compound for efficient degradation of methyl orange and Congo red in the absence of UV-visible radiation[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(46): 18566-18571.

[7] Liu K, Zhou N Y, Xie C X, et al. Design dopamine-modified polypropylene fibers towards removal of heavy metal ions from water[J]. Aip Advances, 2017, 7(4): 898-906.

[8] Lee D T, Zhao J, Peterson G W, et al. Catalytic "MOF-Cloth" formed via directed supramolecular assembly of UiO-66-NH_2 crystals on atomic layer deposition-coated textiles for rapid degradation of chemical warfare agent simulants[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(11): 4894-4903.

[9] Lu A X, Ploskonka A M, Tovar T M, et al. Direct surface growth of UIO-66-NH_2 on polyacrylonitrile nanofibers for efficient toxic chemical removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(49): 14502-14506.

[10] Silva Pinto M, Sierra-Avila C A, Hinestroza J P. In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: cotton[J]. Cellulose, 2012, 19(5): 1771-1779.

[11] Cheng M, Lai C, Liu Y, et al. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 368: 80-92.

[12] Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, et al. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe_0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(1/2): 131-139.

(责任编辑:唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：776-785
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.011

锶磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶复合支架制备及其生物性能探究

刘乐云[a]，冯诗璇[a]，王耐艳[b]，郑莹莹[a]
（浙江理工大学，a.理学院；b.材料与纺织学院，杭州 310018）

摘　要：为了模拟自然骨的成分以及进一步提高材料的生物活性，制备羟基磷灰石@壳聚糖@明胶和锶磷灰石@壳聚糖@明胶复合支架，并对两种材料的生物性能进行表征。通过同轴电纺制备核壳结构的壳聚糖@明胶纤维；并采用化学沉积方法，在壳聚糖@明胶纤维表面沉积羟基磷灰石或锶磷灰石颗粒。结果显示：沉积锶磷灰石后，支架仍然能保持利于细胞生长的网状结构；细胞毒性实验和增殖实验结果表明，MG-63 细胞在支架材料上的存活率均超过 70%；与羟基磷灰石@壳聚糖@明胶复合支架相比，锶磷灰石@壳聚糖@明胶复合支架的细胞存活率更高，表明该材料确实促进细胞的生长和活性。因此锶磷灰石@壳聚糖@明胶复合支架有良好的骨组织工程应用前景。

关键词：壳聚糖；明胶；同轴电纺；锶磷灰石；骨组织工程；细胞培养
中图分类号：Q28　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0776-10

Preparation and biological properties of Strontium hydroxyapatite @Chitosan-PEO@Gelatin composite scaffold

LIU Leyun[a], *FENG Shixuan*[a], *WANG Naiyan*[b], *ZHENG Yingying*[a]
(a. School of Sciences; b. College of Materials and Textiles,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to simulate the composition of natural bone and further improve the biological activity of the materials, hydroxyapatite@chitosan@gelatin composite scaffolds and strontium apatite@chitosan@gelatin composite scaffolds were prepared and the biological properties of the two materials were then characterized. Chitosan@gelatin fibers with core-shell structure were prepared through coaxial electrospinning. Meanwhile, hydroxyapatite or Strontium apatite particles were deposited on the surface of chitosan@gelatin fibers by chemical deposit method. The results showed that after the deposition of strontium apatite on the surface of chitosan@gelatin fibers, the scaffolds could still maintain the network structure in favor of cell growth. Cytotoxicity test and proliferation test indicated that the survival rate of MG-63 cells on the scaffold exceeded 70%. Compared with HAP@CS@GEL composite scaffolds, SrHAP@CS@GEL composite scaffolds had higher cell survival rate, indicating that the materials can promote cell growth and activity. Therefore, the SrHAP@CS@GEL composite scaffolds have good promising application in bone tissue engineering.

Key words: chitosan; gelatin; coaxial electrospinning; Strontium apatite; bone tissue engineering; cell culturel

---

收稿日期：2019－01－17　　网络出版日期：2019－04－03
基金项目：国家自然科学基金项目(51603187)
作者简介：刘乐云(1994－　)，女，江西上饶人，硕士研究生，主要从事生物复合材料的制备及生物性能方面的研究。
通信作者：郑莹莹，E-mail：zhengyy1718@zstu.edu.cn

0 引　言

近年来，使用人工材料作为植入物，被认为是治疗骨损伤最有效的方法之一[1]。该方法能有效、特异性地向靶位点递送治疗细胞，避免传统细胞疗法的缺点，如较短细胞保留时间、较差细胞存活率等[2-3]。壳聚糖(Chitosan，CS)为甲壳素的衍生物，具有生物降解性[4-6]、生物相容性[7-9]、抗菌性[10-11]、促进伤口愈合性能[12-13]和生物粘附性[14-16]等优异性能。壳聚糖具有聚阳电解质性质，可纺性较差而无法进行高效同轴静电纺丝[17-19]，但将壳聚糖溶解在三氟乙酸或者乙酸中，或加入其他纺丝性能良好的合成聚合物，如聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)[20]、聚环氧乙烷(PEO)[21-22]、明胶[23]等，可提高壳聚糖的可纺性。由静电纺丝方法所形成的壳聚糖三维网络结构能够为细胞的生长提供场所，是一种很好的适用于组织工程学的细胞载体材料[21-23]。陈鹏[24]利用同轴技术制备CS-PEO@GEL纳米纤维，该材料将富含氨基基团的CS作为壳层，可有效发挥其促进矿化以及细胞粘附的功能。

羟基磷灰石与天然骨组成相似，具有较好的生物相容性和骨传导性，被广泛应用于骨损伤治疗[25-27]。羟基磷灰石与聚合物基质制备的复合材料受到广泛研究，该材料中的羟基磷灰石不仅改善聚合物基质的生化性质，而且有利于骨传导性、细胞增殖和分化[28]。壳聚糖和羟基磷灰石与天然骨的有机相和无机相成分相似，因此两者结合而获得复合材料具有较好的应用研究价值[29]。在复合纳米材料中引入 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 等金属离子以高材料的生物活性，可加速血管生成，模拟间充质干细胞(Mesenchymal stem cell，MSCs)的成骨分化[30-31]。在生物活性金属离子中，锶(Sr)离子能够增加新骨形成并抑制骨吸收，促进MSCs的成骨并阻断破骨细胞的增殖，在骨修复材料中受到广泛研究[32-33]。雷奈酸锶(SrR)是一种含有Sr的药物，通过口服直接进入身体，但在骨缺损部位的释放缺乏控制[34]。因此使用化学沉积法，模仿在纳米纤维表面沉积羟基磷灰石的方法来沉积锶磷灰石，可以避免Sr的不受控释放。选择 Sr^{2+} 离子替代 Ca^{2+} 在纳米纤维表面化学沉积锶磷灰石，具有广泛应用价值前景。然而，目前将锶和壳聚糖结合起来模拟人骨成分鲜有报道。

明胶和壳聚糖上的氨基和羧基发生类似于氨基酸缩合的反应，可形成一种类似于精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸序列，该序列是细胞外基质的一种特殊结构，细胞外基质的重要活性结构，提高材料的生物相容性[35]。同轴的结构能防止壳聚糖和明胶溶液共混导致溶液浓度过大而难以纺丝，通过化学沉积法在材料表面沉积锶磷灰石颗粒进一步提高生物活性，并与沉积羟基磷灰石做对比，与Ca相比，锶磷灰石中的Sr可以进一步促进骨细胞增殖分化[36]。

本文主要采用同轴静电纺丝技术制备壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维，通过化学沉积的方法制备锶磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶复合纳米材料，并分析测试锶磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶的生物学活性。

1 实验部分

1.1 实验材料

壳聚糖(CS，脱乙酰度95%以上，阿拉丁试剂)、明胶(GEL，Type Ⅰ，分析纯，阿拉丁试剂)、聚氧化乙烯(PEO，平均分子量为 3×10^5，阿拉丁试剂)、戊二醛(GA，50%，分析纯，阿拉丁试剂)、无水乙醇(分析纯，阿拉丁试剂)、冰醋酸(Ac，分析纯，杭州高晶精细化工有限公司)、无水氯化钙($CaCl_2$，分析纯，杭州高晶精细化工有限公司)、无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司)、硝酸锶($Sr(NO_3)_2$，分析纯，上海试一化学试剂有限公司)、磷酸盐缓冲液(PBS，HyClone)、人成骨肉瘤细胞(MG-63，中科院上海细胞库)、α-MEM培养基(南京碧云天生物技术研究所)和10%的小牛血清(南京碧云天生物技术研究所)。

1.2 壳聚糖-聚氧化乙烯/明胶核壳纤维的制备

1.2.1 纺丝液制备

称取0.60 g的壳聚糖粉末，将其加入到20 mL体积比为20%的冰醋酸溶液中，搅拌至完全溶解。取0.15 g聚氧化乙烯粉末加入上述的壳聚糖乙酸溶液中，搅拌至溶解，配置成同轴静电纺丝的壳层纺丝液。取6.15 g的明胶粉末，将其加入到20 mL浓度为20%的冰醋酸水溶液中，60 ℃水浴搅拌至完全溶解，配置成同轴静电纺丝的核层纺丝液。

1.2.2 同轴静电纺丝过程

选择18G(0.90 mm)和23G(0.33 mm)两种型号的同轴针头，静置消泡后的纺丝液通过20 mL的注射器与同轴针头连接并进行泵送(内外层纺丝液推动速度分别为0.5 mL/h和0.3 mL/h)；用一层0.50 mm厚的铝箔纸将滚筒收集器完全包裹起来并接地(接收器与针头顶端之间的距离是

15.00 cm)。纺丝过程中,针头加载 22 kV 的电压,滚筒收集器以 800 r/min 速度收集样品,室温下电纺,并将相对湿度保持在 40%。待溶液纺完后,收集铝箔纸上的纤维并将其放置于干燥箱中蒸发掉残留的乙酸溶剂,干燥温度为 80 ℃。将干燥后的纤维材料裁剪成 1 cm×1 cm 的大小,置于 4%的戊二醛乙醇溶液中交联 12 h。交联后的材料干燥备用。

1.3 化学沉积羟基磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维

化学沉积羟基磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维的方法参考文献[37],具体如下:分别配制 200 mL 浓度为 0.5 mol/mL 的氯化钙溶液和 0.3 mol/mL 的磷酸氢二钠溶液,搅拌均匀后备用;将交联后的壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶薄膜,放入氯化钙溶液中浸泡 10 min 后取出;放入 200 mL 的去离子水中漂洗 5 min,洗去表面多余的 Ca^{2+} 离子;再将薄膜放入磷酸氢二钠溶液中浸泡 10 min 后取出,放入 200 mL 的去离子水中漂洗 5 min,洗去表面多余的离子,即沉积完成。氨水调节氯化钙水溶液和磷酸氢二钠水溶液的 pH 值为 10。用无水乙醇洗去羟基磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶薄膜表面多余的去离子水,并将羟基磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶(HAP@CS-PEO@GEL)纳米纤维放入冷冻干燥机中干燥 6 h。

1.4 化学沉积锶磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维

配制 200 mL 0.5 mol/mL 的硝酸锶溶液和 0.3 mol/mL 的磷酸氢二钠溶液,将交联后的壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶薄膜依次放入硝酸锶溶液和磷酸氢二钠中,沉积方法与 1.3 中的方法相同。先将薄膜浸泡在硝酸锶水溶液中,再浸泡在磷酸氢二钠溶液中,最后将锶磷灰石@壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶(SrHAP@CS-PEO@GEL)纳米纤维放入冷冻干燥机中干燥 6 h。

1.5 材料表征

复合纳米纤维材料的微观结构采用扫描电子显微镜(SEM,日立公司,S-4800,加速电压为 10 kV)和透射电子显微镜(TEM,日本电子公司,JEM-2011,加速电压为 200 kV)进行表征;通过能量色散光谱法(EDS,英国 Oxford Instruments 公司,INCA)对材料表面区域进行成分分析;采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Discover,德国 Bruker 公司)研究材料的衍射图谱分析,扫描范围 $2\theta=10°\sim80°$,步长 0.02°。复合材料的表面基团及分子结构通过傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国热电公司,Nicolet 5700)获得,其中用溴化钾进行混合压片,光谱范围4000~600 cm^{-1},分辨率 0.09 cm^{-1}。采用热重分析仪(TGA,美国 PerkinElmer 公司,PYRIS 1)对复合纳米材料的成分及热稳定性进行分析,升温速率 10 ℃/min,升温范围为 20~700 ℃。

1.6 生物性能分析

1.6.1 细胞毒性测试

为了验证复合纳米纤维材料的细胞相容性,使用该材料浸提液对细胞进行培养,进行细胞毒性实验。具体实验方法如下:电纺样品经 70%乙醇水溶液灭菌后,用无菌 PBS 洗涤,干燥;在无菌条件下将样品转移到孔板中,加入 MEM 培养基浸泡并收集浸提液;将浓度为 5×10^4 个/mL 的 MG-63 细胞悬液接种在 96 孔板中(每孔 100 μL 细胞悬液),放入 5% CO_2 的培养箱内,在 37 ℃下培养 12 h;待细胞贴壁后,吸出孔板中的培养液,再加入 100 μL 的浸提液在培养箱中继续培养 24 h 和 48 h。对照组是将细胞在正常培养基中培养 24 h 和 48 h,空白组是纯培养基。每个样品有 5 个平行实验值。细胞活性可以通过 CCK-8 试剂盒进行检测,加入 CCK-8 试剂 1 h 后用酶标仪测定 490 nm 波长下细胞孔板上各孔吸光度,记录结果。为了更直观地观测细胞在浸提液中的生长情况,使用钙黄绿素和碘化吡啶荧光染料对细胞进行活死细胞荧光染色,使用激光共聚焦显微镜(日本奥林巴斯公司,FV1000-IX81)观察细胞染色情况。

1.6.2 细胞增殖测试

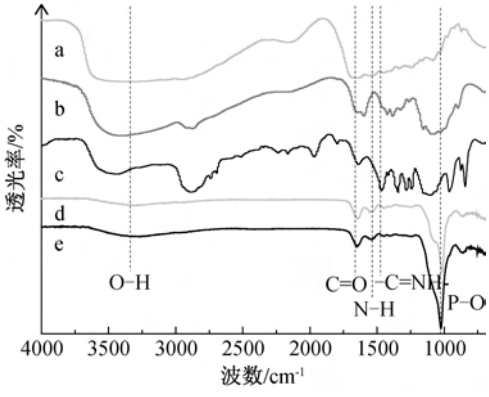
当细胞毒性测试显示材料低毒性时,为了进一步验证材料对细胞的增殖促进功能,将 MG-63 细胞接种在样品上共同培养 1、3、5 d 和 7 d 后观察细胞的存活状态及生长情况。材料使用医用乙醇浸泡 12 h 灭菌后,风干,将材料浸泡在培养基中 15 min 使其润湿备用;用消毒后的镊子将润湿后的材料放入 48 孔板中,骨肉瘤细胞(MG-63)以 1×10^5 个/mL 的细胞密度接种在 48 孔板中(每个孔板 250 μL 细胞悬液),将细胞放入 5% CO_2 的培养箱内在 37 ℃下培养 1、3、5 d 和 7 d;第 2、4 d 和 6 d 换液一次以保证细胞生长需要的营养,同时做对照组和空白组实验,对照组是将细胞在正常培养基中培养 1、3、5 d 和 7 d,而空白组是纯培养基。每个样品 5 个平行实验组。细胞活性可以在细胞培养 1、3、5 d 和 7 d 后通过 CCK-8 试剂盒进行检测。细胞在支架材料上

的形貌和生长状态可以通过扫描电镜进行观察。在复合纳米纤维支架材料上培养 1、3、5 d 和 7 d 后的细胞用 2.5%的戊二醛固定 20 min，梯度脱水处理后放入冷冻干燥机中干燥 6 h，取出，用扫描电子显微镜进行观察。

2　结果与讨论

2.1　热重和红外光谱分析

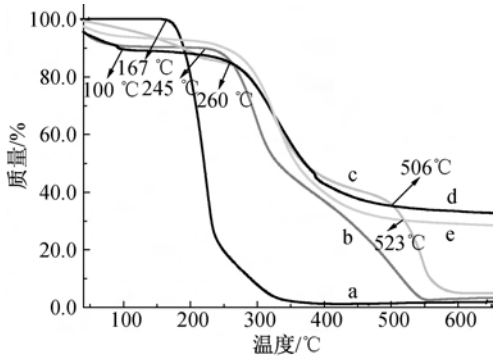
图 1 中 a—e 分别是 PEO、GEL、CS、HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的傅里叶红外光谱图。在 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的光谱图上，在 3300～3500 cm^{-1}处出现一个宽锋，该吸收峰属于 O－H 的伸缩振动峰，是壳聚糖与明胶形成分子内氢键形成的；在 1638 cm^{-1}处出现的吸收峰为酰胺Ⅰ带（C＝O）伸缩振动峰，为 CS 特征峰。在 1537 cm^{-1}处出现的吸收峰为酰胺Ⅱ带（N－H）伸缩振动峰，为 GEL 特征峰。在 1300～1400 cm^{-1}的光谱范围处出现一个新的吸收峰，是 CS-PEO@GEL 纳米纤维与 GA 成功交联产生的醛亚胺（－C＝NH－）吸收造成的[37]。在 1038 cm^{-1}处的新峰，是 P－O 伸缩振动引起的，说明复合材料中有 P－O 键，因此 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维中分别存在着 HAP 颗粒和 SrHAP 颗粒。



a.PEO；b.GEL；c.CS；d.HAP@CS-PEO@GEL；
e.SrHAP@CS-PEO@GEL

图 1　复合纳米纤维的傅里叶红外光谱图

采用热重分析对 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的组成及热性能进行表征，结果如图 2 所示。图 2 中的 a—e 分别为 PEO、CS、GEL、HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的热重曲线。由图 2 可知，PEO、CS 和 GEL 在 167、245 ℃和 260 ℃分别达到热分解温度，开始分解，到 600 ℃基本分解完毕。图 2 中 d 表明，40～120 ℃时，失重 11.6%，其原因可能是失去自由水以及结晶水导致的；120～506 ℃时，失重 53.3%，由于在此温度区间，PEO、CS、GEL 先后失重；而 506～700 ℃时，曲线平稳，残留 35.1%的质量为 HAP 颗粒；HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维中含有 11.6%的水，53.3%的有机物和 35.1%的 HAP。图 2 中 e 中表明，40～120 ℃时，复合纳米纤维材料失去自由水和结晶水，导致 9.8%的失重；120～523 ℃区间，由于 PEO、CS、GEL 先后分解导致失重 60.1%；523～700 ℃区间，曲线平稳，残留的 SrHAP 颗粒质量为 30.1%。与 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维相比，SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维中含有较多的有机物和较少的无机盐。

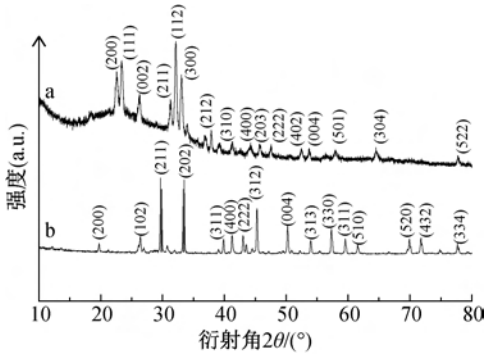


a.PEO；b.CS；c.GEL；d.HAP@CS-PEO@GEL；
e.SrHAP@CS-PEO@GEL

图 2　复合纳米纤维的的热重曲线

2.2　X 射线衍射分析

图 3 中 a 是 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的 X 射线衍射图谱，图 3 中 b 是 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维 X 射线衍射图谱。与 HAP 的标准 pdf 卡片（PDF＃09-0432）对比，图 3 图谱 a 中（200）、（111）、（002）、（211）、（112）、（300）、（212）、（310）、（400）、（203）、（222）、（402）、（004）、（501）、（304）、（522）晶面与 HAP 标准峰一一对应，为六方晶系。与 SrHAP 的标准 pdf 卡片（PDF＃33-1348）对比，图 3 中 b 的（200）、（102）、（211）、（202）、（311）、（400）、（222）、（312）、（004）、（313）、（330）、（311）、（510）、（520）、（432）、（334）晶面与 SrHAP 标准峰一一对应，为六方晶系。X 射线衍射分析结果显示，HAP 和 SrHAP 两种晶体分别成功沉积在 CS-PEO@GEL 纳米纤维表面，并且两种晶体均与天然骨的无机成分相似。

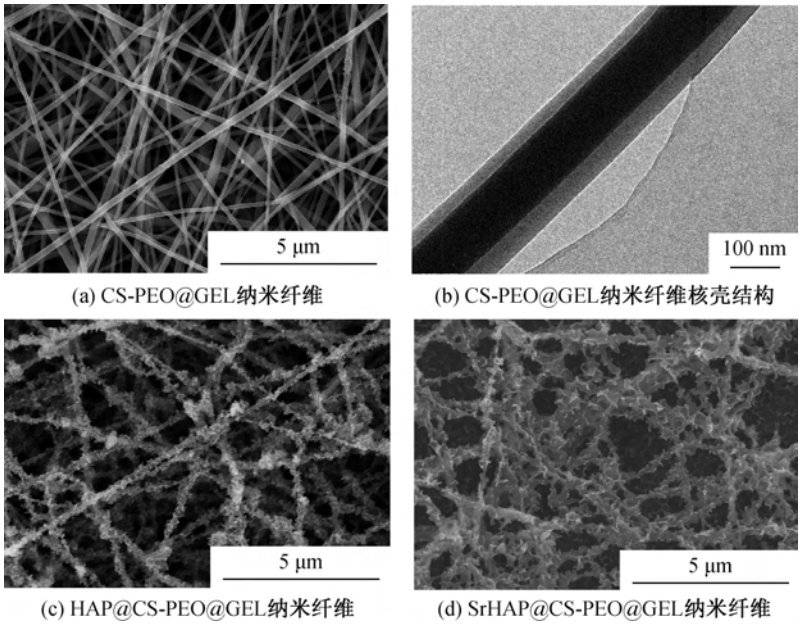


a.HAP@CS-PEO@GEL;b.SrHAP@CS-PEO@GEL

图 3 纤维复合材料的 X 射线衍射图谱

2.3 形貌和微结构分析

图 4 为复合材料的形貌进行分析结果。图 4(a)显示,CS-PEO@GEL 纳米纤维是由光滑均匀的纤维组成的,纤维之间形成三维网状结构。图 4(b)表明,纳米纤维有着明显的壳核结构,其直径约为 150 nm,该核壳结构能较好地模拟人骨细胞质基质,有利于细胞的吸附和增殖。图 4(c)表明,在光滑的纳米纤维表面附上一层片状结构,为 HAP 颗粒。图 4(d)显示,在光滑的纳米纤维表面覆盖层片状结构的 SrHAP 颗粒。

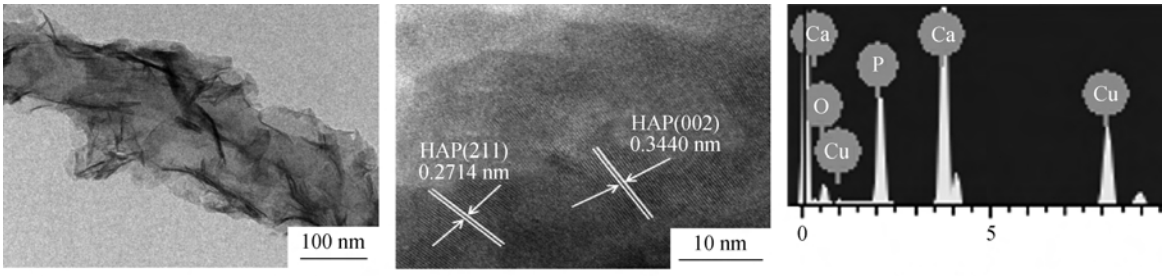


(a) CS-PEO@GEL纳米纤维 (b) CS-PEO@GEL纳米纤维核壳结构

(c) HAP@CS-PEO@GEL纳米纤维 (d) SrHAP@CS-PEO@GEL纳米纤维

图 4 复合纤维材料的形貌

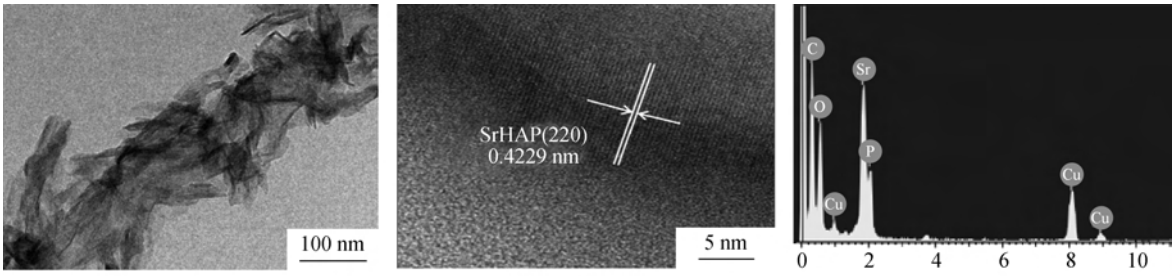
为了进一步探究纳米纤维材料的结构以及成分,采用透射电镜对纳米纤维材料进行表征,结果如图 5 所示。图 5 表明:透射电镜图显示 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维表面覆盖着大块的片层结构;高倍透射电镜图展示 0.2814 nm 和 0.3440 nm 的两个晶面间距,分别对应于 HAP(211)和(002)晶面的晶面条纹;能谱图表明材料表面的片层结构由 Ca、P、O 元素组成,进一步证实 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维材料表面是 HAP。



(a) HAP@CS-PEO@GEL的TEM图 (b) HAP@CS-PEO@GEL的HRTEM图 (c) HAP@CS-PEO@GEL的EDS图

图 5 HAP@CS-PEO@GEL 复合材料的透射电镜和能谱图

图 6 为 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的透射电镜图、高倍透射电镜图和能谱图。透射电镜图可观察到在纤维表面覆盖小块的片层结构;高倍透射电镜图显示 0.4229 nm 的两个晶面间距,分别对应于 SrHAP(220)晶面的晶面条纹;能谱图表明 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维表面的片层结构由 Sr、P 和 O 元素组成,进一步说明纳米纤维材料表面有 SrHAP 颗粒存在。



(a) SrHAP@CS-PEO@GEL的TEM图　(b) SrHAP@CS-PEO@GEL的HRTEM图　(c) SrHAP@CS-PEO@GEL的EDS图

图 6　SrHAP@CS-PEO@GEL 复合材料的透射电镜和能谱图

2.4　复合纳米材料的毒性测试

为了验证材料的细胞相容性，对复合纳米纤维材料进行毒性测试，结果如图 7 所示。图 7 为 MG-63 细胞在 CS-PEO@GEL、HAP@CS-PEO@GEL 和 SrHAP@CS-PEO@GEL 复合纳米材料的浸提液中培养 24 h 和 48 h 后的细胞存活率。图 7 表明，细胞在 CS-PEO@GEL 纳米纤维、HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的浸提液中培养 24 h 后的细胞活性分别为 68.44%、73.24%和 75.90%；培养 48 h 后，细胞活性提高到 88.66%、92.76%和 98.59%，高于体内毒性测试标准(ISO 10993—5:2009)，因此 3 种复合纳米材料的生物毒性较低，不影响细胞的生长，具有良好的生物相容性。HAP@CS-PEO@GEL 纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性高于 CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性，说明 HAP 和 SrHAP 可进一步提高生物活性。SrHAP@CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性高于 HAP@CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性。与培养 24 h 相比，细胞在 SrHAP@CS-PEO-GEL 纳米纤维上培养 48 h 后，活性提高 22.69%。而培养在 HAP@CS-PEO-GEL 纳米纤维上的活性 48 h 提高 19.52%。两者相差 3.17%。

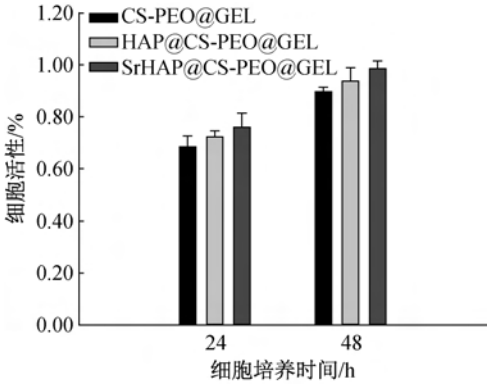


图 7　纳米纤维复合材料对 MG-63 细胞的毒性影响

为了更直观地观测细胞在浸提液中的生长情况，使用钙黄绿素和碘化吡啶荧光染料对培养在材料浸提液中的细胞进行活死细胞荧光染色，结果如图 8 所示(同一时间中左右分别是活细胞和死细胞的存活情况)。图 8 显示，同一时间的右图中几乎看不到死细胞的存在，进一步说明复合纳米材料的低毒性。SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维对应的活细胞数量较多，进一步证实 SrHAP 能提高 CS-PEO@GEL 纤维的生物活性，促进细胞的生长。

2.5　复合纳米材料对细胞增殖影响

复合纳米材料上细胞增殖结果如图 9 所示，图 9 为 MG-63 细胞在 CS-PEO@GEL、HAP@CS-PEO@GEL 和 SrHAP@CS-PEO@GEL 复合纳米材料上培养 1、3、5 d 和 7 d 后的细胞存活率。图 9 表明，细胞在 CS-PEO@GEL 纳米纤维、HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的浸提液中培养 1 d 后的细胞活性分别为 60.32%、60.00%和 58.42%；培养 3 d 后，细胞活性提高到 71.96%、78.09%和 84.10%；培养 5 d 后，细胞活性提高到 81.34%、89.48%和 103.31%；培养 7 d 后，细胞活性提高到 89.62%、103.69%和 116.57%；高于体内毒性测试标准(ISO 10993—5:2009)。细胞在复合材料上培养 1～7 d 内，细胞活性在 CS-PEO@GEL 纳米纤维、HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维上分别呈现出一个上升的趋势，说明细胞能在材料上生长增殖。HAP@CS-PEO@GEL 纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性高于 CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性，说明 HAP 和 SrHAP 可以进一步提高材料的生物活性。SrHAP@CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性高于 HAP@CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性，在 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维上的细胞活性(58.42%)一开始略低于其他两种材料上的细胞活性(60.32%和 60.00%)，但细胞的增殖速度却比其他两种材料上的细胞要快，其原因可能是开始材料上的 SrHAP 颗粒对细胞粘附有些影响；细胞成功粘附在材料表

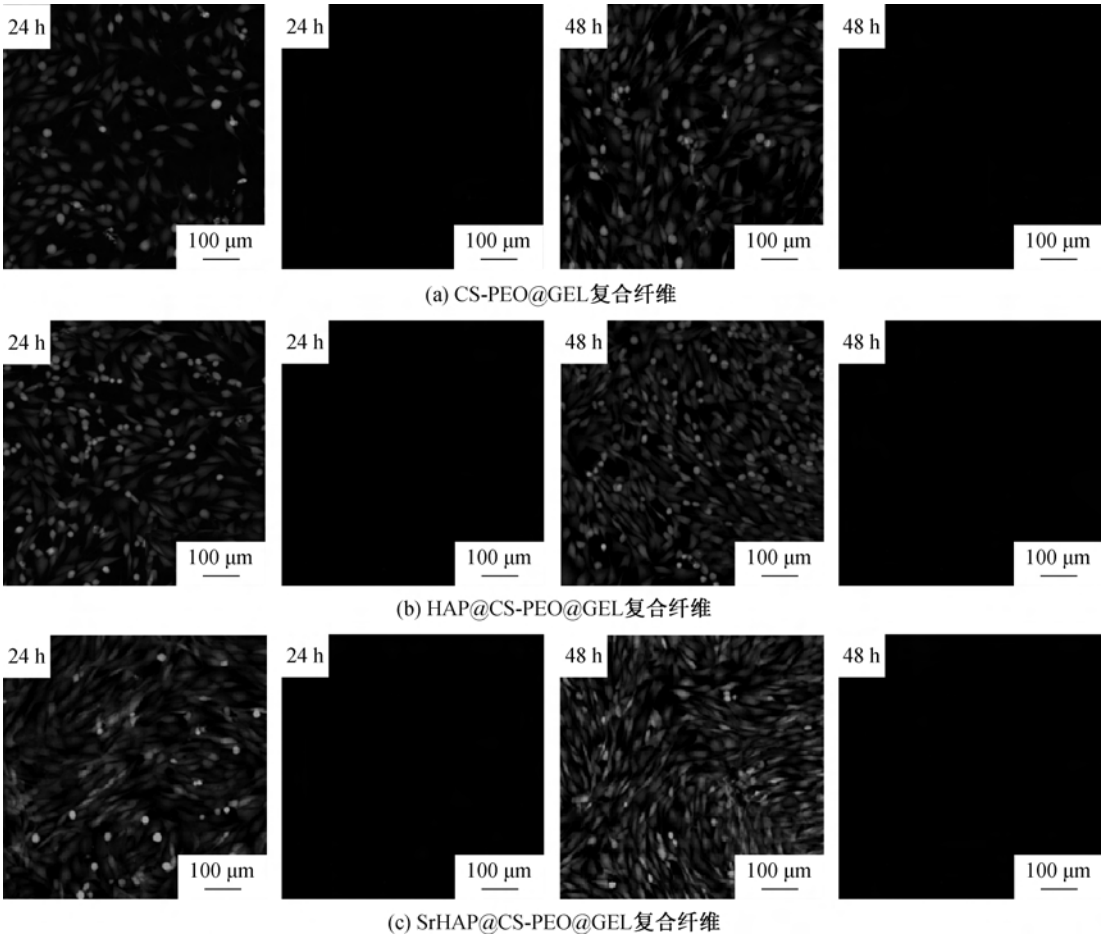


图 8 人骨肉瘤细胞 MG-63 在复合材料上培养后细胞染色结果

面后,SrHAP 能更好地促进细胞的增殖。MG-63 细胞在 SrHAP@CS-PEO@GEL 纤维表面培养 5 d 时,细胞活性已经到达 103.31%,高于在其他材料上培养 7 d 的细胞活性,因此 SrHAP@CS-PEO@GEL 纤维对细胞的增殖促进作用最好。

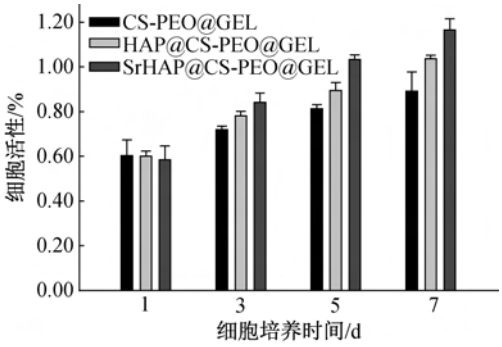


图 9 纳米纤维复合材料上 MG-63 细胞增殖情况

图 10 是细胞在纳米复合纤维表面生长情况的扫描电镜图,由图 10 可知,随着时间的推移,细胞数量呈现不断增加的趋势,说明三种材料都具有不错的生物相容性,可以促进细胞的生长,细胞在 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维上生长速率最快。1 d,CS-PEO@GEL 纳米纤维上的细胞呈现近椭圆状,而另外两种材料上的细胞出现触角,说明细胞已经成功粘附在材料表面并且开始分化。3 d 和 5 d,细胞继续在材料表面增殖分化,而且可以明显看出在 HAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维和 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维表面的细胞更多,在 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维表面的细胞都呈现高度分化的状态,证明 SrHAP 可以促进 MG-63 细胞增殖分化。7 d,细胞覆盖材料表面 80%以上面积,SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维表面的细胞是三种材料中最多的,完全覆盖材料表面。以上结果显示,SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维能较好地促进细胞生长增殖。

3 结 论

本文通过同轴静电纺丝和化学沉积法制备 SrHAP@CS-PEO@GEL 纳米纤维的生物支架材料,并通过红外、热重、扫描电镜和透射电镜等方法对其进行表征分析,主要结论如下:

a)壳层溶液为含有 3.00%(W/V)的壳聚糖和 0.75%(W/V)的聚氧化乙烯的乙酸溶液,芯层溶液为

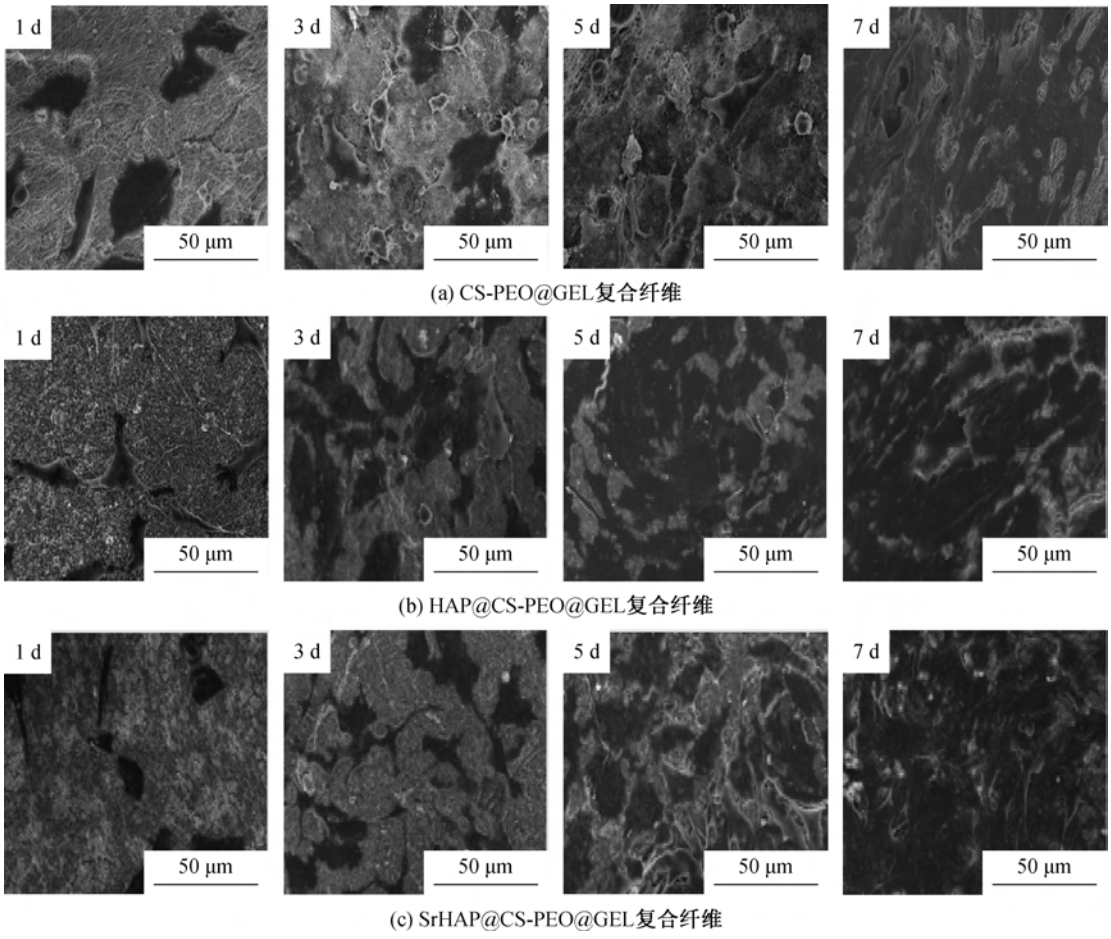


图 10　MG-63 细胞在纤维复合材料上增殖的扫描电镜图

30.75%(W/V)的明胶乙酸溶液，通过同轴电纺设备可制备出均匀的具有核壳结构的 CS-PEO@GEL 纳米纤维，纤维与纤维之间形成三维多孔结构。

b)通过化学沉积方法分别制备出 HAP@CS-PEO@GEL 复合纳米纤维以及 SrHAP@CS-PEO@GEL 复合纳米纤维，化学沉积未破坏三维多孔结构。

c)Sr 掺杂的 SrHAP@CS-PEO@GEL 复合纤维在细胞毒性和增殖实验中呈现出更好的生物相容性。

参考文献：

[1] Levengood S K L, Zhang M. Chitosan-based scaffolds for bone tissue engineering[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(21): 31-61.

[2] Anjum F, Lienemann P S, Metzger S, et al. Enzyme responsive GAG-based natural-synthetic hybrid hydrogel for tunable growth factor delivery and stem cell differentiation[J]. Biomaterials, 2016, 87(5): 104-117.

[3] Kumar A, Mandal S, Barui S, et al. Low temperature additive manufacturing of three dimensional scaffolds for bone-tissue engineering applications: Processing related challenges and property assessment[J]. Materials Science & Engineering R, 2016, 103(5): 1-39.

[4] Kim S, Kang Y, Mercado-Pagán Á E, et al. In vitro evaluation of photo-crosslinkable chitosan-lactide hydrogels for bone tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2015, 102(7): 1393-1406.

[5] Li L, Li B, Zhao M, et al. Single-step mineralization of woodpile chitosan scaffolds with improved cell compatibility[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2011, 98(2): 230-237.

[6] Deshmukh T R, Kuthe A M, Chaware S M, et al. A novel rapid prototyping and finite element method-based development of the patient-specific temporomandibular joint implant[J]. Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering, 2012, 15(4): 363-370.

[7] Lai G J, Shalumon K T, Chen S H, et al. Composite chitosan/silk fibroin nanofibers for modulation of osteogenic differentiation and proliferation of human mesenchymal stem cells[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 288-297.

[8] Sarkar S D, Farrugia B L, Dargaville T R, et al. Chitosan-collagen scaffolds with nano/microfibrous architecture for skin tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101(12): 3482-3492.

[9] Chesnutt B M, Viano A M, Yuan Y, et al. Design and characterization of a novel chitosan/nanocrystalline calcium phosphate composite scaffold for bone regeneration [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009, 88(2): 491-502.

[10] Wise J K, Alford A, Goldstein S, et al. Comparison of uncultured marrow mononuclear cells and culture-expanded mesenchymal stem cells in 3D collagen-chitosan microbeads for orthopaedic tissue engineering [J]. Tissue Engineering Part A, 2014, 20(1/2): 210-224.

[11] Shalumon K T, Anulekha K H, Girish C M, et al. Single step electrospinning of chitosan/poly (caprolactone) nanofibers using formic acid/acetone solvent mixture[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80 (2): 413-419.

[12] Cao L, Werkmeister J A, Wang J, et al. Bone regeneration using photocrosslinked hydrogel incorporating rhBMP-2 loaded 2-N, 6-O-sulfated chitosan nanoparticles[J]. Biomaterials, 2014, 35(9): 2730-2742.

[13] Sarkar S D, Farrugia B L, Dargaville T R, et al. Chitosan-collagen scaffolds with nano/microfibrous architecture for skin tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101 (12): 3482-3492.

[14] Nandagiri V K, Gentile P, Chiono V, et al. Incorporation of PLGA nanoparticles into porous chitosan-gelatin scaffolds: influence on the physical properties and cell behavior[J]. Journal of Mechanical Behavior Biomedical Materials, 2011, 4(7): 1318-1327.

[15] Niranjan R, Koushik C, Saravanan S, et al. A novel injectable temperature-sensitive zinc doped chitosan/β-glycerophosphate hydrogel for bone tissue engineering [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 54(1): 24-29.

[16] Lei Y, Xu Z L, Ke Q F, et. al. Strontium hydroxyapatite/chitosan nanohybrid scaffolds with enhanced osteoinductivity for bone tissue engineering [J]. Materials Science and Engineering C, 2017, 72 (3): 134-142.

[17] Zhang Y, Su B, Ramakrishna S, et. al. Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable doped chitosan solution system [J]. Biomacromolecules, 2007, 9(1): 136-141.

[18] Schiffman J D, Schauer C L. Cross-Linking Chitosan Nanofibers[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(2): 594-601.

[19] Geng X, Kwon O H, Jang J, et al. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution [J]. Biomaterials, 2005, 26(27): 5427-5432.

[20] Duan B, Wu L L, Li X R, et al. Degradation of electrospun PLGA-chitosan/PVA membranes and their cytocompatibility in vitro[J]. Journal of Biomaterials Science, 2007, 18: 95-115.

[21] Bhattarai N, Edmondson D, Veiseh O, et al. Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility[J]. Biomaterials, 2005, 26(31): 6176-6184.

[22] Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, et al. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220: 237-243.

[23] Huang Z M, Zhang Y Z, Lim C T, et al. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers[J]. Polymer, 2004, 45(15): 5361-5368.

[24] 陈鹏. 基于壳聚糖多糖类仿生材料的制备和生物性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018: 26-34.

[25] Di M A, Sittinger M, Risbud M V. Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering [J]. Biomaterials, 2005, 26(30): 5983-5990.

[26] Wei G, Ma P X. Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2004, 25(19): 4749-4757.

[27] Huang D, Zuo Y, Zou Q, et al. Reinforced nanohydroxyapatite/polyamide66 scaffolds by chitosan coating for bone tissue engineering [J]. Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials, 2012, 100(1): 51-57.

[28] Feng Q, Yu B, Li S, et al. Biomimetic properties of an injectable chitosan/nano-hydroxyapatite/collagen composite[J]. Materials Science & Engineering C, 2011, 31(3): 683-687.

[29] Venkatesan J, Kim S K. Chitosan composites for bone tissue engineering-an overview [J]. Marine Drugs, 2010, 8(8): 22-52.

[30] Peter M, Ganesh N, Selvamurugan N, et al.

Preparation and characterization of chitosan-gelatin/nanohydroxyapatite composite scaffolds for tissue engineering applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3): 687-694.

[31] Ji X, Wang T, Guo L, et al. Effect of nanoscale-ZnO on the mechanical property and biocompatibility of electrospun poly(L-lactide) acid/nanoscale-ZnO mats [J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2013, 9(3): 417-423.

[32] Gupta N, Kushwah A K, Chattopadhyay M C. Adsorptive removal of Pb^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chenmical Engineers, 2012, 43(1): 125-131.

[33] Lei Y, Xu Z, Ke Q, et al. Strontium hydroxyapatite/chitosan nanohybrid scaffolds with enhanced osteoinductivity for bone tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering C, 2017, 72(3): 134-142.

[34] Marie P J, Felsenberg D, Brandi M L. How strontium ranelate, via opposite effects on bone resorption and formation, prevents osteoporosis [J]. Osteoporosis International, 2011, 22(6): 1659-1667.

[35] Abboskhujaeva L S, Ismailov S I, Alikhanova N M. Efficacy of strontium ranelate in combination with a d-hormone analog for the treatment of postmenopausal osteoporosis[J]. Drugs in Research and Development, 2014, 14(4): 315-324.

[36] Huang Y, Onyeri S, Siewe M, et al. In vitro characterization of chitosan-gelatin scaffolds for tissue engineering [J]. Biomaterials, 2005, 26(36): 7616-7627.

[37] Chien C Y, Tsai W B. Poly(dopamine)-assisted immobilization of arg-gly-asp peptides, hydroxyapatite and bone morphogenic protein-2 on titanium to improve the osteogenesis of bone marrow stem cells[J]. Acs Applied Materials Interfaces, 2013, 5(15): 6975-6983.

[38] Chen P, Liu L Y, Pan J Q, et al. Biomimetic composite scaffold of hydroxyapatite/gelatin-chitosan core-shell nanofibers for bone tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering C, 2019, 97(2): 325-335.

[39] 陈鹏，王耐艳，郑莹莹. 壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纤维制备及其生物性能探究[J]. 浙江理工大学学报，2019，41(1)：56-64.

（责任编辑：廖乾生）

浙江理工大学学报，2019，41(6)：786-792
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.012

聚磷酸铵/水性环氧形状记忆阻燃复合材料制备及其性能

朱善文，陈帅杰，王恩亮，黄云峰，董余兵
（浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院，杭州 310018）

摘　要：以水性环氧树脂(Waterborne epoxy，WEP)为基体，聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate，APP)为阻燃剂，采用机械共混、冷冻干燥和热压成型工艺制备 APP/WEP 形状记忆阻燃复合材料，期望获得一种兼具优良形状记忆性能和阻燃性能的复合材料。通过 SEM、TGA、DSC、TMA、万能试验机、极限氧指数测试仪分别对 APP/WEP 复合材料进行了表征与分析。结果表明：与 WEP 相比，APP/WEP 复合材料的阻燃性能得到了显著提高。WEP 的极限氧指数(Limited oxygen index，LOI)为 18.2%，当 APP 质量分数为 20.0%时，APP/WEP 复合材料的 LOI 值高达 27.6%；另外，APP/WEP 复合材料仍保持较好的形状记忆性能，即使 APP 质量分数增至 50.0%时，其形状固定率和形状回复率仍分别高达 90.5%和 97.0%。因此，其复合材料是一种兼具阻燃和形状记忆多功能复合材料，该复合材料的制备工艺可为拓宽 WEP 及其复合材料的应用奠定材料基础和实验参考。

关键词：水性环氧树脂；聚磷酸铵；形状记忆性能；阻燃性能
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0786-07

Preparation and properties of ammonium polyphosphate/waterborne epoxy shape memory and flame retardant composites

ZHU Shanwen，*CHEN Shuaijie*，*WANG Enliang*，*HUANG Yunfeng*，*DONG Yubing*
(Silk Institute，College of Materials and Textiles，Zhejiang Sci-Tech University，Hangzhou 310018，China)

Abstract：In this study，waterborne epoxy（WEP）was used as the matrix and ammonium polyphosphate（APP）was used as the flame retardant to prepare ammonium polyphosphate（APP）/waterborne epoxy（WEP）shape memory and flame retardant composites by mechanical mixing，freeze-drying and hot-press forming method，in the hope of gaining a composite with good shape memory property and flame retardant property. The APP/WEP composites were characterized and analyzed by SEM，TGA，DSC，TMA，universal testing machine and limited oxygen index tester，respectively. The results showed that compared with WEP，flame retardant property of APP/WEP composites improved significantly. Limited oxygen index (LOI) of WEP was 18.2%. When the mass fraction of APP was 20.0%，the LOI value of APP/WEP composites reached 27.6%. In addition，when the mass fraction of APP increased to 50.0%，the APP/WEP composite still maintained good shape memory performance，and its shape memory fixity ratio and recovery ratio were as high as 90.5% and 97.0%，respectively. Therefore，the APP/WEP composite is a multifunctional composite with both shape memory property and flameretardantproperty. The preparation process of the composite can lay the material foundation and provide experimental reference for broadening the application fields of WEP and its composite materials.

收稿日期：2018－10－29　　网络出版日期：2019－03－30
基金项目：国家自然科学基金项目(51703204，51473147)
作者简介：朱善文(1995－　)，男，安徽六安人，硕士研究生，主要从事形状记忆聚合物复合材料方面的研究。
通信作者：董余兵，E-mail：dyb19831120@zstu.edu.cn

Key words：waterborne epoxy；ammonium polyphosphate；shape memory performance；flame retardant performance

0　引　言

形状记忆聚合物（Shape memory polyemer，SMP）是一类新型智能高分子材料，能响应环境变化（如温度、力、电、磁、pH 等）的刺激，从临时赋形形态回复至初始形态[1]。因其优异的形状记忆性能，SMP 近年来受到了广泛的关注，在日常用品、医疗设备、智能器件和航天航空等领域具有十分广泛的应用前景[2-5]。但绝大多数 SMP 属于易燃高分子材料，极大地限制了它的应用范围。为此，提高 SMP 的阻燃性能具有重要的现实意义和研究价值。

水性环氧树脂（Waterborne epoxy，WEP）以水为溶剂，是一种新型环保材料，具有价格低廉、使用安全性高等优点，广泛应用于涂料，胶黏剂等场所[6-7]。相关研究发现，WEP 具有优异的形状记忆性能，其形状固定率和回复率均高于 90.0%[8-10]。但是，固化后的 WEP 极易燃烧，其极限氧指数（Limited oxygen index，LOI）小于 20.0%，一定程度上限制了它的应用领域。目前，研究者主要通过添加阻燃剂或改性环氧分子结构引入阻燃元素来改善环氧树脂的阻燃性能[11-12]。因多数阻燃剂[13-15]（如氢氧化镁、氢氧化铝、三聚氰胺磷酸盐等）水分散性较差，在以水为溶剂的 WEP 中难以均匀分散，无法获得有效的阻燃效果。聚磷酸铵（Ammonium polyphosphate，APP）属于膨胀型阻燃剂，具有抑烟、无毒、易自熄和水分散性好等优点。因此，本文通过添加 APP 来改善 WEP 的阻燃性能，并采用机械共混、冷冻干燥和热压成型的方法制备了一种具有形状记忆和阻燃性能的复合材料，并研究了 APP 对 APP/WEP 复合材料结构、力学性能、热稳定性、形状记忆性能及阻燃性能的影响。

1　实　验

1.1　实验材料与仪器

实验材料：APP（阿拉丁试剂有限公司）；水性环氧树脂 EP-20，固含量为 50%（浙江安邦新材料有限公司）；室温水性固化剂（AB-HGF，浙江安邦新材料有限公司）；去离子水（实验室自制）。

实验仪器：电子天平（YP1201 N 型，上海精密科学仪器有限公司）；真空冷冻干燥机（美国 Labconco 公司）；OA2000Plus 型电动搅拌器（欧河科技）；平板硫化机（XLB25-D 型，湖州星力橡胶机械制造有限公司）。

1.2　APP/WEP 复合材料的制备

采用三步法制备 APP/WEP 复合材料。第一步，将 APP 加入到 WEP 中，加入适量的去离子水，室温下磁力搅拌 30 min，然后将 AB-HGF 加入混合乳液中继续磁力搅拌 5 min（$M_{WEP}:M_{AB\text{-}HGF}=4:1$）；第二步，将混合乳液导入液氮中冻结，使用真空冷冻干燥机在 10 Pa 和 −20 ℃条件下冷冻干燥 7 d，得到白色复合粉末；第三步，采用平板硫化机将白色复合粉末在 10 MPa，120 ℃条件下热压 2 h 得到 APP/WEP 的复合材料。各组分质量分数如表 1 所示。

表 1　阻燃剂的添加量

样品	APP/g	WEP/g	AB-HGF/g	APP 的质量分数/%
APP-0	0.00	20.00	5.00	0.0
APP-1	1.39	20.00	5.00	10.0
APP-2	3.13	20.00	5.00	20.0
APP-3	5.36	20.00	5.00	30.0
APP-4	8.33	20.00	5.00	40.0
APP-5	12.50	20.00	5.00	50.0

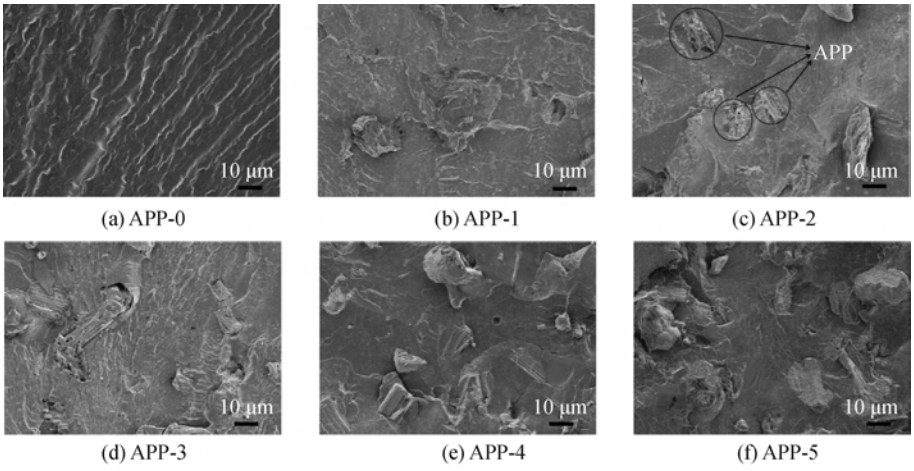
1.3　APP/WEP 复合材料的测试与表征

采用扫描电子显微镜观察 APP/WEP 复合材料的微观形貌。采用万能材料试验机对 APP/WEP 复合材料的力学性能进行测试，试样长 15.0 mm，宽 4.0 mm。测试环境相对湿度为（65±3）%，环境温度为（22.0±2.0）℃，拉伸速率为 5.0 mm/min，夹头间距为 10.0 mm。采用热重分析仪测定 APP/WEP 复合材料的热失重曲线，通 N_2 保护，通气速率 40 mL/min，升温范围 10～800 ℃，样品质量约 3.5 mg。采用差示扫描量热仪测试 APP/WEP 复合材料的玻璃化转变温度，测试温度范围 10～80 ℃，升温速率 10 ℃/min，通 N_2 保护，通气速率 50 mL/min，铝样品池。采用热机械分析仪测试样品的形状记忆性能，模式为 Dynamic TMA。采用极限氧指数仪测定复合材料的 LOI。测试标准：按照 GB/T 2406—1993《塑料燃烧性能试验方法》要求操作；样条规格，长 120.0 mm，宽 6.5 mm，高 3.0 mm。采用扫描电子显微镜观察极限氧指数仪测试后的 APP/WEP 复合材料残炭的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 APP/WEP 复合材料形貌结构分析

图 1 为 APP/WEP 复合材料脆断面的 SEM 照片。由图 1 可见,与纯 WEP 相比,APP/WEP 复合材料的断面相对粗糙,且随着 APP 含量的增加,可以明显看到一部分 APP 镶嵌在 WEP 基体中,另一部分 APP 突出于断面之上,表明 APP 与 WEP 之间相容性不好。但都无明显裂痕和孔洞的存在,这有利于提高 WEP 的阻燃效果[16]。图 1(c)中黑色标记框标出了复合材料中的 APP。



(a) APP-0 (b) APP-1 (c) APP-2

(d) APP-3 (e) APP-4 (f) APP-5

图 1 APP/WEP 复合材料脆断面的 SEM 照片

2.2 APP/WEP 复合材料力学性能分析

APP/WEP 复合材料的力学性能如图 2 所示,纯 WEP 的断裂强度约为 27.5 MPa,断裂伸长率约为 105.6%,APP/WEP 复合材料的断裂强度随着 APP 添加量的增加而逐渐降低,且 APP/WEP 复合材料的断裂伸长率也呈现逐渐减小的趋势,其中 APP-5 复合材料的断裂强度和断裂伸长率与纯 WEP 相比下降较为明显,归因于 APP 是一种似蜡状低强度无机高分子化合物,而且 APP 与 WEP 基体的匹配性不好,导致 APP 与 WEP 基体之间的界面结合力较差[17]。另外,高含量的 APP 不易均匀分散,在基体中会出现团聚的现象,如图 1(f)所示。

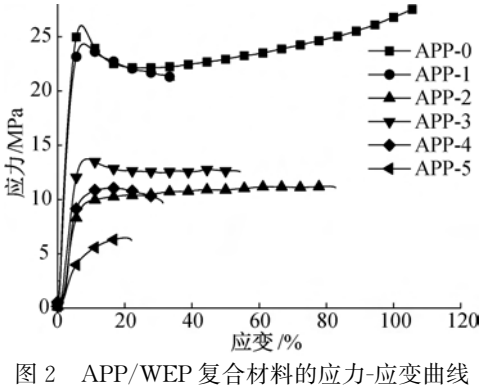


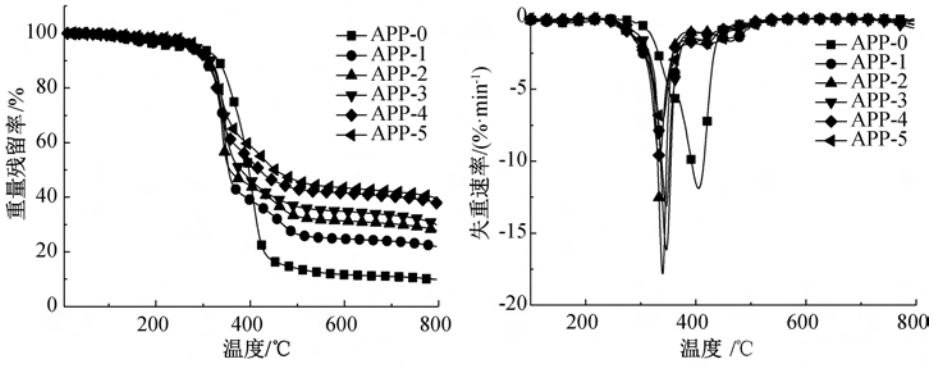
图 2 APP/WEP 复合材料的应力-应变曲线

2.3 APP/WEP 复合材料的热稳定性及热力学性能分析

图 3 分别为 APP/WEP 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。纯 WEP 初始降解温度为 318.8 ℃,对于 APP/WEP 复合材料,初始热降解温度均有所提前,这个阶段热解产物主要是氨气和水,伴随生成聚磷酸[18]。且前期降解阶段,APP/WEP 复合材料的热失重速率大于纯 WEP,主要归因于前期聚磷酸分解产物 PPA 会促使 WEP 降解成炭。当温度达到 420.0 ℃以上,APP/WEP 复合材料的热稳定性反而会优于 WEP,主要归因于 APP 已经促使 WEP 形成较好的稳定性炭层。当温度达到 800.0 ℃时,样品残炭量随着 APP 含量增加而增加,APP-5 的残炭量约为 WEP 的 4 倍。此时的炭层为稳定隔热、隔氧屏蔽层[19]。稳定残炭含量的增加有助于改善 APP/WEP 复合材料的阻燃性能。图 4 是 APP/WEP 复合材料的 DSC 谱图。从图 4 中可以看出纯 WEP 的 T_g 为 46.4 ℃,APP/WEP 复合材料的 T_g 随着 APP 含量的增加而降低,主要由于 APP 在基体中起到增塑剂的作用。而且,APP 含量的增加使得聚合物中的自由体积也得到增加,提供了链段的活动范围,有助于调整链段的构象。

2.4 APP/WEP 复合材料的形状记忆性能分析

APP/WEP 复合材料的形状记忆性能如图 5 所示。APP/WEP 复合材料的形状记忆性能是由聚合物链段的熵变驱动引起的。在 T_g 以下,聚合物链段无法发生构象变化,链段被冻结。在 T_g 以上时,外力的作用下,聚合物部分链段沿受力方向择优排列,发生形状改变。赋形的形状经冷却,去除外力



（a） APP/WEP复合材料TGA 曲线图　　（b） APP/WEP复合材料DTG 曲线图

图 3　APP/WEP 复合材料在 N_2 氛围下的 TGA 和 DTG 曲线

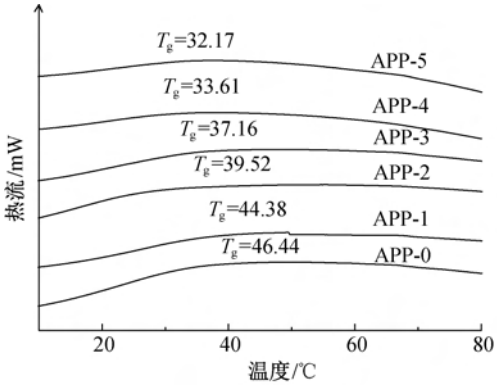
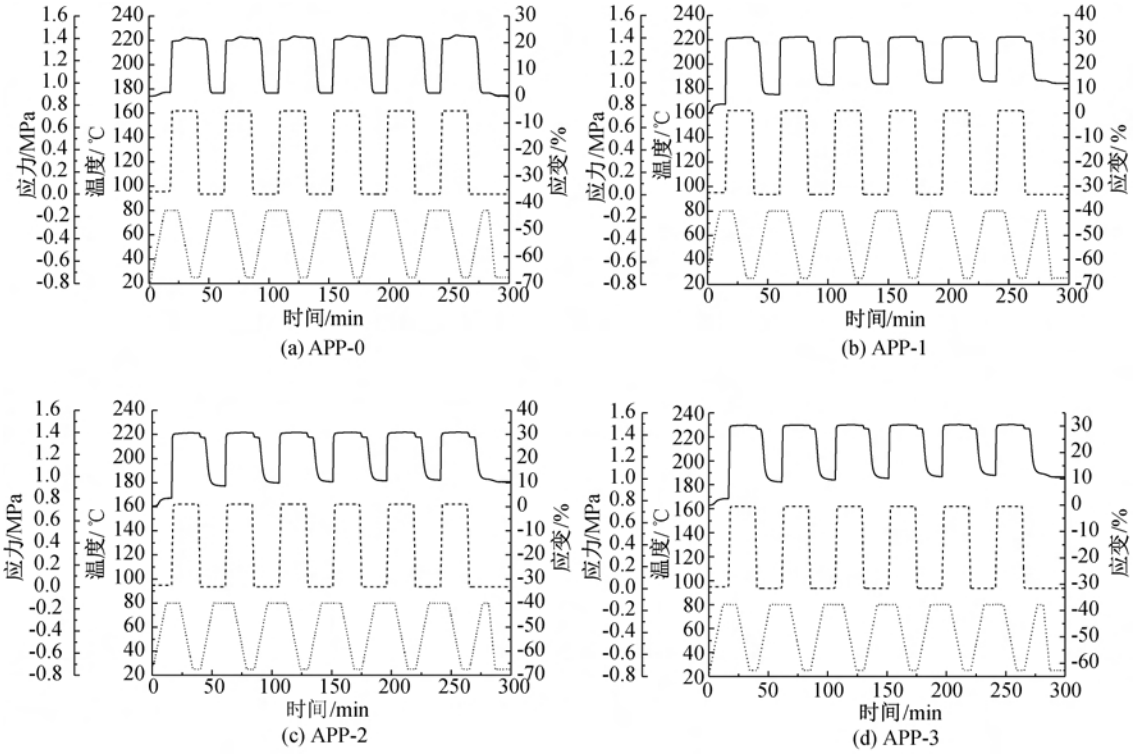


图 4　APP/WEP 复合材料 DSC 曲线

后，分子链依然保持取向后的构象，临时形状得以固定。当在无应力条件加热至 T_g 以上时，分子链段的运动能力被激活，APP/WEP 复合材料回复至初始形态[20]。表 2 和表 3 为 APP/WEP 复合材料的形状固定率和回复率。由于初始阶段热历史的缘故，第一个热机械循环阶段的形状固定率和回复率与后续差异较大，而后续热循环阶段的形状固定率和形状回复率逐渐趋于稳定，称之为“训练效应”[21]，对于 APP 含量增加的各个组分，热循环稳定后的 APP/WEP 复合材料形状固定率和回复率仍保持在 90.5%和 97.0%以上。因此，APP 含量的增加对 WEP 的形状记忆性能无显著影响。图 6 为 APP/WEP 复合材料形状记忆行为的数码照片，厚度约为 0.3 mm 的 WEP 与 APP/WEP 复合材料在 65.0 ℃的热水中 10 s 内均可完成形状回复，即使在 APP 添加含量高的情况下复合材料仍具有较为优异的形状记忆性能。



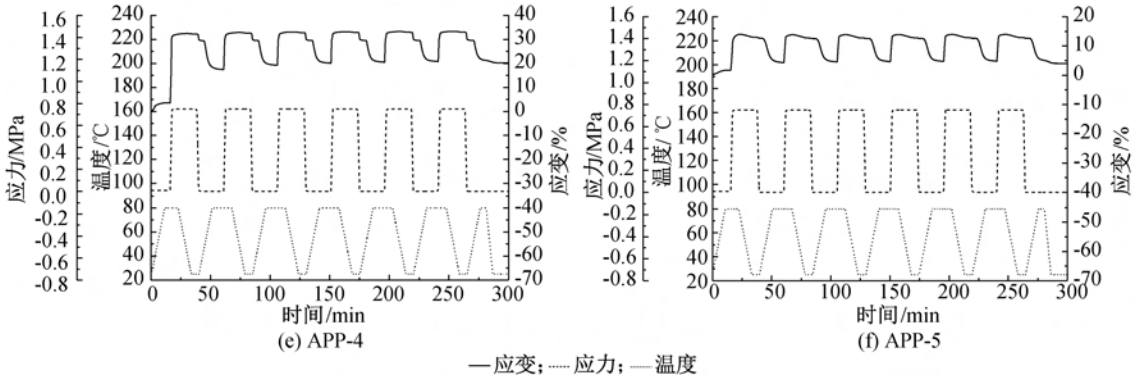


图 5 APP/WEP 复合材料形状记忆曲线

表 2 APP/WEP 复合材料的形状固定率 %

热循环次数	复合材料					
	APP-0	APP-1	APP-2	APP-3	APP-4	APP-5
1	98.9	96.3	95.8	96.2	93.7	90.7
2	98.7	95.8	95.3	96.0	92.6	90.5
3	98.6	95.6	95.2	96.3	92.0	90.4
4	98.8	95.5	95.2	96.3	91.9	90.3
5	98.7	95.4	95.3	96.2	91.6	90.5

表 3 APP/WEP 复合材料的形状回复率 %

热循环次数	复合材料					
	APP-0	APP-1	APP-2	APP-3	APP-4	APP-5
1	94.5	84.6	80.1	76.3	72.2	76.4
2	99.6	96.2	94.0	96.0	92.1	96.8
3	99.9	98.2	97.5	97.2	92.3	98.5
4	99.8	98.9	98.1	96.6	96.0	99.5
5	99.9	98.7	98.2	97.2	97.0	98.9

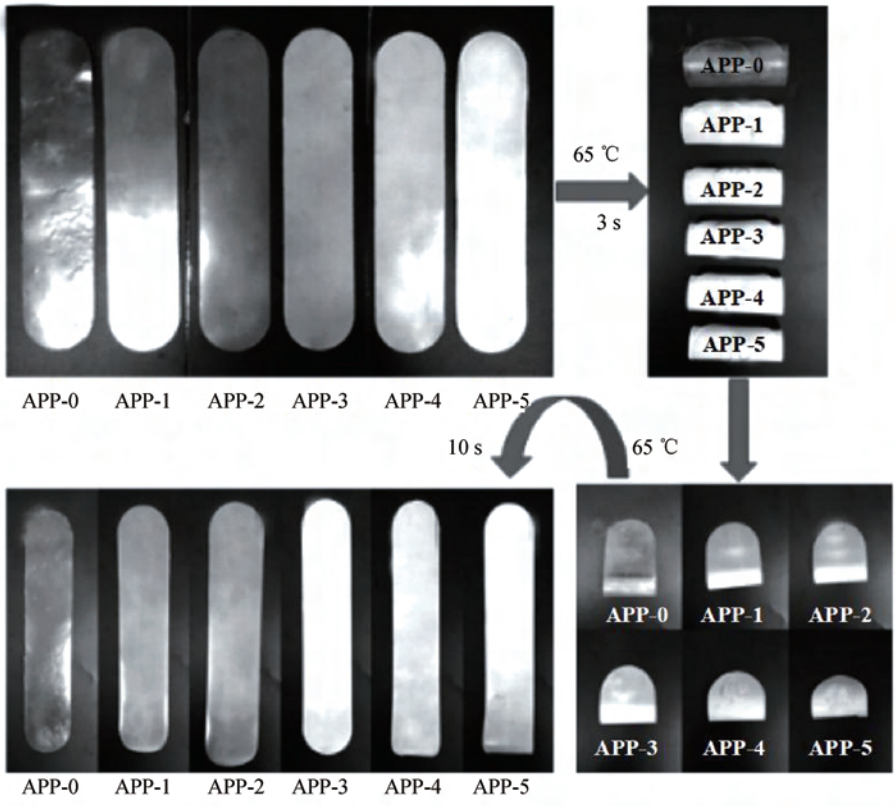


图 6 APP/WEP 复合材料形状记忆过程

2.5 APP/WEP 复合材料的阻燃性能分析

APP/WEP 复合材料的 LOI 如图 7 所示。纯 WEP 的 LOI 较低，仅为 18.2%。当 APP 的质量分数为 20.0%时，LOI 达到 27.6%。APP 的加入明显提高了复合材料的 LOI，主要是因为 APP/WEP 复合材料燃烧过程中，APP 充当膨胀阻燃体系中的酸源能够催化 WEP 成炭，形成了稳定的膨胀炭层，起到隔氧隔热的作用。图 8 为 WEP 和不同 APP 质量比的 APP/WEP 复合材料进行 LOI 测试后残炭的 SEM 照片，从照片中可以看出，纯 WEP 的炭

层无致密的网状结构且出现裂纹，加入 10%、20%、30% APP 的 APP/WEP 复合材料后燃烧后的炭层呈现出蜂窝状与孔道结构，此炭层结构能够隔绝热源和火焰向基体内部传热，也隔绝了可燃气体与基体的进一步接触，从而阻止了内部基体的进一步降解，起到凝聚相和气相阻燃的双重效果[22]。综合力学性能、形状记忆性能和阻燃性能，得出 APP/WEP 复合材料中 APP 质量分数最佳为 20.0%～30.0%，如图 7 中虚线框所示。

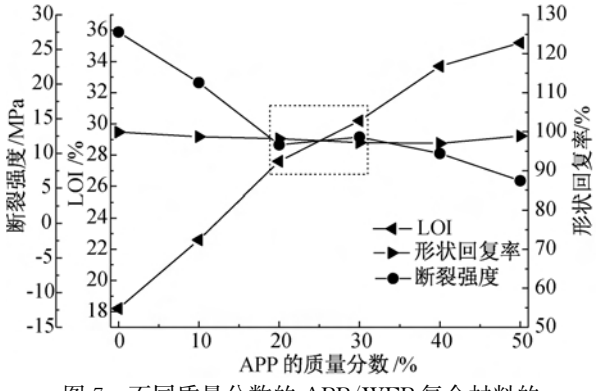


图 7　不同质量分数的 APP/WEP 复合材料的 LOI、断裂强度和形状回复率

3　结　论

本文成功制备了一种 APP/WEP 形状记忆阻燃复合材料，并探讨了 APP 对复合材料材料结构、力学性能、形状记忆性能和阻燃性能的影响，具体结论如下：

a)采用了水分散性较好的阻燃剂 APP，复合 WEP 制备一种形状记忆阻燃复合材料，丰富了形状记忆复合材料的功能。

b)APP/WEP 复合材料具有较为优异的形状记忆特性，经多次热机械循环后其形状回复率和固定率仍能保持在 90.0%以上，但随着 APP 质量分数的增加，APP/WEP 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈下降趋势。

c)APP/WEP 复合材料具有较好的阻燃性能，当 APP 质量分数为 20.0 wt%时，LOI 可达 27.6%；当 APP 质量分数达到 50.0 wt%时，残炭含量约为纯 WEP 的 4 倍。综合各项性能，APP 质量分数最佳为 20.0%～30.0%。

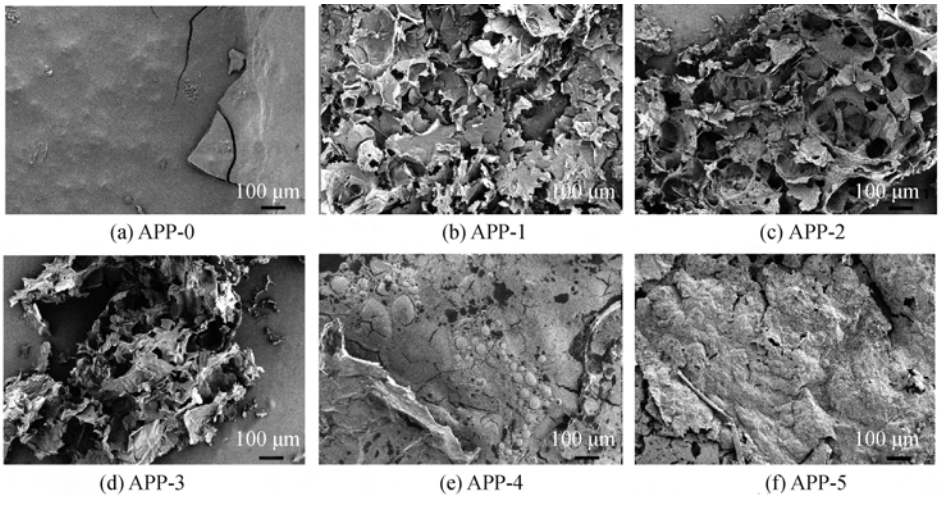


图 8　APP/WEP 复合材料残炭的 SEM 照片

参考文献：

[1] 魏堃，朱光明，唐玉生，等.热固性环氧树脂形状记忆聚合物的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程，2012，28(8)：183-186.

[2] Jozsef K K，Sandor K K. Review of progress in shape memory epoxies and their composites[J]. Polymers，2018，10(1)：2-38.

[3] 王恩亮，董余兵. 形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报，2018，39(1)：31-36.

[4] Cheng Y，Ben B Z，Xiao Y Y. Study on preparation and properties for epoxy shape memory polymer [J]. Advanced Materials Research，2013，18(6)：463-466.

[5] Wang Y K，Tian W C，Liu X H，et al. Thermal sensitive shape memory behavior of epoxy composites reinforced with silicon carbide whiskers[J]. Applied Sciences，2017，7(1)：4-10.

[6] 郭何云，王煦. 水性环氧树脂制备方法的研究进展[J]. 合成化学，2017，25(5)：457-460.

[7] 赵建国，杨利娴，陈晓珊，等. 美国涂料行业 VOC 污染控制政策与技术研究[J]. 涂料工业，2012，42(2)：44-52.

[8] Dong Y，Ni Q Q，Fu Y. Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica[J]. Composites Part A：

Applied Science and Manufacturing, 2014, 72(12): 1-10.

[9] Dong Y, Ding J, Wang J, et al. Synthesis and properties of the vapour-grown carbon nanofiber/epoxy shapememory and conductive foams prepared via latex technology[J]. Composites Science and Technology, 2013, 76(34): 8-13.

[10] Dong Y, Ni Q Q, Li L, et al. Novel vapor-grown carbon nanofiber/epoxy shape memory nanocomposites prepared via latex technology[J]. Materials Letters, 2014, 132(25): 206-209.

[11] Huo S Q, Wang J, Yang S, et al. Synthesis of a novel reactive flame retardant containing phosphaphenanthrene and piperidine groups and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146: 250-259.

[12] Wang G Y, Nie Z B. Synthesis of a novel phosphorus-containing epoxy curing agent and the thermal, mechanical and flame-retardant properties of the cured products[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 130: 143-154.

[13] Lu Y H, Wu C F, Xu S A, et al.Mechanical, thermal and flame retardant properties of magnesium hydroxide filled poly(vinyl chloride) comosities: The effect of filler shape[J]. Composities Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 113(8):1-11.

[14] 方雷, 石光, 李国明, 等. 环氧树脂的阻燃性研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(7): 53-55.

[15] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Comparative study on the synergistic effect of POSS and graphene with melamine phosphate on the flame retardance of poly(butylene succinate)[J]. Thermochimica Acta, 2012, 543(10): 156-164.

[16] 王正洲, 隋孝禹, 揭敢新, 等. 聚磷酸铵微胶囊对环氧树脂阻燃性能和力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程, 2012, 28(4): 40-42.

[17] Zhang Q, Hoa S V. Toughening mechanism of epoxy resins with micro/nano particles [J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(2): 486-491.

[18] Zhang Y, Wang B B, Yuan B H, et al. Preparation of large-size reduced graphene oxide-wrapped ammonium polyphosphate and its enhancement of the mechanical and flame retardant properties of thermoplastic polyurethane[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(12): 7468-7477.

[19] Shui L Q, Ma C, Wang X, et al. Melamine-containing polyphosphazene wrapped ammonium polyphosphate: A novel multifunctional organic-inorganic hybrid flame retardant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344(17): 839-848.

[20] Yu K, Xie T, Leng J S, et al. Mechanisms of multi-shape memory effects and associated energy release in shape memory polymers[J]. Soft Matter, 2012, 65(8): 5687-5695.

[21] Ni Q Q, Zhang C, Fu Y, et al. Shape memory effect and mechanical properties of carbon nanotube/shape memory polymer nanocomposites [J]. Composite Structures, 2007, 81(2): 176-184.

[22] Zhu B S, Deng C, Tan Y, et al. Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 12(2):13955-1396.

(责任编辑:唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：793-798
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.013

彩叶桂品种资源与研究现状

冯园园，李清莹，胡绍庆
（浙江理工大学建筑工程学院，杭州 310018）

摘　要：桂花是中国十大名花之一，彩叶桂品种群作为桂花的新品种群，集绿化、香化和彩化三种功能于一体，在园林应用领域价值大、前景广。本文总结彩叶桂品种资源概况，发现目前通过审定的27个彩叶桂品种主要来源于播种苗的人工选择、扦插苗及芽变，多来自广西桂林地区，从色系角度可分为红色系和黄色系；同时对研究现状进行了梳理，发现彩叶桂在繁育与栽培方面研究较多，生理生化和分子生物学方面也做了一定研究，并对其今后的研究和应用前景进行探讨及展望，为今后彩叶桂的品种鉴定、保护及新品种开发和资源合理利用提供理论依据。

关键词：桂花；彩叶桂；品种资源；研究现状；展望
中图分类号：S685.13　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851（2019）11-0793-06

Resources and research status of *Osmanthus fragrans* colour group cultivars

FENG Yuanyuan，*LI Qingying*，*HU Shaoqing*
(School of Civil Engineering and Architecture，Zhejiang Sci-Tech University，Hangzhou 310018，China)

Abstract：*Osmanthus fragrans* is one of the top ten famous flowers in China. As a new population of *O. fragrans*，the *O. fragrans* colour group integrating three functions including greening，aromatization and coloring has great application value and broad application prospect in landscape field. This paper summarizes the states of the cultivar resources of *O. fragrans* colour group，finding that the 27 cultivars mainly derived from the artificial selection，cutting seedling and bud sport，and most of them came from Guilin，Guangxi，which could be divided into red series and yellow series from the perspective of color system. At the same time，this paper also reviews the current situation of researches，finding that there are many researches on breeding and cultivation while some researches focus on physiology，biochemistry，and molecular biology. Besides，the future research and application prospects are discussed. It provides theoretical basisfor the identification，protection and the development of new cultivars and rational utilization of resources of *O. fragrans* colour groupin the future.

Key words：*Osmanthus fragrans*；*O. fragrans* colour group；cultivar resource；research status；prospect

0　引　言

桂花（*Osmanthus fragrans* Lour.）属于木犀科（Oleaceae）木犀属（*Osmanthus*），原产于中国，是世界上园艺化最早的观赏植物之一[1]。桂花作为中国传统十大名花之一，分布范围广，品种资源多，被广泛应用于园林绿化[2]。近年来出现的新优品种不同于常见的绿色叶桂花品种，它们以丰富的新叶色彩变化突破了人们对桂花常用以观花、闻香的传统观念[3]。桂花品种的新梢或新叶（营养体部分）在成熟过程中具有明显的颜色变化（绿色除外），变异长达半年以上或全年，形态稳定，表征一致，且不能归于目前桂花的任一品种群，该类型的变异桂花归为“彩叶桂品种群”（*O. fragrans* colour group），其观赏性强，是园林景观中色叶树种的重要品种[3]。

随着城市建设的不断发展，在园林规划设计中，

收稿日期：2019－05－24　　网络出版日期：2019－09－02
基金项目：浙江理工大学科研启动基金项目（18052293-Y）；浙江省农业新品种选育重大科技专项（2016C02056-12）
作者简介：冯园园（1993－　），女，浙江杭州人，硕士研究生，主要从事园林城市植物方面的研究。
通信作者：李清莹，E-mail：dongzeli06@163.com

人们不再局限于单一的绿叶植物,转而对园林树种色彩的要求越来越高[3]。园林设计师们在进行植物种植设计中,已从原来的单一绿色向彩色方向发展,彩叶树种成为园林植物选材中的宠儿,正逐渐较多地被运用于城市园林中[4-5]。彩叶桂在具备传统桂花的优良性状外兼具绚丽多变的叶色,主要以观叶或观茎干为目的,是少有的常年彩色叶植物之一,也是不可多得的园林绿化树种,具有广阔的应用前景[5]。彩叶桂品种群虽为近年刚确立的新品种群,但新品种授权数量呈逐年递增趋势。因此,有必要对当前彩叶桂品种资源与研究现状进行系统的梳理总结,并对后期的研究与其应用前景进行深入探讨及展望,为推进彩叶桂优良种质挖掘和资源的合理开发利用提供科学参考。

1 彩叶桂品种资源

桂花在长期栽培过程中,发生天然杂交和变异,并经长期选优逐渐而产生较多的彩叶品种[6]。近几年已有 27 个彩叶桂品种陆续通过审定,如‘云田彩桂’[7]、‘金玉桂花’[8]、‘虔南桂妃’[9]、‘银碧双辉’[10]、‘金叶天香’[2]、彩虹’[11]、‘永福彩霞’[12]和‘紫嫣公主’[13]等。

目前已有的彩叶桂品种(表 1)主要来源于播种苗的人工选择、扦插苗及芽变。‘虔南桂妃’、‘永福彩霞’和‘紫嫣公主’等均是由播种苗选育而来;‘银碧双辉’和‘彩虹’是从扦插苗中被发现;‘金玉桂花’则是由银桂芽变而来[8-13]。各地栽培的多为传统地方品种,近年来多地也进行了优良品种的选育,从培育地点来看多集中在福建与广西,其他地点数量较少,经查实福建申请的品种是从广西桂林采集的桂花种子经播种后选育,因此绝大部分彩叶桂品种变异均来自广西桂林地区。彩叶桂的色系主要为红色系与黄色系,且红色系也会在特定时期变为黄色,大多数最终均变为绿色,属季节性变色树种,只有‘闽农桂冠’最终变为墨绿,‘金玉桂花’为黄绿色。

表 1 彩叶桂品种概况

序号	品种名	彩叶主要性状	变异来源	培育地点
1	‘虔南桂妃’	幼叶紫红色或浅紫红色,后变为灰黄色或黄绿色盛夏可呈灰白色	播种苗	广西桂林
2	‘云田彩桂’	嫩叶紫红色,或边缘紫红色而中脉附近有紫绿色斑块;随着生长,叶片边缘变为浅紫红色、浅黄色以至黄白色,中脉附近为绿色至黄绿色斑块	播种苗	湖南株洲
3	‘银碧双辉’	新梢紫红色,幼叶边缘浅紫红色或粉红色,后变为乳白、乳黄或白色,中部呈浅绿色	扦插苗	湖南株洲
4	‘彩虹’	幼叶紫红色至浅红色、黄白色,或中脉附近散布不规则绿色斑块	扦插苗	湖南株洲
5	‘紫嫣公主’	幼叶至成年叶期依次呈现紫红、浅黄、墨绿等颜色变化,彩色观赏期达半年之久	银桂播种苗	江西全南
6	‘金玉桂花’	幼叶金黄色,或仅中脉附近带绿色,成熟叶黄绿色,中脉附近常有不规则绿色斑块	银桂芽变	山东沂水
7	‘金叶天香’	叶具有乳黄色斑块至全叶呈乳黄色	播种苗	福建漳平
8	‘朝阳金钻’	幼叶先橙黄色,后变为金黄色	播种苗	福建漳平
9	‘永福彩霞’	幼叶粉红色,并渐变为淡黄色,夏季叶面有黄白色斑纹,叶缘乳白色	播种苗	福建漳平
10	‘永福紫绚’	幼叶为紫红,并渐变为浅紫、乳白色、黄色	播种苗	福建漳平
11	‘永福幻彩’	幼叶紫红色,后变为粉红色,乳黄色,之后呈黄绿色	播种苗	福建漳平
12	‘永福粉彩’	幼叶粉红色或紫红,后变为乳黄色或黄绿	播种苗	福建漳平
13	‘永福金彩’	幼叶紫红色,后变黄绿色,后呈绿白相间花叶状态	播种苗	福建漳平
14	‘永福绚彩’	幼叶紫红色,之后变黄绿	播种苗	福建漳平
15	‘闽彩 12’	幼叶深紫红色,后变黄绿色	播种苗	福建漳平
16	‘闽彩 10’	幼叶浅紫红色,然后变为黄绿色,	播种苗	福建漳平
17	‘闽彩 13’	幼叶紫红色,后变为乳黄色	播种苗	福建漳平
18	‘闽彩 25’	幼叶初期粉红色或橙黄色,后变为乳黄色	播种苗	福建漳平
19	‘闽彩 28’	幼叶初期橙红色,之后变为乳黄色,后变为黄绿色	播种苗	福建漳平
20	‘闽台桂魁’	幼叶紫黑色,后变为深红色	播种苗	福建漳平
21	‘闽农桂冠’	幼叶紫红色或紫色,变粉红,后变为黄绿色	播种苗	福建漳平
22	‘脂玉’	幼叶粉红色,后变为灰黄色,然后黄绿色	播种苗	广西桂林
23	‘脂粉’	幼叶暗紫色,逐渐变为粉红、灰黄、黄绿	播种苗	广西桂林
24	‘金帝’	幼叶橙黄色,后变为金黄色,浅黄色	播种苗	广西桂林
25	‘金鹏’	幼叶水红,后变为橙黄,再变黄色	播种苗	广西桂林
26	‘贵妃醉酒’	幼叶紫色,逐渐变为红色,后变水红色	播种苗	广西桂林
27	‘少女红晕’	幼叶紫红色,后变为粉红色	播种苗	广西桂林

注:11—27 号为彩叶桂品种,已通过国家林业与草原局新品种办公室实审,正处于后期授权阶段;‘虔南贵妃’又名‘珍珠彩桂’。

2　彩叶桂研究现状

2.1　繁育研究

桂花结实率低，种子具有后熟性和深度休眠特性，生产上多采用扦插与嫁接繁殖[14]。在彩叶桂的实际生产中，扦插和嫁接的方式以较高的成活率和操作简单，适于规模化栽培的特性，应用更为普遍[15]。

2.1.1　扦　插

扦插能保持植物的优良品种特性[16]，其繁殖成功的关键在于插穗能否成功生根，受扦插时间、插穗（年龄、部位、粗细与长短等）、基质及外源激素等因素影响[17]。扦插时间的选择影响彩叶桂扦插苗的成活率，适宜时间接近传统桂花，以 6～8 月最佳[18-20]，如‘珍珠彩桂’在 6～8 月期间的扦插苗成活率可达 93.33%[19]。不同气候区域的扦插月份可能会有所不同，且插穗的生根能力一般与母树年龄成反比[17]。彩叶桂的插穗选取当春萌发的上部的半木质化枝条[5,21]，长度在 7～15 cm 之间，保留 2～3 个芽节，顶端留 2 个叶片左右，该类型的插穗生根率较高，可使平均根长更长[5,19-22]。高小坤[5]发现插穗消毒在彩叶桂扦插育苗中起重要作用。他在对 3 种彩叶桂进行扦插的过程中，用 50%多菌灵 1000 倍液浸泡 5 min 进行消毒处理，可将生根率至少提高 25%。培养基质提供了不同营养物质以满足插穗生长发育所需，不同基质因具不同的保水与通气性能存在较大差异性，也会影响插穗的生根[23]。杨国栋等[21]对彩叶桂品种‘虔南桂妃’研究表明，扦插基质配比 $V_{珍珠岩}:V_{蛭石}:V_{草炭土}$ 为1∶1∶3时生根效果最佳；综合‘虔南桂妃’[19,21]、‘彩虹’[25]和‘银碧双辉’[18]品种在扦插基质方面的研究，可得出彩叶桂在扦插时基质一般选酸性砂质壤土，或是泥炭土∶珍珠岩为 2∶1，品种间对基质的要求基本没有差异。

植物激素主要有生长激素和生根促进剂，通过植物激素处理可促使插穗更快发生形态变化，有效地提前并缩短插穗的生根时间[26]。针对彩叶桂的扦插繁育，主要采用萘乙酸（NAA）、吲哚丁酸（IBA）、吲哚丁酸钾（KIBA）和 ABT1 号生根粉等。马立辉等[20]以 3 种彩叶桂（‘银碧双辉’、‘虔南桂妃’和‘云田彩桂’）进行扦插试验，发现 NAA 扦插处理的最佳浓度为 100×10^{-6} mg/L；高小坤[5]以上 3 种品种为材料，发现 ABT1 扦插处理的最佳浓度为 0.3 mg/L。Tong 等[22]以‘云田彩桂’为研究对象，发现 NAA 扦插处理的最佳浓度为 100 mg/L；禹霖等[25]发现扦插‘彩虹’时以 1500 mg/L 的 NAA 速蘸 30 s 效果最好，生根率可达 94.33%。杨国栋等[21]以‘虔南桂妃’为材料进行扦插处理时发现以 1000 mg/L 的 IBA 处理 10 min 可获得最佳生根效果。在利用 KIBA 处理时，蔡能等[19]研究表明，在利用间歇喷雾技术扦插‘珍珠彩桂’时，以 2000 mg/L 的 KIBA 速蘸 30 s 可获得最佳生根效果。总体来看，彩叶桂扦插的研究较多，较为全面，有的研究结果也已申请专利[27-29]，影响彩叶桂扦插繁殖成功率的关键因素均有研究报道；扦插时间与插穗的选择可参照传统桂花扦插繁殖，品种间扦插基质选择方面差异较小，外源激素处理方式多样，但随着彩叶桂品种数量的与日俱增，影响新兴彩叶桂品种的扦插繁殖因素是否与前期研究一致仍有待进一步考察。

2.1.2　嫁　接

嫁接是桂花培育过程中最常用的育苗方式之一，在育苗过程中可以使用切接、腹接、皮接和靠接等多种嫁接方式[30]。彩叶桂的嫁接主要采用的是切接法[31]和腹接法[32]。曾慧杰等[33]以‘珍珠彩桂’为接穗，八月银桂为砧木，分别对其高位嫁接方法、时间段选择、接穗类型和粗度等因素进行研究，发现在嫁接方法中以三刀切接法的成活率最高，可达 91.1%，时间选择上以 3 月中旬为佳，接穗则挑选枝条下部，适宜粗度为 0.8 cm。禹霖等[31]探讨不同砧木对‘彩虹’彩叶桂嫁接效果的影响，发现最适宜的嫁接时期是每年 2 月中旬，4 种砧木嫁接的成活率以四季桂最高，八月桂其次，大叶女贞最低。‘彩虹’是四季桂变异而来，因此四季桂作为砧木成活率最高，其余彩叶桂品种在选择砧木时应优先选择其变异品种，在选择其他树种为砧木进行嫁接时，需注意嫁接时间的选取，提前做好预实验，一般也会取得较高的成活率[31]。嫁接为快速获得彩叶桂的大规格苗木提供可能，提前开花结果的时间并保持抗性，加速彩叶桂产业的发展进程。

2.2　栽培研究

科学的种植养护技术能有效提高栽培苗木的成活率，更好发挥树木本身的生物学潜能而获得最大程度上的栽植效益。李春华等[18]对银边彩叶桂温室盆栽生产进行了系统性的阐述，包括装盆定植、栽培管理与病虫害防治等。罗永松等[34]对彩叶桂花新品种进行为期 3 年的观测，发现其主要病虫害发生种类有 5 种，病害发生程度轻微，有褐斑病、叶枯病和叶斑病 3 种；虫害有白粉虱、红蜘蛛 2 种，与桂花四大品种群的常见品种相比，属于易受害类型。

林木引种是发展人工林、获得乡土树种所不能提供的特殊种质资源的重要手段,同时又能提高生物多样性、改善人居环境[35];引进林木新品种能丰富绿化树种资源,迅速有效地增加园林植物新种类,提升园林景观效果[36]。马立辉等[37]对重庆市彩叶桂的引种栽培现状进行调查后发现存在引种数量较少、鲜少被应用到园林绿化中及引种栽培技术较差等问题。王晓娟等[38]在泸州市区对彩叶桂进行引种试验,主要从成活率、生长情况和叶色变化情况进行观测分析,结果表明彩叶桂在该地区成活率较高(98.15%),长势较好,未出现严重病虫害,变色呈梯度变化规律明显,总体适合在该地区推广应用。

2.3 生理生化研究

彩叶植物叶片细胞内的色素种类、相对含量和分布决定了叶片所呈现的颜色[39]。陈碧露等[40]通过测定'紫嫣公主'和'虔南桂妃'这两个彩叶桂新品种中的叶绿素和花青素含量,发现两者在叶片中的叶绿素含量以中下部最高,中上部其次,未成熟叶片最低,且未成熟叶片中花青素含量每年都会出现 3 个峰值,时间节点分别为 3 月、5 月和 10 月,此时期亦为两种彩叶桂的最佳观赏期,同时还得出在实际园林造景应用中可通过秋季修剪等措施,使两种彩叶桂再造绚丽紫红景观。关于彩叶桂色素的相关研究在理论方面为彩叶桂新品种创制提供了支持。

植物对各种胁迫(或称逆境)因子的抗御能力,称为抗逆性;抗逆性是绝大多数植物响应环境胁迫的普遍方式[40]。彩叶桂潜在的推广区域或多或少存在环境问题,其中以酸雨污染问题最为突出。邓玉姣[15]以'云田彩桂'、'银碧双辉'和'虔南桂妃'为试验对象,在不同梯度的模拟酸雨胁迫下,系统研究了这 3 种彩叶桂光合生理、生理生化和生长状况。在酸雨污染程度较低地区,3 种彩叶桂生长状况良好,但在酸雨较为严重地区,叶片返绿情况明显,且生长发育迟缓,其中'虔南桂妃'抗酸性最强,其'银碧双辉'其次,'云田彩桂'相对较弱,以上研究工作为彩叶桂后续的地域推广提供基础数据和理论依据[15]。

2.4 分子生物学研究

利用现代生物学—分子标记技术,开展桂花品种分子标记研究,构建桂花品种指纹图谱,有利于从分子水平进行桂花品种鉴别,促进桂花新品种选育[42]。乔中全等[43]利用简单重复序列区间扩增多态性分子标记技术对新品种'珍珠彩桂'和其他 43 个桂花品种进行分子标记研究,得出桂花品种间遗传多样性较高,建立了这 44 个桂花品种的 DNA 指纹图谱,并从分子水平鉴别这些品种,打破了以往大多从形态学水平进行品种分类的现状,利于彩叶桂新品种鉴定,推动新品种选育。

3 展 望

桂花是中国传统的园林绿化植物,彩叶桂的出现可弥补桂花在花期后观赏特性单一的缺陷,成为桂花除花香花色外的又一亮点,加大桂花的园林应用范围。在长期栽培过程中,由于自然杂交、人工选择及其它环境因素的影响,许多性状发生变异,品种资源日愈丰富[43-44]。目前,人们已经对彩叶桂的繁育、栽培及分子标记等方面均开展相关研究,但深度与广度还远远不够,为了更好地开发利用彩叶桂这一优异的观赏类群,建议从以下几方面继续加强彩叶桂的针对性研究,推动彩叶桂产业化发展。

3.1 加强品种资源的收集与品种间遗传变异研究,为种质创新及新品种保护奠定基础

积极开展彩叶桂品种种质资源的收集,建立品种收集圃与繁育中心,明确品种之间的亲缘关系和遗传多样性,以便于开展杂交育种;对现有品种通过形态与分子手段建立彩叶桂品种的表型图像和 DNA 指纹图谱的数据库等种质资源的网络信息系统。彩叶桂不同于传统桂花,也无法归类于桂花现阶段的任一品种群,因此最好有针对性地对彩叶桂品种的 DUS 测试指南建立鉴定标准,解决现在其品种分类中存在的问题。加强对彩叶桂新品种的保护也非常重要。党的十九大报告中提出,创新是引领发展的第一动力,加快建设创新型国家,迫切需要强化新品种保护[45],对现有彩叶桂品种加强保护,不仅有助于充分实现育种者的经济、精神利益,且有助于林业植物育种的发展,同时还能保护农民利益和社会的公共利益,进而推进林业植物育种的进程。

3.2 加快建立快速繁育技术体系与栽培管理标准,开展多类型多用途苗木的培育研究

尽快突破彩叶桂组织培养的技术壁垒,实现非扦插季节苗木繁育,扩大彩叶桂的整体繁育量。培育苗木类型上,进行生产大苗及低矮灌木等为目标的嫁接研究,以满足不同的市场需求,可培育成高干彩叶行道树,亦可在公园、社区与景区等形成独立景观,或作为盆景精心培育。容器苗是今后苗木产业发展的重要方向之一,需加强彩叶桂容器苗的研究,明确其容器栽培的最佳基质配比,便于其市场应用推广。

3.3　开展呈色机理及抗性的研究，助推种质创新与新品种的推广应用

从生理生化和分子水平多方面揭示其彩叶的呈色规律，为新品种的研发提供依据；充分利用桂花全基因组测序结果[46]，进行分子辅助育种研究，加快新品种的开发。加强彩叶桂抗性的研究试验，如抗寒性、抗干旱和耐热性等，克服彩叶桂品种推广的局限性。根据不同区域，进行品种引种筛选，可参照桂花引种时的品种评价[47]，做到适地适品种，筛选出既适合该地区环境特点，又具有较高观赏价值和推广应用前景的优良品种，以便进一步扩大引种。

3.4　加强彩叶桂的宣传与园林应用，助力浙江“大花园”建设和乡村振兴战略

作为新兴的彩叶植物品种，彩叶桂曾引起过引种热潮，但在城市绿化中的运用仍然较少。加强彩叶桂品种的宣传力度，使其广为景观设计师所熟知，才能更广泛运用于园林景观规划，可孤植、列植或丛植成景观树，亦可用作灌木绿篱或植物造景色块，还可以制作成较高观赏价值的盆景或专类园。在具体配置时可充分利用彩叶桂品种丰富度，适当搭配达到全年观叶的效果，使城市景观更加绚丽多彩[37]。杭州做为传统桂花五大产区之一，可借助西湖风景区进行适当栽种，借此来推介彩叶桂品种；2022 年 9 月亚运会在杭州举办，正是桂花盛开的好季节，应该抓住这个大好时机，及时推广和应用这些新品种，加大全年赏叶彩叶桂品种的开发力度。

林木种苗是城乡绿化的物质基础，是农业农村的重要产业，是乡村振兴、脱贫攻坚的重要措施[48]。彩叶桂树形优雅自然，花香清新脱俗，叶色绚丽多彩，是园林绿化中不可多得的好材料，具有广阔的市场前景。相信在不久的将来，科研单位的带动以及市场的巨大需求必将使得越来越多的苗农投身于彩叶桂产业，进而带动乡村振兴发展。

参考文献：

[1] 向其柏，刘玉莲. 中国桂花品种图志[M]. 杭州：浙江科学技术出版社，2008：80-86.

[2] 臧德奎. 桂花优良品种图谱[M]. 北京：中国林业出版社，2017:1.

[3] 向民，段一凡，向其柏. 木犀属品种国际登录中心年报(1):彩叶桂品种群的建立[J]. 南京林业大学学报(自然科学版)，2014，38(1)：2.

[4] 杨康民. 分析认识和评价彩叶桂花品种[N]. 中国花卉报，2013-11-21(4).

[5] 高小坤. 彩叶桂扦插育苗技术试验[J]. 湖北林业科技，2018，47(4)：14-17.

[6] 刘玉莲. 桂花品种分类及木犀属种质资源的利用[J]. 植物资源与环境，1993,2(2)：44-48.

[7] 柳群. 云田彩桂[J]. 花木盆景(花卉园艺)，2014，31(2)：5.

[8] 沂水“金玉桂花”通过新品种审查[J]. 林业实用技术，2014,57 (8)：67.

[9] 江军，谭志明，王海涛，等. 彩叶桂花新品种‘虔南桂妃’[J]. 园艺学报，2015，42(6)：1219-1220.

[10] 涂祖霞，王远会，杜华平，等. 彩叶桂花新品种‘银碧双辉’[J]. 南方农业，2017，11(22)：1-2.

[11] 禹霖，李建挥，柏文富，等. 桂花新品种‘彩虹’[J]. 园艺学报，2018，45(5)：1017-1018.

[12] 臧德奎. 桂花新品种‘永福彩霞’[J]. 园艺学报，2018，45(8)：1629-1630.

[13] 罗永松，罗惠文，江军，等. 彩叶桂新品种‘紫嫣公主’[J]. 林业世界，2018，7(3)：105-107.

[14] 何礼军，黎八保，杨园园，等. 桂花扦插与实生繁殖技术研究[J]. 湖北农业科学，2013，52(6)：1343-1345.

[15] 邓玉姣. 模拟酸雨对三种彩叶桂的生长和生理影响[D].长沙:中南林业科技大学，2017:11-50.

[16] 赵翔，姜清彬，仲崇禄，等. 灰木莲繁殖技术研究进展[J]. 种子，2017，36(3)：46-49.

[17] 赵和文. 风景园林苗圃学[M]. 北京：中国林业出版社，2017:174-175.

[18] 李春华，李天纯，李柯澄. 银边彩叶桂温室盆栽生产[J]. 中国花卉园艺，2014,14(2)：40-43.

[19] 蔡能，王晓明，李永欣，等. 桂花优良品种‘珍珠彩桂’间歇喷雾扦插技术研究[J]. 湖南林业科技，2015，42(6)：51-56.

[20] 马立辉，杨琼，谢英赞，等. 3 个彩叶桂花品种的扦插繁殖试验[J]. 林业调查规划，2015，40(5)：153-156.

[21] 杨国栋，陈林，程岩. 彩叶桂品种‘虔南桂妃’嫩枝扦插技术研究[J]. 林业调查规划，2018，43(2)：42-46.

[22] Tong T T，Shao L L，Peng Z H，et al. *Osmanthus fragrans* ‘Cai Ye Gui’，a variegated cultivar[J]. Hortscience，2018，53(5)：729-731.

[23] 曾刚，李从玉. 桂花扦插繁殖研究进展[J]. 科技信息(科学教研)，2008,15(14)：326-327.

[24] 贾志远，葛晓敏，唐罗忠. 木本植物扦插繁殖及其影响因素[J]. 世界林业研究，2015，28(2)：36-41.

[25] 禹霖，柏文富，李建挥，等. ‘彩虹’彩桂扦插繁殖技术研究[J]. 林业科技，2019，44(1)：35-38.

[26] 扈红军，曹帮华，尹伟伦，等. 榛子嫩枝扦插生根相关氧化酶活性变化及繁殖技术[J]. 林业科学，2008,44(6)：60-65.

[27] 罗永松，谭志明，廖凯，等. 一种彩叶桂花‘紫嫣公主’非试管快繁方法：106888715[P]. 2017-06-27.

[28] 周余华，周琴，巫建新，等. 一种彩叶桂花雾插方法：107173149[P]. 2017-09-19.

[29] 何矢车. 一种珍珠彩叶桂标准化栽培方法：107912213[P]. 2018-04-17.
[30] 邱玲. 嫁接技术在桂花育苗中的实践应用探究[J]. 现代园艺，2019,42(4)：42.
[31] 禹霖，柏文富，李建挥，等.‘彩虹’彩桂高位嫁接技术研究[J]. 湖南林业科技，2018，45(6)：19-23.
[32] 郑伟，徐晓丹，徐建波，等. 一种快速培植彩叶桂花大规格苗木的方法：中国，102613011[P]. 2012-08-01.
[33] 曾慧杰，王晓明，李永欣，等.‘珍珠彩桂’高位嫁接技术研究[J]. 湖南林业科技，2015，42(3)：6-11.
[34] 罗永松，廖凯，赖福胜. 彩叶桂花新品种主要病虫害发生初步观测[J].农业开发与装备，2013,19(1)：78.
[35] 王豁然，江泽平. 论中国林木引种驯化策略[J]. 林业科学，1995,31(4)：367-372.
[36] 孙晓妮，林登峰，李斌，等. 临沂地区红叶栎树引种试验研究[J]. 陕西林业科技，2018，46(4)：71-73.
[37] 马立辉，杨琼，黄世友，等. 重庆市彩叶桂花引种栽培现状调查研究[J]. 绿色科技，2015,53(11)：76-77.
[38] 王晓娟，李呈翔，陈洪，等. 泸州市区彩叶桂引种试验研究[J]. 四川林业科技，2019，40(1)：56-58.
[39] 周树军，臧得奎，周瑾. 秋色叶树种在园林中的应用探讨[J]. 中国园林，1999,15(1)：11-12.
[40] 陈碧露，张远福，罗永松，等. 两种彩叶桂花新品种叶绿素和花青素的比较分析[J]. 农业科学，2018，8(9)：1040-1044.
[41] 朱雯雯. 植物抗逆性的研究进展[J]. 种子科技，2017，35(7)：133.
[42] 乔中全，王晓明，李永欣，等. 桂花优良品种‘珍珠彩桂’遗传多样性的 ISSR 分析及指纹图谱构建[J]. 湖南林业科技，2016，43(3)：1-5.
[43] 臧德奎，向其柏. 中国桂花品种分类研究[J]. 中国园林，2001，20(11)：40-49.
[44] 臧德奎，向其柏，刘玉莲. 木犀属品种分类研究[J]. 林业科学，2006，42(5)：17-21..
[45] 崔野韩，温雯，陈红，等. 我国农业植物新品种保护工作回顾与展望[J]. 中国种业，2019,38(2)：9-11.
[46] Yang X L，Yue Y Z，Li H Y，et al. The chromosome-level quality genome provides insights into the evolution of the biosynthesis genes for aroma compounds of *Osmanthus fragrans*[J]. Horticulture Research，2018，5(1)：72.
[47] 勇毫，魏亚平，郭占胜. 南阳市引进桂花新品种的灰色关联分析及综合评价[J]. 河北农业科学，2012，16(1)：30-32.
[48] 高乾奉，任杰. 林木种苗产业供给侧改革的路径探析：基于合肥市林木种苗产业的现状分析[J]. 安徽农业科学，2018，46(26)：102-104.

(责任编辑:廖乾生)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：799-785
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.014

火力楠种质资源早期综合评价与选择

李清莹[1,2]，陈伟俊[2]，仲崇禄[2]，方碧江[3]，姜清彬[2]
(1.浙江理工大学建筑工程学院，杭州 310018；2.中国林业科学研究院热带林业研究所，广州 510520；
3.福建省华安金山国有林场，福建漳州 363800)

摘　要：通过对8个种源77个家系6年生火力楠人工林的生长及形质性状分析，选出优良的种源家系，为火力楠种质资源的合理开发利用提供科学依据。研究结果表明：广东信宜和广西浦北的2个种源与7、65、104、98和29号5个家系在闽南地区综合生长表现较优；在8个种源中，广东信宜的种源综合评定值排名最高，广西博白的综合评定值最低；在所有77个家系中，来自广东信宜的家系7综合排名最高，说明家系7在生长及形质性状上综合优势明显。因此，表现较优的2个种源和5个家系可用做闽南地区早期火力楠人工林种植的优良材料，其中最具潜力的家系7和家系65值得闽南地区早期火力楠人工林种植推广。研究结果可为闽南地区营造火力楠早期优质高效的人工林提供科学依据。

关键词：火力楠；种源；家系；生长性状；形质性状
中图分类号：S722.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0799-07

Early comprehensive evaluation and selection of *Michelia macclurei* germplasm resources

LI Qingying[1,2], *CHEN Weijun*[2], *ZHONG Chonglu*[2], *FANG Bijiang*[3], *JIANG Qingbin*[2]
(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Research Institute of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Guangzhou 510520, China;
3. Jinshan State-owned Forest Farm of Huaan, Zhangzhou 363800, China)

Abstract: To provide scientific bases for reasonable exploitation and utilization of germplasm resources, the superior provenances and families were selected based on analyzing the growth and shape traits of the 6-year-old *Michelia macclurei* artificial forest of 8 provenances and 77 families. The results showed that the two provenances Guangdong Xinyi and Guangxi Pubei andfive families (No.7, 65, 104, 98 and 29) had good overall growth performance in Southern Fujian. Among all 8 provenances, Guangdong Xinyi ranked the highest in the comprehensive evaluation, and Guangxi Bobai had the lowest comprehensive ranking. Among all 77 families, the family No.7 from Guangdong Xinyi ranked the highest, indicating that it has the obvious comprehensive advantage in growth and shape traits. Therefore, the 2 provenances and 5 families with better performance can be used as excellent materials for planting early *M. macclurei* plantation in Southern Fujian, among which the most promising family No.7 and family No.65 are worth promoting. The research results can provide the scientific basis for the construction of early high quality and efficient *M. macclurei* artificial forest plantation in southern Fujian.

Key words: *Michelia macclurei*; provenance; family; growth trait; shape trait

收稿日期：2019－03－24　　网络出版日期：2019－06－04
基金项目：国家自然科学基金项目(31700554)；十三五国家重点研发计划子课题(2017YFD0601101-7)；浙江理工大学科研启动基金项目(18052293-Y)
作者简介：李清莹(1989－　)，男，山东临沂人，讲师，博士，主要从事园林植物种质资源与利用方面的研究。
通信作者：姜清彬，Email：jiangqingbin@caf.ac.cn

0 引 言

火力楠(*Michelia macclurei* Dandy)又名醉香含笑,属木兰科(Magnoliaceae)含笑属(*Michelia*)常绿大乔木,树高可达 35 m,胸径 1 m 以上,是中国南方重要的乡土珍贵用材和多功能高效益树种,天然分布于广东与广西两省区交界处,在中国长江一带及以南地区均有广泛种植[1-2]。火力楠具有生长迅速、枝条多、叶片丰富等良好特性[3],同时也是培育大径级用材的优质树种。其树干圆满通直,木材结构细,纹理直,为优良建筑用材,常用作于门窗及板材等。火力楠假种皮和种子富含的植物油等成分,在香料、医药、日用品化工等方面有着重要用途。火力楠也是作为防火、改土、水源涵养的良好树种[4-5]。

目前,火力楠研究较多集中在培育及繁育等方面[2,6-10]。陈志荣等[11]对广东省西江林业局仙菊林场的火力楠的生长情况进行了研究,结果发现,火力楠生长迅速,个体生长间存在显著差异,具有很大的遗传改良潜力。福建从广西引进火力楠良种,经长期培育,在闽东山地及闽南沿海地区生长均表现良好[12],但对培育适宜在闽南地区栽培的火力楠用材林的种质材料,特别是高产、高效的优良材料还需进一步系统研究和选育。何金元[13]对 3 年生火力楠不同种源、家系进行了测定研究,而有研究指出火力楠林木分别在 4～16 年和 5～16 年时,树高与胸径生长最快[14]。

本文选取福建省华安金山国有林场内进入快速生长期的 6 年生火力楠人工林作为研究对象,对火力楠 8 个种源、77 个家系的生长及形质性状进行综合评价与选择,以选出在闽南地区速生丰产、材质优良及干型通直的火力楠人工林为目标,为闽南地区火力楠优良种源家系的早期选择提供科学依据,为营造速生、干形通直和材质优良的高效火力楠人工林提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

试验地位于福建省华安金山国有林场和清工区 9 大班 6 小班,东经 117°56′、北纬 24°69′,海拔 170～250 m,为杉木采伐迹地,土壤为山地红壤,立地质量为Ⅱ类地,土层厚度大于 100 cm,土壤肥力中等[13]。坡向为西坡,坡度 14°。试验地年日照时数 2900.3 h,年均气温 21.1 ℃,绝对高温 41 ℃,极端低温为零下 2.4 ℃。年无霜期 305 d,相对湿度 80%。年降水量 1800 mm 左右,年蒸发量 1187.5 mm,属南亚热带海洋性季风气候[15]。

1.2 试验材料

试验所用的火力楠 8 个种源 77 个家系信息如表 1 所示。育苗采集种子时间为 2011 年 11～12 月,同一种源不同采种母树地理间隔 500 m 以上(天然种源),次生种源地理间隔至少 1000 m 以上。采种时均选择 20 年树龄以上的健康无病虫害火力楠优质母树[16],收集其成熟果实,获得种子后随即播种育苗,当苗高达 50～80 cm 时用于大田造林。

表 1 火力楠种源家系概况

种源号	种源地	林分类型	包含家系号	纬度	经度	海拔/m
1	广东信宜	天然	2、3、6、7、9—17、19—22	22°27′	110°46′	214
2	广东高州	天然	25、26、29、33、34、36、38、40、44、45、47—50、130	22°09′	110°47′	176
3	广东云浮	次生	131—133	22°59′	112°12′	158
4	广西容县	天然	90、92—96、98－100、102－108、110—112	22°59′	110°38′	154
5	广西博白	天然	115—120、122、126—128	21°57′	109°44′	185
6	广西浦北	天然	63—65	22°15′	109°32′	109
7	广西钦州	天然	66、71、74、75、78	22°02′	109°26′	54
8	广西凭祥	次生	79、82、84、88、89	22°02′	106°50′	455

1.3 试验方法

1.3.1 试验设计和造林

采用完全随机区组进行造林设计,每个家系 10 株为 1 小区,重复 4 次,穴规格长宽深为 60 cm×40 cm×30 cm,株行距 2 m×3 m。2012 年雨季造林,每年每株施复合肥 1 次,每次 250 g,试验地周围种植灰木莲,作为保护树种。

1.3.2 数据收集及统计

以生长及形质性状作为评价指标,选取树高(Height, H)、胸径(Diameter at breast height, DBH)、枝下高(Clear bole height, CBH)、主干分叉性(Stem form axis persistence, SFA)、主干通直度

(Stem form straightness，SFS)、侧枝密度(Density of permanent branch，DPB)、侧枝粗细(Thickness of permanent branch，TPB)以及侧枝分枝角(Angle of permanent branch，APB)为评价指标，其中形质性状具体分级标准如表 2 所示。

表 2　火力楠形质性状的分级标准

性状	指标	级数值					
		6	5	4	3	2	1
SFA	树高四等分，判断分叉位置	极佳：完全无分叉	好：分叉位于 3/4 以上	较好：分叉位于 2/4～3/4	中等：分叉位于 1/4～2/4	稍差：分叉位于基部～1/4	极差：从基部开始有分叉
SFS	树高四等分，判断弯曲位置	极佳：完全通直	好：主干大致通直	较好：主干 3/4 以上弯曲	中等：主干 2/4～3/4 弯曲	稍差：主干 1/4～2/4 弯曲	极差：主干 1/4 以下弯曲
DPB	主干侧枝间距(从树高以上记录)	—	—	极疏：侧枝间距大于 30 cm	疏：侧枝间距不均匀且多数约 30 cm	密：侧枝间距不均匀且多数约 15 cm	极密：侧枝间距较均匀且不大于 15 cm
TPB	侧枝直径与邻近主干直径对比	—	—	极细：全部侧枝直径小于邻近主干直径的 1/4	细：全部侧枝直径不大于邻近主干直径的 1/3	粗：有 1～3 个侧枝直径大于邻近主干直径的 1/3	极粗：有 3 个以上侧枝直径大于邻近主干直径的 1/3
APB	侧枝与主干上部夹角	—	—	—	—	水平：大于 60°	向上：小于 60°

利用以上各性状指标，用多目标决策分析中的一维选优法[17-18]对火力楠种源家系进行综合评价与选择。具体方法如下：根据不同性状的重要性及其数据的变化规律，基于选取火力楠用材林时需求大径材、树体通直，生长迅速的特点，先采取两两相互比较，后给出两性状间的比较权重值，然后求出每个性状的平均权重即为该性状的权重系数(W_j)。将火力楠各种源家系的性状平均值转换为同一效用单位值 U_{ij} ($0.1 \leqslant U_{ij} \leqslant 1.0$)。具体转换方法见公式(1)，再利用公式(2)计算综合评定值 W_i，最后按照 W_i 的数值大小进行排序，数值越大的种质资源评价越优。

$$U_{ij} = 1 - 0.9 \times (V_{\max} - V_{ij}) / (V_{\max} - V_{\min}) \quad (1)$$

$$W_i = \sum W_j \times U_{ij} \quad (2)$$

其中：式中 V_{ij}、$V_{\max}$ 与 $V_{\min}$ 分别代表性状的平均值、最大值和最小值；i 代表种源或家系号，j 代表第 j 个性状指标。

2　结果与分析

2.1　火力楠种源综合评价与选择

6 年生火力楠 8 个种源的生长及形质性状指标如表 3 所示。由表 3 可知种源 7 的树高最高为 6.43 m，种源 5 的最低为 5.91 m；种源 7 的胸径也最大为 8.84 cm，而种源 4 的最小仅为 7.54 cm；枝下高在 1.50～1.69 m 之间；主干分叉性(SFA)数值均在 4 以上，主干通直度(SFS)除种源 3(4.88)以外其余均在 5 以上，表明火力楠树体具一定的通直性，主干分叉较少。侧枝粗细(TPB)、侧枝密度(DPB)和分枝角(APB)分级值最高的种源分别为种源 4(2.37)、种源 6(2.44)和种源 3(1.70)。

表 3　火力楠种源生长及形质性状指标

种源号	H/m	DBH/cm	CBH/m	SFA	SFS	TPB	DPB	APB
1	6.14±0.07	7.76±0.11	1.60±0.04	4.67±0.06	5.34±0.04	2.36±0.03	2.32±0.03	1.66±0.04
2	6.15±0.07	8.20±0.12	1.56±0.01	4.38±0.07	5.21±0.05	2.26±0.04	2.39±0.03	1.69±0.03
3	6.05±0.14	7.85±0.26	1.50±0.03	4.30±0.15	4.88±0.13	2.36±0.08	2.40±0.08	1.70±0.07
4	5.95±0.07	7.54±0.12	1.52±0.01	4.66±0.06	5.34±0.04	2.37±0.03	2.40±0.03	1.65±0.02
5	5.91±0.08	7.92±0.14	1.57±0.07	4.44±0.07	5.13±0.06	2.21±0.04	2.29±0.04	1.68±0.04
6	6.34±0.12	8.62±0.23	1.59±0.02	4.19±0.13	5.19±0.08	2.27±0.07	2.44±0.06	1.66±0.06
7	6.43±0.08	8.84±0.18	1.69±0.01	4.14±0.10	5.19±0.08	2.22±0.05	2.25±0.05	1.67±0.04
8	6.06±0.12	8.48±0.25	1.50±0.02	4.48±0.11	5.30±0.09	2.32±0.06	2.32±0.07	1.68±0.07
平均值	6.13	8.15	1.57	4.41	5.20	2.30	2.35	1.67

通过以上评价方法计算得出,每个性状的权重系数 W_j 具体如表 4 所示,其中树高和胸径最高均为 0.146,其次主干分叉性为 0.132,其余性状指标均为 0.111。总体来看,树高、胸径和主干分叉性所占比重较大。

表 4 火力楠生长及形质性状指标的权重系数

性状指标	H	DBH	CBH	SFA	SFS	TPB	DPB	APB
W_j	0.146	0.146	0.111	0.132	0.111	0.111	0.111	0.111

对 8 个种源各性状的平均值进行同一效用单位值转换后,不同种源火力楠各性状指标的同一效用单位值及综合评定值和排名如表 5 所示。由表 5 可知,火力楠种源的综合评定种源排名从大到小依次为:1、6、7、2、8、4、3 和 5。其中种源 1 的综合评定值最高为 0.600,种源 6 的次之为 0.599,种源 5 最小为 0.376。

鉴于是早期评价与选择,遗传基础不能过窄,为保持其遗传多样性,采用 20%的入选率[19-20],与之对应的种源综合评定值几乎都大于 0.600,即种源 1 和种源 6 为较优种源。结合表 3,可以看出,种源 1 和种源 6 在树高、胸径、枝下高、通直度及分叉性性状指标上,基本均大于种源平均水平。种源 1 的胸径要低于种源平均水平,但种源 1 火力楠的主干分叉性以及主干通直度均处于 8 个种源的最高水平;种源 6 虽然在所有种源中,树高(6.34 m)和胸径(8.62 cm)平均值位居前二,但其干形较种源 1 差,而对于用材林的良种选择而言,树干通直不分叉的种源应为优先选取良种。从种源的综合评定值看,种源 3、种源 5 为较差种源,综合评定值在 0.500 以下,其中种源 5 的表现最差,其综合评定值为 0.376,显著低于各种源的综合评定值。而其余种源 7、种源 2、种源 8 和种源 4 等 4 个种源为次优种源。综合可见,8 个种源中种源 1 和种源 6 为优秀种源,综合评定值均约为 0.600,是 6 年生在闽南地区表现优秀的火力楠种源材料。

何金元[13]对来自上述不同种源的 3 年生火力楠人工林生长特性进行分析得出,在火力楠选择优良种源时应优先考虑天然种源的结论。在本次 6 年生时对其研究表明,种源 1、种源 6、种源 7 和种源 2 等天然种源均处于综合评定排名的前 4 位,说明天然种源火力楠较次生种源的生长优势明显,与何金元[13]得到的研究结论相同。但从两次火力楠种源选择结果上看,综合表现最优与最差的种源不一致,说明火力楠在不同林龄中生长性状变化较大。闽南山地火力楠人工林生长特性的研究表明,火力楠的树高、胸径及材积的速生期分别在 4～14 年间、5～16 年间以及 11～18 年间,大约在 14～16 年后生长明显趋于下降[21]。在今后火力楠 6～18 年生的综合研究中,火力楠在不同生长期的生长特性的差异需重点关注。此外,在优秀种源排名中,随着排名的上升,纬度和经度以及海拔逐渐升高,说明在福建漳州地区种源的表现与经纬度、海拔均呈正相关。

表 5 火力楠种源各性状同一效用单位值、综合评定值及排名

排名	种源号	H	DBH	CBH	SFA	SFS	TPB	DPB	APB	W_i
1	1	0.498	0.252	0.574	1.000	1.000	0.944	0.432	0.280	0.600
2	6	0.844	0.848	0.526	0.185	0.707	0.438	1.000	0.280	0.599
3	7	1.000	1.000	1.000	0.100	0.707	0.156	0.100	0.460	0.574
4	2	0.515	0.557	0.384	0.508	0.746	0.381	0.763	0.820	0.567
5	8	0.360	0.751	0.100	0.677	0.922	0.719	0.432	0.640	0.564
6	4	0.169	0.100	0.195	0.983	1.000	1.000	0.811	0.100	0.514
7	3	0.342	0.315	0.100	0.372	0.100	0.944	0.811	1.000	0.473
8	5	0.100	0.363	0.432	0.609	0.589	0.100	0.289	0.640	0.376

2.2 火力楠家系综合评价与选择

6 年生火力楠 77 个家系的生长及形质性状指标见表 6,由于篇幅所限,此处仅按家系号顺序列出前 20 个家系号。表 6 显示:在所有家系中,树高最高为 74 号家系,为 7.03 m,最低为 122 号家系,树高为 4.22 m;胸径最大为 65 号家系,为 10.17 cm,最小为 122 号家系,为 5.52 cm。枝下高最高为 7 号家系,为 2.20 m,最低为家系 99,为 1.31 m。所有家系的主干分叉性为 4.50、主干通直度为 5.26,结合表 2 分析,所有火力楠家系整体表现为,主干分叉较少,树干基本通直。

火力楠 77 个家系生长及形质性状指标的同一效用单位值、综合评定值及排名见表 7。从表 7 可知,各家系的综合评定值中,表现最好的为家系 7,综合评定值为 0.761;表现最差的为家系 117,综合评定值为 0.336。依据 20%的入选率[19-20],得出家系 7、65、104、98、29、92、47、74、16、17、89、103、9、13、66 等 15 个家系综合表现较好,综合评定值均在

表 6　火力楠家系生长及形质性状指标

家系号	H/m	DBH/cm	CBH/m	SFA	SFS	TPB	DPB	APB
2	5.75±0.32	7.45±0.48	1.48±0.02	4.79±0.28	5.38±0.18	2.16±0.14	2.21±0.18	1.74±0.10
3	6.16±0.19	8.71±0.40	1.55±0.03	4.84±0.26	5.68±0.11	2.16±0.12	2.32±0.10	1.60±0.10
6	5.97±0.28	7.01±0.40	1.54±0.03	4.42±0.25	5.33±0.16	2.46±0.13	2.42±0.10	1.58±0.10
7	7.02±0.35	8.36±0.35	2.20±0.41	5.07±0.22	5.21±0.17	2.68±0.14	2.32±0.09	1.71±0.09
9	5.82±0.26	8.03±0.47	1.50±0.04	4.70±0.20	5.38±0.12	2.50±0.10	2.33±0.09	1.87±0.46
10	5.69±0.21	7.38±0.41	1.53±0.05	5.11±0.21	5.65±0.15	2.32±0.11	2.37±0.11	1.58±0.12
11	6.83±0.22	9.10±0.47	1.53±0.02	4.11±0.21	5.22±0.17	2.29±0.12	2.14±0.13	1.61±0.09
12	6.24±0.22	7.88±0.46	1.48±0.04	4.52±0.24	5.11±0.16	2.12±0.17	2.28±0.11	1.58±0.10
13	5.96±0.21	6.68±0.37	1.50±0.03	5.23±0.14	5.32±0.11	2.62±0.10	2.50±0.10	1.65±0.23
14	6.44±0.16	8.05±0.47	1.50±0.03	4.43±0.29	5.62±0.18	2.22±0.13	2.04±0.13	1.78±0.09
15	5.91±0.17	7.53±0.30	1.57±0.03	4.27±0.24	5.42±0.16	2.00±0.15	2.35±0.10	1.80±0.10
16	6.99±0.17	8.34±0.35	1.75±0.20	4.50±0.19	4.92±0.20	2.33±0.11	2.37±0.11	1.87±0.06
17	6.45±0.25	8.91±0.56	1.58±0.02	4.32±0.30	5.40±0.13	2.50±0.17	2.45±0.11	1.68±0.10
19	5.95±0.22	6.90±0.46	1.56±0.04	4.55±0.25	5.11±0.16	2.36±0.12	2.50±0.11	1.45±0.11
20	5.34±0.32	6.86±0.52	1.44±0.05	4.79±0.19	5.23±0.12	2.29±0.16	2.36±0.13	1.79±0.11
21	5.26±0.33	6.68±0.46	1.84±0.33	5.10±0.25	5.59±0.15	2.57±0.11	2.10±0.12	1.29±0.10
22	5.29±0.29	6.31±0.58	1.46±0.06	5.00±0.23	5.42±0.19	2.43±0.17	2.36±0.13	1.50±0.14
25	6.09±0.31	8.79±0.59	1.56±0.03	4.15±0.22	5.46±0.18	2.00±0.16	2.20±0.12	1.75±0.12
26	5.70±0.27	7.23±0.48	1.59±0.02	4.36±0.24	5.26±0.17	2.07±0.14	2.04±0.11	1.68±0.09
29	6.31±0.23	8.00±0.47	1.48±0.03	4.84±0.24	5.35±0.15	2.47±0.14	2.79±0.10	1.74±0.13
…	…	…	…	…	…	…	…	…
平均	6.04	7.90	1.56	4.50	5.26	2.31	2.35	1.67

注：由于篇幅所限，在此按照家系号顺序只列出 20 个家系号。

表 7　火力楠家系各性状同一效用单位值、综合评定值及排名

排名	家系号	H	DBH	CBH	SFA	SFS	TPB	DPB	APB	W_i
1	7	0.997	0.650	1.000	0.868	0.412	0.990	0.568	0.691	0.761
2	65	0.923	1.000	0.424	0.523	0.442	0.835	0.676	0.733	0.695
3	104	0.824	0.534	0.504	0.764	0.598	0.913	0.784	0.578	0.674
4	98	0.750	0.688	0.363	0.566	0.546	0.923	0.667	0.916	0.664
5	29	0.769	0.580	0.272	0.742	0.517	0.787	0.991	0.733	0.661
6	92	0.849	0.541	0.474	0.545	0.517	0.874	0.604	0.873	0.646
7	47	0.984	0.814	0.363	0.512	0.212	0.855	0.766	0.634	0.644
8	74	1.000	0.764	0.767	0.358	0.383	0.748	0.667	0.494	0.644
9	16	0.987	0.646	0.545	0.555	0.197	0.652	0.613	0.916	0.636
10	17	0.814	0.756	0.373	0.457	0.554	0.816	0.685	0.648	0.631
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
68	90	0.782	0.597	0.282	0.468	0.569	0.235	0.307	0.466	0.469
69	106	0.411	0.323	0.272	0.517	0.457	0.681	0.667	0.494	0.461
70	105	0.484	0.392	0.242	0.100	1.000	0.652	0.577	0.395	0.459
71	26	0.574	0.431	0.383	0.479	0.450	0.400	0.316	0.648	0.454
72	33	0.558	0.642	0.242	0.281	0.442	0.429	0.424	0.606	0.450
73	88	0.369	0.408	0.140	0.555	0.554	0.700	0.451	0.395	0.435
74	63	0.504	0.433	0.252	0.215	0.256	0.526	0.784	0.480	0.420
75	122	0.100	0.100	0.211	0.501	0.442	0.719	1.000	0.536	0.418
76	99	0.587	0.286	0.100	0.555	0.405	0.332	0.622	0.227	0.388
77	117	0.520	0.448	0.201	0.435	0.174	0.100	0.280	0.480	0.336

注：由于篇幅所限，在此只列出家系综合评定值排名的前 10 位与后 10 位家系。

0.600 以上,其中排名前 5 的家系 7、65、104、98 和 29 号表现较优,综合评定值 0.660 以上,其中家系 7 的综合评定值最高,其树高、胸径以及各形质性状均高于家系平均值,家系 65 的胸径(10.07 cm)最大,树高(6.79 m)也明显高于平均水平,说明这两个家系具有生长速度快、适合当地生长的特点;家系 3、111、48、95、107、112、128、102 和 79 号等 43 个家系综合表现中等,综合评定值在 0.503～0.607 之间;家系 12、75、108、22 和 19 号等 19 个家系其综合评定值均在 0.500 以下,为较差家系。因此在家系水平上,7、65、104、98 和 29 号 5 个家系在闽南地区 6 年生表现优良,是筛选的早期优良火力楠人工林种植理想家系。在排名前 10 的家系中,属于种源 1(广东信宜)的家系有家系 7、家系 16 和家系 17;属于种源 6(广西浦北)的有家系 65;属于种源 7(广西钦州)的有家系 74。其中,家系综合排名前 2 位的所属种源分别为种源 1、种源 6,与种源的综合评定排名相对应。综合分析得出,所有家系中,来自种源 1(广东信宜)的家系 7 以及来自种源 6(广西浦北)的家系 65 为火力楠优良家系的最优选择。其次,在所有表现较优的家系中,来自广东的有 5、7 和 29 号 3 个家系,来自广西的有 98 和 104 号 2 个家系;来自广东的较优家系在综合排名上要优于广西,因此,来自广东的家系更适宜在闽南地区生长。

2.3 火力楠种源家系综合分析

从火力楠种源家系总体评价结果来看,其中种源 1 的 7 号家系和种源 6 的 65 号家系具有极高的生长和发展潜力,7 号家系综合评价最好,可作为重点关注和选育对象;65 号家系树高和胸径综合排名最高,说明其树高和胸径生长速度最快。但早期研究的结果是不是与火力楠生长中期和轮伐期结论一致,还需要今后持续进行跟踪研究和分析验证。光照、土壤条件、降水和立地条件也是决定林木生长状况的重要因素。李洁等[22]分析不同坡位对火力楠生长的影响,结果表明 4 年间不同坡位(上坡、中坡、下坡)对火力楠地径的生长具有显著影响,对树高和冠幅的生长不明显。赵玉清等[23]对 6 年生火力楠种源试验林研究发现,火力楠不同种源生长性状在不同生长阶段变化显著。对比何金元[13]研究中的 3 年生与本文 6 年生火力楠种源家系,两个林龄的生长特性存在明显差异。还有报道指出,有必要对任何树种或种源对其生长环境的适应性和相互作用进行评估,所以在进行种质资源综合评价与选择时,不能仅以树高和胸径为选择依据,需根据选育的目的,确定分析的指标,结合不同的形质性状以及立地条件和环境因子进行综合分析[24-25]。依据以上研究结论,本文利用生长及形质性状对火力楠种源家系进行综合评价,但仅对福建华安金山国有林场试验点进行分析,并未展开多点试验,而在不同地区有着不同的气候和立地条件,各种源家系的生长特性也会随着地点的改变而不同,进一步的研究应结合不同地区来进行种质资源的综合评价与选择。

3 结 论

火力楠为中国南亚热带乡土珍贵树种,具有材质优良,生长迅速,适应性强,市场潜力大,发展前景广等特点。本文通过对闽南地区 6 年生火力楠人工林的生长及形质性状进行综合评价与选择,得出以下结论:

a) 广东信宜(种源 1)和广西浦北(种源 6)2 个种源,7、65、104、98 和 29 号 5 个家系在闽南地区生长表现较优,是火力楠种质资源在该地区早期选育出的优良材料。

b) 7 号与 65 号家系潜力巨大,适宜在闽南地区大力推广种植。

本研究结果可为火力楠早期高效人工林的优良材料选育提供理论基础,在今后火力楠选育研究中,充分开发利用以上优良材料的潜力,为火力楠在闽南地区的推广以及满足我国对珍贵树种资源的需求作出重要贡献。

参考文献:

[1] 姜清彬,李清莹,仲崇禄. 乡土珍贵树种火力楠的培育与综合利用[J]. 林业科技通讯,2017(8):3-7.

[2] 李清莹,文珊娜,姜清彬,等. 不同营养元素缺乏对火力楠幼苗生长的影响[J].生态学杂志,2017,36(3):664-669.

[3] 田湘. 高峰林场 13 年生火力楠人工林生长特性及水源涵养特征[D]. 南宁:广西大学,2016:1.

[4] 邓如杰,蔡始荣. 火力楠的育苗及造林技术解析[J]. 中国林业产业,2016(8):154-154.

[5] 王里. 火力楠家系植物油提取比较研究[D]. 长沙:中南林业科技大学,2015:1-2.

[6] Jiang Q B, Li Q Y, Chen Y, et al. Arbuscular mycorrhizal fungi enhanced growth of *Magnolia macclurei* (Dandy) figlar seedlings grown under glasshouse conditions[J]. Forest Science, 2017, 63(4): 441-448.

[7] 梁一萍,李志辉,韦鼎英,等. 火力楠不同天然种群种子发芽速度差异[J]. 种子,2016,35(9):78-81.

[8] 梁有祥，秦武明，玉桂成，等. 桂东南地区火力楠人工林生长规律研究[J].西北林学院学报，2011，26(2)：150-154.
[9] 赖建强. 闽南沿海山地火力楠用材林林分密度管理初探[J]. 林业勘察设计，2010(1)：31-32.
[10] 刘凯昌，曾天勋. 杉木、火力楠混交幼林养分位移和循环的研究[J]. 林业科学研究，1990(6)：618-622.
[11] 陈志荣，黄少伟. 火力楠人工林生长分析[J]. 湖南林业科技，2003，30(2)：20-22.
[12] 陈瑞杰. 闽东山地火力楠杉木混交林生长效果及其混交方式选择研究[J]. 现代农业科技，2011(2)：229-230.
[13] 何金元. 3 年生火力楠不同种源、家系子代测定[J]. 福建林业科技，2016，43(4)：34-37.
[14] 梁一萍，李志辉，朱积余，等. 珍贵树种火力楠研究进展[J]. 林业实用技术，2013(11)：13-16.
[15] 刘希华. 福建省西南桦引种、早期选择及快繁技术研究[D]. 福州：福建农林大学，2005：10.
[16] 王里，彭映辉，仲崇禄，等. 火力楠 14 个种源种子形态变异分析[J]. 种子，2015，34(4)：86-89.
[17] 仲崇禄. 木麻黄苗期最佳固氮基因型组合体研究[J]. 林业科学研究，1993(6)：654-660.
[18] 洪伟. 多目标决策在林业中的应用[J]. 林业勘察设计，1987(2)：40-46.
[19] 仲崇禄，白嘉雨. 山地木麻黄家系遗传参数估算与家系选择[J]. 林业科学研究，1998，11(4)：361-369.
[20] 马妮，张勇，仲崇禄，等. 粗枝木麻黄在海南的种源试验与早期选择[J]. 林业科学研究，2014，27(3)：435-440.
[21] 林星华. 闽南沿海山地火力楠人工林生长特性及改土效用研究[J]. 科技简报，2001(9)：25-27.
[22] 李洁，薛立. 不同坡位对火力楠生长的影响[J]. 亚热带植物科学，2016，45(2)：131-134
[23] 赵玉清，陈莹莹，李璐，等. 火力楠不同种源早期生长遗传变异[J]. 广西林业科学，2018，47(2)：195-199.
[24] Yeiser J L, Bujitenen J P, Lowe W. Genetype envioronment interactions and seed movement for loblolly pine in the Western Gulf reigion[J]. Silvae Genetica，1891，30(6)：196-200.
[25] 李帅锋，苏建荣，郎学东，等. 思茅松自由授粉家系遗传参数与早期选择分析[J]. 林业科学研究，2017，30(6)：929-935.

(责任编辑:廖乾生)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：806-811
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.015

三七根腐病原菌拮抗菌的筛选与活性分析

沈永昶，曹贝贝，胡　淼，张帅帅，李　晋，普　倩，李　欧，曾国红，胡秀芳
（浙江理工大学生命科学与医药学院，杭州 310018）

摘　要：中药材三七的种植产业发展受根腐病影响十分严重，通过筛选高效、稳定的三七根腐病原菌拮抗菌株可对三七进行生物防治。采用平板对峙试验，从三七植株中筛选出 2 株拮抗细菌菌株 WZZ-6 和 WZZ-25，并对其进一步的活性测定。结果表明：WZZ-6 和 WZZ-25 菌株对柱孢菌（*Ilyonectria mors-panacis*）病原真菌有较好的抑制活性，病菌菌丝的生长抑制率都超过 50%，其中菌株 WZZ-6 抑菌率高达 72%；对三七离体块茎、植株的根腐病均具有较强的拮抗作用，防治效果高达 100%。16S rDNA 鉴定结果显示：WZZ-6 和 WZZ-25 分别为解淀粉芽孢杆菌（*Bacillus amyloliquefaciens*）和枯草芽孢杆菌（*B. subtilis*），序列相似度分别为 100%和 99%。拮抗菌株 WZZ-6 和 WZZ-25 有望成为三七根腐病生物防治的新材料。

关键词：三七根腐病；内生菌；拮抗菌；生物防治
中图分类号：S685.13　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851（2019）11-0806-06

Screening and activity analysis of antagonistic bacteria against root rot on *Panax notoginseng*

SHEN Yongchang, *CAO Beibei*, *HU Miao*, *ZHANG Shuaishuai*, *LI Jin*, *PU Qian*, *LI Ou*, *ZENG Guohong*, *HU Xiufang*
(College of Life Sciences and Medicine, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The development of cultivation industry of *Panax notoginseng* is seriously affected by root rot. To solve this problem, efficient and stable antagonistic strains were screened for biological control of root rot of *P. notoginseng*. Two atagonistic bacteria (WZZ-6 and WZZ-25) were screened from *P. notoginseng* plants by plate confrontation test, and their activity was further determined. The results show that strains WZZ-6 and WZZ-25 had good inhibitory activity against the pathogen of *Ilyonectria mors-panacis*, and the growth inhibition rate of mycelia of the bacteria was over 50%. The antibacterial rate of Strain WZZ-6 was as high as 72%. Both showed strong antagonistic effectagainst the root rot of in vitrotuber and plant of *P. notoginseng*, with the control efficiency of 100%. 16S rDNA determination result shows that WZZ-6 and WZZ-25 were *Bacillus amyloliquefaciens* and *Bacillus subtilis*, respectively. The sequence similarity was 100% and 99%, respectively. The screened antagonistic bacteria are expected to become new materials for biological control of *P. notoginseng* root rot.

Key words: *Panax notoginseng* root rot; endophyte; atagonistic bacteria; biological control

0　引　言

三七是中国名贵的中药材，根腐病是制约三七种植产业持续发展的重要病害之一[1]。柱孢菌（*Ilyonectria mors-panacis*）为三七根腐病的优势病原菌，是引起三七连作障碍性病害的重要病原菌[2]，拮抗柱孢菌的生长、抑制相应的病害发生是克服连作障碍的重要途径之一[3]。

收稿日期：2019－04－25　　网络出版日期：2019－10－09
基金项目：国家自然科学基金项目(81673537)；浙江省重点研发项目(2015C02030)
作者简介：沈永昶(1994－　)，男，安徽霍山人，硕士研究生，主要从事微生物学方面的研究。
通信作者：胡秀芳，E-mail：huxiuf@zstu.edu.cn

自扩大三七的栽培面积以来，各种病害逐渐出现，其中三七根腐病的危害最为严重，是造成三七减产甚至绝收的重要因素[4]，已成为限制三七种植的技术瓶颈之一，也是影响中国三七中药材健康发展的重要因素[5]。当前在中药材的病害防治仍以化学农药防治为主[6]，但该手段影响着中药材的食用安全、抑制土壤中的有益微生物、造成环境污染等诸多问题，并且对人类健康造成巨大的威胁[7]。

利用生物方法防治植物病害不仅避免了化学农药带来的系列问题，而且持久、安全、有效，已成为植病害防治的重要方向[8]。植物内生菌在病害生物防治领域具有开发潜力巨大、应用前景广阔，目前已作为生物防治剂或生长调节剂，在替代或减少农药的使用、改善农业生态系统、保持植物微生态系统的生物多样性、实现农业可持续发展等方面，发挥重要作用[9]。研究三七的内生菌微生态调节作用不仅具有普遍的生物防治意义，更重要的是内生菌可作为与三七共存的共生体，可保持三七原有的微生态组成，从而保证三七原料的“道地性”[10]。三七根腐病原菌生防方面的研究主要包括生防菌剂、细菌和真菌，使用含有益生菌的生物菌剂拌苗，能抑制三七根腐病原菌的活性，促进三七种子出苗，但防治效果并不理想[7]。刘立志等[11]从三七根际土、轮作土及三七须根里一共筛选出 87 株拮抗细菌，其中芽孢杆菌属的菌株 Y-4-70、X-5-15 和 X-5-32 对毁灭损柱孢菌（*Cylindrocaipon destructans*）具有较强的抑制作用。生防真菌研究中，姚裕群等[12]发现越南槐内生真菌 TRXY-34-1 对三种三七病原菌均有强的拮抗活性。以上研究均未进行室外效果试验验证，在生产应用上具有很大局限性。

目前，*Ilyonectria* 属病原菌生物防治内生菌及土壤微生物方面的研究还未见报道，本文从三七植株中分离内生拮抗细菌，并对其应用效果进行评价，为三七的病害防治提供稳定高效的拮抗菌株。

1　材料与方法

1.1　实验材料

供试病原菌：三七根腐病病原真菌柱孢菌（*Ilyonectria mors-panacis*）G3B，由本实验室分离保存。供试拮抗菌来自本实验室从三七植株内分离保存的内生细菌中筛选出来的内生拮抗细菌。

供试培养基：*I. mors-panacis* G3B 用 PDA 培养基培养；细菌用 NA 培养基培养。

三七植株：采自云南文山的三七植株，分别用于三七离体块茎、切片和茎段及植株的拮抗效果试验。

1.2　实验方法

1.2.1　拮抗菌的筛选

采用平板对峙方法筛选拮抗菌：用无菌打孔器在 PDA 上生长的 *I. mors-panacis* G3B 菌落边缘，打孔获得菌块，倒置于新的 PDA 培养平板中央，在其四周与植物病原菌等距约 3 cm 的四个点上，分别放置接种含有 10 μL 供试菌（浓度约为 10^8 个/mL）的无菌滤纸片，不接细菌的培养皿为空白对照组，每个处理重复 3 次，然后置于 22 ℃的培养箱中培养 7～10 d。测量病原菌的菌落直径，并按照下列公式计算抑制率：

$$M/\% = (L_0 - L_1)/L_0 \times 100 \qquad (1)$$

其中：M 为抑制率，%；L_0 为单独培养菌落直径，mm；L_1 为对峙培养菌落直径，mm。

1.2.2　拮抗菌的活性检测

1.2.2.1　三七离体切片

将病原菌 *I. mors-panacis* G3B 在 PDA 固体斜面培养基上活化，22 ℃恒温培养箱培养 7～14 d，用无菌 dd H_2O 洗下孢子并制成 10^6 个/mL 悬浮液。供试细菌用 NA 斜面培养基培养后，用无菌水将拮抗细菌冲洗，制成 10^8 个/mL 菌悬液。将健康的三七根用流水冲洗 30 min，70% 酒精浸泡 20 s，3%次氯酸钠溶液浸泡 3 min。用无菌 ddH_2O 冲洗 5 次；用无菌手术刀片将表面消毒的根切成 5 mm 厚的薄片（或取等长的离体茎段），置于含有无菌滤纸的培养皿中，培养皿中添加 1 mL 无菌水保湿。分别采用菌液浸泡和菌液点接的方式依次接种拮抗细菌和病原真菌，接种量分别为 20 μL。拮抗细菌提前 24 h 接种，接种后置于 22 ℃培养，7 d 后调查发病情况，统计发病率和病情指数的计算方法参考文献[4，13]，计算防治效果。试验设置 CK（接无菌水）、接拮抗菌、接拮抗菌加病原菌、病原菌四个处理，每个处理设 3 个重复。

1.2.2.2　三七离体块茎

将无菌针刺过的三七离体块茎浸在 10^8 个/mL 的拮抗菌液中，20 min 后取出放入垫有湿润无菌滤纸的培养皿内。间隔 24 h 后，再放入 10^6 个/mL 的孢子悬浮液中浸泡 10 min。将平板置于 22 ℃恒温培养箱中并保湿，7 d 后统计发病率和病情指数。试验设置的处理、三七离体块茎根腐症状的分级标准、病情指数和防治效果的计算方法同上。

1.2.2.3　三七植株

三七植株源于云南文山，每盆 3 株；接种方法：

移栽后,将拮抗菌液(10^8 个/mL)接种于三七植株根基部,5 mL/株;24 h 后,采用灌根法,将病原菌的孢子液分别加入已移栽好的三七盆栽植株的根部,根部事先适当给予针刺。接种病原菌液(10^6 个/mL),5 mL/株。将植株 22 ℃植物培养箱中并保湿,7 d 后调查发病情况,统计发病率和病情指数。

1.2.3 拮抗菌的鉴定

1.2.3.1 形态观察

将 5 株拮抗细菌接种于 NA 固体培养基上,30 ℃培养 36 h 后,观察各自的菌落形态。并对菌体进行革兰氏染色,观察菌体形态。

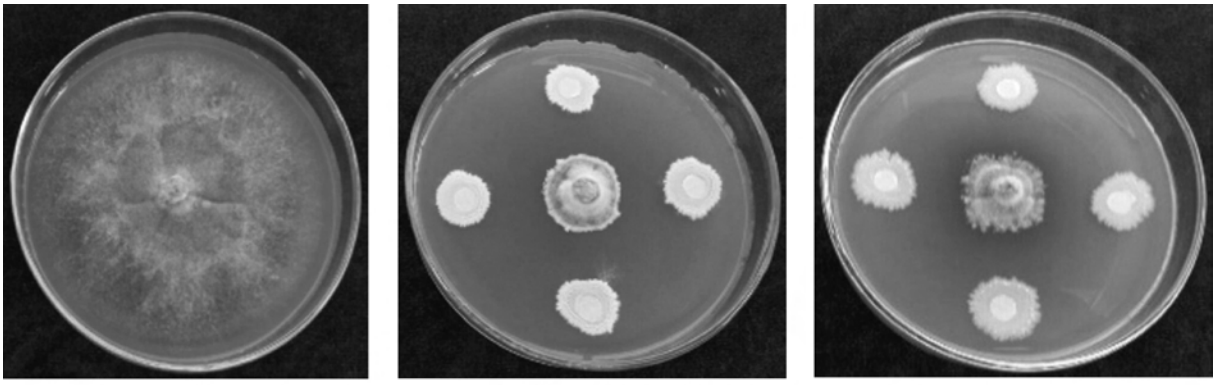
1.2.3.2 分子鉴定

将细菌菌株接种于 LB 液体培养基中,30 ℃、220 r/min 振荡培养 14～16 h,收集菌体,用 CTAB 法提取细菌基因组 DNA,具体方法参考文献[14]。以提取的 DNA 为模板,采用通用引物 27F:5′-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3′ 和 1492R:5′-TACCTTGTTACGACTT-3′进行 PCR 扩增,PCR 反应参数参考文献[14];上述 PCR 扩增产物纯化后,送往上海生物工程有限公司测序,测序结果用 DNA Star 进行分析,并在 National center for biotechnology information 网站上进行 blast 比对,用 Neighbour-joining method (MEGA version 5.0),构建菌株的系统发育树的方法参考文献[15]。

2 结果与分析

2.1 拮抗菌的筛选

通过平板对峙培养法,对分离自三七植株的 35 株内生细菌进行抑菌效果检测,结果表明细菌 WZZ-6 和 WZZ-25 均能够显著抑制 *I. mors-panacis* G3B 的生长(图 1)。



(a) 对照 (b)WZZ-6 (c)WZZ-25

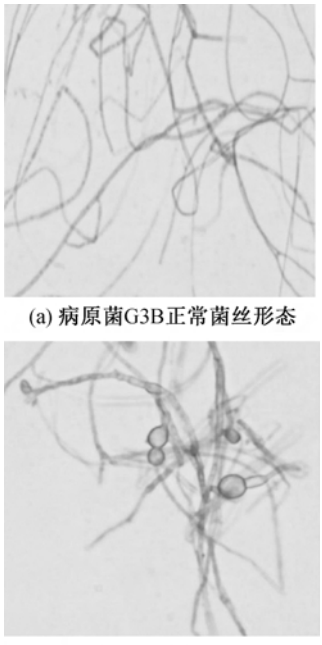
图 1 内生拮抗菌对 G3B 的抑菌效果

进一步测定 2 株拮抗细菌对供试病原菌菌丝生长的抑制率,结果见表 1。由表 1 可知,菌株 WZZ-6 与 WZZ-25 对供试病原菌具有显著的抑制活性,对病菌菌丝的生长抑制率为 54.8%,其中菌株 WZZ-6 的拮抗活性最强,抑制率高达 72.2%。

表 1 三七拮抗活性测定结果

菌株代码	抑菌条带宽/mm	菌丝生长抑制/%
WZZ-6	2.5	72.2
WZZ-25	1.1	54.8

对拮抗效果较强的拮抗菌 WZZ-6,进一步分析对 *I. mors-panacis* G3B 菌丝的影响结果如图 2 所示。图 2(a)结果表明,对照菌丝细长,粗细一致,原生质分布均匀,未见厚壁孢子产生;图 2(b)显示,菌株 WZZ-6 对病原菌的菌丝有显著的致畸作用,菌丝局部出现膨大变粗,膨大部分变成节,甚至断裂,菌丝变短、分支增多,胞壁加厚并诱导促进厚壁孢子的产生。



(a) 病原菌G3B正常菌丝形态

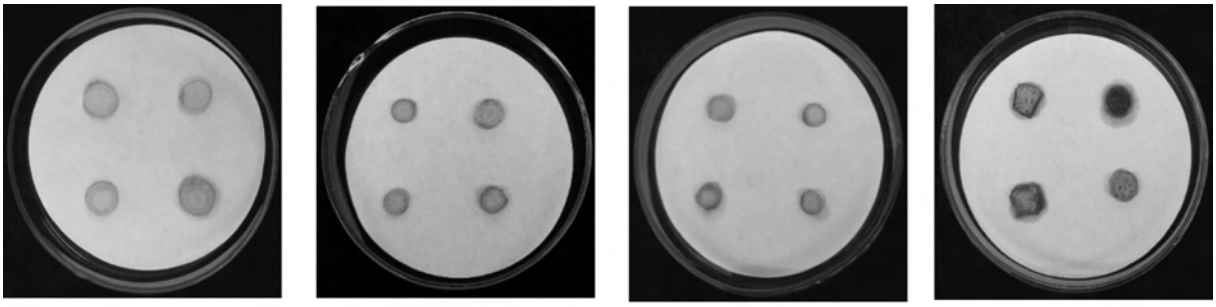
(b) 病原菌G3B畸形菌丝形态

图 2 WZZ-6 对菌丝形态的影响

2.2　拮抗活性检测

2.2.1　三七切片和块茎

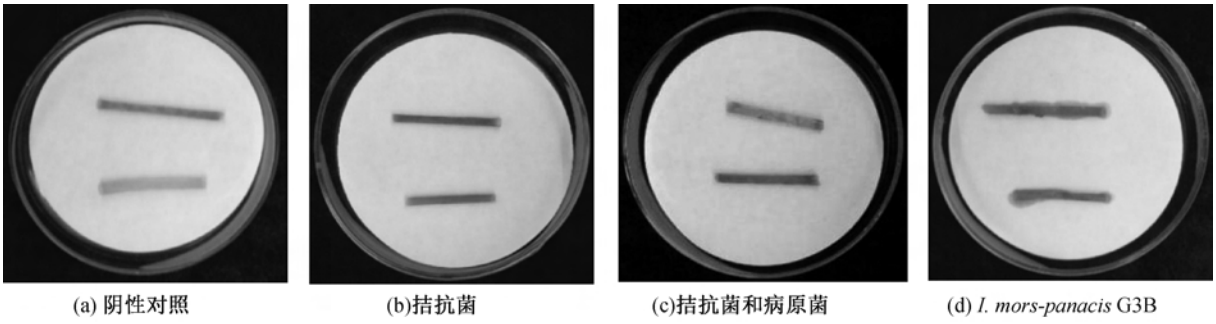
WZZ-6 和 WZZ-25 分别在三七块根、茎段上进行拮抗活性测定，结果如图 3 所示。由图 3 可知，2 株拮抗菌拮抗效果相同，*I. mors-panacis* G3B 处理的块根表面及四周均出现明显的腐烂症状，而拮抗菌处理显著抑制块根腐烂，空白对照组和拮抗菌的块根保持完好。



(a) 阴性对照　(b)拮抗菌　(c)拮抗菌和病原菌　(d) *I. mors-panacis* G3B

图 3　拮抗菌对三七块根根腐病的抑制效果

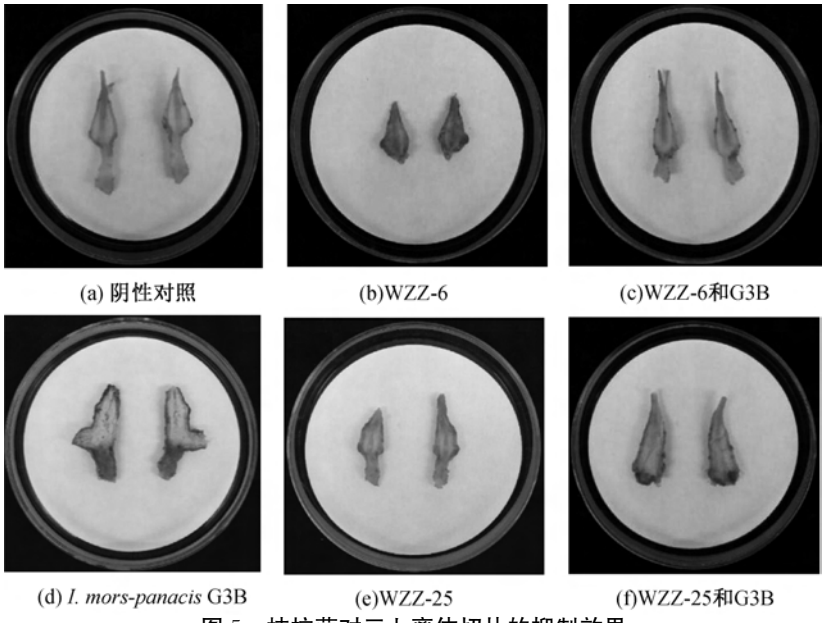
拮抗菌对三七茎段根腐病防治效果效果图 4 所示。图 4 表明，2 株拮抗菌拮抗效果相同，*I. mors-panacis* G3B 处理的三七茎段表面及周围出现明显的腐败症状，而拮抗菌能显著抑制茎段腐烂，空白对照和拮抗菌茎段完好。



(a) 阴性对照　(b)拮抗菌　(c)拮抗菌和病原菌　(d) *I. mors-panacis* G3B

图 4　拮抗菌对三七茎段根腐病的抑制效果

图 5 为 2 株供试拮抗菌在三七离体切片上显示了不同程度的拮抗效果。图 5(d)表明，*I. mors-panacis* G3B 处理三七离体切片四周及下半部分均有明显的腐烂现象；而图 5(b)和图 5(e)显示，2 株拮抗菌 WZZ-6 和 WZZ-25 均显著抑制病原菌引起的离体切片组织腐烂；图 5(c)和图 5(e)拮抗菌和病原菌混合处理显著降低三七离体切片腐烂程度。



(a) 阴性对照　(b)WZZ-6　(c)WZZ-6和G3B

(d) *I. mors-panacis* G3B　(e)WZZ-25　(f)WZZ-25和G3B

图 5　拮抗菌对三七离体切片的抑制效果

拮抗菌对三七根腐病的防治效果统计分析结果见表 2。由表 2 可知,WZZ-6 和 WZZ-25 对病原菌 G3B 具有显著的拮抗效果,其中菌株 WZZ-6 对三七块根切片及块根的腐烂病防治率达到 100%,对三七茎段的防治率达到 80.07%。菌株 WZZ-25 对三七块根切片的腐烂病防治率为 88.89%,对三七茎段及块根的防治率为 100%。以上结果表明,2 个拮抗细菌显著抑制 *I. mors-panacis* G3B 引起三七块根和茎的腐烂。

表 2 拮抗菌对三七不同离体材料根腐病的抑制效果

菌株代码	三七根切片		三七茎切片		三七离体块茎	
	病情指数/%	防治效果/%	病情指数/%	防治效果/%	病情指数/%	防治效果/%
CK0(阴性对照)	0.00	—	0.00	—	0.00	—
CK1(阳性对照)	100.00	—	83.33	—	100.00	—
WZZ-6	0.00	100.00	16.60	80.07	0.00	100.00
WZZ-25	11.11	88.89	0.00	100.00	0.00	100.00

2.2.2 三七植株

进一步验证 2 株内生拮抗细菌对三七盆栽植株的拮抗效果如表 3 和图 6 所示。表 3 表明,接种菌株 WZZ-6 和 WZZ-25 的三七植株生长良好,根腐病的发病率为 0,表明 2 个拮抗菌均显著抑制植株根腐病的发生,防治效果为 100%。

表 3 拮抗细菌的三七植株防治效果

菌株代码	病情指数/%	防治效果/%	5%差异水平	1%差异水平
CK0(阴性对照)	0.00	—	—	—
CK1(阳性对照)	100.00	—	—	—
WZZ-6	0.00	100.00	a	A
WZZ-25	0.00	100.00	a	A

注:a 表示 5%差异水平下 WZZ-6 和 WZZ-25 防治效果相同;A 表示 1%差异水平下 WZZ-6 和 WZZ-25 防治效果相同。

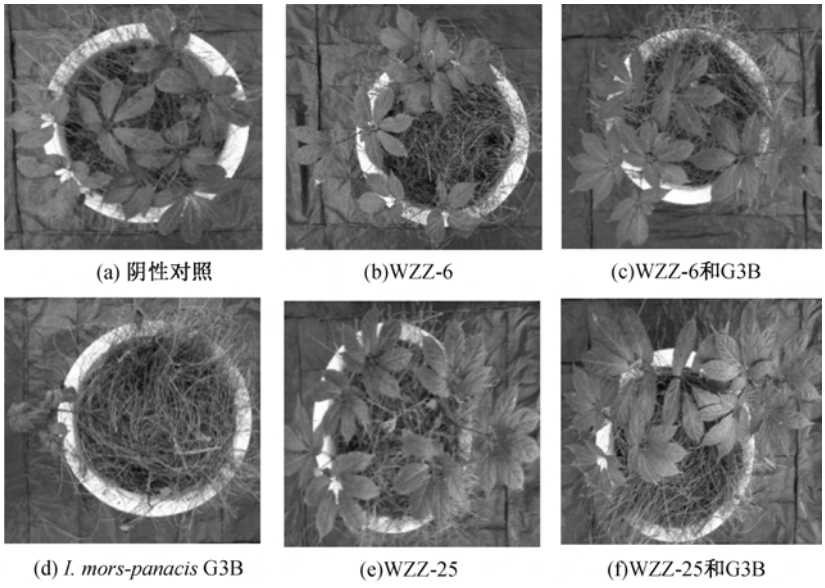


图 6 拮抗菌对三七植株根腐病的抑制效果

图 6 为拮抗菌对三七盆栽植株的抑制效果。图 6(d)显示,*I. mors-panacis* G3B 处理的三七盆栽植株叶片凋落,植株死亡;图 6(b)和图 6(e)表明,两种拮抗菌 WZZ-6 和 WZZ-25 均显著抑制 *I. mors-panacis* G3B 对三七植物的腐败作用;图 6(c)和图 6(f)说明拮抗菌和病原菌混合处理显著抑制病原菌对三七植物的侵染。

2.3 拮抗菌的鉴定

2.3.1 形态鉴定

在 NA 平板上观察 2 个拮抗菌的菌落形态,如表 4 所示。表 4 显示,菌落特征多为光滑、边缘圆整、不透明和湿润/半湿润,菌体均为杆状,产芽孢,符合芽孢杆菌属的特征,因此菌株 WZZ-6 和 WZZ-25 属于革兰氏阳性菌。

表 4　拮抗菌的菌落和菌体特征

形态特征	WZZ-6	WZZ-25
菌落表面	光滑凸起	光滑扁平
菌落边缘	圆整	圆整
菌落透明度	不透明	不透明
菌落颜色	乳粉色	乳粉色
含水状况	半湿润	半湿润
菌落大小/(mm•30 h^{-1})	3	4
生长速度	慢	慢
菌体形状	杆状	椭圆状或柱状
菌体大小/μm	(0.68～0.95)×(1.55～2.78)	(0.75～0.86)×(1.95～2.98)
革兰氏染色	＋	＋
芽孢	＋	＋

2.3.2　分子鉴定

进一步基于 16S rDNA 序列分析进行分子鉴定，blast 对比分析结果表明：WZZ-6 和 WZZ-25 均属于芽孢杆菌属，分别为解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens* subsp. *Plantarum* FZB42)和枯草芽孢杆菌(*B. subtilis* subsp. *spizizenii* ATCC 6633)，其序列同源性分别为 99%和 100%。

3　结　论

本文通过筛选分离高效的三七根腐病拮抗菌来进行生物防治，主要结论如下：

a)本文从三七植株中分离获得两株高效拮抗菌为解淀粉芽孢杆菌(*B. amyloliquefaciens*)和枯草芽孢杆菌(*B. subtilis*)。

b)两株拮抗菌均有效抑制病原菌 *I. morsspanacis* G3B 引起的三七块根、茎和植株的腐烂，防治效果达 100%，在三七种植中显示较好的应用前景。

解淀粉芽孢杆菌和枯草芽孢杆菌产生具有抗逆性较强的芽孢，广泛用于农业生产中，本文结果为菌剂的生产、开发和应用提供了便利。

参考文献：

[1] 李楚芬，郑立. 中药材三七的药用价值分析[J]. 内蒙古中医药，2015，34(3)：52.

[2] 汪静，梁宗锁，康冰，等. 文山三七根腐病病原真菌的鉴定与药剂防治[J].西北林学院学报，2015，30(1)：158-163.

[3] Qian P，Mi C Y，Jiang K，et al. Phylogenetic and metabolic responses of rhizosphere microbes to the cultivation of *Panax notoginseng*[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy，2016，10(5)：370-377.

[4] 高园园，胡秀芳. 半夏软腐病内生拮抗真菌的筛选及鉴定[J]. 山东农业科学，2013，45(11)：103-106.

[5] Park Y H，Mishra R C，Yoon S，et al. *Endophytic Trichoderma* citrinoviride isolated from mountain-cultivated ginseng (*Panax ginseng*) has great potential as a biocontrol agent against ginseng pathogens[J]. Journal of Ginseng Research，2019，43(3)：408-420.

[6] 杨丽英，杨斌，李林玉，等. 6 种云南道地中药材病害发生及抗病育种研究进展[J]. 中药材，2010，33(7)：1186-1188.

[7] 赵阿娜，丁万隆. 利用拮抗微生物防治中药材土传病害研究进展[J]. 中国中药杂志，2005，30(7)：485-487.

[8] 王文凯，熊远健. 植物病害生物防治方法分析[J]. 农家参谋，2018，579(7)：134.

[9] 何艺琴，卢晨，徐文杰，等. 小麦内生细菌 XG-7 对赤霉病菌的拮抗作用及其生物学特性[J]. 甘肃农业大学学报，2019，54(1)：110-116.

[10] 叶云峰，付岗，胡凤云，等. 三七主要病害生防真菌 F2 的抑菌作用测定及其鉴定[J]. 西南农业学报，2015，28(5)：2112-2115.

[11] 刘立志，王启方，张克勤，等. 三七根腐病拮抗菌的筛选及活性产物的初步分离[J]. 云南大学学报(自然科学版)，2004，26(4)：357-359.

[12] 姚裕群，李良波，黄荣韶. 内生真菌 TRXY-34-1 对三七病原菌的拮抗活性及其鉴定[J]. 基因组学与应用生物学，2017，36(2)：644-650.

[13] Mi C Y，Yang R H，Rao J F，et al. Unveiling of dominant fungal pathogens associated with rusty root rot of Panax notoginseng based on multiple methods[J]. Plant Disease，2017，101(12)：2046-2052.

[14] 王凡，洪葵. CTAB 法提取野野村菌基因组 DNA[J]. 微生物学通报，2010，37(8)：1211-1215.

[15] Evans J，Sheneman L，Foster J. Relaxed neighbor joining：a fast distance-based phylogenetic tree construction method [J]. Journal of Molecular Evolution，2006，62(6)：785-792.

(责任编辑：唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：812-817
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.016

间歇性禁食在裸鼠体内对肝癌进展的影响

冯　翠[a]，赵瑞波[b]，贾晓渊[a]，孔祥东[b]，陈　侃[a]
（浙江理工大学，a. 生命科学与医药学院；b. 材料与纺织学院，杭州 310018）

摘　要：为探究间歇性禁食对肝癌进展的影响，以皮下注射肝癌细胞 Huh7 的 BALB/c 裸鼠为研究对象，构建肿瘤模型，比较间歇性禁食对肝癌形成及生长、肝脏生理功能及血脂血糖的影响。结果显示：皮下注射 Huh7 细胞引起的肝癌病变，与对照组相比较，间歇性禁食组小鼠的成瘤率低，且在相同时间段内，间歇性禁食组小鼠形成的肿瘤体积较小；血清学检测结果表明，间歇性禁食组小鼠的肝损伤程度较低。间歇性禁食对肝癌形成具有一定程度的抑制作用，有望成为抑制或减缓肿瘤恶化的有效方法。

关键词：间歇性禁食；肝癌；肿瘤形成；Huh7 细胞
中图分类号：R734　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0812-06

Effect of intermittent fasting on hepatocarcinoma progress in nude mice

FENG Cui[a], *ZHAO Ruibo*[b], *JIA Xiaoyuan*[a], *KONG Xiangdong*[b], *CHEN Kan*[a]
(a. College of Life Sciences and Medicine, b. College of Materials and Textiles,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To explore the effect of intermittent fasting on the progress of hepatocarcinoma, BALB/c nude mice were injected subcutaneously with Huh7 cells to establish the tumor model. Subsequently, the effects of intermittent fasting on hepatocarcinoma formation and growth, physiological function of liver, blood fat and blood glucose were analyzed. The results showed pathological changes of hepatocarcinoma caused by subcutaneous in jection of Huh7. Compared with the control group, tumor formation rate of intermittent fasting mice was low, and in the same time period, tumor size of intermittent fasting mice was small. In addition, the data from serological experiments showed the liver function of intermittent fasting mice had less injury. This study suggested that intermittent fasting could inhibit the formation of hepatocarcinoma, which is expected to be an effective way to inhibit or relieve tumor deterioration.

Key words: intermittent fasting; hepatocarcinoma; tumor formation; Huh7 cells

0　引　言

肝癌为全世界第五大常见癌症，也是第三常见的癌症死亡原因[1]。原发性肝癌(Primary liver cancer, PLC)包括肝细胞肝癌(Pepatocellular carcinoma, HCC)、胆管细胞肝癌(Cholangiocarcinoma, CC)及二者混合型，其中，肝细胞癌是最常见的肝脏恶性肿瘤，占原发性肝癌的 95%[2]。中国每年死于肝癌的患者约 11 万人，占全世界肝癌死亡人数的 45%。目前的常用治疗方法为手术、放疗、化疗和免疫治疗[3]，其中化疗是针对恶性肿瘤的主要手段，但化疗伴随的细胞毒性会损伤正常细胞，在治疗 HCC 对机体有副

收稿日期：2019－04－02　　网络出版日期：2019－09－02
基金项目：浙江省自然科学基金项目(LQ19E020010，LY18H160066，18042291-Y)
作者简介：冯　翠(1991－　)，女，河南驻马店人，硕士研究生，主要从事生物医学工程方面的研究。
通信作者：陈　侃，E-mail：chenkan@zstu.edu.cn

作用[4]。

禁食直接影响机体代谢，一定时间的禁食能引发与慢性疾病相关的代谢生物标志物浓度发生明显的变化，如胰岛素、葡萄糖等，因而禁食有望改善与这些疾病相关的标志物水平[5]。近年来禁食作为非药物策略来改善健康和延长寿命，禁食与化疗相结合能够提高对恶性肿瘤的治疗效果[6]，在胶质瘤[7]、胰腺癌[8]、前列腺癌[9]和乳腺癌[10]等治疗中已得到证实。禁食分为热量限制（Caloric restriction，CR），饮食限制（Dietary restriction，DR）和间歇性禁食（Intermittent fasting，IF）[11]。在临床前研究中，常用的方法为间歇性禁食。Antunes 等[12]研究表明，间歇性禁食可以调节自噬，提高抗癌治疗的疗效，同时保护正常细胞。相对于正常细胞，癌细胞具有更多的胰岛素跨膜受体位点，以辅助癌细胞摄取大量的葡萄糖，因而葡萄糖成为肿瘤代谢调节治疗的重要靶点[13]。癌细胞对于机体能量的敏感程度要大于正常细胞，在禁食期间体内缺乏葡萄糖时，正常细胞可以灵活地使用脂肪和蛋白质[14]，通过糖异生而产生乙酰乙酸酯、β-羟基丁酸酯和丙酮等，递送至外周组织以产生能量，癌细胞却因不能摄取除葡萄糖以外的能量而死亡[15]。Rocha 等[16]发现，间歇性禁食可抑制二乙基亚硝胺诱导的大鼠肝癌；Oriana 等[17]研究表明，禁食与肿瘤化疗药物索拉非尼联用，可显著抑制肝癌细胞生长和葡萄糖摄取。间歇性禁食有可能在机体不缺乏正常营养供给的前提下，合理调控机体代谢，并有效预防和抑制癌症形成。间歇性禁食主要包含两种方式，一种是隔天禁食，即每周禁食 1～4 d，另一种方式是限时禁食，即每天进行一定时间的禁食[18-19]。

本文对小鼠实施 8 h/d 的间歇性禁食，以观察间歇性禁食对小鼠体内肝癌进展、肝脏及血清相关指标的影响，为进一步探索温和有效的肝癌辅助治疗提供参考。

1　材料与方法

1.1　试剂与材料

基质胶（美国 BD 公司）、福尔马林（杭州米克化工仪器有限公司）、DMEM 高糖培养基（美国 Gibco），0.25%胰蛋白酶（上海碧云天）、HE 染色试剂盒（Biosharp）、BALB/c 裸鼠（上海斯莱克实验动物有限责任公司）、PBS（吉诺生物医药技术有限公司）和 Huh7 细胞系（本实验室保存）。

1.2　主要仪器

二氧化碳细胞培养箱（美国 Thermo Scientific Corporation 公司）、离心机（美国 Thermo Scientific Corporation 公司）、超净工作台（上海博讯医疗生物仪器股份有限公司）、5 mL 注射器（ZEISS-ULTRA55，日本 Hitachi 公司）、血球计数板（德国 Marienfeld）、荧光倒置显微镜（IX71-22FL/PH）、载玻片（上海泰坦科技股份有限公司）、电子天平（福州华志科学仪器有限公司）、游标卡尺（Meinate 公司）和石蜡切片机（上海威奥科技有限公司）。

1.3　实验动物与分组

4～6 周健康雄性的 BALB/c 裸鼠，体重为 20±3 g，购于上海斯莱克实验动物有限责任公司，动物为 SPF 级别；将实验动物随机分成实验组（间歇性禁食组）和对照组两组。

1.4　细胞实验

取处于对数生长期的肝癌细胞 Huh7，胰蛋白酶消化后离心计数。新鲜的 DMEM 高糖培养液培液与基质胶 matrigel 体积 1∶1重悬细胞，置于冰上保存细胞。平均每只小鼠注射 200 μL 细胞悬液，即 10^7 个细胞/200 μL 细胞悬液。

1.5　成瘤实验

BALB/c 裸鼠分为间歇性禁食组和自由进食组，每组 8 只小鼠。前肢腋窝下部用 75%酒精擦拭消毒后，皮下注射 Huh7 细胞。注射完成后，次日开始间歇性禁食。采用的方法为每天早上 9 点至下午 5 点期间 8 h 对实验组小鼠停止供应食物和水，其余时段正常供给饮食，对照组小鼠自由饮食。隔日定时观察小鼠的皮下成瘤情况，直至有肿瘤出现即肉眼可见后，以游标卡尺测量小鼠肿瘤大小，同时每天记录每只小鼠的体重。肿瘤体积计算公式参考文献[20]。

1.6　解剖实验

肿瘤形成 28 d 后，于心脏部位取血。先将动物仰卧固定，轻按小鼠心脏部位，提高小鼠心脏的泵血速度，增加所获得血液的量；将流出的血液收集到 EP 管中，每只小鼠约 500～600 μL 血液；采用脱颈椎法处死小鼠，迅速剥取肿瘤和肝脏，用滤纸吸干表面粘附血液，称重、记录，计算肝指数（肝指数＝肝重/体重），分别将肝脏和肿瘤置于福尔马林溶液中备用。

1.7　血清分离

取出血液后常温放置 10～15 min，转移至 4 ℃静置 10～15 h，4000 r/min，4 ℃离心 10 min，用小枪头吸取上清；多次离心，至离心后无分层现象，合

并收集上清,冰浴 1～2 min 后,－20 ℃冻存。本文中评估肝功能及血清学所检测的指标为 ALT(谷丙转氨酶)、谷草转氨酶(AST)、总蛋白(TP)、白蛋白(ALB)、总胆红素(TBIL)、直接胆红素(DBIL)、葡萄糖(GLU)、甘油三酯(TG)、高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C)、低密度脂蛋白胆固醇(LDL-C)和乳酸脱氢酶(LDH)。

1.8 石蜡切片制备及和染色

分别取出浸泡在福尔马林溶液中的肝脏和肿瘤组织,经脱水、透明、包埋之后进行石蜡切片。将固定好的肝脏组织块在流水下冲洗 24 h,去除福尔马林固定液,按照顺序放入 30% (2 h)、50% (2 h)、70% (2 h)、80% (1 h)、90% (1 h)、95% (1 h)和 100% (1 h)浓度梯度的酒精溶液中脱水;经脱水后的组织用二甲苯透明,待组织透明或之后取出用于包埋和切片。将透明好的组织置于 65 ℃已溶化的蜡池中,包埋好组织块,于冷冻台上凝固成块。凝固之后,在切片机上进行切片,调整好距离及切片的厚度,本文中切片厚度选择 5 μm,将准备好的石蜡切片粘贴在载玻片上,保持玻片平整无褶皱。

取出石蜡切片,将切片放入二甲苯溶液中脱蜡 10 min,脱蜡完成后以无水乙醇洗去二甲苯。分别在 90%、80%、70%和 50%酒精中浸泡 3 min,蒸馏水洗涤 5 min,苏木素中浸染 20 min,自来水冲洗 30 min 至组织呈现蓝色。伊红溶液浸染 3 min,依次放入 95%、100%酒精溶液中脱水,每个浓度脱水时间为 3 min,放入二甲苯中浸泡至透明。滴入树胶后,以盖玻片封片,置于显微镜下观察染色结果。

1.9 数据分析

对所得数据进行统计学处理并进行 t-检验。ns ($p>0.05$)表示无统计学差异,* ($p<0.05$)表示有统计学差异,** ($p<0.01$)表示有显著性差异,*** ($p<0.001$)表示有显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 肿瘤进展记录

随着时间进展,两组小鼠皮下肿瘤的体积均逐渐增大,禁食组小鼠的肿瘤体积均值明显小于对照组小鼠的肿瘤体积,且成瘤 13～17 d 之间,两组小鼠肿瘤体积差异显著(图 1)。

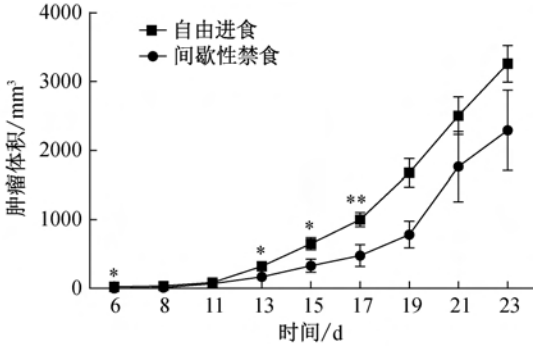
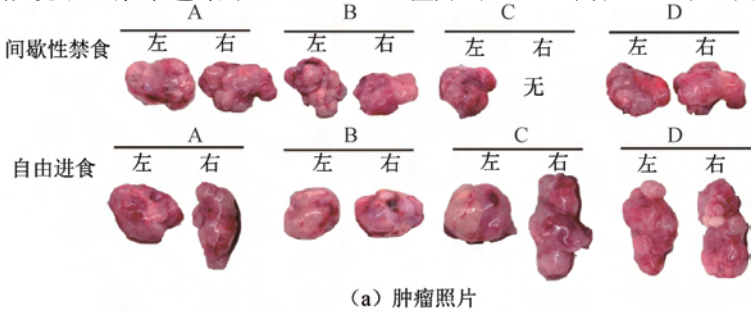
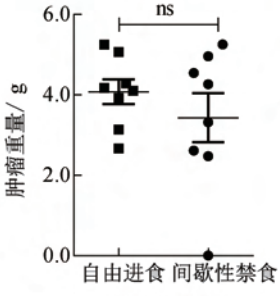


图 1 肿瘤体积随时间变化关系

17 d 间歇性禁食组小鼠肿瘤体积仍然小于自由进食组,但是两者之间的差异无统计学意义。处死小鼠后摘取肿瘤,并称重,每组小鼠命名为 A、B、C 和 D,分别表示小鼠 A、小鼠 B、小鼠 C 和小鼠 D,自由进食组和间歇性禁食组小鼠肿瘤重量无显著性差异(图 2)。由图 2 可知,间歇性禁食组小鼠的肿



(a) 肿瘤照片



(b) 肿瘤称重

图 2 不同进食条件下的剥离肿瘤照片及肿瘤称重结果

瘤形成率为 87.5%，而自由饮食组小鼠的肿瘤形成率为 100%；注射的 Huh7 细胞株在第 6 d 左右于裸鼠体内成瘤，在第 12～14 d 肿瘤生长增殖相对较快，因而在 13～17 d，实验组与对照组肿瘤体积呈现出显著差异。随着时间增加，肿瘤体积逐渐增大至 1000 mm^3 左右，此时肿瘤的血供相对不足，而且裸鼠对肿瘤的承受能力也已达到极限[9]，肿瘤生长速度开始减慢，因而两组小鼠的移植瘤体积差异慢慢变小。当肿瘤体积达到 2000 mm^3 左右时，小鼠已经处于恶液质状态，健康状况不良，进食不佳[21]，饮食对肿瘤生长的影响显著降低，实验组与对照组小鼠移植瘤的体积无明显差异，与最终肿瘤重量无显著差异结果一致。

2.2　肝脏 HE 染色

为了探明间断性禁食对肝脏的影响，本文分别对两组小鼠 A、小鼠 B、小鼠 C 和小鼠 D 的肝脏行组织学分析，结果如图 3 所示。图 3 表明：禁食组小鼠的肝脏体积较对照组小鼠略有增大；两组小鼠的肝脏组织均边缘较锐，各个肝叶界限清楚，质地柔软，颜色均呈褐红色。

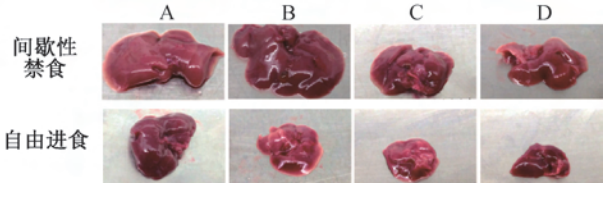
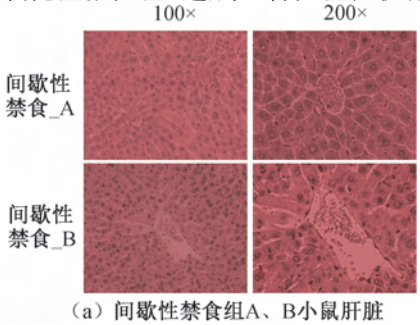
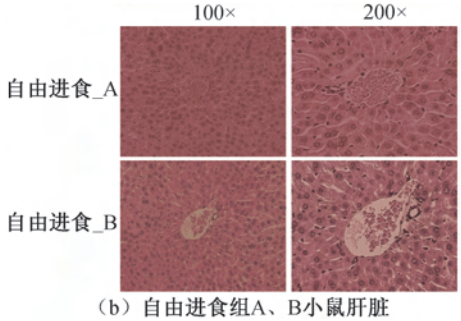


图 3　小鼠肝脏解剖图

A、B 两小鼠肝脏 HE 染色情形在显微镜下观察结果结果如图 4 所示。由图 4 可知，低倍镜下(100×)见两组小鼠的肝脏组织结构均较正常，肝细胞均为条索状排列，围绕中央静脉呈放射状分布；高倍镜下(200×)见肝细胞分界清晰，细胞大而圆，胞浆丰富，胞核呈圆形，居中。以上结果表明，病理学鉴定为间断性禁食组小鼠的肝脏组织较自由饮食组小鼠的肝脏无显著差别；两组小鼠的部分中央静脉处有充血现象，其原因可能是实验注射肝癌细胞，引发了肝脏氧化应激反应，造成血管反应性扩张所致。



(a) 间歇性禁食组A、B小鼠肝脏



(b) 自由进食组A、B小鼠肝脏

图 4　不同进食组小鼠肝脏 HE 染色结果

2.3　肝指数分析

不同种类不同龄期的动物，其肝指数有一定的规律，若外物使肝脏受损，肝脏指数将发生明显变化[22]。分别称量肝脏和小鼠体重，并计算各组小鼠的肝指数，结果如图 5 所示。由图 5 可知，实验组与对照组小鼠的肝指数没有显著差异，其原因可能是裸鼠进食量较小，间歇性禁食并没有对体重产生显著影响；实验后期，裸鼠健康受到影响，两组小鼠进食情况均不佳，导致最终体重无显著差异。

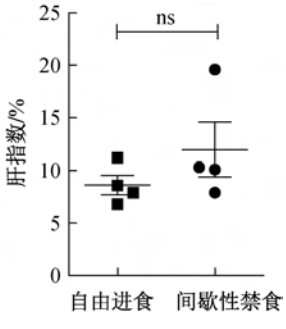


图 5　肝指数表征

2.4　血清检查结果分析

2.4.1　肝功能

间歇性禁食组和对照组小鼠血清中的蛋白含量分析结果如图 6，由图 6 可知，注射肝癌细胞后，禁食组和对照组小鼠血清的谷丙转氨酶(ALT)、谷草转氨酶(AST)含量都明显增大，表明皮下注射肝癌细胞对小鼠肝脏造成了一定的损伤；ALT 和 AST 穿过细胞膜进入血浆，在血清中含量升高；乳酸脱氢酶 LDH 显著提高，作为厌氧条件下丙酮酸转化为乳酸的关键酶，其含量上调，表明已形成恶性肿瘤。禁食组小鼠血清中的总蛋白(TP)与白蛋白(ALB)含量基本正常，而对照组小鼠血清中的总蛋白(TP)与白蛋白(ALB)含量降低约 15%，这说明间歇性禁食对肝脏有一定保护作用，在实验组小鼠中，虽然注射肝癌细胞对肝脏造成了损伤，但由于禁食的保护作用，总蛋白和白蛋白含量并无明显变化，而对照组小鼠由于缺乏保护，对照组的肝脏损伤程度相对严重。

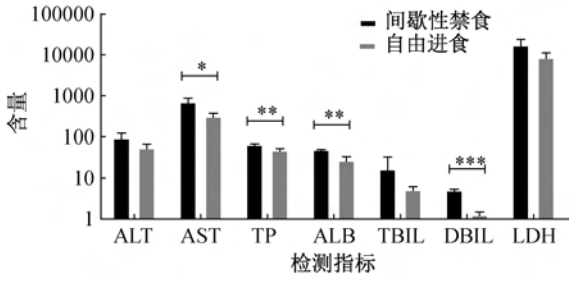


图 6 间歇性禁食组和对照组小鼠的肝功能分析

注:ALT、AST 和 LDH 含量单位为 IU/L;TP 和 ALB 含量单位为 g/L;TBIL 和 DBIL 含量单位为 μmol/L。

2.4.2 血糖血脂分析

由于进食量较少,间歇性禁食组血清中葡萄糖(GLU)及甘油三酯(TG)含量低于自由进食组,但是两组 GLU 与 TG 的含量均处于正常水平,且两组之间无显著性差异(图 7)。自由进食组高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C)含量偏低,低密度脂蛋白胆固醇(LDL-C)都处于较低水平(图 7)。高密度脂蛋白胆固醇水平降低会增加动脉粥样硬化和中风的风险[23],相对自由进食组,间歇性禁食组表现出正常的脂质代谢,表明间歇性禁食有助于维持正常的脂质代谢,有望防止肿瘤形成过程中一系列心血管疾病的发生,与已被证明的间歇性禁食可以减轻心血管疾病和中风的危险相一致[24]。

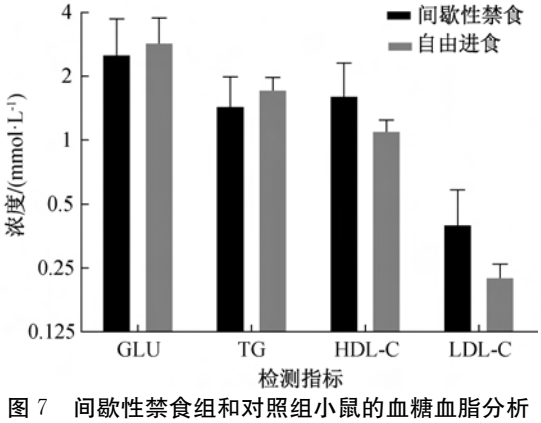


图 7 间歇性禁食组和对照组小鼠的血糖血脂分析

3 结 论

本文通过在裸鼠皮下注射肝癌细胞 Huh7,分析间歇性禁食对肿瘤形成、肝脏及血清学影响,主要结果如下:

a) 间歇性禁食的小鼠,成瘤率降低 12.5%,表明间歇性禁食降低肿瘤发生率;与禁食组小鼠相比,在肿瘤形成初期,间歇性禁食组肿瘤在同一时间内明显小于对照组,表明间歇性禁食对肿瘤形成的干预作用主要发生在肿瘤形成的初期。

b) 注射的 Huh7 细胞构建肿瘤模型成功诱发了肝癌变,间歇性禁食组肝损伤小于对照组,且脂质代谢相对正常。间歇性禁食对保护肝脏及维持脂质代谢发挥重要作用。

间歇性禁食可以实现降低肿瘤发生,抑制肿瘤形成的作用,并在肿瘤形成期间降低肝损伤程度,维持正常脂质代谢。本文结果为抑制肝癌提出新思路,间歇性禁食有望成为预防和控制肝癌的一种便捷有效的方法。

参考文献:

[1] El-Serag H B, Rudolph K L. Hepatocellular carcinoma: Epidemiology and molecular carcinogenesis [J]. Gastroenterology, 2007,132(7):2557-2576.

[2] Johnson P J, Qin S K, Park J W, et al. Brivanib versus sorafenib as first-line therapy in patients with unresectable, advanced hepatocellular carcinoma: Results from the randomized phase III BRISK-FL study [J]. Journal of Clinical Oncology, 2013, 31(28): 3517-3524.

[3] Su T S, Lu H Z, Cheng T, et al. Long-term survival analysis in combined transarterial embolization and stereotactic body radiation therapy versus stereotactic body radiation monotherapy for unresectable hepatocellular carcinoma >5cm[J]. BMC Cancer, 2016, 16(1):1-9.

[4] Lee C, Longo V D. Fasting vs dietary restriction in cellular protection and cancer treatment: From model organisms to patients[J]. Oncogene, 2011, 30(30): 3305-3316.

[5] Patterson R E, Sears D D. Metabolic effects of intermittent fasting[J]. Annual Review of Nutrition, 2016, 37(1):371-393.

[6] Brandhorst S, Longo VD. Fasting and caloricrestriction in cancer prevention and treatment[J]. Recent Results Cancer Res, 2016,207:241-266.

[7] Fernando S, Sebastian B, Min W, et al. Fasting enhances the response of glioma to chemo- and radiotherapy[J]. Plos One, 2012,7(9):1-9.

[8] Pazienza V, Vinciguerra M, D'Aronzo M, et al. Fasting cycles potentiates the efficacy of gemcitabine treatment in in vitro and in vivo pancreatic cancer models[J]. Oncotarget, 2015,6(21):18545-18557.

[9] Thomas J A, Poulton S H, Phillips T E, et al. Effect of intermittent fasting on prostate cancer tumor growth in a mouse model[J]. Journal of Urology, 2010,181(4): 350-355.

[10] Lankelma J, Kooi B, Krab K, et al. A reason for

intermittent fasting to suppress the awakening of dormant breast tumors[J]. Biosystems, 2015,127:1-6.

[11] Johnstone A. Fasting for weight loss: An effective strategy or latest dieting trend? [J]. International Journal of Obesity, 2015,39(5):727-733.

[12] Antunes F, Erustes A G, Costa A J, et al. Autophagy and intermittent fasting: The connection for cancer therapy? [J]. Clinics, 2018,73(suppl 1):e814s.

[13] Ahmed A, Saeed F, Arshad M U, et al. Impact of intermittent fasting on human health: An extended review of metabolic cascades[J]. International Journal of Food Properties, 2019,21(1):2700-2713.

[14] Renehan A G, Tyson M, Egger M, et al. Body-mass index and incidence of cancer: A systematic review and meta-analysis of prospective observational studies[J]. Lancet. 2008,371(9612):569-578.

[15] Mengmeng L, Xingya Z, Hao W, et al. Roles of caloric restriction, ketogenic diet and intermittent fasting during initiation, progression and metastasis of cancer in animal models: A systematic review and meta-analysis[J]. Plos One, 2014,9(12):1-17.

[16] Rocha N S, Barbisan L F, Oliveira M L, et al. Effects of fasting and intermittent fasting on rat hepatocarcinogenesis induced by diethylnitrosamine[J]. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis, 2002, 22(2):129-138.

[17] Lo R O, Panebianco C, Porto S, et al. Fasting inhibits hepatic stellate cells activation and potentiates anti-cancer activity of Sorafenib in hepatocellular cancer cells[J]. Journal of Cellular Physiology. 2018,233 (2): 1202-1212.

[18] Gabel K, Hoddy K K, Haggerty N, et al. Effects of 8-hour time restricted feeding on body weight and metabolic disease risk factors in obese adults: A pilot study[J]. Nutrition & Healthy Aging, 2018,4(4): 345-353.

[19] Mattson M P, Longo V D, Harvie M. Impact of intermittent fasting on health and disease processes[J]. Ageing Research Reviews, 2016,39:46-58.

[20] Von Kalle C, Fidler I, Deimling A V, et al. Growth and metastasis of tumor cells isolated from a human renal cell carcinoma implanted into different organs of nude mice[J]. Cancer Research, 1986, 46(8):4109-4115.

[21] 孙保国,邓六香,陈泽雄,等.加味健脾解毒方抗小鼠腹水肝癌恶液质模型的机制研究[J]. 中华中医药学刊, 2015,33(12):2830-2835.

[22] Collett D, Friend P J, Watson C J E. Factors associated with short- and long-term liver graft survival in the united ingdom:Development of a UK donor liver index[J]. Transplantation, 2017,101(4): 786-792.

[23] 陈银华,徐晓峰,吴磊磊.胆固醇酯转运蛋白抑制剂升高高密度脂蛋白胆固醇的研究进展[J]. 医学综述, 2018,24(17):34-38.

[24] Yuan L, Kaveh H, Majid E, et al. Metabolic mediators of the effects of body-mass index, overweight, and obesity on coronary heart disease and stroke: a pooled analysis of 97 prospective cohorts with 1.8 million participants[J]. Lancet, 2014,383(9921): 970-983.

(责任编辑:唐志荣)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：818-822
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.017

与 Riordan 阵相关的若干多项式序列的关系研究

张晨璐，王伟平
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：利用 Riordan 阵的分解及多项式序列的哑复合，研究了一些多项式序列之间的关系，涉及 Lucas-u 序列、Lucas-v 序列以及与 Riordan 阵 $T(\varphi(t)\mid(1-bt-ct^2)/a)$ 相关的多项式序列，进一步得到 Chebyshev、Fermat、Fibonacci、Lucas、Morgan-Voyce、Pell 等一系列经典多项式序列之间的关系，从而推广了 Luzón 等的工作。

关键词：Lucas-u 序列；Lucas-v 序列；Riordan 阵；哑复合运算
中图分类号：O157.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0818-05

Study on the relations of some polynomial sequences related to the Riordan arrays

ZHANG Chenlu, *WANG Weiping*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: By using the decompositions of Riordan arrays and umbral compositions of polynomial sequences, the relations among some polynomial sequences are studied, including the Lucas-u sequences, the Lucas-v sequences and the polynomial sequences related to the Riordan arrays $T(\varphi(t)\mid(1-bt-ct^2)/a)$. The relations among Chebyshev, Fermat, Fibonacci, Lucas, Morgan-Voyce, Pell and other classical polynomial sequences are further obtained. As a result, the works of Luzón et al. are generalized.

Key words: Lucas-u sequences; Lucas-v sequences; Riordan arrays; umbral composition

0　引　言

给定两个形式幂级数 $g(t)=\sum_{n\geqslant 0}g_nt^n$，$f(t)=\sum_{n\geqslant 0}f_nt^n$，其中 $g(0)\neq 0$，$f(0)=0$，且 $f'(0)\neq 0$，定义 Riordan 阵 $(g(t),f(t))$ 为一个无穷下三角矩阵 $(d_{n,k})_{n,k\geqslant 0}$，并且满足 $d_{n,k}=[t^n]g(t)f(t)^k$，即 $g(t)f(t)^k$ 是矩阵第 k 列的生成函数。Riordan 阵在矩阵乘法下构成一个群，称为 Riordan 群。给定一个 Riordan 阵 $(d_{n,k})$，定义多项式 $p_n(x)=\sum_{k=0}^{n}d_{n,k}x^k$，称多项式序列 $(p_n(x))$ 为该 Riordan 阵对应的多项式序列。给定两个多项式序列 $(q_n(x))$ 与 $(p_n(x))$，设 $q_n(x)=\sum_{k=0}^{n}q_{n,k}x^k$，则其哑复合为 $(q_n(x)\circ p_n(x))$，其中 $q_n(x)\circ p_n(x)=\sum_{k=0}^{n}q_{n,k}p_k(x)$。可以证明 Riordan 阵的乘法能够转化为 Riordan 阵对应的多项式序列之间的哑复合。

Riordan 阵是组合数学研究中的一个重要工具。1991 年，Shapiro 等[1]首先引入了 Riordan 阵及 Riordan 群的概念。之后，Riordan 阵的研究受到很多数学家的关注。例如，Sprugnoli[2] 利用 Riordan 阵研究了含二项式系数、Bernoulli 数、Stirling 数等特殊组合序列的恒等式。Cheon 等[3]研究了 Riordan 群中的对合问题。He 等[4]利用

收稿日期：2019－04－18　　网络出版日期：2019－07－02
基金项目：国家自然科学基金项目(11671360)
作者简介：张晨璐(1994－　)，女，河南焦作人，硕士研究生，主要从事组合数学方面的研究。
通信作者：王伟平，E-mail：wpingwang@zstu.edu.cn

Riordan 阵的 A-序列和 Z-序列研究了 Riordan 群的子群及 Riordan 阵的构建。近年来，Chen 等[5]研究了 Riordan 阵的全正性。Yang 等[6]利用 Riordan 阵研究了广义 Catalan 矩阵，并通过 m-Dyck 路给出广义 Catalan 矩阵中元素的组合解释。此外，Luzón 等[7]指出 Riordan 阵 $(g(t),f(t))$ 可以用另外两个级数 $\varphi(t)=\sum_{n\geqslant 0}\varphi_n t^n$，$\psi(t)=\sum_{n\geqslant 0}\psi_n t^n$ 刻画，其中 $\varphi_0,\psi_0\neq 0$，$g(t)$、$f(t)$ 与 $\varphi(t)$、$\psi(t)$ 的关系是 $g(t)=\varphi(t)/\psi(t)$，$f(t)=t/\psi(t)$，从而 Riordan 阵也可以用记号 $T(\varphi(t)\mid\psi(t))$ 表示。利用 Riordan 阵的这一刻画，Luzón 等[7]证明了与 Riordan 阵对应的多项式序列满足如下递推公式：

$$p_n(x)=\frac{x}{\psi_0}p_{n-1}(x)-\sum_{i=1}^{n}\frac{\psi_i}{\psi_0}p_{n-i}(x)+\frac{\varphi_n}{\psi_0}\quad(1)$$

并给出一些多项式之间的关系。然而，Luzón 等[7]并没有给出所得关系式中参数的选取方法。

本文利用 Riordan 阵的刻画及多项式序列的哑复合运算，通过 Riordan 阵的分解研究多项式序列的关系，并将关系式中参数的选取理论化，从而推广 Luzón 等[7]的工作。本文研究的关系包括两个 Lucas-u 多项式序列的关系，两个 Lucas-v 多项式序列的关系，以及与 Riordan 阵 $T(\varphi(t)\mid(1-bt-ct^2)/a)$ 对应的多项式序列和 Lucas-u 多项式序列之间的关系。

1　Lucas-u 序列、Lucas-v 序列的关系

定义 Lucas-u 多项式序列 $(u_n(x))$ 和 Lucas-v 多项式序列 $(v_n(x))$ 为

$$u_0(x)=1,u_1(x)=ax+b,u_n(x)=(ax+b)u_{n-1}(x)+cu_{n-2}(x),n\geqslant 2;$$

$$v_0(x)=1,v_1(x)=ax+b,v_2(x)=(ax+b)^2+2c,v_n(x)=(ax+b)v_{n-1}(x)+cv_{n-2}(x),n\geqslant 3,$$

其中 $a,c\neq 0$。在 2016 年，Luzón 等[8]指出 $(u_n(x))$ 和 $(v_n(x))$ 是 Riordan 阵

$$U=T\left(\frac{1}{a}\mid\frac{1}{a}(1-bt-ct^2)\right),$$

$$V=T\left(\frac{1}{a}(1+ct^2)\mid\frac{1}{a}(1-bt-ct^2)\right)$$

对应的多项式序列。事实上，$(u_n(x))$ 即为 (p,q) 型 Fibonacci 多项式序列，其中 $p(x)=ax+b$，$q(x)=c$。经典的 (p,q) 型 Lucas 多项式序列 $(\tilde{v}_n(x))$ 的定义为：

$$\tilde{v}_0(x)=2,\tilde{v}_1(x)=ax+b,\tilde{v}_n(x)=(ax+b)\tilde{v}_{n-1}(x)+c\tilde{v}_{n-2}(x),n\geqslant 2,$$

但根据定义，$(\tilde{v}_n(x))$ 不对应 Riordan 阵，因此对 $(\tilde{v}_n(x))$ 的定义稍做改动得到 $(v_n(x))$，可以发现 $\tilde{v}_0(x)\neq v_0(x)$，但当 $n\geqslant 1$ 时有 $\tilde{v}_n(x)=v_n(x)$。

通过对参数 a,b,c 取不同的值，可得很多著名的多项式序列（见表 1）。

表 1　一些特殊的 Lucas-u 序列和 Lucas-v 序列以及对应的 Riordan 阵[8-10]

$ax+b$	c	$u_n(x)$	u-Riordan	$v_n(x)$	v-Riordan
x	1	Fibonacci $F_{n+1}(x)$	$T(1\mid 1-t^2)$	Lucas $L_n(x)$	$T(1+t^2\mid 1-t^2)$
x	-2	Fermat-Horadam $\phi_{n+1}(x)$	$T(1\mid 1+2t^2)$	Fermat-Horadam $\theta_n(x)$	$T(1-2t^2\mid 1+2t^2)$
x	$-\alpha$	Dickson $E_n(x,\alpha)$	$T(1\mid 1+\alpha t^2)$	Dickson $D_n(x,\alpha)$	$T(1-\alpha t^2\mid 1+\alpha t^2)$
$2x$	1	Pell $\mathcal{P}n+1(x)$	$T\left(\frac{1}{2}\mid\frac{1}{2}-\frac{1}{2}t^2\right)$	Pell-Lucas $\mathcal{L}_n(x)$	$T\left(\frac{1}{2}(1+t^2)\mid\frac{1}{2}(1-t^2)\right)$
$2x$	-1	Chebyshev $U_n(x)$	$T\left(\frac{1}{2}\mid\frac{1}{2}+\frac{1}{2}t^2\right)$	Chebyshev $2T_n(x)$	$T\left(\frac{1}{2}(1-t^2)\mid\frac{1}{2}(1+t^2)\right)$
$3x$	-2	Fermat $\mathcal{F}_{n+1}(x)$	$T\left(\frac{1}{3}\mid\frac{1}{3}(1+2t^2)\right)$	Fermat-Lucas $f_n(x)$	$T\left(\frac{1}{3}(1-2t^2)\mid\frac{1}{3}(1+2t^2)\right)$
$x+2$	-1	Morgan-Voyce $B_n(x)$	$T(1\mid(1-t)^2)$	Morgan-Voyce $b_n(x)+b_{n-1}(x)$	$T(1-t^2\mid(1-t)^2)$

利用 Riordan 阵可得两个特殊的 Lucas-u 序列的关系及两个特殊的 Lucas-v 序列的关系。

定理 1　设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 分别是 Riordan 阵

$$T\left(\frac{1}{a_2}\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right),$$

$$T\left(\frac{1}{a_1}\mid\frac{1}{a_1}(1-b_1t-c_1t^2)\right)$$

对应的 Lucas-u 多项式序列，设 β、δ、η 是三个参数，其中 $\beta\neq 0,\delta\neq 0$。如果

$$\begin{cases}\beta^2=\dfrac{c_1}{c_2}\\ \beta\delta=\dfrac{a_1}{a_2}\\ \eta=\dfrac{b_1}{a_1}\delta-\dfrac{b_2}{a_2}\end{cases}\quad(2)$$

则多项式满足

$$r_n(x)=\frac{1}{\beta^n}s_n\left(\frac{x-\eta}{\delta}\right) \tag{3}$$

设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 分别是 Riordan 阵

$$T\left(\frac{1}{a_2}(1+c_2t^2)\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right),$$

$$T\left(\frac{1}{a_1}(1+c_1t^2)\mid\frac{1}{a_1}(1-b_1t-c_1t^2)\right)$$

对应的 Lucas-v 多项式序列,若式(2)成立,则仍有式(3)成立。

证明 根据定理中的条件,对任意不为零的参数 α,γ,若 $\alpha\gamma=a_1/a_2$,则有 Riordan 阵分解

$$T\left(\frac{1}{a_2}\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right)=T(\alpha\mid\beta)$$

$$T\left(\frac{1}{a_1}\mid\frac{1}{a_1}(1-b_1t-c_1t^2)\right)T(\gamma\mid\delta+\eta t) \tag{4}$$

利用式(1),可知 $T(\alpha\mid\beta)$ 和 $T(\gamma\mid\delta+\eta t)$ 对应的多项式序列分别为 $\left(\frac{\alpha}{\beta^{n+1}}x^n\right)$ 和 $\left(\frac{\gamma}{\delta}\left(\frac{x-\eta}{\delta}\right)^n\right)$,将 Riordan 阵的乘积转化为对应多项式序列之间的哑复合可得

$$(r_n(x))=\left(\frac{\gamma}{\delta}\left(\frac{x-\eta}{\delta}\right)^n\right)\cdot(s_n(x))\cdot$$

$$\left(\frac{\alpha}{\beta^{n+1}}x^n\right)=\left(\frac{\alpha\gamma}{\delta\beta^{n+1}}s_n\left(\frac{x-\eta}{\delta}\right)\right),$$

由于 $\alpha\gamma=\delta\beta$,故式(3)成立。同理,对 Lucas-v 多项式序列也可得到相同的结论。

根据定理 1,可得推论 1 及推论 2。

推论 1 设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 是定理 1 中定义的 Lucas-u 多项式序列,若 $c_1=c_2$,则有

$$r_n(x)=s_n\left(\frac{a_2x-b_1+b_2}{a_1}\right) \tag{5}$$

设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 是定理 1 中定义的 Lucas-v 多项式序列,若 $c_1=c_2$,则式(5)仍成立。

证明 只考虑 Lucas-u 序列的情况。当 $c_1=c_2$ 时,取 $\alpha=\beta=1,\gamma=\delta=a_1/a_2,\eta=(b_1-b_2)/a_2$,则式(2)成立,从而式(5)成立。此时 Riordan 阵分解为

$$T\left(\frac{1}{a_2}\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right)=$$

$$T\left(\frac{1}{a_1}\mid\frac{1}{a_1}(1-b_1t-c_1t^2)\right)T\left(\frac{a_1}{a_2}\mid\frac{a_1}{a_2}+\frac{b_1-b_2}{a_2}t\right)。$$

例 1 由表 1 可知,Morgan-Voyce 多项式 $B_n(x)$ 及第二类 Chebyshev 多项式 $U_n(x)$ 对应的 Riordan 阵分别为 $T(1\mid(1-t)^2)$ 及 $T\left(\frac{1}{2}\mid\frac{1}{2}+\frac{1}{2}t^2\right)$,则 $a_2=1,b_2=2,c_2=-1,a_1=2,b_1=0,c_1=-1$。因为 $c_1=c_2$,利用推论 1 可得 $B_n(x)=U_n((x+2)/2)$。此外,Pell 多项式 $\mathcal{P}_{n+1}(x)$ 以及 Fibonacci 多项式 $F_{n+1}(x)$ 也适用于推论 1,因此得 $\mathcal{P}\ n(x)=F_n(2x)$。

例 2 由推论 1,Pell-Lucas 多项式 $\mathcal{L}_n(x)$,Lucas 多项式 $L_n(x)$,Morgan-Voyce 多项式 $b_n(x)$ 及第一类 Chebyshev 多项式 $T_n(x)$ 满足:$\mathcal{L}_n(x)=L_n(2x)$,$b_n(x)+b_{n-1}(x)=2T_n((x+2)/2)$,其中 $b_n(x)$ 的定义为 $b_0(x)=1,b_1(x)=x+1$,$b_n(x)=(x+2)b_{n-1}(x)-b_{n-2}(x),n\geqslant 2$。

推论 2 设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 是定理 1 中定义的 Lucas-u 多项式序列,β,δ 是不为零的参数,若如下两个条件之一成立:

a) $b_1=b_2=0,\beta^2=\frac{c_1}{c_2},\beta\delta=\frac{a_1}{a_2}$;

b) $b_1b_2\neq 0,\left(\frac{b_1}{b_2}\right)^2=\frac{c_1}{c_2},\beta=\frac{b_1}{b_2},\delta=\frac{a_1b_2}{a_2b_1}$,

则两个多项式序列满足

$$r_n(x)=\frac{1}{\beta^n}s_n\left(\frac{x}{\delta}\right) \tag{6}$$

设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 是定理 1 中定义的 Lucas-v 多项式序列,且上述两个条件之一成立,则式(6)仍成立。

证明 和推论 1 一样,只考虑 Lucas-u 多项式序列。根据条件,对任意不为零的参数 α 及 γ,如果 $\alpha\gamma=a_1/a_2$,则有分解

$$T\left(\frac{1}{a_2}\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right)=$$

$$T(\alpha\mid\beta)T\left(\frac{1}{a_1}\mid\frac{1}{a_1}(1-b_1t-c_1t^2)\right)T(\gamma\mid\delta),$$

这个分解对应式(4)中 $\eta=0$ 的情况,由该分解即可得到最终结论。

例 3 考虑表 1 中的 Fermat 多项式 $\mathcal{F}_{n+1}(x)$ 以及第二类 Chebyshev 多项式 $U_n(x)$,此时 $a_2=3$,$b_2=0,c_2=-2,a_1=1,b_1=0,c_1=-1$,取 $\beta=1/\sqrt{2}$,$\delta=2\sqrt{2}/3$ 或者 $\beta=-1/\sqrt{2},\delta=-2\sqrt{2}/3$,则推论 2 中的 a)成立,从而

$$\mathcal{F}_{n+1}(x)=(\sqrt{2})^nU_n\left(\frac{3x}{2\sqrt{2}}\right)=(-\sqrt{2})^nU_n\left(-\frac{3x}{2\sqrt{2}}\right) \tag{7}$$

类似地,可以将 Fibonacci 多项式 $F_{n+1}(x)$ 用 $U_n(x)$ 表示,取 $\beta=-\mathrm{i},\delta=2\mathrm{i}$ 或者 $\beta=\mathrm{i},\delta=-2\mathrm{i}$,其中 i 是虚数单位,根据推论 2 可得

$$F_{n+1}(x)=\mathrm{i}^nU_n\left(\frac{x}{2\mathrm{i}}\right)=(-\mathrm{i})^nU_n\left(-\frac{x}{2\mathrm{i}}\right) \tag{8}$$

类似可得相应的 Lucas-v 多项式序列之间的关系

$$f_n(x)=(\sqrt{2})^{n+2}T_n\left(\frac{3x}{2\sqrt{2}}\right)=(-\sqrt{2})^{n+2}T_n\left(-\frac{3x}{2\sqrt{2}}\right) \tag{9}$$

$$L_n(x)=\mathrm{i}^n\cdot 2T_n\left(\frac{x}{2\mathrm{i}}\right)=(-\mathrm{i})^n\cdot 2T_n\left(-\frac{x}{2\mathrm{i}}\right) \tag{10}$$

其中 $f_n(x)$ 是 Fermat-Lucas 多项式。由式(7)—(10)可知两类 Chebyshev 多项式满足对称性，即：$U_n(-x)=(-1)^nU_n(x)$，$T_n(-x)=(-1)^nT_n(x)$。

2　一类特殊多项式序列和 Lucas-u 序列的关系

类似地可以研究与 Riordan 阵 $T(\varphi(t)\mid(1-bt-ct^2)/a)$ 对应的多项式序列和 Lucas-u 多项式序列的关系。

定理 2　设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 分别是 Riordan 阵

$$T\left(\varphi(t)\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right),$$

$$T\left(\frac{1}{a_1}\mid\frac{1}{a_1}(1-b_1t-c_1t^2)\right)$$

对应的多项式序列，其中 $\varphi(t)=\sum_{n\geqslant 0}\varphi_nt^n$，如果式(2)成立，则两个多项式序列满足

$$r_n(x)=a_2\sum_{i=0}^{n}\frac{\varphi_i}{\beta^{n-i}}s_{n-i}\left(\frac{x-\eta}{\delta}\right) \tag{11}$$

证明　式(11)可以由下面的分解

$$T\left(\frac{1}{a_2}\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right)=T(a_2\varphi(t)\mid 1)$$

$$T\left(\frac{1}{a_2}\mid\frac{1}{a_2}(1-b_2t-c_2t^2)\right)$$

以及式(4)得到。

推论 3　设 $(r_n(x))$ 和 $(s_n(x))$ 是定理 2 中定义的多项式序列，如果 $c_1=c_2$，则两个多项式序列满足

$$r_n(x)=a_2\sum_{i=0}^{n}\varphi_is_{n-i}\left(\frac{a_2x-b_1+b_2}{a_1}\right) \tag{12}$$

如果推论 2 中的两个条件之一成立，则两个多项式序列满足

$$r_n(x)=a_2\sum_{i=0}^{n}\frac{\varphi_i}{\beta^{n-i}}s_{n-i}\left(\frac{x}{\delta}\right) \tag{13}$$

下面给出一些特例。

例 4　Morgan-Voyce 多项式序列 $(b_n(x))$ 对应的 Riordan 阵为 $T(1-t\mid(1-t)^2)$，下面将 $b_n(x)$ 用第二类 Chebyshev 多项式 $U_n(x)$ 展开。此时有 $\varphi(t)=1-t$，$a_2=1$，$b_2=2$，$c_2=-1$，$a_1=2$，$b_1=0$，$c_1=-1$，根据式(12)可得

$$b_n(x)=U_n\left(\frac{x+2}{2}\right)-U_{n-1}\left(\frac{x+2}{2}\right)。$$

再把 $b_n(x)$ 用 Fermat 多项式 $\mathcal{F}_{n+1}(x)$ 展开，这里 $a_1=3$，$b_1=0$，$c_1=-2$，取 $\beta=\sqrt{2}$，$\delta=3\sqrt{2}/2$，$\eta=-2$，并直接应用定理 2 可得

$$b_n(x)=\frac{1}{(\sqrt{2})^n}\mathcal{F}_{n+1}\left(\frac{\sqrt{2}}{3}(x+2)\right)-\frac{1}{(\sqrt{2})^{n-1}}\mathcal{F}_n\left(\frac{\sqrt{2}}{3}(x+2)\right)。$$

Luzón 等[7]给出 Boubaker 多项式与第二类 Chebyshev 多项式、Fermat 多项式之间的关系，但并没有明确说明关系式中的参数是如何得到的，应用本节给出的定理可直接说明如何选取参数。

例 5　Boubaker 多项式 $\mathfrak{B}_n(x)$[11]满足递推关系

$$\mathfrak{B}_0(x)=1,\mathfrak{B}_1(x)=x,\mathfrak{B}_2(x)=2+x^2,$$
$$\mathfrak{B}_n(x)=x\mathfrak{B}_{n-1}(x)-\mathfrak{B}_{n-2}(x),n\geqslant 3,$$

应用式(1)可知 Boubaker 多项式序列对应的 Riordan 阵为 $T(1+3t^2\mid 1+t^2)$。首先把 $\mathfrak{B}_n(x)$ 用第二类 Chebyshev 多项式展开，此时有 $\varphi(t)=1+3t^2$，$a_2=1$，$b_2=0$，$c_2=-1$，$a_1=2$，$b_1=0$，$c_1=-1$。因为 $c_1=c_2$，利用式(12)可得

$$\mathfrak{B}_n(x)=U_n\left(\frac{x}{2}\right)+3U_{n-2}\left(\frac{x}{2}\right)。$$

利用式(13)可以把 $\mathfrak{B}_n(x)$ 用 Fermat 多项式 $\mathcal{F}_{n+1}(x)$ 展开：

$$\mathfrak{B}_n(x)=\frac{1}{(\sqrt{2})^n}\mathcal{F}_{n+1}\left(\frac{\sqrt{2}x}{3}\right)+\frac{3}{(\sqrt{2})^{n-2}}\mathcal{F}_{n-1}\left(\frac{\sqrt{2}x}{3}\right)。$$

类似地，也可以将 Boubaker 多项式用 Pell 多项式 $\mathcal{P}_{n+1}(x)$ 展开：

$$\mathfrak{B}_n(x)=\mathrm{i}^n\left(\mathcal{P}_{n+1}\left(\frac{x}{2\mathrm{i}}\right)-3\mathcal{P}_{n-1}\left(\frac{x}{2\mathrm{i}}\right)\right)。$$

3　结　论

本文通过 Riordan 阵分解及多项式序列的哑复合运算研究了 Lucas-u 序列、Lucas-v 序列以及其他一些多项式序列的关系，并应用到很多经典的多项式上。用类似的方法还可以继续研究 Humbert 多项式序列与 Lucas-u 序列、Lucas-v 序列的关系。

参考文献：

[1] Shapiro L W, Getu S, Woan W J, et al. The Riordan group[J]. Discrete Applied Mathematics, 1991, 34(1/

2/3)：229-239.

[2] Sprugnoli R. Riordan arrays and combinatorial sums[J]. Discrete Mathematics，1994，132(1/2/3)：267-290.

[3] Cheon G S，Kim H，Shapiro L W. Combinatorics of Riordan arrays with identical A and Z sequences[J]. Discrete Mathematics，2012，312(12/13)：2040-2049.

[4] He T X，Sprugnoli R. Sequence characterization of Riordan arrays[J]. Discrete Mathematics，2009，309(12)：3962-3974.

[5] Chen X，Wang Y. Notes on the total positivity of Riordan arrays[J]. Linear Algebra and its Applications，2019，569：156-161.

[6] Yang S L，Dong Y N，He T X，et al. A unified approach for the Catalan matrices by using Riordan arrays[J]. Linear Algebra and its Applications，2018，558：25-43.

[7] Luz ón A，Morón M A. Recurrence relations for polynomial sequences via Riordan matrices[J]. Linear Algebra and Its Applications，2010，433(7)：1422-1446.

[8] Luzón A，Morón M A，Ramírez J L. Double parameter recurrences for polynomials in bi-infinite Riordan matrices and some derived identities[J]. Linear Algebra and its Applications，2016，511：237-258.

[9] Wang W P，Wang H. Some results on convolved (p，q)-Fibonacci polynomials[J]. Integral Transforms and Special Functions，2015，26(5)：340-356.

[10] Wang W P，Wang H. Generalized Humbert polynomials via generalized Fibonacci polynomials[J]. Applied Mathematics and Computation，2017，307：204-216.

[11] Boubaker K，Chaouachi A，Amlouk M，et al. Enhancement of pyrolysis spray disposal performance using thermal time-response to precursor uniform deposition[J]. The European Physical Journal-Applied Physics，2007，37(1)：105-109.

(责任编辑:康 锋)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：823-828
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.018

Some properties of zero-balanced hypergeometric functions

MA Hanxi, *QIU Songliang*, *BAO Qi*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the authors obtain several monotonicity properties and sharp inequalities for the zero-balanced hypergeometric function $F(a,b;a+b;x)$, by studying the analytic properties of certain combinations defined in terms of $F(a,b;a+b;x)$ and some elementary functions such as trigonometric functions, thus extending several known related results for the complete elliptic integrals of the first kind to zero-balanced hypergeometric functions.

Key words: zero-balanced hypergeometric function; monotonicity; absolute monotonicity; inequality
CLC number: O174.6 Document code: A Article ID: 1673-3851 (2019) 11-0823-06

零平衡超几何函数的几个性质

马晗茜，裘松良，鲍　琪
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：通过研究、揭示由零平衡超几何函数 $F(a,b;a+b;x)$ 与三角函数等初等函数的适当组合的分析性质，获得了 $F(a,b;a+b;x)$ 的单调性、绝对单调性和由初等函数给出的上下界等性质，从而将完全椭圆积分的相关已知结果推广到零平衡超几何函数。

关键词：零平衡超几何函数；单调性；绝对单调性；不等式

0 Main Results

For real numbers $a,b,c(c\neq 0,-1,-2,\cdots)$ the Gaussian hypergeometric function is defined by

$$F(a,b;c;x)={}_2F_1(a,b;c;x)\equiv\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(a,n)(b,n)}{(c,n)}\frac{x^n}{n!},\ |x|<1 \tag{1}$$

where $(a,0)=1$ for $a\neq 0$, and for $n=1,2,\cdots$, $(a,n)=a(a+1)\cdots(a+n-1)$ is the shifted factorial function. The function $F(a,b;c;x)$ is said to be zero-balanced if $c=a+b$. It is well known that $F(a,b;c;x)$ has wide important applications in many fields of mathematics, and in physics and engineering as well [1-4]. For the properties and applications of the hypergeometric functions, the readers are referred to [1, 3, 5-8].

It is also well known that many other special functions in mathematical physics are particular or limiting cases of $F(a,b;c;x)$. For example, the generalized complete elliptic integrals of the first kind are defined as

Received date: 2019－05－21　Published Online: 2019－09－02
Fund item: This research is supported by the NSF of P.R. China (Grant No.11771400).
Introduction to the first author: MA Hanxi (1996－　), female, Wenzhou, Zhejiang, postgraduate, research interests: quasi-conformal theory, special functions, Ramanujan's modular equations.
Corresponding author: QIU Songliang, E-mail: sl_qiu@zstu.edu.cn

$$\mathcal{K}_a=\mathcal{K}_a(r)=\frac{\pi}{2}F(a,1-a;1;r^2),\ \mathcal{K}_a{}'=\mathcal{K}'_a(r)=\mathcal{K}_a(r'),$$

for $r\in(0,1)$, $r'=\sqrt{1-r^2}$ and for $a\in(0,1/2]$, while $\mathcal{K}=\mathcal{K}(r)=\mathcal{K}_{1/2}(r)$ and $\mathcal{K}'=\mathcal{K}'(r)=\mathcal{K}'_{1/2}(r)$ are the well-known complete elliptic integrals of the first kind (cf. [1, 2, 9-10]). Clearly, $\mathcal{K}_a(0)=\pi/2$ and $\mathcal{K}_a(1)=\infty$.

For real numbers $x,y\in(0,\infty)$, the gamma, beta and psi (digamma) functions are defined by

$$\begin{cases}\Gamma(x)=\int_0^\infty t^{x-1}\mathrm{e}^{-t}\,\mathrm{d}t\\ B(x,y)=\dfrac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)}\\ \psi(x)=\dfrac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}\end{cases}\tag{2}$$

respectively (cf. [1, 4]). Clearly, $(a,n)=\Gamma(n+a)/\Gamma(a)$. Let

$$\gamma=\lim_{n\to\infty}\left(\sum_{k=1}^{n}\frac{1}{k}-\log n\right)=0.577125664\cdots,$$

be the Euler-Mascheroni constant, and for $a,b\in(0,\infty)$, let

$$R(a,b)=-2\gamma-\psi(a)-\psi(b)\tag{3}$$

which is called the Ramanujan constant or Ramanujan R-function and plays an important role in the studies of hypergeometric and quasiconformal special functions (cf. [7-11]). Clearly, $R(1/2,1/2)=\log 16$.

Throughout this paper, for convenience, we let

$$B=B(a,b),R=R(a,b),B_+=B(a+1,b+1),R_+=R(a+1,b+1),\alpha=ab/(a+b),$$
$$F(x)=F(a,b;a+b;x),G(x)=F(a,b;a+b+1;x),F_+(x)=F(a+1,b+1;a+b+2;x).$$

By (2) and [1, 6.1.15 & 6.3.5],

$$\begin{cases}B_+=\dfrac{\alpha B}{a+b+1}\\ R_+=R-\dfrac{1}{\alpha}\end{cases}\tag{4}$$

During the past few decades, many authors obtained various properties for $\mathcal{K}$ and $\mathcal{K}_a$, some of which have been extended to the hypergeometric functions (cf. [3, 5-10, 12-15]). Among these results are the followings:

a) In [6, Theorem 3.2(3)], it states that the function $r\blacksquare r^2\mathcal{K}(r)+\lambda\log r'$ is increasing (decreasing) on $(0,1)$ if and only if $\lambda\leqslant 1$ ($\lambda\geqslant\pi$, respectively).

b) In [12, Theorem 2], it was proved that the functions $r\blacksquare\frac{1}{r'}\sin(r'\mathcal{K}(r))$ and $r\blacksquare\frac{1}{r^2}\cos(r'\mathcal{K}(r))$ are both strictly increasing on $(0,1)$ with ranges $(1,\infty)$ and $(\pi/8,1)$, respectively.

Based on these known results above-mentioned, it is natural to ask whether [6, Theorem 3.2(3)] and [12, Theorem 2] can be extended to the zero-balanced hypergeometric functions. For instance, for what values of $\lambda\in(-\infty,\infty)$, the function $x\blacksquare BxF(a,b;a+b;x)+\lambda\log(1-x)$ is monotone on $(0,1)$? The purpose of this paper is to give an affirmative answer to this question, by proving the following main results.

Theorem 1 For $a,b\in(0,\infty)$ with $c=a+b$, and for each number $\lambda\in(-\infty,\infty)$, let $f_1(x)=BxF(a,b;a+b;x)+\lambda\log(1-x)$ and $f_2(x)=f_1(x)/x$. Then we have the following conclusions:

a) $f_1(0)=0$, $f_1(1^-)=R$ if $\lambda=1$, $f_1(1^-)=\infty$ if $\lambda<1$, and $f_1(1^-)=-\infty$ if $\lambda>1$.

b) If $a\leqslant\min\{1,c/2\}$, then the function f_1 is increasing (decreasing) on $(0,1)$ if and only if $\lambda\leqslant 1$ ($\lambda\geqslant B$, respectively). If $1<\lambda<B$, then there exists a number $r_1\in(0,1)$ such that f_1 is increasing on $(0,$

$r_1]$ and decreasing on $[r_1,1)$. Moreover, $f_1(-f_1)$ is absolutely monotone on $(0,1)$ if $\lambda \leqslant 1$ ($\lambda \geqslant B$, respectively).

c) If $ab \geqslant \max\{1,c/2\}$, then f_1 is increasing (decreasing) if and only if $\lambda \leqslant B$ ($\lambda \geqslant 1$, respectively). If $B < \lambda < 1$, then there exists a number $r_2 \in (0,1)$ such that f_1 is decreasing on $(0,r_2]$ and increasing on $[r_2,1)$. Moreover, $f_1(-f_1)$ is absolutely monotone on $(0,1)$ if $\lambda \leqslant B$ ($\lambda \geqslant 1$, respectively).

d) In the case when $ab \leqslant \min\{3-c,(c+1)/3\}$, if $\lambda \leqslant \min\{ab,2\alpha B\}$ ($\lambda \geqslant 2\alpha B$), then the function f_2 is increasing (decreasing) from $(0,1)$ onto $(B-\lambda, f_1(1^-))$ ($(f_1(1^-),B-\lambda)$, respectively).

e) In the case when $ab \geqslant \max\{3-c,(c+1)/3\}$, if $\lambda \leqslant 2\alpha B$ ($\lambda \geqslant \max\{ab,2\alpha B\}$), then f_2 is increasing (decreasing) from $(0,1)$ onto $(B-\lambda, f_1(1^-))$ ($(f_1(1^-),B-\lambda)$, respectively).

Theorem 2　Let $c=a+b$ for $a,b \in (0,\infty)$.

a) If $\alpha \leqslant 1/4$, then the function $g_1(x) \equiv (1-x)^{-1/2}\sin(\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2)$ is strictly increasing from $[0,1)$ onto $[1,\infty)$. In particular, for each $a \in (0,1/2]$, the function $g_2(r) \equiv \dfrac{1}{r'}\sin(r'\mathcal{K}_a(r))$ is strictly increasing from $[0,1)$ onto $[1,\infty)$.

b) For each $\beta \in (-\infty,\infty)$, the function $g_3(x) \equiv (1-x)^{-\beta}\sin(\pi(1-x)^{\alpha}F(x)/2)$ is increasing (decreasing) from $[0,1)$ onto $[1,\infty)$ ($(0,1)$) if and only if $\beta \geqslant \alpha$ ($\beta \leqslant 0$, respectively). If $0<\beta<\alpha$, then there exists a number $r_3 \in (0,1)$ such that g_3 is increasing on $(0,r_3]$ and decreasing on $[r_3,1)$.

c) If $\alpha \leqslant 1/3$, then the function $g_4(x) \equiv \dfrac{1}{x}\cos(\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2)$ is strictly increasing from $(0,1)$ onto $(\alpha\pi/2,1)$. In particular, for each $a \in (0,1/2]$, the function $g_5(x) \equiv r^{-2}\cos(r'\mathcal{K}_a(r))$ is strictly increasing from $(0,1)$ onto $(\pi a(1-a)/2,1)$. Moreover, for $a,b \in (0,\infty)$ with $\alpha \leqslant 1/3$ and for all $x \in (0,1)$,

$$\frac{2\arccos x}{\pi(1-x)^{2\alpha}} < F(a,b;a+b;x) < \frac{2\arccos(\alpha\pi x/2)}{\pi(1-x)^{2\alpha}} \tag{5}$$

and for $a \in (0,1/2]$, $r \in [0,1)$, and $\rho = a(1-a)$,

$$\frac{\arccos r^2}{(1-r^2)^{2\rho}} < \mathcal{K}_a(r) < \frac{\arccos(\pi\rho r^2/2)}{(1-r^2)^{2\rho}} \tag{6}$$

1　Preliminaries

In this section, we prove two lemmas needed in the proofs of our main results stated in Section 0.

First, let us recall the following concept: An infinitely-differentiable function f defined on an interval I is said to be absolutely monotone on I if f and its derivatives of all orders are nonnegative at all points in I. Such kind of functions were first investigated by S. N. Bernstein (see [16]).

Next, we recall the following well-known formulas [1]:

$$F(a,b;c;1) = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c-a-b)}{\Gamma(c-a)\Gamma(c-b)}, a+b<c \tag{7}$$

$$\frac{\mathrm{d}F(a,b;c;x)}{\mathrm{d}x} = \frac{ab}{c}F(a+1,b+1;c+1;x) \tag{8}$$

$$F(a,b;c;x) = (1-x)^{c-a-b}F(c-a,c-b;c;x) \tag{9}$$

$$BF(a,b;a+b;x) = R - \log(1-x) + O((1-x)\log(1-x))(x \to 1) \tag{10}$$

We now prove two lemmas.

Lemma 1　For $a,b \in (0,\infty)$ with $c=a+b$, and for $n \in \mathbb{N}_0 = \{m \mid m$ is a nonnegative integer$\}$, set

$$a_n = \frac{(n+1)(a,n)(b,n)}{(c,n)n!} \text{ and } b_n = \frac{(n+1)(n+2)(a,n)(b,n)}{(c,n+1)n!}.$$

a) If $ab \leqslant \min\{1,c/2\}$ ($ab \geqslant \max\{1,c/2\}$), then the sequence $\{a_n\}$ is strictly decreasing (increasing, respectively) in $n \in \mathbb{N}_0$, with $a_0=1$ and $a_\infty = \lim_{n\to\infty} a_n = 1/B$. In other cases, namely, $c/2<ab<1$ (or

$1<ab<c/2$), there exists a positive integer $n_1=n_1(a,b)$ such that $\{a_n\}$ is increasing (decreasing) in $n\leqslant n_1$, and decreasing (increasing, respectively) in $n\geqslant n_1$.

b) If $ab\leqslant\min\{3-c,(c+1)/3\}$ ($ab\geqslant\max\{3-c,(c+1)/3\}$), then the sequence $\{b_n\}$ is strictly decreasing (increasing, respectively) in $n\in\mathbb{N}_0$, with $b_0=2/c$ and $b_\infty=\lim_{n\to\infty}b_n=1/B$. In other cases, that is, $(c+1)/3<ab<3-c$ (or $3-c<ab<(c+1)/3$), there exists a positive integer $n_2=n_2(a,b)$ such that $\{b_n\}$ is increasing (decreasing) in $n\leqslant n_2$, and decreasing (increasing, respectively) in $n\geqslant n_2$.

c) The function $h_1(x)\equiv(\tan x)/x$ is strictly increasing from $(0,\pi/2)$ onto $(1,\infty)$.

Proof. a) Clearly, $a_0=1$. By the asymptotic formula of $\Gamma(x)$ [1, 6.1.46],

$$\lim_{n\to\infty}a_n=\frac{1}{B}\lim_{n\to\infty}\frac{(n+1)\Gamma(n+a)\Gamma(n+b)}{\Gamma(n+1)\Gamma(n+c)}=\frac{1}{B}.$$

It is easy to verify that

$$\frac{a_{n+1}}{a_n}=1+\frac{(ab-1)n+2ab-c}{(n+1)^2(n+c)},$$

by which one can easily obtain the assertions on the monotonicity properties of the sequence $\{a_n\}$.

b) Similarly, we have the limiting values $b_0=2/c$ and $b_\infty=1/B$. It is easy to show that

$$\frac{b_{n+1}}{b_n}=1+\frac{(ab+c-3)n+3ab-c-1}{(n+1)^2(n+c+1)},$$

from which part b) follows.

c) It is well-known, and can been easily proved by applying the Monotone l'Hôpital's Rule [3, Theorem 1.25]. □

Lemma 2 For $a,b\in(0,\infty)$, $c=a+b$, $\mu\in(-\infty,\infty)$ and for $x\in[0,1)$, let $h_2(x)=F(a,b;c+1;x)/F(a,b;c;x)$ and $h_3(x)=(1-x)^\mu F(a,b;c;x)$.

a) h_2 is strictly decreasing from $(0,1)$ onto $(0,1)$.

b) h_3 is strictly decreasing (increasing) from $(0,1)$ onto $(0,1)$ ($(1,\infty)$) if and only if $\mu\geqslant\alpha$ ($\mu\leqslant 0$, respectively).

Proof. a) The limiting values of h_2 are clear. By (1),

$$h_2(x)=\frac{\sum_{n=0}^{\infty}c_nx^n}{\sum_{n=0}^{\infty}d_nx^n},c_n=\frac{(a,n)(b,n)}{(c+1,n)n!},d_n=\frac{(a,n)(b,n)}{(c,n)n!}.$$

Since $c_n/d_n=c/(n+c)$ is strictly decreasing in $n\in\mathbb{N}_0$, the monotonicity property of h_2 follows from [15, Lemma 2.1].

b) It follows from [8, Lemma 2.15(1)] and its proof. □

2 Proofs of the Theorems

2.1 Proof of Theorem 1

Let a_n and b_n be as in Lemma 1, and let $H_1(x)=B(1-x)F(x)+\alpha BxG(x)-\lambda$. By differentiation, (1)-(2) and (8), we obtain

$$f_1'(x)=\frac{H_1(x)}{1-x},f_1(x)=xf_2(x)=x\sum_{n=0}^{\infty}\frac{Ba_n-\lambda}{n+1}x^n \tag{11}$$

$$H_1'(x)=B\left[2\alpha G(x)-F(x)+\frac{ab\alpha}{c+1}xF_+(x)\right]=B\sum_{n=0}^{\infty}e_nx^n \tag{12}$$

$$x^2(1-x)f_2'(x)=H_2(x)\equiv xH_1(x)-(1-x)f_1(x) \tag{13}$$

$$\frac{1}{x}H_2'(x)=H_3(x)\equiv H_1'(x)+f_2(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{abBb_n-\lambda}{n+1}x^n \tag{14}$$

where $e_n=(a,n)(b,n)[(ab-1)n+2ab-c]/[(c,n+1)n!]$. It is clear that $H_1(0)=B-\lambda$ and $H_1(1^-)=$

$1-\lambda$. By (12), (4) and (10), we obtain

$$H_1'(0)=(2\alpha-1)B, H_1'(1^-)=2+\lim_{x\to 1}\left(abx\log\frac{e^{R+}}{1-x}-\log\frac{e^R}{1-x}\right)=\begin{cases}-\infty, & \text{if } ab<1\\ 2-c, & \text{if } ab=1\\ \infty, & \text{if } ab>1\end{cases} \tag{15}$$

a) Clearly, $f_1(0)=0$. By (10),

$$f_1(1^-)=\lim_{x\to 1}\left(x\log\frac{e^R}{1-x}-\lambda\log\frac{1}{1-x}\right)=\begin{cases}R, & \text{if } \lambda=1\\ \infty, & \text{if } \lambda<1\\ -\infty, & \text{if } \lambda>1\end{cases}.$$

b) In the case when $ab\leqslant\min\{1,c/2\}$, we see that $\alpha\leqslant 1/2$, and $c\geqslant 2$ if $ab=1$. Hence $e_n\geqslant 0$, and it follows from (12) that H_1' is decreasing on $(0,1)$ with $H_1'(0)=(2\alpha-1)B\leqslant 0$, so that H_1 is decreasing from $(0,1)$ onto $(1-\lambda,B-\lambda)$. Therefore, by (11), the first two assertions in part b) follow.

Suppose that $ab\leqslant\min\{1,c/2\}$. Then by Lemma 1(a) and (11), all the coefficients of the Maclaurin series of f_1 are positive (negative) if $\lambda\leqslant 1$ ($\lambda\geqslant B$, respectively). This yields the absolute monotonicity properties of f_1.

c) Observe that the condition $ab\geqslant\max\{1,c/2\}$ implies that $\alpha\geqslant 1/2$, and $c\leqslant 2$ if $ab=1$. Hence it follows from (12) that H_1' is strictly increasing on $(0,1)$ with $H_1'(0)=(2\alpha-1)B\geqslant 0$, so that H_1 is strictly increasing from $(0,1)$ onto $(B-\lambda,1-\lambda)$. This shows that f_1 is increasing (decreasing) on $(0,1)$ if and only if $\lambda\leqslant B$ ($\lambda\geqslant 1$, respectively), and if $B<\lambda<1$, then there exists a number $r_2\in(0,1)$ such that f_1 is decreasing on $(0,r_2]$ and increasing on $[r_2,1)$.

Next, in this case, it follows from Lemma 1 that for $n\in\mathbb{N}_0$, $Ba_n-\lambda>0$ if $\lambda\leqslant B$, and $Ba_n-\lambda<0$ if $\lambda\geqslant 1$. This, together with (11), yields the absolute monotonicity properties of f_1 and $-f_1$.

d) The limiting values of f_2 follow from (11).

Suppose that $ab\leqslant\min\{3-c,(c+1)/3\}$. From (10), (12) and (15), we obtain the limiting values $H_2(0)=-f_1(0)=0$, $H_2(1^-)=H_1(1^-)=1-\lambda$.

$$H_3(0)=2\alpha B-\lambda, H_3(1^-)=\begin{cases}abR+2-c, & \text{if } \lambda=ab\\ \infty, & \text{if } \lambda<ab\\ -\infty, & \text{if } \lambda>ab\end{cases} \tag{16}$$

It follows from Lemma 1(b), (14) and (16) that H_3 is strictly increasing and convex (decreasing and concave) on $(0,1)$ if $\lambda\leqslant ab$ ($\lambda\geqslant 2\alpha B$, respectively), with $H_3(0)=2\alpha B-\lambda$. Hence by (14), if $\lambda\leqslant\min\{ab,2\alpha B\}$ ($\lambda\geqslant 2\alpha B$), then H_2 is increasing (decreasing) from $(0,1)$ onto $(0,1-\lambda)$ ($(1-\lambda,0)$, respectively). This, together with (13), yield the monotonicity properties of f_2.

e) The proof of part e) is similar to that of part d). □

2.2 Proof of Theorem 2

a) Clearly, $g_1(0)=1$, and if $\alpha\leqslant 1/4$, then

$$g_1(1^-)=\frac{\pi}{2}\lim_{x\to 1}\frac{\sin(\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2)}{\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2}\cdot\frac{F(x)}{(1-x)^{(1-4\alpha)/2}}=\frac{\pi}{2}\lim_{x\to 1}\frac{F(x)}{(1-x)^{(1-4\alpha)/2}}=\infty.$$

Let h_1 be as in Lemma 1(c), h_2 as in Lemma 2, and set $u=\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2$. By differentiation,

$$\frac{2(1-x)^{3/2}}{u\cos u}g_1'(x)=G_1(x)\equiv h_1(u)+2\alpha h_2(x)-4\alpha.$$

By Lemmas 1(c) and Lemma 2, we see that the function G_1 is strictly decreasing $(0,1)$ onto $(1-4\alpha,\infty)$. Hence the monotonicity property of g_1 follows. The second assertion in part a) is clear.

b) Clearly, $g_3(0)=1$, and

$$g_3(1^-)=\frac{\pi}{2}\lim_{x\to 1}\frac{F(x)}{(1-x)^{\beta-\alpha}}\cdot\frac{\sin(\pi(1-x)^{\alpha}F(x)/2)}{\pi(1-x)^{\alpha}F(x)/2}=\begin{cases}\infty, & \text{if } \beta\geqslant\alpha\\ 0, & \text{if } \beta\geqslant 0\end{cases}.$$

Put $t=\pi(1-x)^{\alpha}F(x)/2$. Then by differentiation,

$$(1-x)^{\beta+1}g_3{}'(x)/\sin t=G_2(x)\equiv\beta-\alpha G_3(x),$$

where $G_3(x)=[h_1(t)]^{-1}\cdot[1-h_2(x)]$. By Lemmas 1(c) and Lemma 2, we see that $G_3(x)$ is a product of two positive and strictly increasing functions on $(0,1)$, with $G_3(0)=0$ and $G_3(1^-)=1$. This shows that G_2 is strictly decreasing from $(0,1)$ onto $(\beta-\alpha,\beta)$, and hence the conclusions in part b) follow.

c) Let $G_4(x)=\cos(\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2)$ and $G_5(x)=x$. Then $G_4(0)=G_5(0)=0$, $g_4(x)=G_4(x)/G_5(x)$, and by differentiation,

$$\frac{2}{\pi\alpha}\cdot\frac{G_4{}'(x)}{G_5{}'(x)}=G_6(x)\equiv F(x)\cdot[2-h_2(x)]\cdot\frac{\sin(\pi(1-x)^{2\alpha}F(x)/2)}{(1-x)^{1-2\alpha}}.$$

By part (b) and Lemma 2(a), if $1-2\alpha\geqslant\alpha$, namely, $\alpha\leqslant 1/3$, then G_6 is a product of three positive and strictly increasing functions on $(0,1)$, so that G_6 is strictly increasing on $(0,1)$. Hence the monotonicity property of g_4 follows from [3, Theorem 1.25].

The remaining conclusions in part c) are clear. □

References:

[1] Owen D B, Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables[J]. Technometrics, 1965, 7(1): 78.

[2] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Conformal Invariants, Quasiconformal Maps, and Special Function [M]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992: 1-19.

[3] Anderson G D, Vuorinen M. Conformal Invariants, Inequalities, and Quasiconformal Maps[M]. John Wiley and Sons, 1997:48-73.

[4] Qiu S L, Vuorinen M. Handbook of Complex Analysis: Special Function in Geometric Function Theory[M]. Landon: Elsevier Besloten Vennootschap, 2005: 621-659.

[5] Qiu S L, Vuorinen M. Infinite products and normalized quotients of hypergeometric functions[J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 1999, 30(5): 1057-1075.

[6] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Functional inequalities for hypergeometric functions and complete elliptic integrals[J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 1992, 23(2): 512-524.

[7] Qiu S L, Vuorinen M. Landen inequalities for hypergeometric functions[J]. Nagoya Mathematical Journal, 1999, 154: 31-56.

[8] Qiu S L, Vuorinen M. Duplication inequalities for the ratios of hypergeometric functions[J]. Forum Mathematicum, 1999, 12(1): 109-133.

[9] Anderson G D, Qiu S L, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Generalized elliptic integrals and modular equations[J]. Pacific Journal of Mathematics, 2000, 192(1): 1-37.

[10] Huang T R, Qiu S L, Ma X Y. Monotonicity properties and inequalities for the generalized elliptic integral of the first kind[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2019, 469(1): 95-116.

[11] Qiu S L, Ma X Y, Huang T R. Some properties of the difference between the Ramanujan constant and beta function[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2017, 446(1): 114-129.

[12] 周丽明，裘松良，王飞. 完全椭圆积分 $K(r)$ 之由三角函数给出的界及其应用[J]. 浙江理工大学学报，2012，29(5)：722-726.

[13] Alzer H, Qiu S L. Monotonicity theorems and inequalities for the complete elliptic integrals[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2004, 172(2): 289-312.

[14] Alzer H, Richards K. Inequalities for the ratio of complete elliptic integrals [J]. Proceedings of the American Mathematical Society, 2017, 145(4): 1661-1670.

[15] Ponnusamy S, Vuorinen M. Asymptotic expansions and inequalities for hypergeometric function [J]. Mathematika, 1997, 44(2): 278-301.

[16] Bernstein S. Sur les fonctions absolument monotones[J]. Acta Mathematica, 1929, 52: 1-66.

(责任编辑:康 锋)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：829-834
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.019

Sharp inequalities for the scale invariant Cassinian metric

XU Xiaoxue, *WANG Gendi*
(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the authors study sharp inequalities between the scale invariant Cassinian metric and some hyperbolic type metrics. They also prove sharp distortion inequalities of the scale invariant Cassinian metric under Möbius transformations from the unit ball onto itself or from the upper half space onto itself.

Key words: the scale invariant Cassinian metric; hyperbolic type metrics; Möbius transformations
CLC number: O174.5 Document code: A Article ID: 1673-3851 (2019) 11-0829-06

伸缩不变 Cassini 度量的精确不等式

许小雪，王根娣
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：研究了伸缩不变 Cassini 度量与一些双曲型度量的精确比较关系，还证明了伸缩不变 Cassini 度量在单位球映到自身或半空间映到自身的 Möbius 变换下的精确偏差不等式。

关键词：伸缩不变 Cassini 度量；双曲型度量；Möbius 变换

0 Introduction

Due to Liouville's theorem, in the higher dimensional Euclidean spaces the hyperbolic metric can only be defined in balls and half spaces. As generalizations of the hyperbolic metric, hyperbolic type metrics defined in general domains in the higher dimensional Euclidean spaces play important roles in the study of geometric function theory. Compared with the hyperbolic metric, they have the advantages of being easy to calculate and estimate. The comparison between hyperbolic type metrics and the distortion properties of these metrics under Möbius transformations are two main themes of this research.

Recently, the scale invariant Cassinian metric was introduced by Ibragimov in [1]. Some basic properties and distortion inequalities of the scale invariant Cassinian metric under Möbius transformations were investigated in [1-3]. In [1, 4], the authors studied the comparison between the scale invariant Cassinian metric and some hyperbolic type metrics, while some statements about the sharpness of comparison are missing.

In this paper, we continue the research of the scale invariant Cassinian metric. We study sharp inequalities between the scale invariant Cassinian metric and the absolute ratio metric, the half-Apollonian

Received date: 2019－06－26　　Published Online: 2019－09－02
Fund item: This research is supported by National Nature Science Foundation of China (NNSFC) (Grant No.11601485) and Science Foundation of Zhejiang Sci-Tech University (ZSTU) (Grant No.16062023-Y).
Introduction of the first author: XU Xiaoxue(1994－), female, Anyang, Henan, postgraduate, research interests: complex analysis.
Corresponding author: WANG Gendi, E-mail: gendi.wang@zstu.edu.cn

metric, the Apollonian metric or the Cassinian metric, in the sense that there exists a domain such that the equality holds for some pair of points in the domain. We also prove sharp distortion inequalities of the scale invariant Cassinian metric under some families of Möbius transformations.

1 Preliminaries

In this section, we recall the definitions of the hyperbolic metric and some hyperbolic type metrics.

For a domain $D \subsetneq \mathbf{R}^n$ and $x, y \in D$, the scale invariant Cassinian metric is defined by

$$\tilde{\tau}_D(x,y) = \log\left(1 + \sup_{p\in\partial D} \frac{|x-y|}{\sqrt{|x-p||p-y|}}\right).$$

The hyperbolic metrics ρ_{B^n} and ρ_{H^n} of the unit ball $B^n = \{z \in \mathbf{R}^n : |z| < 1\}$ and of the upper half space $H^n = \{(x_1, \cdots, x_n) \in \mathbf{R}^n : x_n > 0\}$ are defined as follows. By [5, p.40] we have for $x, y \in B^n$,

$$\operatorname{sh}\frac{\rho_{B^n}(x,y)}{2} = \frac{|x-y|}{\sqrt{(1-|x|^2)(1-|y|^2)}},$$

and by [5, p.35] for $x, y \in H^n$,

$$\operatorname{ch}\rho_{H^n}(x,y) = 1 + \frac{|x-y|^2}{2x_n y_n}.$$

It is well known that the hyperbolic metric provides a powerful tool in complex analysis and geometric function theory, and many theorems have more natural explanations under the hyperbolic metric than the Euclidean metric.

The following lemma shows the relation between the scale invariant Cassinian metric and the hyperbolic metric.

Lemma 1 [1, Theorem 3.8; 3, Theorem 4.1, Theorem 4.4] Let $D = B^n$ or $D = H^n$. For all $x, y \in D$, we have

$$\frac{1}{4}\rho_D(x,y) \leqslant \tilde{\tau}_D(x,y) \leqslant \rho_D(x,y).$$

Both inequalities are sharp.

Let D be an open subset of $\overline{\mathbf{R}}^n = \mathbf{R}^n \cup \{\infty\}$ with card $\partial D \geqslant 2$. The absolute ratio metric δ_D is defined as (see [6])

$$\delta_D(x,y) = \log(1 + \sup_{a,b\in\partial D} |a,x,b,y|)$$

for all $x, y \in D$, where

$$|a,x,b,y| = \frac{|a-b||x-y|}{|a-x||b-y|} \text{ with } \frac{|\infty-b|}{|\infty-x|} = 1$$

is the absolute ratio.

Let D be a proper open subset of $\overline{\mathbf{R}}^n$ and for all $x, y \in D$, the Apollonian metric α_D is defined as

$$\alpha_D(x,y) = \sup_{a,b\in\partial D} \log|a,x,y,b|.$$

Note that α_D is a pseudo-metric in D. It is, in fact, a metric if and only if $\overline{\mathbf{R}}^n \backslash D$ is not contained in an $(n-1)$-dimensional sphere in $\overline{\mathbf{R}}^n$, see [7, Theorem 1.1].

The absolute ratio metric and the Apollonian metric coincide with the hyperbolic metric if D is the unit ball B^n or the upper half space H^n, see [8, Lemma 8.39] and [7, Example 3.2, Lemma 3.1]. It is easy to see that both the absolute ratio metric and the Apollonian metric are Möbius invariant. They are useful in the study of uniform domains.

In [9], Hästö and Lindén gave another form of the Apollonian metric:

$$\alpha_D(x,y) = \sup_{a\in\partial D} \log\frac{|a-y|}{|a-x|} + \sup_{b\in\partial D} \log\frac{|b-x|}{|b-y|} \tag{1}$$

Using only one term in the right-hand side of (1), Hästö defined the half-Apollonian metric as follows.

Let D be a proper open subset of $\mathbf{R}^n$ and for all $x, y \in D$, the half-Apollonian metric η_D is defined as (see [9])

$$\eta_D(x,y)=\sup_{p\in\partial D}\left|\log\frac{|x-p|}{|y-p|}\right|.$$

Note that η_D is also a pseudo-metric in D, and a proper metric whenever $\mathbf{R}^n\backslash D$ is not a subset of a hyperplane (see [9, Theorem 1.2]). By [7, Lemma 2.2 (i)],

$$\alpha_D(x,y)=\eta_D(x,y)$$

where $D=\overline{\mathbf{R}}^n\backslash\{\zeta,\infty\}$ for any $\zeta\in\mathbf{R}^n$.

The half-Apollonian metric is bilipschitz equivalent to the Apollonian metric.

Lemma 2 [9, Theorem 2.1] Let $D\subsetneq\mathbf{R}^n$ be a domain. Then the double inequality

$$\frac{1}{2}\alpha_D(x,y)\leqslant\eta_D(x,y)\leqslant\alpha_D(x,y)$$

holds for all $x, y\in D$. Both inequalities are sharp.

Let D be a proper subdomain of $\overline{\mathbf{R}}^n$ and for all $x, y\in D$, the Cassinian metric c_D is defined as (see [10])

$$c_D(x,y)=\sup_{p\in\partial D}\frac{|x-y|}{|x-p||y-p|}.$$

The Cassinian metric and the hyperbolic metric in the unit ball are related by [11, Corollary 3.3]:

$$c_{B^n}(x,y)\geqslant\frac{1}{2}\rho_{B^n}(x,y).$$

2 The $\tilde{\tau}$-metric and some hyperbolic type metrics

In this section, we compare the $\tilde{\tau}_D$-metric with the absolute ratio metric δ_D, the half-Apollonian metric η_D, the Apollonian metric α_D, and the Cassinian metric c_D, respectively. In particular, the sharp inequalities between the $\tilde{\tau}_D$-metric and these hyperbolic type metrics are studied.

Theorem 1 Let $D\subsetneq\mathbf{R}^n$ be a domain. Then the double inequality

$$\frac{1}{4}\delta_D(x,y)\leqslant\tilde{\tau}_D(x,y)\leqslant\delta_D(x,y)\tag{2}$$

holds for all $x, y\in D$. Both inequalities are the best possible.

Proof. The double inequality and the sharpness of the right-hand side of (2) are the facts of [4, Theorem 5.2].

For the sharpness of the left-hand side of inequalities (2), we consider the domain $D=B^n$, then $\delta_{B^n}=\rho_{B^n}$. By Lemma 1, the constant $\frac{1}{4}$ is the best possible.

This completes the proof.□

Theorem 2 Let $D\subsetneq\mathbf{R}^n$ be a domain with $\partial D\neq\varnothing$. Then the double inequality

$$\frac{1}{2}\eta_D(x,y)\leqslant\tilde{\tau}_D(x,y)\leqslant\frac{1}{2}\eta_D(x,y)+\log 3\tag{3}$$

holds for all $x, y\in D$. The constant $\frac{1}{2}$ in the left-hand side and the constant log3 in the right-hand side of the inequalities are the best possible.

Proof. The double inequality is the fact of [1, Theorem 3.5].

For the sharpness of the constant $\frac{1}{2}$ in the left-hand side and the sharpness of the constant log3 in the

right-hand side of inequalities (3), we consider the domain $D=\mathbf{R}^n\backslash\{e_1\}$. Let $y=-x=te_1$ with $t>1$. By [2, Proposition 3.1], we have

$$\tilde{\tau}_D(x,y)=\log\left(1+\frac{2t}{\sqrt{t^2-1}}\right) \text{ and } \eta_D(x,y)=\log\frac{t+1}{t-1}.$$

We further obtain

$$\lim_{t\to1^+}\frac{\tilde{\tau}_D(x,y)}{\eta_D(x,y)}=\lim_{t\to1^+}\frac{\log\left(1+\frac{2t}{\sqrt{t^2-1}}\right)}{\log\left(1+\frac{2}{t-1}\right)}=\frac{1}{2}$$

and

$$\lim_{t\to\infty}\left(\tilde{\tau}_D(x,y)-\frac{1}{2}\eta_D(x,y)\right)=\lim_{t\to\infty}\log\left(\frac{2t+\sqrt{t^2-1}}{\sqrt{t^2-1}}\cdot\sqrt{\frac{t-1}{t+1}}\right)=\log3.$$

This completes the proof.□

Theorem 3 Let $D\subsetneq\mathbf{R}^n$ be a domain. Then the double inequality

$$\frac{1}{4}\alpha_D(x,y)\leqslant\tilde{\tau}_D(x,y)\leqslant\frac{1}{2}\alpha_D(x,y)+\log3 \tag{4}$$

holds for all $x,y\in D$. The constant $\frac{1}{4}$ in the left-hand side and the constant log3 in the right-hand side of the inequalities are the best possible.

Proof. The double inequality follows easily from Theorem 2 and Lemma 2.

For the sharpness of the constant $\frac{1}{4}$ in the left-hand side of inequalities (4), we consider the domain $D=H^n$, then $\alpha_{H^n}=\rho_{H^n}$. By Lemma 1, the constant $\frac{1}{4}$ is the best possible.

For the sharpness of the constant log3 in the right-hand side of inequalities (4), we consider the domain $D=\overline{\mathbf{R}}^n\backslash\{e_1,\infty\}$, then $\alpha_D=\eta_D$. By Theorem 2, the constant log3 is the best possible.

This completes the proof.□

Theorem 4 For every domain $D\subsetneq\mathbf{R}^n$ the inequality

$$\tilde{\tau}_D(x,y)\geqslant\log(1+rc_D(x,y))$$

holds for all $x,y\in D$, where $r=\min\{d(x),d(y)\}$ and $d(x)$ is the distance from x to the boundary of D. The inequality is sharp.

Proof. Let $p\in\partial D$ such that

$$c_D(x,y)=\frac{|x-y|}{|x-p||p-y|}.$$

Then

$$\begin{aligned}\tilde{\tau}_D(x,y)&=\log\left(1+\frac{|x-y|}{\sqrt{|x-p||p-y|}}\right)\\&=\log(1+\sqrt{|x-p||p-y|}\,c_D(x,y))\\&\geqslant\log(1+rc_D(x,y)).\end{aligned}$$

For the sharpness, we consider the punctured space $D_p=\mathbf{R}^n\backslash\{p\}$. Let $x,y\in D_p$ with $|x-p|=|y-p|$. It is clear that

$$\tilde{\tau}_D(x,y)=\log\left(1+\frac{|x-y|}{|x-p|}\right)=\log(1+|y-p|c_D(x,y)).$$

Hence the inequality is sharp.□

3 The $\tilde{\tau}$ -metric and Möbius transformations

In [2, Proposition 3.1], Mohapatra and Sahoo gave a formula for the $\tilde{\tau}_{B^n}$-metric in the special case when $x=ty(x,y\in B^n)$ with $t\in\mathbf{R}\backslash\{0\}$. In [3], the authors studied the geometry of the $\tilde{\tau}_{B^n}$-metric and obtained formulas for this metric in more special cases, some of which will be used in the proof of the theorems in this section. They also proved that $\tilde{\tau}_D$ -metric is not changed by more than a factor 2 under Möbius transformations, see [3, Theorem 5.1].

In [1], Ibragimov showed the following distortion inequalities of $\tilde{\tau}_{B^n}$-metric.

Theorem 5 [1, Theorem 4.2] Let f be a Möbius transformation of B^n. Then

$$\frac{1}{2}\tilde{\tau}_{B^n}(x,y)-\log\frac{5}{4}\leqslant\tilde{\tau}_{B^n}(f(x),f(y))\leqslant 2\tilde{\tau}_{B^n}(x,y)+\log\frac{5}{4}$$

for all $x,y\in B^n$.

The following theorem improves the result in Theorem 5 when f is an inversion in some sphere $S^{n-1}(a^*,r)$ with center a^* and radius r.

Theorem 6 For $a\in B^n\backslash\{0\}$. Let $a^*=\frac{a}{|a|^2}$, $r=\sqrt{|a^*|^2-1}$ and $f(z)=a^*+r^2\frac{(z-a^*)}{|z-a^*|^2}$ be the inversion in $S^{n-1}(a^*,r)$. Then $f(B^n)=B^n$ and for all $x,y\in B^n$,

$$\frac{1}{2}\tilde{\tau}_{B^n}(x,y)\leqslant\tilde{\tau}_{B^n}(f(x),f(y))\leqslant 2\tilde{\tau}_{B^n}(x,y).$$

Both inequalities are the best possible.

Proof. The double inequality is clear by [3, Theorem 5.1].

For the sharpness of the right-hand side of the inequalities, let $a=te_1$ with $\frac{1}{2}<t<1$. Then $r=\frac{\sqrt{1-t^2}}{t}$. Putting $x=(1-t)e_1$ and $y=-(1-t)e_1$, we have

$$f(x)=\frac{2t-1}{1-t+t^2}e_1 \text{ and } f(y)=\frac{1}{1+t-t^2}e_1.$$

By [2, Proposition 3.1], we have

$$\lim_{t\to 1^-}\frac{\tilde{\tau}_{B^n}(f(x),f(y))}{\tilde{\tau}_{B^n}(x,y)}=\lim_{t\to 1^-}\frac{\log\left(1+\frac{2(1-t)(1+t)}{\sqrt{t(2-t)(1-t+t^2)(1+t-t^2)}}\right)}{\log\left(1+\frac{2(1-t)}{\sqrt{t(2-t)}}\right)}=2.$$

Thus the constant 2 is attained. The sharpness of the left-hand side of the inequalities can be seen by considering the inverse of f and hence the constant $\frac{1}{2}$ is also the best possible.

This completes the proof.□

Theorem 7 Let $f(z)=a+r^2\frac{(z-a)}{|z-a|^2}$ be the inversion in $S^{n-1}(a,r)$ with $\mathrm{Im}a=0$. Then $f(H^n)=H^n$ and for all $x,y\in H^n$,

$$\frac{1}{2}\tilde{\tau}_{H^n}(x,y)\leqslant\tilde{\tau}_{H^n}(f(x),f(y))\leqslant 2\tilde{\tau}_{H^n}(x,y).$$

Both inequalities are the best possible.

Proof. The double inequality is clear by [3, Theorem 5.1].

For the sharpness of the left-hand side of the inequalities, let $a=0$ and $r=1$. Put $x=e_1+te_2$ and $y=e_1+\frac{1}{t}e_2$ with $0<t<\sqrt{2}-1$, then

$$f(x)=\frac{1}{1+t^2}e_1+\frac{t}{1+t^2}e_2 \text{ and } f(y)=\frac{t^2}{1+t^2}e_1+\frac{t}{1+t^2}e_2.$$

By [3, Lemma 3.11 (1), Lemma 3.12], we have

$$\lim_{t\to 0+}\frac{\tilde{\tau}_{H^n}(f(x),f(y))}{\tilde{\tau}_{H^n}(x,y)}=\lim_{t\to 0+}\frac{\log\left(1+\sqrt{\frac{1-t^2}{t}}\right)}{\log\left(1+\frac{1}{t}-t\right)}=\frac{1}{2}.$$

Thus the constant $\frac{1}{2}$ is attained. The sharpness of the right-hand side of the inequalities can be seen by considering the inverse of f and hence the constant 2 is also the best possible.

This completes the proof.□

4 Concluding Remark

There are several hyperbolic type metrics which preserve some characterizations of the hyperbolic metric and hence are useful in the geometric function theory. Different hyperbolic type metrics have their own interests in the applications to specific problems. There are close relationships between hyperbolic type metrics as the results of the present paper show. The sharp inequalities obtained in this paper are expected to be helpful in the study of the metric ball inclusion problems.

References:

[1] Ibragimov Z. A scale-invariant Cassinian metric[J]. The Journal of Analysis, 2016, 24(1): 111-129.

[2] Mohapatra M R, Sahoo S K. Mapping properties of a scale invariant Cassinian metric and a Gromov hyperbolic metric[J]. Bulletin of the Australian Mathematical Society, 2018, 97(1): 141-152.

[3] Wang G D, Xu X X, Vuorinen M. Remarks on the scale invariant Cassinian metric[EB/OL]. (2019-03-21)[2019-06-26]. https://arxiv.org/abs/1903.09099.

[4] Mohapatra M R, Sahoo S K. A Gromov hyperbolic metric vs the hyperbolic and other related metrics[J]. Computational Methods and Function Theory, 2018, 18(3): 473-493.

[5] Beardon A F. The geometry of discrete groups[M]. New York: Springer-Verlag, 1983.

[6] Seittenranta P. Möbius-invariant metrics[J]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1999, 125(3): 511-533.

[7] Beardon A F. The Apollonian metric of a domain in $\mathbf{R}^n$ [M]//Quasiconformal Mappings and Analysis. New York, NY: Springer New York, 1998: 91-108.

[8] Vuorinen M. Conformal Geometry and Quasiregular Mappings[M]. Berlin: Springer, 1988.

[9] Hästö P, Lindén H. Isometries of the half-Apollonian metric[J]. Complex Variables, Theory and Application: an International Journal, 2004, 49(6): 405-415.

[10] Ibragimov Z. The Cassinian metric of a domain in $\overline{\mathbf{R}}^n$ [J]. Uzbekskiĭ Matematicheskiĭ Zhurnal, 2009(1): 53-67.

[11] Ibragimov Z, Mohapatra M R, Sahoo S K, et al. Geometry of the Cassinian metric and its inner metric[J]. Bulletin of the Malaysian Mathematical Sciences Society, 2017, 40(1): 361-372.

(责任编辑:康 锋)

浙江理工大学学报，2019，41(6)：835-840
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2019.06.020

随机径向基函数神经网络的收敛性分析

张逾傲，胡觉亮
（浙江理工大学理学院，杭州 310018）

摘　要：为了探究随机径向基函数神经网络的函数逼近能力，运用随机权重前馈神经网络收敛性分析的方法对其进行收敛性分析。首先利用广义 δ 函数的性质构建一个被近似函数的极限积分表达式；其次用蒙特卡罗方法计算这个表达式中的积分，证明随机径向基函数神经网络可以逼近任意连续函数。同时，从理论上分析了随机径向基函数神经网络的收敛特性，发现其收敛误差随着隐藏层神经元节点的增加而逐渐减少，表明其是一个高效的函数逼近器，并且具有处理大数据问题的潜力。

关键词：神经网络；蒙特卡罗方法；收敛性分析；连续函数；径向基函数；随机径向基函数
中图分类号：TP391　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-3851 (2019) 11-0835-06

Convergence analysis of stochastic radial basis function neural networks

ZHANG Yuao，*HU Jueliang*
(School of Sciences，Zhejiang Sci-Tech University，Hangzhou 310018，China)

Abstract：In order to explore the function approximation ability of radial basis function neural networks，convergence analysis method of random weight feedforward neural network was used to analyze its convergence. Firstly，the properties of generalized δ function were utilized to construct a limit integral expression of approximated functions，and then the integral in this expression was calculated by the Monte Carlo method to prove that the radial basis function neural networks can approximate any continuous functions. At the same time，the convergence characteristic of stochastic radial basis function neural network was theoretically analyzed，and it was found that the convergence error decreases gradually with the increase of neuron nodes at the hidden layer，which shows that it is an efficient function approximator and has the potential to deal with big data problems.

Key words：neural networks；Monte Carlo method；convergence analysis；continuous functions；radial basis function；stochastic radial basis function

0　引　言

人工神经网络自诞生以来，理论和技术研究日益成熟，应用范围也变得十分宽广。感知器作为最早的人工神经网络，只能解决单一的线性问题，而目前已创造出各种形式的人工神经网络，并被广泛地运用到各个领域，如语音识别[1]、预测分析[2]等。反向传播算法(Back propagation algorithm，BP)[3]由于具有自主学习参数的能力，因而被广泛地运用于各种人工神经网络中，但这种算法也存在局部极小值、收敛速度慢等问题[4]。1992 年，Schmidt 等[5]提出了随机权重的前馈神经网络(Feedforward neural networks with random weights，FNNRW)，即隐藏层中的权重和偏置是按照某种方式随机选择的(参

收稿日期：2019－06－24　　网络出版日期：2019－10－08
基金项目：国家自然科学基金项目(11771393)
作者简介：张逾傲(1994－　)，男，浙江龙泉人，硕士研究生，主要从事神经网络方面的研究。
通信作者：胡觉亮，E-mail：hujlhz@163.com

数在[−1,1]之间均匀分布),并利用最小二乘法对输出层的权重进行解析确定。但是这种随机设置隐藏层权重的方式并不是作为一种有效的算法提出的,而只是一种探究前馈神经网络特性的简单方法。从近似理论的角度分析[6],隐藏层参数在[−1,1]之间均匀分布的方式并不能够作为一种随机模型去逼近任意连续函数(在概率为 1 的基础上)。因此,关于它的近似能力和良好泛化性能的一些说法都是缺乏科学依据的[7]。1995 年,Igelnik 等[8]以一种构造性的方式指定隐藏层的权重和偏置称之为随机向量函数连接型网络(Random vector version of the functional-link net, RVFL),并从理论上证明了这种网络的普遍逼近能力。RVFL 网络与被近似函数之间的收敛误差依赖于隐藏层中神经元节点的数量,节点数量越多收敛误差越小。同时,RVFL 网络在处理大数据集问题方面具有巨大潜力,因而受到广泛关注[9-10]。由于只需要计算输出层权重这种良好的学习特性,因此产生了许多关于如何计算 RVFL 网络输出层权重的算法[11-12]。近几年,Wang 等[13-14]在随机权网络如何处理大数据集问题方面做了大量研究,其成果凸显了这种神经网络的优势。此外,Scardapane 等[15]在 2017 年全面论述了有关这种神经网络的随机方法。由于这种随机方法对神经网络中的激活函数没有特定的约束,所以本文希望可以将这种神经网络中一般的激活函数拓展到径向基函数。

另一方面,具有相同平滑因子的径向基函数神经网络(Radial basis function neural networks, RBFNN)已经被 Park 等[16]证明具有普遍的近似能力。因其具有分类能力强、学习收敛速率快、无局部极小值等良好特性,被广泛地应用于各种领域。如何确定径向基函数神经网络的中心和平滑因子,一直以来都是人们研究径向基函数神经网络的重点。关于径向基函数神经网络参数学习的主要算法,其中一种是通过选取训练集样本作为径向基函数神经网络的中心,再根据样本数据确定平滑因子。在这种学习算法中,隐藏层节点数必须与样本数保持一致,不利于网络结构的调整;在面对大量的训练样本时,也不利于输出层权重的计算。另一种是采用非监督学习和监督学习两个阶段的 Moody 算法[17],在非监督学习阶段用 K-means 聚类算法根据输入向量对训练样本进行聚类,确定聚类中心和平滑因子。目前,许多计算径向基神经网络中心的算法都从聚类角度出发,但是聚类需要有一个确定样本之间度量问题,如何定义这种度量才能恰当地找到径向基网络的中心还需要研究。况且,这种方法增加了一个非监督学习阶段,同时也增加了时间成本,降低了网络的性能。把随机设置隐藏层参数的方法与径向基函数神经网络的良好性能相结合,能够有效地避免上述问题。随机径向基函数神经网络的中心和平滑因子采取随机选择的方式(在某个区间均匀分布),所以不需要非监督学习阶段,缩短了网络的训练时间;而且其隐藏层的节点数可以任意增减,不会影响网络结构。

本文运用 Igelnik 等[8]随机权重前馈神经网络收敛性分析的思想,通过蒙特卡罗计算积分的方法,证明随机径向基函数神经网络(Radial basis function neural networks with random weights, RBFNNRW)同样能够逼近任意连续函数,并且是一个有效的函数逼近器。

1 随机径向基函数神经网络

三层网络结构的径向基函数神经网络数学模型可以表示为:

$$f_\sigma(\boldsymbol{x})=\sum_i^n \beta_i g\left(\frac{\|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i\|_2^2}{\sigma_i}\right) \tag{1}$$

其中:中 $\boldsymbol{x}\in\mathbf{R}^m$ 是输入向量,$\boldsymbol{y}_i=[y_{i1},y_{i2},y_{i3},\cdots,y_{im}]$ 表示隐藏层中第 i 个神经节点的中心;$\|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i\|_2^2$ 表示输入向量与中心点之间欧氏距离的平方;g 是激活函数,在径向基函数神经网络中通常为高斯函数;$\sigma_i\in\mathbf{R}$ 表示第 i 个神经节点激活函数的平滑因子,它可以控制激活函数的宽度;β_i 是隐藏层到输出层的权重;n、m 分别表示隐藏层的节点数和输入向量的维度。本文中三层径向基函数神经网络的结构如图 1 所示。

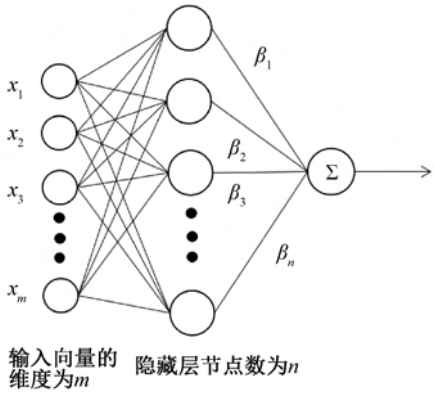


图 1 径向基函数神经网络结构

随机径向基函数神经网络与一般的径向基神经网络的区别在于,随机径向基函数神经网络中隐藏

层神经节点的中心 $\boldsymbol{y}_i=[y_{i1},y_{i2},y_{i3},\cdots,y_{im}]$ 和平滑因子 $\sigma_i\in\mathbf{R}$ 以某种随机的方式生产(平均分布)，并且需要在输出层的权重 β_i 通过最小二乘法求出前确定。

2　随机径向基函数神经网络的收敛性分析

对任意连续函数 $f\in\mathbf{C}(I^m)$ 和 RBFNNRW，其中：$I^m=[0,1]^m\subset\mathbf{R}^m$。并定义：

$$f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n}(\boldsymbol{x})=\sum_i^n\beta_i g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}\tag{2}$$

其中：$\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n=(n,\beta_1,\cdots,\beta_n,\boldsymbol{y}_1,\cdots,\boldsymbol{y}_n,\boldsymbol{\theta}_1,\cdots,\boldsymbol{\theta}_n)$ 代表了这个网络的全部参数；$(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)$ 表示两个向量的外积；$\cdot$ 表示向量的内积。$\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n$ 的随机部分定义为 $\boldsymbol{\lambda}_n=(\boldsymbol{y}_1,\cdots,\boldsymbol{y}_n,\boldsymbol{\theta}_1,\cdots,\boldsymbol{\theta}_n)$，假定 $\boldsymbol{\lambda}_n$ 被定义在概率测度分别为 μ、∂ 的概率空间 $S_n(\Omega)$ 上，假设 $S_n(\Omega)$、μ、∂ 都依赖于确定的参数 Ω，并且在学习阶段参数 Ω 需要被提前确定。概率测度 μ、∂ 可以通过如下指定：$\boldsymbol{\theta}_0=(\theta_{01},\theta_{02},\cdots,\theta_{0m})$ 均匀分布在 $V^m=[0,\Omega]\times[0,\Omega]\times\cdots\times[0,\Omega]$ 中，并且要求 $\theta_{01}=\theta_{02}=\cdots=\theta_{0m}$，同时 $\boldsymbol{y}_0=(y_{01},y_{02},\cdots,y_{0m})$ 独立均匀分布在 I^m 中。所以 $(\boldsymbol{\theta}_1,\boldsymbol{\theta}_2,\cdots,\boldsymbol{\theta}_n)$ 和 $(\boldsymbol{y}_1,\boldsymbol{y}_2,\cdots,\boldsymbol{y}_n)$ 分别表示来自 $\boldsymbol{\theta}_0$ 和 $\boldsymbol{y}_0$ 分布的两个样本。

通过以上定义可以发现，式(1)和式(2)只是在形式上不同。在以下证明中，采用式(2)来分析随机径向基函数神经网络的收敛性。在任意紧集 $K(K\subset I^m)$ 中，连续函数 f 与 $f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n}(\boldsymbol{x})$ 之间的距离定义如下：

$$\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})=\sqrt{\int_K[f(\boldsymbol{x})-f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n}(\boldsymbol{x})]^2\mathrm{d}\boldsymbol{x}}\tag{3}$$

定理 1　对任意紧集 $K(K\subset I^m,K\neq I^m)$ 和绝对可积的激活函数 g，有 $\int_{\mathbf{R}}g^2(\boldsymbol{x})\mathrm{d}\boldsymbol{x}<\infty$，则存在一系列 RBFNNRW $\{f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n}(\boldsymbol{x})\}$ 和一系列概率测度 $\{\mu,\partial\}$，使得

$$\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})\underset{n\to\infty}{\longrightarrow}0\tag{4}$$

证明：首先，用多元函数积分的极限值来表示所要近似的目标函数。需要构造一个被积函数的核：

$$h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})=g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\prod_{i=1}^m\sqrt{\boldsymbol{\theta}_i}\tag{5}$$

并对激活函数 g 标准化，使其满足 $\int_{\mathbf{R}^m}g\left(\sum_{i=1}^m\boldsymbol{z}_i^2\right)\mathrm{d}\boldsymbol{z}=1$，其中 $\boldsymbol{z}=\sqrt{\boldsymbol{\theta}}\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})$。所以，对任意的 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta}\in\mathbf{R}^m$ 有 $\int_{\mathbf{R}^m}h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}=1$。当 $\boldsymbol{\theta}_1,\boldsymbol{\theta}_2,\cdots,\boldsymbol{\theta}_m\to\infty$，函数 $h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})$ 接近多维广义 δ 函数 $\delta_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y})$。而广义 $\delta_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y})$ 函数满足以下条件：如果 $\boldsymbol{y}\neq\boldsymbol{x}$，则 $\delta_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y})=0$ 并且有 $\int_{\mathbf{R}^m}\delta_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y})\mathrm{d}\boldsymbol{y}=1$。利用 $\delta_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y})$ 函数的性质可以构造被近似函数的极限积分表达式：

$$f(\boldsymbol{x})=\lim_{\boldsymbol{\theta}_1\to\infty}\cdots\lim_{\boldsymbol{\theta}_m\to\infty}\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}\tag{6}$$

下面证明在任意紧集 $K(K\subset I^m,K\neq I^m)$ 上，式(6)成立。对任意 $\delta>0$ 和任意的 $K\subset I^m,K\neq I^m$，通过建立一个超立方体 $I_\delta^m=[\delta,1-\delta]^m$ 使得 $K\subset I_\delta^m\subset I^m,I_\delta^m\neq I^m$。利用 $\int_{\mathbf{R}^m}\delta_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y})\mathrm{d}\boldsymbol{y}=1$ 这个性质可以得到：

$$\begin{aligned}&\left|\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}-f(\boldsymbol{x})\right|\\\leqslant&\left|\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}-\int_{I^m}f(\boldsymbol{x})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}\right|+\\&\int_{\mathbf{R}^m\setminus I^m}|f(\boldsymbol{x})||h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})|\mathrm{d}\boldsymbol{y}\\\leqslant&\int_{I^m}|f(\boldsymbol{y})-f(\boldsymbol{x})||h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})|\mathrm{d}\boldsymbol{y}+\\&\int_{\mathbf{R}^m\setminus I^m}|f(\boldsymbol{x})||h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})|\mathrm{d}\boldsymbol{y}\end{aligned}\tag{7}$$

将变量 $\boldsymbol{y}$ 用 $\boldsymbol{z}$ 代替，并定义：

$$\begin{aligned}&V^m(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta})=[(x_1-1)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_1},x_1\sqrt{\boldsymbol{\theta}_1}]\times\\&[(x_2-1)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_2},x_2\sqrt{\boldsymbol{\theta}_2}]\times\cdots\times[(x_m-1)\\&\sqrt{\boldsymbol{\theta}_m},x_m\sqrt{\boldsymbol{\theta}_m}],\\&I_\delta^m=[(\delta-1)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_1},(1-\delta)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_1}]\times[(\delta-1)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_2},\\&(1-\delta)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_2}]\times\cdots\times[(\delta-1)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_m},(1-\delta)\sqrt{\boldsymbol{\theta}_m}],\\&\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1}=(\sqrt{\boldsymbol{\theta}_1}^{-1},\sqrt{\boldsymbol{\theta}_2}^{-1},\cdots,\sqrt{\boldsymbol{\theta}_m}^{-1}),\end{aligned}$$

通过以上定义，继续计算式(7)：

$$\begin{aligned}&\int_{I^m}|f(\boldsymbol{y})-f(\boldsymbol{x})||h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})|\mathrm{d}\boldsymbol{y}\\=&\int_{V^m(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\theta})}|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{z}\circ\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1})-f(\boldsymbol{x})||g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z}\\\leqslant&\int_{I_\delta^m(\boldsymbol{\theta})}|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{z}\circ\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1})-f(\boldsymbol{x})||g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z},\end{aligned}$$

同时令 $S(\boldsymbol{\theta})=[-\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_1},\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_1}]\times[-\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_2},\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_2}]\times\cdots\times[-\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_m},\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_m}]$，因此：

$$\begin{aligned}&\int_{I_\delta^m(\boldsymbol{\theta})}|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{z}\circ\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1})-f(\boldsymbol{x})||g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z}\\\leqslant&\int_{S(\boldsymbol{\theta})}|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{z}\circ\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1})-f(\boldsymbol{x})||g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z}+\\&2M\int_{\mathbf{R}^m\setminus S(\boldsymbol{\theta})}|g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z}\\\leqslant&\sup_{|T_i|\leqslant\frac{1}{\sqrt[4]{\boldsymbol{\theta}_i}},\boldsymbol{x}\in I^m}|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{T})-f(\boldsymbol{x})|+\\&2M\int_{\mathbf{R}^m\setminus S(\boldsymbol{\theta})}|g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z}。\end{aligned}$$

其中：$M=\sup_{x\in I^m} f(\boldsymbol{x})$，$\boldsymbol{T}=\boldsymbol{z}\circ\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1}$，当 $\boldsymbol{\theta}$ 趋向于无穷的时候(可假设 $\boldsymbol{\theta}\to\infty$，即 $\boldsymbol{\theta}_1\to\infty,\cdots,\boldsymbol{\theta}_m\to\infty$)，最后一个不等式趋于 0。不等式中第一项趋于 0 是因为函数 f 在 I^m 中的连续性，当 $\boldsymbol{\theta}\to\infty$，$T_i$ 的取值范围趋于 0，所以 $f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{T})-f(\boldsymbol{x})\to 0$。第二项趋于 0 是因为函数 $|g|$ 的可积性，当 $\boldsymbol{\theta}\to\infty$ 时，$S(\boldsymbol{\theta})\to\infty$，所以第二项的积分域趋于 0，最终可以得到这个积分趋于 0。另一方面，

$$\int_{\mathbf{R}^m\setminus I^m}|f(\boldsymbol{x})||h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})|\mathrm{d}\boldsymbol{y}$$

$$\leqslant M\int_{\mathbf{R}^m\setminus\prod_{i=1}^{m}[-\delta\sqrt{\boldsymbol{\theta}_i},\delta\sqrt{\boldsymbol{\theta}_i}]}|g(\boldsymbol{z}^2)|\mathrm{d}\boldsymbol{z}\underset{\boldsymbol{\theta}\to\infty}{\to}0 \tag{8}$$

以上完成了第一步的证明。

其次，考虑 $F(\boldsymbol{\theta})=\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}$ 作为 $\boldsymbol{\theta}$ 的函数，并对这个函数应用 m 次洛必达法则，可以得到：

$$\lim_{\Omega_1\to\infty}\lim_{\Omega_2\to\infty}\cdots\lim_{\Omega_m\to\infty}\frac{1}{\prod_{i=1}^{m}\Omega_i}\int_{I^m\times\Omega^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}\mathrm{d}\boldsymbol{\theta}_{(m)}$$

$$=\lim_{\Omega_1\to\infty}\lim_{\Omega_2\to\infty}\cdots\lim_{\Omega_m\to\infty}\frac{1}{\prod_{i=1}^{m-1}\Omega_i}\cdot\int_{I^m\times\Omega^{m-1}}f(\boldsymbol{y})$$

$$\prod_{i=1}^{m-1}\sqrt{\boldsymbol{\theta}_i}\sqrt{\Omega_m}g\{(\boldsymbol{\theta}_{m-1},\Omega_m)\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}$$

$$\mathrm{d}\boldsymbol{y}\mathrm{d}\boldsymbol{\theta}_{(m-1)}=\lim_{\Omega_1\to\infty}\lim_{\Omega_2\to\infty}\cdots\lim_{\Omega_m\to\infty}\int_{I^m}$$

$$f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{y},\Omega)\mathrm{d}\boldsymbol{y}=f(\boldsymbol{x})。$$

其中：$\mathrm{d}\boldsymbol{\theta}_{(m)}=\prod_{i=1}^{m}\mathrm{d}\boldsymbol{\theta}_i$；$\Omega^m=[0,\Omega_1]\times[0,\Omega_2]\times\cdots\times[0,\Omega_m]$。令 $\Omega_1=\cdots=\Omega_m=\Omega$，通过以上定义可得：

$$f(\boldsymbol{x})=\lim_{\Omega\to\infty}\frac{1}{\Omega^m}\int_{I^m\times V^m}f(\boldsymbol{y})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot$$

$$[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\prod_{i=1}^{m}\sqrt{\boldsymbol{\theta}_i}\mathrm{d}\boldsymbol{y}\mathrm{d}\boldsymbol{\theta} \tag{9}$$

其中：$V^m=[0,\Omega]^m$，继续定义：$\tilde{\boldsymbol{\omega}}=(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})$，$\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}=\mathrm{d}\boldsymbol{y}\mathrm{d}\boldsymbol{\theta}$，$W^m=I^m\times V^m$，$F_\Omega(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})=\frac{\prod_{i=1}^{m}\sqrt{\theta_i}}{\Omega^m}f(\boldsymbol{y})$，所以式(9)可转变成：

$$f(\boldsymbol{x})=\lim_{\Omega\to\infty}\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}} \tag{10}$$

式(10)代表函数 $f(\boldsymbol{x})$ 的极限积分表达式。

最后，通过蒙特卡罗求积分的方法去计算式(10)中等式右边的积分。因为 $(\boldsymbol{y}_1,\boldsymbol{y}_2,\cdots,\boldsymbol{y}_n)$ 和 $(\boldsymbol{\theta}_1,\boldsymbol{\theta}_2,\cdots,\boldsymbol{\theta}_n)$ 是大小为 n 的样本，分别均匀分布在 I^m、V^m 中，所以 $(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_1,\tilde{\boldsymbol{\omega}}_2,\cdots,\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n)$ 是 W^m 中相对应的样本。通过以上步骤，可以得到：

$$\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}\sim\frac{\Omega^m}{n}$$

$$\sum_{i=1}^{n}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\} \tag{11}$$

根据蒙特卡罗计算积分的方法，这个计算误差为 $\frac{k\sqrt{\mathrm{var}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}}}{\sqrt{n}}$，其中：$\mathrm{var}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}=\mathrm{E}\{\Omega^mF_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}-\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}\}^2$。是随机变量 $F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}$ 的方差，E 表示数学期望，k 是依赖于可信度的常数。所以，$\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})$ 可以通过如下计算得到：

$$\int_K\mathrm{d}\boldsymbol{x}[\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}$$

$$-\frac{\Omega^m}{n}\sum_{i=1}^{n}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}]^2=$$

$$\frac{k^2}{n}\int_K\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{E}\{\Omega^mF_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)g\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}-$$

$$\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}\}^2=$$

$\frac{b_{f,g,\Omega,m,k}}{n}$。当 $n\to\infty$ 时，$\frac{b_{f,g,\Omega,m,k}}{n}\to 0$。如果定义 $\beta_i=\frac{\Omega^m}{n}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i)$，$i=1,2,\cdots,n$。则式(11)可以重新改写成：

$$\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}\sim$$

$$\sum_{i}^{n}\beta_ig\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\circ(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\} \tag{12}$$

结合式(10)和式(12)完成证明。

3 随机径向基神经网络是有效率的函数逼近器

通过对被近似函数增加一些限制，假设被近似的函数满足李普希兹条件。即存在一个常数 $a>0$，使得对任意 $\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}\in I^m$，有 $|f(\boldsymbol{x})-f(\boldsymbol{y})|\leqslant a\|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}\|$。其中：$\|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}\|=\sum_{i=1}^{m}|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{y}_i|$，这就把连续函数限制成满足上面条件的更光滑的函数。另外，对激活函数也进行一些调优，即让激活函

数 g 的定义域在区间 $\prod_{i=1}^{m}[-\alpha\sqrt{\theta}_i,\alpha\sqrt{\theta_i}]$ 上，并记为 g_α。可以有以下定理：

定理 2　对任意的 $f\in\mathbf{C}(I^m)$ 并且满足李普希兹条件，对任意的紧集 $K(K\subset I^m,K\neq I^m)$，和激活函数 g_α 且满足定理 1 中激活函数的条件，则存在一系列 RBFNNRW $\{f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n}(\boldsymbol{x})\}$、一系列概率测度 $\{\mu,\partial\}$ 和常数 $b_{f,g,\Omega,m,k,\alpha}$，使得：

$$\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})\leqslant\frac{b_{f,g,\Omega,m,k,\alpha}}{\sqrt{n}}\tag{13}$$

证明：通过前面的证明过程发现，RBFNNRW 逼近连续函数的思想主要分两步，首先利用广义 δ 函数的性质构建一个被近似函数的极限积分表达式，其次用蒙特卡罗方法来计算这个积分。所以，$\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})$ 可以通过式(14)来确定：

$$\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})\leqslant\sup_{x\in I^m}|f(\boldsymbol{x})-f_\Omega(\boldsymbol{x})|+\rho_K(f_\Omega,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})\tag{14}$$

其中：$f_\Omega(\boldsymbol{x})=\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}$。通过取足够大的参数 Ω，式(14)中第一项可以任意的小。但是在这种情况下，决定第二项误差的方差会趋于无穷大，

$$\mathrm{var}_\Omega=\int_K\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\frac{1}{|W^m|}\int_{W^m}\{|W^m|F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})$$
$$g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\}^2\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}-f^2(\boldsymbol{x})\underset{\Omega\to\infty}{\to}\infty。$$

如果能够保证 $\sup_{\boldsymbol{x}\in I^m}|f(\boldsymbol{x})-f_\Omega(\boldsymbol{x})|$ 趋于 0 的速率比方差 var_Ω 趋于无穷的速率要快，那么得到的误差 $\rho_K(f,f_{\tilde{\boldsymbol{\omega}}_n})\leqslant\frac{b_{f,g,\Omega,m,k}}{\sqrt{n}}$。但是这种情况对函数 f 的限制严重，所以更改激活函数 g 的定义域为 $\alpha(n)\Omega$，其中 $\alpha(n)\underset{n\to\infty}{\to}0$，这样可以通过固定 Ω 的值来保证方差 var_Ω 有界，同时有

$$\sup_{\boldsymbol{x}\in I^m}|f(\boldsymbol{x})-f_\Omega(\boldsymbol{x})|\underset{n\to\infty}{\to}0\tag{15}$$

通过证明发现，采用这种方式同样可以得到 $\rho_K(f,f_{\tilde{\omega}_n})\leqslant\frac{b_{f,g,\Omega,m,k,\alpha}}{\sqrt{n}}$。下面用一个引理来证明式(13)成立。

引理 1　g_α 表示在区间 $\prod_{i=1}^{m}[-\alpha\sqrt{\theta}_i,\alpha\sqrt{\theta_i}]$ 上的激活函数，其中 $\alpha,\theta_1,\theta_2,\cdots,\theta_m$ 是任意的正整数。重新定义核函数：

$$h_{\boldsymbol{x},\alpha}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})=g_\alpha\{\boldsymbol{\theta}_i\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}_i)]\}\prod_{i=1}^{m}\sqrt{\boldsymbol{\theta}_i},$$

使得在任意紧集 $K(K\subset I^m,K\neq I^m)$ 上：

$$f(\boldsymbol{x})=\lim_{\alpha\to0}\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x},\alpha}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}。$$

事实上，

$$\left|\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x},\alpha}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}-f(\boldsymbol{x})\right|$$
$$\leqslant\int_{\mathrm{supp}g_\alpha}\left|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{z}\cdot\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1})-f(\boldsymbol{x})\right|\left|g(\boldsymbol{z}^2)\right|\mathrm{d}\boldsymbol{z}$$
$$\leqslant\sup_{z\in\mathrm{supp}g\alpha}\left|f(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{z}\cdot\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1})-f(\boldsymbol{x})\right|$$
$$\leqslant k\sup_{z\in\mathrm{supp}g\alpha}\left|z\cdot\sqrt{\boldsymbol{\theta}}^{-1}\right|\leqslant k\alpha。$$

其中：$\mathrm{supp}g_\alpha$ 表示函数 g_α 的定义域，当 n 趋于无穷的时候 α 趋向 0。因此可以通过有界的 $\boldsymbol{\theta}$，用 $\int_{I^m}f(\boldsymbol{y})h_{\boldsymbol{x},\alpha}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta})\mathrm{d}\boldsymbol{y}$ 近似函数 $f(\boldsymbol{x})$，再通过有界的 Ω，用 $\int_{W^m}F_\Omega(\tilde{\boldsymbol{\omega}})g\{\boldsymbol{\theta}\cdot[(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})]\}\mathrm{d}\tilde{\boldsymbol{\omega}}$ 逼近函数 $f(\boldsymbol{x})$，所以 $b_{f,g,\Omega,m,k,\alpha}$ 为一个有界的常数。

本文运用了随机权重前馈神经网络收敛性证明的思想方法，因为在证明过程中构造了不同的核函数，所以可以有效地避免文献[8]中一个错误的证明步骤，这个错误的证明步骤已被文献[18]指出。通过上文的证明过程可知，随机径向基函数神经网络与被近似函数之间的收敛误差可以由表达式 $\frac{b_{f,g,\Omega,m,k,\alpha}}{\sqrt{n}}$ 决定。由于 $b_{f,g,\Omega,m,k,\alpha}$ 是一个有界的常数，所以与收敛误差有关的变量就只有隐藏层中神经元的节点数 n。随着神经元节点数地增加，收敛误差逐渐降低趋于 0，很容易就能达到人们所能接受的误差范围，因此该神经网络是一个有效率的函数逼近器。这种随机设定径向基函数中心和平滑因子的方式，使得在神经网络中只需要计算输出层权重这一种参数即可，并不需要非监督学习阶段，因而提高了网络的学习效率。并且，采用最小二平方法求输出层权重是一种线性运算，在计算上十分迅速。输入向量维度的增加也并不影响随机径向基函数的收敛误差，因此该神经网络在处理大数据集问题上具有巨大的潜力。

4　结　论

随机径向基函数神经网络中部分参数的随机选择方式，是对现有确定径向基函数神经网络中心和平滑因子方式的一种重要补充。本文证明了随机径向基函数神经网络不仅能够逼近任意连续函数，而且还是一个有效率的函数逼近器。此外，相较于其他径向基函数神经网络，随机径向基函数神经网络中部分参数可采用随机选择方式确定，且输出层权

重可以通过线性计算求解。这些特性使得随机径向基函数神经网络能够缩短网络的训练时间,并且在处理大数据集任务上具有巨大潜力。

参考文献:

[1] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G E. ImageNet classification with deep Convolutional neural networks [C]// Proceedings of the 25th International Conference on Neural Information Processing Systems. New York: Curran Associates, 2012: 1097-1105.

[2] Salkuti S R. Short-term electrical load forecasting using radial basis function neural networks considering weather factors[J]. Electrical Engineering, 2018, 100 (3): 1985-1995.

[3] Werbos P J. Generalization of Backpropagation with application to a recurrent gas market model[J]. Neural Networks, 1988, 1(4):339-356.

[4] 周志华. 机器学习[M]. 北京: 清华大学出版社, 2016: 97-117.

[5] Schmidt W F, Kraaijveld M A, Duin R P W. Feedforward neural networks with random weights [C]//11th IAPR International Conference on Pattern Recognition. Los Alamitos, CA: IEEE Computer Society, 1992:1-4.

[6] Li M, Wang D H. Insights into randomized algorithms for neural networks: Practical issues and common pitfalls [J]. Information Sciences, 2017, 382/383: 170-178.

[7] Wang D H, Li M. Stochastic Configuration Networks: fundamentals and algorithms[J]. IEEE Transactions on Cybernetics, 2017, 47(10):3466-3479.

[8] Igelnik B, Pao Y H. Stochastic choice of basis functions in adaptive function approximation and the functional-link net[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1995, 6(6):1320-1329.

[9] Tyukin I Y, Prokhorov D V. Feasibility of random basis function approximators for modeling and control[C]// 2009 IEEE International Conference on Control Applications. IEEE, 2009:1391-1396.

[10] Ye H L, Cao F L, Wang D H, et al. Building feedforward neural networks with random weights for large scale datasets [J]. Expert Systems with Applications, 2018, 106:233-243.

[11] Cao F L, Ye H L, Wang D H. A probabilistic learning algorithm for robust modeling using neural networks with random weights[J]. Information Sciences, 2015, 313:62-78.

[12] Cao F L, Wang D H, Zhu H Y, et al. An iterative learning algorithm for feedforward neural networks with Random Weights[J]. Information Sciences, 2016, 328:546-557.

[13] Wang D H, Cui C H. Stochastic configuration networks ensemble with heterogeneous features for large-scale data analytics [J]. Information Sciences, 2017, 417:55-71.

[14] Wang D H, Li M. Stochastic configuration networks: Fundamentals and algorithms[J]. IEEE Transactions on Cybernetics, 2017, 47(10):3466-3479.

[15] Scardapane S, Wang D H. Randomness in neural networks: An overview [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Data Mining and Knowledge Discovery, 2017, 7(2):1200-1218.

[16] Park J, Sandberg I W. Universal approximation using Radial-Basis-Function networks[J]. Neural Computation, 1991, 3(2):246-257.

[17] Moody J, Darken C J. Fast learning in networks of locally-tuned processing units[J]. Neural Computation, 1989, 1(2):281-294.

[18] Li J Y, Chow T W S. Comments on "Stochastic choice of basis functions in adaptive function approximation and the functional-link net"[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1997, 8(2):452-454.

(责任编辑:康 锋)

《浙江理工大学学报》征稿启事

《浙江理工大学学报》是浙江省教育厅主管、浙江理工大学主办的综合性学术月刊，是中国科学引文数据库（SCD）源期刊，国内外公开发行。本刊主要刊登理、工、文、史、经、管、法、艺术等学科的学术论文，欢迎来稿。

一、栏目设置

1、“自然科学版”（单月出版）的常设栏目有：纺织与服装工程、材料科学与技术、机械与自动控制、电子与信息技术、生物与生命科学、数学、物理、化学以及建筑与环境工程等。

2、“社会科学版”（双月出版）的常设栏目有：经济与管理、语言与传播、历史与文化、艺术与设计、政治与法律、哲学与社会学、高教研究、红色文化等。

3、本刊将根据学科发展趋势和来稿情况，不定期开设理、工、文、史、经、管、法、服装、艺术等领域的热点研究专栏、特约主持人专栏、高级别学术会议专栏等，欢迎专家学者与编辑部联系。

二、稿件要求

1、稿件须具有创新性、学术性、科学性，以及准确性、规范性和可读性。自然科学类正文字数一般要求4000～12000字；社会科学类正文字数一般要求8000～12000字。

2、稿件请用Word软件单栏编辑，按以下格式书写：中文标题、作者姓名、作者单位、中文摘要、中文关键词、中图分类号、英文标题、作者姓名拼音、英文单位、英文摘要、英文关键词、中图分类号、正文、参考文献，并请在文稿首页地脚处注明作者简介和基金项目等信息。具体要求详见本刊网站。

3、投稿须通过本刊官方网站（http://xuebao.zstu.edu.cn/default.aspx）的“稿件处理系统”，点击“作者投稿查稿”操作。投稿前请作者仔细阅读网站左侧“投稿须知”栏目的投稿指南、稿件模板样文、规范及说明、著作权授权等内容，然后按照投稿向导进行投稿。

4、作者应遵守科学道德与学术规范，稿件文责自负，请勿一稿多投。本刊对采用的稿件有删改权，对实质性内容的修改将征得作者同意，不同意删改的作者，请在来稿时作出说明。

5、在读学生稿件须经导师确认，且投稿系统中录入的署名作者应与正文作者信息一致。如果稿件第一作者为学生，需从“投稿须知”栏目下载《在校生作者投稿承诺书》，由导师和其他作者签字后交至本刊编辑部。

6、编辑部收到系统稿件后进行初审，初审通过后安排外审、复审、终审和三校。作者可通过《〈浙江理工大学学报〉作者投稿流程》了解稿件的处理程序，登录系统可查阅稿件的处理状态。

7、向我刊投稿表示稿件所有列名作者皆接受《〈浙江理工大学学报〉论文著作权专有许可使用和独家代理授权书》的约定，但作者仍保有著作人身权与本著作未来自行集结、教学等个人使用的权利。

◆ 地址：浙江省杭州市下沙高教园区　浙江理工大学《浙江理工大学学报》编辑部（邮编：310018）
◆ 网址：http://xuebao.zstu.edu.cn/Default.aspx
◆ 邮箱：Journal@zstu.edu.cn
◆ 电话：(0571) 86843739，86843152

浙江理工大學學報
ZHEJIANG LIGONG DAXUE XUEBAO

月刊（Monthly）

逢单月　**自然科学版**

第41卷　第6期　2019年11月
Nov. 2019，Vol.41　No.6
(1979年9月创刊)
（Started Publication in Sept. 1979）

主管单位：浙江省教育厅
主办单位：浙江理工大学
出　　版：浙江理工大学杂志社
社　　长：郑今欢
编　　辑：浙江理工大学学报编辑部
电话：(0571)86843739 (兼传真)86843152
电子信箱：Journal@zstu.edu.cn
网址：http://xuebao.zstu.edu.cn/
地址：杭州下沙高教园区
浙江理工大学 (310018)
主　　编：陈文兴
印　　刷：山西同方知网印刷有限公司
订购发行：浙江理工大学学报编辑部
发行范围：公开发行
出版日期：2019年11月10日

Authority in Charge：Department of Education of Zhejiang Province
Sponsor：Zhejiang Sci-Tech University
Published by：Periodicals Agency of Zhejiang Sci-Tech University
Edited by：J. of Zhejiang Sci-Tech University Editorial Dept.
Address：Xiasha Higher Education Zone, Hangzhou 310018, China
Tel：(0571) 86843739　86843152
E-mail：Journal@zstu.edu.cn
Website：http://xuebao.zstu.edu.cn/
Editor in Chief：Chen Wenxing
Printed by：Shanxi Tongfang Knowledge Network Printing Co., Ltd.
Issue Date：Nov. 10, 2019

中国标准连续出版物号：ISSN 1673-3851 / CN 33-1338/TS

定价：20.00元

ISSN 1673-3851