

玉米秸秆制备活性炭用于锂硫电池的研究

张胜利, 李丹丹, 宋延华, 司丹亚

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以价廉易得的玉米秸秆为原料,采用 ZnCl_2 化学活化法,通过微波加热制备活性炭材料,继而采用熔融法与单质硫复合制备硫/碳复合材料.利用比表面积和孔隙率分析仪,XRD,FESEM 对材料的结构及形貌进行分析,并用充放电及循环伏安测试研究了材料的电化学性能.结果表明,所制得的活性炭比表面积达 $1\,042.2\text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$,活性炭内部分布不同规格孔隙,表面有大量微孔.与单质硫经热处理后,硫成功地填充在活性炭的孔道及孔隙里,形成的硫/碳复合材料在电流密度为 400 mA/g , $1.5\sim 3\text{ V}$ 范围充放电,首次比容量为 608.4 mAh/g ,100 次循环后容量保持率为 60% ,表现出较好的电化学性能.

关键词:锂硫电池;硫/碳复合材料;活性炭; ZnCl_2 化学活化法;玉米秸秆

中图分类号:TM912.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.001

Study on preparation of activated carbon with corn stalk for lithium-sulfur batteries

ZHANG Sheng-li, LI Dan-dan, SONG Yan-hua, SI Dan-ya

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

Abstract: Activated carbon was synthesized by using cheap corn stalk as carbon source and ZnCl_2 as activator by microwave assisted. Then sulfur-carbon composite materials was synthesized with elemental sulfur by using melting method. The composite was analyzed by surface area and porosity analyzer XRD, FESEM for structure and morphology, and cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge curve for electrochemical properties. Results showed that the activated carbon had specific surface area of $1\,042.2\text{ m}^2/\text{g}$ and the total entrance of $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$. There were pores of different specifications distributed in internal activated carbon and a large number of pores on activated carbon surface. The sulfur-carbon composite materials were tested when current density at 400 mA/g and scope of charge-discharge in $1.5\sim 3\text{ V}$, its initial specific discharge capacity was 608.4 mAh/g , and capacity retention was 60% after 100 times, showing good electrochemical performance.

Key words: Li-S battery; S/C composite materials; activated carbon; ZnCl_2 chemical activation method; corn stalk

0 引言

锂硫电池是一种以含硫化合物为正极、金属锂为负极的电池体系,其电池理论比能量高达 $2\ 600\ \text{Wh/kg}$ (金属锂与单质硫完全反应生成 Li_2S),更因其资源丰富,环境友好,因此,颇受研究者的青睐^[1-2]。然而,室温下单质硫是电子和离子的绝缘体,且充放电过程中生成的中间产物(多硫化物)易溶于有机电解液^[3-4],造成容量的不可逆损失。为寻求合适的硫载体,研究者用各种碳材料,如活性炭、有序介孔碳、多壁碳纳米管^[5]、石墨烯^[6-7]等与硫复合形成硫/碳复合材料,一方面,碳材料作为导电载体可提高硫正极的导电性;另一方面,将硫嵌入到碳材料孔道和孔隙中,一定程度上可防止中间产物多硫化物溶解在电解液中,改善循环性能。然而,碳纳米管、有序介孔碳、石墨烯等制备工艺复杂,成本较高,考虑到锂硫电池材料的工业化生产,故寻找廉价易得的碳载体非常重要。

生物质活性炭是由生物质如椰子壳、棉花、大米外壳、花生壳等,通过化学或物理活化等方法制备的一种孔径可控、比表面积高的活性炭,价格低廉且碳载体孔径可调,在锂硫电池制造方面具有一定的应用价值。本文拟用玉米秸秆为原料,采用 ZnCl_2 化学活化法,通过微波加热制备活性炭材料,研究其在锂硫电池中的应用。

1 材料与实验方法

1.1 试剂及仪器

试剂: ZnCl_2 , 盐酸,均为分析纯,天津市登科化学试剂有限公司产;升华硫, N-甲基-2-吡咯烷(NMP),均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司产;SP, PVDF,均为电池级,天津金牛电源材料有限公司产;锂片(电池级),洛阳昊华化学试剂公司产;电解液 $\text{LiTFSI}/\text{DME}:\text{DOL}=1:1$ (电池级),天津金牛电源材料有限公司产;隔膜、铝箔、泡沫镍,均为电池级,新乡电池厂产。

仪器:DZF-1型电热真空干燥箱, DGX型电热恒温鼓风干燥箱,北京永光医疗器械有限公司产;FW-4A型压片机,天津光学仪器厂产;ZKX-2型手套箱,南京大学仪器厂产;WD900Y型微波炉,广州格兰仕微波有限公司产;CHI660B型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;CT3008型充放电测试仪,深圳新威有限公司产;BEL(II)型比表面积和孔隙率分析仪, JSM-7001F型场发射扫描电子显微

镜(FESEM),日本电子株式会社产;D8 Advance型X射线衍射仪,德国Bruker公司产。

1.2 材料的制备

活性炭的制备:取一定量干燥的玉米秸秆,皮心不分离,粉碎到 $0.5\ \text{cm}$ 以下,放入 $60\ ^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱, 2 d 后备用。称取干燥后的玉米秸秆和 ZnCl_2 溶液料液比为 $1:7$, 其中 ZnCl_2 浓度为 20% , 浸泡 24 h 后放入微波炉中,在 $900\ \text{W}$ 的微波功率下处理 7 min。取出样品,用玻璃棒碾碎放入 $50\ \text{mL}$ 的小烧杯中,加入 20% HCl 酸洗 8 h,然后水洗至中性,放入真空干燥箱中 $110\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h。待完全干燥后取出,用研钵碾碎即得活性炭。

硫/碳复合材料的制备:将升华硫和所制备的活性炭以质量比 $6:4$ 研磨 30 min,将所得样品放入由特殊材料制备的反应釜中,氩气保护,将密封的反应釜置于马弗炉中升温至 $150\ ^\circ\text{C}$,保持 5 h,然后升温至 $300\ ^\circ\text{C}$,保持 3 h,得硫/碳复合材料。

1.3 扣式电池的组装

将制得的硫/碳复合材料、SP 和 PVDF 按质量比 $8:1:1$ 混合,研磨 2 h,用 NMP 溶解调浆,搅拌均匀后,涂覆在 $20\ \mu\text{m}$ 厚的铝箔上, $80\ ^\circ\text{C}$ 下真空(真空度为 $0.09\ \text{MPa}$)干燥 12 h。

以制备的极片作正极,金属锂片为负极, Celgard 2400 为隔膜, $\text{LiTFSI}/\text{DME}:\text{DOL}=1:1$ 的电解液 $1\ \text{mol/L}$,在充满干燥氩气的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池。

1.4 测试方法

用 BEL(II)型比表面积和孔隙率分析仪测试活性炭和硫/碳复合材料样品的比表面积和孔径结构, $120\ ^\circ\text{C}$ 真空脱气后,在液态温度下进行测试,比表面积由 BET 公式计算得出,数据选取范围 P/P_0 为 $0.005\sim 1.0$ 。用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对活性炭、升华硫和硫碳复合的材料进行表征分析, $\text{Cu}\ \text{K}\alpha$ 辐射,管压 $30\ \text{kV}$,管流 $20\ \text{mA}$,步长 0.03° ,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。用 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜 FESEM 观察材料的形貌。用新威测试系统进行充放电测试,充放电区间为 $1.5\sim 3\ \text{V}$;用 CHI660B 电化学工作站进行交流阻抗和循环伏安测试,其中扫描速率为 $0.2\ \text{mV/s}$,扫描电压范围为 $1.0\sim 3.0\ \text{V}$,交流阻抗频率范围为 $0.01\sim 100\ 000\ \text{Hz}$,振幅为 $5\ \text{mV}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构及形貌分析

图 1 为活性炭及硫/碳复合物的吸脱附等温线。

根据图1,由BET公式计算可得活性炭及硫/碳复合材料的比表面积和总孔容,结果见表1.由表1可知,活性炭的比表面积为1 042.2 m²/g,总孔容为0.76 cm³/g,而活性炭与升华硫加热复合所得硫/碳复合材料的比表面积及总孔容分别降至5.7 m²/g和0.04 cm³/g.造成硫/碳复合材料比表面积及总孔容大幅度下降的根本原因是,单质硫在加热过程中因升华扩散至活性炭的孔隙中,在活性炭的高比表面积和强大的吸附能力下,单质硫在冷却的过程中被留在了活性炭的孔隙中,最终生成硫/碳复合材料.

表1 活性炭及硫/碳复合材料的比表面积和总孔容对照表

材料	比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	总孔容 / (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/nm
活性炭	1 042.2	0.76	2.91
硫/碳复合物	5.7	0.04	0.02

图2为活性炭、升华硫及硫/碳复合材料的XRD图.由图2可知,活性炭在2θ = 24°附近较宽的肩峰和2θ = 43°附近的小包峰,为类石墨微晶的特征衍射峰,分别代表乱层石墨的(002)平面和(100)平面,说明活性炭为乱层化的类石墨晶型结构.升华硫出现了多个不同强度的衍射峰,表明升华硫以强晶态的形式存在.硫/碳复合材料出现了升华硫的衍射峰,但其强度明显减弱,同时在2θ = 20° ~ 30°范围内也出现了活性炭的类石墨晶型衍射峰,说明大部分硫以非定性晶型的方式存在,这表明加热过程中,单质硫熔化,进入活性炭的孔道及孔隙中.

图3为活性炭及硫/碳复合材料的FESEM图.由图3a)可看出,经ZnCl₂活化制备的活性炭,颗粒形状不规则,并呈现一定的晶型结构,孔隙结构发达.

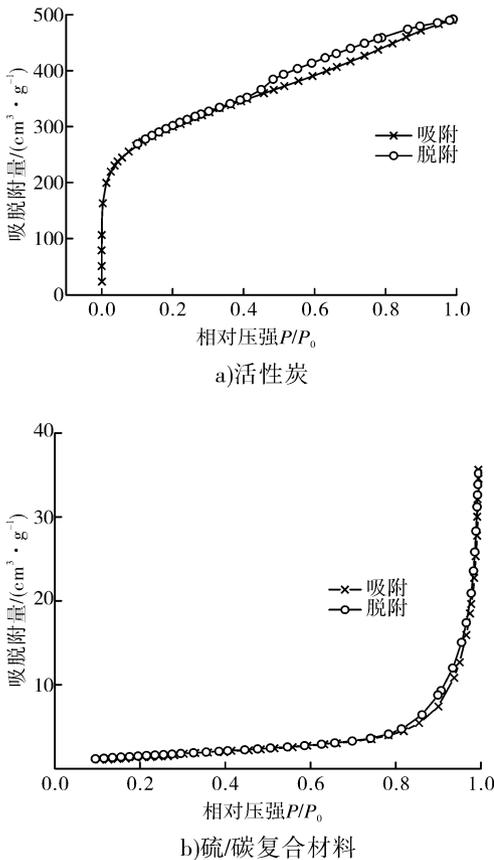


图1 活性炭及硫/碳复合材料的吸脱附等温线

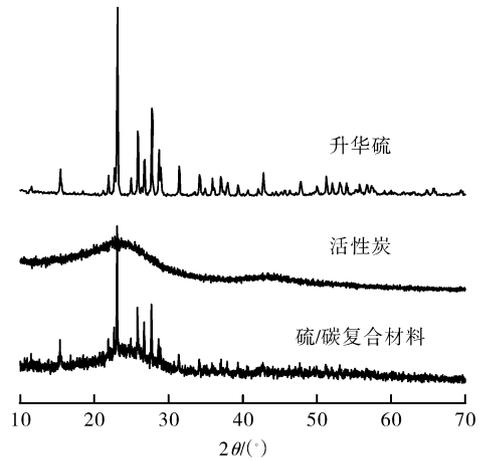


图2 活性炭、升华硫及硫/碳复合材料的XRD图

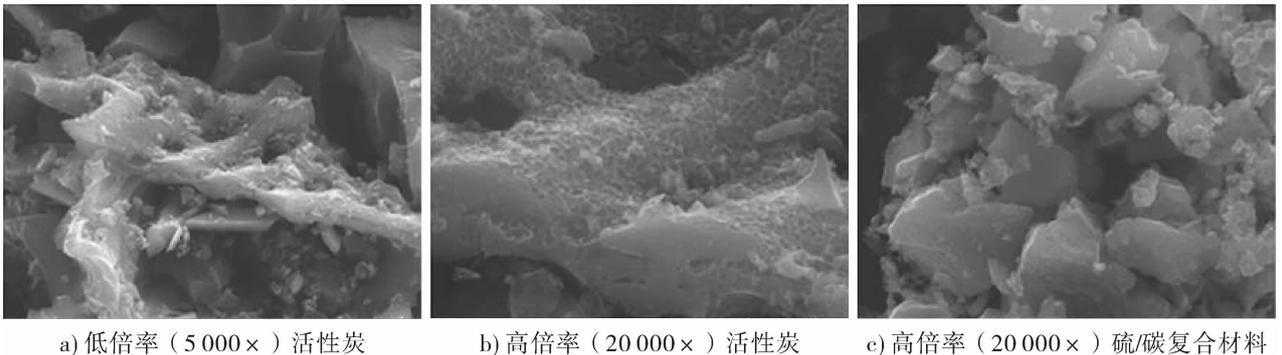


图3 活性炭及硫/碳复合材料的FESEM图

从图 3b) 可以看出, 活性炭表面含有大量的微孔, 形状为排列整齐的蜂窝状, 这是因为 $ZnCl_2$ 在活化时进入生物质炭的结构内部, 起着炭骨架作用, 当 $ZnCl_2$ 被洗去, 活性炭就会形成多孔结构. 由图 3c) 可看出, 经加热复合所得的硫/碳复合材料, 表面变得光滑, 说明单质硫进入了活性炭的孔道及孔隙里.

2.2 电化学性能

图 4 为硫/碳复合材料前 20 次的充放电图及循环图. 从图 4 可知, 硫/碳复合材料的首次充放电比容量分别为 857.5 mAh/g 和 630.7 mAh/g , 其库伦效率为 73.5% , 放电比容量前 5 次衰减较快, 之后趋于稳定, 20 次循环后充放电比容量分别为 646.7 mAh/g 和 541.2 mAh/g , 其放电比容量保持率为 85.8% , 表现出较好的电化学性能, 图 4b) 的循环曲线证实了图 4a) 的结论. 硫/碳复合材料的放电曲线有 2 个放电平台, 分别在 2.3 V 和 2.1 V 附近, 说明放电过程分为 2 步, 从图 4a) 中看出, 2.1 V 平台较长, 放出的电量约为 2.3 V 平台的 3 倍, 与之前报道一致^[3].

图 5 为硫/碳复合材料的循环伏安图. 由图 5 可知, 循环伏安图均表现 1 个较大的氧化峰和 2 个较小的还原峰, 其中 2 个还原峰分别在 2.3 V 和 2.1 V 附近, 2.3 V 附近的还原峰对应 S_8 分子转换成多聚硫化锂 $Li_2S_n (4 \leq n \leq 8)$, 2.1 V 附近的还原峰对应着

多聚硫化锂被还原成低聚态硫化锂 $Li_2S_n (1 \leq n \leq 4)$, 其中多聚硫离子 ($S_n^{2-}, 4 \leq n \leq 8$) 能溶于有机电解液, 低聚硫化物 (Li_2S_2, Li_2S) 不溶于有机电解液. 从图 5 看出, 低电压的还原峰面积比高电压的还原峰面积大, 即表现为放电曲线 2.1 V 处的放电平台较 2.3 V 处的长; 氧化过程中一般只表现出 1 个平台, 即固态 Li_2S_2 和 Li_2S 转化为可溶于电解液的低聚态硫离子很快又被氧化为高聚态硫离子的过程, 与充放电曲线吻合. 循环伏安曲线峰形尖锐、基线明显, 说明极化较小, 且前 2 次循环伏安曲线重合性良好, 说明有较好的可逆性.

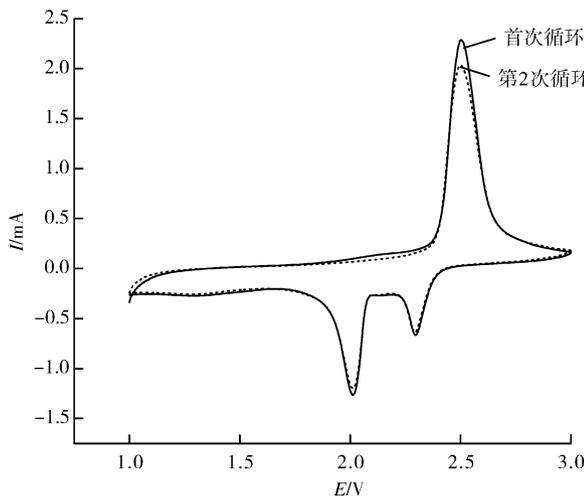
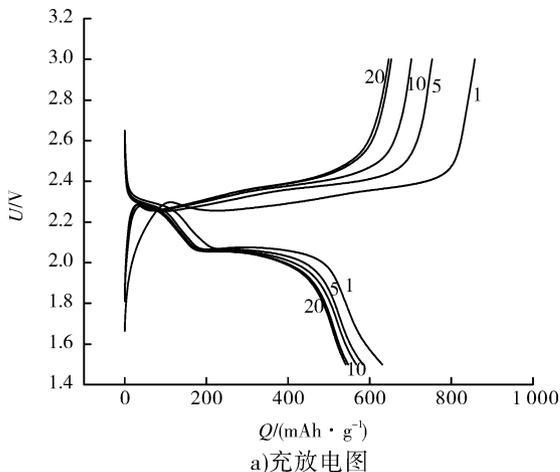
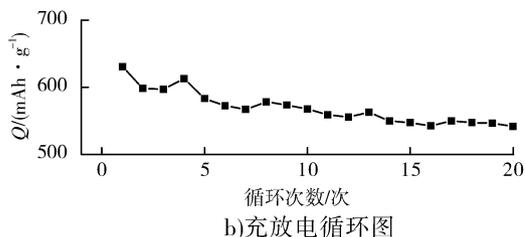


图 5 硫/碳复合材料的循环伏安图



a) 充放电图



b) 充放电循环图

图 4 硫/碳复合材料前 20 次的充放电图及循环图

图 6 为硫/碳复合材料在不同电流密度下的循环性能图及 400 mA/g 充放电 100 次的循环性能图. 从图 6a) 中可看出, 电流从 200 mA/g 逐步提高到 3200 mA/g , 硫/碳复合材料的平均比容量从 667.0 mAh/g 衰减到 352.8 mAh/g , 相当于 200 mA/g 时的 52.9% , 硫/碳复合材料在前 6 次比容量衰减较快, 之后比容量衰减缓慢, 在大电流密度下也保持稳定, 表现出较好的电化学性能, 电流密度降到 200 mA/g , 平均比容量达 522.3 mAh/g , 与初始 200 mA/g 时相比, 平均比容量的衰减率为 21% , 表现出良好的电化学稳定性. 由图 6b) 可知, 循环前 20 次, 硫/碳复合材料的比容量从 608.4 mAh/g 衰减到 480.3 mAh/g , 衰减率为 21% , 之后衰减明显缓慢, 100 次后仍能保持 362.3 mAh/g .

由图 6 可知, 硫/碳复合材料首次充放电过程中比容量损失较大, 衰减严重, 可能原因是热处理过程中部分单质硫附着在活性炭表面, 在首次充放电过程中, 单质硫形成易溶于电解液的多聚硫化物而造成不可逆损失, 而进入碳孔隙或孔道中的部分单

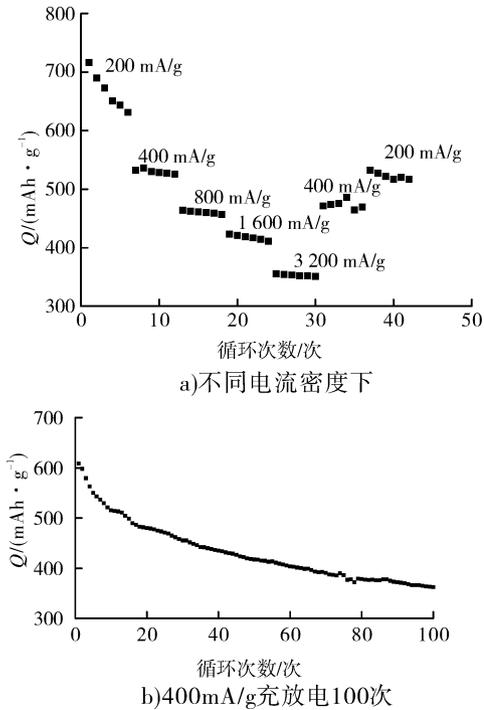


图6 硫/碳复合材料的循环性能图

质硫虽与锂不断反应,但在活性炭吸附作用下活性物不损失,最后趋于稳定.硫/碳复合材料在大电流下放电比容量稳定,表现出良好的循环稳定性,但比容量有待提高.

3 结论

本文采用 ZnCl_2 化学活化法、通过微波加热制备的活性炭材料,其孔隙发达,比表面积达 $1\ 042.2 \text{ m}^2/\text{g}$,

其表面及内部存在较多孔隙,与单质硫经过热处理后,硫成功地填充在活性炭的孔道及孔隙里,形成的硫/碳复合材料在 400 mAh/g 大电流密度下充放电,首次放电比容量达 608.4 mAh/g ,循环 100 次后仍能保持 362.3 mAh/g .即使在 $3\ 200 \text{ mAh/g}$ 下充放电时,平均放电比容量仍能达 352.67 mAh/g ,表现出良好的电化学性能.

参考文献:

- [1] 董全峰,王翀,郑明森. 锂硫电池关键材料研究进展与展望[J]. 化学进展,2011,23(2/3):533.
- [2] 王圣平,周权,周成冈,等. 锂硫电池硫电极的研究现状[J]. 电池,2010,40(4):232.
- [3] 苗力孝,王维坤,王梦佳,等. 含单质硫正极复合材料[J]. 化学进展,2013,25(11):1867.
- [4] 李红,徐强,余劲鹏,等. 锂硫电池关键材料改性的研究进展[J]. 电池,2012,42(3):160.
- [5] Yuan L X, Yuan H P, Qiu X P, et al. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources,2009,189(2):1141.
- [6] Park M S, Yu J S, Kim K J, et al. One-step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium-sulfur batteries [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012,14(19):6796.
- [7] Zhao H B, Peng Z H, Wang W J, et al. Reduced graphene oxide with ultrahigh conductivity as carbon coating layer for high performance sulfur/reduced graphene oxide cathode [J]. Journal of Power Sources, 2014, 245:529.

聚偏氟乙烯准固态电解质薄膜的 制备及性能研究

王志涛^{1,2}, 张林森², 金恺², 白庆玲², 司延举³, 董会超², 王力臻²

- (1. 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300;
2. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001;
3. 许继集团河南龙源花木有限责任公司, 河南 许昌 462000)

摘要:以聚偏氟乙烯(PVDF)为凝胶剂、DMF为溶剂,用旋涂法制备了PVDF聚合物薄膜.采用扫描电镜、电化学交流阻抗、线性扫描伏安法分别对PVDF薄膜的微观形貌、准固态电解质的电导率及其组装的染料敏化太阳能电池(DSSCs)的输出电流-电压性能进行表征.测试结果表明:PVDF与DMF的质量比及匀胶机转速,影响PVDF膜的微观形貌及吸液性能,从而影响准固态电解质的电导率及DSSCs的光电性能.当 $m_{\text{PVDF}}:m_{\text{DMF}}=1:8$,匀胶机转速为2500 r/min时,DSSCs的综合性能较好,其开路电压为0.726 V,短路电流密度为 $9.96 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,光电转换效率为3.10%.

关键词:染料敏化太阳能电池;准固态电解质;聚偏氟乙烯

中图分类号:TM914.4⁺;O631 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.002

Preparation and characterization of quasi-solid-state electrolyte films based on poly vinylidene fluoride

WANG Zhi-tao^{1,2}, ZHANG Lin-sen², JIN Kai²,

BAI Qing-ling², SI Yan-ju³, DONG Hui-chao², WANG Li-zhen²

- (1. College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;
2. He'nan Province Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
3. XJ Group He'nan Longyuan Flowers & Trees Co., Ltd., Xuchang 462000, China)

Abstract: The polymeric membranes were prepared via spin coating method, which was synthesized with polyvinylidene fluoride (PVDF) as gel, N,N-dimethyl formamide (DMF) as solvent. The micro-morphology of polymer membranes, and conductivity of quasi-solid-state electrolytes and the output current-voltage (*I-V*) properties of the cells were characterized by scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear sweep voltammetry (LSV). The results showed that the mass ratio of PVDF and DMF, and the rotation rate of spin coating influenced the mesh morphology and the absorbent properties of the polymeric membranes, which influenced the quasi-solid-state electrolyte ionic con-

收稿日期:2014-03-27

基金项目:河南省科技计划项目(122300410297);河南省高校青年骨干教师资助计划项目;郑州轻工业学院校级青年骨干教师培养对象资助计划项目(2011XGGJS005)

作者简介:王志涛(1987—),男,河南省辉县市人,武夷学院助教,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为电极材料.

通信作者:张林森(1979—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为电池材料与表面处理.

ductive performance and the photoelectric performance of the DSSCs. When the rotating speed of spin coating machine was fixed at 2 500 r/min and the mass ratio of PVDF and DMF was 1 : 8, the comprehensive performance of DSSCs was better. The open circuit voltage (V_{oc}), short circuit current (J_{sc}) and conversion efficiency (η) showed the values of 0.726 V, 9.96 mA · cm⁻² and 3.10%, respectively.

Key words: dye-sensitized solar cell; quasi-solid-state electrolyte; PVDF

0 引言

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种新型的太阳能电池,与传统硅太阳能电池相比,具有光电转换效率高、成本低、制备工艺简单等优点,因而受到世界广泛关注。DSSCs的结构主要包括光阳极、电解质和对电极3部分。其中,电解质起着再生染料和传输空穴的作用,同时也是影响电池热力学和动力学特性及光电压性能的重要因素。目前,根据电解质形态的不同,将其分为液态电解质、准固态电解质和固态电解质3类。液态电解质由于具有扩散速率快、电池光电转换效率高和对纳米多孔薄膜浸润性好等优点而被广泛应用。2011年,A. Yella等^[1]研究发现,基于有机液态电解质的DSSCs的光电转化效率可以达到12.3%,这与目前商品化的硅基太阳能电池水平相当。但是,液态电解质存在电解质中溶剂易挥发、电池密封工艺复杂、用于封装的密封剂易与电解质反应、容易出现漏液等缺点^[2],使得DSSCs的实用化受到限制。用固态电解质代替液态电解质作为DSSCs的空穴传输材料,虽然弥补了液态电解质的不足,但由于其电导率低,太阳能电池光电转换效率相对较低^[3]。基于以上两类电解质的不足,可将液态电解质和凝胶剂结合,形成介于液态电解质与固态电解质之间的准固态电解质,从而有效地防止电解液泄露,延长电池使用寿命^[4-7]。

准固态电解质的制备方法通常是在液态电解质中加入凝胶剂使其凝胶化而获得,用这种方法制备的准固态电解质为布丁状,封装困难^[8]。高分子聚合物是用于制备DSSCs准固态电解质的主要凝胶剂之一,具有空间网络结构稳定、机械性能较好等优点。其中,聚偏氟乙烯(PVDF)具有较高的介电常数,在室温下具有较好的离子导电性,纳米TiO₂和Pt之间具有较好的稳定性^[9-11],因而在DSSCs中得到广泛应用。本文拟用溶胶-凝胶法制备TiO₂多孔薄膜^[12],以PVDF为凝胶剂、DMF为溶剂,用旋涂法制备PVDF薄膜,以期提高准固态电解质的电导率及DSSCs的光电性能。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:PVDF(电池级),法国阿科码公司产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇,均为分析纯,天津市化学试剂一厂产;乙酰丙酮、聚乙二醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产;碘化钾(KI)、碘(I₂),均为分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司产;己腈(分析纯),天津市致远化学试剂有限公司产;纳米TiO₂(10 nm,99.9%),杭州万景新材料有限公司产。

仪器:JSM-6490型扫描电子显微镜,日本JEOL公司产;XQ500W型可调型氙灯电源,上海蓝晟电子有限公司产;101型电热恒温鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂产;4-13型箱式电阻炉,上海双彪仪器设备有限公司产;KW-4A型台式匀胶机,中国微电子研究中心产;CHI600C型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产;IM6ex电化学工作站,德国Zahner公司产;KQ-50B型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产。

1.2 PVDF薄膜及准固态电解质的制备

取适量PVDF和DMF,配制 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 分别为1:6,1:8,1:10的混合溶液,超声震荡20 min,取出放入干燥箱中130℃恒温5 min,然后常温下放置3 min。将干净的导电玻璃放置在匀胶机上,取制备好的聚合物电解质快速滴加在导电玻璃上,分别调整转速为2 000 r/min,2 500 r/min,3 000 r/min,匀胶时间均为1 min,制备PVDF薄膜。将PVDF薄膜浸泡在浓度为0.5 mol/L的KI和50 mmol/L的I₂的混合溶液(溶剂为质量百分比1:1的乙氰和乙炔碳酸酯的溶液)中至饱和,取出,即得准固态电解质。

1.3 敏化TiO₂薄膜电极的制备

称取0.5 g TiO₂粉末放入烧杯中,依次加入2.2 mL无水乙醇、0.15 mL乙酰丙酮及0.15 mL聚乙二醇,超声20 min,倒入玛瑙研钵中,研磨60 min,直至成均匀黏胶状,即可得到用于制备TiO₂多孔膜的胶体。将TiO₂胶体滴在导电玻璃并使其均匀地铺

展,在室温下晾干.将 TiO_2 薄膜置于马弗炉中在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 1 h (升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),随炉温冷却后取出.将制得的 TiO_2 薄膜置于干燥箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 30 min ,然后浸入 0.5 mol/L N719 染料的无水乙醇溶液中,浸泡 24 h ,冷却后取出,置于阴暗处自然晾干,即得敏化 TiO_2 多孔薄膜电极.

1.4 表征与测试

1.4.1 PVDF 薄膜的形貌表征 用扫描电子显微镜(SEM)观察 PVDF 薄膜的表面形貌.

1.4.2 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率测量 PVDF 薄膜的吸液量通过吸附液体电解液来测定.吸液前称其质量,同时计算其表面积,然后将其置于液体电解液中浸泡一定时间,取出,除去膜表面的液体电解液,再称其质量.之后根据以下公式计算试样的吸液量:

$$\text{吸液量} = (M_2 - M_1) / S \times 100\%$$

其中, M_1, M_2 分别为吸液前后试样的质量/g; S 为膜的表面积/ mm^2 .

电导率测定^[13]:将准固态电解质夹在 2 个铜片之间,组装成结构为 $\text{Cu}/(\text{PVDF}/\text{KI}/\text{I}_2)/\text{Cu}$ 的蓄电池,室温下,用 IM6ex 电化学工作站,选用电化学交流阻抗(EIS)测量高频电阻.准固态电解质电导率

$$\kappa = d/R \times S$$

其中, R 为电解质的高频电阻.

1.4.3 DSSCs 的组装及光电性能测试 以敏化的 TiO_2 薄膜电极作光阳极(其有效面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)、镀铂电极作阴极(面积为 $2.0\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$),中间为制备的准固态电解质,组装成有效面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 DSSCs 电池.

模拟太阳光光源为北京畅拓生产的 CHF-500XM 氙灯,入射光强为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$,采用上海辰华 CHI600C 型电化学工作站,在室温条件下,光从 TiO_2 薄膜导电玻璃基底方向入射,选用线性扫描伏安法(LSV)测定 DSSCs 的 $I-V$ 曲线.电池的有效面积为 1 cm^2 ,电位扫描范围为 $0 \sim 0.8\text{ V}$,扫描速率为 0.01 V/s ;电化学交流阻抗(EIS)采用 IM6ex 电化学工作站,测试频率为 $10\text{ mHz} \sim 1\text{ MHz}$,振幅为 10 mV .

2 结果与讨论

2.1 PVDF 薄膜的形貌分析

图 1 是在 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} = 1 : 8$,转速为 $2\ 500\text{ r}/\text{min}$ 的条件下制备的 PVDF 薄膜的 SEM 图.

从图 1 可以看出,PVDF 作为用胶凝剂制备出的薄膜呈层状的网络交联结构,孔的大小分布比较均匀,孔径尺寸在 $1 \sim 8\ \mu\text{m}$ 之间,大孔有利于电解液的吸收,而小孔又可以更有效地保持所吸收的电解液,减少电解液的挥发,从而延长电池的使用寿命.

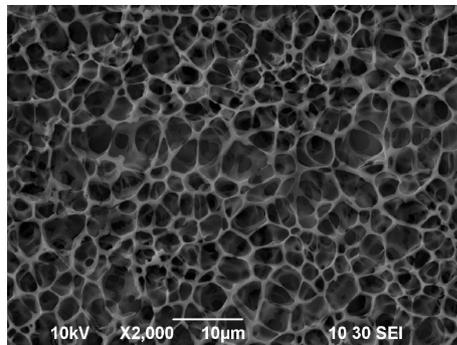


图 1 PVDF 薄膜的 SEM 图

2.2 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率分析

表 1 为不同条件下制备的 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率.从表 1 可以看出,在 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} < 1 : 10$ 条件下,聚合物基体的相对吸液量,随着匀搅机转速的加快呈先下降后升高的趋势;在相同转速下,随着 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$ 的升高($< 1 : 10$),相对吸液量呈下降的趋势;当 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} = 1 : 10$ 时,则出现先升高后下降的趋势.上述现象可以从基体结构变化来解释:转速升高,一方面膜的孔隙增大容易吸收电解液,而另一方面膜的孔隙增大导致电解液挥发速度加快,保持电解液能力下降.综上,选择适宜的 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$ 及转速,对制备高性能聚合物膜至关重要.

图 2 为不同条件制备的 PVDF 薄膜交流阻抗测试情况图.从图 2 可以看出,制备 PVDF 薄膜时

表 1 不同条件下制备的 PVDF 薄膜的吸液量及准固态电解质电导率

$m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$	转速 $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	吸液量 $\times 10^{-3}$ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	电导率 $\kappa / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
1 : 6	2 000	6.467	0.031 4
	2 500	2.767	0.469 2
	3 000	6.500	0.036 1
1 : 8	2 000	4.852	1.242 2
	2 500	1.354	0.120 2
	3 000	5.107	1.248 3
1 : 10	2 000	3.933	2.721 0
	2 500	4.967	0.368 9
	3 000	0.877	2.472 5

$m_{PVDF} : m_{DMF}$ 及匀胶机的转速对准固态电解质的电导率影响较大. 在 $m_{PVDF} : m_{DMF} > 1 : 6$ 时,准固态电解质的电导率随着转速的增大呈先减小后增大趋势. 其原因可能是转速越大,凝胶剂越易分散开,形成的网络结构薄膜的孔越大,从而越容易吸收液体电解液. 当转速增大到一定程度时,形成的孔过大,此时吸收的电解液增多,同时其挥发的速度也变得很快,因此实际吸液量相应减少,准固态电解质的电导率也随之减小. 在转速一定(2 000 r/min, 3 000 r/min)时,随着 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 增大,即原料中 PVDF 含量的增加,凝胶的速度变快,薄膜的结构变得相对致密、规整,从而有利于固化液态电解液. 当 PVDF 的含量过大时,薄膜的结构过于致密,孔太小,其吸收液态电解液的量相应减少,准固态电解质的电导率降低. 当转速为 2 500 r/min 时,随着 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 增大,电导率先减小后增大趋势,可能是由于转速为 2 500 r/min,而 $m_{PVDF} : m_{DMF} = 1 : 8$ 时,薄膜固化液态电解液的性能较差,从而使准固态电解质的电导率降低.

2.3 准固态电解质 DSSCs 的光电性能

图 3 为不同准固态电解质组装的 DSSCs 的 $I - V$

曲线,表 2 为由图 3 所得的 DSSCs 的性能参数. 由图 3 看出,不同聚合物薄膜对 DSSCs 光电性能有较大影响,结合表 2 数据可知,在 $m_{PVDF} : m_{DMF} > 1 : 6$ 时,电池的开路电位随着转速增大呈先减小后增大的趋势,原因可能是转速越大,凝胶剂越容易分散开,形成的薄膜越容易吸收液体电解液,电导率越大;当转速过大时,形成的薄膜所吸收的电解液增多,挥发的速度也相应变快,电解质的电导率随之减小;当转速相同时,电池的开路电位随 $m_{PVDF} : m_{DMF}$ 增大呈先增大后减小的趋势,原因是 DMF 的含量增加使薄膜的结构孔隙增加,多孔性薄膜有利于固化液态电解液,当 DMF 的含量过大时,薄膜的孔隙过大,吸收液态电解液的挥发量增大,准固态电解质的电导率降低.

图 4 为两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的 $I - V$ 曲线,图 4b) 中准固态电解质的制备条件为 $m_{PVDF} : m_{DMF} = 1 : 8, r = 2\ 500$ r/min. 表 3 为两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的光电性能参数. 由图 4 可以看出,放置 5 h 后两类 DSSCs 的短路电流和开路电位相差不大;放置 72 h 后液态电解质组装的 DSSCs 的短路电流由 $10.01\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 衰减至 $5.16\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,

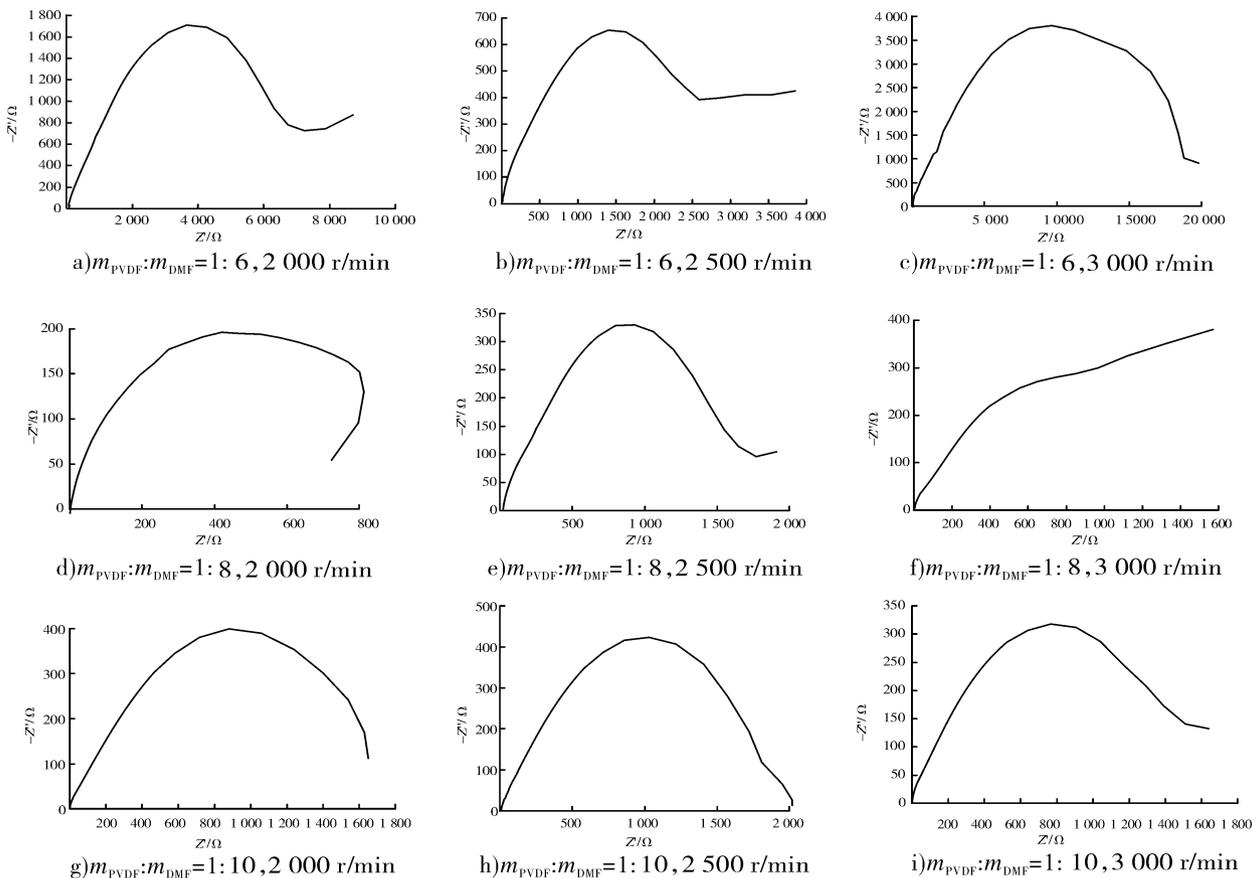


图 2 不同条件制备的 PVDF 薄膜交流阻抗测试情况图

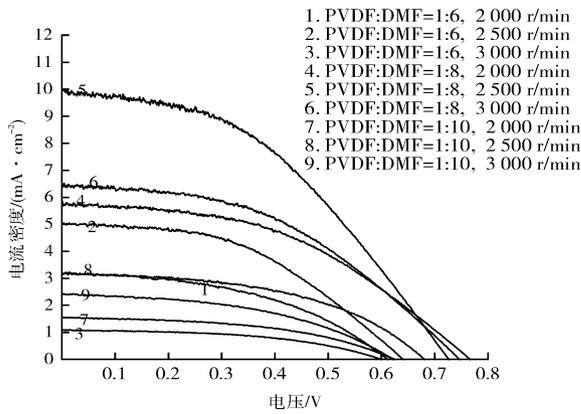


图3 不同准固态电解质组装的 DSSCs 的 $I-V$ 曲线

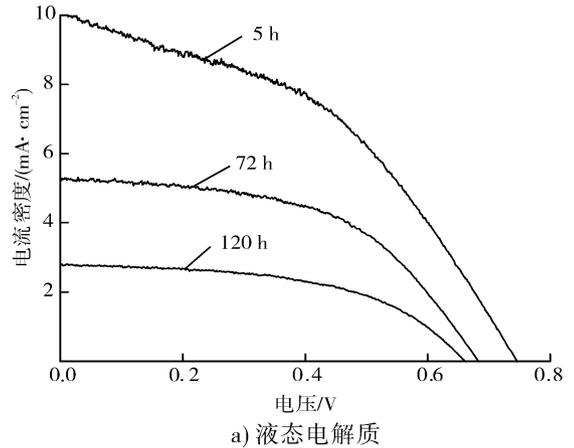
表2 在 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光照条件下的 TiO_2 薄膜组装 DSSCs 的性能数据

$\frac{m_{\text{PVDF}}}{m_{\text{DMF}}}$	转速 $/(r \cdot \text{min}^{-1})$	I_{sc} $/(mA \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} $/\text{mV}$	FF	$\eta/\%$
1 : 6	2 000	5.03	641	0.45	1.47
	2 500	3.17	611	0.45	0.88
	3 000	1.10	599	0.48	0.32
1 : 8	2 000	5.85	766	0.44	1.98
	2 500	9.96	726	0.43	3.10
	3 000	6.45	746	0.44	2.12
1 : 10	2 000	1.55	624	0.48	0.46
	2 500	2.43	621	0.45	0.68
	3 000	3.17	681	0.49	1.05

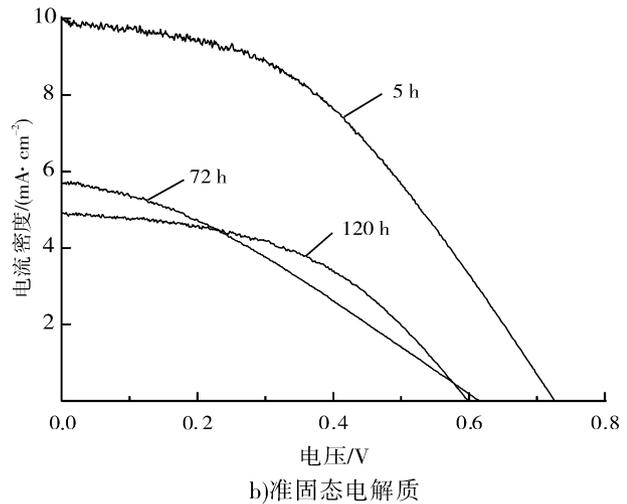
表3 两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的性能参数

电解质类型	t/h	短路电流 J_{sc} $/(mA \cdot \text{cm}^{-2})$	开路电位 V_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
液态电解质	5	9.99	746	0.43	3.20
	72	5.23	683	0.53	1.88
	120	2.80	661	0.52	0.96
准固态电解质	5	9.96	726	0.43	3.10
	72	5.68	615	0.39	1.36
	120	4.90	598	0.39	1.14

相对于准固态电解质组装的 DSSCs 的短路电流由 $9.99 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减小至 $5.63 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 变化较大; 放置 120 h, 两类 DSSCs 的短路电流变化更为明显, 液态电解质 DSSCs 的短路电流衰减到 $2.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远小于 $4.99 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 此外, 还可以看出准固态电解质组装 DSSCs 放置 120 h 的光电转化效率明显高于液态电解质组装 DSSCs. 因此, 准固态电解质组装的 DSSCs 稳定性较高.



a) 液态电解质



b) 准固态电解质

图4 两类电解质组装的 DSSCs 放置不同时间的 $I-V$ 曲线

3 结论

本文利用旋涂法制备了 PVDF 薄膜. 采用 SEM, EIS 和 LSV 分别对 PVDF 薄膜的微观形貌、准固态电解质的电导率及其所组装的 DSSCs 的输出 $I-V$ 性能进行表征. 测试结果表明: $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}}$ 及匀胶机转速影响 PVDF 膜的微观形貌及吸液性能, 从而影响聚合物电解质的电导率及 DSSCs 的光电性能. 当 $m_{\text{PVDF}} : m_{\text{DMF}} = 1 : 8$, 匀胶机的转速为 $2\,500 \text{ r}/\text{min}$ 时, 得到的准固态电解质组装的 DSSCs 的综合性能较好, 稳定性能相比于采用液态电解质的 DSSCs 有很大提高.

参考文献:

[1] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II / III)-Based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. Science, 2011, 334 (6056): 629.

- [2] Tennakone K, Perera V P S, Kottegoda I R M, et al. Dye-sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide/tin (IV) oxide films[J]. *Journal of Physics (D): Applied Physics*, 1999, 32(4):374.
- [3] 陈振宁, 赵慨, 吴晓宏, 等. 染料敏化太阳能电池中凝胶电解质的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2011, 19(1):95.
- [4] Tan S X, Zhai J, Wan M X, et al. Influence of small molecules in conducting polyaniline on the photovoltaic properties of solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry (B)*, 2004, 108(48):18693.
- [5] Wu J H, Lan Z, Lin J M, et al. Influence of solvent on the poly (acrylic acid)-oligo-(ethylene glycol) polymer gel electrolyte and the performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(24):7128.
- [6] Saikia D, Han C C, Chen-Yang Y W. Influence of polymer concentration and dyes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell with P (VdF-HFP)—Based gel polymer electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1):570.
- [7] Zhang Y X, Huo Z P, Zhang C N, et al. Research on the dye-sensitized solar cells based on P (VDF-HFP)-type polymer gel electrolyte[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(19):2253.
- [8] 周伟, 黄其煜, 王晓晨, 等. 聚乙烯醇缩丁醛准固态电解质薄膜的制备和性能表征[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(5):1134.
- [9] Sathiya Priya A R, Subramania A, Jung Y S, et al. High-performance quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on an electrospun PVdF-HFP membrane electrolyte [J]. *Langmuir*, 2008, 24(17):9816.
- [10] Asano T, Kubo T, Nishikitani Y. Electrochemical properties of dye-sensitized solar cells fabricated with PVDF-type polymeric solid electrolytes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology (A): Chemistry*, 2004, 164(1):111.
- [11] Huang X Z, Zhang X, Jiang H R. Energy storage via polyvinylidene fluoride dielectric on the counterelectrode of dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248:434.
- [12] 张林森, 白庆玲, 宋铁峰, 等. 染料敏化太阳能电池中 TiO₂ 和 ZnO 薄膜阳极制备方法述评[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2013, 28(6):48.
- [13] Liang G J, Xu J, Xu W L, et al. Nonisothermal crystallization behaviors and conductive properties of PEO—Based solid polymer electrolytes containing yttrium oxide nanoparticles[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51(12):2526.

1-(吡啶鎓基)-5-(1-甲基哌啶鎓) 戊烷双三氟磺酰亚胺盐的 合成与热力学性质研究

王军, 王满满, 杨许召, 邹文苑, 陈翔, 宋浩

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:运用分子设计理论合成了一种非对称双阳离子型离子液体1-(吡啶鎓基)-5-(1-甲基哌啶鎓)戊烷双三氟磺酰亚胺盐($[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$),采用IR和 ^1H NMR对其结构进行表征,使用非等温热重分析法、等转化率法和多元非线性回归法,研究了该离子液体的热稳定性、热分解动力学参数和热分解机理模型函数.结果表明, $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的热稳定性较好;等转化率法得到 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的平均活化能为160.10 kJ/mol,平均对数指前因子为9.17;多元非线性回归法得到该离子液体为 n 级自催化反应(C_nB), $n=1.5926$, $K_{\text{cat}}=5.6027$,对应的热分解机理模型函数为 $f(\alpha)=(1-\alpha)^{1.5926}(1+5.6027\alpha)$,相应的活化能 $E=169.71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,对数指前因子 $\lg A=9.59$,与等转化率法得到的结果吻合.

关键词:非对称双阳离子型离子液体;热稳定性;热分解动力学参数

中图分类号:0626.32;0642.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.003

Study on synthesis and thermodynamic properties of 1-(1-pyridinium-1-yl) pentane-(1-methylpiperidinium) bi[bis(trifluoromethanesulfonyl) imide]

WANG Jun, WANG Man-man, YANG Xu-zhao, ZOU Wen-yuan, CHEN Xiang, SONG Hao
(He'nan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Asymmetrical dicationic ionic liquid 1-(1-pyridinium-1-yl) pentane-(1-methylpiperidinium) bi[bis(trifluoromethanesulfonyl) imide] ($[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$) was prepared through molecular design theory, and its structure was characterized with IR and ^1H NMR. The thermal stability, thermal decomposition kinetic parameters and thermal decomposition mechanism model function of the ionic liquid were studied by using non-isothermal thermogravimetric analysis method, equal-transition ratio method and multivariate non-linear-regression method. The results showed that the thermal stability of the $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ was better. According to equal-transition ratio method, the average activation energy and average pre-exponen-

收稿日期:2014-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21176228);河南省教育厅科学技术研究重点项目(12A530005);郑州市科技项目(141PQYJS555)

作者简介:王军(1961—),男,陕西省凤翔县人,郑州轻工业学院教授,硕士,主要研究方向为表面活性剂、离子液体的合成及应用。

tial factor of $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ were 160.10 kJ/mol and 9.17 respectively. Multivariate non-linear-regression method indicated that the ionic liquid was n -tier autocatalytic reaction (C_nB), $n = 1.5926$, $K_{\text{cat}} = 5.6027$, corresponding to the thermal decomposition mechanism model function $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.5926}(1 + 5.6027\alpha)$, $E = 169.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A = 9.59$, respectively. The results were consistent with that of equal-transition ratio method.

Key words: asymmetrical dicationic ionic liquid; thermal stability; thermal decomposition kinetic parameter

0 引言

离子液体作为一种新型的离子化溶剂,近年在化学、化工领域引起了广泛关注^[1-3]. 离子液体因其具有非挥发性、低熔点、宽液程、不可燃性、良好的导电和导热等优良性能,而成为一种有特殊功能与特性的新型材料^[4-5]. 目前,业界研究最多的是单阳离子型离子液体,有些已经进入工业化. 但由于其热稳定性较低,在应用方面受到一定的限制. 开发具有更好热稳定性的非对称双阳离子型离子液体是当前的研究方向之一^[6-7]. 然而,对于非对称双阳离子型离子液体的物性及热力学性质等的报道较少,亟待对其进行基础研究,为非对称双阳离子型离子液体的开发、应用和实现绿色化工过程奠定实验和理论基础. 本文拟用分子设计原理合成一种非对称双阳离子型离子液体($[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$),使用热重分析仪分析该离子液体的热稳定性,利用Friedman法^[8]和Ozawa-Flynn-Wall法^[9]研究其热分解动力学参数,并采用多元非线性回归法求得该离子液体的最佳热分解机理模型函数^[10].

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:1,5-二溴戊烷、吡啶、1-甲基哌啶,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司产;LiNTf₂(分析纯),兰州化学物理研究所产;乙酸乙酯(分析纯),天津市福晨化学试剂厂产.

主要仪器:PHS-2酸度计,上海雷磁仪器厂产;RE-52AA旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产;DZF-6020真空干燥箱,上海鸿都电子科技有限公司产;STA 449C综合热分析仪,德国耐驰公司产;Nicolet 5700红外光谱仪,美国Thermo Nicolet公司产;Avance 300型核磁共振仪,德国Bruker公司产.

1.2 目标产物 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的合成

1.2.1 合成路线图 非对称双阳离子型离子液体($[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$)合成路线见图1.

1.2.2 中间体N-(5-溴-戊基)-吡啶鎓溴盐(a)的合成 称取57.5 g 1,5-二溴戊烷于三口烧

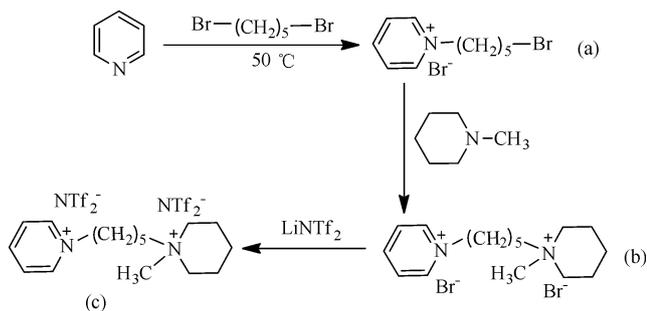


图1 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的合成路线

瓶中,4 g 吡啶于恒压滴定管中. 边搅拌边将1-甲基哌啶逐滴滴入三口烧瓶中,滴加时间控制在2~3 h,50 °C反应8 h. 将反应液减压抽滤得到滤饼,用20 mL 乙酸乙酯洗涤滤饼3次,然后将滤饼放入真空干燥箱干燥至恒重,得到白色固体产物15.45 g,即中间体a,收率90.0%.

1.2.3 1-(吡啶鎓基)-5-(1-甲基哌啶鎓)戊烷溴盐(b)的合成 称取6.2 g 中间体a与2.8 g 1-甲基哌啶于四口烧瓶中,加入10 mL 无水甲醇作溶剂,加热搅拌,64 °C反应5 h. 减压蒸馏除去无水甲醇,得到白色固体粗产物,将所得物质用20 mL 乙酸乙酯洗涤3次后,放入真空干燥箱干燥至恒重,得到白色固体产物8.29 g,即中间体b,收率93.0%.

1.2.4 目标产物 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的合成 称取4.1 g 中间体b和5.7 g LiNTf₂,分别溶解到20 mL 水中,再将2种水溶液混合均匀,在室温下磁力搅拌6 h,然后静置使液体分层. 收集下层液体,用20 mL 蒸馏水洗涤3次后,将其置于真空干燥箱干燥至恒重,得目标产物8.22 g,收率97.0%.

1.3 红外及核磁的表征

采用红外光谱仪对目标产物进行分析,将 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 用KBr压片法,经美国Nicolet 5700红外光谱仪在4 000~400 cm⁻¹条件下扫描,每个试样扫描3次,得到其红外光谱图.

¹H NMR表征采用Avance 300型核磁共振仪(400 MHz),以DMSO为溶剂、四甲基硅烷为内标.

1.4 热稳定性测定

取目标产物样品约10 mg加入Al₂O₃坩锅中,

高纯氮气流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温范围为 $298.15 \sim 1073.15 \text{ K}$, 升温速率分别为 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 结构确定

对目标离子液体 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 进行了 IR 和 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) 表征. 图 2 为 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的 IR 图. 由图 2 可知, 2966 cm^{-1} 是 1-甲基哌啶和 1-甲基吡咯烷上 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰; 2862 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰; 1346 cm^{-1} 是哌啶环上 C-N 特征吸收峰; 1178 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} 是 NTf_2^- 中 $\text{S}=\text{O}$ 的特征吸收峰.

图 3 为 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图, 氢原子的化学位移和氢原子的数目归属如下:

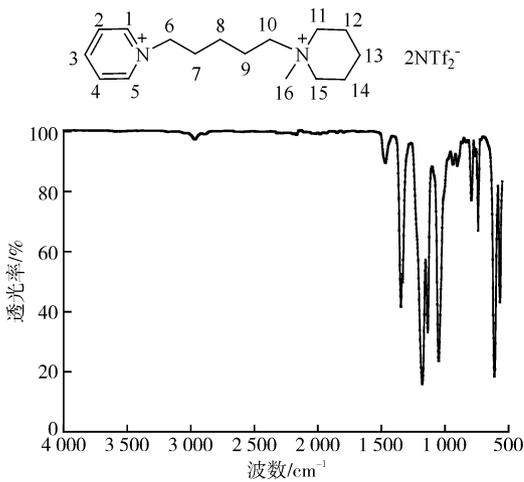


图 2 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的 IR 图

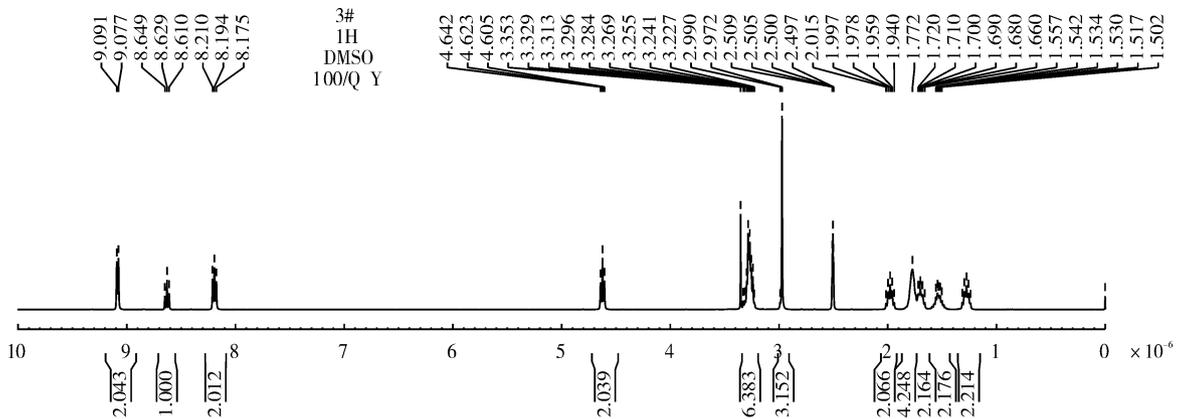


图 3 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的 $^1\text{H NMR}$ 图

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ ($\times 10^{-6}$): 1.25 δ (m, 2H, 13- CH_2), 1.53 δ (m, 2H, 12- CH_2), 1.70 δ (m, 2H, 14- CH_2), 1.77 δ (s, 4H, 8, 9- CH_2), 1.97 δ (m, 2H, 7- CH_2), 2.98 δ (m, 3H, 16- CH_3), 3.30 δ (m, 6H, 10, 11, 15- CH_2), 4.62 δ (t, 2H, 6- CH_2), 8.20 δ (t, 2H, 2, 4-H), 8.62 δ (t, 1H, 3-H), 9.08 δ (m, 2H, 1, 5-H).

2.2 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的热稳定性分析

图 4 为 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的 TG-DTG 曲线. 由图 4 可知, $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 只有 1 个失重过程, 其初始分解温度 (T_{onset}) 为 647.189 K , 最大热分解温度 (T_m) 为 725.189 K , 分解终止温度为 799.189 K . 在 647.189 K 之前有轻微失重 (2%), 这是由离子液体中微量的杂质挥发导致的^[11]. 在 $647.189 \sim 799.189 \text{ K}$, 失重约为 96.7%, 这是由离子液体阳离子部分吡啶鎓、1-甲基哌啶鎓、连接基碳链及双三氟磺酰亚胺盐阴离子分解引起的. 残余质量约为 1.2%, 残余物为黑色物质, 是离子液体碳化的结果. 与对称双阳离子型离子液体 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的 $T_{\text{onset}} = 605.85 \text{ K}$ 相比, 本文合成的非对称双阳离子型离子液体的 T_{onset} 提高了 42 K , 表现出更好的热稳定性.

2.3 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$ 的热分解动力学分析

采用 Friedman 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法对不同升温速率下的升温曲线进行动力学分析, 得到相应的活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 和指前因子 A/s^{-1} .

2.3.1 Friedman 法 Friedman 法是一种微分多加热速率法, 该法直接对本征动力学公式移项并进行对数运算, 其公式为

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \beta \right] = \ln [A f(\alpha)] - \frac{E}{RT}$$

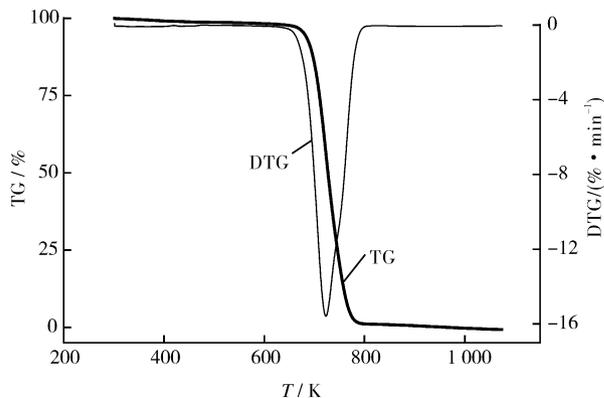


图4 [PyC₅Pi][NTf₂]₂ 的 TG-DTG 曲线

式中, β 为升温速率, R 为普适气体常量, α 为质量损失分数, $f(\alpha)$ 为反应机理函数. 在 α 一定的情况下, $\ln[(d\alpha/dT)\beta]$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 根据斜率可求得 E .

图5为由Friedman法获得的[PyC₅Pi][NTf₂]₂的 E 和 $\lg A$ 随 α 变化的曲线. 由图5可知, 在 $0.2 < \alpha < 0.8$ 范围内, E 和 $\lg A$ 随 α 增大逐渐增大, 此阶段 E 变化较大. 由Friedman法可得该离子液体 $E = 161.03 \text{ kJ/mol}$, $\lg A = 9.27$.

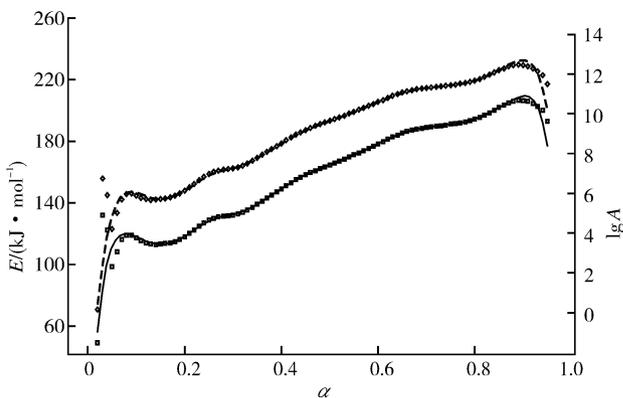


图5 Friedman法 E 和 $\lg A$ 随 α 的变化曲线

2.3.2 Ozawa-Flynn-Wall 法分析 Ozawa-Flynn-Wall法是在假定对于任意的转化率 α , 机理函数 $f(\alpha)$ 不随升温速率 β 变化而发生改变的前提下, 提出的一种非模型的等转化率方法, 其基本方程为

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 5.3305 - \frac{1.0516E}{RT}$$

此法在固定转化率下, 用 $\ln \beta$ 对 $1/T$ 作图, 可由直线斜率得到 E 值. 图6为Ozawa-Flynn-Wall法获得的[PyC₅Pi][NTf₂]₂的 E 和 $\lg A$ 随 α 变化的曲线. 由图6可知, 在 $0.2 < \alpha < 0.8$ 范围内, E 和 $\lg A$ 随 α 变化曲线平坦, 此阶段 E 变化不大. 由Ozawa-Flynn-Wall法可得该离子液体 $E = 159.16 \text{ kJ/mol}$,

$\lg A = 9.07$.

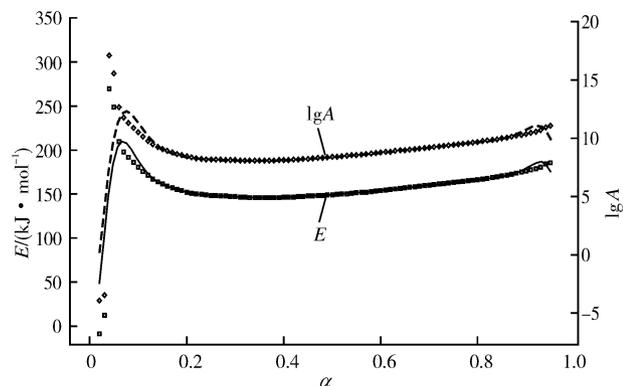


图6 Ozawa-Flynn-Wall法 E 和 $\lg A$ 随 α 的变化曲线

表1为Friedman法和Ozawa-Flynn-Wall法计算的热分解动力学参数. 由表1可知, 利用2种方法求得的 E 值和 $\lg A$ 值都非常接近. 由此可以判断, 这2种方法计算出的 E 与 $\lg A$ 是比较合理的. 因此, 由等转化率法求出平均 E 为 160.10 kJ/mol , 平均 $\lg A$ 为 9.17 .

表1 Friedman法和Ozawa-Flynn-Wall法求解的动力学参数

α	Friedman法		Ozawa-Flynn-Wall法	
	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$
0.1	117.39	5.89	180.85	10.51
0.2	118.03	6.13	152.35	8.43
0.3	132.03	7.24	147.09	8.12
0.4	149.08	8.52	146.33	8.12
0.5	164.70	9.64	149.33	8.39
0.6	178.30	10.59	153.98	8.76
0.7	188.92	11.30	160.02	9.22
0.8	194.29	11.67	166.39	9.69
0.9	206.50	12.44	176.07	10.39
平均	161.03	9.27	159.16	9.07

2.4 [PyC₅Pi][NTf₂]₂ 热分解机理模型函数的确定

采用Netzsch TA4热分析动力学软件中的多元非线性回归找出最合理的热分解机理模型函数^[12]. 通过多元非线性拟合, 以拟合的好坏程度并结合其他相关信息来推断最可能的变化过程和机理, 最终确定该离子液体热分解过程各动力学参数, 从而得到动力学三因子^[13-14]. 选取最佳动力学模型的依据是选择相关系数最大的机理模型函数.

表2为多元非线性回归得到的热分解动力学参数. 由表2可知, 其最佳动力学模型为 C_nB , 反应为自催化反应, $n = 1.5926$, $K_{cat} = 5.6027$, 所对应的热

分解机理模型函数为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.5926} (1 + 5.6027\alpha)$. 该函数所对应 $E = 169.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A = 9.59$, 与 Friedman 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法所得结果接近.

表2 多元非线性回归得到的热分解动力学参数

模型	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	相关系数	n	$\lg K_{\text{cat}}$	F_{exp}	$F_{\text{crit}}(0.95)$
C_n	169.71	9.59	0.999 1	1.592 6	0.748 4	1.00	1.08
C_1	174.69	10.13	0.998 9		0.293 3	1.14	1.08
F_n	187.93	11.19	0.998 8	0.913 1		1.20	1.09
F_1	192.57	11.54	0.998 3			1.21	1.09

3 结论

运用分子设计理论,合成了一种非对称双阳离子型离子液体,采用 IR 和 ^1H NMR 对合成的物质进行表征,确认其为目标产物 $[\text{PyC}_5\text{Pi}][\text{NTf}_2]_2$. 采用非等温热重分析研究了高纯氮气下该离子液体的热稳定性,其初始分解温度为 647.189 K,最大热分解温度为 725.189 K,热稳性较好. 利用 Friedman 法和 Ozawa-Flynn-Wall 法 2 种等转化率法得到其热分解动力学参数,其中平均活化能为 160.10 kJ/mol,平均对数指前因子为 9.17. 多元非线性回归法确定了该离子液体的热分解机理模型函数为: n 级自催化反应(C_nB), $n = 1.5926$, $K_{\text{cat}} = 5.6027$, 所对应的热分解机理模型函数为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.5926} (1 + 5.6027\alpha)$, 相应的 $E = 169.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A = 9.59$, 与等转化率法所得结果相近.

参考文献:

[1] Rogers R D. Materials science: reflections on ionic liquids [J]. Nature, 2007, 447(7147): 917.
 [2] 张锁江. 离子液体与绿色化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
 [3] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future [J]. Science, 2003, 302(5646): 792.
 [4] Liu Q B, van Rantwijk F, Sheldon R A. Synthesis and application of dicationic ionic liquids [J]. Journal of Chemi-

cal Technology and Biotechnology, 2006, 81(3): 401.

- [5] Zeng Z, Phillips B S, Xiao J C, et al. Polyfluoroalkyl, polyethylene glycol, 1, 4-bismethylenebenzene, or 1, 4-bis-methylene-2, 3, 5, 6-tetrafluorobenzene bridged functionalized dicationic ionic liquids: Synthesis and properties as high temperature lubricants [J]. Materials Chemistry, 2008, 20(8): 2719.
 [6] Kaemae M, Lahtinen M, Hakkarainen P L, et al. Physico-chemical properties of new dicationic ether-functionalized low melting point ammonium salts [J]. Australian Journal of Chemistry, 2010, 63(7): 1122.
 [7] Li X J, Bruce D W, Shreeve J M. Dicationic imidazolium-based ionic liquids and ionic liquid crystals with variously positioned fluoro substituents [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(43): 8232.
 [8] Su T T, Jiang H, Gong H. Thermal decomposition and dehydration kinetic studies on hydrated $\text{Co}(\text{II})$ methane-sulfonate [J]. Thermochimica Acta, 2005, 435(1): 1.
 [9] Grause G, Ishibashi J, Kameda T, et al. Kinetic studies of the decomposition of flame retardant containing high-impact polystyrene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(6): 1129.
 [10] 梁蕊, 杨美荣, 周庆祥. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的热分解动力学研究 [J]. 化学世界, 2010, 51(10): 594.
 [11] Liang R, Yang M R, Xuan X P. Thermal stability and thermal decomposition kinetics of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(5): 736.
 [12] Padhi S K. Solid-state kinetics of thermal release of pyridine and morphological study of $[\text{Ni}(\text{ampy})_2(\text{NO}_3)_2]$; ampy = 2-picolyamine [J]. Thermochimica Acta, 2006, 448(1): 1.
 [13] 张堃, 林少琨, 林木良. 热分析动力学多元非线性拟合法简介及其应用 [J]. 现代科学仪器, 2002(5): 15.
 [14] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S, et al. Computational aspects of kinetic analysis (Part A): The ICTAC kinetics project-data, methods and results [J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1): 125.

固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其聚合研究述评

刘瑞雪¹, 段瑞卿¹, 岳英英², 张晓静¹, 方少明¹

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:综观国内外学者近年对固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其聚合的研究,相关理论有界面理论和接触角理论,对其影响因素的分析主要有固体颗粒浓度、水相 pH 值和水相电解质. 研究者已经将 SiO₂, Laponite 粘土, 磁铁矿等一系列无机固体颗粒成功地应用于 Pickering 乳液中,并制备出一系列性能各异的材料,但研究工作仍存在一些不足,如忽略固体颗粒的电性质对 Pickering 乳液的影响,对 Pickering 乳液的片状胶体颗粒稳定剂的研究不系统等. 制备受单体影响小、性能稳定的新型 Pickering 乳液聚合稳定剂,从而不断丰富 Pickering 乳液及其聚合技术将是未来研究的热点.

关键词:固体颗粒;稳定剂;Pickering 乳液聚合

中图分类号:TQ630.4⁺3;O648.2⁺3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.004

Research progress review of solid particles stabilized Pickering emulsion and polymerization

LIU Rui-xue¹, DUAN Rui-qing¹, YUE Ying-ying², ZHANG Xiao-jing¹, FANG Shao-ming¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Recent advances in Pickering emulsion stabilized by solid particles and Pickering emulsion polymerization were reviewed. It pointed out that the main stability theories of Pickering emulsion were the interface theory and the contact angle theory. The influence factors of Pickering emulsion included solid particle concentration, pH value and the type of electrolyte, etc. SiO₂, Laponite and magnetite had been commonly used as solid stabilizers in Pickering emulsion polymerization. The shortages on Pickering emulsion research were also pointed out, such as neglecting the influence of electrical properties of solid particles and deficient research on lamellar colloidal particles as Pickering emulsion stabilizer. Preparing the new Pickering emulsion less affected by monomer with stable properties, so as to enrich Pickering emulsion and its joint technology will be the research focus in the future.

Key words: solid particles; stabilizer; Pickering emulsion polymerization

收稿日期:2014-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21271159;21474092);教育部留学回国人员科研启动基金项目(002422)

作者简介:刘瑞雪(1971—),女,河南省范县人,郑州轻工业学院特聘教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

通信作者:方少明(1963—),男,河南省汝南县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

0 引言

传统乳液聚合中添加的小分子表面活性剂常常会严重影响乳液的后期应用,如成膜性^[1]、生物/环境毒性^[2]等.人们发现,用环境友好的固体颗粒代替小分子表面活性剂,所得乳液能够解决上述问题^[3].W. Ramsden^[4]最早发现用胶体尺寸的固体颗粒代替小分子表面活性剂可以获得更为稳定的乳状液.S. U. Pickering^[5]首先对此类乳液体系进行了系统研究,提出了稳定机理,人们把这种特殊的乳液及其聚合方法称为 Pickering 乳液和 Pickering 乳液聚合.

与传统乳液相比, Pickering 乳液具有独特的优势^[3]: 1) 无污染,对环境友好; 2) 明显减少有机乳化剂的用量,降低了成本; 3) 对人体的毒害作用比有机表面活性剂小; 4) 乳液具有较强的稳定性,不易受盐、pH 值、油相组成及温度的影响.因此,近几十年来许多学者对纳米颗粒稳定的 Pickering 乳液在医药、化妆品、食品和生物医药等领域的应用展开了广泛而细致的研究.本文拟就国内外固体颗粒稳定的 Pickering 乳液及其聚合的研究进展进行述评.

1 固体颗粒稳定的 Pickering 乳液的理论及影响因素

1.1 界面性理论

B. P. Binks 等^[6-7]研究认为,纳米或微米固体颗粒分散在油-水两相体系中,会自发在油-水界面形成单层或多层膜,能够有效地阻止液滴间因静电引力、空间结构、界面能等因素而发生的聚集,起到很好的稳定作用,这是目前研究领域公认的 Pickering 乳液稳定理论.T. Wang 等^[8]通过分子设计,使固体颗粒在界面处形成单层或多层膜,成功地制备出性能各异的聚合物纳米复合材料.固体颗粒稳定剂在油-水界面主要有以下 3 种分布方式^[9]:

1) 固体颗粒在油-水界面单层紧密排列分布.固体颗粒稳定剂被油-水两相所润湿,但主要被连续相所浸润.紧密排列的单层颗粒之间桥连在一起,起到空间位阻的作用,从而抑制分散液滴间的凝聚,这种情况在实际应用中比较少见.

2) 固体颗粒在油-水界面双层紧密排列分布.双固体颗粒层能够有效地阻止分散相液滴间的聚

集,当颗粒层主要分布于分散相液滴的最外表面时,即固体颗粒主要被连续相所润湿时,这种空间屏障作用主要取决于固体颗粒离开界面层的难易,因此从理论上讲,这种双颗粒层稳定效果更为明显.

3) 固体颗粒呈现胶体状聚集体分布.在这种情况下,固体颗粒以刚性的无序网状聚集体形式吸附到油-水界面,颗粒间相互吸引,整个体系形成连续相和分散相相互连接的聚集结构.

固体颗粒乳化剂的特点在于其在油-水界面的吸附热(吸附能)很大,一般认为颗粒在界面的吸附是不可逆的,一旦形成乳液则很难破乳,也就是说 Pickering 乳液具有更好的稳定性,而小分子有机表面活性剂稳定的乳液,长时间放置可能从界面处脱附,导致乳液破乳分层.

1.2 接触角理论

1923年,P. Finkle 等^[10]在对固体颗粒代替乳化剂的研究中发现,固体颗粒能够在液-液界面通过空间/静电作用有效地包裹分散相液滴,液滴稳定性取决于固体颗粒在两相间的润湿平衡.J. H. Schulman 等^[11]研究发现:当固体颗粒在油-水界面的接触角小于 90° 时,能够形成稳定的水包油(O/W)型乳液;当接触角大于 90° 时,能够形成稳定的油包水(W/O)型乳液;当接触角接近 90° 时,形成的乳液体系中各部分间粘结性最好,形成的乳液最稳定.B. P. Binks 等^[12]提出,如果固体颗粒完全被水相或油相润湿,则固体颗粒将会完全分散在水相或油相中而得不到稳定的乳液.一般来说,亲水性固体颗粒稳定剂如金属氧化物, SiO_2 , 黏土等($\theta < 90^\circ$)能形成稳定的 O/W 型乳液;憎水性固体颗粒稳定剂如碳($\theta > 90^\circ$)能形成稳定的 W/O 型乳液^[13].

1.3 固体颗粒浓度的影响

对于传统有机表面活性剂稳定的乳液,随着表面活性剂浓度的升高,乳液液滴粒径不断减小,直至表面活性剂形成增溶胶束.固体颗粒稳定的 Pickering 乳液与表面活性剂稳定的乳液具有相似的性能,即在一定的条件下,随着固体颗粒稳定剂用量的增大, Pickering 乳液液滴尺寸不断减小,至最后稳定在某一定值.

R. Aveyard 等^[14]研究 SiO_2 为固体颗粒稳定剂稳定的 Pickering 乳液,发现:当 SiO_2 质量小于 3% 时, SiO_2 颗粒全部吸附在油-水界面;随着 SiO_2 含量的增加, Pickering 乳液液滴粒径减小,若 SiO_2 含量增加 10 倍,则 Pickering 乳液液滴尺寸减至原来

的 1/8 左右;当 SiO_2 含量增大到一定浓度后,未吸附于界面处的 SiO_2 颗粒进入到连续相中,增大了连续相的黏度,从而能够有效地阻止油滴的聚集,提高 Pickering 乳液的稳定性. F. Yang 等^[15] 研究片状纳米黏土颗粒作为稳定剂的 Pickering 乳液也发现,当固体颗粒稳定剂浓度增大到一定程度后, Pickering 乳液液滴尺寸基本不变,但水相黏度增大,乳液呈现类凝胶状,提高了乳液的分散稳定性.

1.4 水相 pH 值的影响

固体颗粒的界面吸附性能受水相 pH 值影响很大,多数的研究者使用调节水相 pH 值的方法来控制固体颗粒表面的润湿性,从而控制固体颗粒稳定乳液的稳定性和类型. F. Yang 等^[16] 研究了水相的 pH 值对片状 LDHs 固体颗粒稳定乳液性质的影响,他们指出,不改变颗粒表面润湿性,通过改变水相的 pH 值也可以控制颗粒表面的电位,从而可以促进或抑制固体颗粒在水/油界面的吸附:当 $\text{pH} = 9.3$ 时,吸附于界面的固体颗粒非常少;当 $\text{pH} = 10.2$ 时,可以在水/油界面形成一层完整的固体颗粒膜;当 $\text{pH} = 11.03$ 时,界面处形成了多层颗粒膜;当 $\text{pH} = 11.98$ 时,界面处形成的颗粒膜厚度增加;当 pH 增至 12.45 时,界面膜内颗粒变得很疏松. 对于电荷稳定的胶体分散体系来说,通过调节体系的 pH 值,可以降低固体颗粒的表面电位,从而促进固体颗粒在界面处的吸附,提高 Pickering 乳液的稳定性. 通过这项技术,可以在液滴表面制备固体颗粒胶囊或在水/油界制备纳米颗粒薄膜等新型材料.

1.5 水相电解质的影响

固体颗粒稳定剂会随着水相中电解质的加入表面性质发生改变,导致絮凝和聚沉现象^[15],严重影响乳液的稳定性. T. R. Briggs^[17] 研究发现,当颗粒轻微絮凝时,能制备出稳定的 Pickering 乳液,但颗粒完全絮凝时,不能制备出稳定的 Pickering 乳液. 在研究片状无机固体颗粒稳定的 Pickering 乳液时,得到了与之不同的结论. N. P. Ashby 等^[18] 研究了水相电解质对带负电荷的片状锂皂土黏土固体颗粒稳定的乳液的影响,发现这类黏土颗粒制备的水包油型乳液在黏土颗粒完全絮凝时,才有较好的稳定性. 体系中加入适量的无机盐,增大了颗粒的吸附能,提高了颗粒的憎水性,使得较小的固体颗粒絮凝在一起形成较大颗粒. 因此,对这类片状无机固体颗粒稳定的 Pickering 乳液,通常以加入盐作为助稳定剂,以提高乳液的稳定性.

2 Pickering 乳液聚合中常用的固体颗粒稳定剂

近 20 年来,随着纳米材料的应用发展,越来越多的学者对 Pickering 乳液聚合法制备功能性纳米粒子进行了深入细致的研究. 一系列的固体颗粒 (SiO_2 , Laponite 黏土,氧化石墨烯,磁铁矿, ZnO 和纳米聚合物颗粒等)都能够成功地稳定 Pickering 乳液液滴,通过不同的聚合技术(如乳液聚合、分散聚合及悬浮聚合等)制备形态各异的复合微粒.

2.1 SiO_2

改性后的 SiO_2 颗粒具有良好的性质,被多个研究小组作为 Pickering 乳液的固体颗粒稳定剂进行研究. M. J. Precy 等^[19] 利用 4-乙烯吡啶(4-VP)中氮原子与硅中羟基之间的相互作用,以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯为单体,经 Pickering 乳液聚合制备了稳定的“葡萄干面包型”纳米复合材料. 结果表明,聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯均不能与 SiO_2 形成稳定的纳米复合材料,因此 4-VP 是一种必不可少的桥连共聚单体. 相似结构的弱碱性单体 2-乙烯吡啶(2-VP) ($\text{pK}_{\text{a}2-\text{VP}} = 4.92$, $\text{pK}_{\text{a}4-\text{VP}} = 5.62$) 与 SiO_2 之间的作用力较弱,空间位阻大,不易吸附在 SiO_2 表面,从而导致 SiO_2 和有机组分相互分离,无法获得复合结构的纳米材料.

F. Tiarks 等^[20] 采用 Pickering 微乳液聚合法制备了草莓型聚合物- SiO_2 纳米复合材料. 反应体系的 pH 值(最佳 $\text{pH} = 10$)、4-VP 添加量(最佳量为 16%)及液滴-固体颗粒间的相互作用等,对形成稳定的纳米复合颗粒具有至关重要的作用. 调节 SiO_2 和 4-VP 的添加量,可以将纳米复合颗粒的粒径控制在 120~220 nm 之间,用氢氟酸(HF)对得到的复合材料进行刻蚀,证明 SiO_2 附在聚合物粒子的表面. 由于 SiO_2 表面硅羟基的存在,使得 SiO_2 具有极强的吸水性. 然而作为 Pickering 乳液的稳定剂, SiO_2 表面的润湿性直接影响颗粒在油/水界面的组装及乳液的稳定性. 如何对 SiO_2 表面进行改性,使其具有较好的润湿性又能很好地吸附于材料表面,将是以后研究的重点.

2.2 Laponite 黏土

Laponite 是一种人工合成的、结晶结构和化学组成类似于天然锂蒙脱石(Hectorite)的纳米圆片状硅酸镁锂产品. Laponite 直径为 25~35 nm,厚度约

为 1 nm, 表面积较大约为 350 m²/g, 在水中剥离分散成无色透明状的胶体分散液^[21], 已广泛应用于精细化工、化工新材料、农业、环保等领域. 研究表明^[22-23], 将 Laponite 加入高分子材料中能够明显改善材料的力学和热稳定性.

D. J. Voorn 等^[24]首次在反相乳液聚合中使用有机物改性的片状 Laponite 来稳定丙烯酸胺水溶液(AAm)和甲基丙烯-β-酸羟乙酯液滴, 制备的纳米复合材料的粒径为 700~980 nm. F. F. Fang 等^[25]使用易剥离、疏水的片状黏土(Cloisite 15 A/MMT15)作为反相 Pickering 乳液聚合的稳定剂来制备聚苯胺-黏土混合纳米复合材料. 结果显示, 片状的黏土包裹在聚合物颗粒的表面, 复合颗粒的粒径分布较宽. R. F. Teixeira 等^[26]以 Laponite 为固体颗粒稳定剂, 用 Pickering 乳液聚合技术制备了一系列室温下固化成膜的柔性纳米复合颗粒.

S. Cauvinet 等^[27]用未改性的 Laponite 作为稳定剂, 运用 Pickering 微乳液聚合法制备黏土包裹 PS 的纳米复合材料, 与未添加 laponite 的纳米复合材料相比, 添加了 Laponite 的材料的机械性和热性能得到明显提高. 在反应体系中添加 NaCl, 降低了 Laponite 的 zeta 电位, 促使其稳定分布在油-水界面, 形成稳定的 O/W 型 Pickering 乳液聚合场所.

研究者对于 Laponite 的界面吸附及其稳定的 Pickering 乳液的研究主要集中于考察颗粒的润湿性(通常用三相接触角 θ 表示), 大多忽略了电性质对界面吸附和乳液性质的影响^[28]. 相信随着研究的深入, 研究者对于 Laponite 稳定乳液的机理及影响因素将会越来越重视.

2.3 氧化石墨烯

石墨烯具有良好的导电、导热和机械性能, 可广泛应用于晶体管、电池、聚合物掺杂材料中^[29]. 基于石墨烯聚合物复合材料的制备正在引起广大研究者的关注, Pickering 乳液聚合反应已成为一种制备有机/无机复合材料的方法, 用来制备石墨烯/聚合物复合材料. 也有越来越多的研究者对氧化石墨烯稳定的 Pickering 乳液进行研究, M. M. Gudarzi 等^[30]使用氧化石墨烯(GO)作为 Pickering 乳液聚合的稳定剂, 制备了聚合物-石墨烯纳米复合颗粒. 结果显示, GO/MMA 的比例 $\geq 4\%$ (质量分数)时, 可以得到稳定的纳米复合颗粒. 该纳米复合颗粒的形貌特征与 Laponite 包覆的纳米复合颗粒形貌相似. J. Sun 等^[31]通过 GO 稳定的 Pickering 乳液聚

合制备出 GO 包覆聚苯胺的纳米复合颗粒, 与单纯聚苯胺相比, 复合颗粒拥有较高的初始电容及较好的循环稳定性. 笔者通过红外光谱分析得知, GO 与聚苯胺是通过氢键、 $\pi-\pi$ 键相互作用连接在一起的.

2.4 磁铁矿

磁性聚合物颗粒因其具有顺磁性被广泛应用于环境、医药及微生物等领域的分析研究. 当使用磁铁矿纳米粒子作为 Pickering 乳液稳定剂时, 能够制备出对外部磁场变化响应的纳米复合材料, 但磁铁矿颗粒易聚集在一起, 因此在反应时需要对其进行预处理. Z. Xu 等^[32]以磁铁矿改性的 PMMA 为壳包裹在 PS 核的表面, 两者之间通过羧基(磁铁矿改性的 PMMA)与咪基(偶氮二异丁脒盐酸盐)之间的静电相互作用连接在一起, 采用 Pickering 乳液聚合技术, 制备出草莓型的磁铁矿-PS 纳米复合颗粒, 其颗粒尺寸在 200~600 nm 之间, 扫描电子显微镜证实, 大量的磁铁矿附着在 PS 纳米微球表面, 这种复合材料表现出超强的顺磁性. 在过去几十年里, 研究人员制备出了不同的磁性聚合物粒子, 目前, 使用天然或者合成的磁性物质包裹在聚合物表面制备磁性聚合物粒子, 是较简单和通用的方法, 但这种方法制备的磁性聚合物粒子, 其大小和形状难以控制, 而使用 Pickering 乳液法制备的磁性复合聚合物粒子则容易控制产品的大小和形状, 但这方面的报道较少. 相信随着研究的深入, 会有更多的研究者使用 Pickering 乳液法制备各种功能的磁性聚合物材料.

2.5 ZnO

ZnO 是一种宽禁带半导体, 拥有较高的光学透明度、近紫外光辐射性及良好的电导性和压电性, 因此, 被广泛应用于光电子、化妆品等领域^[33], 人们也将其用于 Pickering 乳液的稳定剂进行研究. J. H. Chen 等^[34]成功制备出 PS-ZnO 纳米复合材料, 并研究了水溶性引发剂对纳米复合颗粒形貌的影响. 研究表明, 采用油溶性的 AIBN 引发剂, 所制得的纳米复合材料结构为 ZnO 包覆 PS 核; 采用水溶性的引发剂(如 KPS), 由于成核的地点由单体液滴转移到水相, 制备的纳米复合颗粒为 ZnO 镶嵌在 PS 之间的特殊形貌. 目前, 使用 ZnO 作为 Pickering 乳液的稳定剂的报道较少. 随着研究的深入, ZnO 会越来越地应用于 Pickering 乳液的稳定剂, 而 ZnO 纳米复合材料也将会得到更广泛的应用.

2.6 纳米聚合物颗粒

各向异性或 Janus 等聚合物固体颗粒具有两亲性,很容易吸附在油-水界面,成为 Pickering 乳液的稳定剂。因此,在聚合物颗粒作为 Pickering 乳液的稳定剂中,两亲性的聚合物颗粒是比较受关注的。

T. Li 等^[35]在 Pickering 乳液聚合中使用两亲性的交联聚合物颗粒(聚(甲基丙烯酸十八酯-co-丙烯酸酰胺-co-丙烯酸))稳定苯乙烯液滴,由 γ 射线引发聚合,随着反应的进行,聚合物颗粒包裹的苯乙烯液滴逐渐减小并消失,最终形成聚合物颗粒为壳的聚苯乙烯纳米复合颗粒。C. H. Wu 等^[36]采用导电聚合物聚乙烯二氧噻吩作为固体颗粒稳定剂来制备聚苯乙烯-聚乙烯二氧噻吩纳米复合材料,其制备的薄膜和纯聚乙烯二氧噻吩材料具有相同的导电性,可使用聚(苯乙烯-co-丙烯酸丁酯)和材料相互混合来克服其自身弹性不好的缺点。

由于聚合物粒子的独特性,其可溶胀或溶解在单体中,所以聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液通常表现出与无机颗粒稳定的 Pickering 乳液不同的性质。由于合成条件较严格,聚合物颗粒稳定的 Pickering 乳液的应用受到了很大的限制。因而,制备受单体影响小、性能稳定的新型聚合物 Pickering 乳液稳定剂将会是未来研究的热点。

3 结语

在 Pickering 乳液体系中,固体颗粒可作为单体液滴的稳定剂,也可作连续相中的聚合点,提高固体颗粒与液滴或聚合物之间的相互作用对于 Pickering 乳液的稳定性至关重要。人们已经将 SiO_2 , Laponite, 磁铁矿等一系列无机固体颗粒成功地应用于 Pickering 乳液中,并制备出一系列性能各异的材料,但还需要进行更加细致的研究才能使材料的性能得到不断改进和完善,例如对 SiO_2 的表面改性等。研究者虽然对 Pickering 乳液展开了大量的研究工作,但仍存在一些不足:一方面,大部分研究工作主要围绕胶体颗粒的润湿性开展,忽略了颗粒的电性质对乳液的影响;另一方面,对 Pickering 乳液的片状胶体颗粒稳定剂研究并不系统,有待深入探讨。随着对 Pickering 乳液研究的深入和对功能化复合材料需求量的增加,越来越多的纳米/微米级固体颗粒将被用作 Pickering 乳液的稳定剂,从而不断丰富 Pickering 乳液及其聚合技术, Pickering 乳液及聚合将广泛走进生产应用中。

参考文献:

- [1] 王小妹,卢保森. 反应型乳化剂对苯丙微皂乳液聚合及性能的影响[J]. 涂料工业,2006,36(1):12.
- [2] 魏福祥,郝莉莉,王金梅. 表面活性剂对环境的污染及检测研究进展[J]. 河北工业科技,2006,23(1):57.
- [3] 杨飞,王君,蓝强,等. Pickering 乳状液的研究进展[J]. 化学进展,2009,21(7/8):1418.
- [4] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation) preliminary account[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1903, 72:156.
- [5] Pickering S U. Cxvii-emulsions[J]. Transactions on Journal of the Chemical Society, 2001, 91:1907.
- [6] Binks B P, Lumsdon S O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size [J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4540.
- [7] Binks B P, Fletcher P D I. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles [J]. Langmuir, 2001, 17(16): 4708.
- [8] Wang T, Keddie J L. Design and fabrication of colloidal polymer nanocomposites[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 147-148:319.
- [9] Dickinson E. Food emulsions and foams: stabilization by particles[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2010, 15(1/2):40.
- [10] Finkle P, Draper H D, Hildebrand J H. The theory of emulsification[J]. Journal of the American Chemical Society, 1923, 45(12):2780.
- [11] Schulman J H, Leja J. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces: Emulsions stabilized by solid particles (BaSO_4) [J]. Transactions of the Faraday Society, 1954, 50:598.
- [12] Binks B P, Fletcher P D I. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and 'Janus' particles [J]. Langmuir, 2001, 17(16):4708.
- [13] Binks B P. Particles as surfactants-similarities and differences[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2002, 7(1):21.
- [14] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100-102:503.
- [15] Yang F, Niu Q, Lan Q, et al. Effect of dispersion pH on the formation and stability of Pickering emulsions stabi-

- lized by layered double hydroxides particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2):285.
- [16] Yang F, Liu S, Xu J, et al. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(1):159.
- [17] Briggs T R. Emulsions with finely divided solids[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1921, 13(11):1008.
- [18] Ashby N P, Binks B P. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2:5640.
- [19] Percy M J, Barthet C, Lobb J C, et al. Synthesis and characterization of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites[J]. *Langmuir*, 2000, 16(17):6913.
- [20] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization[J]. *Langmuir*, 2001, 17(19):5775.
- [21] 陈强, 朱琳, 安会勇, 等. 明胶/锂藻土纳米复合材料的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(6):57.
- [22] 熊丽君, 胡小波, 刘新星, 等. 超拉伸聚合物-锂藻土纳米复合水凝胶[J]. *化学进展*, 2008, 20(4):464.
- [23] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(7):902.
- [24] Voorn D J, Ming W, Van Herk A M. Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6):2137.
- [25] Fang F F, Choi H J, Seo Y. Novel fabrication of polyaniline particles wrapped by exfoliated clay sheets and their electrorheology[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(1):285.
- [26] Teixeira R F, McKenzie H S, Boyd A A, et al. Pickering emulsion polymerization using Laponite clay as stabilizer to prepare armored 'soft' polymer latexes [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18):7415.
- [27] Cauvin S, Colver P J, Bon S A F. Pickering stabilized miniemulsion polymerization: Preparation of clay armored latexes [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(19):7887.
- [28] Yang Y F, Liu L, Zhang J, et al. PMMA colloid particles stabilized by layered silicate with PMMA-b-PDMAEMA block copolymer brushes [J]. *Langmuir*, 2007, 23(5):2867.
- [29] Yin G, Zheng Z, Wang H, et al. Preparation of graphene oxide coated polystyrene microspheres by Pickering emulsion polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394:192.
- [30] Gudarzi M M, Sharif F. Self assembly of graphene oxide at the liquid-liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(7):3432.
- [31] Sun J, Bi H. Pickering emulsion fabrication and enhanced supercapacity of graphene oxide-covered polyaniline nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2012, 81:48.
- [32] Xu Z, Xia A, Wang C, et al. Synthesis of raspberry-like magnetic polystyrene microspheres [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103(2/3):494.
- [33] Soosen S, Lekshmi B, George K. Optical properties of ZnO nanoparticles [J]. *SB Academic Review*, 2009, 16(2):57.
- [34] Chen J H, Cheng C Y, Chiu W Y, et al. Synthesis of ZnO/polystyrene composites particles by Pickering emulsion polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(10):3271.
- [35] Li T, Liu H, Zeng L, et al. Study of emulsion polymerization stabilized by amphiphilic polymer nanoparticles [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2011, 289(14):1543.
- [36] Wu C H, Chiu W Y, Don T M. Conductive composite particles synthesized via Pickering emulsion polymerization using conductive latex of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as stabilizer [J]. *Polymer*, 2012, 53(5):1086.

石墨烯基/金纳米复合材料制备及应用述评

彭东来^{1,2}, 张帅¹, 张治红^{1,2}, 何领好^{1,2}

- (1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:综观国内外对石墨烯基/金纳米复合材料的研究,其制备方法主要分为液相法和固相法,其中,液相化学还原法以其简单、高效而多为研究者所采用.在生物传感器应用方面,石墨烯基/金纳米复合材料用于检测重金属离子和目标蛋白质等.如何大规模制备结构、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯,有效地控制纳米粒子尺寸从而提高纳米粒子在石墨烯片上分散均匀性,以及拓展石墨烯基/金纳米复合材料用于生物传感器的应用领域是亟待解决的问题.

关键词:石墨烯;金纳米粒子;电化学生物传感器

中图分类号:TB333.2;TB383 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.005

Preparation and applications review of graphene-based/Au nano-composite

PENG Dong-lai^{1,2}, ZHANG Shuai¹, ZHANG Zhi-hong^{1,2}, HE Ling-hao^{1,2}

- (1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. He'nan Province Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Throughout research on graphene base/Au nano-composites at home and abroad, the main preparation methods were divided into liquid phase method and solid phase method. Among them, the liquid chemical reduction method wherewith simpleness and efficiency were adopted by the researchers. In biosensor application aspect, graphene base/Au nanoparticle composites were used for detection of heavy metal ions and the target protein, etc. How to prepare in large scale high quality graphene with controllable structure, thickness and size, effectively control the size of nanoparticles thereby so as to enhance the dispersion uniformity of nanoparticles on graphene sheets, and expand the application area of the graphene/Au nano-composites in biosensor are the urgent issues.

Key words: graphene; Au nanoparticle; electrochemical biosensor

0 引言

石墨烯是一种有优异结晶性的新型纳米材料,具有良好的电学、热力学及力学性质,近几年,其

理论研究、制备方法及功能化应用等都已成为国内外学者研究的热点^[1-3].石墨烯用于传感器,不但拥有碳纳米管绝大部分的优点,还避免了碳纳米管残留金属杂质的缺点.石墨烯表面带有一定量的含氧

收稿日期:2014-07-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51173172);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150003);郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006);郑州轻工业学院青年骨干教师资助项目(2014XGGJS005)

作者简介:彭东来(1981—),男,山西省怀仁县人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为生物质材料.

通信作者:何领好(1979—),女,河南省焦作市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

基团,有助于吸附和解离小分子,且能与小分子之间通过范德华力结合,可用于生物传感器基体材料,实现对生物小分子的固定吸附及检测^[4-6]。现研究较热的石墨烯基生物传感器有DNA生物传感器、核酸适体生物传感器等。

金纳米粒子的粒径尺寸约几nm到几十nm,稳定性好,具有良好的生物相容性和独特的光电性质,在生物传感器、生物标记和生物芯片等研究领域得到广泛应用^[7-10]。以金纳米粒子为探针,发展了多种重金属离子的分析检测方法。这些方法通常是把具有选择性识别的待测金属离子的分子(配体)修饰到金纳米粒子上,获得功能化金纳米粒子,当被测金属离子与金纳米粒子表面的配体发生作用时,金纳米粒子聚集状态发生改变,导致其光学性质发生改变,从而实现对金属离子的测定。

以金属、金属氧化物和绝缘的聚合物等附着的石墨烯代替无附着的石墨烯,可防止薄片在还原过程中重新堆叠,并形成一种新的以石墨烯为基础的纳米复合材料。由于金纳米粒子具有良好的导电性和生物相容性,因此石墨烯基/金纳米粒子复合材料广泛应用于传感器等领域。本文拟对石墨烯基/金纳米复合材料制备以及采用此材料作为敏感膜的生物传感器在生物检测方面的应用进行评述。

1 石墨烯和石墨烯基/金纳米复合材料的制备

1.1 石墨烯的制备

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子堆积而成的蜂窝状的二维平面结构^[11],单层石墨烯的厚度仅为0.35nm,是世界上最薄的二维材料。石墨烯的结构非常稳定,其边缘碳键不同,导电性能不同,据此可将其分为金属型和半导体型。

石墨烯的制备方法很多,常见的有机械剥离法、外延生长法、化学沉积法、氧化还原法^[12]。机械剥离法是利用机械力将石墨片从石墨晶体中一层一层地剥离下来从而得到石墨烯,K. S. Novoselov等^[1]就是以石墨为原料,用透明胶带剥离得到二维原子晶体材料石墨烯的,但这种方法可控性低,难以实现大规模生产;外延生长法是利用生长基质的原子结构长出石墨烯,这种方法成本比较高,且石墨烯薄片厚度不均;化学沉积法是在高温条件下使反应物裂解,裂解后的C在固态物质表层沉积并重新组合形成石墨烯片,这种方法可能是一种规模化

生产高质量、大尺寸石墨烯的有效方法。氧化还原法是通过氧化石墨烯进行还原从而得到石墨烯,是目前普遍采用的一种方法。根据改进Hummer法^[13]来制备氧化石墨烯,其基本原理是采用化学剥离的方法,使石墨在氧化的同时剥离成氧化石墨烯,而后使用水合肼、硼氢化钠等还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯。与前几种方法相比,该方法有望实现低成本、大批量制备石墨烯。然而,由于氧化石墨烯表面存在羟基、羧基等官能团,导致还原石墨烯结构存在缺陷,从而降低了石墨烯的导电性及电子传输的能力。因此,如何大规模制备结构、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯仍是一个亟待解决的问题。

1.2 石墨烯基/金纳米复合材料的制备

金纳米粒子是一种球形粒子,在520nm处有1个特征的紫外吸收峰。目前,其主要制备方法有物理法、化学法,其中物理法主要有真空蒸镀法、软着陆法、电分散法、激光消融法等,化学法主要有氧化还原法、电化学法、晶种法、微乳液法、相转移法、模板法和光化学法。制备石墨烯基/金纳米的方法大体分为液相法和固相法,研究者多采用液相化学还原法制备,也有用自组装法将金纳米与石墨烯复合的。W. J. Hong等^[14]先将制备好的石墨烯用1-吡啶酸功能化,接着用0.2 μm 的滤膜将过量的水合肼和1-吡啶酸除去,之后将粒径分布为2~6nm的金纳米(1mg/mL)与功能化的石墨烯(0.1mg/mL)共混,通过自组装的方式形成石墨烯基/金纳米复合材料,该复合材料可用于修饰电极,亦可作为生物传感器对尿酸等进行检测。该法在制备过程中使用了有毒的水合肼还原石墨烯,对于环境和人体健康带来危害,而且不利于体现石墨烯的生物相容性。R. Muszynski等^[15]通过化学还原法来制备石墨烯基/金纳米复合材料,先将石墨烯用十八硫醇功能化,将功能化的石墨烯分散在四氢呋喃溶液中并加入硼氢化钠,之后滴入0.05mL的氯金酸溶液搅拌15min,即得到金纳米修饰的石墨烯。通过扫描电镜可清晰观察到金纳米分散在石墨烯表面。该方法简单、快捷,利用金硫键之间的作用力将金纳米与石墨烯复合,能够提高石墨烯本身的导电性能,增加其生物相容性,有利于构建生物传感器。B. S. Kong等^[16]采用层层自组装的方式将金纳米与石墨烯复合。该法分2步,制备的氧化石墨烯通过真空过滤还原成石墨烯,而金纳米通过在石墨烯表面被还原成金离子,从而形成石墨烯基/金纳米复合材料。

这种制备方法简单,可以在石墨烯表面形成一层金纳米粒子层,如此反复可形成 LbL 膜,表征显示为立体多层夹心结构.这种石墨烯基/金纳米复合材料在生物传感器方面具有很大的应用潜力,可以用来检测探针 DNA 及重金属离子. X. Yang 等^[17]通过原位合成法,将石墨烯修饰上金纳米点,其基本原理与 R. Muszynski 的方法类似,也是通过金硫键的作用来修饰石墨烯.金纳米本身具有较好的生物相容性,可将有巯基的 DNA 接枝到金纳米上,同时利用石墨烯的大比表面积使其生物相容性能增强,因此提高了石墨烯基/金纳米复合材料在生物传感器领域的应用价值.与以上方法不同,李显昱等^[18]采用固相合成的方法,通过加热氯金酸和氧化石墨烯到 170 °C,得到石墨烯基/金纳米复合材料,该法制备的复合材料三维结构较好,比表面积大,在气相催化应用方面很有前景.

2 石墨烯基/金纳米复合材料在生物传感器方面的应用

与其他纳米材料相比,石墨烯具有良好的导电性、热稳定性、化学稳定性及大比表面积,已经作为一种良好的电化学传感材料用于传感器的构建,如用石墨烯基复合材料检测葡萄糖^[19]、多巴胺^[20]、细胞色素 C^[21]等.而金属纳米颗粒尤其是金纳米颗粒的尺寸、形状和结构控制以及相应的物理性质一直是材料科学以及相关领域的前沿热点.许多科研小组在金纳米颗粒应用方面已取得了重大成果,并且成功将其应用到生物、医学、信息存储等领域.因此,采用石墨烯与金纳米制备复合材料,在生物传感器方面的应用具有很好的前景.

2.1 用石墨烯基/金纳米复合材料作为生物传感器敏感膜检测重金属离子

由于工业技术的发展及城市人口的迅速增长,环境污染逐渐演化成为一个重大的社会问题,特别是重金属污染,对人类健康构成了很大的威胁.重金属离子毒性大、分布广、含量低、不易降解,长期在环境中分散存在,最终通过生物富集作用被动植物吸收,通过食物链进入人体,在人体内累积,导致各种疾病和机能紊乱,对人类的生存和健康产生严重的影响^[22-25].因此,建立一种能快速准确测定痕量重金属的方法具有重要的意义.

N. Zhou 等^[26]将离子液体功能化的石墨烯与金纳米粒子复合,采用阳极溶出法和示差脉冲伏安法

对 Hg^{2+} 电化学信号的变化进行检测,得到检测限为 0.03 nM 的电化学传感器. J. M. Gong 等^[27]研究发现,单分散的金纳米粒子与石墨烯复合可以提高溶出伏安法的检测灵敏度,对 Hg^{2+} 的检测限可达到 6×10^{-12} ,通过选择性实验发现,该种传感器可以直接用来检测水样,且具有高选择性. L. Zhu 等^[28]制备出一种可以同时检测 Cd^{2+} 和 Pd^{2+} 的石墨烯基/金纳米半胱氨酸电化学生物传感器,他们将石墨烯/金纳米/半胱氨酸复合材料涂敷在铂膜修饰的玻碳电极表面,使用方波阳极溶出伏安法对含有 Cd^{2+} 和 Pd^{2+} 的水溶液进行分析,得到 Cd^{2+} 检测限为 0.10 $\mu g/L$, Pd^{2+} 检测限为 0.05 $\mu g/L$,且具有良好的重复性.关于石墨烯基/金纳米复合材料用作传感器敏感膜来检测重金属的报道有很多,为石墨烯基/金纳米生物传感器的市场化提供了可靠的理论支持,也为环境中重金属离子的治理与监测提供了技术支持.

2.2 用石墨烯基/金纳米复合材料作为生物传感器敏感膜检测蛋白质

特殊序列 DNA 的检测是一个亟待解决的难题,人体基因的突变会带来极大的危害,通过探针 DNA 对错配碱基对序列的检测是目前电化学检测最有效的手段^[29].另外,应用核酸适体传感器可以对多种有害物质进行检测,例如多巴胺、抗坏血酸、尿酸、凝血酶等^[30-32].于是,快速、灵敏、价格低廉的检测手段应运而生.

金纳米具有较好的生物相容性,且它的存在可以使电信号增强,李蜀萍等^[33]通过金纳米粒子与石墨烯复合来修饰玻碳电极,得到一种采用电化学手段检测的 DNA 生物传感器.他们首先在玻碳电极表面修饰一层石墨烯,然后通过电化学方法在石墨烯表面沉积一层金纳米粒子,探针 DNA(含巯基)通过金硫键连接在金纳米粒子表面,以此来检测特殊序列的 DNA.该传感器的检测能够达到 3.5×10^{-13} M ($S/N=3$),且具有良好的选择性,能识别单碱基错配序列的靶 DNA.刘新等^[34]以柠檬酸钠为还原剂和稳定剂制备石墨烯基/金纳米粒子复合材料,该复合材料被柠檬酸钠羧基化后与末端氨基修饰的 DNA 发生键合,制备 DNA 探针,并以葱醌-2-磺酸钠(AQMS)为杂交指示剂,检测 DNA 序列的特异性.不同的是,文献[34]采用示差脉冲伏安法检测 DNA 链段之间的结合,实验结果表明 DNA 传感器具有较高的选择性.冯晓苗等^[35]采用水热合成法制

备石墨烯基/金纳米复合材料,并通过固定肌红蛋白检测过氧化氢的含量,其检测限可达 $0.05 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,且有很好的重复性、选择性和稳定性.由此可知,将金纳米与石墨烯复合不仅能够用于生物传感器还可以提高其灵敏度,是一种具有很好发展前景的复合材料.石墨烯基/金纳米复合材料被核酸适体修饰以后,不仅可以特异性吸附目标蛋白,也可以利用 DNA 碱基对与重金属离子之间的相互作用来对重金属离子进行特异性识别.如最近的研究发现, Hg^{2+} 可以与胸腺嘧啶 T 形成特定的 T— Hg^{2+} —T 碱基对错配结合, Ag^{+} 可以与胞嘧啶 C 形成特定的 C— Ag^{+} —C 键,从而使错配的 2 条 DNA 链形成双链结构,引起电化学的变化.戈芳等^[36]通过自组装法将修饰有二茂铁基团的富 T 序列有巯基标记的 DNA 核酸适体固定在金电极表面,得到一种检测 Hg^{2+} 的电化学生物传感器.当溶液中含有 Hg^{2+} 时, DNA 序列上的 T 会与 Hg^{2+} 特异性结合形成发卡结构,引起电极表面结构变化,导致具有电化学活性的二茂铁远离电极表面,进而引起电化学信号变化,采用示差脉冲伏安法来检测电化学信号,其检测限可达 0.1 nM .与电化学生物传感器相比, ICP-MS 对重金属的检测方便、灵敏、快捷、价格低,检测限更低,可以对多种重金属离子进行高分辨检测.

基底材料的选择,不仅影响目标分子的固定量,而且影响其检测灵敏性.石墨烯因具有良好的导电性、热稳定性、化学稳定性及高比表面,已经成为一种良好的用于传感器构建的电化学传感材料.以石墨烯作为基体材料与金纳米复合,能够充分利用石墨烯和金纳米的优点,两者的有效结合证明在生物传感器的构建和杂交检测中纳米粒子可以明显增强复合材料的灵敏度,提高其选择性.因此,对石墨烯基/金纳米复合材料的制备和性能研究引起了人们的广泛的关注,尤其是复合材料在生物传感器方面的应用具有长远的意义和广阔的发展前景.

3 结语

石墨烯可以与多种无机或有机组分复合制备功能性复合材料,这些复合材料不仅可以保持石墨烯独特的性能,还可能会基于协同效应诱导出新的性能.石墨烯基/金纳米生物传感器兼容了石墨烯和金纳米的优点,既具有良好的导电性能和生物相容性,而且检测灵敏度高,作为一种优异的电化学

敏感材料,被广泛应用于检测重金属和目标蛋白质等多种领域.然而,在石墨烯基/金纳米生物传感器的进一步发展过程中仍存在一些亟待解决的问题:1)作为复合材料的主要成分,石墨烯的需求量很大,如何大规模制备结构、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯仍是首先要解决的问题;2)复合材料的性能很大程度上取决于其微观结构,控制形成单分散的金纳米粒子条件苛刻,因此,如何更好更有效地控制金纳米粒子尺寸,提高金纳米粒子在石墨烯片上的分散均匀性是构建高性能石墨烯基/金纳米生物传感器的关键之一;3)进一步拓展该类传感器的应用领域,探索其在实际样品中实时监测的可能性.总之,石墨烯基/金纳米复合材料用于生物传感器的相关研究是一项具有挑战性的课题,也具有更高的实际应用价值和更广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science Magazine*, 2004, 306(5696): 666.
- [2] 邹辉,倪祥,彭盛霖,等.石墨烯基生物分子传感器件的第一性原理研究[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 250.
- [3] Bo Y, Yang H Y, Hu Y, et al. A novel electrochemical DNA biosensor based on graphene and polyaniline nanowires [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(6): 2676.
- [4] Feng L Y, Chen Y, Ren J S, et al. A graphene functionalized electrochemical aptasensor for selective label-free detection of cancer cells [J]. *Biomaterials*, 2011, 32(11): 2930.
- [5] Bo Y, Wang W Q, Qi J F, et al. A DNA biosensor based on graphene paste electrode modified with Prussian blue and chitosan [J]. *Analyst*, 2011, 136: 1946.
- [6] Lv W, Guo M, Liang M H, et al. Graphene-DNA hybrids: Self-assembly and electrochemical detection performance [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20(32): 6668.
- [7] Sonnichsen C, Reinhard B M, Liphardt J, et al. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles [J]. *Nature Biotechnol*, 2005, 23(6): 741.
- [8] Paciotti G F, Myer L, Weinreich D, et al. Colloidal gold: a novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery [J]. *Drug Delivery*, 2004, 11(3): 169.
- [9] El-Sayed I H, Huang X H, El-Sayed M A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: Applications in oral cancer [J]. *Nano Letters*, 2005, 5

- (5):829.
- [10] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(6):2115.
- [11] 张治红, 时宇, 刘顺利, 等. 氧化亚铜/石墨烯纳米复合材料的制备及性能研究[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2013, 28(2):44.
- [12] 张力, 吴俊涛, 江雷. 石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4):560.
- [13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1339.
- [14] Hong W J, Bai H, Xu Y X, et al. Preparation of gold nanoparticle/graphene composites with controlled weight contents and their application in biosensors[J]. *The Journal of Physical Chemistry (C)*, 2010, 114(4):1822.
- [15] Muszynski R, Seger B, Kamat P V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry (C)*, 2008, 112(14):5263.
- [16] Kong B S, Geng J X, Jung H T. Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions [J]. *Chemical Communications*, 2009, (16):2174.
- [17] Yang X, Xu M S, Qiu W M, et al. Graphene uniformly decorated with gold nanodots; in situ synthesis, enhanced dispersibility and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22):8096.
- [18] 李显昱. 石墨烯-金纳米颗粒复合材料的制备与表征[D]. 天津:天津大学, 2009:25-44.
- [19] Shan C S, Yang H F, Song J F, et al. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(6):2378.
- [20] Kima Y R, Bonga S, Kang Y J, et al. Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(9):2366.
- [21] Wu J F, Xu M Q, Zhao G C, et al. Graphene-based modified electrode for the direct electron transfer of cytochrome c and biosensing [J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12(1):175.
- [22] Vuković J, Avidad M A, Capitán-Vallvey L F. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination [J]. *Talanta*, 2012, 94:123.
- [23] Kazi T G, Jamali M K, Arain M B, et al. Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3):1391.
- [24] Fan J, Wu C L, Xu H Z, et al. Chemically functionalized silica gel with alizarin violet and its application for selective solid-phase extraction of lead from environmental samples [J]. *Talanta*, 2008, 74(4):1020.
- [25] 吴春来, 樊静. 石墨烯材料在重金属废水吸附净化中的应用 [J]. *化工进展*, 2013, 32(11):2668.
- [26] Zhou N, Li J H, Chen H, et al. A functional graphene oxide-ionic liquid composites-gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of Hg^{2+} [J]. *Analyst*, 2013, 138:1091.
- [27] Gong J M, Zhou T, Song D D, et al. Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury(II) [J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2010, 150(2):491.
- [28] Zhu L, Xu L L, Jia N M, et al. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115:471.
- [29] Drummond T G, Hill M G, Barton J K. Electrochemical DNA sensors [J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(10):1192.
- [30] Li H X, Wang Y, Ye D X, et al. An electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan based on MWNTs bridged mesocellular graphene foam nanocomposite [J]. *Talanta*, 2014, 127:255.
- [31] 张治红, 刘顺利, 康萌萌, 等. 核酸适体在自组装法制备石墨烯/金纳米复合薄膜上的固定及凝血酶的检测 [J]. *功能材料*, 2014, 45(9):09070.
- [32] Willemse C M, Tlhomelang K, Jahed N, et al. Metallo-graphene nanocomposite electrocatalytic platform for the determination of toxic metal ions [J]. *Sensors*, 2011, 11(4):3970.
- [33] 李蜀萍, 黄蕾, 张玉忠. 基于金纳米粒子/石墨烯修饰电极的电化学DNA阻抗传感器的制备 [J]. *安徽师范大学学报:自然科学版*, 2013, 36(4):347.
- [34] 刘新, 张纪梅, 代昭. 基于石墨烯-金纳米粒子复合材料的DNA生物传感器 [J]. *吉林大学学报:理学版*, 2013, 51(6):1164.
- [35] 冯晓苗, 闫真真. 石墨烯-金纳米复合材料:水热合成及在生物传感器中的应用 [J]. *无机化学学报*, 2013, 29(5):1051.
- [36] 戈芳, 曹瑞国, 朱斌, 等. 检测痕量 Hg^{2+} 的DNA电化学生物传感器 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7):1779.

烤烟物理特性与化学成分的典型相关分析

王建民¹, 孙意然¹, 李瑞丽^{1,2}, 杜阅光³, 李永正³

(1. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001;

3. 天昌国际烟草有限公司, 河南 许昌 461000)

摘要:为探索烤烟物理特性与化学成分的关系,检测了92种河南烤烟样品的6项物理指标和7项常规化学成分,并进行了简单相关分析和典型相关分析.结果表明:1)填充值与总糖、还原糖呈极显著负相关,与总氮、氯呈极显著或显著正相关;叶片厚度与总植物碱、总氮、氯呈极显著正相关,与总糖、还原糖呈极显著负相关;叶面密度与总植物碱、总氮呈极显著正相关,与总糖、还原糖呈极显著负相关;阴燃时间与还原糖、氯呈极显著或显著负相关;抗张强度与总植物碱、总氮、氯呈极显著或显著负相关,与总糖呈极显著正相关;平衡含水率与总糖、还原糖呈极显著正相关,与总植物碱呈极显著负相关.典型相关分析结果与简单相关分析基本一致,相关性显著的3对典型变量间的典型相关系数分别为0.817,0.538,0.524. 2)影响烤烟物理特性的常规化学成分主要有总植物碱、总糖、还原糖、总氮和氯,钾和淀粉的影响较小.

关键词:烤烟;物理特性;化学成分;典型相关

中图分类号:TS41⁺1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.006

Canonical correlation analysis between physical properties and chemical components of flue-cured tobacco

WANG Jian-min¹, SUN Yi-ran¹, LI Rui-li^{1,2}, DU Yue-guang³, LI Yong-zheng³

(1. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. Tianchang International Tobacco Co., Ltd., Xuchang 461000, China)

Abstract:To explore the relationship between physical properties and chemical components about flue-cured tobacco, six physical properties and seven normal chemical components of 92 flue-cured tobacco samples were detected and these data were analyzed by simple correlation analysis, canonical correlation analysis and path analysis. The results showed as follows: 1) value had significant negative correlation with total sugar and reducing sugar filling, and had significant extremely positive correlation with total nitrogen and chlorine; leaf thickness had significant extremely positive correlation with total alkaloid, total nitrogen and chlorine; had significant negative correlation with total sugar and reducing sugar; leaf density had significant extremely positive correlation with total alkaloid and total nitrogen, had significant extremely negative correlation with total sugar and reducing sugar; chlorine had extremely or significant extremely negative correlation with reducing sugar and smoldering time; tensile strength had extremely or significant negative

收稿日期:2014-04-23

基金项目:河南省烟草专卖局资助项目(HYKJ201208)

作者简介:王建民(1963—),男,河南省安阳市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为烟草加工技术与统计分析.

correlation with total alkaloid, total nitrogen and chlorine, had significant extremely positive correlation with total sugar; equilibrium moisture content had significant extremely positive correlation with total sugar, had significant extremely positive correlation total alkaloid and reducing sugar. The results of canonical correlation analysis was consistent with the simple correlation analysis, and the canonical correlation coefficients of three pairs of canonical variables were 0.817, 0.538, 0.524 respectively. 2) Total sugar, total alkaloid, reducing sugar, total nitrogen and chloride were closely related potassium and starch less with physical characteristics in routine chemical components.

Key words: flue-cured tobacco; physical property; chemical components; canonical correlation

0 引言

烤烟烟叶品质的组成要素包括化学成分、外观质量、物理特性、内在质量及安全性,其中,化学成分的组成和比例是起决定作用的内在原因,外观质量、物理特性、内在质量及安全性都与化学成分有着密切关系.关于化学成分之间的关系^[1-3]、化学成分与感官评吸质量之间的关系^[4-10]、外观质量与感官评吸质量之间的关系^[11-12]的研究报道相对较多,也有一些关于物理特性与化学成分、感官评吸质量及其他因素之间关系的研究^[13-17],但采用典型相关方法分析烤烟物理特性与常规化学成分的关系鲜见文献报道.鉴于此,本文拟以河南省多个植烟县的初烤烟叶为原料,在简单相关分析的基础上,采用典型相关法分析研究烤烟的填充值、叶片厚度、叶面密度、阴燃时间、抗张强度及平衡含水率等物理特性指标与常规化学成分的相关关系,旨在为卷烟工业合理地利用烟叶原料提供参考,同时为烤烟综合质量评价过程中指标的选取提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试原料与主要仪器

原料:选取2012年份河南省多个植烟县的92种烤烟作为供试样品,其中30个B2F样品、32个C3F样品、30个X2F样品.

仪器:ZKW-3电脑测控抗张试验机,四川长江造纸仪器有限公司产;BZQ-1薄片抗张/耐折冲样器,四川长江造纸仪器有限公司产;BHZ-1型电脑测控厚度测定仪,四川长江造纸仪器有限公司产;DHG-9145A型电热鼓风干燥箱,深圳市高迪科技有限公司产;YDZ430型智能填充值测定仪,郑州烟草研究院提供.

1.2 实验方法及数据分析

河南烤烟叶面密度和叶片厚度的测定参照文献^[18],平衡含水率采用烘箱法测定,填充值和阴燃时间的测定分别参照YC/T 152—2001和YC 0004—92,抗张强度用电脑测控抗张试验机测定;试验样品常规化学成分总糖、还原糖、总氮、总植物碱、钾、氯及淀粉的含量用AA3连续流动分析仪测定.

对物理特性指标与常规化学成分之关系进行简单相关分析,并在此基础上进行典型相关分析.数据处理在SPSS 21.0和Excel 2007环境下完成.

2 结果与分析

2.1 河南烤烟物理特性与化学成分之关系的简单相关分析

简单相关分析是针对2个变量进行相关分析的统计方法.河南烤烟物理特性与常规化学成分之间的简单相关关系见表1.

表1 河南烤烟物理特性与常规化学成分简单相关关系

指标	填充值	叶片厚度	叶面密度	阴燃时间	抗张强度	平衡含水率
总植物碱	0.167	0.459**	0.488**	0.109	-0.378**	-0.388**
总糖	-0.502**	-0.315**	-0.275**	-0.096	0.337**	0.420**
还原糖	-0.390**	-0.285**	-0.386**	-0.282**	0.139	0.436**
总氮	0.248*	0.280**	0.340**	0.164	-0.378**	-0.175
钾	0.016	-0.140	-0.107	0.042	0.051	0.056
氯	0.250*	0.047**	-0.014	-0.205*	-0.181*	0.149
淀粉	0.005	-0.018	-0.103	0.054	0.052	0.105

注:**表示在0.01水平(双侧)上显著相关;*表示在0.05水平(双侧)上显著相关.

由表1可知,河南烤烟物理特性中的填充值与总糖、还原糖呈极显著负相关,与总氮、氯呈极显著正相关;叶片厚度与总植物碱、总氮、氯呈极显著正相关,与总糖、还原糖呈极显著负相关;叶面密度与总植物碱、总氮呈极显著正相关,与总糖、还原糖呈极显著负相关;阴燃时间与还原糖、氯呈极显著或显著负相关;抗张强度与总植物碱、总氮、氯呈极显著或显著负相关,与总糖呈极显著正相关;平衡含水率与总糖、还原糖呈极显著正相关,与总植物碱呈极显著负相关。

2.2 河南烤烟物理特性与化学成分之关系的典型相关分析

将烤烟的填充值(y_1)、叶片厚度(y_2)、叶面密度(y_3)、阴燃时间(y_4)、抗张强度(y_5)及平衡含水率(y_6)6项物理特性指标作为第1组变量,将烤烟的常规化学成分指标总植物碱(x_1)、总糖(x_2)、还原糖(x_3)、总氮(x_4)、钾(x_5)、氯(x_6)及淀粉(x_7)含量作为第2组变量,对2组变量进行典型相关分析.河南烤烟物理特性与化学成分的典型相关系数及显著性检验结果见表2.

表2 河南烤烟物理特性与化学成分的典型相关系数及显著性检验

典型变量	典型相关系数	Wilk's 检验	卡方值	自由度	显著水平
I	0.817	0.135	168.208	42.000	0.000
II	0.538	0.405	75.895	30.000	0.000
III	0.524	0.570	47.193	20.000	0.001
IV	0.394	0.786	20.252	12.000	0.062
V	0.244	0.930	6.063	6.000	0.416
VI	0.104	0.989	0.918	2.000	0.632

由表2可知,河南烤烟物理特性与常规化学成分的第I典型相关系数为0.817,第II典型相关系数为0.538,第III典型相关系数为0.524,均比物理特性与常规化学成分指标2组之间任一个简单相关系数大,即典型相关分析效果优于简单相关分析.由检验结果可知,在 $\alpha=0.05$ 的情况下,第I典型相关系数、第II典型相关系数和第III典型相关系数否定典型相关系数为0的假设,说明这3对典型变量间的相关性是显著的,物理特性和常规化学成分相关性的研究可转化为研究第1对、第2对及第3对典型相关变量之间的关系.各对典型相关变量的表达式如下:

第1对典型变量的表达式为

$$U_1 = -0.359x_1 + 0.865x_2 + 0.243x_3 + 0.388x_4 + 0.175x_5 + 0.154x_6 - 0.079x_7$$

$$V_1 = -0.435y_1 - 0.350y_2 - 0.408y_3 + 0.157y_4 + 0.118y_5 + 0.542y_6$$

U_1 中 x_2 的系数最大, V_1 中 y_6, y_1, y_3, y_2 的系数较大,说明第1对典型相关主要取决于化学成分中的总糖与物理特性中的平衡含水率、填充值、叶面密度、叶片厚度的极显著或显著相关关系.总糖含量对物理特性各指标的影响载荷绝对值依次为平衡含水率>填充值>叶面密度>叶片厚度>阴燃时间>抗张强度.

第2对典型变量的表达式为

$$U_2 = -0.333x_1 - 0.913x_2 + 0.819x_3 + 0.096x_4 - 0.260x_5 + 0.615x_6 + 0.204x_7$$

$$V_2 = 0.584y_1 + 0.236y_2 - 0.375y_3 - 0.351y_4 - 0.514y_5 + 0.552y_6$$

U_2 中 x_2, x_3, x_6 的系数较大, V_2 中 y_1, y_6, y_5, y_3, y_4 的系数较大,说明第2对典型相关主要取决于化学成分中的总糖、还原糖、氯与物理特性中的填充值、平衡含水率、抗张强度、叶面密度、阴燃时间的极显著或显著相关关系.总糖、还原糖、氯含量对物理特性各指标的影响载荷绝对值依次为填充值>平衡含水率>抗张强度>叶面密度>阴燃时间>叶片厚度.

第3对典型变量的表达式为

$$U_3 = -1.261x_1 - 1.064x_2 - 0.531x_3 - 0.492x_4 - 0.127x_5 - 0.247x_6 - 0.026x_7$$

$$V_3 = -0.628y_1 - 0.242y_2 - 0.357y_3 + 0.458y_4 + 0.446y_5 - 0.025y_6$$

U_3 中 x_1, x_2, x_3, x_4 的系数较大, V_3 中 y_1, y_4, y_5, y_3 的系数较大,说明第3对典型相关主要取决于化学成分中的总植物碱、总糖、还原糖、总氮与物理特性中的填充值、阴燃时间、抗张强度、叶面密度的极显著或显著相关关系.总植物碱、总糖、还原糖、总氮的含量对物理特性各指标的影响载荷绝对值依次为填充值>阴燃时间>抗张强度>叶面密度>叶片厚度>平衡含水率.

典型变量解释能力的分析结果见表3.由表3可知,常规化学成分的第I典型变量 U_1 可以解释相应的常规化学成分组33.9%的组内变差及对立的物理特性组15.9%的变差;第II典型变量 U_2 可以解释常规化学成分组11.4%的组内变差及物理特性组4.5%的变差;第III典型变量 U_3 可以解释7.2%的组内变差,5.6%的组间变差.物理特性组的第I典型变量 V_1 可以解释23.9%的组内变差,第II典型变量 V_2 可以解释15.6%的组内变差,第III典

型变量 V_3 可以解释 20.6% 的组内变差. 由于烟叶内的化学成分含量及比例在很大程度上决定了其物理特性, 因此, 物理特性组的典型变量显然不能用于解释化学成分组的变差. 从表 3 可以看出, 第Ⅲ典型变量 U_3 不管是对常规化学成分组还是物理特性组的解释能力都不够强, 说明这一典型相关模型的效果不够理想. 从典型相关模型中可以看出, x_5 , x_7 在 3 个典型变量中的影响都很小, 建议对其进行调整, 并补充新的化学成分指标, 以使典型相关模型的效果得到改善.

表 3 典型变量解释能力的分析结果

典型变量	组内变差解释	组间变差解释	典型变量	组内变差解释	组间变差解释
U_1	0.339	0.159	V_1	0.239	0.226
U_2	0.114	0.045	V_2	0.156	0.033
U_3	0.072	0.056	V_3	0.206	0.020

3 结论

本文以河南省初烤烟叶为原料, 在简单相关分析的基础上, 采用典型相关法分析研究烤烟的物理特性指标与常规化学成分的相关关系, 结果如下.

1) 河南烤烟物理特性与化学成分存在一定的相关关系, 其中, 填充值与总糖、还原糖呈极显著负相关, 与总氮、氯呈极显著或显著正相关; 叶片厚度与总植物碱、总氮、氯、总糖、还原糖呈极显著正相关; 叶面密度与总植物碱、总氮、总糖、还原糖呈极显著正相关; 阴燃时间与还原糖、氯呈极显著或显著负相关; 抗张强度与总植物碱、总氮、总糖、氯呈极显著或显著正相关; 平衡含水率与总糖、还原糖、总植物碱呈极显著正相关. 典型相关分析与简单相关分析的结果基本一致, 相关性显著的 3 对典型变量间的典型相关系数分别为 0.817, 0.538, 0.524, 第 1 对典型变量中, 总糖对物理特性各指标的影响载荷绝对值依次为平衡含水率 > 填充值 > 叶面密度 > 叶片厚度 > 阴燃时间 > 抗张强度; 第 2 对典型变量中, 总糖、还原糖、氯含量对物理特性各指标的影响载荷绝对值依次为填充值 > 平衡含水率 > 抗张强度 > 叶面密度 > 阴燃时间 > 叶片厚度; 第 3 对典型变量中, 总植物碱、总糖、还原糖、总氮的含量对物理特性各指标的影响载荷绝对值依次为填充值 > 阴燃时间 > 抗张强度 > 叶面密度 > 叶片厚度 > 平衡含水率.

2) 简单相关与典型相关分析结果一致, 这表明, 烤烟常规化学成分中, 对物理特性影响较大的有总植物碱、总糖、还原糖、总氮和氯, 而钾和淀粉

对各物理特性的影响相对较小.

参考文献:

- [1] 王浩雅, 王毅, 孙力, 等. 晒黄烟主要化学成分与致香成分的相关性[J]. 烟草科技, 2012(8): 34.
- [2] 姬小明, 叶金果, 赵铭钦, 等. 烤烟水溶性糖类物质含量与中性致香成分含量的关系[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2012, 38(5): 555.
- [3] 赵会纳, 卢秀萍, 许自成, 等. 不同基因型烤烟主要化学成分与香味物质的多变量分析[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2009, 24(1): 11.
- [4] 王丽丽, 汤朝起, 丁以慧, 等. 贺州晒黄烟主要生物碱含量与其评吸质量的相关性研究[J]. 中国烟草学报, 2013, 19(3): 23.
- [5] 胡建军, 周冀衡, 李文伟, 等. 烤烟香味成分与其感官质量的典型相关分析[J]. 烟草科技, 2007(3): 9.
- [6] 吴文斗, 杨志雷, 王超, 等. 烟叶氨基酸、质体色素和多酚含量与评吸质量的相关性分析[J]. 云南农业大学学报, 2013, 28(3): 353.
- [7] 曹敏健, 刘帅帅, 邱军, 等. 烤烟重要致香物质与评吸质量的相关性研究[J]. 中国烟草科学, 2012, 33(6): 75.
- [8] 王聪, 于建军, 叶协锋, 等. 四川凉山烟叶淀粉含量与品质的关系[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(10): 270.
- [9] 陈志燕, 李小兰, 王政, 等. 烤烟非挥发酸与其感官质量的相关性分析[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(3): 29.
- [10] 朱保昆, 王明锋, 韩毅, 等. 烤烟主要烟气化学成分对卷烟感官舒适度的影响研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2012, 34(1): 77.
- [11] 陈津. 烤烟烟叶内在质量与外观特征相关性的分析[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(10): 2543.
- [12] 闫洪洋, 闫洪喜, 吉松毅, 等. 河南烤烟外观质量与感官质量的相关性[J]. 烟草科技, 2012(7): 17.
- [13] 李东亮, 许自成, 毕庆文, 等. 烤烟烟碱含量与物理性状的关系分析[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(3): 36.
- [14] 孙建生, 金亚波, 屈冉, 等. 烤烟化学指标和物理特性间的关系研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(30): 14927.
- [15] 薛超群, 尹启生, 王广山, 等. 烤烟烟叶物理特性的变化及其与评吸质量的关系[J]. 烟草科技, 2008(7): 52.
- [16] 王超, 程昌新, 杨应明, 等. 云南烟区烟叶致香物质与土壤养分的关系分析[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(3): 33.
- [17] 邓小华, 陈冬林, 周冀衡, 等. 烤烟物理性状与焦油量的相关、通径及回归分析[J]. 烟草科技, 2009(7): 53.
- [18] 付秋娟, 杜咏梅, 常爱霞, 等. 烤烟叶片身份和结构与化学成分的关系及其近红外模型研究[J]. 中国烟草学报, 2009, 15(6): 41.

不同烤烟品种对6种重金属吸收能力差异研究

董石飞¹, 徐兴阳², 罗华元¹, 朱海滨¹, 王金宏¹,
闫辉³, 倪明³, 欧阳进², 刘红光¹, 饶智¹

(1. 红云红河烟草(集团)责任有限公司 原料研究部, 云南 昆明 650202;

2. 云南省烟草公司昆明市公司 生产技术中心, 云南 昆明 650051;

3. 云南省农业科学院 农业环境资源研究所, 云南 昆明 650205)

摘要:研究了9个烤烟品种对铜(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)和汞(Hg)6种重金属的吸收能力. 研究表明:不同品种烤烟对6种重金属的吸收能力差异较大,据此可将重金属划分为3类:第1类是镉,不同品种烤烟对其吸收能力都较强,富集系数平均为3.751;第2类是汞,不同品种烤烟对其吸收能力都属中等,富集系数平均为0.735;第3类是铜、铅、砷、铬,不同品种烤烟对其吸收能力都较弱,富集系数平均为0.066.

关键词:烤烟品种;重金属;吸收能力;富集系数

中图分类号:TS41;S572 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.007

Study on different absorption ability of flue-cured tobacco varieties to six kinds of heavy metals

DONG Shi-fei¹, XU Xing-yang², LUO Hua-yuan¹, ZHU Hai-bin¹, WANG Jin-hong¹,
YAN Hui³, NI Ming³, OUYANG Jin², LIU Hong-guang¹, RAO Zhi¹

(1. Department of Materials Research, Hongyun Honghe Tobacco (Group) Co., Ltd., Kunming 650202, China;

2. Production & Technical Centre, Yunnan Tobacco Company Kunming Branch, Kunming 650051, China;

3. Institute of Environment and Resources, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650205, China)

Abstract: Absorption ability of nine flue-cured tobacco varieties to six heavy metals of Cu, Pb, Cd, Cr, As and Hg was studied. The results showed that flue-cured tobacco varieties differed greatly in the absorption ability to the six heavy metals. Heavy metals could be divided into three categories according to the absorption ability of flue-cured tobacco varieties to the six heavy metals. The first class, Cd, was enriched strongly by flue-cured tobacco varieties, the average enrichment factor was 3.751. The second class, Hg, was enriched as a medium level by flue-cured tobacco varieties, the average enrichment factor was 0.735. The third class, including Cu, Pb, As and Cr, was enriched weakly, the average enrichment factor was 0.066.

Key words: flue-cured tobacco variety; heavy metal; absorption ability; enrichment factor

收稿日期:2014-07-16

基金项目:云南中烟工业公司重点资助项目(2011JC01-2)

作者简介:董石飞(1972—),男,云南省沾益县人,红云红河烟草(集团)责任有限公司农艺师,主要研究方向为烟草原料.

通信作者:刘红光(1968—),男,云南省昆明市人,红云红河烟草(集团)责任有限公司农艺师,主要研究方向为烟草农业.

0 引言

烟叶中的重金属^[1-2],主要包括镉、汞、铅、砷、铜、锌、铬、镍等.自1980年代开始,镍、镉和铅等重金属在烟叶中的含量就备受关注^[3],特别是2010年的一份有关中国品牌卷烟重金属含量的检测报告引发了强烈反响^[4].国内有关烟叶重金属的研究起步较晚,较少的研究主要针对土壤、化肥、农药与烟叶重金属含量的关系以及降低烟叶中重金属含量的技术^[5-8],而烤烟主栽品种对重金属的吸收能力差异则鲜有研究^[9-10].研究烤烟品种对重金属吸收能力的差异性,可为农业栽培选择适宜的品种提供数据支撑.本文拟以云南烟区的9个烤烟主栽品种为对象,通过小区试验研究比较各品种对6种重金属的吸收能力差异,以期掌握不同烤烟品种对重金属的吸收情况.

1 材料与方法

1.1 试验时间地点

2013年在云南石林县板桥村镇板桥开展试验,土壤为水稻土.

1.2 参试品种

K326,红花大金元,云烟100,云烟105,NC71,NC196,云烟87,NC102和NC297,共9个烤烟品种.均由红云红河烟草(集团)责任有限公司提供.

1.3 主要仪器

DHG-9145电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产;CP214电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司产;Speed Wave MWS-3微波消解仪,德国Berghof公司产;AA240Z原子吸收光谱仪,美国瓦里安公司产.

1.4 试验设计及方法

试验采用随机区组设计,设9个处理(品种),3次重复,共27个小区,每小区种60株烤烟.

1.5 取样与检测

1.5.1 取样方法 土壤按5点取样法取5个混合土样,每个土样1 kg;烟叶按品种每个取3 kg的C3F烟样(3个重复的混合样).

1.5.2 检测方法 对土样和烟样中的汞、砷、铜、铬、镉和铅6种重金属含量进行检测,重金属检测仪器为AA240Z型原子吸收分光光度计(美国瓦里安公司).其中,土壤重金属按GB/T 22105—2008,

GB/T 23739—2009,NY/T 890—2004,NY/T 1121—2006标准检测;烟叶重金属按GB/T 5009—2003标准检测.

1.6 富集系数的计算公式

富集系数是衡量作物对某种重金属的吸收、积累能力大小的重要指标.某种植物对某种重金属的富集系数越大,表明该种植物越易从土壤中吸收该种重金属.当富集系数(A) ≥ 1 时,表明该种植物对重金属有富集作用.富集系数计算公式如下:

$$A_i = L_i / N_i \times 100\%$$

式中, A_i 为重金属*i*的富集系数, L_i 为重金属*i*在植物中的含量, N_i 为重金属*i*在生长介质(如土壤)中的含量.

本文用富集系数来反映各烤烟品种对重金属的吸收能力.富集系数越大,说明该品种对重金属的吸收能力越强;富集系数越小,则说明该品种对重金属的吸收能力越弱.

2 结果与分析

2.1 不同烤烟品种烟叶的重金属总体分布特征

表1为不同烤烟品种烟叶中的6种重金属含量表.

表1 不同烤烟品种烟叶中的6种重金属含量

金属	mg/kg			
	最小值	最大值	均值	变异系数
汞	0.049	0.066	0.057	8.5
砷	0.331	0.681	0.471	23.1
铜	5.762	15.000	10.077	34.0
铬	0.399	1.352	0.706	37.3
镉	0.785	1.459	1.062	24.8
铅	3.414	4.956	4.222	13.4

从表1可看出,烤烟品种烟叶中的6种重金属含量,由高到低依次是铜>铅>镉>铬>砷>汞.烤烟品种烟叶中铜含量最高,平均含量为10.077 mg/kg;铅、镉、铬、砷含量中等,平均含量为0.471~4.222 mg/kg;汞含量最低,平均含量为0.057 mg/kg.

2.2 不同烤烟品种烟叶的重金属含量特点

不同烤烟品种烟叶中重金属含量测定结果见表2.从表2可知,9个烤烟品种烟叶中,铜含量从高到低依次为云烟87>NC196>NC71>NC102>K326>云烟100>NC297>红大>云烟105,最高

表2 不同烤烟品种烟叶中重金属

含量测定结果 mg/kg

烤烟品种	铜	铅	镉	铬	砷	汞
云烟 87	15.000	3.744	1.423	0.725	0.574	0.056
NC196	14.061	4.736	1.459	0.643	0.438	0.055
NC71	13.669	4.736	0.977	0.698	0.408	0.062
NC102	10.720	3.414	0.929	0.671	0.529	0.055
K326	9.102	4.956	1.038	0.698	0.489	0.060
云烟 100	7.850	4.075	0.785	0.399	0.387	0.055
NC297	7.380	4.515	1.290	1.352	0.681	0.058
红大	7.145	3.524	0.845	0.643	0.331	0.066
云烟 105	5.762	4.295	0.809	0.524	0.403	0.049

含量为最低含量的 2.60 倍; 铅含量从高到低依次为 K326 > NC71 和 NC196 > NC297 > 云烟 105 > 云烟 100 > 云烟 87 > 红大 > NC102, 最高含量为最低含量的 1.45 倍; 镉含量从高到低依次为 NC196 > 云烟 87 > NC297 > K326 > NC71 > NC102 > 红大 > 云烟 105 > 云烟 100, 最高含量为最低含量的 1.86 倍; 铬含量从高到低依次为 NC297 > 云烟 87 > NC71 和 K326 > NC102 > NC196 和红大 > 云烟 105 > 云烟 100, 最高含量为最低含量的 3.39 倍; 砷含量从高到低依次为 NC297 > 云烟 87 > NC102 > K326 > NC196 > NC71 > 云烟 105 > 云烟 100 > 红大, 最高含量为最低含量的 2.06 倍; 汞含量从高到低依次为红大 > NC71 > K326 > NC297 > 云烟 87 > NC102 > NC196 > 云烟 100 > 云烟 105, 最高含量为最低含量的 1.35 倍。

2.3 不同烤烟品种对重金属的富集特点

不同烤烟品种对重金属的富集系数见表 3. 从表 3 可知, 9 个烤烟品种烟叶中, 对铜的富集系数从高到低依次为云烟 87 > NC196 > NC71 > NC102 > K326 > 云烟 100 > NC297 > 红大 > 云烟 105, 最大富集系数为最小的 2.61 倍, 富集系数均小于 1, 这表

表3 不同烤烟品种对重金属的富集系数

烤烟品种	铜	铅	镉	铬	砷	汞
云烟 87	0.180	0.081	5.028	0.010	0.051	0.718
NC196	0.169	0.102	5.155	0.009	0.039	0.705
NC71	0.164	0.102	3.452	0.009	0.037	0.795
NC102	0.129	0.074	3.283	0.009	0.047	0.705
K326	0.109	0.107	3.668	0.009	0.044	0.769
云烟 100	0.094	0.088	2.774	0.005	0.035	0.705
NC297	0.089	0.098	4.558	0.018	0.061	0.744
红大	0.086	0.076	2.986	0.009	0.030	0.846
云烟 105	0.069	0.093	2.859	0.007	0.036	0.628

明各烤烟品种对铜的吸收能力有差异, 但无富集作用; 对铅的富集系数从高到低依次为 K326 > NC196 和 NC71 > NC297 > 云烟 105 > 云烟 100 > 云烟 87 > 红大 > NC102, 最大富集系数为最小的 1.45 倍, 富集系数均小于 1, 这表明各烤烟品种对铅的吸收能力有差异, 但无富集作用; 对镉的富集系数从高到低依次为 NC196 > 云烟 87 > NC297 > K326 > NC71 > NC102 > 红大 > 云烟 105 > 云烟 100, 最大富集系数为最小的 1.86 倍, 富集系数均大于 1, 这表明各烤烟品种对镉的吸收能力有差异, 且有富集作用; 对铬的富集系数从高到低依次为 NC297 > 云烟 87 > NC71, NC102, K326, NC196 和红大 > 云烟 105 > 云烟 100, 最大富集系数为最小的 3.60 倍, 富集系数均小于 1, 这表明各烤烟品种对铬的吸收能力有差异, 但无富集作用; 对砷的富集系数从高到低依次为 NC297 > 云烟 87 > NC102 > K326 > NC196 > NC71 > 云烟 105 > 云烟 100 > 红大, 最大富集系数为最小的 2.03 倍, 富集系数均小于 1, 这表明各烤烟品种对砷的吸收能力有差异, 但无富集作用; 对汞的富集系数从高到低依次为红大 > NC71 > K326 > NC297 > 云烟 87 > NC196, 云烟 100 和 NC102 > 云烟 105, 最大富集系数为最小的 1.35 倍, 富集系数均小于 1, 这表明各烤烟品种对汞的吸收能力有差异, 但无富集作用。

2.4 不同烤烟品种对重金属的吸收能力评价

不同烤烟品种对 6 种重金属的吸收能力见表 4. 从表 4 中看出, 根据烤烟品种吸收不同重金属的能力, 可将重金属划分为 3 类: 第 1 类是镉, 烤烟品种对其吸收能力都较强, 平均富集系数为 3.751; 第 2 类是汞, 烤烟品种对其吸收能力都属中等, 平均富集系数为 0.735; 第 3 类是铜、铅、砷、铬, 烤烟品种对其吸收能力都较弱, 平均富集系数为 0.066.

表4 不同烤烟品种对 6 种重金属的吸收能力(富集系数)

重金属	最小值	最大值	均值	变异系数
镉	2.558	5.155	3.751	24.8
汞	0.628	0.864	0.735	8.6
铜	0.069	0.180	0.121	34.0
铅	0.074	0.107	0.091	13.3
砷	0.030	0.061	0.042	22.7
铬	0.005	0.018	0.009	37.5

3 结论

本文研究了 9 个烤烟品种对铜、铅、镉、铬、砷和 (下转第 38 页)

影响卷烟烟气稳定性的主要因素源分析

刘畅^{1,2}, 欧亚非², 胡林², 王建民¹, 张迪¹

(1. 郑州轻工业学院 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 上海烟草集团 北京卷烟厂, 北京 101121)

摘要:针对同一品牌卷烟产品,运用变异系数分析、极差分析、多重比较等方法研究了烟气指标在不同配方批、生产批间的差异性,分析了烟气指标稳定性的主要影响因素源.分析结果表明:部分生产批间的差异程度大于配方批,其中烟气烟碱量表现最明显,说明影响稳定性的主要因素来自加工过程,包括不同生产批间原料、材料和加工质量等的波动.研究方法的结果可为稳态生产体系内快速筛选影响卷烟烟气指标稳定性的关键因素提供指导.

关键词:卷烟;烟气稳定性;影响因素

中图分类号:TS411.2 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.008

Analysis on source of the main factors influencing cigarette smoke stability

LIU Chang^{1,2}, OU Ya-fei², HU Lin², WANG Jian-min¹, ZHANG Di¹

(1. College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Beijing Cigarette Factory, Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Beijing 101121, China)

Abstract: For the same brand of cigarette products, the differences of smoke indexes between the batch of different formulations and the batch of production and the source of the main factors which influenced the stability of smoke indexes were studied by the use of methods of coefficient of variation analysis, variance analysis, multiple comparison analysis. The results showed that the degree of difference among some indexes of production batch was greater than the formulation batch. The most obvious index was the content of smoke nicotine. It indicated that the main factors affecting the stability came from the process of manufacture, including fluctuations in raw material and processing quality among the different production batches. Research methods and results could provide guidance for the critical factor affecting the stability of cigarette smoke indexes.

Key words: cigarette; smoke stability; influencing factor

0 引言

卷烟焦油量、烟气烟碱量和CO量是衡量吸烟危害性的重要指标,焦油量、烟气烟碱量的高低还

会直接影响卷烟的感官品质和风格特征.在产品研发阶段,减少这些烟气成分的释放量是降低吸烟危害性的重要途径;在生产过程中,控制其稳定性则有利于保持卷烟感官品质和风格特征稳定.文献

收稿日期:2014-06-25

作者简介:刘畅(1980—),男,河北省廊坊市人,郑州轻工业学院硕士研究生,北京卷烟厂工程师,主要研究方向为卷烟工艺.

通信作者:王建民(1963—),男,河南省安阳市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为烟草加工技术及统计分析.

[1-2]建立了烟叶单克焦油量或烟叶化学成分的卷烟焦油量预测模型,以降低配方维护对烟气成分稳定性的影响;倪力军等^[3]采用 KNN-KSR 方法建立了不同批次卷烟质量等 6 项物理指标和总糖等 5 项化学指标与主流烟气成分间关系的预测模型;任志强等^[4]应用主成分分析法研究了评价卷烟烟气成分稳定性的方法;石凤学等^[5]研究了评价多点加工卷烟烟气指标稳定性的方法,并建立了评价标准。目前,相关报道较多侧重于卷烟原料、材料等对烟气成分的影响研究,以指导低焦油卷烟设计,有关卷烟烟气成分稳定性评价与控制方面的研究报道相对较少。本文以同一品牌卷烟为对象,将影响卷烟烟气稳定性的因素划分为配方调整和加工过程两方面,以烟气指标在配方批和生产批间的差异性分析为切入点,研究、分析稳态生产体系内影响烟气稳定性的主要因素源,旨在为进一步筛选关键影响因素提供指导。

1 材料与方 法

1.1 材料和仪器

材料:卷烟样品,北京卷烟厂某品牌卷烟,盒标焦油量、烟气烟碱量和 CO 量分别为 6.0 mg/支, 0.5 mg/支和 8.0 mg/支。

仪器: PROTOS70 型卷烟机, Hauni 公司产; ZB25 型包装机, GD 公司产; SM450 型吸烟机, Cerulean 公司产; Agilent 7890 气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司产。

1.2 试验方法

1.2.1 取样方法 以每次配方调整作为 1 个配方批,以同一配方批内每次投料作为 1 个生产批,在同一生产批内按班次取样 2—3 次,每次固定从同一台卷接机组取样 1 条(200 支),共抽取了 6 个配方批、43 个生产批的 125 个试验样品。

1.2.2 检测方法 检测指标包括烟气总粒相物、烟气水分、烟气烟碱、焦油、烟气 CO。分别采用文献[6-9]方法制样,并检测烟气总粒相物量、烟气水分量、烟气烟碱量、烟气 CO 量,按(烟气总粒相物量-烟气水分量-烟气烟碱量)计算烟气焦油含量。

1.3 数据分析方法

用变异系数法评价烟气指标的稳定性;用极差法评价烟气指标的波动程度;用方差分析和多重比较法分析烟气指标在配方批和生产批间的差异性。所有数据分析用 SPSS 16.0 和 Excel 软件完成。

2 结果与分析

2.1 卷烟烟气指标的变异系数分析

表 1 是各项烟气指标的总 体变异系数及在 6 个配方批内的变异系数。

表 1 卷烟烟气指标的变异系数统计表 %

配方批	总粒相物	烟气水分	烟气烟碱	焦油	CO
PF01	3.95	7.97	4.62	4.43	4.87
PF02	4.55	11.44	4.84	4.76	5.75
PF03	4.18	10.62	4.87	3.92	6.30
PF04	6.56	19.13	7.35	5.69	6.34
PF05	7.75	16.70	9.20	7.16	9.37
PF06	5.02	16.24	6.40	4.72	6.41
总体	7.92	18.89	7.65	7.61	8.28

由表 1 可知: 1) 总体变异系数中,除烟气水分量属于中等变异外,其他指标均属于弱变异^[10],其中包括《标准》^[11]中控制的烟气烟碱量、焦油量、CO 量 3 项指标,说明该品牌卷烟烟气指标的总 体稳定性较好; 2) 由各配方批内各项指标的变异系数可知,不同配方批的稳定性存在较大差异,PF04 和 PF05 批各项指标的变异系数明显高于其他批次,某些指标的变异系数甚至大于总 体变异系数,说明该品牌卷烟烟气指标的总 体稳定性较好,但也存在某些配方批次内波动较大的问题; 3) 3 项《国标》控制指标中烟气烟碱量和 CO 量的变异系数大于焦油量,是主要的不稳定指标。

2.2 不同配方批间卷烟烟气指标的差异性分析

以配方批为因素进行多重比较,分析烟气烟碱量、焦油量、CO 量 3 项指标在不同配方批间的差异性,结果见表 2。多重比较前,首先进行 6 个配方批的方差齐性检验,结果表明:烟气焦油含量的方差在 6 个配方批间差异不显著,故选择最小显著差异性(LSD)方法进行多重比较;另外 2 项指标的方差在 6 个配方批间差异显著,选择 Tamhane's 法进行多重比较^[12]。多重比较结果表明,3 项指标在不同配方批间的差异性均达到了极显著水平,其中 PF06 批与 PF01, PF02, PF05 批的烟气烟碱量差异极显著,平均值的极差为 0.05 mg/支; PF01—PF04, PF05, PF06 批的焦油量差异彼此极显著,平均值的极差为 1.04 mg/支; PF01, PF03, PF04 批与 PF05, PF06 批的 CO 量差异极显著,平均值的极差为 1.20 mg/支。

表2 各配方批烟气指标均值及

多重比较结果

mg/支

配方批	样本容量	烟气烟碱 ^②	焦油 ^①	CO ^②
PF01	16	0.52 ^{Bb}	6.97 ^{Ab}	9.16 ^{Aa}
PF02	13	0.51 ^{Bb}	6.98 ^{Ab}	9.12 ^{ABab}
PF03	18	0.53 ^{ABb}	7.24 ^{Aa}	9.20 ^{Aa}
PF04	27	0.54 ^{ABab}	7.17 ^{Aab}	9.56 ^{Aa}
PF05	24	0.51 ^{Bb}	6.20 ^{Cd}	8.36 ^{Bc}
PF06	27	0.56 ^{Aa}	6.58 ^{Bc}	8.56 ^{Bbc}

注: A, B, ... 表示在 0.01 水平上差异显著, a, b, ... 表示在 0.05 水平上差异显著; ^① 表示方差齐性检验不显著, 采用 LSD 法进行多重比较, ^② 表示方差齐性检验显著, 采用 Tamhane's 法进行多重比较。

2.3 相同配方批内卷烟烟气指标的差异性分析

采用 2.2 的方法, 在同一配方批内对不同生产批间卷烟烟气指标进行多重比较, 并计算不同生产批均值间的极差, 结果见表 3。由表 3 可知: 1) 生产批间的差异程度在不同配方批和不同指标间均不一致: 按配方批分析, PF04, PF05 配方批内生产批间各项指标差异均显著, 波动最大; 按指标分析, 烟气烟碱量在 5 个配方批内生产批间差异显著、波动最大。2) PF04, PF05 批内生产批间各项指标平均值的极差均大于配方批间的极差; PF03, PF04, PF05, PF06 批内生产批间烟气烟碱量平均值的极差均大于配方批间的极差。

表3 生产批间的均值极差及显著性

mg/支

配方批	烟气烟碱	焦油	CO
PF01	0.04 ^②	0.57 ^{①*}	0.77 ^②
PF02	0.04 ^{①*}	0.31 ^②	0.79 ^①
PF03	0.06 ^{①**}	0.51 ^{①*}	0.42 ^①
PF04	0.12 ^{①**}	1.23 ^{②*}	1.31 ^{①**}
PF05	0.13 ^{①**}	1.09 ^{①**}	1.87 ^{①**}
PF06	0.08 ^{②*}	0.61 ^②	0.92 ^{①*}

注: ** 表示在 0.01 水平上差异显著, * 表示在 0.05 水平上差异显著; ^① 表示方差齐性检验不显著, 采用 LSD 法进行多重比较, ^② 表示方差齐性检验显著, 采用 Tamhane's 法进行多重比较。

2.4 影响卷烟烟气指标稳定性的主要因素源

在稳定生产体系内, 烟气指标的波动是由大量细小因素共同作用的结果, 这些因素按来源划分包括原料、材料、烟丝和卷接质量的波动, 以及配方替代等方面。配方批间及配方批内生产批间的多重比

较结果表明, 烟气指标在配方批和生产批间均存在极显著差异。由于配方批的范畴大于生产批, 将引起配方批间差异的因素按来源分为 2 类: 第 1 类是配方调整因素, 特指叶组配方变化引起的波动, 与配方批内生产批间的波动无关; 第 2 类是加工过程因素, 包括原料、材料、烟丝及卷接质量等的波动, 是导致配方批内生产批间差异的因素源。按上述方式对影响因素进行分类并结合烟气指标在配方批间及配方批内生产批间的差异程度, 可以判别影响卷烟烟气指标稳定性的主要因素源, 为进一步筛选关键因素提供依据。

如果导致卷烟烟气指标波动的主要因素源是配方调整, 则所有配方批内不同生产批间的差异程度(变异系数、均值极差)均应小于配方批间的差异程度。而分析结果表明, 在 6 个配方批内有 2 个配方批的全部指标的生产批间差异程度大于配方批, 有 4 个配方批的烟气烟碱量的生产批间差异程度大于配方批, 由此可以判断加工(生产)过程是导致该品牌卷烟烟气指标波动的主要因素源。

3 结论

本文针对同一品牌卷烟产品, 运用变异系数分析、极差分析、多重比较等方法研究了烟气指标在不同配方批、生产批间的差异性, 分析了烟气指标稳定性的主要影响因素源。

1) 将影响卷烟烟气指标稳定性的因素按来源划分为配方替代因素和加工过程因素两方面。综合变异系数分析、极差分析、配方批间及配方批内生产批间的多重比较分析结果, 证明影响卷烟烟气指标稳定性的主要因素源是加工过程。因此, 从原料、材料以及加工质量等方面进一步筛选关键因素并加以控制, 将会更明显地提高其烟气指标的稳定性。

2) 在《国标》控制的 3 项烟气指标中, 烟气烟碱量的稳定性最差, 且波动主要表现在不同生产批之间。由于烟气烟碱量的波动会对卷烟的感官品质和风格特征造成较大的影响, 因此应重点加以研究和解决。

影响卷烟烟气稳定性的因素多且复杂, 而在一个相对稳定的生产体系内, 每个单一因素的影响往往是有限的, 关键因素的识别更加困难, 且随着生产体系的不同或者变化, 关键因素也会不一样。因

此,分层次确定主要影响因素源有利于快速识别关键因素并加以控制,可不断提高卷烟烟气成分的稳定性.

参考文献:

[1] 徐雅静,汪远征,王建民,等. 卷烟焦油含量预测的数学模型[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2005, 20(3):35.

[2] 王建民,甘学文,李晓,等. 叶组配方卷烟烟气预测模型的建立[J]. 烟草科技,2006(6):5.

[3] 倪力军,曾晓虹,张立国. KNN-KSR 建模方法及其在卷烟主流烟气预测中的应用[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2008(8):547.

[4] 任志强,谭宏祥,潘文亮,等. 应用主成分分析法评价卷烟产品质量及其稳定性[J]. 烟草科技,2013(2):5.

[5] 石凤学,张涛,张强,等. 基于多元质量控制限的卷烟

均质化评价方法研究[J]. 陕西科技大学学报,2013(2):10.

[6] GB/T 19609—2004, 卷烟·用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油[S].

[7] GB/T 23203. 1—2008, 卷烟·总粒相物中水分的测定. 第1部分:气相色谱法[S].

[8] GB/T 23355—2009, 卷烟·总粒相物中烟碱的测定. 气相色谱法[S].

[9] GB/T 23356—2009, 卷烟·烟气气相中一氧化碳的测定. 非散射红外法[S].

[10] 雷志栋,扬诗秀,许志荣,等. 土壤特性空间变异性初步研究[J]. 水利学报,1985(9):10.

[11] GB/T 5606. 5—2005, 卷烟·第5部分:主流烟气[S].

[12] 余建英,何旭宏. 数据统计分析与 SPSS 应用[M]. 北京:人民邮电出版社,2004.

(上接第 34 页)

汞 6 种重金属的吸收能力. 结果表明:

1)不同烤烟品种烟叶中的 6 种重金属含量,由高到低依次为铜 > 铅 > 镉 > 铬 > 砷 > 汞. 其中,铜含量最高,平均含量为 10. 077 mg/kg; 铅、镉、铬、砷含量中等,平均含量为 0. 471 ~ 4. 222 mg/kg; 汞含量最低,平均含量为 0. 057 mg/kg.

2)各烤烟品种烟叶对镉的富集系数均大于 1, 均有富集作用;对铜、铅、铬、砷、汞的富集系数均小于 1, 均无富集作用.

3)根据烤烟品种吸收不同重金属的能力,可将重金属划分为 3 类:第 1 类是镉,各烤烟品种对其吸收能力都较强,平均富集系数为 3. 751;第 2 类是汞,各烤烟品种对其吸收能力都属中等,平均富集系数为 0. 735;第 3 类是铜、铅、砷、铬,各烤烟品种对其吸收能力都较弱,平均富集系数为 0. 066.

参考文献:

[1] 陈庆园,商胜华,陆宁. 覆膜栽培对烤烟重金属含量的影响[J]. 烟草科技,2010(6):68.

[2] 陈庆园,商胜华,陆宁. 不同打顶方式对烤烟吸收重金属的影响[J]. 中国烟草学报,2011,17(2):49.

[3] 程新胜,陈学平. 烟叶中农药残留和重金属元素的含量[J]. 安徽烟草科技,1992(2):57.

[4] 牛钢. 当国产香烟遭遇“重金属门”[J]. 上海标准化, 2010(11):46.

[5] 赵涵漠. 烟草重金属超标根源在土壤[J]. 农产品市场周刊,2010(41):32.

[6] 张艳玲,尹启生,周汉平,等. 中国烟叶总铅、总镉、总砷的含量及分布特征[J]. 烟草科技,2006(11):49.

[7] 张晓静,秦存永,朱凤鹏,等. 国内 10 省区烟叶中重金属含量的差异与聚类分析[J]. 中国烟草学报,2011, 17(3):89.

[8] 张艳玲,张仕祥,杨杰,等. 施肥对植烟土壤重金属输入的影响[J]. 烟草科技,2010,(11):51.

[9] 黄爱纓,木志坚,王强,等. 土壤-气候和烤烟品种及其互作对昭通烟叶重金属含量的影响[J]. 中国烟草科学,2013,34(5):1.

[10] 鲁黎明,顾会战,彭毅,等. 不同品种烟草对重金属累积的动态差异[J]. 贵州农业科学,2013,41(4):40.

卷烟纸的透气度等设计参数 对卷烟主流烟气中氨释放量及焦油含量的影响

张国强, 黄朝章

(福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361022)

摘要:研究了卷烟纸诸设计参数分别对卷烟主流烟气中氨释放量和焦油含量的影响. 调整同一卷烟的卷烟纸设计参数, 比较其粒相物氨释放量、气相物氨释放量和焦油含量, 结果表明: 卷烟焦油含量与主流烟气氨释放量显著正相关; 卷烟纸参数调整可以实现降低卷烟主流烟气中的氨释放量和焦油含量; 提高卷烟纸透气度、助燃剂含量和钾盐含量比例, 可以在一定程度上选择性降低卷烟主流烟气中的粒相物氨释放量.

关键词: 卷烟纸; 透气度; 氨释放量; 焦油含量; 助燃剂

中图分类号: TS411.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.009

Effects of design parameters of cigarette paper permeability on release amount of ammonia and tar content in cigarette mainstream smoke

ZHANG Guo-qiang, HUANG Chao-zhang

(Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: The effects of design parameters of cigarette paper on release amount of ammonia and tar content in mainstream smoke were studied, and the release amount of particle phase NH_3 , release amount of gas phase NH_3 of the same cigarette with different cigarette paper parameters were compared. The results indicated that the tar content and release amount of ammonia in cigarette mainstream smoke had a significant positive correlation, and the change of cigarette paper parameters could reduce release amount of ammonia and tar content in mainstream smoke; improved the permeability, the amount of the burning conditioner and potassium content ratio of cigarette paper, to some extent, selectively reduce release amount of particle phase NH_3 in cigarette mainstream smoke.

Key words: cigarette paper; permeability; release of ammonia; tar content; burning conditioner

0 引言

卷烟主流烟气中的氨主要来源于烟草含氮化合物的燃烧及热解^[1-3], 在烟气粒相和气相中都存

在, 它不仅影响卷烟的感官品质, 而且对吸烟者具有一定危害, 是卷烟主流烟气中公认的一种主要有害成分. 因此, 开展有关降低卷烟主流烟气中氨释放量的研究十分必要^[4].

收稿日期: 2014-03-02

作者简介: 张国强(1977—), 男, 福建省漳州市人, 福建中烟工业有限责任公司工程师, 主要研究方向为烟用材料.

通信作者: 黄朝章(1980—), 男, 福建省泉州市人, 福建中烟工业有限责任公司高级工程师, 博士, 主要研究方向为烟草化学.

卷烟纸虽然只占卷烟烟支质量的5%,但在烟草工业中占有较重要的地位.它直接参与燃烧,可通过自身理化性质的变化来控制烟支的燃烧性和对烟气的稀释作用^[5-7].通过调整卷烟纸参数实现降低卷烟焦油的应用技术主要有2种方式^[8-9]:一是通过增加在抽吸过程中由卷烟纸进入主流烟气中的空气量,稀释烟气,减少卷烟焦油的产生量;二是加快烟支的燃烧速度,减少抽吸口数.目前,上述2种应用技术已经广泛应用于烟草行业降焦领域,但是该技术对卷烟主流烟气颗粒物氨释放量和气相物氨释放量的影响研究尚未见报道.因此,本文拟通过研究4种卷烟纸参数对卷烟主流烟气颗粒物氨释放量和气相物氨释放量的影响,以期对低危害卷烟卷烟纸设计参数的优化选择提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

材料:水中氨离子标准溶液(分析纯),中国计量科学研究院提供;甲烷磺酸(纯度>99%),体积分数,Acros公司产;浓盐酸(分析纯),广东汕头西陇化工厂产.

仪器:离子色谱仪, IonpacCS12A 阳离子交换分析柱, IonpacCG12A 阳离子交换预柱, 美国戴安公司产;70 mL 打孔气体吸收瓶, 上海讯宏仪器公司产; SM400 直线型吸烟机, 英国 Filtrona 公司产; AG104 电子天平(感量0.0001 g), 瑞士 Mettler-Toledo 仪器公司产; Human 型超纯水系统, Pgeneral 公司产; 卷烟样品(烟支64 mm + 滤嘴20 mm), 由福建中烟提供.

1.2 实验方法

按照 YC/T 29—1996^[10] 规定的标准条件, 每个孔道抽吸4支卷烟, 用剑桥滤片捕集卷烟主流烟气颗粒物中的氨; 用连接在捕集器和抽吸筒之间的25 mL 0.005 mol/L HCl 吸收液捕集卷烟主流烟气气相物中的氨. 样品的测试严格按照 YC/T 377—2010^[11] 规定的测试条件进行.

2 结果和分析

2.1 卷烟主流烟气中氨释放量与焦油含量的相关性分析

氨是烟气中的微量化合物, 而焦油是烟气中的常量混合物, 两者都是目前烟草行业重点关注的的安全性指标, 但两者间的相关性尚未见报道. 因此以焦油含量为自变量, 分别以颗粒物氨释放量和气相

物氨释放量为因变量进行一元线性回归分析, 结果见图1. 从图1可以看出, 主流烟气2种类型的氨释放量与焦油含量的回归方程 R^2 均大于0.8, 从统计学角度而言, 颗粒物氨释放量和气相物氨释放量均与焦油高度相关. 2条曲线斜率均为正数, 说明随着焦油含量的上升, 卷烟主流烟气中的颗粒物氨释放量和气相物氨释放量均呈上升趋势. 相关研究已表明卷烟纸的参数变化可以改变卷烟的焦油含量, 由此推断卷烟纸的参数变化势必对卷烟主流烟气中的氨释放量造成影响.

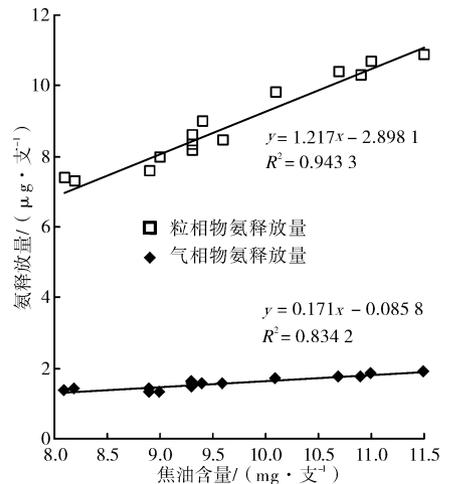


图1 卷烟主流烟气中氨释放量与焦油含量的相关性分析

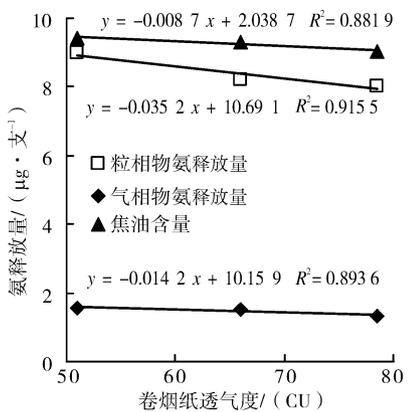
2.2 4种卷烟纸设计参数对主流烟气中氨释放量和焦油含量的影响

实验逐一改变卷烟纸透气度、克质量、助燃剂柠檬酸根含量和助燃剂类型的设计参数, 其他辅材设计参数固定不变, 考察上述参数变化对卷烟主流烟气中颗粒物氨释放量、气相物氨释放量和焦油含量的影响. 检测结果见表1. 采用线性回归法分析4个因素的单位梯度变化对氨释放量和焦油含量的影响规律.

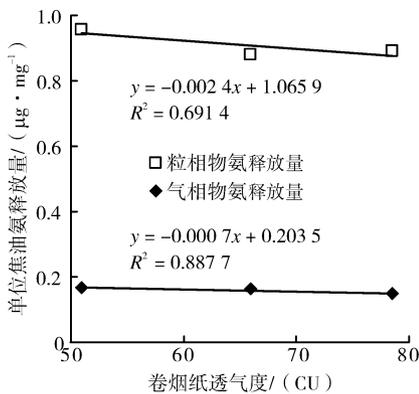
2.2.1 卷烟纸透气度对主流烟气中氨释放量和焦油含量的影响 卷烟纸透气度与主流烟气氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的相关性分析见图2. 其中, 单位焦油氨释放量 = 氨释放量/对应的焦油释放量. 由图2可知, 在卷烟纸定量(28.5 g/m²)及助剂相同的情况下, 随着卷烟纸透气度的增加, 卷烟主流烟气中颗粒物氨释放量、气相物氨释放量和焦油含量均呈不同程度降低; 单位焦油颗粒物氨释放量下降, 单位焦油气相物氨释放量基本不变. 这是因为: 1) 透气度增大, 烟支燃烧速度加快, 抽吸口数减少, 每支烟的颗粒物氨和焦油摄入量减

表1 不同卷烟纸设计参数所对应的卷烟焦油含量、粒相物氨释放量及气相物氨释放量的测试结果

卷烟纸设计参数				测试结果				
透气度 /CU	克质量 /($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	柠檬酸根/%	钾钠比	焦油含量 /($\text{mg} \cdot \text{支}^{-1}$)	粒相物氨释放量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	气相物氨释放量 /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	粒相物氨与焦油比	气相物氨与焦油比
50	28.5	1.38	1 : 1	9.4	8.98	1.57	0.96	0.17
65	28.5	1.38	1 : 1	9.3	8.20	1.51	0.88	0.16
80	28.5	1.38	1 : 1	9.0	8.02	1.33	0.89	0.15
65	32.0	1.38	1 : 1	9.0	8.00	1.31	0.89	0.15
65	28.5	1.38	1 : 1	9.3	8.20	1.51	0.88	0.16
65	26.0	1.38	1 : 1	9.3	8.29	1.61	0.89	0.17
65	28.5	0.84	1 : 1	9.4	8.47	1.53	0.90	0.16
65	28.5	1.38	1 : 1	9.3	8.20	1.51	0.88	0.16
65	28.5	2.12	1 : 1	8.9	7.62	1.32	0.86	0.15
65	28.5	1.38	100 : 0	8.9	7.59	1.38	0.85	0.16
65	28.5	1.38	1 : 1	9.3	8.20	1.51	0.88	0.16
65	28.5	1.38	0 : 100	9.3	8.58	1.57	0.92	0.17



a)主流烟气中氨释放量及焦油含量



b)单位焦油氨释放量

图2 卷烟纸透气度与主流烟气中氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的相关性分析

稀释作用增强,因此主流烟气中的粒相物氨释放量和气相物氨释放量降低。2)粒相物氨释放量同时受燃烧性、隙逸率及空气释放量稀释作用等因素影响,其降低率比焦油含量、气相物氨释放量的降低率大。因此卷烟纸透气度上升,单位焦油的粒相物氨释放量下降。

2.2.2 卷烟纸克质量对主流烟气中氨释放量和焦油含量的影响 相同透气度、助剂含量情况下,不同卷烟纸克质量与主流烟气中氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的相关性分析见图3。由图3可知,当卷烟纸克质量从26 g/m²增加至32 g/m²时,卷烟主流烟气中粒相物氨释放量、气相物氨释放量和焦油含量的释放量呈同一程度降低。由于高定量的卷烟纸在组织结构上变得疏松、均匀、自然孔隙度好,故卷烟燃烧性变好,烟气中氨的释放量下降。因此,在满足卷烟工艺要求的情况下,采用较高定量的卷烟纸有利于提高卷烟的安全性。

2.2.3 卷烟纸助燃剂含量对主流烟气中氨释放量和焦油含量的影响 卷烟纸助燃剂柠檬酸钾含量与主流烟气中氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量相关性分析见图4。由图4可知,随着卷烟纸中有机钾含量的增加,卷烟主流烟气中料相物氨释放量、气相物氨释放量和焦油含量均呈不同程度降低;单位焦油粒相物氨释放量和气相物氨释放量也逐渐下降。其原因是:1)添加有机钾盐能使有机物热解初始温度比未加钾盐时有所降低,烟草高温燃烧中发生的许多热解、合成反应将不能发生,从而

少;同时,透气度增大,氨通过卷烟纸孔隙逸出的量增大,空气由孔隙进入卷烟主流烟气中的量增大,

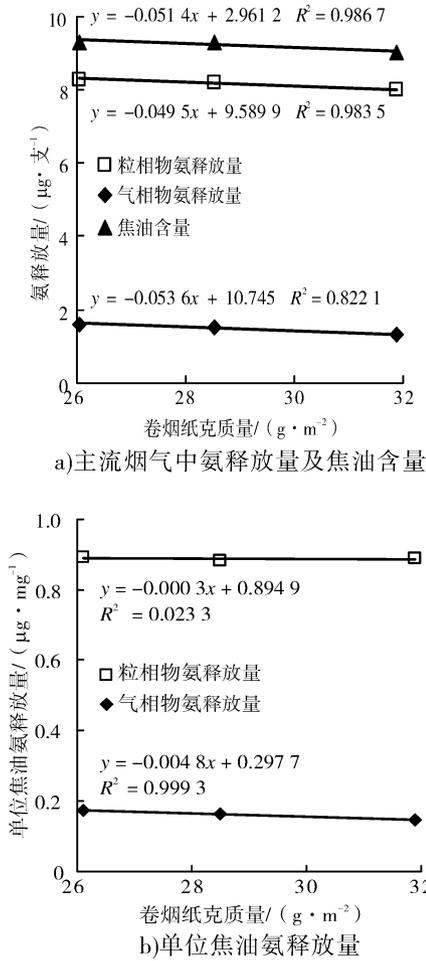


图3 卷烟纸克质量与主流烟气中氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的相关性分析

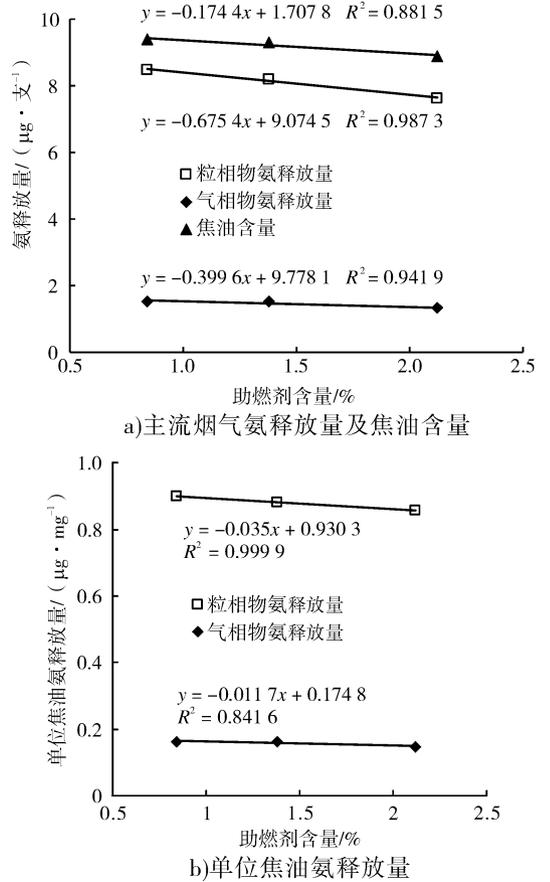


图4 卷烟纸助燃剂含量与主流烟气氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的相关性分析

抑制了烟气中焦油及氨的产生^[8]. 2) 有机钾盐降低了卷烟烟气温度, 使冷凝在燃烧区后端的氨不能完全气化, 从而抑制了主流烟气中单位焦油粒相物氨和气相物氨的进入.

2.2.4 卷烟纸助燃剂类型对主流烟气中氨释放量和焦油含量的影响 固定助燃剂的含量(以无水柠檬酸根计)为 1.38%, 不同比例的柠檬酸钾和柠檬酸钠对卷烟主流烟气中氨释放量的影响见图 5. 图 5 表明: 随着柠檬酸钾比例的增加, 卷烟主流烟气中粒相物氨释放量、气相物氨释放量和焦油含量均呈不同程度降低; 单位焦油粒相物氨释放量和气相物氨释放量也逐渐下降. 作为助燃剂的柠檬酸钾和柠檬酸钠, 虽然 2 种盐性质相似, 但效果却有较大区别, 钾盐性质更为活泼, 助燃效果更好; 卷烟纸中柠檬酸钾含量增加, 相当于有机钾含量增加. 因此卷烟纸助燃剂类型与卷烟纸助燃剂含量对主流烟气氨释放量和焦油含量的影响趋势一致.

3 结论

本文考察了卷烟纸诸设计参数分别对卷烟主流烟气中氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的影响, 结果表明: 卷烟主流烟气氨释放量与焦油含量呈显著正相关; 采用高透气度、高克质量、高助燃剂含量及高钾盐比例 4 项卷烟纸降焦技术可以降低卷烟主流烟气中的氨释放量; 采用高透气度、高助燃剂含量及高钾盐比例 3 项卷烟纸降焦技术可以选择性地降低卷烟烟气中的粒相物氨释放量.

鉴于此, 调整和改善卷烟纸使之在理化方面与烟丝协同作用, 可以对燃烧过程产生积极影响, 从而减少卷烟烟气有害成分, 将是卷烟纸未来研究和发展的方向.

参考文献:

[1] 朱尊权. 卷烟减害与自主创新[J]. 中国烟草学报, 2006, 12(1): 3.

[2] 谢剑平, 刘惠民, 朱茂祥, 等. 卷烟烟气危害性指数研究[J]. 烟草科技, 2009(2): 5.

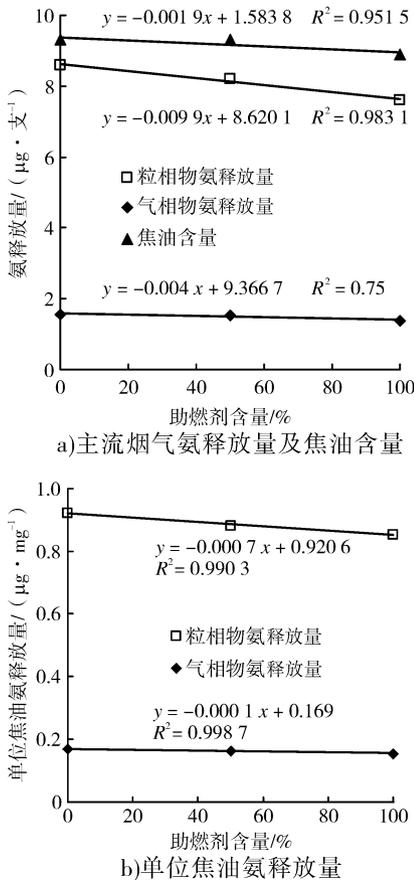


图5 卷烟纸助燃剂类型与主流烟气氨释放量、焦油含量及单位焦油氨释放量的相关性分析

[3] 于宏晓,赵现棠,徐海涛,等. 主流烟气中的氨与烟叶中的氨、亚硝酸根、硝酸根的相关性[J]. 烟草科技, 2012(3):60.

[4] 沈晓晨,刘献军,庄亚东,等. 烟丝分布对卷烟主流烟气中氨和焦油释放量的影响[J]. 烟草科技, 2013(6):37.

[5] 李梁. 烟草工业用纸的发展现状[J]. 黑龙江造纸, 2006,34(3):30.

[6] 王巨波,施正锐. 对国内卷烟纸生产的几点看法[J]. 浙江造纸,1994,16(2):13.

[7] 谢兰英,刘淇. 卷烟纸降低卷烟烟气有害成分的研究进展[J]. 纸和造纸,2008,29(4):33.

[8] 李春,向能军,沈宏林,等. 卷烟纸对卷烟烟气有害物质的影响[J]. 光谱实验室,2009,26(6):1464.

[9] 邵霖. 卷烟纸对卷烟降低焦油的作用和影响[J]. 浙江造纸,2007(1):13.

[10] YC/T 29—1996, 卷烟·用常规分析用吸烟机测定总颗粒物 and 焦油[S].

[11] YC/T 377—2010, 卷烟·主流烟气中氨的测定·离子色谱法[S].

本刊数字网络传播声明

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

气质联用法测定烟用 搭口胶热裂解产物中的苯系物

李国政^{1,2}, 邱建华², 张峻松¹, 宋金勇², 周浩²

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 河南中烟工业有限责任公司 技术中心, 河南 郑州 450000)

摘要:建立了准确测定烟用搭口胶热裂解产物中苯、甲苯和乙苯含量的气相色谱-质谱联用法,并考察裂解温度、样品水分、样品干燥温度、干燥时间等对定量结果的影响.结果表明,该方法在2~500 μg/mL范围内线性良好,各苯系物的相关性系数值均在0.990 0以上,检出限在0.378~0.996 ng/mL之间,定量限在1.26~3.32 ng/mL之间,完全能满足样品中各苯系物含量的测定要求.所测定的几种搭口胶热裂解产物中苯、甲苯和乙苯的含量范围分别为138.7~188.4 mg/g,44.0~75.2 mg/g和3.0~19.1 mg/g.

关键词:烟用搭口胶;热裂解;气相色谱-质谱联用;苯系物

中图分类号:TS47;TQ433.4⁺3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.010

Determination of benzene series in the cigarette lap adhesive pyrolysis products by GC-MS

LI Guo-zheng^{1,2}, QIU Jian-hua², ZHANG Jun-song¹, SONG Jin-yong², ZHOU Hao²

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Center of Technology, China Tobacco He'nan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: A method of gas chromatography mass spectrometry was established, which could accurately analyze the amount of benzene, toluene and ethyl benzene in the pyrolysis products of cigarette lap adhesive samples. The parameters of pyrolysis temperature, moisture, dryness temperature and dryness time were optimized. The results showed that the linear possessed good in the range of 2~500 μg/mL, the linear correlation coefficients were above 0.990 0, the limits of detection were from 0.378 ng/mL to 0.996 ng/mL, the limits of quantification were from 1.26 ng/mL to 3.32 ng/mL. The method was suitable for determining the benzenes in cigarette lap adhesive samples. The determined concentration range of benzene was 138.7~188.4 mg/g, toluene was 44.0~75.2 mg/g and ethyl benzene was 3.0~19.1 mg/g in the pyrolysis products of cigarette lap adhesive samples.

Key words: cigarette lap adhesive; pyrolysis; gas chromatography mass spectrometry (GC-MS); benzene series

收稿日期:2014-07-06

作者简介:李国政(1978—),男,河南省洛阳市人,郑州轻工业学院硕士研究生,河南中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为烟草、烟用材料和香精香料化学分析.

通信作者:张峻松(1971—),男,河南省项城市人,郑州轻工业学院教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为烟草化学.

0 引言

胶黏剂是卷烟生产过程中不可缺少的材料,普遍应用于滤嘴、卷烟纸张和烟盒的粘接.目前国内卷烟生产中使用的胶黏剂大多是以乙酸乙烯酯为主要原料的水基胶^[1],其质量和上机适用性是常被关注的指标,但对烟用水基胶的安全性关注较少.近来,随着人们食品安全意识的提高,烟用水基胶的安全性成为被关注的指标^[2-3].由于烟用搭口胶直接参与烟支的燃烧,燃烧后的裂解产物随主流烟气进入人体,因此烟用搭口胶燃烧产物的安全性日益受到关注.本文拟采用有氧热裂解仪器模拟烟支的燃烧状况,对烟用搭口胶裂解产物中的苯系物进行定性分析,利用外标法定量检测苯、甲苯和乙苯的含量,以期为提高搭口胶安全性的研究提供科学的参考数据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:烟用搭口胶样品,河南中烟工业有限责任公司提供;苯、甲苯、乙苯标样,均为优级纯,国药集团产;环己烷(色谱纯),迪马科技产.

仪器:CDS 5200 裂解仪,美国 CDS 公司产;7890A/5975c 气相色谱质谱联用仪,DB-FFAP 弹性石英毛细管气相色谱柱(60 m × 320 μm × 0.5 μm),美国 Agilent 公司产.

1.2 方法

搭口胶样品在 100 °C 条件下烘 30 min. 准确称取 1.0 mg 干燥后的搭口胶样品于石英管中,然后将其放入裂解仪进行裂解,裂解后的成分直接进入气相色谱-质谱联用仪进行分析.

裂解仪工作条件为:裂解探针初始温度 50 °C,升温速率 10.00 °C/ms,最终温度 800 °C,裂解时间 15 s,保持 5 min,传输线温度 250 °C.

气相色谱-质谱联用仪条件为:色谱柱 DB-FFAP;载气为 He(99.9%),恒流模式,流速 1.5 mL/min;进样口温度 250 °C;分流比 10:1;程序升温 50 °C 保持 5 min,然后 5 °C/min 升温到 240 °C,保持 10 min;溶剂延迟 1.0 min;电离方式为 EI;电离电压 70 eV;辅助加热温度 250 °C;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;检测方式为选择离子监测(SIM);提取离子数(m/z)分别为 78, 91, 106.

2 结果与讨论

2.1 裂解温度的选择

不同裂解温度下各苯系物含量变化曲线见图 1. 由图 1 可知,当裂解温度由 500 °C 上升至 700 °C 时,裂解产物释放量迅速升高;当裂解温度达到 800 °C 时,裂解产物释放量基本恒定;温度继续上升至 900 °C 时,裂解产物释放量与 800 °C 度时基本相同,因此选择 800 °C 为本实验的裂解温度.

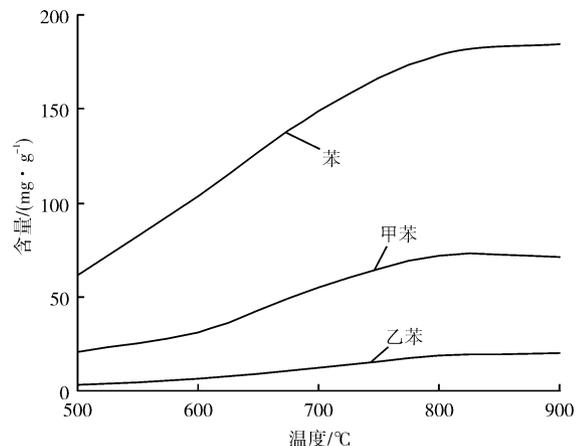


图 1 不同裂解温度下各苯系物含量变化曲线

2.2 样品水分对测定结果的影响

本实验对比了干基样品(GJ)和湿基样品(SJ)中各组分的色谱图,见图 2. 由图 2 可知,烘干后样品的色谱图与湿基样品色谱图并没有显著的差别. 为了有效消除胶体分散不均匀带来的测定偏差,本实验采用干燥后的样品进行分析.

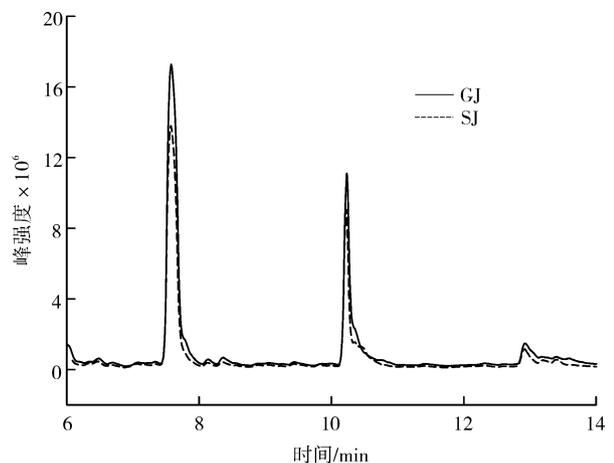


图 2 干基样品(GJ)和湿基样品(SJ)各组分色谱图

2.3 样品干燥条件的优化

采用搭口胶的干基样品,实验分别采用 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C 对样品进行烘干. 图 3

为不同烘干温度下样品质量与烘干时间的关系曲线. 由图3可知, 加热初期, 样品质量随着烘干时间迅速减小; 随着时间推移, 样品质量开始缓慢降低, 直至一个恒定值. 由于烘干温度太低, 所需要的烘干时间太长, 所以本实验选择 100 °C 作为样品的烘干温度, 烘干时间为 30 min.

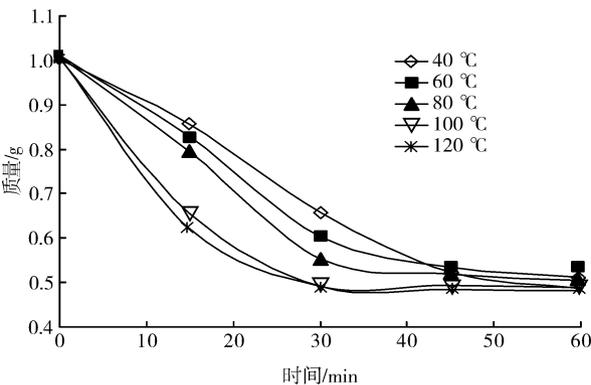


图3 不同烘干温度下样品质量与烘干时间的关系曲线

2.4 标准曲线和检测限

以环己烷为溶剂来配置苯、甲苯、乙苯混合标准溶液, 浓度分别为 2 $\mu\text{g/mL}$, 10 $\mu\text{g/mL}$, 50 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$, 500 $\mu\text{g/mL}$, 建立标准曲线, 标准溶液中各苯系物的色谱图如图4所示. 由图4可知, 3种苯系物能够完好分离, 峰形状良好且能满足测定要求. 将最低浓度标液重复进样10次, 计算标准偏差, 以3倍标准偏差作为方法的检出限, 10倍标准偏差作为定量限, 结果见表1. 由表1可知, 各苯系物在标准曲线范围内线性良好, 相关性系数 (R^2) 值均在 0.990 0 以上, 检出限在 0.378 ~ 0.996 ng/mL 之间, 定量限在 1.26 ~ 3.32 ng/mL 之间, 完全满足各苯系物的测定要求.

2.5 测定结果

应用本实验建立的方法对河南中烟的5种搭口胶样品进行定量测定. 图5为样品中各苯系物的色谱图, 表2为5种搭口胶样品的测定结果. 结果表明, 本方法能够准确测定烟用搭口胶热裂解产物中苯、甲苯、乙苯的含量. 所选择的几种搭口胶热裂解产物中苯的含量范围为 138.7 ~ 188.4 mg/g , 甲苯的含量范围 44.0 ~ 75.2 mg/g , 乙苯的含量范围 3.0 ~ 19.1 mg/g .

3 结论

本文建立了用气相色谱-质谱联用法测定烟用搭口胶裂解产物中苯、甲苯和乙苯含量的方法.

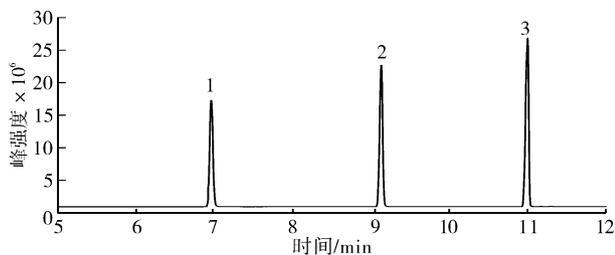


图4 标准溶液中各苯系物的色谱图

表1 3种苯系物的标准曲线、相关性系数及检出限、定量限 ng/mL

苯系物	标准曲线	R^2	检出限	定量限
苯	$y = 2\ 177\ 544x - 57\ 415$	0.993 9	0.996	3.32
甲苯	$y = 3\ 070\ 553x - 207\ 417$	0.998 5	0.549	1.83
乙苯	$y = 4\ 752\ 542x - 467\ 932$	0.998 2	0.378	1.26

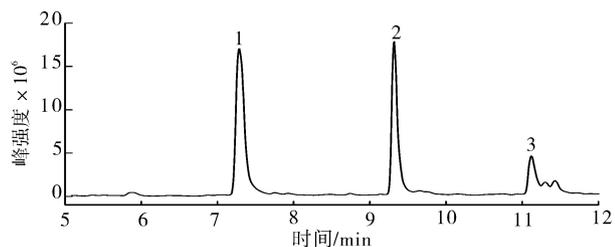


图5 样品中各苯系物的色谱图

表2 5种搭口胶样品的测定结果 mg/g

苯系物	保留时间/min	搭口胶1	搭口胶2	搭口胶3	搭口胶4	搭口胶5
苯	69.8	138.7	188.4	165.1	154.2	146.5
甲苯	91.4	44.7	75.2	44.0	57.3	45.4
乙苯	109.9	11.0	19.1	3.0	15.3	9.8

对5种搭口胶样品进行了定量测定, 实验表明: 所建立的方法在标准曲线范围内线性良好, R^2 值均在 0.990 0 以上, 检出限在 0.378 ~ 0.996 ng/mL 之间, 定量限在 1.26 ~ 3.32 ng/mL 之间, 完全满足本实验样品中各苯系物的测定要求. 所选择的搭口胶热裂解产物中苯的含量范围为 138.7 ~ 188.4 mg/g , 甲苯的含量范围 44.0 ~ 75.2 mg/g , 乙苯的含量范围 3.0 ~ 19.1 mg/g .

参考文献:

- [1] 尹俊林, 牟定荣, 温光和, 等. 卷烟搭口胶现状和发展[J]. 中国胶黏剂, 2005, 14(10): 43.
- [2] 姚青, 张颖. 卷烟搭口胶的裂解气相色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报, 2007, 26: 303.
- [3] 李国政, 宋金勇, 邱建华, 等. 烟用水基胶的热裂解-气相色谱/质谱法分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(9): 5361.

ZJ17 卷接机组吸丝带导轨的结构改进

李卫^{1,2}, 钱进², 张超帅¹, 郭乃伟¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 江苏中烟工业有限责任公司 淮阴卷烟厂, 江苏 淮安 223002)

摘要:针对 ZJ17 卷接机组吸丝带在运行过程中存在的烟丝跑漏、吸丝带运行成波浪形等问题,在保证吸丝带导轨原有的工作需求和工作精度的前提下,对吸丝带侧边导条结构、两侧边导条之间的距离、吸丝带与导轨之间的接触面积进行技术改进;取消了两侧边导条之间的陶瓷辊轮以合金衬条取代;在保证吸丝带吸风面积的前提下,增加了吸丝带与导轨的接触面积.改进后烟支的空头率波动范围降低至 0.08% ~ 0.12%,烟支质量短期标准偏差降低至 11.4 mg,烟支质量长期标准偏差降低至 4.2 mg,有效提高了吸丝带运行的稳定性、可靠性,降低了烟丝发生跑漏的概率,从而降低了烟丝消耗,提高了设备运行效率.

关键词: ZJ17 卷接机组;吸丝带导轨;结构改进

中图分类号: TS43 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.011

Structure improvement of ZJ17 unit volume by suction ribbon guide rail

LI Wei^{1,2}, QIAN Jin², ZHANG Chao-shuai¹, GUO Nai-wei¹

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

2. Huaiyin Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Huai'an 223002, China)

Abstract: Structure improvement of ribbon guide rail of ZJ17 rolling and connecting unit Aiming at the problems of ribbon guide rail of ZJ17 rolling and connecting unit in the operation process such as the tobacco leakage, running into wavy of suction ribbon, under the premise of guaranteeing the original job requirements and accuracy, the ribbon side guide structure, the distance between the two - side conducting bar, the contact area between the ribbon and guide were improved in technology, and the two sides between ceramic roller wheel was replaced by guide bar on the alloy liner. On the premise of guaranteeing the suction ribbon area, the contract area between the ribbon and the guide was increased. The short rate of cigarette has increased to 0.08% - 0.12%; The short - term standard deviation weight of cigarette has reduced to 11.4 mg; The long - term standard deviation weight of cigarette has reduced to 4.2mg. The ribbon running stability and reliability was improved, the probability of tobacco leakage rate was reduced so as to reduce the equipment of tobacco consumption and improve the efficiency of the equipment operation.

Key words: ZJ17 rolling and connecting unit; ribbon guide rail; structure improvement

收稿日期:2014-05-27

作者简介:李卫(1988—),男,江苏省南通市人,郑州轻工业学院硕士研究生,淮阴卷烟厂助理工程师,主要研究方向为卷烟设备与工艺.

0 引言

ZJ17 型卷接机组是具有 1990 年代初期国际先进水平的国产中速卷接机组。机组吸丝成形部分采用风力吸丝成形,由烟条密度检测控制烟丝供给量,能保证烟丝在高速下形成均匀的烟丝条进行卷制,从而使烟支质量得到较好的控制^[1-3]。

祝智斌等^[2]在生产过程中发现:由于 ZJ17 卷接机组吸丝带导轨结构的限制,当吸丝带在高速运行过程中发生跑偏时,吸丝带的运行轨迹近似为波浪形,有一定量的短烟丝和烟丝颗粒会从侧边导条的里端进入到吸风室,进而进入到中央除尘系统,这使产品烟支的单箱耗烟丝量增加,提高了卷烟成本。相关研究人员对此进行了研究和改进^[4-6],有效提高了烟支质量控制精度,但并未从根本上解决均匀稳定输送烟丝束的问题。对风室导轨的布局、结构和基体材料进行改进,可提高其对烟丝的吸附力,解决烟丝打滑问题。本文拟研究、改进吸丝带导轨结构,以期减少卷烟耗丝量,从而降低卷烟成本。

1 吸丝成形系统

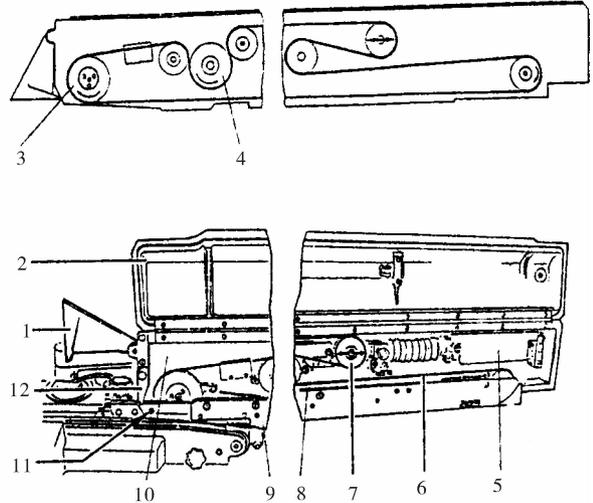
1.1 吸丝成形系统组成

吸丝成形系统是将供丝和梗丝分离系统提供的烟丝在吸风室负压作用下送入吸丝道,在吸丝道中借助气流的作用吸附于吸丝带上。在吸风室吸丝带导轨和烟丝导轨的作用下,随着吸丝带的连续运转,形成均匀的烟丝束,输送至烟支质量控制系统。经平准器修剪后形成质量均匀并带有紧密端的烟丝条,最后输送至卷制成形部分的烟枪进行卷制。

1.2 吸风室及吸丝带导轨

吸风室是形成烟丝束的主要部件,其结构如图 1 所示。风室盖板 2 和风室体 10 结合后组成一个负压吸风室,吸风室下部装有吸丝带导轨 8 和烟丝导轨 9,形成一个吸丝成形槽。吸丝带 6 安装在吸丝成

形槽的中心对称位置上,由气缸 5 和吸丝带张紧轮 7 张紧后,再由吸丝带轮 3 和吸丝带驱动轮 4 组成的双主动驱动机构的带动下通过网孔的作用吸附烟丝向前输送。



1. 吸风罩 2. 风室盖板 3. 吸丝带轮 4. 吸丝带驱动轮
5. 气缸 6. 吸丝带 7. 吸丝带张紧轮 8. 吸丝带导轨
9. 烟丝导轨 10. 风室体 11. 锁紧螺钉 12. 铲丝刀

图 1 吸风室结构示意图

吸丝带导轨是吸丝带的支撑部件,与烟丝导轨共同形成了吸丝带和烟丝的运行通道,吸风室中的负压气流到达吸丝带用于吸附烟丝。

吸丝带导轨主要由两侧边导条和陶瓷辊轮组成,吸丝带在运行过程中的行走方式由吸丝带导轨的结构所确定,其结构形式如图 2 所示。两侧边导条和 11 个陶瓷辊轮组装成 2 组导轨安装于吸风室的前段;两侧边导条和 9 个陶瓷辊轮组装成 1 组导轨安装于吸风室的中段;2 条翼板和 2 个圆柱形陶瓷辊轮组装成的翼板组件(见图 3)安装于吸风室的后段。

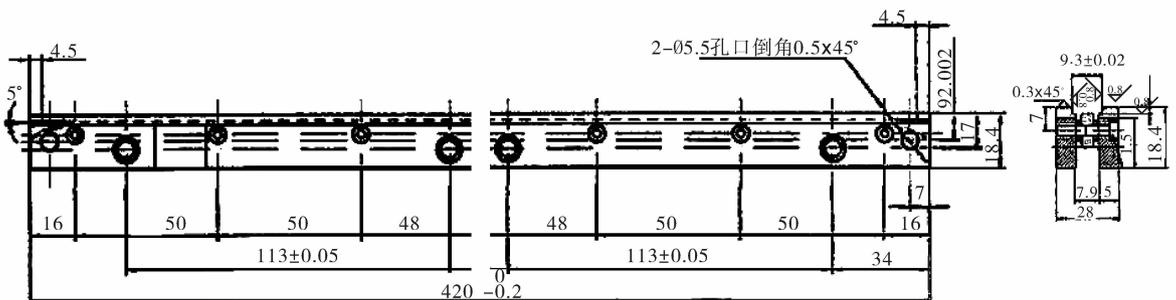


图 2 吸丝带导轨结构示意图/mm

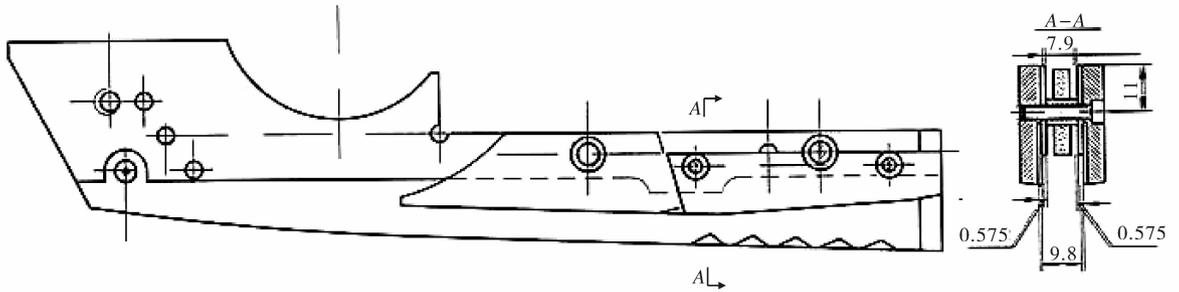


图3 翼板组件结构示意图/mm

2 存在的问题

如图3所示,吸丝带导轨的前后侧边导条合金之间的距离为9.8 mm,前后侧边导条之间的距离为7.9 mm,吸丝带安装在前后侧边导条所形成的通道上,而ZJ17卷接机组使用的吸丝带规格为 $9.2\text{ mm} \times 4\ 020\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$,则从理论上可以计算出吸丝带与2个侧边导条的合金接触距离为1.3 mm,每边接触0.65 mm.

ZJ17卷接机组使用的吸丝带材料为聚酰胺(尼龙),当吸丝带在张紧并高速运行一段时间后,其长度变长、宽度变窄(吸丝带最大可能变为 $9.0\text{ mm} \times 4\ 100\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$).此时,吸丝带与2个侧边导条的合金接触距离约为1.1 mm,每边接触约为0.55 mm.当吸丝带发生跑偏时,其单边与侧边导条合金的接触距离将变得更小,若发生的单边跑偏量大于0.6 mm时,吸丝带的一侧边将不与吸丝带导轨的侧边导条合金接触,可导致吸丝带损坏或吸附在吸丝带上的烟丝从侧边导条里端进入吸风室.

吸丝带导轨陶瓷辊轮的作用是降低吸丝带在高速运行过程中的阻力,使烟丝的输送更加流畅.但因此又带来新的问题:2个相邻陶瓷辊轮间有一定的距离,由于烟丝是依靠负压吸风吸附在吸丝带上进行输送的,则在吸风负压的作用下2个陶瓷辊轮之间吸丝带的运行轨迹为圆弧.在整条吸丝带导轨上,吸丝带的运行轨迹可视为波浪形(见图4),则吸丝带与吸丝带导轨中的侧边导条合金接触距离将变小.



图4 吸丝带运行示意图

根据以上分析,吸丝带的运行轨迹近似为波浪形,一旦吸丝带在高速运行过程中发生跑偏,吸丝带上的短烟丝和烟丝片必然会从侧边导条的里端进入吸风室,从而进入中央除尘系统,被当作烟灰或杂物进行处理,导致产品烟支的单箱耗烟丝量增加.

3 吸丝带导轨的结构改进

为提高吸丝带在运行过程中的平稳性,降低吸附在吸丝带上的烟丝在向前输送过程中泄露的概率,对吸丝带导轨的结构进行改进,其重点主要集中在以下2个方面:

1)在保证为吸丝带提供足够负压的同时,加大吸丝带与2个侧边导条的合金接触距离,提高吸丝带运行的稳定性.

2)取消前后侧边导条中的陶瓷辊轮,在前后侧边导条之间加装合金衬条,以提高吸丝带运行的平稳性.

3.1 吸丝带导轨主要技术尺寸的拟定

ZJ17卷接机组在高速运行过程中,吸丝带的长度、宽度都会发生改变,由 $9.2\text{ mm} \times 4\ 020\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$ 变为 $9.0\text{ mm} \times 4\ 100\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$.为保证吸丝带的正常运行,吸丝带侧边与前后侧边导条合金之间需要有一定的间隙,并且该间隙不应小于0.1 mm.结合吸丝带第一主动轮的结构特点,将吸丝带导轨的前后侧边导条合金之间的距离改为9.3 mm.同时,将吸丝带与2个侧边导条的合金接触距离由1.3 mm加大至2.0 mm,即吸丝带与侧边导条合金的每边接触距离为1.0 mm,与原结构相比接触距离加大0.35 mm;吸丝带每边与2个侧边导条的合金接触距离约为0.9 mm.为达到加大吸丝带与前后侧边导条合金的接触距离的目的,将前后侧

边导条之间的距离由 7.9 mm 改为 7.2 mm.

3.2 方案可行性分析

3.2.1 吸丝带受风面积计算与比较

1) 改造前. 吸丝带导轨主要组成为: 后侧边导条和前侧边导条和 11 个陶瓷辊轮(2 组)、后侧边导条和前侧边导条和 9 个陶瓷辊轮(1 组)、2 条翼板和 2 个圆柱形陶瓷辊轮形成翼板组件. 其中, 前段侧边导条长 485 mm, 后段侧边导条长 420 mm, 翼板组件与吸丝带接触的长度为 125 mm, 则吸丝带导轨与吸丝带接触的距离总长为 1 030 mm. 在吸丝带导轨的长度方向上共安装了 33 个陶瓷辊轮, 陶瓷辊轮的直径为 15 mm, 厚度为 7.5 mm. 前后侧边导条之间的距离为 7.9 mm. 根据以上数据, 可计算出吸丝带在原导轨的受风面积约为 4 424.5 mm².

2) 改造后. 吸丝带导轨总长保持不变, 在两侧边导轨之间安装 2 条 1 mm 宽的合金衬条, 前后侧边导条合金之间的距离改为 9.3 mm. 则可计算出吸丝带在改进后导轨上的受风面积约为 3 703.5 mm².

改造后与改造前相比, 吸丝带在导轨上的受风面积减少约 721 mm², 降低 16%.

3.2.2 吸丝带所受摩擦力计算与比较

1) 改造前. 前后侧边导条合金之间的距离为 9.8 mm, 前后侧边导条之间的距离为 7.9 mm, 吸丝带与 2 个侧边导条的合金接触距离为 1.3 mm, 每边接触 0.65 mm. 吸丝带与原导轨接触面积约为 1 586.5 mm².

在对吸丝带与陶瓷辊轮之间的接触面积计算时, 吸丝带与陶瓷辊轮的接触距离取 1 mm, 实际接触距离应大于 1 mm.

2) 改造后. 吸丝带导轨总长保持不变, 在两侧边导轨之间安装有 2 条 1 mm 宽的合金衬条, 前后

侧边导条之间的距离变更为 7.2 mm, 吸丝带与 2 个侧边导条的合金接触距离由 1.3 mm 加大至 2.0 mm, 吸丝带与原导轨接触面积约为 4 120 mm². 改造后与改造前相比, 吸丝带与导轨的接触面积增大 1 倍.

3.2.3 运行的可行性 吸丝带导轨改进后, 吸丝带受风面积减少, 吸丝带与导轨的接触面积增加, 其所受的摩擦力增加, 因而加大接触面积会提高吸丝带运行的稳定性.

吸丝带导轨改进的重点是在保证为吸丝带提供足够负压的同时, 加大吸丝带与 2 个侧边导条的合金接触距离, 提高吸丝带运行的稳定性. 因此, 吸丝带受风面积的减少可以采用加大中央除尘管道阀门的方式进行补偿. 吸丝带导轨前后侧边导条合金之间的距离改进为 9.3 mm, 前后侧边导条之间的距离为 7.2 mm, 在两侧边导条之间增加 2 条 1 mm 宽的合金衬条, 可行性较好, 能够达到改进技术的目的.

4 吸丝带侧边导条的结构改进

为使改进后的吸丝带导轨组件容易安装, 在设计和制造新吸丝带导轨时, 使吸丝带侧边导条整体结构与原结构一致, 整体框架依然采用硬质合金 YG6 镶嵌在 45# 钢上制造而成, 并且硬质合金 YG6 的镶嵌方式与原结构一样. 由于需要在前后侧边导条之间安装合金衬条, 在沿导条的长度方向上需加工有螺纹孔或通孔; 为便于安装和调整, 后侧边导条加工 M3 螺纹孔, 前侧边导条加工 $\Phi 3.5$ mm 通孔和 $\Phi 6$ mm 沉头孔, 螺纹孔或通孔之间的间距与原结构中陶瓷轮之间的间距相同. 侧边导条的结构如图 5 所示.

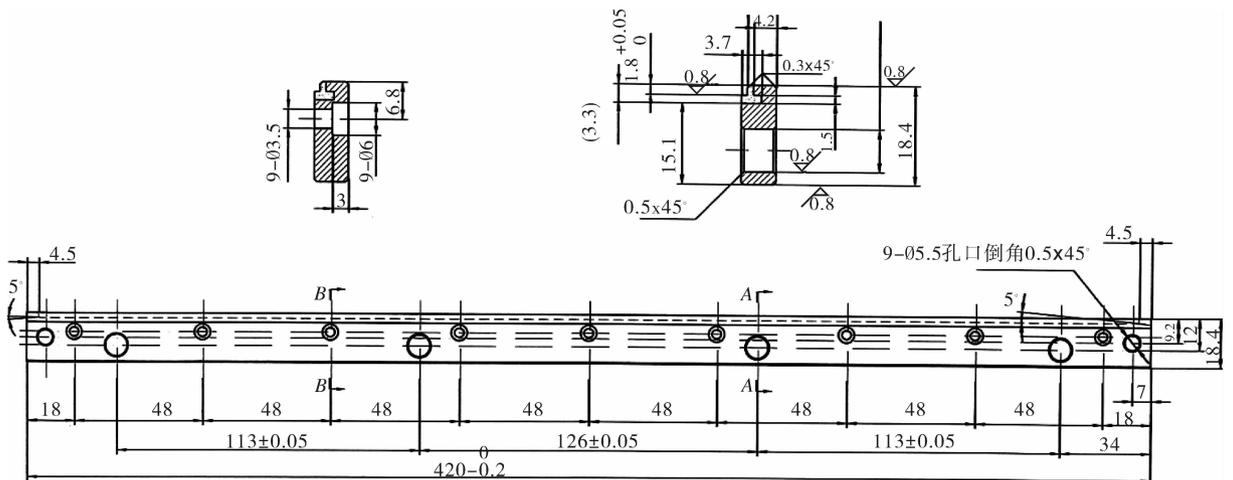


图 5 吸丝带侧边导条结构示意图/mm

5 方案的实施及效果

根据以上对吸丝带导轨组件各主要部件侧边导条、合金衬条的结构分析,为使前后侧边导条合金之间的距离为 9.3 mm、导条之间的距离为 7.2 mm,可以将合金衬条安装于前后侧边导条之

间,设计 1 个定位套和安装隔套,定位套用于定位前后侧边导条,安装隔套用于安装合金衬条.在前后两侧边导条之间安装 2 条合金衬条,以提高吸丝带运行的平稳性.改进后的吸丝带导轨的结构如图 6 所示.

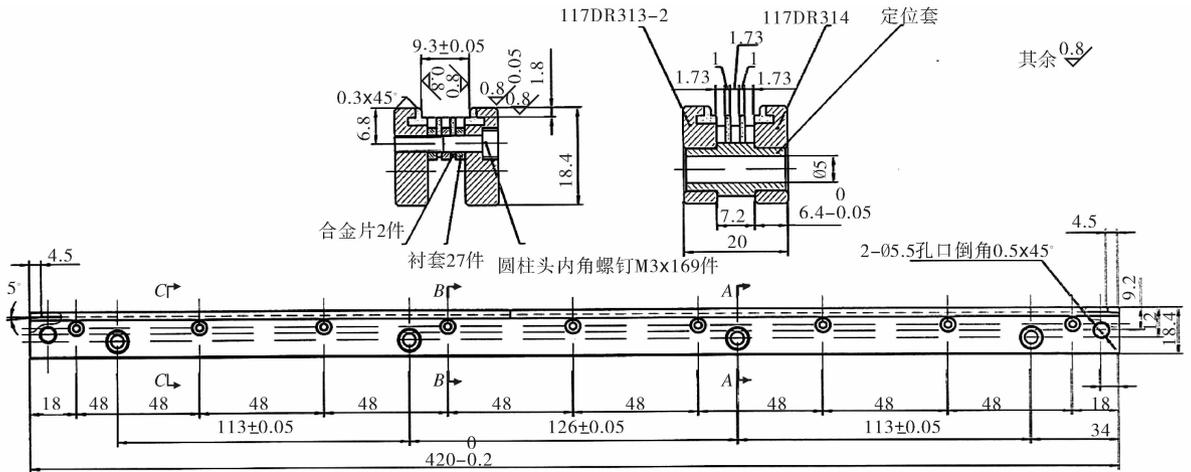


图 6 改进后吸丝带导轨结构示意图/mm

将改进后的吸丝带导轨组件安装在卷接机组进行试用,吸丝带运行稳定,并对烟支的空头率波动范围、烟支质量短期标准偏差、烟支质量长期标准偏差进行了数据采集,结果见表 1.

表 1 改造前后烟支部分技术参数

工艺	烟支的空头率波动范围 (空头门槛为 56%) / %	烟支质量短期 标准偏差 / mg	烟支质量长期 标准偏差 / mg
改造前	0.15 ~ 0.25	18.6	7.2
改造后	0.08 ~ 0.12	11.4	4.2

由表 1 可知,吸丝带导轨在改进后,ZJ17 卷接机组的烟支空头、烟支质量都有一定程度的改善.

改造前机组运行 30 ~ 45 s 后,网板上的所有网孔被堵塞,机组不能正常运行;改造后机组运行 1 个班(8 h)没有发生堵塞情况,即吸丝带上的短烟丝和烟丝片从侧边导条的里端进入到吸风室的概率大幅降低.并且,经过 1 个月的运行观察,该机组吸丝带的消耗与改造前相比没有出现较大的波动,由此,验证了本次吸丝带导轨结构改进取得成功.

6 结论

本文在认真分析 ZJ17 卷接设备吸丝带导轨结构的基础上,结合同类型卷接设备使用的各种导轨及方式和一些成熟的新技术,对导轨结构进行了改进,以确定解决该问题的思路、方法、具体措施,并

对实施效果进行验证.结果表明,改进后烟支的空头率波动范围降低至 0.08% ~ 0.12%;烟支质量短期标准偏差降低至 11.4 mg;烟支质量长期标准偏差降低至 4.2 mg.证明本研究基本达到了预设的改进目标.

改进后的吸丝带导轨已经应用在某卷烟厂 10 台套 ZJ17 卷接机组上,改进后的 ZJ17 卷接机组吸丝带导轨的结构方式可以应用在 ZJ112 (PROTOS90E), PROTOS90S, PROTOS2-2 卷接机组上.

参考文献:

- [1] 王大林,杨月玲. YJ17 卷烟机蜘蛛手吸爪的运动分析及工装核算[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 1999,14(1):21.
- [2] 祝智斌,李小平. 国产 ZJ17 型卷接机组的改进[J]. 烟草科技, 2003(2):14.
- [3] 李立群,邓镜标. YJ17 型卷烟机烟丝通道前后短导板的改进[J]. 装备制造技术, 2012(2):166.
- [4] 伍政文,刘志勇,张华,等. PROTOS MAX70 接装机烟支输出装置的改进[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2013,28(4):37.
- [5] 焦建华. PASSIM 70 卷烟机吸丝带导轨的改进设计[J]. 烟草科技, 1998(2):11.
- [6] 董祥云. YJ17 - YJ27 卷接机组[M]. 北京:中国科学技术出版社, 2001.

一种可选模式的 RFID 标签所有权转移协议

甘勇, 杨佳佳, 李天豹

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对 RFID 标签所有权转换过程中的安全、隐私问题,尤其是其中的所有者的授权恢复问题,提出了一种可选模式的 RFID 标签所有权转移协议.该协议使用阅读器的口令加密信息,在认证方面加强了标签信息的保护.原所有者在释放所有权之后可选择是否申请恢复授权,如果申请成功,可在其使用完标签信息之后的规定时间内释放对标签的所有权,从而保护标签信息的安全和隐私.分析结果表明,该协议提高了标签所有权转换的安全性和灵活性,算法性能也具有一定的优势.

关键词:射频识别;所有权安全转换;可选模式;恢复授权

中图分类号:TP309 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.012

A new ownership transfer protocol with optional mode for RFID tags

GAN Yong, YANG Jia-jia, LI Tian-bao

(College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the problem of security and privacy in RFID tag ownership transfer, particularly the owner's authorization recovery problem, a RFID tag ownership transfer protocol based on an optional model was proposed. The protocol used the reader's password to encrypt information, and strengthen the certificate protection of label information. After releasing the ownership, the original owner could choose whether to apply for reinstate authorization. If the application was successful, it could allow it to release the ownership after it finished the use of label information within the specified time to protect the security of privacy. The results showed that the protocol improved the security and flexibility of the tag ownership transfer, algorithm performance also had certain advantage.

Key words: RFID; ownership secure transfer; optional mode; reinstate authorization

0 引言

射频识别(RFID)技术是一种感知技术,它是将跨学科的不同专业技术综合在一起的非接触式的自动识别技术.然而,RFID的安全和隐私问题是影响RFID广泛应用的重要因素之一,如RFID标签的所有权转换问题^[1].在RFID标签的生命期内,携带

标签的商品会通过不同的供应链节点企业.在此过程中,RFID标签的所有者在不断变化,但这些所有者之间并不完全相互信任,他们需要保护各自的商业机密.这就涉及RFID标签所有权转换的安全和隐私问题,比如标签的前向安全、后向安全和授权恢复等,这些都是RFID标签在所有权转换过程中亟待解决的问题.

收稿日期:2014-04-22

作者简介:甘勇(1965—),男,湖南省株洲市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为分布式计算机系统、计算机网络.

目前,针对这些问题,国内外都有一定的研究. K. Osaka 等^[2]提出了一种带有可信第三方的所有权转换协议,该协议使用了 Hash 函数和由密钥控制的加密函数,但无法抵御去同步化攻击. 邵婧等提出了先授权后更新的转换协议^[3]和基于公钥密码体制的转换协议^[4],虽然这 2 个所有权转换协议都有一定的进步,但它们都无法抵御去同步化攻击,也无法进行授权恢复. H. Wang 等^[5]提出了一种新的授权 RFID 标签所有权转移认证协议,该协议不仅保护了标签信息的前向、后向安全,还抵御了拒绝服务攻击,并且能够进行原所有者的授权恢复,但它并没有让用户拥有可选择的权利.

鉴于此,本文提出一种基于可选模式的 RFID 标签所有权转移协议,以提高标签所有权转换过程的安全性和灵活性.

1 设计思想

要设计的是一个完全的所有权转移协议:既要保证新所有者能够安全获取标签的信息,又要保证原所有者不能再对标签进行查询等操作;当原所有者需要时,还可以提出授权恢复请求,从而实现授权恢复功能. 根据上述要求,该协议主要从以下 2 个方面进行设计:

1) 基于可信第三方的认证阶段. 在从事所有权转移操作前,读取器和标签必须互相验证. 通过引入可信的第三方服务器来监视和控制所有权转移的过程.

2) 原所有者的授权恢复. 在所有权转移时,原所有者可以选择是否保留控制权:如果其释放所有权,以后再需要时,如何能恢复授权;如果直接保留控制权,则不能保证所有权转换后标签的后向安全. 因此,应该让原所有者先释放所有权,如果需要恢复授权再设计可选模式的所有权转换协议.

2 协议描述

2.1 假设

基于计算资源有限的特点,假设标签拥有 1 个伪随机数发生器,以便在发送消息时生成随机数来抗重放攻击,还要有 1 个单向的哈希函数,同时拥有特定的存储空间和基本计算能力. 另外,申请授权所有者的阅读器需要对应有 1 个口令,用来证明所有者的身份合法.

2.2 初始化

引入 1 个可信的第三方(TC)服务器来进行管理,并有权决定是否对申请者进行授权. 每个潜在用户必须先 在 TC 注册自己的身份. TC 和每个标签 T_i 共享 1 个密钥 K_{T_i} , K_{T_i} 预先装到 T_i 的私有内存空间里,只有 TC 和 T_i 知道和有权访问这个密钥. 同样,当前的所有者阅读器 R_j 和 T_i 也有 1 个共享密钥 K_{R_j} . 此外,每个 R_j 还拥有 1 个凭证密钥 C_{R_j} .

2.3 授权阶段

授权阶段的协议设计如图 1 所示.

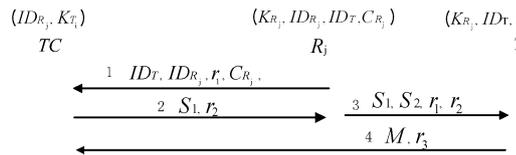


图 1 授权阶段

首先,当前所有者向 TC 发送授权请求. 在收到授权请求时,TC 将首先验证当前所有者的身份. 同时 TC 为所有者的标签生成一个临时密钥,然后构造一条新消息将临时密钥发送给当前所有者. 收到消息后,当前所有者用标签和自己共享的密钥构造另一条消息,将其连同 TC 的消息一起发送给标签. 标签通过计算获得临时密钥,再构造新消息将临时密钥和标签与 TC 的共享密钥一起发送给 TC. TC 收到消息后,验证该临时密钥若是自己生成的密钥,则授权给当前所有者.

2.4 所有权转换阶段

该阶段参照文献[3]. 具体的所有权转移过程如图 2 所示.

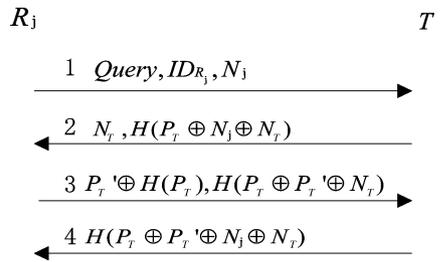


图 2 所有权转换阶段

当前所有者的阅读器和标签首先进行双向身份认证,认证成功之后,当前所有者的阅读器再进行密钥更新,使原所有者无法再对标签进行查询等操作,从而实现了标签所有权的转换.

2.5 授权恢复阶段

授权恢复阶段是本文设计协议的重点,主要由 2 个部分实现,即认证阶段和授权恢复阶段.当前所有者首先验证原所有者 R_i 的身份.验证通过后,通过 1 个标记值 Q 来表示所有者不同意或同意标签所有权转换 ($Q=0$ 或 1).当前所有者和原所有者分别拥有 Q_j 和 Q_i ,只有当 Q_i 和 Q_j 同时为 1 时,原所有者才有可能恢复标签的所有权,其他任何情况都不能恢复对标签的所有权.为了使标签的安全和隐私切实受到保护,增加 1 个计时器来控制授权恢复过程,该计时器由当前所有者控制.具体的实现过程如图 3 所示.

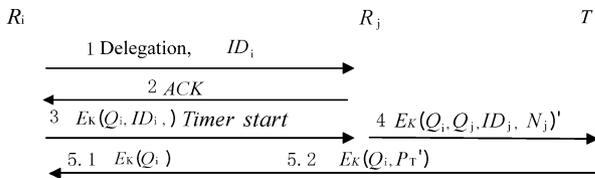


图 3 授权恢复阶段

- 1) $R_i \rightarrow R_j$: 首先, R_i 向 R_j 发送一个授权恢复请求,并发送自己的身份 ID ,以防止中间人攻击.
- 2) $R_j \rightarrow R_i$: R_j 收到 R_i 的消息后,判断它是否为一个合法的授权请求(前面已经提到,申请授权所有者的阅读器需要对应有一个口令,用来证明所有者的身份合法).如果允许, R_j 将给出 ACK 回应,并在屏幕上给出输入 R_i 的口令 P_i 的提示信息.
- 3) $R_i \rightarrow R_j$: R_i 收到 ACK 后,在屏幕上输入自己的口令 P_i ,当屏幕上显示“授权请求成功”时,让原所有者进行选择,并将选择的结果 Q_i 加密后发送给 R_j .与此同时,当前所有者开启计时器.
- 4) $R_j \rightarrow T$: R_j 收到消息后进行判断,如果 $Q_i = 1$,则 R_j 显示提示信息让当前所有者设置 Q_j 的值,如果 $Q_j = 1$,表明当前所有者允许原所有者恢复所有权.然后 R_j 将 Q_i 和 Q_j 以及自己的身份 ID 加密后发送给 T .
- 5) $T \rightarrow R_i$: T 收到消息后,将消息解密并进行判断,如果 Q_i 和 Q_j 都为 1,则 T 将 Q_i 和 P_T' 加密后发送给 R_i ,否则, T 就只发送 Q_i .

原所有者解密后得到 P_T' ,并不代表授权恢复成功,这时就体现了计时器的作用:原所有者得到 P_T' 后,如果在规定时间内没有释放所有权,即到达规定的时间 Q_i 仍然是 1,则显示超时并且当前所有者强制使 $Q_i = 0$,让原所有者释放所有权,并重新开

始步骤 3);如果在规定时间内原所有者修改 $Q_i = 0$,则表明原所有者在规定时间内完成了对标签的使用并释放了所有权,表明原所有者整个授权恢复过程成功完成.

3 安全性分析

1) 抗中间人攻击:在授权、所有权转换以及授权恢复这 3 个过程中,都加入了所有者身份验证的过程,因而攻击者想通过穷举搜索来攻击消息是非常困难的.

2) 抗重放攻击:在消息传输的整个过程中,所有者在发送消息时都生成了随机数,而且标签每一次给出的响应也都不同,所以攻击者不可能通过重复发送某个消息而假冒合法标签,也无法通过认证.

3) 前向安全性:由所有权转换阶段可知,即使是攻击者获得标签当前的密钥 P_T' ,它也不能获得标签之前的秘密信息.因为标签的密钥在每次认证后都进行更新,况且阅读器发送的是 $P_T' \oplus H(P_T)$,即使攻击者拥有 P_T' ,它也只能通过 P_T' 得到 $H(P_T)$ 而非 P_T .因此,标签的前向安全得到保护.

4) 后向安全性:在授权阶段,通过引入第三方产生一个临时密钥来保护标签的后向安全.由于该临时密钥只是用来验证所有者的身份而不用于所有权的转移,因此即使原所有者获得了该临时密钥,也不能通过它识别和跟踪标签,标签的后向安全得到保护.

5) 不可跟踪性:在所有权转换阶段,标签对阅读器的响应中含有随机数,标签每次给出的响应都不一样,因此,攻击者不能判断出其收到的回应是否来自于同一标签,所以不能对标签进行跟踪.

本协议与现有一些协议的安全性比较如表 1 所示.

表 1 本文协议与现有一些协议的安全性比较

协议	不可跟踪性	前向安全	后向安全	抗重放攻击	抗中间人攻击	可选	可恢复授权
文献[2]	×	×	×	×	√	×	×
文献[4]	√	√	×	√	√	×	×
文献[5]	√	√	√	√	√	×	√
文献[6]	√	√	√	√	√	×	×
文献[7]	√	√	×	√	√	√	×
本文协议	√	√	√	√	√	√	√

注:√表示满足条件,×表示不满足条件.

4 算法性能分析

考虑到 RFID 系统中标签的成本、计算能力及存储能力等关键性因素,笔者将本文协议与现有一些协议进行算法性能的比较,主要比较标签计算 Hash 函数的次数.比较结果如图 4 所示.

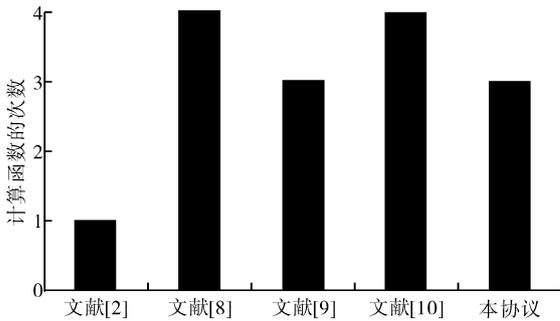


图 4 标签计算 Hash 函数的次数比较

由图 4 可见,本协议中标签计算 Hash 函数的次数相对比较少,运行效率比较高;同时,使用异或、按位 OR 运算以及 Hash 函数的逻辑操作可以在低成本的 RFID 标签上实现.因此该协议具有一定的可行性.

5 结论

本文针对 RFID 标签所有权转移协议进行了研究,提出了一种可选模式的 RFID 标签所有权转移协议.该协议满足了所有权转移协议时所有需要的安全和隐私保护,如抵御重放攻击、保护标签隐私的前向、后向安全等.另外,如果原所有者需要恢复对标签的控制权,可以用本文提供的选择模式进行选择.当原所有者使用过标签信息之后,系统还可以让其在规定时间内释放对标签的控制权,从而保护标签信息安全.通过与现有一些协议的比较,本文协议在标签所有权转换的安全性和算法性能方面具有一定的优势.

参考文献:

- [1] 贺蕾,甘勇,蔡增玉,等. HB 及相关轻量级认证协议研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2008,22(6):91.
- [2] Osaka K, Takagi T, Yamazaki K, et al. An efficient and secure RFID security method with ownership transfer [C]// Proceedings of RFID Security, New York: Springer US, 2009:147.
- [3] 邵婧,陈越,甄鸿鹄. 供应链环境下的 RFID 标签所有权转换方案[J]. 计算机工程与设计, 2009, 30(24):5618.
- [4] 邵婧,陈越,常振. RFID 标签所有权转换模式及协议设计[J]. 计算机工程, 2009, 35(15):143.
- [5] Wang H, Yang X, Huang Q, et al. A novel authentication protocol enabling RFID tags ownership transfer [C]// Proceedings of 2012 IEEE 14th International Conference on Communication Technology (ICCT), Piscataway: IEEE, 2012:855.
- [6] Fouladgar S, Afifi H. An efficient delegation and transfer of ownership protocol for RFID tags[C]// Proceedings of First International EURASIP Workshop on RFID Technology, Heidelberg: Springer, 2007.
- [7] Zhou X I, Wang A, Xi T. A new optional ownership transfer mode of RFID tags[J]. Journal of Information & Computational Science, 2013, 10(8):2471.
- [8] 邵婧. RFID 标签所有权转换机制研究[D]. 郑州:中国人民解放军信息工程大学, 2009.
- [9] Song B. RFID tag ownership transfer[C]//Proceedings of Workshop on RFID Security 2008, Budapest: [s. n.], 2008.
- [10] Dimitriou T. rfidDOT: RFID delegation and ownership transfer made simple[C]//Proceedings of the 4th International Conference on Security and Privacy in Communication Networks, New York: ACM, 2008:34.

引导工具 GRUB 2 的模块开发分析

黄道颖¹, 连建永¹, 张安琴², 陈慧¹, 张安琳¹

(1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 中国建设银行 江苏省分行, 江苏 南京 210002)

摘要:通过对一个 GRUB 2 模块源代码的编写、编译,到模块的加载、运行和卸载,分析 GRUB 2 的模块结构及开发过程,阐明了 GRUB 2 将功能分布在众多小模块中且在运行时能够动态加载和卸载的模块化设计机制.结果表明,该机制便于随时扩展功能,进行用户二次开发.

关键词:GRUB 2;模块化设计;可执行连接格式(ELF)文件

中图分类号:TP316 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.013

Analysis of module programming for boot-loader GRUB 2

HUANG Dao-ying¹, LIAN Jian-yong¹, ZHANG An-qin², CHEN Hui¹, ZHANG An-lin¹

(1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Jiangsu Branch, China Construction Bank, Nanjing 210002, China)

Abstract:By analyzing the process of writing and compiling a simple GRUB 2 module source code, and loading, running, unloading a module, the article described the structure and the process of developing of GRUB 2 module, and clarified the modular design of GRUB 2; it put functions into many small modules, and those modules could be dynamically loaded and unloaded. The analysis showed that GRUB 2 could be redeveloped to consummate its functions and extend its application occasions.

Key words:grand unified boot-loader 2 (GRUB 2); modular design; executable and linkable format (ELF) file

0 引言

随着 Linux 操作系统的普及,它的默认引导启动器 GRUB 也越来越受到关注. GRUB 是一个多操作系统引导器,适用于多种体系结构.在 GRUB Legacy 阶段,它就吸引了众多研究人员,衍生了 GRUB4DOS, GHOST 等产品,目前已由 GRUB Legacy 发展到了 GRUB 2. 经过完全重写的 GRUB 2 相较于 GRUB Legacy,在编码规范和体系结构方面做了重

大改进,更加规范、安全、健壮和强大,可以为使用者提供更大的灵活性和性能改进的空间.

与 Linux 的 LKM (loadable kernel module) 机制^[1]类似,GRUB 2 采用了模块化设计,这大大方便了其功能的扩展,又加上它是基于开源设计的,因而在操作系统的启动管理方面有良好的应用前景. GRUB 2 模块程序的设计与调试是基于类 Linux 的微内核环境^[2],虽然 Linux 系统的模块化设计与运行机制已被讨论得很清楚,但有关其默认引导工具

收稿日期:2014-05-27

基金项目:河南省重点科技攻关项目(132102210418);郑州市科技计划资助项目(112PPTGY249-7);郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目

作者简介:黄道颖(1967—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为计算机网络、分布式计算系统.

GRUB 2 的模块化设计与运行机制的资料却很少,许多程序员对 GRUB 2 模块程序的基本结构不太了解,这对 GRUB 2 的进一步开发造成了诸多不便.鉴于此,本文通过一个 GRUB 2 实例模块,从源代码的编写、编译,到模块的加载、运行和卸载,分析 GRUB 2 模块的开发过程,以期对 GRUB 2 开发提供参考.

1 GRUB 2 模块程序的典型结构

图 1 为 GRUB 2 模块程序的基本结构.初始化函数用于对功能函数的系统注册,随后功能函数才能以模块命令的形式被调用执行,命名为 GRUB_MOD_INIT(),结束函数用于对功能函数的注销,释放空间,命名为 GRUB_MOD_FINI().功能函数为程序主体,描述了模块程序完成的功能,通常以 grub_cmd_##name##命名^[3].



图 1 GRUB 2 模块程序的基本结构

笔者以一个简单的清屏模块的源代码 clear. c 为例,说明模块代码的基本结构.

```

#include < grub/types. h >
#include < grub/misc. h >
#include < grub/mm. h >
#include < grub/err. h >
#include < grub/dl. h >
#include < grub/extcmd. h >
#include < grub/term. h >
static grub_err_t
grub_cmd_clear ( struct grub_extcmd *cmd _at-
tribute_(( unused)),
int argc _attribute_(( unused)),
char * * args _attribute_(( unused)))
    
```

```

//功能函数,实现清屏操作
{
grub_cls(); //GRUB 2 中的清屏函数
grub_printf( " The screen has been cleared! \
n" ); //证明执行命令,实现清屏
return 0;
}
static grub_extcmd_t cmd;
GRUB_MOD_INIT( clear) //初始化函数
{
cmd = grub_register_extcmd( " clear", grub_cmd_
clear, GRUB_COMMAND_FLAG_BOTH, " clear", "
clear the screen", 0); //注册 clear 命令
}
GRUB_MOD_FINI( clear) //结束函数
{
//注销 clear 命令
grub_unregister_extcmd ( cmd);
}
    
```

上述清屏模块源代码的功能是实现当前屏幕内容的清除.其中,grub_cmd_clear()是完成模块的功能函数,GRUB_MOD_INIT(clear)和 GRUB_MOD_FINI(clear)用于初始化和释放.

关于源代码的 2 点说明: 1)“_attribute_((unused))”表示该函数或变量可能不被使用,这个属性可以避免编译器产生警告信息; 2) GRUB 2 具有独立的库函数,但与 Linux 又有相近的表达,如 GRUB 2 中的 grub_printf 与 Linux 中的 printf 有相同的含义,可以在各自的系统实现相同的作用.

2 模块程序的编译

2.1 编译环境

上述模块程序是基于 GRUB 1.97 beta4 版本编写,将其置于源文件中,与源文件包共同编译.编译平台是 Ubuntu 13.04,编译环境为 GCC 4.1.3 or later, GNU Make, GNU Bison 2.3 or later, GNU binutils 2.9.1.0.23 or later, Other standard GNU/Unix tools, Ruby 1.6 or later, Autoconf 2.59 or later.

搭建编译环境后,开始对 GRUB 2 进行预编译^[4]:

- 1) 编写的实例模块程序 clear. c 放进源文件包中,并对配置文件做出相应修改;
- 2) 运行“./configure”,设置好系统参数;
- 3) 运行“make”,编译源文件包;

4) 运行“make install”, 在系统中在线安装程序和数

据。在运行“make”之后, 已经完成对源文件包的编译并生成相应的模块文件。

2.2 模块化程序实例 clear. c 的编译

将清屏程序置于包含这类命令的文件夹 ./commands/ 中 (也可以放在其他位置), 并同时修改 ./conf/common. mk 文件, 增加如下内容:

```
# For clear. mod.
clear_mod_SOURCES = commands/clear. c
clean-module-clear. mod. 1;
...
clear_mod_CFLAGS = $(COMMON_CFLAGS)
clear_mod_LDFLAGS = $(COMMON_LDFLAGS)
```

增加的内容是有关如何编译清屏模块的. 这些内容是由 command. mk 中与 cat 相关的信息复制而来, 简单将 cat 改变为 clear. 其中 common. mk 为 makefile^[5] 文件, 文件中写明了如何编译源代码. 如果此时执行至 make 命令, 会进行对各个源文件的编译, 其中有关 clear. c 的编译信息如下:

```
步骤 1) gcc -Icommands -I./commands -I. -I./include -I./include -Wall -W -Wall -W -Wshadow -Wpointer-arith -Wmissing-prototypes -Wundef -Wstrict-prototypes -g -Os -falign-jumps = 1 -falign-loops = 1 -falign-functions = 1 -fno-dwarf2-cfi-asm -m32 -fno-stack-protector -mno-stack-arg-probe -fno-builtin -mrtld -mregparm = 3 -m32 -MD -c -o clear_mod-commands_clear. o commands/clear. c
```

```
步骤 2) rm -f pre-clear. o
步骤 3) gcc -m32 -nostdlib -m32 -Wl, -build-id = none -Wl, -r, -d -o pre-clear. o clear_mod-commands_clear. o
步骤 4) nm -g -defined-only -P -p pre-clear. o | sed 's/^\([^ ]*\). */\1 clear/' > def-clear. lst
步骤 5) echo 'clear' > und-clear. lst
步骤 6) nm -u -P -p pre-clear. o | cut -f1 -d'' > und-clear. lst
步骤 7) cat def-clear. lst /dev/null | mawk -f./genmoddep. awk und-clear. lst > moddep. lst
步骤 8) sh. /genmodsrc. sh 'clear' moddep. lst > mod-clear. c || ( rm -f mod-clear. c; exit 1 )
步骤 9) gcc -I. -I./include -I./include -Wall -W -Wall -W -Wshadow -Wpointer-arith -Wmissing-prototypes -Wundef -Wstrict-prototypes -g -Os -falign-jumps
```

```
= 1 -falign-loops = 1 -falign-functions = 1 -fno-dwarf2-cfi-asm -m32 -fno-stack-protector -mno-stack-arg-probe -fno-builtin -mrtld -mregparm = 3 -m32 -c -o mod-clear. o mod-clear. c
```

```
步骤 10) rm -f clear. mod
步骤 11) gcc -m32 -nostdlib -m32 -Wl, -build-id = none -Wl, -r, -d -o clear. mod pre-clear. o mod-clear. o
步骤 12) if test ! -z ""; then ./ clear. mod || ( rm -f clear. mod; exit 1 ); fi
步骤 13) strip -strip-unneeded -K grub_mod_init -K grub_mod_fini -K _grub_mod_init -K _grub_mod_fini -R. note -R. comment clear. mod
```

最终产生了一个 ELF 文件格式的二进制文件 clear. mod, 其文件属性如图 2 所示。



图 2 clear. mod 文件属性

ELF 文件格式^[6]是一种可执行、可链接的文件格式, 可用于二进制文件、可执行文件、目标代码等, 是 Linux 的主要可执行文件格式. 由于 ELF 文件格式的可扩展性和灵活性, GRUB 2 也应用 ELF 作为其标准文件格式.

2.3 模块文件的生成分析

模块程序的编译过程实际上是生成模块文件 (. mod) 的过程, 下面具体对生成 clear. mod 的编译过程进行分析:

```
步骤 1) 对源代码 clear. c 进行编译, 得到中间文件 clear_mod-commands_clear. o.
步骤 2) 和步骤 3) 将上述中间文件进而生成模块的准备文件 pre-clear. o 并确保生成 pre-clear. o 之前没有同名文件.
步骤 4) 将 pre-clear. o 定义的符号输出到文件 def-clear. lst.
步骤 5) 和步骤 6) 将 pre-clear. o 中的符号即模块程序涉及到的函数与 clear 共同生成 und-clear. lst 文件.
```

步骤 7) 将 def-clear. lst 与 und-clear. lst 合成 moddep. lst 文件. 生成的 moddep. lst 中, 写入的是各个模块之间的依赖关系, 其部分内容如图 3 所示.

由上可知, ls 模块依赖 extcmd 和 normal 2 个模块, 而 extcmd 模块不依赖任一模块, 它随着 GRUB 2 的启动自动加载; normal 模块依赖 boot 模块, 而这个模块自动加载, normal 模块也随着系统的启动自

依赖模块	被依赖模块
ls	:extcmd normal
nomal	:boot
boot	:
extcmd	:

图3 moddep.lst 中模块之间的依赖关系

动加载,从而 ls 模块也自动加载.

步骤8)执行 genmodsrc.sh,参数是'clear' moddep.lst,生成 mod-clear.c 文件,它保存了模块的名称和依赖关系.

步骤9)将生成的 mod-clear.c 编译成格式为 ELF 的二进制文件 mod-clear.o,为生成 clear.mod 做好准备.

步骤10)和步骤11)是将之前生成的pre-clear.o 和 mod-clear.o,编译为模块文件 clear.mod.

步骤12)和步骤13)去除了 clear.mod 中的一些字符表等信息,生成最终的目标文件 clear.mod.

经过对编译过程的具体分析,可知一个模块文件的生成过程如图4所示.

3 模块程序的运行

3.1 模块的安装

将生成的 clear.mod 加载到 GRUB 2 系统有2种方法^[7]:1)将编译好的 GRUB 2 版本安装到主引导记录或分区引导记录,覆盖原来的 GRUB 版本,这样添加的实例模块会在新版本的 GRUB 2 中出现;2)将 clear.mod 文件置于/boot/grub/目录下,并修改相应的配置文件 command.lst,增加1行:clear:clear.

command.lst 文件写入的是命令到模块文件的对应关系.在1个模块文件中,可以定义1个或多个命令.command.lst 中部分命令与模块的对应关系如图5所示,模块 boot 定义了1个命令 boot,而模块 bsd 定义了3个命令:freebsd_loadenv,freebsd_module,freebsd_module_elf.

3.2 模块的加载、调用和卸载

事实上,用户不能直接访问模块中的函数,而是通过系统调用进入内核空间,然后由内核空间完

成相应的工作^[8].在 GRUB 2 中通常使用内嵌的命令 insmod 和 rmmmod 来加载和卸载模块.insmod 开始加载模块过程,通过系统调用将模块二进制文件复制到内核空间,由内核完成加载过程.rmmmod 卸载模块的过程与加载过程基本类似.

将模块加载到内核后,内核会维护2组有关模块的链表:模块链表与命令链表^[9].在命令链表中,各命令以特定的数据结构按照名称依次存储命令的信息.当应用程序去调用这个模块命令时,内核查找模块命令链表,找到与之对应的模块命令,并根据数据结构的各项定义,找到对应完成用户要求的函数,完成函数功能,如查找不到,返回错误信息.

在 GRUB 2 内核中可以用手工加载模块文件 clear.mod.其方法是:重启系统,进入 GRUB 2 的命令行界面,在提示符使用 insmod 命令 grub > insmod clear 可以加载 clear 模块.

调用、运行 clear 命令:在 GRUB 2 的命令行界面输入:grub > clear.界面会实现清屏:

The screen has been cleared!

grub >

类似地,如果卸载 clear 模块,则可使用 rmmmod 命令:grub > rmmmod clear.

4 结论

通过一个在 GRUB 2 中开发清屏模块的完整描述,分析了 GRUB 2 的模块结构及开发过程.可以得出以下结论:

1) GRUB 2 下的模块程序由头文件、功能函数、初始化函数 GRUB_MOD_INIT() 和结束函数 GRUB_MOD_FINI() 组成.

2) GRUB 2 模块功能的实现要经过程序的编译、ELF 文件的解析及命令的加载等过程.

3) 当用户加载或者卸载模块时,会通过系统调用内核函数,将模块挂载到内核空间;接着内核解析模块程序,将模块中的命令加载到内核.

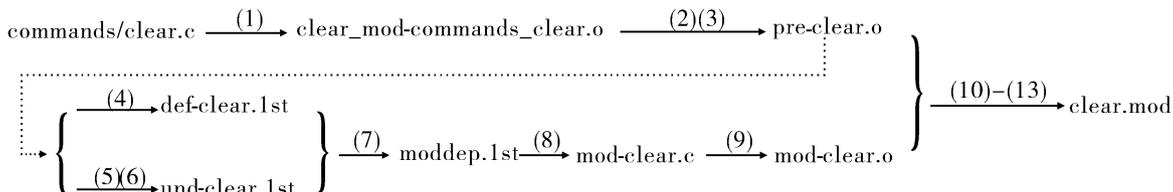


图4 clear.mod 文件的生成过程

基于 Hadoop 的云存储系统的设计与研究

刘姝

(中原工学院 计算机学院, 河南 郑州 450007)

摘要:针对海量数据的存储和处理,设计了一个基于 Hadoop 的云存储系统.该系统在分布式文件系统和 MapReduce 编程模型 2 个核心技术的基础上建立基于 Hadoop 的云存储模型,优化了存储方式,提高了集群中网络带宽和磁盘的利用率,同时 MapReduce 编程框架的设计使系统拥有更强的计算能力.该系统可通过 Linux 集群技术搭建 Hadoop 平台,进行测试和分析.应用实践表明,该系统具有低成本、高效率、易扩展和安全可靠等特点,能稳定高效地满足海量数据的处理要求.

关键词:云存储;Hadoop;分布式并行计算;HDFS;MapReduce

中图分类号:TP311 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.014

Design and research of cloud storage system based on Hadoop

LIU Shu

(College of Computer Science, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Aiming at the problem of mass data storage and processing, a cloud storage system based on Hadoop was designed. The system established a cloud storage model on the basis of studying the two core technologies of Hadoop including Hadoop distributed file system and programming model MapReduce. The system optimized the computer storage mode, and increased the efficiency of the network bandwidth and disk in the cluster. At the same time, the MapReduce programming framework design made the system have higher performance of computing ability. Through testing and analysis of Hadoop platform using Linux cluster technology, the results showed that the system had the characteristics of low cost, high efficiency, easy extension, safety and reliability, and could meet the requirement of the mass data processing stably and efficiently.

Key words: cloud storage; Hadoop; distributed parallel computing; HDFS; MapReduce

0 引言

随着网络技术的快速发展,信息资源日益膨胀,这些信息来自电信、金融、教育、医疗等多个行业,不仅包含文字数据,而且涵盖了图片、音频、视频等各种多媒体数据.传统的存储方式硬件要求高,编写并行程序困难,已经无法满足以指数级速度增长的数据存储与处理需求.

2006年 Google 公司率先提出了云计算概念^[1],这是一种创新的计算商业模式,它融合并发展了分布式计算、网格计算、并行处理、网络存储以及虚拟化和负载均衡等多种计算机技术和网络技术.云计算中的“云”是一个包含硬件和软件的虚拟化资源池,这个资源池在网络的平台上为用户提供各种服务,而这些服务建立在各种标准和协议之上,用户可以随时随地申请所需的服务,在资源池中各种资

收稿日期:2014-04-25

基金项目:河南省科技攻关项目(132102310284)

作者简介:刘姝(1975—),女,江苏省兴化市人,中原工学院讲师,硕士,主要研究方向为数字资源管理、网络安全.

源协同工作,使存储和计算海量数据成为可能。

Hadoop 是 Apache 组织下的一个开源项目,是参考了 Google 公司云计算 3 大核心技术 GFS, Mapreduce 和 Bigtable 的设计思想开发的一个分布式云计算平台^[2-8]。该平台是一个用 JAVA 实现的进行数据分析和数据处理的分布式并行编程框架,部署到由大量低廉的硬件设备组成的计算机集群上,主要专注于海量数据的存储和计算,不仅可以处理结构化数据、日志文件以及点击流数据,还可以管理类似 Facebook 的非结构化文本数据^[3]。本文对 Hadoop 的主要组成部分分布式文件系统 HDFS 和编程模型 MapReduce 进行深入研究,拟提出一个基于 Hadoop 的云计算存储模型,以稳定高效地满足海量数据的处理要求。

1 系统分析与设计

1.1 基于 Hadoop 的云存储模型

根据对 Hadoop 的分布式文件系统与计算模型的研究,提出了基于 Hadoop 的云存储模型,如图 1 所示。

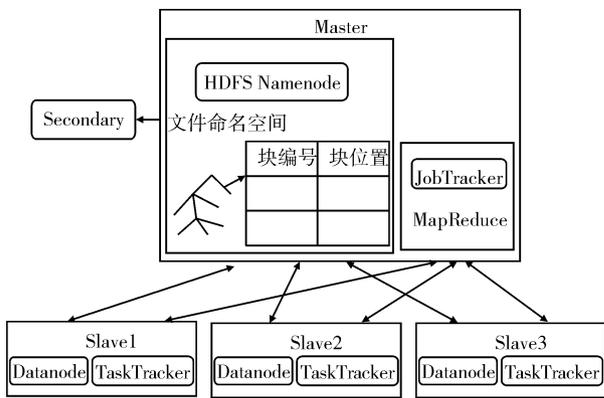


图 1 Hadoop 云存储模型

模型包括 1 个主节点 Master 和若干个子节点 Slave。Master 的工作通常由性能较高的服务器来完成,主要是分布式文件系统的命名空间的维护,并通过 JobTracker 管理其他机器上的 TaskTracker,为其分配相应的 Map 和 Reduce 任务。每一个子节点不仅是存储数据节点,也是计算节点,因此将 Datanode 和 TaskTracker 的功能集中在 1 台 Slave 完成。为了避免当 Master 发生故障造成系统服务中断甚至完全瘫痪,设置了 1 台 Secondary Master 作为备份主节点。

在应用该模型的过程中,将系统需要的原始数据存储在分布式文件系统中,在 Master 的 Namenode

中建立文件系统的索引目录以管理分别存储于不同 Datanode 中的数据块。客户向系统提交任务请求,提交的任务实际上是一组自定义的 API,即用户自定义的 Map 和 Reduce 函数。JobTracker 负责向所有的 Slave 分发 Map 函数和 Reduce 函数,依照 MapReduce 的执行过程产生最终结果。

1.2 系统架构设计

整个云存储系统建立在 Hadoop 存储模型基础之上,由 1 台 Master 和多台 Slave 组成,将原始的数据资源分布式存储于 HDFS 中,HDFS 支持批量处理,同时在 Hadoop 的计算模型中支持移动计算。Map 与 Reduce 函数并行,执行完成查询与计算任务。该架构可提高系统吞吐量并降低网络传输压力。

系统平台整体架构如图 2 所示。客户端通过 Web 浏览器和一些应用软件向系统提出各种请求,系统响应客户端的请求,调用相关的应用服务,主要包括访问控制、数据检索、资源管理、安全备份、Web 服务等。在涉及到庞大的数据量和复杂计算的情况下,使用 1 台服务器无法满足高效率的要求,因此和 Hadoop 平台相结合完成用户的请求,并将处理的结果返回给客户端。该架构具有可扩展性,可以将关系数据库整合进来,通过去异构化操作为用户透明地提供各种存储和应用服务。

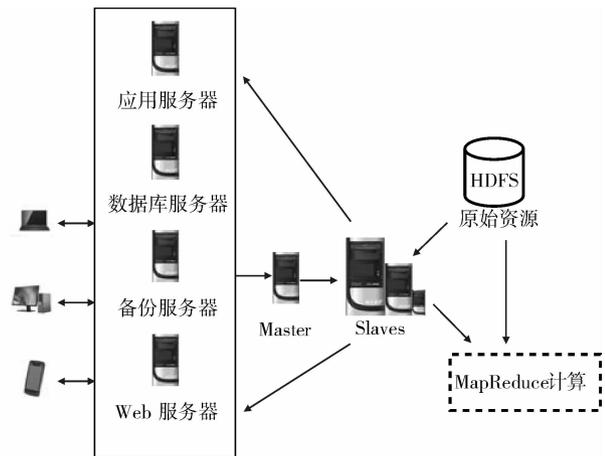


图 2 Hadoop 云存储系统平台整体架构

1.3 系统功能设计

从云存储系统需要实现之功能的角度考虑,整个体系自下而上包括 3 层结构,分别是基础设施管理层、数据存储管理层和应用接口层,如图 3 所示。

基础设施管理层位于整个功能框架的最底层,是云存储的基础。在该层上将各种不同类型的存储设备进行连接,形成一个统一的存储设备管理体系,并且利用 HDFS 实现海量数据的存储虚拟化,同

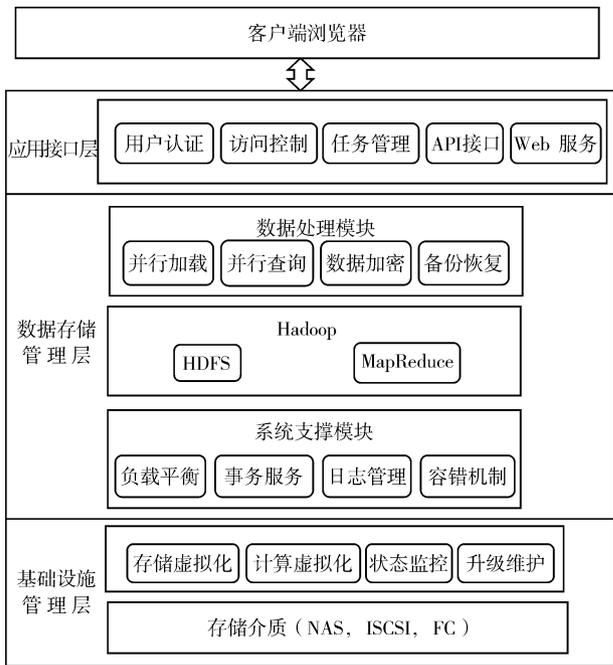


图 3 系统功能结构图

时结合服务器集群虚拟计算和网络进行整合,形成一个动态化的资源池,从而实现了所有资源的集中管理以及集群的状态监控和维护升级,大大提高了资源共享率及扩展性。

数据存储管理层是整个系统的核心部分,实现了底层存储和上层访问的无缝联接。在该层中采用了分布式文件系统、分布式并行计算和 Linux 集群等技术,可以并行处理海量数据,同时还提供了系统支撑模块,保证了系统的正常运行。系统支撑模块通过负载均衡、日志管理和容错机制等为实现分布式管理提供了支撑服务。负载均衡用来存储集群中各节点的负载均衡,并进行容错管理。日志管理用来记录软件运行过程中每一点的状态、发生的重要事件以及系统的运行轨道。此外,还需对集群的远程配置、系统状态监测和维护提供服务。在系统支撑模块的保证下,依据 Hadoop 平台提供的相关组件和技术,可以实现对海量数据的并行加载和并行查询等功能,同时为了提高系统的安全性,加强了对存储和传送数据过程中的数据加密以及对数据存储的备份管理和备份恢复。

应用接口层根据需要的实际业务类型以及提供的不同服务,开发出相关的应用程序,并与底层集群相联接,集群接收到客户端提交的数据并进行处理,将计算结果通过服务器返回给客户端。用户可以在客户端通过简便友好的操作界面存储和处理海量数据;也可以基于算法库中的公共 API 编写

程序,扩展应用系统的功能。为了增强系统的扩展性和透明性,在访问数据库时需要对数据源进行屏蔽。

2 系统搭建与性能测试

2.1 Hadoop 集群搭建

1) 环境配置. 系统采用 6 台 PC 机搭建起底层 Hadoop 集群. 每台机器的操作系统为 CentOS 5.5, JAVA 环境为 jdk1.6, Hadoop 版本为 0.20.2.

选择 1 台机器作为集群的主节点 Master, 担当起 Namenode 及 JobTracker 的任务, 其他几台机器作为从节点 Slave, 完成 Datanode 与 TaskTracker 的功能. 每台 PC 机的 IP 地址与名称如下:

- 192.168.0.1 Node1
- 192.168.0.2 Node2
- 192.168.0.3 Node3
- 192.168.0.4 Node4
- 192.168.0.5 Node5
- 192.168.0.6 Node6

要确保系统正确地解析各主机名与 IP 地址, 需要对各机器进行相应的配置. 其中 Node1 代表 Master, 在该机器的/etc/hosts 文件中添加集群内部所有机器对应的 IP 地址和主机名. Node2—6 代表 Slave, 只需要在/etc/hosts 文件中添加本机和 Master 的 IP 地址及主机名。

2) 建立 SSH 免密码登录. 在 Hadoop 集群中, 不同机器之间的通信是通过 SSH 来实现的, 对 SSH 进行配置的目的是保证网络的畅通, 在机器之间通信执行指令时不再需要输入密码, 从而建立 SSH 受信证书. 在主节点利用 ssh-keygen 创建 Master 的密钥对。

```
$ ssh-keygen-t rsa-p
```

```
$ cp /home/.ssh/id_rsa.pub >> home/.ssh/authorized_keys
```

将 Master 上创建并保存的密钥对通过 scp 命令拷贝到 Slave 相同的目录中, 即可实现集群中机器之间的 SSH 免密码登录。

3) 搭建 Hadoop 平台. ① 对 conf/hadoop_env.sh 文件中的 2 个环境变量 JAVA_HOME 和 HADOOP_HOME 进行设置, 其中 JAVA_HOME 设置为安装 JAVA 的根目录。

② 编辑 Hadoop 的配置文件 core-site.xml, hdfs-site.xml 与 mapred-site.xml. 其中前 2 个文件与 HDFS 的配置相关, 主要是设置 Namenode 的 IP 端

口以及数据备份数量;第3个文件与 MapReduce 相关,用来配置 JobTracker 的 IP 及端口。

③ 编辑 conf 目录下的 masters 和 slaves 文件. 将 masters 文件的内容设置为主节点的 IP 地址 192.168.0.1 或机器名 Node1,将 slaves 文件的内容添加为所有从节点的 IP 地址或机器名,如 192.168.0.2—6,每个 IP 地址占一行。

④ 把在主节点配置好的 hadoop-0.20.2 目录使用 scp 命令从 master 发送到各个 slaves,命令形式如下:

```
$ scp-r home/hadoop-0.20.2 node2@192.168.0.2:/home/
```

⑤ 将分布式文件系统 HDFS 格式化,并启动所有守护进程。

```
$ bin/hadoop namenode-format
$ bin/start-all.sh
```

2.2 平台性能测试和分析

在搭建 Hadoop 集群的基础上,采用本文提出的系统功能架构,可以实现相应的任务管理、数据管理以及集群管理等功能模块,相关的操作诸如上传数据、下载数据等,可以调用 Hadoop 的 API 函数来完成.通过 Hadoop 的内置 Web 接口可以查看整个系统的工作进展情况以及集群的当前工作状态.利用主节点 192.168.0.1 中不同端口的设置,可以访问 Namenode 的状态、Map 函数和 Reduce 函数的运行情况,以及浏览 HDFS 中的文件内容和日志信息。

对系统进行性能测试,将测试数据划分为不同的数量级别,集群与单机性能对比情况见表 1。

表 1 集群与单机性能测试对比

数据量 /GB	耗费时间 T_n/s		T_1/T_6
	$n=1$	$n=6$	
1	62.592	225.153	0.278
3	213.569	195.631	1.092
5	313.762	235.578	1.332
10	685.135	266.768	2.568
20	1395.375	288.752	4.832

由表 1 可知:1)随着处理数据量的增大,单机运算所耗费的时间成倍地增长,性能下降明显;而 Hadoop 集群所需时间在一定范围内仅出现小幅变化,并且远远低于单机所用时间,显示出了集群在

处理大规模数据时的优越性.2)当数据量较少时,集群所耗费的时间比单机耗费时间多,处理效率低于单机,这是由于当系统启动并初始化时需要消耗相应的资源,集群内部机器彼此交互中间文件时也会耗费一定的时间.当数据规模明显增加后,集群这些消耗在整个系统业务量中所占的比例明显下降,而单机会随着数据规模的增加出现效率瓶颈。

3 结语

本文设计了一个基于 Hadoop 的云存储框架,并搭建起了 Hadoop 云存储平台,通过分布式文件系统 HDFS 和 MapReduce 计算模型等相关技术对海量数据进行处理.该系统具有低成本、高容错性和安全性、高扩展性和高效率等特点,解决了数据扩充出现的瓶颈问题,拥有更高性能的计算能力,可以广泛地应用于学校、机关和企事业单位等不同领域.但作为一种新兴的处理海量数据的模式,云存储本身还有一些不完善和急需解决的问题,系统的功能也需要进一步完善,如 Hadoop 中如何解决存储和计算的紧耦合问题、如何实现存储和计算的有效分离问题、异构数据库的整合问题等。

参考文献:

- [1] Boutaba R, Cheng L, Zhang Q. On cloud computational models and the heterogeneity challenge [J]. Journal of Internet Services and Applications, 2012, 3(1): 77.
- [2] 周品. Hadoop 云计算实战 [M]. 北京:清华大学出版社, 2012.
- [3] 翟岩龙, 罗壮, 杨凯, 等. 基于 Hadoop 的高性能海量数据处理平台研究 [J]. 计算机科学, 2013, 40(3): 100.
- [4] 马林山, 赵庆峰, 肖新国. 基于 Hadoop 的云移动信息服务模型研究 [J]. 情报科学, 2013, 31(4): 28.
- [5] Bass L, Kazman R, Ozkaya I. Open Source Systems: Grounding Research [M]. Berlin: Springer, 2011: 50-61.
- [6] [美] Lam C. Hadoop 实战 [M]. 韩冀中, 译. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [7] 亢丽芸, 王效岳, 白如江. MapReduce 原理及其主要实现平台分析 [J]. 现代图书情报技术, 2012(2): 60.
- [8] 李寒, 唐兴兴. 基于参数优化的 Hadoop 云计算平台 [J]. 计算机系统应用, 2013, 22(3): 21.

基于 RFID 技术的物流在途管理系统设计

徐洁¹, 付金华², 王欢欢²

(1. 郑州轻工业学院 软件学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对目前物流管理中在途信息无法获取影响采集数据的准确性,限制运输过程中业务处理速度及物流在途管理的使用范围的问题,设计了一个基于 RFID 技术的物流在途管理系统.该系统采用 RFID 技术整合云存储技术及 GPRS 技术,对高速移动的远距离目标进行非接触自动识别,并可追踪产品的“生存状态”,提供更完备的过程资料记录,使户主可以随时掌握产品的在途状态.应用实践表明,在途管理系统能有效解决中小物流企业所面临的难题,具有成本低、易操作等特点.

关键词:射频识别技术;物流在途管理系统;云存储

中图分类号:TP311.5;U116.2 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.015

Design of logistics management system in transit based on RFID technology

XU Jie¹, FU Jin-hua², WANG Huan-huan²

(1. College of Software Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the failure to access to transit information problem that affects the accuracy of the data and limits the processing speed of transport business and the scope of use in logistics management in transit, a logistics management system in transit based on RFID technology was designed. The system which adopted RFID technology to integrate cloud storage technology and GPRS technology made contactless automatic identification to the long-range and high-speed mobile goal. It also could track transit product "existence" which could provide a more complete process data record, and make the head of the household keep track of products in transit state. The application practice showed that the system could effectively solve the problems of small and medium-sized logistics enterprises and had the characteristics of low cost and easy operation.

Key words: RFID (radio frequency identification) technology; logistics management system in transit; cloud storage

0 引言

物流作为伴随从生产、分配、交换到消费的一项经济活动,通过对产品的加工、运输与交换,为用户提供满意的服务,是密切市场经济中供求关系的

网络组织^[1].虽然物流管理技术已相当成熟,但在途物流的管理却仍然面临着很多难题,远距离、高价位的货物的在途信息获取、货物途中信息的准确性及安全性等方面,其管理技术仍处于发展阶段.射频识别 RFID (radio frequency identification) 是一

种非接触式的自动识别技术,可在各种恶劣环境下工作,它利用射频信号自动识别目标并获取数据.其采用的工作方式是:在与物体非接触的情况之下进行双向通信,以实现基础信息的读写和收集,并进一步在计算机中进行处理.利用RFID技术,还可以识别高速运动物体并实现多标签并行识别,操作快捷且方便^[2-4].RFID技术具有使用寿命长、安全性好、读取距离大、存储量大和存储数据可更新等优点,具备较高的安全防护能力.因此,利用RFID技术跟踪远程货物的在途状态是一种有效的方法.

世界零售业巨头沃尔玛2003年在一些商场率先使用了RFID技术来跟踪库存物品,德国、英国、法国、荷兰等国的RFID技术在交通、身份识别、物资跟踪等领域也有了比较广泛的应用^[5].当前我国物流管理各个环节的信息化管理程度普遍较低,信息沟通不畅,导致库存积压、资源浪费^[6].由于缺少现代化物流管理手段,货物管理、库存管理效率低,货物配送、车辆调度的灵活性差,在途管理困难,难以给客户足够的物品在途信息.鉴于此,本文拟利用现代信息技术和RFID技术,将物流过程的各个环节进行有机整合,设计基于RFID技术的物流在途管理系统,以解决在途货物信息无法获取的难题,提高物流效率,降低空载率.

1 系统总体设计

超高频RFID具有远距离批量自动读写功能,能够对货物信息及车辆信息进行实时采集,是现代物流管理中的重要技术手段.

在运输环节中,将RFID的标签贴在运输的货物和车辆上,并且在运输路线上的一些检查点安装RFID技术的接收装置.当RFID技术的标签发出信息后,接收装置即阅读器将商品当前情况等信息作存储处理后,发送至运输调度中心,送入数据库.在车辆的行驶路线中安装RFID阅读器,当车辆驶入阅读器发射的电磁波范围内时,车辆及货物的电子标签被电磁波激活,电子标签将车辆及货物的基本信息发送给阅读器,阅读器将获得的信息经过处理后发送给应用中心,货主通过查询物流信息网络即可获得货物的在途基本信息(如是否损坏、到达地点等).当货物已经到达目的地并经过验收后,该系统能自动返回货物的已收到信息,并将其RFID信息销毁;同时将历史数据存入数据库,供查询.系统的总体结构如图1所示.

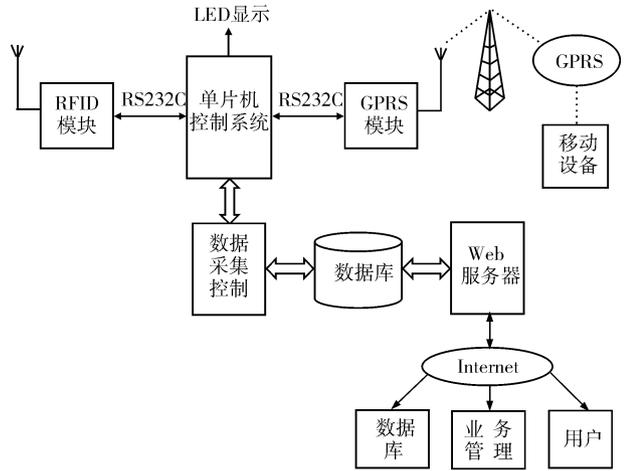


图1 系统总体结构图

2 硬件系统

RFID防碰撞算法的设计是研究的重要内容,它直接关系到RFID设备在批量读取过程中的效率和准确性;其次,RFID设备与主机之间的通信协议的选择和指令格式的设计是研究的重要内容,它决定了RFID设备在不同应用平台上配置和使用过程中的稳定性、兼容性、扩展性以及二次开发的效率;最后,RFID卡格式的设计是RFID系统的关键问题,一方面,RFID卡是货物和车辆进行身份识别的唯一标记,卡的编码必须具有唯一性,且容易生成,另一方面,为了方便和上下游的企业进行信息交换,构成物流链,卡的编码必须符合一定的国际标准或国家标准;另外,RFID设备在设计的过程中还要注重低功耗、低成本、微型化等符合实际应用的工业特性和标准.

系统采用ISO 18000-6B/6C标准,设计RFID卡的数据存储格式,以实现批量货物信息、车辆信息的有效识别;在GPRS模块中,使用SMS,EMS和MMS协议,以实现识别后货物数据信息的分组、封装、加密以及无线传输,完成货物定位信息的发送和查询管理;按照串行通信标准,设计出单片机、RFID模块、GPRS模块间的数据传输协议,实现系统各模块之间的实时数据传送、数据格式转换、异常数据处理等功能.

2.1 RFID读写器指令格式

在RFID系统中,需要PC机通过应用软件向读写器和电子标签发出各种命令,包括读写器的设备控制、通信参数设置、功率设定,电子标签的存储区选择,读写控制等,指令格式和指令的设计直接关

系到 RFID 设备在实际使用中的稳定性与应用程序开发的快捷性.

指令帧的格式如下.

帧头:2 字节长度,为 55ACH,表示一个指令帧数据的开始.

ID 号:2 字节长度,是设备出厂时设置的唯一编号,作为设备和上位机通讯时的身份识别号.

指令长度:2 字节长度,指令长度值包括“指令码”和“指令数据”2 部分数据的字节长度值,该值不包括自身和 CRC-16 校验的长度.

指令码:1 字节长度,表示上位机对读写器发送的不同类型操作指令.

指令数据:M 字节长度,不同指令其指令数据不同.

CRC-16:2 字节长度,帧头和指令内容所有字节的循环冗余校验码.

应答帧格式如下:

帧尾(AA53H)	ID 号	应答长度	指令码	应答数据	CRC-16
2 字节	2 字节	2 字节	1 字节	M 字节	2 字节

读写器的指令包括参数设置指令集、运行指令集、保留指令集、内部指令集、特殊指令码、心跳包指令码 6 部分,指令采用二进制流形式,具有控制灵活、速度快、不受平台和开发语言的限制的优点.

2.2 防碰撞算法

当 1 个阅读器的识别有效范围内有多个电子标签的时候,多个标签会同时响应阅读器的命令回复信息,由于它们工作在同一频率下,会造成信道竞争,读写器将不能收到正确的标签信息,产生冲突,这种情况必须采用防碰撞算法来解决.目前常采用 ALOHA 算法防碰撞,它是随机接入算法,容易实现,实际应用方便,但在标签数量多的情况下发生冲突的几率会增大.

利用动态帧时隙 AOLHA 算法可以克服 AOLHA 算法帧长固定的缺点,其基本原理是:阅读器首先估算未识别的标签数量,设定初始帧长,在 1 个识别周期完毕之后,根据传输成功的时隙数、发生碰撞的时隙数、空的时隙数再次估算未识别的标签数量,调整帧长,直到所有的标签识别完毕.在动态帧时隙 AOLHA 算法中,对标签数量的估计是一个很重要的步骤,常用的方法有最小值估计算法、泊松估计算法、碰撞概率估计算法、切比雪夫不等式估计算法等.在本系统,RFID 设备采用了泊松估计算法对标签数量进行估计,并在此基础上采用动态帧

时隙 AOLHA 算法防碰撞,这使得算法的复杂度得到了很好的控制,有较好的效果.设定等待识别的标签数为 n ,阅读器发出的帧长为 L ,则选择同一个时隙中的标签数 R 是一个服从总数为 n ,概率为 $1/L$ 的二项分布.

空时隙的概率

$$P_e = P(R = 0) = C_n^0 \times \left(\frac{1}{L}\right)^0 \times \left(1 - \frac{1}{L}\right)^n = \left(1 - \frac{1}{L}\right)^n$$

成功时隙的概率

$$P_s = P(R = 1) = C_n^1 \times \left(\frac{1}{L}\right)^1 \times \left(1 - \frac{1}{L}\right)^{n-1} = \frac{n}{L} \times \left(1 - \frac{1}{L}\right)^{n-1}$$

碰撞时隙的概率

$$P_c = P(R > 1) = 1 - \left(1 - \frac{1}{L}\right)^n - \frac{n}{L} \times \left(1 - \frac{1}{L}\right)^{n-1}$$

发生碰撞的标签数目为 x 的概率

$$P(X) = \frac{C_n^x \left(\frac{1}{L}\right)^x \left(1 - \frac{1}{L}\right)^{n-x}}{1 - P_e - P_s}$$

发生碰撞的平均标签数目

$$E(X) = \sum_{x=2}^n \frac{C_n^x \left(\frac{1}{L}\right)^x \left(1 - \frac{1}{L}\right)^{n-x}}{1 - P_e - P_s} = 2.39$$

结果表明,1 个识别周期完成后待识别的标签数 $n = 2.39 \times$ 发生碰撞的时隙数.

3 软件系统

系统利用 MFS 搭建分布式存储架构.系统客户端需要将 MFS 的目录以网络盘的形式挂载到本地使用,在 Linux 系统下需要安装用户空间文件系统 FUSE,本项目中客户端是 Windows 系统,在 Windows 系统上需要使用 Dokan 库. Dokan 库包含 1 个用户模式库文件(dokan.dll)和 1 个内核模式文件系统驱动文件(dokan.sys). Dokan 文件系统驱动安装后,就可以调用系统 API 函数完成存储数据文件向数据库服务器的映射,在 Windows 上创建文件系统而不需要编写设备驱动程序.通过云存储架构,可以很好地完成数据分块、备份及读、写功能,实现存储设备和数据库服务器的分离,以及完成云存储的部署.

系统通过 TCP/IP 协议和 CRC-32 数据校验技

术将客户端的请求通过应用服务器送至数据库,并将结果返回给客户端,实现了物流管理中的货物管理、车辆调度等基本功能。

4 系统应用

本系统采用4台配有5块2T容量的SAS硬盘的Linux服务器构成系统的MFS分布式存储系统,通过磁盘映射向数据库服务器映射1个分区;在上海实甲公司SR-5101型开发板进行RFID超高频读卡器二次开发,其他方面选用了XCAF-12L天线、深圳华为GTM900GPRS模块和ISO18000-6C电子标签。系统采用SQL Server数据库和.NET前段开发平台,实现了订单管理、货物识别、车辆调度等功能。在郑州某物流园区近1年的应用实践表明,该系统在增强物流在途管理、提高物流效率方面起到了很好的作用。

5 结语

本文设计了一个基于RFID的物流在途管理信息系统。该系统将云存储技术、RFID技术和GPRS技术引入到物流管理中,为中小物流公司搭建了一

个提供公共租用服务的物流在途管理平台,使它们能够快速、低成本、安全可靠地拥有企业专属物流在途系统,方便、准确、快速地完成在途货物和车辆的管理,为用户提供在途物品的实时短信通知和短信查询服务,方便用户掌握物品的在途状态。系统能有效解决中小物流企业所面临的难题,且成本低,易操作。

参考文献:

- [1] 徐树民,田心,王绍麟.基于RFID系统的物流安全解决方案[J].计算机工程与设计,2011,32(4):1276.
- [2] 董淑华.RFID技术及其在物流中的应用[J].物流工程与管理,2012,34(7):50.
- [3] 莫凌飞.物联网RFID技术的主要应用[J].杭州科技,2010(1):18.
- [4] 王丽慧,陈磊.浅析RFID物流信息系统及其发展[J].物流工程与管理,2012,34(3):98.
- [5] 闫柏睿.RFID在物流系统中的应用分析及实证[J].价值工程,2010,19:39.
- [6] 邢峰,徐菱.基于RFID技术的物流管理信息系统的研究[J].黑龙江科技信息,2012(35):83.

(上接第59页)

命令	模块
boot	:boot
chainloader	:chain
freebsd_loadenv	:bsd
freebsd_module	:bsd
freebsd_module_elf	:bsd

图5 command.lst中部分命令与模块的对应关系

4)利用GRUB 2的模块化设计,可以进行二次开发,添加某些特殊功能的模块,比如在河南省重点科技攻关项目“单机多操作系统多应用环境版本管理系统”中,我们对整个计算机软件系统的系统环境、现场数据和技术状态实现操作系统级的快速还原备份,对开发关于GRUB 2的应用具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 刘天华,陈泉,朱宏峰,等.Linux可加载内核模块机制的研究与应用[J].微计算机信息,2007(20):48.

- [2] [美]罗德里格斯,费舍尔,斯莫斯基.Linux内核编程[M].北京:人民邮电出版社,2011:194-211.
- [3] MarcoGerards. Loopbackdevice[EB/OL].(2005-01-21)[2014-03-15].<http://lists.gnu.org/archive/html/grub-devel/2005-01/msg00068.html>.
- [4] 郑强,陈杰,陈贞,等.Linux驱动开发入门与实践[M].2版.北京:清华大学出版社,2014:2-10.
- [5] 王婧怡,应忍冬,周玲玲.微内核系统直接加载ELF文件机制的设计与研究[J].信息技术,2009(10):73.
- [6] 黄道颖,张安琳,赵昭灵,等.Linux系统对SMP并行处理的支持[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2001,16(4):26.
- [7] 朱园.Linux设备驱动程序的研究与开发[J].仪表技术,2008(2):32.
- [8] 高源.浅谈Linux系统下GRUB的配置与研究[J].计算机光盘软件与应用,2012(15):126.
- [9] 张学雷.基于GRUB的多重系统启动的应用安全研究[J].计算机光盘软件与应用,2010(9):33.

有界扰动下虚拟控制系数未知的 随机关联系统的分散镇定控制

张平¹, 任静¹, 赵明慧²

(1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州职业技术学院 机械工程系, 河南 郑州 450121)

摘要:针对有界扰动下虚拟控制系数未知的随机非线性关联系统的分散自适应镇定问题区别于传统的集中控制,采用分散控制的思想对各个子系统分别进行控制器的设计.利用反推设计技术,通过适当地选取 Lyapunov 函数和设计参数,给出了一个状态反馈反推控制器的设计过程,所设计的控制器保证了闭环系统在平衡点处依概率有界.通过仿真算例验证了所提出控制策略的有效性.

关键词:有界扰动;反推控制;状态反馈;随机关联系统;自适应控制

中图分类号:TP13 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.016

Decentralized stabilization control of a class of stochastic interconnected systems with unknown virtual control coefficients under bounded disturbance

ZHANG Ping¹, REN Jing¹, ZHAO Ming-hui²

(1. College of Electric Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Zhengzhou Technical College, Zhengzhou 450121, China)

Abstract: Aiming at the decentralized adaptive stabilization problem for a class of stochastic nonlinear interconnected systems with unknown virtual control coefficients under bounded disturbance, different from the traditional centralized control, by adopting the idea of decentralized control, the controller for each subsystem was designed. By employing the backstepping design technique and stochastic LaSalle theorem, decentralized state-feedback adaptive controller was designed to guarantee that the equilibrium of the close-loop system was bounded in probability. Finally, simulation examples verified the effectiveness of the proposed control strategy.

Key words: bounded disturbance; backstepping control; state-feedback; stochastic interconnected system; adaptive control

收稿日期:2014-06-24

基金项目:河南省教育厅科学技术研究重点项目基础研究计划(14A413010);郑州轻工业学院科研基金项目(2013XJJ013)

作者简介:张平(1987—),女,河南省辉县市人,郑州轻工业学院助理实验师,硕士,主要研究方向为容错控制、火灾安全等.

0 引言

关联系统一般由多个子系统构成,且各个子系统之间相互影响.在实际应用中,许多系统(如经济、电力、交通、网络等)可用关联系统来描述.关联系统具有高维性、信息结构约束以及不确定性,与单个系统相比,其控制更为复杂.与以往对整个系统采用集中控制不同,分散控制对各个子系统分别进行控制器的设计,在设计过程中,只会用到对应子系统本身的信息,但最终所得到的控制器能够保证整个系统达到设计目的.相对于集中控制而言,该方法因具有设计简单、易于掌握等优点而被广泛使用.

当系统中存在不确定性时,自适应控制技术是一种非常有效的控制方法^[1-5].然而传统的自适应控制方法无法通过调节设计参数来改善系统暂态性能.自反推(backstepping)方法^[6]提出后,由于其对一类非线性控制问题的有效性,并能通过调节设计参数来改善系统暂态性能的优点而被广泛应用,取得了一系列的成果^[7-15].其中文献^[15]考虑了虚拟控制系数未知但符号已知情形下的随机非线性时滞大系统的自适应镇定控制问题.

实际系统中常常由于建模误差或传感器扰动而导致一些不确定性的产生,这些不确定性的存在往往会使系统不稳定或使闭环性能降低.本文将研究在有界扰动下,一类随机非线性关联系统的状态反馈镇定问题,进而基于 backstepping 控制技术设计自适应状态反馈控制器,并通过仿真结果证明所建立的控制器能够保证闭环系统在平衡点处依概率有界.

1 问题描述

考虑含有 N 个子系统的随机非线性关联系统:

$$\begin{aligned} dx_{ij} &= [b_{ij}x_{i,j+1} + f_{ij}(X_{i1}) + r_{ij}(t)]dt + \\ &g_{ij}^T(\bar{x}_{ij})dw_i \quad j = 1, \dots, n_i - 1 \quad (1) \\ dx_{i,n_i} &= [b_{i,n_i}u_i + f_{i,n_i}(X_{i1}) + r_{i,n_i}(t)]dt + \\ &g_{i,n_i}^T(\bar{x}_{i,n_i})dw_i \end{aligned}$$

其中, $i = 1, \dots, N; \mathbf{x}_i = [x_{i1}, \dots, x_{i,n_i}]^T$ 为 n_i 维状态向量; $\bar{\mathbf{x}}_{ij} = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ij}]^T$; 控制输入 $u_i \in R$; r_{ij} 为由建模误差或传感器扰动而导致的不确定; 已知光滑列向量函数 $g_{ij} \in R^{l_i \times 1}$, 且 $g_{ij}(0) = 0$; w_i 是概率空间 (Ω, F, P) 上的 l_i 维独立标准 Wiener 过程;

$X_{i1} = [x_{1,1}, \dots, x_{i-1,1}, x_{i+1,1}, \dots, x_{N,1}]^T$, $f_{ij}(X_{i1})$ 为其他子系统对第 i 个子系统的影响,这在实际系统中是普遍存在的^[11].假设虚拟控制系数 $b_{i1}, b_{i2}, \dots, b_{i,n_i}$ 为未知非零常数,其符号称为控制方向是已知的,记作 $sign(b_{i1}), \dots, sign(b_{i,n_i})$.

本文的结果主要基于以下的假设.

假设 1 存在已知的非负光滑函数 $\zeta_{ij}(l = 1, \dots, N; j = 1, \dots, n_i; i = 1, \dots, N)$, 使得 $|f_{ij}(X_{i1}) - f_{ij}(0)| \leq \sum_{l=1}^N \zeta_{ij}(l|x_{il}|)$, 不失一般性,假设 $\zeta_{ij}(0) = 0$.

假设 2 系统中的不确定项 $r_i(t)$ 满足

$$\|r_i^T(t)r_i(t)\|^2 \leq d$$

其中, d 为常数, $r_i = [r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{i,n_i}]^T$.

本文将要研究随机非线性关联系统 ① 在上述 2 个假设下的分散镇定控制问题,设计相应的分散状态反馈控制器,使得闭环系统在平衡点依概率有界.

2 控制设计

本文将采用 backstepping 递归设计思想和随机 LaSalle 定理来设计随机非线性关联系统 ① 的分散控制方案.由于 $b_{ij} \neq 0$,故引入常参数 $h_{ij} = \frac{1}{|b_{ij}|}$, 分别记参数 b_{ij}, h_{ij} 的估计值为 $\hat{b}_{ij}, \hat{h}_{ij}$. 令

$$\begin{aligned} z_{ij} &= \mathbf{x}_{ij} - \alpha_{i,j-1}(\bar{\mathbf{x}}_{i,j-1}\hat{b}_{i,1}, \dots, \hat{b}_{i,j-1}, \hat{h}_{i,j-1}) \\ j &= 1, \dots, n_i; i = 1, 2, \dots, N \quad (2) \end{aligned}$$

其中, α_{ij} 是需要设计的虚拟控制器,且 $\alpha_{i0} = 0$; $z_i = (z_{i1}, z_{i2}, \dots, z_{i,n_i})^T$ 是变换后的状态坐标.

对式 ②,利用 Itô 随机微分公式得到

$$\begin{aligned} dz_{i1} &= [b_{i1}z_{i2} + f_{i1}(X_{i1}) + r_{i1}]dt + g_{i1}^T(\mathbf{x}_{i1}) \quad (3) \\ dw_i &= [b_{i1}z_{i2} + b_{i1}\alpha_{i1} + f_{i1}(X_{i1}) + \\ &r_{i1}]dt + g_{i1}^T(\mathbf{x}_{i1})dw_i \\ dz_{ij} &= [b_{ij}z_{i,j+1} + b_{ij}\alpha_{ij} + f_{ij}(X_{i1}) + r_{ij} - \\ &\sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}}(b_{il}x_{i,l+1} + f_{il}(X_{i1}) + r_{il}) - \\ &\frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{j-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{ip} \partial x_{iq}} g_{ip}^T(\bar{\mathbf{x}}_{ip}) g_{iq}^T(\bar{\mathbf{x}}_{iq}) - \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \\ &\frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \dot{\hat{h}}_{i,j-1}]dt + [g_{ij}(\bar{\mathbf{x}}_{ij}) - \\ &\sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{il})]^T dw_i \quad j = 2, \dots, n_i - 1 \quad (4) \\ dz_{i,n_i} &= [b_{i,n_i}u_i + f_{i,n_i}(X_{i1}) + r_{i,n_i} - \\ &\sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}}(b_{il}x_{i,l+1} + f_{il}(X_{i1}) + r_{il}) - \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_i-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{ip} \partial x_{iq}} g_{ip}^T(\bar{x}_{ip}) g_{iq}^T(\bar{x}_{iq}) - \sum_{k=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{h}_{i,n_i-1}} \dot{\hat{h}}_{i,n_i-1}] dt + [g_{i,n_i}(\bar{x}_{i,n_i}) - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}} g_{il}(\bar{x}_{il})]^T dw_i \quad (5)$$

由假设 1 可知 $\zeta_{ijl}(\cdot)$ 是一个光滑函数,且满足 $\zeta_{ijl}(0) = 0$,则由中值定理可知存在另一个光滑函数 $\tilde{\zeta}_{ijl}(\cdot)$,使得 $\zeta_{ijl}(|x_{l,1}|) = |x_{l,1}| \tilde{\zeta}_{ijl}(|x_{l,1}|)$.

为第 i 个子系统选择 Lyapunov 函数

$$V_i = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij}^4 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_i} \tilde{b}_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_i} \frac{\tilde{h}_{ij}^2}{h_{ij}}$$

式中参数估计误差 $\tilde{b}_{ij} = b_{ij} - \hat{b}_{ij}, \tilde{h}_{ij} = h_{ij} - \hat{h}_{ij}$. 则整个系统的 Lyapunov 函数为

$$V = \sum_{i=1}^N V_i \quad (6)$$

对式 (6),应用 Itô 公式,并由式 (3)(4)(5) 得

$$\begin{aligned} LV = \sum_{i=1}^N LV_i = \sum_{i=1}^N \{ & z_{i1}^3 (b_{i1} z_{i2} + b_{i1} \alpha_{i1} + f_{i1}(x_{i1}) + r_{i1}) + \sum_{j=2}^{n_i-1} z_{ij}^3 [b_{ij} z_{i,j+1} + b_{ij} \alpha_{ij} + f_{ij}(X_{i1}) + r_{ij} - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} (b_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(X_{i1}) + r_{il}) - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{j-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{ip} \partial x_{iq}} g_{ip}^T(\bar{x}_{ip}) g_{iq}(\bar{x}_{iq}) - \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \dot{\hat{h}}_{i,j-1}] + z_{i,n_i}^3 [b_{i,n_i} u_i + f_{i,n_i}(X_{i1}) + r_{i,n_i} - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}} (b_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(X_{i1}) + r_{il}) - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_i-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{ip} \partial x_{iq}} g_{ip}^T(\bar{x}_{ip}) g_{iq}(\bar{x}_{iq}) - \sum_{k=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{h}_{i,n_i-1}} \dot{\hat{h}}_{i,n_i-1}] + \frac{3}{2} z_{i1}^2 g_{i1}^T(x_{i1}) g_{i1}(x_{i1}) + \sum_{j=2}^{n_i} \frac{3}{2} z_{ij}^2 [g_{ij}(\bar{x}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} g_{il}(\bar{x}_{il})]^T \cdot [g_{ij}(\bar{x}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} g_{il}(\bar{x}_{il})] - \sum_{j=1}^{n_i} \tilde{b}_{ij} \dot{\hat{b}}_{ij} - \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{h_{ij}} \tilde{h}_{ij} \dot{\hat{h}}_{ij} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & f_{i1}(0)) + z_{i1}^3 r_{i1} + \sum_{j=2}^{n_i-1} z_{ij}^3 [b_{ij} \alpha_{ij} + f_{ij}(0) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} (b_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(0)) - \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \dot{\hat{h}}_{i,j-1}] + \sum_{j=2}^{n_i-1} [b_{ij} z_{ij}^3 z_{i,j+1} + z_{ij}^3 (f_{ij}(X_{i1}) - f_{ij}(0)) + z_{ij}^3 r_{ij} - z_{ij}^3 \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} \tilde{b}_{il} x_{i,l+1} - z_{ij}^3 \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} r_{il} - z_{ij}^3 \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} (f_{il}(X_{i1}) - f_{il}(0)) - \frac{1}{2} z_{ij}^3 \sum_{p,q=1}^{j-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{ip} \partial x_{iq}} g_{ip}^T(\bar{x}_{ip}) g_{iq}(\bar{x}_{iq})] + z_{i,n_i}^3 [b_{i,n_i} u_i + f_{i,n_i}(0) - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}} \cdot (\hat{b}_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(0)) - \sum_{k=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{h}_{i,n_i-1}} \dot{\hat{h}}_{i,n_i-1}] + z_{i,n_i}^3 (f_{i,n_i}(X_{i1}) - f_{i,n_i}(0)) + z_{i,n_i}^3 r_{i,n_i} - z_{i,n_i}^3 \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}} \tilde{b}_{il} x_{i,l+1} - z_{i,n_i}^3 \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}} r_{il} - z_{i,n_i}^3 \cdot \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{il}} (f_{il}(X_{i1}) - f_{il}(0)) - \frac{1}{2} z_{i,n_i}^3 \sum_{p,q=1}^{n_i-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,n_i-1}}{\partial x_{ip} \partial x_{iq}} g_{ip}^T(\bar{x}_{ip}) g_{iq}(\bar{x}_{iq}) + \frac{3}{2} z_{i1}^2 g_{i1}^T(x_{i1}) g_{i1}(x_{i1}) + \sum_{j=2}^{n_i} \frac{3}{2} z_{ij}^2 [g_{ij}(\bar{x}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} g_{il}(x_{il})]^T \cdot [g_{ij}(\bar{x}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial x_{il}} g_{il}(\bar{x}_{il})] - \sum_{j=1}^{n_i} \tilde{b}_{ij} \dot{\hat{b}}_{ij} - \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{h_{ij}} \tilde{h}_{ij} \dot{\hat{h}}_{ij} \} \quad (7) \end{aligned}$$

根据 Young's 不等式可以得到不等式

$$\sum_{j=1}^{n_i-1} b_{ij} z_{ij}^3 z_{i,j+1} \leq \sum_{j=1}^{n_i-1} \frac{3}{4} b_{ij} \text{sign}(b_{ij}) \varepsilon_{1,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij}^4 + \sum_{j=2}^{n_i} \frac{1}{4 \varepsilon_{1,i,j-1}^4} b_{i,j-1} \text{sign}(b_{i,j-1}) z_{i,j}^4 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij}^3 [f_{ij}(X_{i1}) - f_{ij}(0)] \leq \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \varepsilon_{2,i,j,l}^{\frac{4}{3}} z_{ij}^4 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^N \frac{1}{4 \varepsilon_{2,i,j,l}^4} z_{il}^4 \tilde{\zeta}_{ijl}(|x_{il}|) \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij}^3 \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} (f_{il}(X_{i1}) - f_{il}(0)) \leq \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{m=1}^N \frac{3\mathcal{E}_{3,i,j,l,m}^{\frac{4}{3}}}{4} z_{ij}^4 \left(\frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{m=1}^N \frac{1}{4\mathcal{E}_{3,i,j,l,m}^4} z_{m1}^4 \tilde{\zeta}_{i,l,m}^4 (|\mathbf{x}_{m1}|) \quad \textcircled{10}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij}^3 r_{ij} \leq \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{3}{4} \mathcal{E}_{4,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij}^4 + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{4\mathcal{E}_{4,i,j}^4} \|r_i^T r_i\|^2 \quad \textcircled{11}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij}^3 \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \cdot r_{il} \leq \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{3}{4} \mathcal{E}_{5,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij}^4 \left(\sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{4\mathcal{E}_{5,i,j}^4} \|r_i^T r_i\|^2 \quad \textcircled{12}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{3}{2} z_{ij}^2 \left[g_{ij}(\bar{\mathbf{x}}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{il}) \right]^T \cdot \\
 & \left[g_{ij}(\bar{\mathbf{x}}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{il}) \right] \leq \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{3}{4\mathcal{E}_{6,i,j}^2} z_{ij}^4 \cdot \\
 & \left\| g_{ij}(\bar{\mathbf{x}}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{il}) \right\|^4 + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{3}{4} \mathcal{E}_{6,i,j}^2 \quad \textcircled{13}
 \end{aligned}$$

上述不等式中所有的 ε 均为正数,可由设计者适当选取.

将上述不等式 ⑧—⑬ 代入 ⑦,得

$$\begin{aligned}
 LV \leq & \sum_{i=1}^N z_{i1}^3 (b_{i1} \alpha_{i1} + f_{i1}(0)) + \\
 & \frac{3}{4} \hat{b}_{i1} \text{sign}(b_{i1}) \mathcal{E}_{1,i,1}^{\frac{4}{3}} z_{i1} + \frac{3}{4} \bar{b}_{i1} \text{sign}(b_{i1}) \mathcal{E}_{1,i,1}^{\frac{4}{3}} z_{i1} + \\
 & \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \mathcal{E}_{2,i,1,l}^{\frac{4}{3}} z_{i1} + \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^{n_i} \frac{1}{4\mathcal{E}_{2,l,m,i}^4} \cdot \\
 & \tilde{\zeta}_{l,m,i}^4 (|\mathbf{x}_{il}|) z_{i1} + \frac{3}{4} \mathcal{E}_{3,i,1}^{\frac{4}{3}} z_{i1} + \\
 & \frac{3}{4\mathcal{E}_{6,i,1}^2} \|g_{i1}(x_{i1})\|^4 z_{i1} + \\
 & \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{m=1}^N \frac{1}{4\mathcal{E}_{3,l,m,j,i}^4} z_{il} \tilde{\zeta}_{l,m,i}^4 (|\mathbf{x}_{il}|) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^{n_i-1} z_{ij}^3 \cdot \\
 & [b_{ij} \alpha_{ij} + f_{ij}(0) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} (\hat{b}_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(0))] - \\
 & \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \dot{\hat{h}}_{i,j-1} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{3}{4} \hat{b}_{ij} \text{sign}(b_{ij}) \mathcal{E}_{1,i,j}^{\frac{4}{3}} + \right. \\
 & \left. \frac{1}{4\mathcal{E}_{1,i,j-1}^4} \bar{b}_{i,j-1} \text{sign}(b_{i,j-1}) \right) z_{ij} + \\
 & \left(\frac{3}{4} \bar{b}_{ij} \text{sign}(b_{ij}) \mathcal{E}_{1,i,j}^{\frac{4}{3}} + \right. \\
 & \left. \frac{1}{4\mathcal{E}_{1,i,j-1}^4} \bar{b}_{i,j-1} \text{sign}(b_{i,j-1}) \right) z_{ij} + \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \mathcal{E}_{2,i,j,l}^{\frac{4}{3}} z_{ij} + \\
 & \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{m=1}^N \frac{3\mathcal{E}_{3,i,j,l,m}^{\frac{4}{3}}}{4} \left(\frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{ij} + \frac{3}{4} \mathcal{E}_{4,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij} - \\
 & \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \bar{b}_{il} x_{i,l+1} + \frac{3}{4} \mathcal{E}_{5,i,j}^{\frac{4}{3}} \left(\sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{ij} - \\
 & \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{j-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{ip} \partial \mathbf{x}_{iq}} g_{ip}^T(\bar{\mathbf{x}}_{ip}) g_{iq}(\bar{\mathbf{x}}_{iq}) + \\
 & \frac{3}{4\mathcal{E}_{6,i,j}^2} \left\| g_{ij}(\bar{\mathbf{x}}_{ij}) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{il}) \right\|^4 z_{ij} + \\
 & \sum_{i=1}^N z_{i,n_i}^3 [b_{i,n_i} u_i + f_{i,n_i}(0) - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} (\hat{b}_{il} x_{i,l+1} + \\
 & f_{il}(0)) - \sum_{k=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{h}_{i,n_i-1}} \dot{\hat{h}}_{i,n_i-1} + \\
 & \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \mathcal{E}_{2,i,n_i,l}^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} + \frac{3}{4} \mathcal{E}_{3,i,n_i}^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} - \\
 & \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \bar{b}_{il} x_{i,l+1} + \frac{3}{4} \mathcal{E}_{5,i,n_i}^{\frac{4}{3}} \left(\sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} + \\
 & \sum_{l=1}^{n_i-1} \sum_{m=1}^N \frac{3\mathcal{E}_{3,i,n_i,l,m}^{\frac{4}{3}}}{4} \left(\frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} - \\
 & \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_i-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{ip} \partial \mathbf{x}_{iq}} g_{ip}^T(\bar{\mathbf{x}}_{ip}) g_{iq}(\bar{\mathbf{x}}_{iq}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{3}{4} \mathcal{E}_{6,i,j}^2 + \\
 & \frac{3}{4\mathcal{E}_{6,i,n_i}^2} \left\| g_{i,n_i}(\bar{\mathbf{x}}_{i,n_i}) - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{il}) \right\|^4 z_{i,n_i} - \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \bar{b}_{ij} \dot{\hat{b}}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{h_{ij}} \dot{\bar{h}}_{ij} \dot{\hat{h}}_{ij} + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{4\mathcal{E}_{4,i,j}^4} \|r_i^T r_i\|^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{4\mathcal{E}_{5,i,j}^4} \|r_i^T r_i\|^2 \leq \\
 & \sum_{i=1}^N z_{i1}^3 (b_{i1} \alpha_{i1} + M_{i1}) + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^{n_i-1} z_{ij}^3 (b_{ij} \alpha_{ij} + M_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \\
 & \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \dot{\hat{h}}_{i,j-1}) + \sum_{i=1}^N z_{i,n_i}^3 (b_{i,n_i} u_i + M_{i,n_i} - \\
 & \sum_{k=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} - \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{h}_{i,n_i-1}} \dot{\hat{h}}_{i,n_i-1}) - \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \bar{b}_{ij} (\dot{\hat{b}}_{ij} + \sum_{l=j+1}^{n_i} \frac{\partial \alpha_{i,l-1}}{\partial X_{ij}} x_{i,j+1} z_{il} - \frac{3}{4} \text{sign}(b_{ij}) \cdot
 \end{aligned}$$

$$\varepsilon_{1,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij}^4 - \frac{1}{4\varepsilon_{1,i,j}^4} \text{sign}(b_{ij}) z_{i,j+1}^4) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{h_{ij}} \dot{h}_{ij} + \Delta \quad (14)$$

其中

$$\begin{aligned} M_{il} &= f_{il}(0) + \frac{3}{4} \hat{b}_{il} \text{sign}(b_{il}) \varepsilon_{1,i,1}^{\frac{4}{3}} z_{il} + \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \varepsilon_{2,i,1,l}^{\frac{4}{3}} z_{il} + \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^{n_i} \frac{1}{4\varepsilon_{2,l,m,i}^4} \zeta_{l,m,i}^4 (|\mathbf{x}_{il}|) z_{il} + \frac{3}{4} \varepsilon_{4,i,1}^{\frac{4}{3}} z_{il} + \frac{3}{4\varepsilon_{6,i,1}^2} \|g_{il}(\mathbf{x}_{il})\|^4 z_{il} + \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{m=1}^N \frac{1}{4\varepsilon_{3,m,j,l,i}^4} z_{il} \zeta_{m,l,i}^4 (|\mathbf{x}_{il}|) \\ M_{ij} &= f_{ij}(0) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} (\hat{b}_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(0)) + \left(\frac{3}{4} \hat{b}_{ij} \text{sign}(b_{ij}) \varepsilon_{1,i,j}^{\frac{4}{3}} + \frac{1}{4\varepsilon_{1,i,j-1}^4} \hat{b}_{i,j-1} \text{sign}(b_{i,j-1}) \right) z_{ij} + \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \varepsilon_{2,i,j,l}^{\frac{4}{3}} z_{ij} + \sum_{l=1}^{j-1} \sum_{m=1}^N \frac{3\varepsilon_{3,i,j,l,m}^{\frac{4}{3}}}{4} \left(\frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{ij} + \frac{3}{4} \varepsilon_{5,i,j}^{\frac{4}{3}} \left(\sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{j-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{ip} \partial \mathbf{x}_{iq}} g_{ip}^T(\bar{\mathbf{x}}_p) g_{iq}(\bar{\mathbf{x}}_q) + \frac{3}{4} \varepsilon_{6,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij} + \frac{3}{4\varepsilon_{6,i,j}^2} \left\| g_{ij}(\bar{\mathbf{x}}_j) - \sum_{l=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_l) \right\|^4 z_{ij} \\ M_{i,n_i} &= f_{i,n_i}(0) - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} (\hat{b}_{il} x_{i,l+1} + f_{il}(0)) + \sum_{l=1}^N \frac{3}{4} \varepsilon_{2,i,n_i,l}^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} + \frac{3}{4} \varepsilon_{4,i,n_i}^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} + \frac{3}{4} \varepsilon_{5,i,n_i}^{\frac{4}{3}} \left(\sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} + \sum_{l=1}^{n_i-1} \sum_{m=1}^N \frac{3\varepsilon_{3,i,n_i,l,m}^{\frac{4}{3}}}{4} \left(\frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} \right)^{\frac{4}{3}} z_{i,n_i} - \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n_i-1} \frac{\partial^2 \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{ip} \partial \mathbf{x}_{iq}} g_{ip}^T(\bar{\mathbf{x}}_p) \cdot g_{iq}(\bar{\mathbf{x}}_q) + \frac{3}{4\varepsilon_{6,i,n_i}^2} \left\| g_{i,n_i}(\bar{\mathbf{x}}_{i,n_i}) - \sum_{l=1}^{n_i-1} \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} g_{il}(\bar{\mathbf{x}}_{i,n_i}) \right\|^4 z_{i,n_i} \\ \Delta &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \left[\left(\frac{1}{4\varepsilon_{4,i,j}^4} + \frac{1}{4\varepsilon_{5,i,j}^4} \right) d + \frac{3}{4} \varepsilon_{6,i,j}^2 \right] \end{aligned}$$

根据(14),可取参数自适应律

$$\dot{\hat{b}}_{ij} = - \sum_{l=j+1}^{n_i} \frac{\partial \alpha_{i,l-1}}{\partial \mathbf{x}_{il}} z_{il}^3 +$$

$$\frac{3}{4} \text{sign}(b_{ij}) \varepsilon_{1,i,j}^{\frac{4}{3}} z_{ij}^4 + \frac{1}{4\varepsilon_{1,i,j}^4} \text{sign}(b_{ij}) z_{i,j+1}^4 \quad (15)$$

接下来考虑虚拟控制 α_{ij} ,它需要保证LV的负定性,同时各个 α_{ij} 应能按递归方式逐个求得.在给定参数自适应律(15)后,由于在式(14)中与 z_{ij}^3 相乘的项也包含了 \hat{b}_{ij} ,这将影响递归求解 α_{ij} ,因此,对含有这些参数微分项的项进行如下处理:

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^{n_i} z_{ij}^3 \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} \dot{\hat{b}}_{ik} = \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^{n_i} z_{ij}^3 \sum_{k=1}^{j-1} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{b}_{ik}} [\text{sign}(b_{ik}) \cdot \\ & \left(\frac{3}{4} \varepsilon_{1,i,k}^{\frac{4}{3}} z_{ik}^4 + \frac{1}{4\varepsilon_{1,i,k}^4} z_{i,k+1}^4 - \sum_{l=k+1}^{n_i} \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \mathbf{x}_{ik}} x_{i,k+1} z_{il}^3 \right) \end{aligned} \quad (16)$$

将(16)代入LV的表达式得到

$$\begin{aligned} LV &\leq \sum_{i=1}^N z_{il}^3 \left(\frac{1}{h_{il}} \text{sign}(b_{il}) \alpha_{il} + M_{il} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^{n_i-1} z_{ij}^3 \left(\frac{1}{h_{ij}} \text{sign}(b_{ij}) \alpha_{ij} + M'_{ij} - \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \dot{\hat{h}}_{i,j-1} \right) + \sum_{i=1}^N z_{i,n_i}^3 \left(\frac{1}{h_{i,n_i}} \text{sign}(b_{i,n_i}) u_i + M'_{i,n_i} - \frac{\partial \alpha_{i,n_i-1}}{\partial \hat{h}_{i,n_i-1}} \dot{\hat{h}}_{i,n_i-1} \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} \frac{1}{h_{ij}} \dot{h}_{ij} + \Delta \quad (17) \end{aligned}$$

取

$$\eta_{i0} = 0$$

$$\eta_{il} = -c_{il} z_{il} - M_{il}$$

$$\eta_{ij} = -c_{ij} z_{ij} - M'_{ij} - \frac{\partial \alpha_{i,j-1}}{\partial \hat{h}_{i,j-1}} \eta_{i,j-1} z_{i,j-1}^3$$

其中, c_{ij} 为可设计的正实数, $j=1, \dots, n_i; i=1, 2, \dots, N$.

则参数自适应律及虚拟控制器可设计为

$$\dot{\hat{h}}_{ij} = -\eta_{ij} z_{ij}^3 \quad j=1, \dots, n_i; i=1, \dots, N \quad (18)$$

$$\alpha_{ij} = \eta_{ij} \text{sign}(b_{ij}) \dot{\hat{h}}_{ij}$$

$$j=1, \dots, n_i-1; i=1, \dots, N \quad (19)$$

各子系统实际控制输入为

$$u_i = \eta_{i,n_i} \text{sign}(b_{i,n_i}) \dot{\hat{h}}_{i,n_i} \quad i=1, \dots, N \quad (20)$$

将式(18)~(20)代入式(17),得

$$LV \leq - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} c_{ij} z_{ij}^4 + \Delta \leq -c \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} z_{ij}^4 + \Delta \quad (21)$$

其中, $c = \min\{c_{ij} > 0 | 1 \leq j \leq n_i, 1 \leq i \leq N\}$.

根据式(21),可建立如下稳定性结论.

定理1 由随机系统(1),控制器(20)及参数自适应律(15)(18)(19)构成的闭环系统在 $[0, \infty)$ 上存在唯一

解,且除参数估计以外的所有闭环信号在平衡点处依概率有界.

3 仿真算例

仿真算例将考查如下随机非线性关联系统,其中 $N = 2$.

$$\sum_1 : \begin{cases} dx_{11} = (b_{11}x_{12} + x_{21}^2 + 0.2\sin 2t)dt + 0.5x_{11}^2dw_1 \\ dx_{12} = (b_{12}u_1 + x_{21}^2 + 0.2\sin 2t)dt \end{cases}$$

$$\sum_2 : \begin{cases} dx_{21} = (b_{21}x_{22} + 0.2x_{11}^2 + 0.1\sin 2t)dt \\ dx_{22} = (b_{22}u_2 + 0.2x_{11}^2 + 0.1\sin 2t)dt \end{cases}$$

其中, $r_{11}(t) = r_{12}(t) = 0.2\sin 2t, r_{21}(t) = r_{22}(t) = 0.1\sin 2t$; 系统参数真值 $b_{11} = 1, b_{12} = \frac{1}{5},$

$b_{21} = 1, b_{22} = \frac{1}{4}$; 状态初始值 $x_{11}(0) = x_{22}(0) =$

$0.1, x_{12}(0) = x_{21}(0) = -0.1$; 参数估计初值 $\hat{b}_{11}(0) = \hat{b}_{21}(0) = \hat{h}_{11}(0) = 1, \hat{h}_{21}(0) = \hat{h}_{12}(0) = \hat{h}_{22}(0) = 0.$

另外,取 $c_{11} = c_{12} = 1, c_{21} = c_{22} = 1$,所有的 ε 均为 1. 闭环系统状态响应曲线及控制器分别如图 1—图 3 所示. 仿真结果验证了所设计的控制器能够保证闭环系统在平衡点处依概率有界.

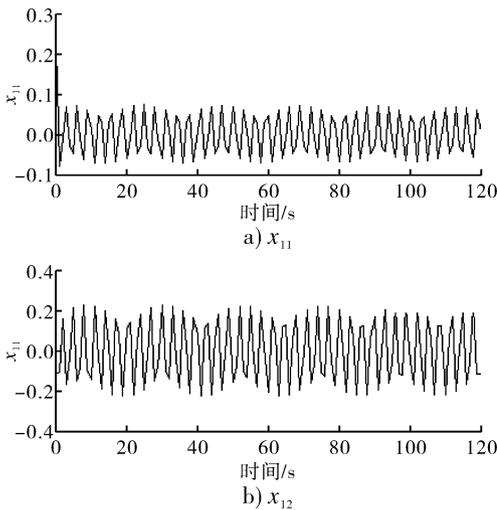


图 1 闭环系统的状态 x_{11} 和 x_{12}

4 结论

本文针对一类虚拟控制系数未知的随机非线性关联系统,在有界扰动的情况下,通过构造状态 4 次、参数 2 次的 Lyapunov 函数,运用 backstepping 递归设计方法,建立了系统的分散状态反馈控制器. 采用分散控制的思想对各个子系统分别进行控

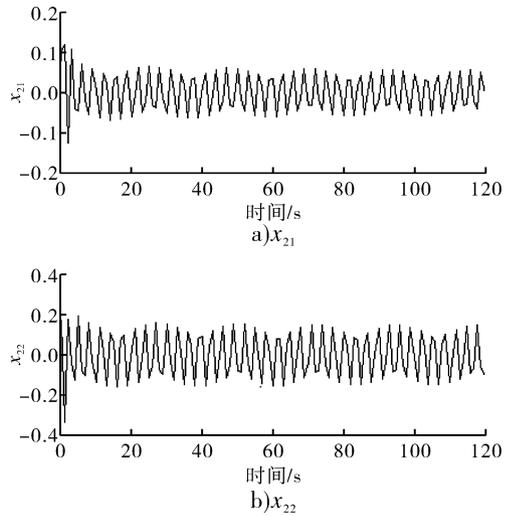


图 2 闭环系统的状态 x_{21} 和 x_{22}

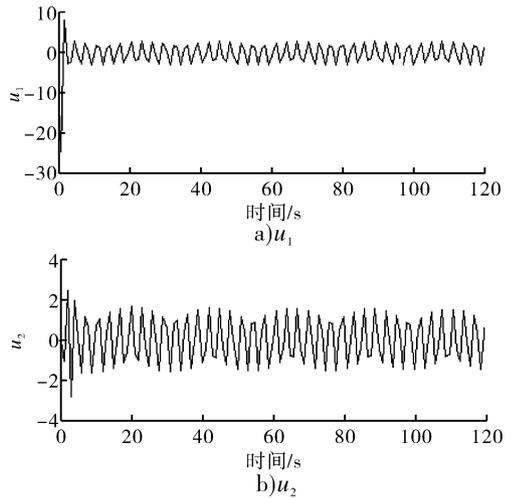


图 3 控制器 u_1 和 u_2

制器的设计,与传统的集中控制方法相比,本设计具有设计简单、易于掌握等优点. 同时,本文采用的 backstepping 设计方法使得 Lyapunov 函数的选取相对容易,对系统的稳定性分析起到非常重要的作用. 另外本文采用自适应技术对未知参数进行实时估计,使得控制器的保守性相对较小. 仿真结果表明,该控制器能够保证闭环系统的状态依概率有界,验证了方法的有效性.

参考文献:

[1] Shen Q k, Zhang T P, Zhou C Y. Decentralized adaptive fuzzy control of time-delayed interconnected systems with unknown backlash-like hysteresis [J]. Journal of Systems Engineering and Electronics, 2008, 19(6): 1235.

电子制冷隧道温湿度控制系统的设计与实现

冯媛¹, 赵振宇², 姚文波³, 杨玉凯², 张明空²

- (1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 东北师范大学 物理学院, 吉林 长春 130024;
3. 河南省电力公司 信阳供电公司, 河南 信阳 464000)

摘要:针对隧道的潮湿低温环境,设计并实现了基于STC12C5A32S2单片机的电子制冷温湿度控制系统.系统通过对温湿度数据进行固定时间间隔的突变检测及增加积分环节的措施,保证了数据的稳定性和准确性;反馈控制技术的采用使系统能够在较短时间内将温湿度调控至正常范围.测试结果表明,该系统可满足隧道中恶劣的环境要求,且运行稳定,性能良好.

关键词:电子制冷;单片机;隧道温湿度控制;反馈调节

中图分类号:TP273 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.017

Design and realization of electronic refrigeration tunnel temperature and humidity control system

FENG Yuan¹, ZHAO Zhen-yu², YAO Wen-bo³, YANG Yu-kai², ZHANG Ming-kong²

- (1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;
3. Xinyang Power Supply Company, He'nan Electric Power Company, Xinyang 464000, China)

Abstract: According to the damp and low temperature environment in tunnel, a electronic refrigeration temperature and humidity control system based on STC12C5A32S2 was designed and realized. It detected the temperature and humidity algorithm after a certain time and added integrators to ensure the stability and the accuracy of the data. The feedback control technology was also used to make the controlling temperature and humidity to the normal range in short time. Testing results showed that the system could meet the requirements of harsh environment in the tunnel, and have stable running and good performance.

Key words: electronic refrigeration; mcu; tunnel temperature and humidity control; feedback control

0 引言

由于隧道内温度偏低、湿度偏高,容易引起电子设备短路,从而引发火灾以及各种交通事故,因此,认真研究、设计隧道的温湿度控制系统十分必要.目前,温湿度控制系统已在军事、医疗、实验室

装置、日常生活等很多方面^[1-2]有广泛的应用,但针对隧道局部小空间温湿度控制的研究很少.文献[3]对高速公路隧道智能温湿度检测系统进行了研究,但研究主要针对无线传感器网络传输温湿度数据,以达到预防火灾的目的,并没有涉及隧道小范围的温湿度控制.文献[4]讨论了电力隧道对温湿

收稿日期:2014-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(61272038);河南省教育厅科学技术研究重点项目(12A520048)

作者简介:冯媛(1978—),女,河南省平顶山市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为计算机网络与智能控制.

度的要求,但没有给出具体的控制方式.在目前的温湿度控制系统中,对温度闭环控制系统的研究已经逐渐成熟,且易于实现.在湿度控制领域,就制冷分式而言,主要分为压缩式制冷、吸附式制冷和电子式制冷3种^[5].电子制冷又称半导体制冷,根据半导体材料构成的P-N结,产生珀尔帖效应^[6],半导体材料不仅具有很高的热电势,而且制冷效率很高,其优良性价比非常适合用于小型制冷器.在隧道潮湿的环境中,半导体制冷由于没有机械传动部分,因此不会有磨损和噪音,且在制冷过程中无需制冷剂,相对于传统的压缩式制冷和吸附式制冷,更加环保.鉴于此,本文拟针对隧道里的特殊环境,使用电子制冷技术,设计和实现基于STC12C5A32S2单片机的温湿度控制系统,依据隧道中湿湿度的指标要求,将隧道局部空间的温湿度控制在合适的范围内.

1 电子制冷温湿度控制系统设计

1.1 系统总体结构

针对隧道温度低、湿度高、易引起配电箱中电子器件故障的问题,在隧道中的配电箱内安装温湿度控制系统,给配电箱提供合适的温湿度,以保护箱内其他电路正常工作.电子制冷温湿度控制系统硬件结构如图1所示.该系统总体工作流程为:首先通过箱外送风风扇将温度低、湿度高的空气吹到配电箱门外的冷凝器;经冷凝后,将初步除湿的空气吹入配电箱内加热,在加热过程中,电热丝风扇一方面给电热丝散热,另一方面将除湿升温后的空气吹到箱内各处;温湿度传感器将得到的温湿度数据传给单片机,单片机决定是降温还是升温除湿,最终再反馈给各个环节.

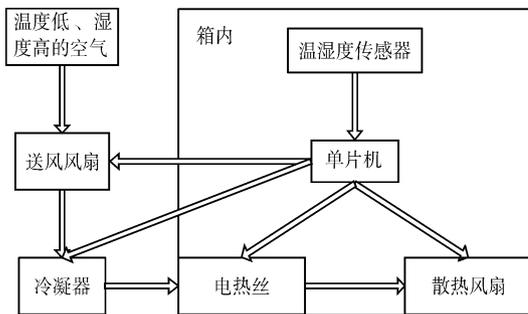


图1 电子制冷温湿度控制系统硬件结构图

1.2 系统结构设计

电子制冷温湿度控制系统主要分为4个主要模块,如图2所示.信息采集模块主要采集当前隧道环

境中配电箱里的温度、湿度;信息处理模块中单片机对采集到的数据进行处理;数据反馈调节模块,即温湿度调节模块,对配电箱的温湿度进行调节;人机交互模块帮助操作者尽快掌握仪器使用方法.

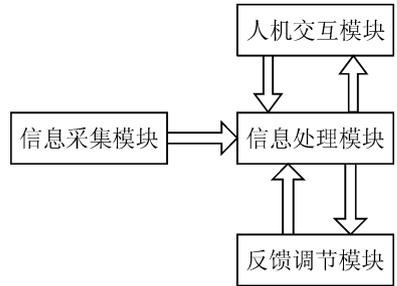


图2 电子制冷温湿度控制系统结构图

1.2.1 信息采集模块 信息采集模块由1个霍尔传感器和5个温湿度传感器组成.在系统实际运行时,箱外的空气通过小型送风风扇吹入箱内,利用霍尔传感器测量送风风扇的转速.信息采集模块将4个温湿度传感器放在配电箱的四角,4个角空间位置形成一个三棱锥;另外1个传感器放在配电箱中心位置,测量各自位置的温湿度.

1.2.2 信息处理模块 信息处理模块是电子制冷温湿度控制系统最关键的模块,其核心是STC12C5A32S2单片机.单片机通过霍尔传感器将采集到的风扇转速与预设值进行比较,判断送风风扇工作状态是否正常,若风扇转速不正常,则停止系统的一切运作来保障系统的安全.单片机将箱内5个不同位置读取的温湿度进行均值处理,得到当前温湿度,然后与预设值进行比较、处理,最后控制相应引脚从而实现对温湿度的反馈控制.

1.2.3 反馈调节模块 反馈调节模块是指单片机处理信息之后作出相应调整并反馈给信息源的环节,在本系统中主要分为电热丝驱动与控制电路、冷凝器驱动与控制电路.电热丝驱动与控制电路是通过单片机输出PWM波,并利用双运放芯片LM358为核心的滤波电路,将PWM波滤波为直流电平来控制单相调压模块,以实现单片机低电压对电热丝电压控制,从而控制电热丝的热量.冷凝器驱动与控制电路中,利用光耦将数字电路与模拟电路分开,以减少模数电路之间的相互干扰;在数字电路部分,用继电器实现小电流控制大电流,最后实现冷凝器的控制.

1.2.4 人机交互模块 为了使人机交互更加方便、快捷,系统采用LCD触摸屏显示预设的温度、湿度

范围,及当前温湿度、加热器和风扇进出口的状态,界面如图3所示。

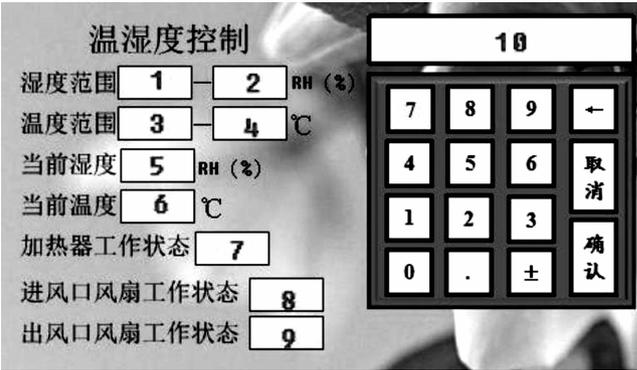


图3 温湿度控制系统LCD触摸屏界面

1.3 系统功能设计

针对隧道的特殊环境,对系统进行功能设计时主要考虑以下几点:配电箱能在设定范围内自动调节温度、湿度;控制器具有LCD显示功能,能够显示时间、日期、温度、湿度;具有数据掉电存储功能;具有手动就地控制时间、日期、预设温湿度数据的功能;具有与PC机交互及配电箱开机提醒功能等.从功能模块上主要分为温湿度调节、人机交互、其他功能3个功能模块。

1.3.1 温湿度调节 首先,温湿度调节模块通过多个温湿度传感器收集配电箱内的温湿度数据,将收集的数据在单片机中进行分析与综合,处理后得到配电箱平均温湿度,然后与预设值进行比较;如果温度较低、湿度偏高,则启动相应程序利用电热丝和半导体制冷片来升高温度、降低湿度;反之,如果温度偏高、湿度偏低,则降低电热丝与制冷片功率.在这个过程中,采用实时控制更新系统,不断收集更新当前配电箱内温湿度数值,实时调整电热丝的温度与半导体制冷片制冷程度,最终使配电箱的温湿度与预设值相同.通过对温湿度的闭环控制,可以将温湿度快速准确地控制在一个与预设值接近的范围。

1.3.2 人机交互 为了使人机交互更加方便快捷,本系统采用可触摸控制的LCD显示屏.可以在LCD上对预设的温湿度数值进行设置,也可以显示当前配电箱内的温湿度、加热器和风机的状态,使工作人员对配电箱内的环境一目了然。

1.3.3 其他功能 系统可通过RS232实现与PC机的串口通信,修改相应参数与数据;具有在线下载程序功能,方便日后对功能的完善与扩展;通过

LED灯实现配电箱开机提醒以及掉电数据保护等功能。

2 电子制冷温湿度控制系统的实现

2.1 关键技术

在电子温湿度控制系统实现过程中,首先需要给单片机提供稳定、精确的温湿度数据,然后与预设的温湿度比较,将差值经过一个比例环节后,用来控制电热丝加热电路和冷凝器除湿电路.通过这些环节,便能够实现隧道小范围内的温湿度控制.这些环节中的关键技术是对数据的采集和对温湿度的反馈控制。

1)数据采集.在数据采集过程中,需要采集配电箱内当前的温湿度,其中温湿度的稳定性和准确性是数据采集的难点.针对稳定性问题,可以每隔一个固定的时间段对采集的数据进行一次突变检测,检测该时间段内采集的数据是否有个别数据有较大的突变,若有,则将这个数据舍弃,用下一个数据代替;针对准确性问题,可将经过稳定性处理后的数据增加1个积分环节,例如在本系统中,将100个温湿度数据作为一组,分别取这100个数据的1%,然后进行积分,求出一个最终的温湿度数据。

2)反馈控制.在对温湿度反馈控制时,希望系统能够在较短时间内尽快使配电箱内的温湿度达到正常范围,并能够稳定下来,这个时间段称作反馈的作用时间或稳定时间.在系统性能指标中,稳定时间是一个重要的指标,因此需要了解不同环境下稳定时间的数值.在实际运行中,由于稳定时间与外界温湿度并不是简单的线性关系,所以,在本系统中,须测试不同温湿度环境中的反馈作用时间,并以时间为横坐标、以不同温湿度环境下的稳定时间为纵坐标,建立数学模型,对采集到的点分段进行处理,分别拟合出在不同温湿度范围内的函数.如此,方能够较好地解决这一问题。

2.2 系统测试结果分析

温湿度控制系统测试需要检查和验证该系统能否按照设计要求运行,还要测试在不同隧道环境中系统能否正常运行,以及是否满足客户提出的其他要求.本文设计的配电箱是1个体积为 0.064 m^3 的正方体,样机的制冷功率最大可以达到100 W,加热功率最大可以达到460 W.该温湿度控制系统最终要在辽宁省海棠山隧道潮湿低温环境下运行(隧道

年平均温度在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,平均湿度是 $85\% \text{ RH}$ 。在测试阶段,将样机放在不同的低温潮湿环境中进行测试,温度的调整目标是 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$,湿度的调整目标是 $40\% \text{ RH}$,系统性能测试结果如表 1 和表 2 所示。测试结果表明,本系统在极端的低温环境 ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下,560 s 内可以把温度提升到 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$;在潮湿环境下 243 s 内可以将湿度从 $100\% \text{ RH}$ 降到 $40\% \text{ RH}$,满足了设计要求,具有很好的应用价值。

表 1 温度控制测试结果

环境温度/ $^{\circ}\text{C}$	电热丝平均功率/ W	电热丝稳定时间/ s
-5	160	296
-10	288	363
-15	374	485
-30	450	560

表 2 湿度控制测试结果

环境湿度/ $\% \text{ RH}$	冷凝器平均功率/ W	冷凝器稳定时间/ s
55	50	138
75	87	173
85	92	236
100	100	243

3 结论

本文针对隧道中潮湿低温的环境,基于 STC12C5A32S2 单片机,设计并实现了电子制冷温

湿度控制系统,其关键技术是信息采集和反馈控制等。测试结果表明,电子制冷温湿度控制系统能够完全满足隧道恶劣环境对温湿度的需求,提高隧道环境中电路的安全性、实用性、适应性,对关于隧道安全性研究也有参考意义。虽然本系统能很好地满足隧道中关于保护电路的需求,但仍存在一定的不足。比如在控制温湿度时,只能将温湿度控制在某个范围内,不能精确到某个确定值;系统只能保持密闭小空间的温湿度,当隧道中大范围空间开放时,如何维持适宜的温湿度将是下一步研究的重点。

参考文献:

- [1] 钟晓伟,宋蛰存.基于单片机的实验室温湿度控制系统设计[J].林业机械与木工设备,2010,38(1):39.
 - [2] 张磊,赵建军,付腾.基于模糊控制的烟叶烘烤系统设计与仿真[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2009,24(1):1.
 - [3] 牛文良.基于无线传感器网络技术的高速公路隧道智能温湿度监测系统研究[D].长春:吉林大学,2012.
 - [4] 王志刚.隧道内 500 kV 电缆中间接头环境控制分析及对策[J].上海电力,2010(S1):301.
 - [5] 谢玲,汤广发.半导体制冷技术的发展与应用[J].洁净与空调技术,2008,15(1):68.
 - [6] 杨秀荣,刘媛媛,孟凡良,等.基于半导体制冷的小空间控温除湿系统研究[J].现代科学仪器,2012,29(3):51.
- (上接第 73 页)
- [2] 黄益绍.不确定非线性大系统分散自适应模糊控制算法与应用研究[D].南京:南京航空航天大学,2009.
 - [3] 方洁,吴振军,梁万用.双参数动力学系统的自适应混沌控制[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2007,22(1):60.
 - [4] 吕光帅,潘丰,顾蕊.基于非线性系统的高增益自适应 λ 跟踪控制研究[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2005,20(4):85.
 - [5] Gu H J, Zhang T P, Shen Q K. Decentralized model reference adaptive sliding mode control based on fuzzy model [J]. Journal of Systems Engineering and Electronics, 2006,17(1):182,192.
 - [6] 孙丽颖.基于 backstepping 方法的电力系统非线性鲁棒自适应控制设计[D].沈阳:东北大学,2009.
 - [7] 张健,刘允刚.一类不确定非线性系统无过参数自适应控制设计新方法[J].中国科学:信息科学,2011,41(7):892.
 - [8] 满永超,刘允刚.高阶不确定非线性系统线性状态反馈自适应控制设计[J].自动化学报,2014,40(1):24.
 - [9] Fan H, Ge S S. Adaptive state feedback control for a class of stochastic nonlinear systems [C]//43rd IEEE Conference on Decision and Control, Atlantis; Bahamas, 2004: 2996-3000.
 - [10] Ji H, Xi H. Adaptive output-feedback tracking of stochastic nonlinear systems [J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2006,51(2):355.
 - [11] Zhou J, Wen C. Decentralized backstepping adaptive output tracking of interconnected nonlinear systems [J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2008, 53(10):2378.
 - [12] Xie S, Xie L. Decentralized stabilization of a class of interconnected stochastic nonlinear systems [J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2000,45(1):132.
 - [13] Liu S J, Zhang J F, Jiang Z P. Decentralized adaptive output feedback stabilization of large-scale stochastic nonlinear systems [J]. Automatica, 2007,43:238.
 - [14] 张天平.间接自适应模糊控制器的设计与分析[J].自动化学报,2002,28(6):977.
 - [15] 赵平,刘淑君.一类虚拟控制系数未知的随机非线性时滞大系统的适应镇定控制[J].自动化学报,2008,34(8):912.

应用 UKF 顺序滤波的组合导航研究

史俊莉

(河南工业职业技术学院 建筑工程系, 河南 南阳 473000)

摘要:针对组合导航中传统卡尔曼滤波(KF)需要计算雅可比矩阵,当模型过于复杂或者雅可比矩阵无法求取时就很难处理的问题,在 UKF 滤波方法的基础上,提出了 UKF 顺序滤波的方法.该方法应用 UKF 滤波,兼顾 GPS 信息及惯导信息,逐次利用新信息来更正估计值.将该方法用于船用组合导航进行了仿真,仿真结果证明了算法的有效性.

关键词:组合导航;惯性导航;顺序滤波;卡尔曼滤波;UKF 滤波;最优估计

中图分类号:TP391.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.018

Research on integrated navigation using UKF order filtering

SHI Jun-li

(Department of Architectural Engineering, He'nan Polytechnic Institute, Nanyang 473000, China)

Abstract: Kalman filtering requires the calculation of Jacobian matrix in integrated navigation, when the model is too complex or Jacobian matrix cannot be obtained it is difficult to deal with the issue, the UKF sequential filtering method was proposed. To solve these problems, the method used the UKF filter, the GPS information and navigation information, successively using new information to make correction estimates. The method was used in ship navigation, and the simulation results proved the effectiveness of the algorithm.

Key words: integrated navigation; inertial navigation; order filtering; Kalman filter; UKF filter; optimal estimation

0 引言

惯性导航技术已经存在 40 多年,因为其自主性强、保密性好、不需要外界信息便可实现导航和制导,所以越来越广泛地引起重视,更由于其稳定性好、价格低而受到欢迎.但惯性器件本身具有测量误差,再加上计算误差,根据惯导积分求取位置的原理,这些误差随着积分进入结果中,若没有措施来消除这些误差,随着积分次数的增加,最终计算结果的误差将随时间积分成指数形式增长,所以惯

导的定位结果只有在短时间内是精确的.要提高惯导系统 INS(inertial navigation system)的精度,一般是依靠采用新材料、新工艺、新技术来提高惯性器件的精度,这需要花费很大的人力和财力,且惯性器件精度的提高是有限的^[1].而综合导航则主要是通过软件技术来提高导航精度,是目前导航技术发展的主要方向^[2].通过滤波技术实现 GPS/INS 的综合^[3-4],能够克服各自模式的缺点,取长补短. GPS 在 INS 的辅助下,可以提高其卫星跟踪能力,提高接收机的动态特性和抗干扰性.另外, GPS/INS 综合还

收稿日期:2014-04-25

作者简介:史俊莉(1984—),女,河南省南阳市人,河南工业职业技术学院助教,硕士,主要研究方向为大地测量学与测量工程.

可以实现 GPS 完整性的检测,从而提高可靠性^[5-8]. GPS 具有定位精度高,误差不累计的特性.但是在动态中,精度会有所下降,而且容易受到外界的影响,使其误差更大或信号丢失,从而无法定位. INS 和 GPS 的互补性使得 GPS 和 INS 的组合导航成为当前的热点.

在 INS/GPS 组合导航系统中,传统的滤波方法是卡尔曼滤波(KF),它需要计算雅可比矩阵,这种解析解存在的情况只是一部分,而且计算颇为复杂.尤其是对非线性系统,需要扩展卡尔曼滤波(EKF). EKF 保持了 KF 计算上有效的迭代更新,以及其他的优点,但它仍然存在许多严重的缺陷.在许多实际应用问题中,状态方程或量测方程为非线性而噪声为非高斯情况时,滤波问题也表现为非线性^[9]. 解决非线性滤波问题的最优方案需要得到其条件后验概率的完整描述,然而这种精确的描述由于需要几乎无尽的参数而无法付诸应用. EKF 滤波器通过一阶线性来近似系统的非线性函数,因此引入了较大的误差,这使得 EKF 滤波有时会引起发散现象,成为一个次优问题^[10-11]. 它存在如下不足: 1) 当非线性函数 Taylor 展开式的高阶项无法忽略时,线性化会使系统产生较大的误差,甚至于滤波器难以稳定; 2) 在许多实际问题中很难得到非线性函数的雅可比矩阵求导; 3) EKF 需要求导,所以必须清楚了解非线性函数的具体形式,无法做到黑盒封装,从而难以模块化应用. 鉴于此,本文拟研究一种替代方法,即 Unscented 卡尔曼滤波器(UKF)^[12]. UKF 方法能够应用于组合导航,用不同渠道的信息来更正观测值. UKF 在船用组合导航中的应用仿真证明了其有效性.

1 UKF 滤波器

1.1 UKF 滤波方法

作为一种新型的非线性滤波方法,对于线性系统,UKF 的滤波性能与 EKF 相当;对于非线性系统,其性能则明显优于 EKF. 它不需要采用雅可比矩阵,对状态方程和量测方程线性化,因此降低了线性化过程中高阶项的截断误差. 该方法的基本思想是:首先选择一批可表达系统状态的均值与方差的采样点,然后对这些采样点进行非线性变换,经过变换后的采样点分布以 2 阶以上精度近似于真实均值与方差.

1.2 UT 变换及伸缩隐性变换

UT(unscented transformation)变换是计算经非

线性方程传播后的随机变量统计特性的新方法,基于逼近高斯分布比逼近任意非线性函数更容易的理论,UT 变换利用 1 组加权的点去参数化概率分布的均值和方差. UT 变换包含 1 组采样点 sigma 点,这些点的统计均值和方差与先验状态一致,系统后验的统计均值和方差可以由经历非线性变换的 sigma 点确定. 将 n 维随机变量 x_k 及其估计值 \hat{x}_k 和协方差估计值 \hat{P}_k 用来构造如下向量(根据 sigma 点对称采样策略的采样条件函数,得到 $2n + 1$ 个采样点):

$$\begin{cases} \chi_{0,k} = \hat{x}_k & i = 0 \\ \chi_{i,k} = \hat{x}_k + (\sqrt{(n + \kappa)\hat{P}_k})_i & i = 1, \dots, n \\ \chi_{i,k} = \hat{x}_k - (\sqrt{(n - \kappa)\hat{P}_k})_{i-n} & i = n + 1, \dots, 2n \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \omega_0 = \frac{\kappa}{n + \kappa} & i = 0 \\ \omega_i = \frac{1}{[2(n + \kappa)]} & i = 1, \dots, n \\ \omega_i = \frac{1}{[2(n + \kappa)]} & i = n + 1, \dots, 2n \end{cases} \quad (2)$$

式中, κ 是缩放因子, $(\sqrt{(n + \lambda)\hat{P}_k})_i$ 代表了矩阵方根的 i 行(或者列), ω_i 表示 UT 变换的权值,可以得到

$$\sum_{i=0}^{2n} \omega_i = 1$$

选择 sigma 点时,随着状态方程维数的增加,包含 sigma 点集的半径也会增加,虽然还可以获得先验分布均值以及方差,然而在存在较强的非线性时,采样的数据半径就会过大. 在式 (1) 中第 i 个 sigma 点的距离 $|\chi_i - \hat{x}_k|$ 跟 $\sqrt{n + \kappa}$ 成比例: $\kappa = 0$ 时,该距离跟 \sqrt{n} 成比例;当 $\kappa > 0$ 时,距离被放大而远离 \hat{x}_k ;当 $\kappa < 0$ 时,距离被缩小而靠近 \hat{x}_k . 可是当 $\kappa < 0$ 时, $\omega_0 < 0$, 这将导致协方差矩阵负定,使得滤波发散,不利于选择适当的缩放因子,所以应使用伸缩隐性变换来处理,即

$$\begin{cases} \chi_{0,k} = \hat{x}_k \\ \chi_{i,k} = \hat{x}_k + (\sqrt{(n + \lambda)\hat{P}_k})_i & i = 1, \dots, n \\ \chi_{i,k} = \hat{x}_k + (\sqrt{(n - \lambda)\hat{P}_k})_{i-n} & i = n + 1, \dots, 2n \end{cases}$$

$$\begin{cases} \omega_0^{(m)} = \frac{\lambda}{n + \lambda} \\ \omega_0^{(c)} = \frac{\lambda}{n + \lambda} + (1 - \alpha^2 + \beta) \\ \omega_i = \frac{1}{2(n + \lambda)} & i = 1, \dots, 2n \end{cases}$$

式中,用于调节 sigma 点和 \hat{x}_{k-1} 距离的比例参数 $\lambda = \alpha^2(n + \kappa) - n$; κ 的取值没有具体限制,默认值可以设为 0,但应该保持 $(\sqrt{(n + \lambda)\hat{P}_k})$ 是半正定矩阵,面对大多数高斯分布的情况,状态变量为单变量时可取 $\kappa = 2$,状态变量为多变量时可选择 $\kappa = 3$,它仅影响 2 阶之后高阶矩阵带来的偏差; α 满足 $0 \leq \alpha \leq 1$,控制 sigma 点分布的范围,理想情况是一个很小的数,这样当非线性很强时可以避免采样全局性信息,合理的参数选择有助于提高滤波的精度; β 是结合随机变量概率分布高阶矩阵先验知识的非负加权值,在高斯情况下往往取最优值 2; \hat{P}_{k-1} 作为实对称正定矩阵,通过 Cholesky 分解能够得到其平方根矩阵。

1.3 UKF 滤波框架

1) 首先进行初始化. 假定系统的初始状态 x_0 为高斯分布的随机向量,得到状态初始化条件

$$\begin{cases} \hat{x}_0 = E(x_0) \\ P_0 = E((x_0 - \hat{x}_0)(x_0 - \hat{x}_0)^T) \end{cases}$$

2) 对于时刻 $k = 1, 2, 3, \dots$, 分别进行迭代.

a) 计算采样点,也就是根据过程模型求 sigma 点,对状态量进行 UT 变换.

b) 计算预测值. 预测估计值,根据上一步得到的 $\chi_{i,k}$,通过系统的状态方程来预测下一刻的 χ_i 值,即应用系统的状态方程对各个 sigma 点进行非线性变换

$$\chi_{i,k+1|k} = f(\chi_{i,k})$$

利用 UT 加权得到下一步状态的预测值

$$\hat{x}_{k+1|k} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(m)} \chi_{i,k+1|k}$$

计算预测方差,得到下一步预测方差阵

$$P_{k+1|k} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} (\chi_{i,k+1|k} - \hat{x}_{k+1|k}) \cdot (\chi_{i,k+1|k} - \hat{x}_{k+1|k})^T + Q_{k+1}$$

通过测量方程对各个 sigma 点 $\chi_{i,k+1|k}$ 进行测量值计算:

$$Z_{i,k+1|k} = h(\chi_{i,k+1|k})$$

通过 UT 变换的权重系数加权求得预测测量值

$$\hat{Z}_{k+1|k} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(m)} Z_{i,k+1|k}$$

c) 更新方程. 计算理论的信息方差

$$P_{zz,k+1|k} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} [Z_{i,k+1|k} - \hat{Z}_{k+1|k}] \cdot [Z_{i,k+1|k} - \hat{Z}_{k+1|k}]^T + R_{k+1}$$

计算 $\hat{X}_{k+1|k}$ 和 $\hat{Z}_{k+1|k}$ 的协方差

$$P_{xz,k+1|k} = \sum_{i=0}^{2n} \omega_i^{(c)} [\chi_{i,k+1|k} - \hat{X}_{k+1|k}] \cdot [Z_{i,k+1|k} - \hat{Z}_{k+1|k}]^T$$

计算 UKF 滤波增益矩阵

$$K_k = P_{xz,k+1|k} P_{zz,k+1|k}^{-1}$$

更新误差协方差

$$P_{k+1|k+1} = P_{k+1|k} - K_{k+1} P_{zz,k+1|k} K_{k+1}^T$$

更新滤波状态值

$$\hat{X}_{k+1|k+1} = \hat{X}_{k+1|k} + K_{k+1} [Z_{k+1} - \hat{Z}_{k+1|k}]$$

从上述过程来看,UKF 主要是通过对状态方程和观测方程的线性化得到,不用计算雅可比矩阵,且矩阵开方能够应用 Cholesky 因式分解来实现,所以计算量较小;与此同时,由于其直接应用非线性函数传播状态变量均值以及方差,减小了额外偏差,所以与 EKF 相比,具有较高的预测精度和滤波鲁棒性。

对称采样中 sigma 点除中心点外,其他 sigma 点都有一样的权重以及到中心的距离. 这也表明对称采样策略对除了中心以外的 sigma 点都同样重视. 笔者对于 UKF 滤波算法的描述就是应用了对称采样策略,可以清楚地看到 sigma 点是空间中心对称以及轴对称的. 对称采样可以确保近似达到泰勒展开式 2 阶截断精度. 特别是这种采样策略使得高于 1 阶的奇次中心矩为 0,而这一点使其比较吻合高斯分布的特征。

2 组合导航 UKF 顺序滤波

UKF 顺序滤波融合算法流程图如图 1 所示.

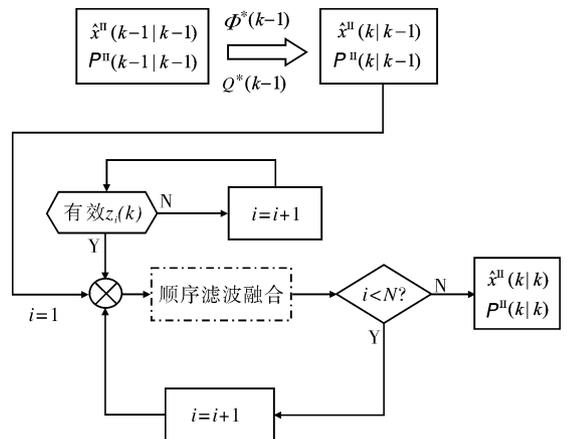


图 1 UKF 顺序滤波融合算法流程

顺序滤波融合的基本思想为:若已获 $k - 1$ 时刻状态 $x(k - 1)$ 基于全局的估计值 $\hat{x}^u(k - 1 | k - 1)$,

以及相应的估计误差协方差 $\mathbf{P}^{\parallel}(k-1|k-1)$, 当 k 时刻到来时, 利用 UKF 滤波器和 $k-1$ 时刻各有效子系统的测量值依次对状态 $x(k)$ 进行估计, 最后得到基于全局信息的估计值 $\hat{x}^{\parallel}(k|k)$ 和相应误差协方差 $\mathbf{P}^{\parallel}(k|k)$. 每个时刻导航子系统的测量值到来时, 按先后顺序检查导航子系统的测量值是否有效: 若无效, 则隔离该子系统; 若有效, 则进行滤波. 计算如下:

$$\begin{cases} \hat{x}_i^{\parallel}(k|k) = \hat{x}_{i-1}^{\parallel}(k|k) + \mathbf{K}_i^{\parallel}(k)[z_i(k) - \hat{z}_{i-1}(k|k-1)] \\ \mathbf{P}_i^{\parallel}(k|k) = \mathbf{P}_{i-1,zz}^{\parallel}(k|k-1) - \mathbf{K}_i^{\parallel}(k)\mathbf{P}_{i-1,zz}^{\parallel}(k|k-1)(\mathbf{K}_i^{\parallel}(k))^T \\ \mathbf{K}_i^{\parallel}(k) = \mathbf{P}_{i,xz}^{\parallel}(k|k-1)\mathbf{P}_{i,zz}^{\parallel}(k|k-1)^{-1} \\ \begin{cases} \hat{x}_0^{\parallel}(k|k) = \hat{x}^{\parallel}(k|k-1) \\ \mathbf{P}_0^{\parallel}(k|k) = \mathbf{P}^{\parallel}(k|k-1) \end{cases} \\ \chi_j(k|k-1) = f(\chi_j(k-1)) \\ \hat{x}(k|k-1) = \sum_{j=0}^{2n} \omega_j^{(m)} \chi_j(k|k-1) \\ \mathbf{P}_{zz}^{\parallel}(k|k-1) = \sum_{j=0}^{2n} \omega_j^{(c)} [z_j(k|k-1) - \hat{z}(k|k-1)][z_j(k|k-1) - \hat{z}(k|k-1)]^T + \mathbf{R}^{\parallel}(k) \\ \mathbf{P}_{xz}^{\parallel}(k|k-1) = \sum_{j=0}^{2n} \omega_j^{(c)} [\chi_j(k|k-1) - \hat{x}(k|k-1)][z_j(k|k-1) - \hat{z}(k|k-1)]^T \\ \begin{cases} \hat{x}^{\parallel}(k|k) = \hat{x}_N^{\parallel}(k|k) \\ \mathbf{P}^{\parallel}(k|k) = \mathbf{P}_N^{\parallel}(k|k) \end{cases} \end{cases}$$

3 仿真结果与分析

将本文提出的算法应用于舰船 INS/GPS 组合导航进行仿真研究. 系统模型参考文献[13] 并取其非线性模型来计算, 运动状态方程是匀加速直线运动建模. 系统状态变量设为

$$x(k) = [x_e, v_e, a_e, x_n, v_n, a_n, x_u, v_u, a_u]^T$$

这里 $x_e, v_e, a_e, x_n, v_n, a_n, x_u, v_u, a_u$ 指的是东北天地理坐标系中东向、北向和天向的位置、速度和加速度. 组合导航子系统数目为 2, INS 提供位置、速度和加速度信息, GPS 提供位置、速度信息, 初始条件如下: 初始经度 20° , 纬度 50° ; 姿态角误差 $0^\circ, 0.12^\circ, 0.2^\circ$; 陀螺仪白噪声漂移 0.001° ; 陀螺仪常值漂移 0.02° ; 陀螺仪 1 阶马尔科夫漂移 $0.1^\circ, 7\ 200\text{ s}$; 加速计 1 阶马尔科夫漂移 $0.1\ \mu\text{g}, 1\ 600\text{ s}$.

应用组合导航定位直接滤波法计算, 验证本文提出的算法和 UKF 下的组合导航滤波精度, 与单独 GPS 导航的结果进行比较, 如图 2 所示.

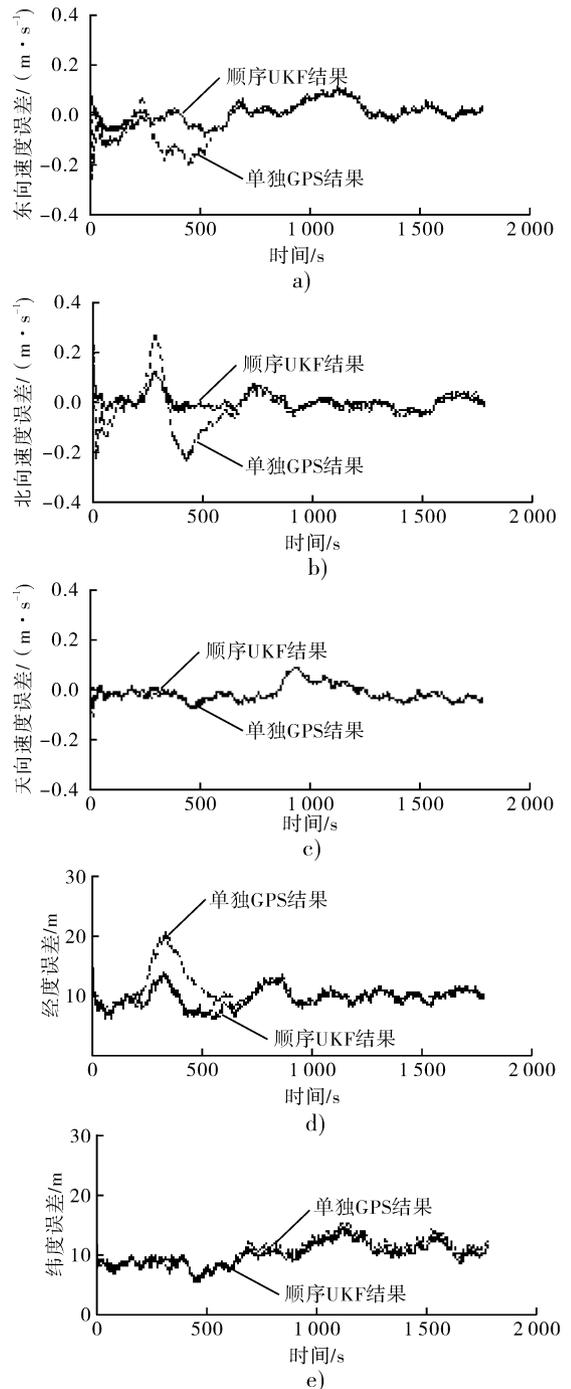


图 2 单独 GPS 和顺序 UKF 综合导航的结果比较

由图 2 可知, 采用顺序滤波能够更好地实现信息的合成, 其精确性比单纯的 GPS 有所提高. 由于系统针对的是非线性模型, 如果采用 KF 就会由于雅克比矩阵无法求解而不能处理, 但是 UKF 的这种方法扭转了这种局面. 通过计算对比, 综合的导航

方式 MSE 只有 6 左右,而 GPS 单独导航的 MSE 达到了 20,这说明组合式顺序 GPS/INS 导航定位可以获得比单独导航更好的导航性能.

4 结论

针对组合导航中 KF 需要计算雅可比矩阵、而当模型过于复杂或者雅可比矩阵无法求取时就很难处理的问题,在 UKF 滤波方法的基础上,提出了 UKF 顺序滤波的方法.该方法应用 UKF 滤波,兼顾 GPS 信息及惯导信息,逐次利用新信息来更正估计值.该方法用船用组合导航进行了仿真,结果证明了算法的有效性.相比于文献[13],UKF 顺序滤波更容易处理复杂模型,且实用性强、计算性能和容错性好,是可以深入研究的方法.

参考文献:

- [1] Mooij E, Chu Q P. Tightly-coupled IMU/GPS re-entry navigation system [C]//American Institute of Aeronautics and Astronautics, California: AIAA, 2002: 1 - 11.
- [2] Qian H M, Lei Y M, Xie C S. Analysis compare and performance appraisal on filter methods in integrated navigation system [J]. Journal of Chinese Inertial Technology, 2006, 14(6): 95.
- [3] Qian H M, An D, Xia Q X. Application of SRUKF in SINS initial alignment for large misalignment angles [C]//2010 Third International Conference on Modelling and Simulation, Washington: IEEE Computer Society, 2010: 303 - 308.
- [4] Qian H M, An D, Xia Q X. IMM-UKF based land-vehicle navigation with low-cost GPS/INS [C]//2010 IEEE International Conference on Information and Automation, Washington: IEEE Computer Society, 2010: 2031 - 2035.
- [5] Dyrud L, Woessner B, Jovancevic A, et al. Ultra tightly coupled GPS/INS receiver for TSPI applications [C]//Proceeding of Institute of Navigation GNSS 20th International Technical Meeting of the Satellite Division, Fort Worth: TX, 2007: 25 - 28.
- [6] Wang W, Liu Z Y, Xie R R. An improved tightly coupled approach for GPS/INS integration [C]//Proceedings of the 2004 IEEE Conference on Robotics, Automation and Mechatronics, Seattle, WA: IEEE Robotics and Automation Society, 2004: 1164 - 1167.
- [7] Babu R, Wang J L, Rao G. Analysis of ultra-tight GPS/INS integrated system for navigation performance [C]//IEEE International Conference on Signal Processing, Communications and Networking, Seattle, WA: IEEE Robotics and Automation Society, 2008: 234 - 237.
- [8] Wand W, Liu Z, Xie R. An improved tightly coupled approach for GPS/INS integration [J]. IEEE Conference on Robotics Automation and Mechatronics, 2004(2): 1164.
- [9] Julier S, Uhlmann J, Hugh F. A new method for the nonlinear transformation of means and covariances in filters and estimators [J]. IEEE Trans on Automatic Control, 2000, 45(3): 477.
- [10] Betkel M. Real-time multiple vehicle detection and tracking from a moving vehicle [J]. IEEE Trans on Image Processing, 2001, 10(3): 475.
- [11] Du Y, Niltolaos P. Real-time vehicle following through a novel symmetry-based approach [C]//Proc of the 1997 IEEE Int Conf on Robotics and Automation Albuquerque, Seattle, WA: IEEE Robotics and Automation Society, 1997: 1023 - 1026.
- [12] 张红梅, 邓正隆. UKF 方法在陆地车辆组合导航中的应用 [J]. 中国惯性技术学报, 2004, 12(4): 20.
- [13] 汤天浩, 闻春红, 王天真, 等. 舰船组合导航系统的顺序滤波融合算法 [J]. 中国航海, 2008(3): 206.

塔机快速设计系统中臂架参数化设计

王良文¹, 穆小奇¹, 王英姿², 杜文辽¹, 王传鹏¹, 王红亮³

- (1. 郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002;
2. 河南机电高等专科学校 实验管理中心, 河南 新乡 453000;
3. 许昌市特种设备检测检验所, 河南 许昌 461000)

摘要:在塔机的快速设计系统中,在完成单节臂架参数化的基础上进行整个臂架的参数化设计,依据臂架长度变化的要求进行具有变臂特征的塔机的臂架设计,可实现自动装配设计.通过实例,给出了拉杆长度自动计算、参数化设计等方法.臂架参数化设计的实现为塔式起重机快速设计的实现奠定了基础.

关键词:塔机;臂架;参数化设计;VB;Pro/E;二次开发;自动装配

中图分类号:TH213.3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.019

Parametric design of crane jib in rapid design system of tower crane

WANG Liang-wen¹, MU Xiao-qi¹, WANG Ying-zi²,
DU Wen-liao¹, WANG Chuan-peng¹, WANG Hong-liang³

- (1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;
2. Center of Experiment Management, He'nan Mechanical and Electrical Engineering College, Xinxiang 453000, China;
3. Special Equipment Inspection Institute of Xuchang City, Xuchang 461000, China)

Abstract: In rapid design system of tower crane, the parametric design of entire jib was done based on the parameterization of single jib. According to some requirements of the jibs' length change, the jib design of tower crane with the characteristic of variable arms was performed, which could realize the design of automatic assembly. Through an example, the methods including automatic calculation of pull rods' lengths and parametric design, etc. were given. Implementation of the jib parametric design lays the foundation for the rapid design of tower crane.

Key words: tower crane; crane jib; parametric design; VB; pro/E; secondary development; automatic assembly

0 引言

近年来,塔式起重机设计生产技术进步非常迅速.从国内市场看,激烈竞争的市场要求不断降低生产成本;而从国际市场看,由于不同国家建筑风

格的差异,对塔机的使用要求不同,使得塔机的规格需求多变.为了满足市场的需求,对塔机的设计生产提出了更高的要求.如:在满足载荷要求下尽量减轻整机质量;快速设计制造适应各种应用环境的塔机;为满足国际市场需求,开发多样化的塔机

收稿日期:2014-02-23

基金项目:河南省科技攻关项目(122102210221);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A460375)

作者简介:王良文(1963—),男,湖北省荆州市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为机器人机构设计、动力学分析与综合、数字化设计、CAE工程.

产品种类等.因此,研究塔机的快速设计系统,加速新产品的开发,具有重要的意义^[1-3].

快速设计通过储存设计的整个过程,能设计出一簇而非单一的、形状和功能具有相似性的产品模型,可以缩短新产品开发周期,减少重复劳动,提高设计效率.此外,借助先进技术手段,在塔机满足载荷要求的前提下,还能合理减少塔机结构的质量,降低整机的生产成本.

在塔机的快速设计系统中,通常以 Pro/E 的二次开发为基础,通过 VB 建立与 Pro/E 的联接,进行塔机的参数化设计^[4-6].进一步地,利用 VB 语言及 ANSYS 二次开发工具(APDL)建立塔机的有限元分析可视化界面,实现塔机几何参数、工况载荷参数及材料参数等参数驱动的塔机动态分析计算,为塔机设计人员提供丰富的、准确的设计和分析数据^[7-11].

臂架是塔式起重机的重要承载部件之一,臂架的参数化设计在塔式起重机的快速设计系统中占有非常重要的地位.本文以 Pro/E 二次开发为基础,通过 VB 建立与 Pro/E 的联接,进行臂架的参数化快速设计.

1 臂架参数化设计过程

1.1 参数化设计流程

根据参数化设计的思路,塔机臂架的参数化设计流程为实体建模、部件参数化、整机装配和参数保存.

1) 实体建模.利用 Pro/E 的全相关性,实现修改尺寸驱动几何模型改变.通过建立实体模型的尺寸与参数的约束关系来实现参数驱动实体.关系的建立以需要参数化的尺寸为出发点,首先设定参数,并与需要参数化的尺寸建立关系,其次把其他相关尺寸与参数化尺寸建立结构上的关系约束.

对于塔机臂架参数化而言,具体设计思想是通过改变臂架结构件的规格型号、尺寸参数等改变性能.

2) 部件参数化.对各节臂架进行参数化设计:在 VB 环境下建立与 Pro/E 的联接,使在 VB 环境下能够调用 Pro/E 底层函数;在 VB 环境下建立参数化界面和部件装配界面.

3) 整机装配.装配是按照结构顺序,每完成 1 节臂架的参数化设计就调出装配图进行装配.装配时要注意各节间的位置和尺寸约束.

4) 参数保存.在结束参数化设计后,把相关参数保存到数据库,并在参数列表中显示.根据列表

可以直观地看到整体结构的参数.同时,在后续进行有限元分析时,编写命令流时可以直接调用这些参数.

1.2 单节臂架的参数化设计

塔机的起重臂,其截面通常为三角形变截面、变模数结构.起重臂架上弦杆和下弦杆为矩形结构(可能是矩形管或采用双角钢拼焊而成).臂架之间用销轴连接,第 1 节臂架根部用销轴与回转塔身连接.

单节臂架的完全参数,通常应该包含臂架的总长(以两端连接销轴孔的中心距计算)、总宽(以两侧下弦结构的外侧距离计算)、总高(以两侧下弦结构的上表面到上弦结构中心的距离计算),上弦杆、下弦杆的结构及尺寸参数,底部直腹杆、底部斜腹杆、侧面斜腹杆(通常采用钢管)的尺寸参数、位置、数量,两端连接块的结构参数,连接销轴孔的尺寸等.通常情况下,底部直腹杆、底部斜腹杆、侧面斜腹杆均采用在结构上对称分布的方式.两头连接块的结构也类似,一头加工有凸槽,一头加工有凹槽,两者为耦合结构,可以配合.

塔机的快速设计,通常以一类设计较为完善且已有塔机的结构为基础,并将该塔机形成的模型称为“标准型”模型.在此基础上,进行材料规格、尺寸等改变以完成快速设计.在塔机臂架的设计实践中,通常更改的为上弦杆的结构及尺寸参数(在钢管或矩形结构之间变化,更改结构的外型、尺寸及壁厚)、下弦杆的结构及尺寸参数(主要是矩形结构的外型尺寸及壁厚),底部直腹杆、底部斜腹杆和侧面斜腹杆的尺寸参数(管的外径及壁厚)等.以此思想设计的臂架参数化模型界面见图 1,此时界面显示的是“标准型”单节臂架的尺寸,用户可根据实际需要通过对尺寸参数的修改来完成模型的再生.

1.3 整个臂架的参数化设计

由于臂架是由多节变模数的桁架结构组成,所以臂架的参数化可以分为对这多个臂架节的参数化.以某企业生产的 QTZ63 塔机为例,它由 8 节变模数的桁架结构组成,所以臂架的参数化可以分为对这 8 个臂架节的参数化.整体臂架参数化的原理与单节采用的参数化思想一致:更改的为上弦杆、下弦杆和底部直腹杆的尺寸参数,底部斜腹杆、侧面斜腹杆的尺寸参数等.同时要注意的是这 8 节臂架之间的相互连接尺寸应保持一致.如图 1 所示,通过 VB 界面的选择可分别对 8 节臂架进行参数化设计.

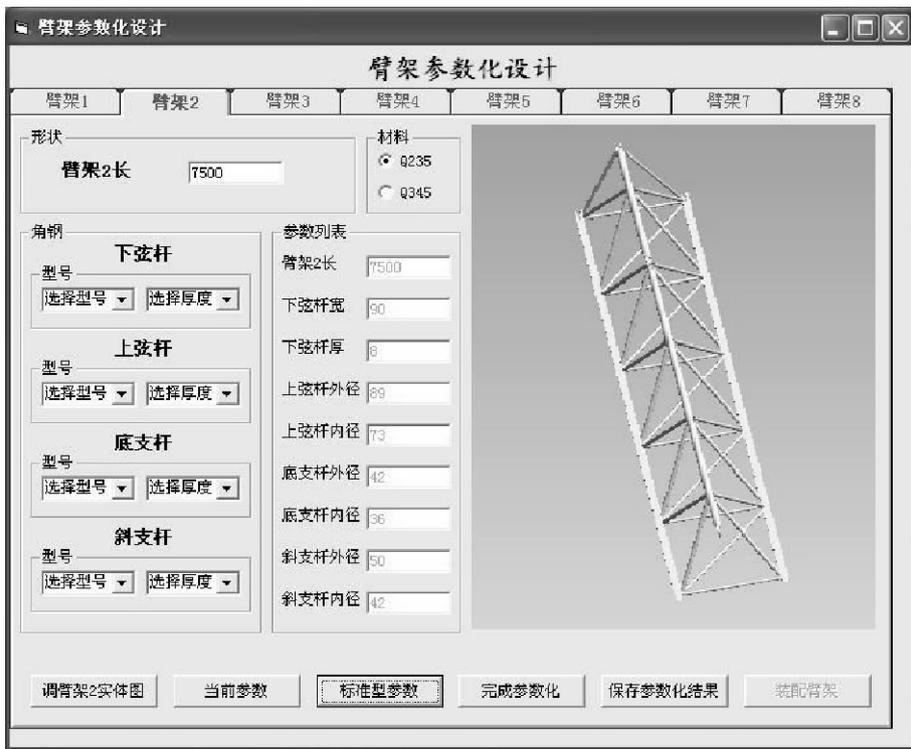


图1 “标准型”单节臂架的参数化模型界面

2 具有变臂特征的塔机臂架设计

具有变臂特征的塔机臂架设计,就是在“标准型”塔机臂架的基础上,对臂架的节数进行改变.通常是去掉臂架中的某几节,缩短臂架;特殊情况下,也可增加臂架中的某节,使臂架整体变长.在本系统中,根据实际工作的需要,臂架的参数化模型完成之后,以参数驱动的模式完成臂架的变臂长设计与装配,其中臂架的自动装配设计方法及参数显示关键技术如下.

2.1 基于VB的Pro/E自动装配技术

使用VB对Pro/E的二次开发过程就是在VB的IDE中编写程序代码,通过ActiveX Automation技术,控制Pro/E应用程序.完成自动装配的关键是正确选择装配基准约束和建立尺寸约束.调入装配图是将ASM格式的装配文件调入内存并显示出来,这个过程主要用2个函数来完成:ModelRetrieve()将Pro/E模型调入内存,但并不在Pro/E屏幕中显示;SessionsetcurrentModel()将Pro/E模型从内存中调出并显示.在装配之前,要选择装配物和基础节之间的装配基准约束,如果没有合适的装配约束就要创建装配基准约束,完成装配的过程中主要是2个函数的运用:Object.AsmAddConstraint()添加装配部件之间的约束关系;Object.AsmAddComponent()把

装配件添加到装配图中^[12-13].在塔机快速设计系统中可以根据设计的需要,在臂架参数化模型再生之后,完成臂架的自适应装配.

2.2 参数列表

在塔机快速设计系统中,运用VB程序的数据库技术将臂架参数化设计中每一节臂架的参数化结果都保存、归档到参数列表.参数列表是塔机参数化并装配后存入到数据库的参数数据,是为了更好地整体把握塔机的参数化过程而制作的一个界面,在这个界面里可以看到塔机的参数,其中相互配合的参数是否满足要求会一目了然^[13].某类塔机臂架的参数列表如图2所示.

3 吊点位置的调整及拉杆的设计

在臂架的参数化设计中,可能会涉及吊点位置的调整及拉杆的设计问题.拉杆是承受臂架和平衡臂质量的部件,在起升过程中也是受力集中的部件,所以拉杆的工作稳定性对塔机工作的安全性十分重要.塔机的臂架拉杆结构,主要有单拉杆和双拉杆2种,单拉杆主要用于小型塔机,大部分塔机都采取双拉杆结构.本文所阐述的塔机采用双拉杆,其拉杆吊点位置结构简图如图3所示.

对于双拉杆结构,推荐的比例关系为^[14-15]

$$L_1 : L_2 : L_3 = 0.27 : 0.50 : 0.23 \quad \textcircled{1}$$



图 2 某塔机臂架的参数列表

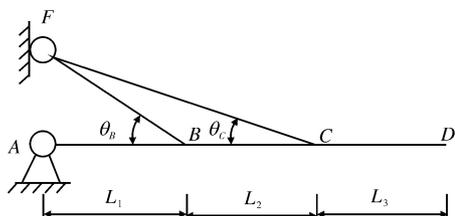


图 3 双拉杆吊点位置结构简图

在实际设计过程中,可以根据具体结构进行调整,并进行受力计算,以使结构形成较优受力状态.

大多数塔机有 4 根拉杆,其中安装在臂架的有 2 根,安装在平衡臂的有 2 根.在此主要关注臂架上的 2 根拉杆,分别为臂架短拉杆(对应前吊点)和臂架长拉杆(对应后吊点).臂架短拉杆与臂架长拉杆结构类似,可以简化成前后有过渡板、中间采用圆钢连接的模型.在前后过渡板上加工有连接孔,分别与塔顶及臂架相连.拉杆的参数化设计界面见图 4.在此界面中,可根据不同的设计要求,把拉杆参数化设计过程分成平衡臂拉杆、臂架拉杆、臂架拉杆过渡板 3 部分.三者的设计过程,可以根据设计界面图中的按钮进行选择,各个按钮具有互锁功能,能够避免误操作.在臂架拉杆框选择对应的尺寸之后,会在臂架拉杆参数对应的文本框显示数值,并将数据传递到参数化列表中保存参数,然后进行装配.

4 设计实例

以某公司生产的 QTZ63 型号塔机为例,塔机型

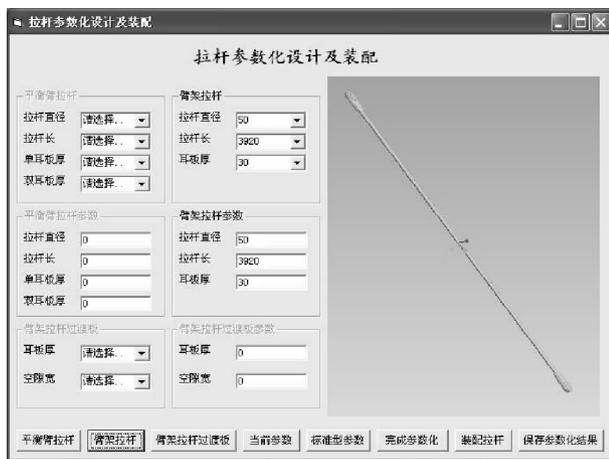


图 4 拉杆的参数化设计界面

号或臂架长度变化时,可采用参数化设计方法实现快速设计.塔机臂架自适应装配系统如图 5 所示.

按照图 1 界面的引导,首先完成“标准型”设计,即 QTZ63 型号的塔机建模并添加零部件之间的对应关系.根据设计的需要,对 8 节臂架可分别选择臂架长度及下弦杆、上弦杆、底支杆、斜支杆的尺寸;然后点击“完成参数化”按钮,实现模型的再生,完成新的臂架模型的创建;最后通过“保存参数化结果”按钮可把臂架的相关零部件尺寸保存到参数列表中.

4.1 臂架自动装配原理

每完成 1 节臂架的参数化设计,通过装配臂架按钮进入图 5 所示的塔机臂架的参数化装配界面.在装配环境下,根据界面的引导结合设计的实际需



图5 塔机臂架参数化装配界面

要来完成臂架的装配。

首先点击“调入基础模型”命令按钮,通过 VB 函数在 Pro/E 环境中调入基础模型部分(平衡臂、塔顶、回转节已完成装配体),基础模型如图 6 所示。

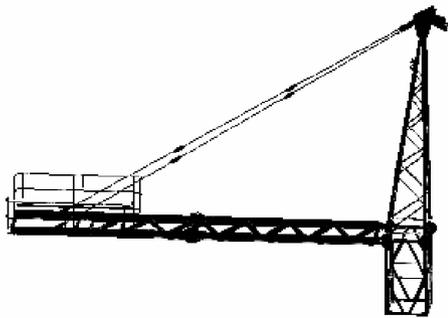


图6 塔机臂架参数化基础模型

主要程序如下:

```
tower63. ModelRetrieve (" E: \vjb \tower \tower \TOWER002. asm" )
```

```
tower63. SessionSetCurrentModel (" E: \vjb \tower \tower \TOWER002. asm" )
```

然后根据设计者要求,可对 8 节臂架进行自适应装配. 装配中涉及 2 个主要的函数是 AsmAddComponent 和 AsmAddConstraint.

AsmAddComponent 添加 1 个元件到装配体中(封装形式),再使用 AsmAddConstraint 约束添加的元件.

例如:装配 1 个新的元件(a.prt)到装配体(asm1.asm)中,首先把零件模型" a.prt" 载入到 Pro/E 的内存中(程序如 gw. ModelRetrieve (" a.prt")),然后添加元件的约束: 1) 对齐元件 a 中的 MATE_SURF 基准平面和装配体中 b 元件的

ASMMATE_SURF 基准平面. 2) 对齐元件 a 中的 AX_A_1 基准轴和装配体中 b 元件的 A_1 基准轴. 这样就把元件 a 装配到装配体 asm1 中了. 装配第 1 节臂架如图 7 所示.

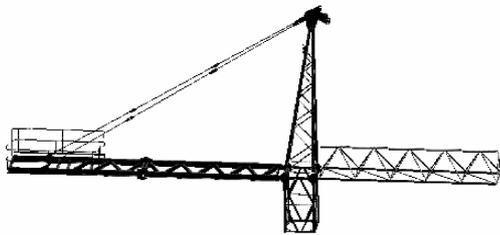


图7 塔机臂架参数化装配后第1节臂架

完成臂架第 1 节装配后,利用相同的原理,在图 5 中“臂架 2 选择”可以选择臂架第 2 节到 8 节中的任一节完成后续装配.

4.2 拉杆长度的自动计算

为了简化设计过程,塔顶的结构与相关参数在本系统中保持确定不变. 根据设计的实际需要,当确定了臂架长度(如 50 m)之后,在装配系统(见图 5)文本框中输入 50 m. 由于塔顶的高度已经确定,当输入拉杆吊点坐标,可以根据拉杆吊点坐标的计算公式,快速求得拉杆的长度.

拉杆吊点坐标,既可以根据①式计算,也可以根据实际结构,输入设计的坐标. 比如,对于设计实例 50 m 臂长的塔机,塔顶高度已经确定为 6.35 m,根据拉杆吊点坐标的计算公式,可自动计算出拉杆前后的吊点位置为 13.5 m,38.5 m,然后点击系统中拉杆长度计算按钮,能够快速求得拉杆的长度为 14.92 m,39.02 m. 进入拉杆参数化设计界面图 4,可以完成拉杆的参数化设计. 在图 5 所示系统的引导下,经过适当的配合及约束,完成臂架拉杆的装配,如图 8 所示.

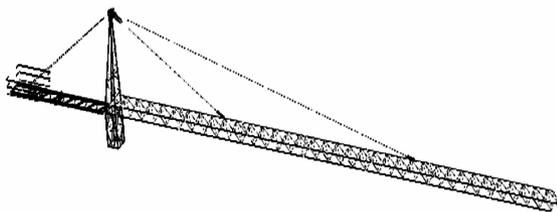


图8 参数化装配完成后的塔机臂架

按此方法可分别完成塔机中所有零部件的建模,并可建立产品库.

5 结论

本文阐述了塔机快速设计中建立塔机臂架参数化设计的方法和步骤,说明了臂架参数化设计的实现过程:单节臂架参数化、整个臂架的参数化、具有变臂特征的塔机的臂架设计,臂架的自动装配设计方法、拉杆的参数化设计等.以 QTZ63 型塔机为例,介绍了臂架参数化设计的整个过程.对其他产品的设计,同样可以采用此方法完成快速设计.

塔机臂架的参数化设计采用一类“标准型”塔机为基础,快速设计出一簇功能上具有相似性的结构,避免了重复劳动,缩短了产品设计生产周期,对提高相关生产企业的产品市场竞争力具有重要意义.

参考文献:

- [1] 王良文,王雷.塔式起重机参数化设计[J].工程机械,2008,39(12):21.
- [2] 范俊祥.塔式起重机[M].北京:中国建材工业出版社,2004:2-28.
- [3] 赵国恩,孟宪颐.全参数化塔机结构模型的研究[J].建筑机械,2004(8):71.
- [4] 张继春.Pro/ENGINEER二次开发实用教程[M].北京:北京大学出版社,2003:40-60.
- [5] 张继春,杨建国,徐斌.使用VB进行Pro/ENGINEER二次开发[J].机械与电子,2006(4):73.
- [6] 王跃进,陶良云.基于Automation Gateway的塔机套架参数化设计[J].建筑机械,2005(1):86.
- [7] 徐云岳,何函.基于ANSYS的塔式起重机塔身设计平台开发研制[J].计算机应用技术,2010,37(7):33.
- [8] 赵伟,王良文,徐中明,等.塔式起重机整体结构有限元分析[J].机械与电子,2006(10):67.
- [9] Zhou J X, Qiu X G, Jing W, et al. Research of detecting system of tower crane based on. NET environment [C]//Electrical and Control Engineering (ICECE), Wuhan: IEEE, 2010:1598-1601.
- [10] Song S J, Li L, Wang J Y, et al. APDL language-based optimization of tower crane [C]//Digital Manufacturing and Automation (ICDMA), Changsha: IEEE, 2010:248-251.
- [11] Yang W H, Li Y R, Fang Z F, et al. Study on dynamic optimum design of tower crane structure [C]//Mechanic Automation and Control Engineering (MACE), Hohhot: IEEE, 2011:1660-1663.
- [12] 王浩,马玉军,陈连山,等. Visual Basic 从入门到精通 [M]. 北京:化学工业出版社,2011:20-100.
- [13] 王良文,王雷,赵北辰,等.基于VB的塔机参数化设计[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2010,25(1):76.
- [14] 刘佩衡.塔机使用手册[M].北京:机械工业出版社,2002:72-73.
- [15] 黄大巍.现代起重运输机械[M].北京:化学工业出版社,2006:121-142.

基于UG NX二次开发的 压气机叶片结构优化设计

邹驰宇, 黄致建, 郝艳华

(华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

摘要:以某压气机叶片为对象,在保证其形状不发生畸变的基础上,建立了数学模型.以有限元分析为基础,运用UG NX的二次开发功能,结合C++程序设计语言,对该压气机叶片进行结构优化设计,得到了同时满足强度和振动要求的最轻结构.结果表明:叶片模型在迭代过程中稳定生成,其优化后的体积(质量)相比优化前减少了6.680%,且能够满足原结构达不到的工作要求.该方法可行有效,可运用于其他机械产品的设计.

关键词:压气机叶片;UG NX二次开发;参数化;结构优化设计

中图分类号:V232.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.020

Structure optimization design of compressor blade based on UG NX secondary development

ZOU Chi-yu, HUANG Zhi-jian, HAO Yan-hua

(College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Taking a compressor blade as subject, the mathematical model of a compressor blade was established to ensure that it would not distort when it was modeled. With the UG NX secondary development and C++, the compressor blade was optimized to obtain the lightest structure that can satisfy the strength and vibration, based on the finite element analysis. The results showed that the compressor blade was modeled without error in the iterative process. And the optimal volume (mass) of the axial compressor blade was reduced by 6.680% than origin which could satisfied the work requirement that the original structure didn't. The total method of the structural optimization was effective and feasible and could be used in the design process of other mechanical products.

Key words: compressor blade; UG NX secondary development; parameterization; structure optimization design

0 引言

航空数字化设计技术的成功运用,大幅度缩短了产品的研制周期,降低了研制费用,提高了生产效率和产品质量,保证了重点研制任务按节点完

成,增强了企业的应变能力和市场开拓能力,提高了核心竞争力,而且从根本上改变了现行的设计、试验、制造模式,以及管理的模式、方法和手段,是航空工业的一场革命^[1].

现今一些通用的CAE软件,如ANSYS, Solid-

收稿日期:2014-03-09

作者简介:邹驰宇(1988—),男,福建省浦城县人,华侨大学硕士研究生,主要研究方向为机械设计与理论.

通信作者:黄致建(1956—),男,福建省莆田市人,华侨大学研究员,主要研究方向为结构优化设计.

Works 等,都具有一定的优化设计功能.但这些软件的优化设计模块不够灵活,尚不能满足不同设计者的需求,如:无法进行多目标优化、优化目标较局限、优化变量通常只能选取模型尺寸或者材料特性等.因此,有时设计者必须完全控制优化迭代过程,才能完成设计目的.

UG NX 具有强大的建模能力、有限元分析能力,且其二次开发功能支持 C++ 语言,能够方便地开发出满足设计者需求的功能^[2],基于 UG NX 二次开发的技术已在机械学科的各方面研究中得到了广泛应用.梅小宁等^[3]提出了一种通过 UG NX 的二次开发功能进行参数化建模,以模型参数为输入、模型属性为输出,通过 Isight 软件来对产品进行优化的设计方法.文献[4-5]则分别将 UG NX 的二次开发技术应用于加工和零件库中.但到目前为止,仍未见通过 UG NX 二次开发技术完成机械产品整个设计周期的方法.本文将使用 UG NX 二次开发功能,给出对压气机叶片的结构优化设计.

1 压气机叶片模型的建立

某发动机压气机叶片结构如图 1.

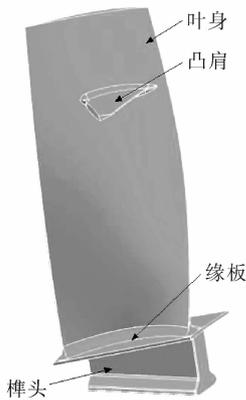


图 1 某发动机压气机叶片模型

为简化模型以提高计算速度,划分网格时采用省略一部分对应力影响较小的圆角的简化模型.

1.1 榫头和缘板

榫头简化模型尺寸如图 2 所示.榫头横截面的构建方法为将其轮廓上的关键点相互连接而成,如图 3 所示.

各个点坐标见公式①,其中 P_1 点的 Y 坐标由 P_2 点的 Y 坐标向上加圆角 R 得到,从而保证圆角 R 能够正常生成,且不会因其过长而导致缘板无法包络伸根.榫头沿 Y 轴对称.

$$\begin{cases} X_{p1} = 0.5 \cdot W_1 \\ Y_{p1} = 0.5 \cdot (W_2 - W_1) \cdot \cot(\alpha_1/2) + R \\ X_{p2} = 0.5 \cdot W_1 \\ Y_{p2} = 0.5 \cdot (W_2 - W_1) \cdot \cot(\alpha_1/2) \\ X_{p3} = 0.5 \cdot W_4 \\ Y_{p3} = -[0.5 \cdot (W_4 - W_2) \cdot \cot(\alpha_1/2)] \\ X_{p4} = 0.5 \cdot W_4 \\ Y_{p4} = -[H_1 - 0.5 \cdot (W_4 - W_3) \cdot \tan\alpha_2] \\ X_{p5} = 0.5 \cdot W_3 - (H_2 - H_1) \cdot \cot\alpha_2 \\ Y_{p5} = -H_2 \end{cases} \quad \text{①}$$

完成榫头基础轮廓之后,圆角 R 在生成的时候有可能出现如图 3 右侧的情况.为防止该情况的出现,需要对生成的圆角做出判定:以生成的圆弧中点坐标为对象,若得到的圆弧中点在 C_1 位置(即正常生成),其 X 坐标小于圆心 C_0 的 X 坐标;反之,则在 C_2 位置,其 X 坐标大于圆心 C_0 的 X 坐标.若生成失败的圆弧,则将其删除,再反向生成圆弧即可.

缘板的各尺寸在本次优化中不作为优化变量,由于篇幅有限,在此不列出其各尺寸.

1.2 叶身和凸肩

叶身的模型由空气动力学专家提供的叶盆叶背型线点阵生成.点阵按照一定格式存入 .dat 文件中,然后运行编好的 UG NX 二次开发程序生成整体

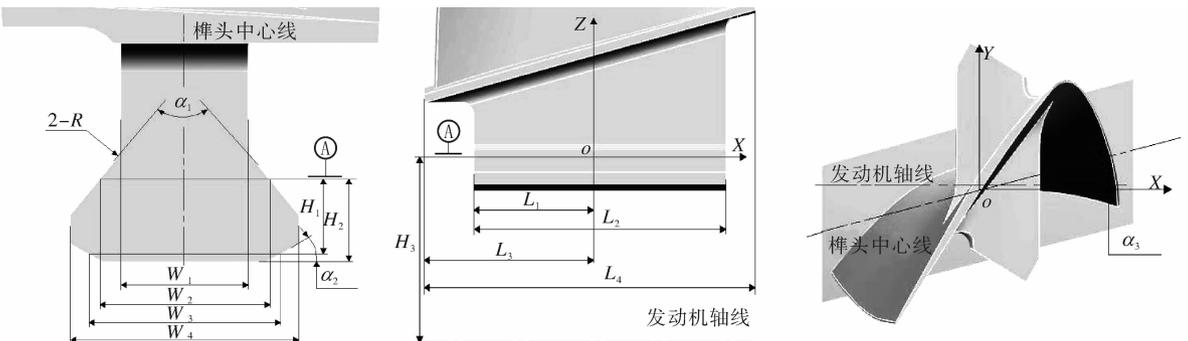


图 2 某榫头简化尺寸图

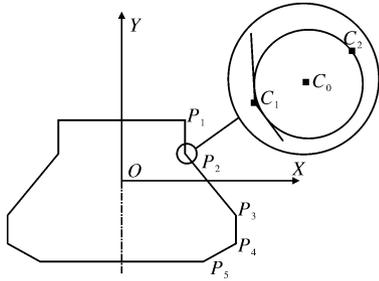


图3 双榫头横截面轮廓

叶身,再按照该发动机机匣尺寸修剪叶尖即可得到该叶片的叶身^[6]。

凸肩与叶身类似,由存储了凸肩轮廓点阵的.dat文件生成^[7]。

2 叶片优化设计

本文选用经典的复合形法作为优化算法^[8]。选用的材料为 Titanium_Ti-6Al-4V,其屈服强度为 805 MPa。优化目标为叶片体积最小(质量最小)。优化的强度约束设置为榫头喉部和凸肩与叶身连接部分这2处危险部位的最大当量应力(见图4)。约束值为材料的许用应力,设安全系数为 1.1,使结构对可能存在的如疲劳、加工等其他因素具有一定的安全裕度,即强度约束值为最大当量应力 ≤ 731.82 MPa。



图4 榫头喉部和凸肩与叶身连接处

优化的固有频率约束设置为第一阶固有频率 ≤ 230 Hz。在此约束下,叶片在工作转速范围内能避开共振转速而不发生较大共振。在强度约束和固有频率约束下,能够保证优化收敛后得到的叶片满足工作状态下的强度性能要求和振动性能要求。

优化变量选取图2中的 $W_1, W_4, L_1, L_2, \alpha_1, \alpha_3$ 这6个结构尺寸。为保证优化变量在迭代过程中不会由于尺寸冲突而导致模型生成失败,优化变量的变化范围需要满足各自条件:

1) 为保证各个尺寸在迭代过程中能够不使榫头横截面发生畸变,结合图3及式①,可得

$$\begin{cases} Y_{p3} \geq Y_{p4} \\ X_{p5} \leq 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (W_4 - W_2) \cdot \cot(\alpha_1/2) + (W_4 - W_3) \cdot \tan\alpha_2 \leq 2 \cdot H_1 \\ W_3 \geq 2 \cdot (H_2 - H_1) \cdot \cot\alpha_2 \end{cases}$$

2) 缘板应能包络榫头上部,则 L_1 与 L_2 应分别小于缘板尺寸中的 L_3 与 L_4 。

3) α_3 的变化范围应保证与榫头角度相同角度的缘板能够包络叶根部分。由原尺寸参数中的缘板结构以及叶根结构可得,其变化范围在 $12^\circ \sim 18^\circ$ 为宜。

在上述条件基础上结合原参数,可得优化模型

$$\begin{cases} \min V(X_i) (i=1, 2, \dots, 6) \\ D: \sigma_{v-\max}(X_i) \leq 731.82 \text{ MPa} (i=1, 2, \dots, 6) \\ f_1(X_i) \leq 230 \text{ Hz} (i=1, 2, \dots, 6) \\ X_1 \in (5, 11) \\ X_2 \in (14, 17) \\ X_3 \in (16, 24) \\ X_4 \in (44, 52) \\ X_5 \in (70^\circ, 110^\circ) \\ X_6 \in (12^\circ, 18^\circ) \end{cases} \quad (2)$$

式中, V 表示叶片的体积; $\sigma_{v-\max}$ 表示危险处的最大当量应力; f_1 表示叶片的第一阶固有频率; X_1, \dots, X_6 依次表示 $W_1, W_4, L_1, L_2, \alpha_1, \alpha_3$ 这6个优化变量。

优化的迭代过程:首先通过UG NX的二次开发功能生成叶片的参数化模型和有限元模型,然后对模型进行强度分析和固有频率分析,输出模型的体积、最大当量应力和固有频率数据,再由复合形法程序判断是否收敛,若收敛则迭代终止,否则产生新的参数,再次进行迭代直至收敛。具体流程见图5。

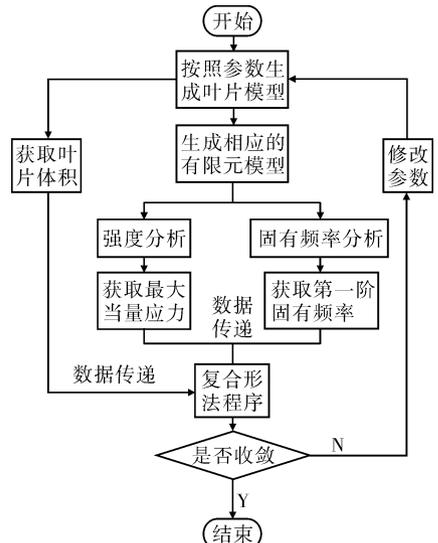


图5 叶片优化流程图

3 优化结果与分析

优化前后压气机叶片的各个属性变化见表 1. 由表 1 可知, 优化后的叶片满足各个约束条件, 优化后的体积(质量)相比优化前的体积(质量)减少了 6.680%. 在第一阶固有频率的约束下, 原本不能满足工作要求的结构在优化后, 因第一阶固有频率降至其约束范围中而满足了振动性能要求. 第一阶固有频率减小的原因为: 优化后叶片的体积(质量)减小, 榫头喉部刚性减弱, 使得优化后结构的第一阶固有频率值降低, 与振动理论中描述的结构刚度与固有频率之间关系相符.

表 1 优化前后压气机叶片各个属性变化情况

结构设计	V/mm^3	$\sigma_{v\text{-max}}/\text{MPa}$	f_1/Hz
优化前	47 636.975 1	450.19	244.00
优化后	44 454.725 3	729.49	218.75
变化量/%	-6.680	62.040	-10.348

叶片榫头部分的结构变化如图 6 所示. 由于伸根部分尺寸的减少, 榫头喉部的最大当量应力相较优化前增大 62.040%. 应力增大的原因为: 考虑到不影响流道内的气动性能, 本次优化中取榫头部分的尺寸作为优化变量, 叶身、凸肩、缘板 3 部分结构尺寸未变, 这 3 部分的离心力均由榫头承担. 因此在榫头伸根的宽度以及长度尺寸变小之后, 将导致部分区域的应力值变大. 虽然应力相较原结构有所增加, 但仍小于强度约束(即材料的屈服强度), 能够满足强度性能要求. 优化后叶片的当量应力云图如图 7 所示. 图 8 为优化前后叶片的第一阶振型图. 另外, 由于叶片结构形式未变, 优化后的叶片的第一

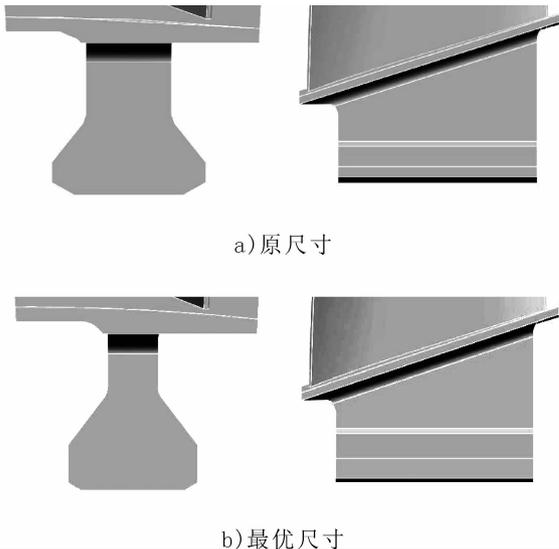


图 6 叶片榫头部分结构变化情况

阶固有频率虽然有所降低, 但对应的振型未改变, 最大应力位置相同. 图 9 为优化前后的第一阶振型最大当量应力云图. 各个优化变量的变化情况见表 2.

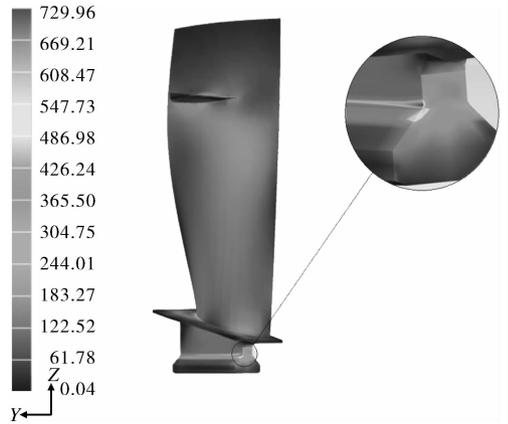


图 7 优化后叶片的当量应力云图



图 8 优化前后叶片的第一阶振型图

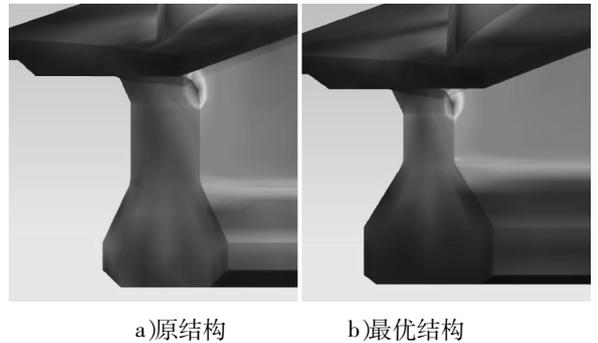


图 9 优化前后叶片的第一阶振型最大当量应力云图

表 2 叶片最优尺寸与原尺寸的对比

结构	W_1/mm	W_4/mm	L_1/mm	L_2/mm	$\alpha_1/(\text{°})$	$\alpha_3/(\text{°})$
原尺寸	9.00	16.22	22.80	51.00	78.00	14.00
最优尺寸	5.60	14.29	23.94	51.45	79.74	14.53
变化量/%	-37.78	-11.90	5.00	0.88	2.23	3.79

叶片的最大当量应力、第一阶固有频率、6个尺寸变量、体积在迭代过程中的变化情况见图10和图11。由图10和图11可见,优化目标即叶片的体积和6个优化变量在迭代开始阶段(即构建初始复合形阶段)的不稳定搜索之后,向着最优解的方向慢慢逼近直至收敛。而优化的约束(最大当量应力和第一阶固有频率)也在经过初期的搜索阶段之后,稳定地在约束范围内迭代至收敛。

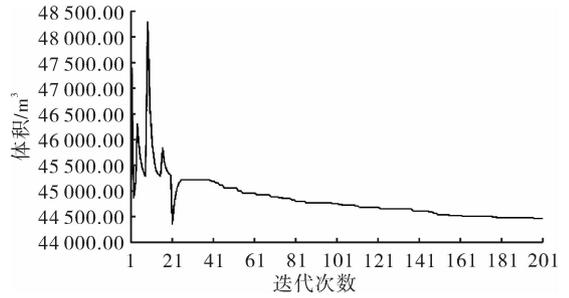


图11 叶片体积的优化迭代过程

由各个属性在进入稳定迭代后都未出现大幅变动可知,模型在迭代的过程中没有出现畸变,每次迭代均正常生成。

4 结论

本文针对某压气机叶片,使用UG NX的二次开发功能,从叶片模型的建立、有限元建模至优化的迭代步骤等方面进行了优化设计,并以强度性能及固有频率为约束、叶片的体积(质量)为目标,完成了对该叶片的优化迭代。结果显示:在某工况下,优化后的体积(质量)相比原参数下降6.680%,且该结构下的最大当量应力和第一阶固有频率都在相应的约束范围之内,即结构优化后的叶片在满足工作性能要求的同时达到了最轻。本文采用的优化过程及方法能够有效地完成优化设计工作。

参考文献:

- [1] 周正贵. 压气机/风扇叶片自动优化设计的研究现状和关键技术[J]. 航空学报, 2008, 29(2): 257.
- [2] 莫蓉, 常智勇, 刘红军, 等. 图表详解UG NX二次开发[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008: 2-6.
- [3] 梅小宁, 杨树兴. 基于UG二次开发的参数化建模方法在优化设计中的应用[J]. 科技导报, 2010, 28(3): 29.
- [4] 阳慧慧, 张建月, 阮锋, 等. UG二次开发与加工自动化[J]. 模具技术, 2006(5): 51.
- [5] 王一成, 杨树仁. UG二次开发中的数据库建立方法[J]. 长春大学学报, 2011, 21(12): 1.
- [6] 王乐安. 国外航空发动机风扇叶片及其成形技术[J]. 航空科学技术, 1995(1): 31.
- [7] 黄致建, 郝艳华, 张峻峰, 等. 等强度低损失阻尼凸肩的设计与应用[J]. 航空动力学报, 2007, 22(6): 1002.
- [8] 韩林山. 机械优化设计[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2003: 97-103.

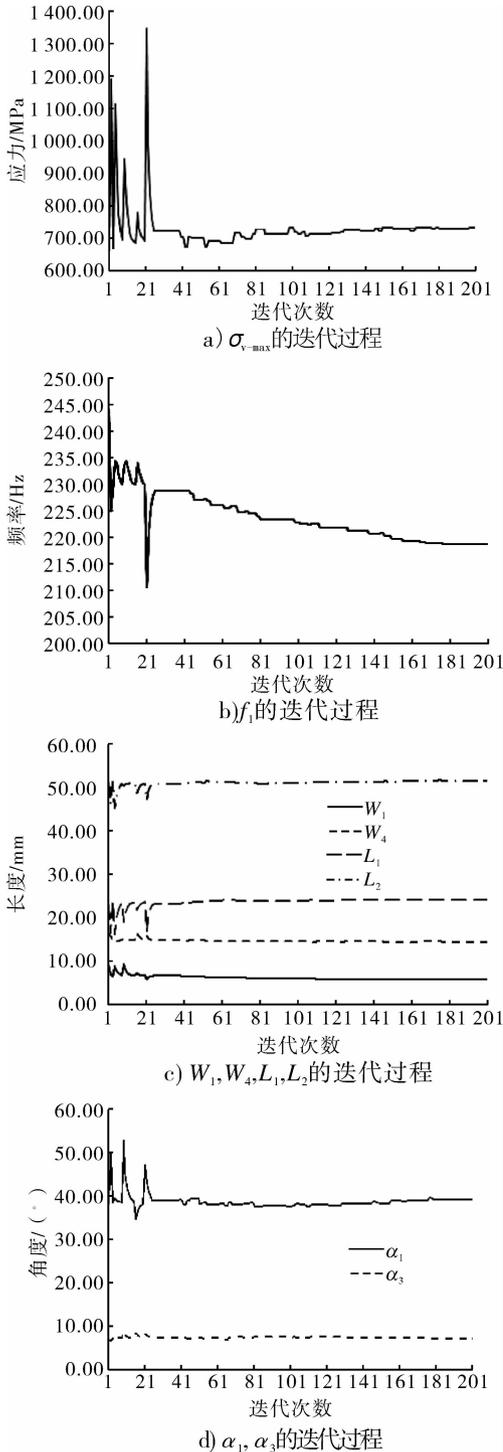


图10 约束和优化变量的迭代过程

基于 UG 的涡扇发动机风扇叶片 变形分析方法研究

赖晓琪, 郝艳华, 黄致建

(华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

摘要:基于 UG 二次开发工具 UG/OPEN API 和 NX OPEN C ++ 以及 C 编程语言的二次开发功能, 结合 VS 2008 平台对涡扇发动机风扇叶片结构进行叶片模型、有限元模型和仿真模型的参数化创建, 同时研究叶身中弧面厚度信息的提取问题. 将提取的厚度信息加载到壳单元网格上, 使其具有实体特性, 利用该单元对叶片进行网格划分, 并进行求解分析, 对比实体单元网格分析结果. 仿真结果表明, 在相同的计算模型下, 实体壳单元能够减少计算时占用内存的 24.65% 和计算时间的 45.97%, 提高计算效率, 减少计算周期.

关键词:UG 二次开发; 参数化建模; 涡扇发动机风扇叶片; 中弧面模型; 实体壳模型

中图分类号:V232.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.021

Study on simulation analysis method of turbafan engine fan blade on UG

LAI Xiao-qi, HAO Yan-hua, HUANG Zhi-jian

(College of Mechanical & Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: By the UG secondary development tools UG/OPEN API and NX OPEN C ++, and the integrated use of the C programming language, fan blade model, finite element model, simulation were created model parameterization on VS2008 platform. The measure of acquiring the information about the fan blade thickness information was also studied. The shell thickness of unit was loaded to mak it a solid shell element with physical properties. Solid shell element was used to mesh the fan blade in simulation analysis. Under the same calculation model, compared solid element and solid shell element analysis results, the solid shell element could effectively reduce computing scale(24.65%) and calculation time(45.97%) so it improved the computing efficiency, and reduced the computing time.

Key words: UG secondary development; parametric modeling; turbafan engine fan blade; central arced surface model; solid model

0 引言

在涡轮风扇发动机(简称涡扇发动机)中, 风扇

通常位于发动机进气道与压气机之间, 其功能与压气机类似, 即对流过的空气进行压缩增压^[1]. 涡轮风扇能为涡扇发动机提供 80% 的外涵推力, 风扇转

收稿日期:2014-02-19

作者简介:赖晓琪(1988—),女,福建省漳州市人,华侨大学硕士研究生,主要研究方向为计算机辅助设计与工程(CAD/CAE).

通信作者:郝艳华(1956—),女,辽宁省沈阳市人,华侨大学研究员,主要研究方向为计算机辅助设计与工程(CAD/CAE)、工程辅助设计.

速要求达到3 000~4 000 r/min,通过风扇的空气流量达到10 000 kg/s以上^[2],风扇性能好坏直接影响发动机性能的优劣.在风扇中,风扇叶片是重要的部件之一,其结构是高度复杂的一种曲面实体,结构参数多且参数之间相互作用及牵制.长期以来,国内外很多学者对叶片结构设计方法进行了深入研究.目前,叶片的参数化建模方法已经相当成熟,这为研究发动机风扇叶片造型、仿真、优化等提供了很好的基础.王春霞等^[3]根据叶片原始离散点,基于UG NX平台对数据进行前处理,生成各个截面的二维B样条曲线,然后采用双三次B样条拟合方式建立叶片空间型面.也有学者基于不同软件平台对叶片进行结构参数设计,胡光中^[4]在Solid works基础上提出了叶片参数化设计系统研究方法.在中弧面参数化建模方面也有一定的研究,张力宁等^[5]提出的中弧线创建方法区别于以往离散搜索方法,将中弧线提取问题转化为求等距线自交点的问题.本文拟运用等距线方法获得叶片中弧线并创建中弧面模型,同时,利用中弧线提取思路获取叶片的厚度信息,根据所提取的厚度文件进行2D单元厚度加载,以期实现实体壳单元分析叶片变形的分析.

1 涡扇发动机风扇叶片参数化建模

叶片模型包括叶身和榫头2个部分,本文主要分析不同网格单元类型对叶片变形结果和计算效率的影响.本文中,榫头部分对分析没有影响,所以其参数化建模过程在此不进行研究.基于UG软件的二次开发工具UG/OPEN API,在VS 2008软件平台上构建叶片的参数化模型^[6-7].

1.1 涡扇发动机风扇叶片叶身参数化建模

在叶身截面设计中,叶身外型共选取8个截面线,在叶片不大的情况下也可取5个截面进行研究^[8].利用C语言标准的I/O库函数读取截面数据.对每个截面的叶盆数据进行反向存储,通过UF函数创建每个截面型线,把型线数据进行顺序存储形成封闭的曲线数据;然后根据点的坐标生成截面循环线,访问每段曲线的起始和结束参数,将每段曲线进行细分割,并将分割后的曲线分割点坐标、斜率等属性进行存储;再根据这些数据按照切线和斜率生成最终的叶身截面型线的B样条曲线.通过这8个截面型线创建未修建的叶身实体,根据结构要求创建适当的回转弧面进行修剪成型.

1.2 涡扇发动机风扇叶片叶身中弧面参数化建模

生成中弧线的方法有多种,包括离散法和等距

线法^[8],本文采用的是等距线中弧线法.如图1所示,偏置叶盆截面线和叶背截面线,判断是否有交点,当有第1个交点时,储存偏置距离 t_1 ,继续偏置,直到最后一次出现交点,储存偏置距离 t_2 ,则有效偏置距离 $t=t_2-t_1$.在有效偏置距离内2条偏置曲线均有交点,可设置每个叠加步长为 $(t_1+t)/n$,其中 n 为叠加步数,取值越大,可获得的交点越多,交点之间的距离越小,但计算时长增加; n 的取值过小,交点数太少,则会影响生成的中弧线的准确性,综合考虑,该处取 $n=60$.通过获得的交点生成中弧线的样条曲线,然后均分曲线,将获得的点的坐标储存在文本文档中,生成中弧线数据文档.在其他程序中只需要读入该数据文档即可获得叶身中弧线数据,根据数据生成相应的中弧面模型,以进行后续的研究工作.

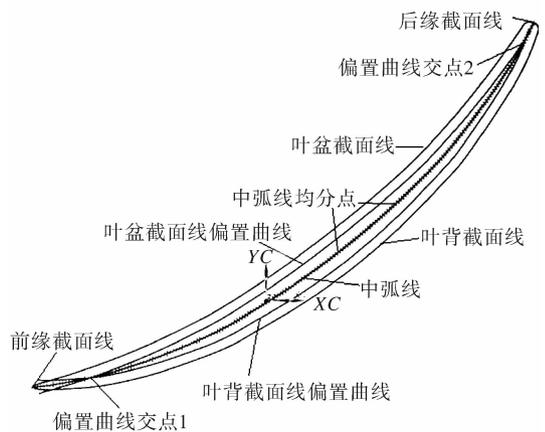


图1 单个截面中弧线创建

1.3 涡扇发动机风扇叶片中弧线厚度获取

采用实体壳单元代替实体单元进行叶片的仿真分析,在进行分析之前必须先提取叶片相应的厚度信息,可以根据偏置截面线的方法获取叶片的厚度值(见图2).根据中弧线生成原理,通过UF的曲线偏置函数,确定截面线的有效偏置范围 t ,第1个交点时偏置距离 t_1 ,然后,叶背截面线和叶身截面线分别偏置 t_1+t/m ,其中 m 为偏置曲线的个数,取值范围为 $60 < m < 100$.由偏置叶身截面线和叶背截面线得到2条偏置线的相交点 A ,然后以 A 为圆心,偏置距离 (t_1+t/m) 为半径作圆,该圆与2个截面线相切于 B, C 2点,作一直线 BC ,交中弧线于 D ,通过函数获取 D, B, C 3点坐标,以此得到 BC 的模长,则 D 点坐标处的厚度值为 BC 的模长,以此类推,得到中弧线上若干点的厚度值.最后,将厚度值以文本文档方式储存起来,用于后续的有限元模型创建及

其分析.

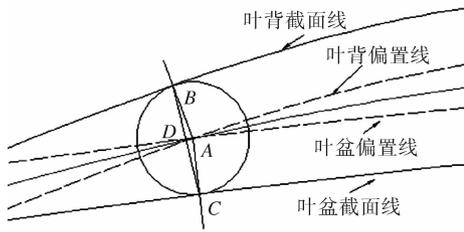


图 2 截面厚度获取示意图

2 涡扇发动机风扇叶片参数化有限元建模

涡扇发动机风扇叶片有限元模型参数化模型是采用 UG/OPEN API 和 NX OPEN C++2 种语言结合创建的. 在进行模型求解之前先定义相关属性, 主要包括材料、网格、约束、载荷等.

2.1 材料参数设定

涡扇发动机风扇叶片材料包括钛合金、复合材料等, 例如 GE 公司的 GE90-115B 发动机风扇叶片采用的是碳纤维加强高韧性环氧树脂复合材料^[10]. 本文所采用的叶片模型是宽弦实心大叶片, 材料拟选定为钛合金 (Titanium_Ti-6Al-4V), 该材料基本属性如下: 屈服强度 805 MPa, 密度 $4.43 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 弹性模量 $E = 1.21 \times 10^5 \text{ MPa}$, 泊松比 $\nu = 0.34$.

2.2 网格划分

本文中有限元模型选取叶身部分进行分析, 在网格划分部分采用 2D 网格单元. 先通过 Selection() 函数找出 cAEBody 的边 cAEEdge, 再对对应的边进行网格控制: 叶片上下端边长网格控制数为 30, 前后缘两侧边长网格控制数为 60. 通过 2D 映射生成八节点等参四边形单元 (CQUAD8) 网格. 网格生成后需要添加网格的节点厚度信息, 即在网格相关联的数据中添加厚度字段文档, 所有的厚度以 Delaunay 三角剖分插值法添加到对应的 2D 网格节点上.

2.3 边界条件和载荷施加

涡扇发动机风扇叶片的边界条件为加载在榫头两侧的法向方向约束, 主要与榫槽配合, 榫头一端 X 方向的固定约束, 主要与轮盘配合. 本文主要研究不同网格单元对分析结果和分析效率的影响, 所以将模型简化为叶身模型, 边界条件简化为对叶身下端面的固定约束. 叶身的载荷包括离心载荷和气动力载荷 2 个部分. 以转速形式施加离心载荷, 转

速设置为 4 000 r/min, 方向为发动机轴线方向. 气动力分为叶盆气动力和叶背气动力, 利用 UG 的空间分布压力载荷加载方式将气动力数据施加在叶身、叶背和叶盆曲面上, 该气动力以 Delaunay 三角剖分插值法施加到叶身曲面上.

3 结果分析

采用 ADVNL 601,129 解算方案对叶片进行非线性分析, 得到中弧面叶身的位移云图 (见图 3). 由图 3 可知, 叶身的最大位移为 5.859 mm. 对比采用实体单元进行分析的位移云图 (见图 4), 两者的位移云图基本保持一致, 实体单元分析结果的最大位移为 5.864 mm, 两者相差 0.005 mm.

取实体叶身上端面中弧线位置的变形值与中弧面叶身同一位置的变形值进行分析, 如图 5 所示, 两者的变化趋势基本是保持一致的, 都具有一定的

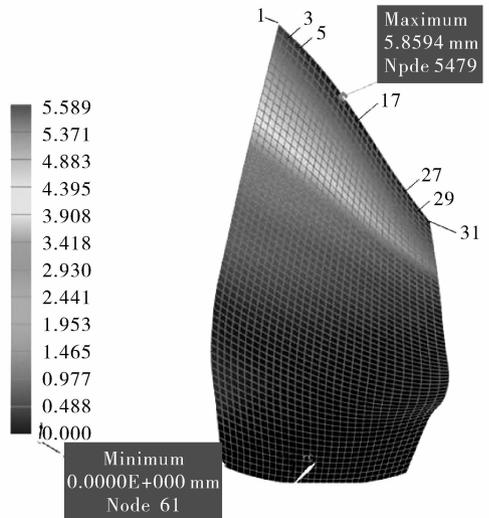


图 3 中弧面叶身位移云图

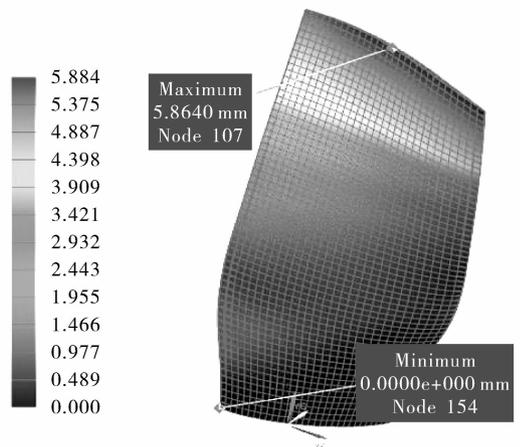


图 4 实体叶身位移云图

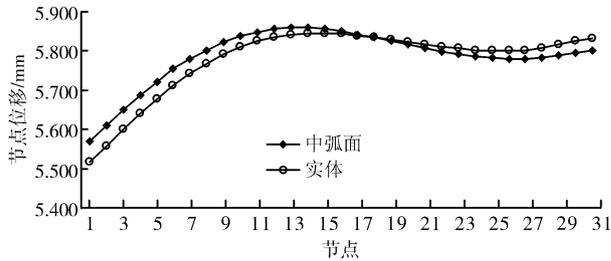


图5 2种方法所得变形值比较

扭转角度.在中弧面分析中,扭转的角度会比实体的小,这差值跟厚度数据的获取方法相关联,在获取厚度数值时,前后缘厚度值的起始点为圆弧中心,这样插值分布之后,叶片前后缘两侧的厚度会比实体叶片的大,这个误差可以从厚度获取的过程进行控制.

提取若干节点的位移进行分析,如表1所示, $\delta_{实}$ 为实体单元网格变形分析结果, $\delta_{中}$ 为实体壳单元网格变形分析结果, Δ 为两者之间的差值比,公式为 $\Delta = (\delta_{中} - \delta_{实}) / \delta_{实}$.如图3所示,1,3,5这3点为靠近前缘的点,17为扭转中心的点,27,29,31为靠近后缘的点.从表1可以看出,前后缘最大差值出现在前缘处,值为0.053 mm,2种分析方法所得到的结果差值最大比例为0.96%,在1%的误差范围以内,故可用该方法进行叶片的有限元分析.

表1 前后缘部分节点位移值数据表

节点号	$\delta_{实}/mm$	$\delta_{中}/mm$	$\Delta/\%$
1	5.518	5.571	0.96
3	5.559	5.611	0.94
5	5.601	5.650	0.87
17	5.835	5.836	0.02
27	5.816	5.788	0.48
29	5.825	5.795	0.51
31	5.833	5.802	0.53

表2 2种方法分析结果对比表

模型	单元数	节点数	占用内存/MB	耗时/s
实体模型	1 800	13 054	163.6	12.21
中弧面模型	1 800	5 582	88.4	9.20
差值比例/%	0	57.24	45.97	24.65

在采用实体单元分析的时候,前后缘网格控制数为1,所以,实体模型的单元数目与中弧面模型相一致.从表2中可以看出,两者的节点数目相差了7 472个节点,比实体模型节点数下降了57.24%,占用内存相差75.2 MB,下降了45.97%,分析时间相差3.01 s,减少了24.65%.在保证其分析结果合理

性的前提下,采用中弧面模型能有效地缩短计算时间和分析过程中所损耗的计算机内存.本文研究对象的叶片厚度相对比较小,网格数目不大,所以计算时间不长,如果采用厚度较大的模型,将网格划分得更细致,那么,采用中弧面模型进行分析能够在减少模型的单元数目基础上,更多地减少计算时间和占用内存.

4 结论

本文基于UG NX 7.5软件的二次开发工具UG/OPEN API和C/C++语言,在VS 2008平台上,对某航空涡轮风扇发动机宽弦风扇叶片结构进行叶片模型、有限元模型和仿真模型参数化创建,并在网格划分中分别采用实体模型中的实体单元和中弧面模型中的实体壳单元2种不同网格单元对叶片进行仿真分析,分别得出叶片的位移变化云图,两者在仿真过程中所占有的内存、分析时所用的时间等.结果表明,在保证结果一致性(位移误差小于1%)的前提下,采用中弧面模型中的2D实体壳单元所需的时间和内存分别为9.20 s和88.4 M,相比实体模型中的实体单元分析的12.21 s及163.6 M,计算效率提高了45.97%,内存减少了24.65%.这为后续更为复杂的曲面实体分析提供了新的变形分析方法.

参考文献:

- [1] 楚武利.航空叶片机原理[M].西安:西北工业大学出版社,2009:71.
- [2] 佟淑兰.罗-罗公司的宽弦风扇叶片[J].国际航空,1994,9:50.
- [3] 王春霞,赵保军.基于UG NX的航空发动机叶片造型方法研究[J].机床与液压,2005,12:27.
- [4] 胡光中.基于Solid works的叶片参数化设计系统开发[J].机械设计与制造,2004(1):28.
- [5] 张力宁,张定华.基于等距线的叶片截面中弧线算法[J].机械设计,2006,23(5):39.
- [6] 莫荣,常智勇.图表详解UG NX二次开发[M].北京:电子工业出版社,2008:33-121.
- [7] 侯永涛,丁向阳.UG/OPEN二次开发与实例精解[M].北京:化学工业出版社,2007:115-141.
- [8] 宋玉旺,席平.基于特征造型技术的涡轮叶片参数化设计[J].北京航空航天大学学报,2004,3(4):321.
- [9] 刘金刚,卜昆.基于中弧线的空心涡轮叶片壁厚计算方法研究[J].中国机械工程,2012(5):1025.
- [10] 李杰.GE公司复合材料风扇叶片的发展与工艺[J].航空发动机,2008,34(4):54.

基态 H_2S^+ 的几何结构与势能函数的研究

张焕君, 李俊玉

(郑州轻工业学院 技术物理系, 河南 郑州 450002)

摘要:从量子力学出发,使用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 方法和二次组态相关 QCISD 方法,在多种基组水平下,对 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的结构进行优化,得到了其平衡几何构型、谐振频率和二阶力常数。采用最小二乘法拟合出 H_2 , HS^+ 基态分子离子的解析势能函数,并运用多体项展式理论推导出了基态 H_2S^+ 离子的解析势能函数,势能面正确反映了其平衡构型特征。

关键词:基态 H_2S^+ ; 几何结构; 势能函数; 多体项展式理论

中图分类号: O56.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.022

Study on geometric structure and potential energy function for the ground state of H_2S^+

ZHANG Huan-jun, LI Jun-yu

(Department of Technology and Physics, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Upon quantum mechanics, the equilibrium geometry of H_2 , HS^+ and H_2S^+ had been calculated on the computational levels of density functional theory (DFT) B3P86, B3LYP and QCISD. The possible electronic state and reasonable dissociation limit for the ground state of H_2 , HS^+ and H_2S^+ molecule or ions were determined based on atomic and molecular reaction statics, and Murrell-Sorbie analytic potential energy function of H_2 and HS^+ molecule or ions had been derived through the least-square fitting to ab initio data. Similarly, the harmonic frequency had been calculated, and the analytic potential energy function of H_2S^+ ions had been derived using many-body expansion theory.

Key words: ground state of H_2S^+ ; geometric structure; potential energy function; many-body expansion theory

0 引言

分子的从头算与势能函数是原子分子物理学中重要的研究方向,分子势能函数是在整个空间范围内对分子性质,即几何、能量、力学与光谱性质的完全描述,也是研究分子振动转动、原子分子碰撞和分子反应动力学的基础^[1]。

H_2S 气体是常见的恶臭污染物之一,也是一种高刺激性剧毒气体,其嗅觉阈值极低(0.03 mg/

m^3),浓度在 30 ~ 40 mg/m^3 可引起嗅觉疲劳,300 mg/m^3 时,1 h 内可引起眼和呼吸道黏膜刺激症状,长期接触还可引起肺水肿。据世界卫生组织统计,接触 H_2S 的职业有 70 多种,主要集中在石油、染料、化纤、有色冶金等行业,以及市政工程中污水处理、管道疏通等作业。我国于 1993 年颁布了恶臭污染物排放标准 GB 14554-293,目前常用的治理方法有吸收、吸附、催化燃烧等,但工艺设备复杂、能耗大。因此,在传统方法基础上开发针对恶臭污染

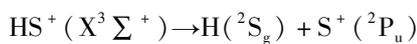
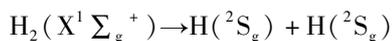
物治理的新技术非常重要,需要对其结构和相关性进行深入的研究^[2].

对 H_2S 体系,在 Born-Oppenheimer 近似条件下, J. M. L. Martin 等^[3]报道了从头算势能函数, I. N. Kozin 等^[4]用 MORBID 理论方法优化了 H_2S 的势能面. 而对于 H_2S^+ 的势能函数,目前还未见有文献详细报道.

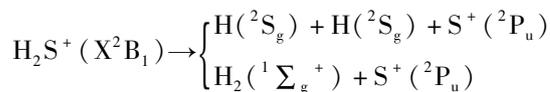
本文拟用 Gaussian03 程序,在密度泛函理论 B3LYP, B3P86^[5]和二次组态相关 QCISD 方法的基础上,运用多种基组对 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的构型进行几何优化,通过计算结果与实验值对比,优选出与实验值符合较好的方法和基组进行进一步计算,从而得到 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的势能函数,并讨论其静态势能面特征.

1 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 的离解极限

根据原子分子反应静力学原理^[6],基态 H_2 , HS^+ 的离解极限为



用量子力学计算,得到 H_2S^+ 离子的基态电子状态为 X^2B_1 , 离子属于 C_{2v} 群,离解通道构成为



2 H_2 , HS^+ 解析势能函数的计算结果与分析

采用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 和二次组态相关 QCISD 方法,运用多种基组对 H_2 , HS^+ 分子离子基态的几何构型进行了优化,结果见表 1 和表 2.

表 1 基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的几何构型优化结果

优化方法	6-311G	6-311G(d,p)	6-311G(3df,3dp)	D95(3df,3pd)	实验值
B3LYP	0.074 19	0.074 42	0.074 27	0.073 93	0.074 144 ^[7]
B3P86	0.074 34	0.074 53	0.074 41	0.074 15	
QCISD	0.074 65	0.074 35	0.074 23	0.073 94	

表 2 基态 $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的几何构型优化结果

优化方法	6-311G	6-311G(d,p)	6-311G(3df,3dp)	D95(3df,3pd)	实验值
B3LYP	0.141 74	0.137 47	0.137 00	0.137 21	0.137 44 ^[7]
B3P86	0.141 40	0.137 20	0.136 78	0.137 00	
QCISD	0.142 22	0.136 21	0.136 14	0.136 49	

2.1 基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的解析势能函数

由表 1 可知, $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子在密度泛函 B3P86/D95(3df,3pd) 基组水平下与实验结果最接近,得到 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的基态平衡核间距 $R_e = 0.074 15 \text{ nm}$, 采用 B3P86/D95(3df,3pd) 基组对基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子进行单点能计算,得到一系列势能值. 采用最小二乘法拟合出 Murrel-Sorbie 势能函数为

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (1)$$

式中, $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为 R 的平衡值; D_e 为离解能; a_1, a_2, a_3 为拟合参数,结果见表 3,与文献[7]中实验值符合较好. 图 1 所示为基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能曲线,图中离散点为单点理论计算势能点,实线为这些单点的势能拟合曲线. 由图 1 可以看出,拟合结果与单点扫描结果完全一致. 这说明拟合出的 Murrel-Sorbie 函数正确地反映了基态 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能函数.

2.2 基态 $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的解析势能函数

由表 2 可知, $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子在密度泛函 B3LYP/6-311G(d,p) 基组水平下得到的 $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的基态平衡核间距 $R_e = 0.137 47 \text{ nm}$, 与实验值 $0.137 44 \text{ nm}$ 非常接近. 采用 B3LYP/6-311G(d,p) 基组对基态 HS^+ 离子进行单点能计算,得到一系列势能值. 采用最小二乘法拟合出 Murrel-Sorbie 势能函数(式①),结果见表 4,与文献[7]中实验值符合较好. $\text{HS}^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的势能曲线如图 2 所示.

3 基态 $\text{H}_2\text{S}^+(X^2B_1)$ 离子的计算结果与分析

采用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 和二次组态

表 3 基态 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子势能函数的 M-S 参数

电子态	R_e/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$X^1\Sigma_g^+$	0.074 15	4.710 5	41.73	452.44	$5\ 125.8^{[7]}$
	0.074 14	4.747	39.61	406.4	4 774.0

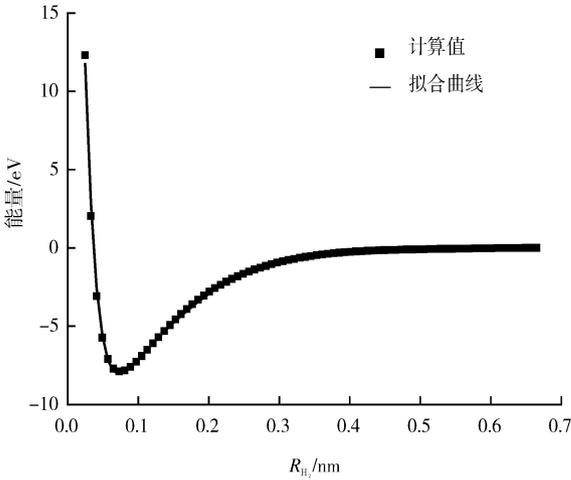


图 1 基态 $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子的势能曲线

表 4 基态 $HS^+(X^3\Sigma^+)$ 离子势能函数的 M-S 参数

电子态	R_3/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$X^3\Sigma^+$	0.137 44 ^[7]	3.48 ^[7]	—	—	—
	0.137 47	3.28	37.358	362.4	1 696

相关 QCISD 方法在 5 种基组水平下对基态 H_2S^+ 离子的键长和键角进行了优化和频率计算, 结果见表 5. 通过比较发现, 采用密度泛函方法 B3LYP 在 6-311G(3df,3pd) 基组水平下得到的键角键长值与实验值最接近. 故势能面的计算均采用 B3LYP/6-311G(3df,3pd) 方法, 计算得到的键长、键角、二阶力常数和频率值见表 6. 通过高精度能量计算, 得到 H_2S^+ 离子的离解能为 9.285 2 eV.

表 5 基态 $H_2S^+(X^2B_1)$ 的几何优化结果

基组	B3LYP		B3P86		QCISD	
	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)
6-311G	0.140 63	95.342 0	0.140 35	95.379 3	0.141 05	95.965 7
6-311G(d,p)	0.136 78	93.102 1	0.136 56	92.962 1	0.135 53	93.138 6
6-311G(3df,3pd)	0.136 29	92.995 9	0.136 14	92.819 5	0.135 45	93.288 6
D95(3df,3pd)	0.136 48	92.957 3	0.136 34	92.790 0	0.135 71	93.112 6
实验值 ^[8]	0.136 00	93.000 0				

表 6 基态 $H_2S^+(X^2B_1)$ 的平衡结构与性质

平衡结构	离解能	力常数/a. u.	谐振频率/ cm^{-1}
$R_1 = R_{HS^+} = 0.136\ 29\ \text{nm}$	$D_e = 9.285\ 2\ \text{eV}$	$f_{R_1R_1} = 0.244\ 62$	$\nu_1(A_1) = 1\ 187.848\ 7$
$R_2 = R_{S+H} = 0.136\ 29\ \text{nm}$		$f_{R_1R_2} = 0.000\ 25$	$\nu_2(B_2) = 2\ 573.026\ 1$
$\theta = \angle HS^+H = 92.995\ 9^\circ$		$f_{R_1a} = 0.005\ 65$	$\nu_3(A_1) = 2\ 570.590\ 3$
		$f_{aa} = 0.173\ 05$	

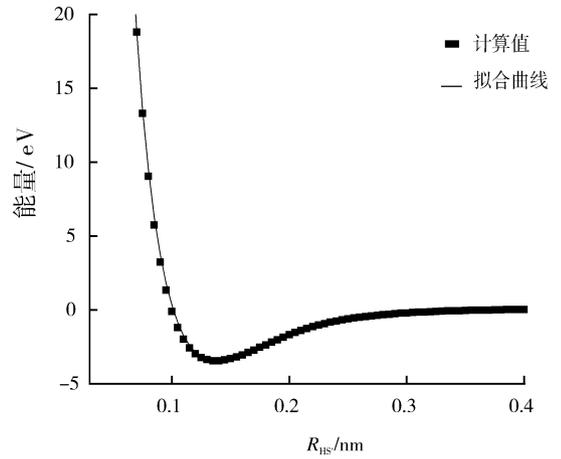


图 2 基态 $HS^+(X^3\Sigma^+)$ 离子的势能曲线

3.1 基态 H_2S^+ 离子的多体项展式分析势能函数

基于多体项展式理论^[9], H_2S^+ 离子的解析势能函数为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{HS^+}^{(2)}(R_1) + V_{S+H}^{(2)}(R_2) + V_{HH}^{(2)}(R_3) + V_{HS+H}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (2)$$

式中, $V_{HS^+}^{(2)}(R_1)$, $V_{S+H}^{(2)}(R_2)$, $V_{HH}^{(2)}(R_3)$ 分别是两体项的势能函数, 采用 Murrell-Sorbie 势能函数, 结果在表 4、表 5 中列出; $V_{HS+H}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 是三体项势能, 采用的形式为

$$V_{HS+H}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T \quad (3)$$

基态 H_2S^+ 离子的平衡构型为 C_{2v} 结构, 为了便于研究势能函数, 根据势能面的结构特征, 采用优化内坐标, 取 H_2S^+ 离子的 2 个平衡等长的键长为参考结构, $R_1^0 = R_2^0 = R_{HS^+} = 0.136\ 29\ \text{nm}$, $R_3^0 = R_{HH} = 0.197\ 72\ \text{nm}$, 计算中所使用的内坐标经以下变换成为优化内坐标 S_i :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (4)$$

式中, $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$); S_2 对 R_1, R_2 的交换是反对称的, 但 R_1 和 R_2 交换后离子是相同的, 为了满足这一物理意义, S_2 只能含偶次项.

设 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数, 它们的形式分别为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2 \quad (5)$$

$$T = [1 - \tanh(\lambda_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\lambda_3 S_3/2)] \quad (6)$$

式⑤中有 7 个线性系数 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ 和 2 个非线性系数 λ_1, λ_3 . 对势能面进行非线性优化, 可以确定 λ_1, λ_3 , 而 7 个线性系数由 7 个已知条件确定. 依据表 6 数据, 分析势能函数③式的参数可以确定, 基态 H_2S^+ (X^2B_1) 离子的势能函数的三体项参数结果如下: $C_1 = -2.05873, C_2 = -0.630603, C_3 = 0.214096, C_4 = -2.8905, C_5 = -6.22206, C_6 = 2.29379, C_7 = 2.4165, \lambda_1 = 0.98, \lambda_3 = 1.208$.

3.2 基态 H_2S^+ 离子的分析势能函数的等值势能图

为了直观地分析势能函数的物理意义^[10], 展示基态 H_2S^+ 离子的平衡结构与对称性, 由式②—⑥和 $\lambda_1, \lambda_2, C_1 - C_7$ 的数据, 绘出基态 H_2S^+ 离子的等值势能伸缩振动图和旋转图^[11-12] 如图 3—图 5 所示. 其中, 图 3 是固定 $\angle \text{HS}^+\text{H} = 92.9959^\circ$ 时, 表现 $\text{H}-\text{S}^+$ 键和 $\text{H}-\text{S}^+$ 键伸缩振动的等值势能图. 从图 3 中可以准确地分析出 H_2S^+ 离子的平衡结构键长为 0.13629 nm , 键角 $\angle \text{HS}^+\text{H} = 92.9959^\circ$, 在该平衡结构下准确地再现了离解能 $D_e = 9.2852 \text{ eV}$. 而且从图 3 可知, 2 个等价的通道 $\text{H} + \text{HS}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+$ 上没有鞍点存在, 这表明当任何 1 个 H 原子向 HS^+ 离子接近时都表现为相同的无阈能反应. 同时, 也充分体现了 H_2S^+ 离子的 H 原子和 H 原子具有交换对称性, 这与优化计算得到的 C_{2v} 结构完全相符.

图 4 是把 $\text{H}-\text{S}^+$ 键 $R_{\text{HS}^+} = 0.13629 \text{ nm}$ 固定在 X 轴上, 让 H 原子绕 $\text{H}-\text{S}^+$ 键转动的等值势能图, 该图也清晰地再现了基态 H_2S^+ 离子的平衡结构特征. 从图 4 可以看出, H 原子绕 $\text{H}-\text{S}^+$ 键转动时, 当 H 原子沿着与 $\text{H}-\text{S}^+$ 键成 93° 角的方向去进攻 $\text{H}-\text{S}^+$ 键时, $\text{H}-\text{S}^+$ 键比较容易断裂, 因而能

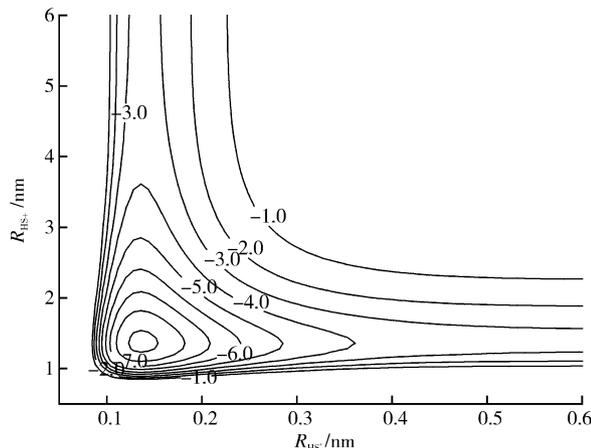


图 3 H_2S^+ 离子的等值势能伸缩振动图 (势能单位是 eV, 等势线的间隔是 1.0 eV)

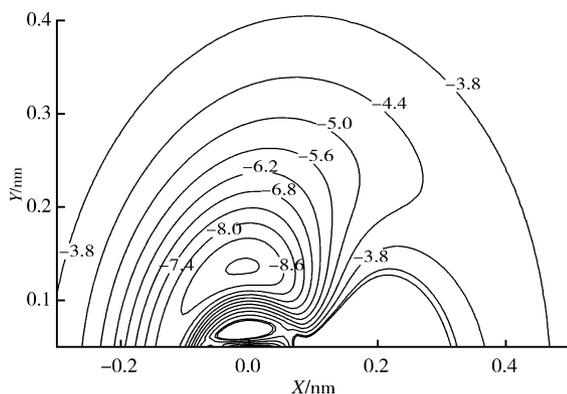


图 4 H_2S^+ 离子的等值势能旋转图 (势能单位是 eV, 等势线的间隔是 0.6 eV)

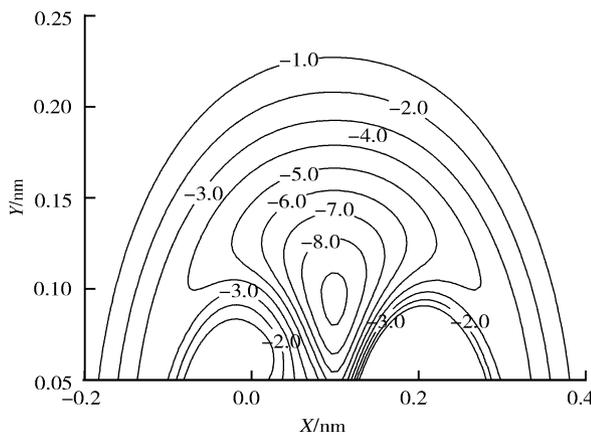


图 5 H_2S^+ 离子的等值势能旋转图 (势能单位是 eV, 等势线的间隔是 1.0 eV)

生成比较稳定的 H_2S^+ 离子, 这与伸缩图得出的结论一致.

图 5 是把 H_2S^+ 离子中 2 个 H 原子固定在 X 轴上, $\text{H}-\text{H}$ 的键长固定为 $R_{\text{HH}} = 0.19772 \text{ nm}$, 让 S^+ 离子绕固定的 2 个 H 原子旋转时的等值势能图. 图

5 也清晰地显示了基态 H_2S^+ 离子的平衡结构特征, 当 S^+ 离子处于 $\angle \text{HS}^+\text{H}$ 平分线即中垂线时, 存在一较深势阱, 分子能量为 9.285 2 eV. 以上分析表明, 得到的基态 H_2S^+ ($X^2\text{B}_1$) 离子的势能函数解析式, 正确地反映了基态 H_2S^+ ($X^2\text{B}_1$) 离子的平衡结构特征.

4 结论

本文从量子力学出发, 使用密度泛函理论 B3LYP, B3P86 方法和二次组态相关 QCISD 方法, 在多种基组水平下计算了 H_2 , HS^+ 和 H_2S^+ 分子离子的平衡结构、力常数与谐振频率. 优选出最精确的方法与基组, 用最小二乘法拟合出 H_2 , HS^+ 的解析势能函数, 并运用多体项展式理论导出了基态 H_2S^+ 离子的解析势能函数, 绘出的等值势能图清晰地再现了基态 H_2S^+ 离子的平衡结构与能量特征, 这为进一步研究 H_2S^+ 体系的分子反应动力学提供了依据.

参考文献:

- [1] Li Q, Wang H Y, Zhu Z H. Structure and analytic potential energy function for ground state of PuN and PuN_2 molecule[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61: 1930.
- [2] 李战国, 胡真, 闫学锋. 低温等离子体治理污 H_2S 染的实验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006 (10): 106.
- [3] Martin J M L, Faracois J P, Gijbels R. The high level ab initial studies on the H_2S molecules in the electronic ground states[J]. *J Mol Spectrosc*, 1995, 169: 445.
- [4] Kozin I N, Jensen P J. The potential energy surface and the fourfold clustering of the rovibrational energy levels in H_2S molecule[J]. *Mol Spectrosc*, 1993, 163: 483.
- [5] 李俊玉, 陈鹏. S_4^+ 和 S_4^- 同分异构体的密度泛函研究[J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2006, 21 (2): 99.
- [6] 朱正和. 原子与分子反应静力学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [7] Hersberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules* [M]. New York: Van Nostrand, 1979.
- [8] Yang C L, Huang Y J, Zhang X, et al. MRCI potential curve analytical potential energy function of the ground state of H_2 [J]. *Mol Struct (Theochem)*, 2003, 625: 289.
- [9] Murrell J N, Farantons S C, Huxley P, et al. *Molecular Potential Energy Functions* [M]. New York: Wiley, 1984.
- [10] 朱正和, 俞华根. 分子结构与势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [11] 韩晓琴, 肖夏杰, 刘玉芳. OH, OCl, HOCl(1A') 的从头算与势能曲线[J]. *物理学报*, 2012(16): 163101.
- [12] 蒋丽娟, 李树红. 基态的平衡结构与光谱常数[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2012(3): 52.

2个非线性耦合复杂动态网络的广义同步

毛北行, 常娟

(郑州航空工业管理学院 数理系, 河南 郑州 450015)

摘要:研究了2个具有不同节点和不同拓扑结构的非线性耦合复杂动态网络的广义同步问题,基于驱动-响应同步策略,对其中1个网络施加控制,利用稳定性理论得到了相应的广义同步判据.数值算例表明,所得结果可以用于供应链网络、能源供求网络、交通网络等.

关键词:非线性耦合;复杂动态网络;广义同步

中图分类号: O482.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.023

Generalized synchronization of two complex dynamical networks with nonlinear coupling

MAO Bei-xing, CHANG Juan

(Department of Mathematics and Physics, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: The problem of generalized synchronization between two networks with different nodes and different topological structures was investigated. Based on the drive-response strategy, one of the networks was controlled, and the synchronization criterion was given via stability theory. The numerical example could be applied to supply chain network, energy supply and demand network, traffic network and so on.

Key words: nonlinear coupling; complex dynamical network; generalized synchronization

0 引言

驱动-响应同步方法提出后,混沌控制与混沌同步及其应用渐成研究热点并取得了丰硕成果^[1-6].自然界和人类社会存在着各种各样的复杂网络,自从著名的随机图模型被提出后,复杂网络引起了人们的高度关注,对复杂网络的研究已经渗透到物理、生物、计算机科学、医学、控制科学及保密通信等领域.著名的复杂网络模型包括随机图、小世界网络、无标度网络及广义复杂动力学模型等.李建芬等^[7]研究了一类混沌系统的修正函数投影同步问题,方洁等^[8]研究了耦合混沌系统的自适应修正函数投影同步问题,徐君群等^[9]研究了2个

时滞复杂网络的广义同步问题.上述文献均未讨论非线性耦合的广义同步问题,而具有非线性耦合的复杂网络却大量存在.本文拟研究2个不同节点和不同拓扑结构的非线性耦合复杂动态网络的广义同步问题,基于驱动-响应同步策略,对其中1个网络施加控制,利用稳定性理论得到相应的广义同步判据.

1 主要结果

考虑如下具有非线性耦合复杂动态网络

$$\dot{\mathbf{x}}_i(t) = f(\mathbf{x}_i(t)) + \sum_{j=1}^N c_{ij} \Gamma_1 h_1(\mathbf{x}_j(t))$$

收稿日期: 2014-07-13

基金项目: 国家自然科学基金数学天元基金项目(11226337);航空基金项目(2013ZD55006);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2013GGJS-142)

作者简介: 毛北行(1976—),男,河南省洛阳市人,郑州航空工业管理学院副教授,主要研究方向为复杂网络与混沌同步.

$$i = 1, 2, \dots, N \tag{1}$$

其中, $\mathbf{x}_i(t)$ 为状态向量; $f(\mathbf{x}_i(t)), h_1(\mathbf{x}_j(t))$ 为光滑的向量值函数; $\mathbf{\Gamma}_1$ 为内部耦合矩阵; c_{ij} 为耦合结构矩阵 \mathbf{C} 的元素, $\mathbf{C} = (c_{ij})_{N \times N} \in R^{N \times N}$, 若节点 i 到节点 $j (j \neq i)$ 有连接, 则 $c_{ij} > 0$, 否则 $c_{ij} = 0, c_{ii} = -\sum_{j=1, j \neq i}^N c_{ij}$. 以系统 ① 作为驱动系统, 设计响应系统

$$\dot{\mathbf{y}}_i(t) = g(\mathbf{y}_i(t)) + \sum_{j=1}^N d_{ij} \mathbf{\Gamma}_2 h_2(\mathbf{y}_j(t)) + u_i(t) \tag{2}$$

$i = 1, 2, \dots, N$

其中, $\mathbf{y}_i(t)$ 为状态向量; $g(\mathbf{y}_i(t)), h_2(\mathbf{y}_j(t))$ 为光滑的向量值函数; $\mathbf{\Gamma}_2$ 为内部耦合矩阵; d_{ij} 为耦合结构矩阵 \mathbf{D} 的元素, $\mathbf{D} = (d_{ij})_{N \times N} \in R^{N \times N}$, 若节点 i 到节点 $j (j \neq i)$ 有连接, 则 $d_{ij} > 0$, 否则 $d_{ij} = 0, d_{ii} = -\sum_{j=1, j \neq i}^N d_{ij}$.

假设 1 函数 $g(\cdot)$ 是全局 Lipschitz 连续的, 即 $\|g(z_1) - g(z_2)\| \leq l_i \|z_1 - z_2\|$.

假设 2 函数 $h_2(\cdot)$ 是全局 Lipschitz 连续的, 即 $\|h_2(z_1) - h_2(z_2)\| \leq \bar{l}_i \|z_1 - z_2\|$.

定义 1 设 $\Phi_i : R^n \rightarrow R^m, i = 1, 2, \dots, N$ 是连续可微的映射, 若 $\lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \|\mathbf{y}_i(t) - \Phi_i(\mathbf{x}_i(t))\| = 0$, 则称 ① 与 ② 实现了广义同步.

定理 1 设计如下的控制律, 可以实现 ① 与 ② 广义同步.

$$u_i(t) = \mathbf{D}\Phi_i(\mathbf{x}_i) \cdot f(\mathbf{x}_i(t)) - ke_i(t) - g(\Phi_i(\mathbf{x}_i)) - \sum_{j=1}^N d_{ij} \mathbf{\Gamma}_2 h_2(\Phi_i(\mathbf{x}_j(t))) + \mathbf{D}\Phi_i(\mathbf{x}_i(t)) \cdot \sum_{j=1}^N c_{ij} \mathbf{\Gamma}_1 h_1(\mathbf{x}_j(t)) \tag{3}$$

其中, $\mathbf{D}\Phi_i(\mathbf{x}_i(t))$ 为映射 $\Phi_i(\mathbf{x}_i)$ 的雅可比矩阵, 定义系统误差 $e_i(t) = \mathbf{y}_i(t) - \Phi_i(\mathbf{x}_i(t)), k$ 为反馈增益系数.

证明 在控制器 ③ 的作用下, ① 与 ② 之间的误差系统可以表示为

$$\dot{e}_i(t) = \dot{\mathbf{y}}_i(t) - \mathbf{D}\Phi_i(\mathbf{x}_i) \dot{\mathbf{x}}_i(t) = g(\mathbf{y}_i(t)) - g(\Phi_i(\mathbf{x}_i(t))) - ke_i(t) + \sum_{j=1}^N d_{ij} \mathbf{\Gamma}_2 [h_2(\mathbf{y}_j(t)) - h_2(\Phi_j(\mathbf{x}_j(t)))]$$

构造 Lyapunov 函数 $V(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N e_i^T(t) e_i(t)$,

则其导数为

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= \sum_{i=1}^N e_i^T(t) \dot{e}_i^T(t) = \\ &= \sum_{i=1}^N e_i(t) [g(\mathbf{y}_i) - g(\Phi_i(\mathbf{x}_i)) - ke_i + \\ &= \sum_{j=1}^N d_{ij} \mathbf{\Gamma}_2 (h_2(\mathbf{y}_j) - h_2(\Phi_j(\mathbf{x}_j)))] \leq \\ &= \sum_{i=1}^N (l_i - k) e_i^T e_i + \sum_{i=1}^N e_i^T \sum_{j=1}^N d_{ij} \mathbf{\Gamma}_2 \bar{l}_j e_j \leq \\ &= \left(-k + \max\{l_i\} + \frac{\gamma}{2} + \frac{1}{2}\right) e^T e \end{aligned}$$

其中, $e = (e_1^T, e_2^T, \dots, e_N^T)^T, \gamma = \lambda_{\max}\{(\mathbf{D} \otimes \mathbf{\Gamma}_2)^T \bar{l}_j^T \bar{l}_j (\mathbf{D} \otimes \mathbf{\Gamma}_2)\}$.

令 $k^* = \max\{l_i\} + \frac{\gamma}{2} + \frac{1}{2}$, 则当 $k > k^*$ 时, $\dot{V}(t) \leq -\eta e^T e \leq 0, \eta = k^* - k$ 为非负常数. 那么 $\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^T(s) e(s) ds \leq -\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \dot{V}(s) ds = V(0) - \lim_{t \rightarrow \infty} V(t)$, 从而 $e(t)$ 平方可积, 由 Barbalat 引理很容易得到 $\lim_{t \rightarrow \infty} e(t) = 0$, 即 ① 与 ② 实现了广义同步.

推论 1 如果 ① 与 ② 具有相同的拓扑结构与内部耦合矩阵, 则在如下控制器的作用下, ① 与 ② 可以实现完全同步.

$$u_i = f(\mathbf{x}_i) - g(\mathbf{x}_i) - ke_i + \sum_{j=1}^N c_{ij} \mathbf{\Gamma}_1 [h_1(\mathbf{x}_j) - h_2(\mathbf{x}_j)]$$

推论 2 如果 ① 与 ② 的对应节点有相同的动力学特性, 即 $f = g$, 则设计如下控制器可以实现 ① 与 ② 完全同步.

$$u_i = -ke_i(t) + \sum_{j=1}^N c_{ij} \mathbf{\Gamma}_1 h_1(\mathbf{x}_j) - \sum_{j=1}^N d_{ij} \mathbf{\Gamma}_2 h_2(\mathbf{x}_j)$$

2 数值算例

以供应链网络为例, 假设生产商生产产品的状态方程为 Lü 系统, 动力学方程为

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = a(-x_1 + x_2) + x_4 \\ \dot{x}_2 = bx_2 - x_1 x_3 \\ \dot{x}_3 = -cx_3 + x_1 x_2 \\ \dot{x}_4 = dx_4 + x_1 x_3 \end{cases} \tag{4}$$

其中, x_1 表示该产品的产量, x_2 表示该产品的质量, x_3 表示该产品的价格, x_4 表示该产品提供的服务, 则消费者关于该产品的状态方程为

$$\begin{cases} \dot{y}_1 = (25\beta + 10)(y_2 - y_1) \\ \dot{y}_2 = (28 - 35\beta)y_1y_3 + (29\beta - 1)y_2 \\ \dot{y}_3 = y_1y_2 - \frac{\beta + 8}{3}y_3 \end{cases} \quad (5)$$

其中, y_1 表示顾客对该产品的期望值, y_2 表示顾客对该产品的满意度, y_3 表示顾客对该产品的需求量, $\beta \in [0, 1]$. ④ 式中当 $a = 35, b = 20, c = 3, -0.46 < d \leq -0.35$ 时, 系统出现 1 个混沌吸引子. 分别选取 ④ 为驱动系统、⑤ 为响应系统, 此时定理 1 的控制器相当于企业根据市场调查结果反馈制定生产决策, 即通过调查得到的 x_i 来调整其状态 y_i , 假设消费者对该产品的期望值、满意度、需求量, 以及产品本身、产量、质量、价格和服务满足关系(即广义同步映射)

$$y_i = \varphi(x_i) = (2ix_{i1}, x_{i2} + 0.5x_{i4}, x_{i3} - i)$$

$$D\varphi(x_i) = \begin{bmatrix} 2i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0.5 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

设置初始值 $x_i(0) = (-0.1i, -0.2i, 0.3i, 0.4i)^T, y_i(0) = (0.2i, -0.3i, 0.4i)^T$, 利用 Matlab 求解微分方程, 得到广义同步误差 $e(t)$ 的变化曲线, 如图 1 所示. 由图 1 可知, 网络在耦合初期, 误差随时间演化的差异十分明显, 经过一个暂态过程后, 2 个网络中相对应的节点误差变量随时间演化趋于 0, 表明 2 个网络之间的混沌同步得以实现.

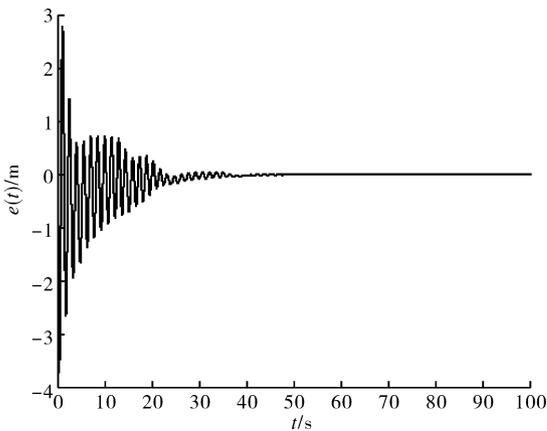


图 1 误差 $e(t)$ 的时间响应曲线

3 结论

本文研究了 2 个非线性耦合复杂动态网络的广义同步问题, 基于 Lyapunov 稳定性理论, 得到了驱动系统与响应系统的广义同步的充分性条件, 并给出了特殊情形下结论成立的条件. 数值算例表明, 所得结果可以用于供应链网络、能源供求网络、交通网络等.

参考文献:

- [1] Yoo W J, Ji D H, Won S C. Synchronization of two different non-autonomous chaotic systems using fuzzy disturbance observer [J]. Physics Letters A, 2009, 374(11):1354.
- [2] Fallahi K, Leung H A. Chaos secure communication scheme based on multiplication modulation[J]. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, 2010, 15(2):368.
- [3] 毛北行, 孟晓玲, 卜春霞. 一类模糊不确定时滞 Lurie 系统基于观测器的混沌同步问题[J]. 河南科学, 2013, 32(2):130.
- [4] 毛北行, 孟晓玲, 张理涛. 一类离散复杂网络混沌系统的输出耦合滑膜同步控制[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(2):103.
- [5] 毛北行, 程春蕊, 卜春霞. Lurie 混沌系统的修正函数投影同步[J]. 数学杂志, 2013, 33(4):717.
- [6] 吕翎, 李纲, 张檬. 等. 全局耦合网络的参数辨识与时空混沌同步[J]. 物理学报, 2011, 60(9):5051.
- [7] 李建芬, 李农. 一类混沌系统的修正函数投影同步[J]. 物理学报, 2011, 60(8):5071.
- [8] 方洁, 胡智宏, 江泳. 耦合混沌系统自适应修正函数投影同步[J]. 信息与控制, 2013, 42(1):39.
- [9] 徐君群, 张建雄, 庞明宝. 2 个时滞复杂动态网络的广义同步[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2014, 47(1):81.

可重复感染的肺结核传播模型

李春, 孙丽萍, 曲双红

(郑州轻工业学院 数学与信息科学学院, 河南 郑州 450002)

摘要:对于具有可接种且可重复感染的肺结核疾病,采用指数输入与标准发生率建立了传播模型,得到了无病平衡点,并研究了无病平衡点的局部以及全局稳定性.数值模拟验证了理论结果的正确性.

关键词:肺结核传播模型;无病平衡点;数值模拟;指数输入

中图分类号:0715.13;R521 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.024

An epidemic model of tuberculosis repeated infection

LI Chun, SUN Li-ping, QU Shuang-hong

(College of Mathematic and Information Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: By index input and standard incidence rate, an epidemic model of tuberculosis repeated infection with inoculation disease was established. The disease-free equilibrium was obtained, and the disease-free equilibrium point of the local and global stability was studied. Numerical simulation results further verified the correctness of theoretical results.

Key words: epidemic model of tuberculosis; disease-free equilibrium point; numerical simulation; index input

0 引言

目前,许多疾病已经可以用疫苗防治,如肺结核传染病,但疫苗也有一定的失效率,且感染该疾病治愈后仍有可能再次感染.肺结核传染病是一种常见的具有可接种且可重复感染的疾病^[1].杨俊元等^[2]在常数输入以及非线性发生率的情况下研究了具有重复感染性的传染病模型,并得出了疾病传播的无病平衡点及其稳定性,但考虑到人口的变化特征,指数输入更符合实际的人口变化规律. M. Y. Li等^[3]建立了具有指数输入和饱和接触率的传染病模型,研究了平衡点的稳定性.李春等^[4]建立了关于手足口病的SEIR连续传播模型.本文基于肺结核病的特点,采用指数输入与标准发生率建立传播模型,解出无病平衡点,通过研究无病平衡点的

稳定性得到疾病消亡的条件,数值模拟验证了理论结果的正确性.

1 动力学模型

本传播模型的建立基于如下假设与方法.

1) 将人群分为 S (易感者类群体)、 E (处于潜伏期群体)、 I (染病者群体)、 R (康复者类群体)、 V (接种者群体) 5类,在 t 时刻易感者类群体人数为 $S(t)$,处于潜伏期群体人数为 $E(t)$,染病者群体人数为 $I(t)$,康复者类群体人数为 $R(t)$,接种者群体人数为 $V(t)$,人群总数 $N(t) = S(t) + E(t) + I(t) + R(t) + V(t)$.新生儿全部进入易感者类,不考虑因病死亡率,所有参数均 ≥ 0 .

2) 采用标准发生率 $\beta SI/N$;

3) 采用指数输入 bN ;

收稿日期:2014-06-16

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410169);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13B110325)

作者简介:李春(1979—),男,河南省鹤壁市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为应用数学.

4) 参数说明: b 为出生率系数; μ 为自然死亡率系数; Ψ 表示易感者的接种疫苗率; σ 表示经过接种后再次感染疾病的几率, 且 $0 \leq \sigma \leq 1$; $\frac{1}{\gamma_1}, \frac{1}{\gamma_2}$ 分别表示感染者和接种者的平均感染周期; $\frac{1}{\gamma_3}$ 表示康复者的平均康复周期. 根据仓室建模思想^[4], 可建立该疾病传播的动力学系统模型

$$\begin{cases} S' = bN - \mu S - \frac{\beta SI}{N} - \Psi S + \gamma_3 R \\ E' = \beta SI/N + \sigma \beta \frac{VI}{N} - \mu E - \gamma_1 E \\ I' = \gamma_1 E - (\gamma_2 + \mu) I \\ R' = \gamma_2 I - (\gamma_3 + \mu) R \\ V' = \Psi S - \mu V - \sigma \beta \frac{VI}{N} \end{cases} \quad (1)$$

其中, $N(t) = S(t) + E(t) + I(t) + R(t) + V(t)$, 则 $N' = (b - \mu)N$.

将①进行归一化处理, 令 $s = S/N, e = E/N, i = I/N, r = R/N, v = V/N$, 可得其等价系统为

$$\begin{cases} s' = b - (b + \Psi)s - \beta si + \gamma_3 r \\ e' = \beta si + \sigma \beta vi - (b + \gamma_1)e \\ i' = \gamma_1 e - (\gamma_2 + b)i \\ r' = \gamma_2 i - (\gamma_3 + b)r \\ v' = \Psi s - bv - \sigma \beta vi \end{cases} \quad (2)$$

其中 $0 \leq s + e + i + r + v \leq 1$, 则系统②的正向不变集为

$$D = \{(s, e, i, r, v) \mid 0 \leq s + e + i + r + v \leq 1\}$$

对系统②, 令

$$\begin{cases} b - (b + \Psi)s - \beta si + \gamma_3 r = 0 \\ \beta si + \sigma \beta vi - (b + \gamma_1)e = 0 \\ \gamma_1 e - (\gamma_2 + b)i = 0 \\ \gamma_2 i - (\gamma_3 + b)r = 0 \\ \Psi s - bv - \sigma \beta vi = 0 \end{cases}$$

可解得系统②的无病平衡点为

$$P_0 \left(\frac{b}{b + \Psi}, 0, 0, 0, \frac{\Psi}{b + \Psi} \right) \quad (3)$$

并定义基本再生数

$$R_0 = \frac{\beta \gamma_1 (b + \sigma \Psi)}{(\Psi + b)(\gamma_1 + b)(\gamma_2 + b)}$$

2 无病平衡点及其稳定性分析

定理 1 系统②总存在无病平衡点③, 且当 $R_0 < 1$ 时, P_0 是全局渐进稳定的.

证明 系统②的 Jacobian 矩阵为④, 则

$$J(P_0) = \begin{bmatrix} -(b + \Psi) & 0 & -\frac{b\beta}{b + \Psi} & \gamma_3 & 0 \\ 0 & -(b + \gamma_1) & \beta \frac{b + \sigma \Psi}{b + \Psi} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & -(b + \gamma_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 & -(b + \gamma_3) & 0 \\ \Psi & 0 & -\frac{\sigma \beta \Psi}{b + \Psi} & 0 & -b \end{bmatrix}$$

$J(P_0)$ 已有特征值 $-b$ 和 $-(b + \Psi)$, 考察矩阵

$$A = \begin{bmatrix} -(b + \gamma_1) & \beta \frac{b + \sigma \Psi}{b + \Psi} & 0 \\ \gamma_1 & -(b + \gamma_2) & 0 \\ 0 & \gamma_2 & -(b + \gamma_3) \end{bmatrix}$$

可得

$$\det A = -(b + \gamma_3) \left((b + \gamma_1)(b + \gamma_2) - \beta \gamma_1 \frac{b + \sigma \Psi}{b + \Psi} \right)$$

因为 $\text{tr} A = -3b - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 < 0$, 则当 $R_0 \leq 1$ 时, 有 $\det A \leq 0$, 则矩阵 $J(P_0)$ 有 3 个负实部的特征值, 所以 P_0 局部渐进稳定^[5].

构造 Liapunov 函数 $L = e + \frac{b + \gamma_1}{\gamma_1} i$, 则其沿②的

全导数为

$$\frac{dL}{dt} = \beta si + \sigma \beta vi - (b + \gamma_1)e +$$

$$\frac{b + \gamma_1}{\gamma_1} (\gamma_1 e - \gamma_2 i - bi)$$

上式化简为

$$J = \begin{bmatrix} -(b + \Psi) - \beta i & 0 & -\beta s & \gamma_3 & 0 \\ \beta i & -(b + \gamma_1) & \beta(s + \sigma v) & 0 & \sigma \beta i \\ 0 & \gamma_1 & -(b + \gamma_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 & -(b + \gamma_3) & 0 \\ \Psi & 0 & -\sigma \beta v & 0 & -b - \sigma \beta i \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\frac{dL}{dt} = i \frac{\beta(b + \sigma\Psi)}{b + \Psi} \left(\frac{b + \Psi}{b + \sigma\Psi} - \frac{1}{R_0} \right) \leq \frac{\beta(b + \sigma\Psi)}{b + \Psi} \left(1 - \frac{1}{R_0} \right)$$

则当 $R_0 \leq 1$ 时, 有 $L' \leq 0$, 且 $L' = 0$ 时, 有 $i = 0$.

综上所述, $\{L' = 0\} = \{i = 0\}$ 其最大不变子集为 $M = \{i = 0\}$, 则当 $t \rightarrow \infty$ 时, 有 $i(t) \rightarrow 0$, 且系统②的极限系统为

$$\begin{cases} s' = b - (b + \Psi)s + \gamma_3 r \\ e' = -(b + \gamma_1)e \\ i' = \gamma_1 e \\ r' = -(\gamma_3 + b)r \\ v' = \Psi s - bv \end{cases}$$

则当 $t \rightarrow \infty$ 时, 有 $s(t) \rightarrow \frac{b}{\Psi + b}$, $e(t) \rightarrow 0$, $r(t) \rightarrow 0$,

$v(t) \rightarrow \frac{\Psi}{\Psi + b}$, 则由 Lassale 不变集^[6]原理可知, P_0 全局渐进稳定, 即基本再生数 $R_0 \leq 1$ 时, 疾病将逐渐消失.

3 数值模拟

笔者根据已知数据对模型②进行数值模拟, 以检验该模型的准确性. 取初值分别为 $s(0) = 0.4$, $e(0) = 0.2$, $i(0) = 0.2$, $r(0) = 0.1$, $v(0) = 0.1$, 取各参数分别为 $b = 0.013$, $\mu = 0.0009$, $\Psi = 0.77$, $\beta = 3.66$, $\sigma = 0.01$, $\gamma_1 = 1.34$, $\gamma_2 = 1.74$, $\gamma_3 = 2.03$, 计算可得 $R_0 = 0.055 \leq 1$. 由定理 1 可知, 此时无病平衡点应该是渐进稳定的. 求解系统②的数值解并得到其各个函数的变化曲线, 如图 1 所示.

4 结论

本文依据肺结核的特点, 研究了可重复感染的肺结核 SEIRV 传播模型, 相对于文献[4]的 SEIR 模型, 增加了接种者群体函数, 方程增加了维数, 使传播模型进一步完善. 根据定理 1 的证明, 得到了 $R_0 = 1$ 是区别疾病消失和持续的阈值, 当 $R_0 \leq 1$, 疾病将消失. 对理论结果的数值模拟进一步验证了模型的正确性. 由于数据所限, 本文尚不能得出更多关于该疾

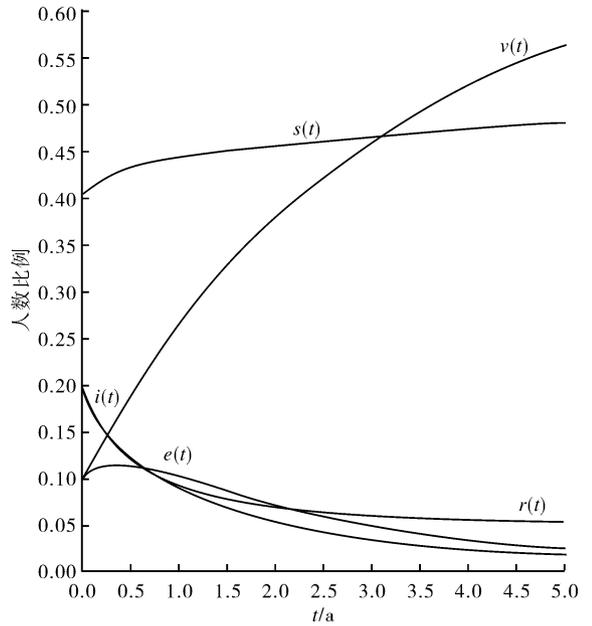


图 1 $s(t), r(t), e(t), i(t), v(t)$ 的变化曲线

病的实际结果, 有待改进.

参考文献:

[1] Ehiaghe F A, Ehiaghe I J, Aladenika S T. The characteristics of pulmonary tuberculosis amongst patients attending chest clinic, including age, sex, occupation and hemoglobin concentration in Benin city, Nigeria[J]. Open Journal of Clinical Diagnostics, Scientific Research Publishing, 2013, 3(1):14.

[2] 杨俊元, 王娟, 李学志. 具有重复感染和染病年龄结构的两菌株 SIJR 流行病模型分析[J]. 应用泛函分析学报, 2007, 9(4):371.

[3] Li M Y, Wang L C. Global Stability in Some SEIR Epidemic Models [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2002: 295 - 311.

[4] 李春, 李继光. 一类仅在年龄低于 M 的人群中传播的 SEIR 传染病模型[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2010, 25(1):120.

[5] 马知恩, 周义仓. 常微分方程稳定性与稳定性方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 68 - 69.

[6] LaSalle J P. 动力系统的稳定性 [M]. 陆征一, 译. 成都: 四川科学技术出版社, 2002: 60 - 62.