



引用格式:章银良,蔡亚玲,李鑫.*L*-赖氨酸-*D*-阿拉伯糖美拉德反应产物自由基清除活性及其反应条件的优化[J].轻工学报,2017,32(5):1-7.

中图分类号:TS201.2 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.001

文章编号:2096-1553(2017)05-0001-07

# *L*-赖氨酸-*D*-阿拉伯糖美拉德反应产物 自由基清除活性及其反应条件的优化

## Free radical scavenging activity and reaction conditions optimization of Maillard reaction products derived from *L*-lysine-*D*-arabinose

章银良<sup>1,2</sup>,蔡亚玲<sup>1,2</sup>,李鑫<sup>1,2</sup>

ZHANG Yin-liang<sup>1,2</sup>,CAI Ya-ling<sup>1,2</sup>,LI Xin<sup>1,2</sup>

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 食品生产与安全河南省协同创新中心,河南 郑州 450001

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

2. Collaborative Innovation Center for Food Production and Safety in He'nan Province, Zhengzhou 450001, China

关键词:

*L*-赖氨酸;*D*-阿拉伯糖;美拉德反应产物;自由基清除活性

Key words:

*L*-lysine; *D*-arabinose; Maillard reaction product; free radical scavenging activity

摘要:以*L*-赖氨酸和*D*-阿拉伯糖为底物制备MRPs,以羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧阴离子自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )和DPPH自由基(DPPH $\cdot$ )清除能力为评价指标,研究反应温度、加热时间、反应初始pH值和反应底物摩尔比对3种自由基清除率的影响,并在单因素试验基础上通过均匀试验优化反应条件,在最佳工艺条件下,MRPs对 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和DPPH $\cdot$ 的清除率分别为47.28%,75.16%和89.81%。因此,*L*-赖氨酸和*D*-阿拉伯糖的MRPs不仅可以用于食品着色与风味增强,而且有助于预防体内多种自由基损伤引起的疾病。

收稿日期:2017-05-26

基金项目:河南省科技攻关项目(122102110055);“食品生产与安全河南省协同创新中心”研究生创新基金项目(FCICY201610);郑州轻工业学院大学生科技活动项目

作者简介:章银良(1963—),男,浙江省上虞市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为食品品质控制与食品安全。

**Abstract:** The scavenging effects of Maillard reaction products (MRPs) derived from *L*-lysine-*D*-arabinose against on hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ), superoxide anion radical ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) and DPPH radical (DPPH $\cdot$ ) under different reaction temperatures, reaction times, initial pH values and substrate molarratios were investigated, and the reaction conditions were optimized by uniform optimized experiment. Under the optimum conditions, the free radical scavenging rates for MRPs against  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and DPPH $\cdot$  were 47.28%, 75.16% and 89.81%, respectively. Therefore, the MRPs derived from *L*-lysine-*D*-arabinose could not only be used for food coloring and flavor enhancement, but also help to prevent the diseases caused by various free radical damages *in vivo*.

## 0 引言

美拉德反应 MR (Maillard reaction) 是一种非酶促褐变反应, 它是一类含羰基化合物(如还原糖、醛或酮)、含氨基化合物(如氨基酸、蛋白质)或任何含氮化合物之间的一种非常复杂的反应<sup>[1]</sup>. 在食品的加工和储藏过程中, MR 能够产生许多改进食品风味和颜色的物质, 称为美拉德反应产物 MRPs (Maillard reaction products)<sup>[2]</sup>. 研究表明, MRPs 具有许多有益的作用, 如清除自由基<sup>[3-4]</sup>, 较强的还原力和抗氧化能力<sup>[5-6]</sup>, 抑制脂质氧化等<sup>[7]</sup>.

*D*-阿拉伯糖是一种功能性还原糖, 为白色结晶体, 易溶于水, 是 *D*-核糖的戊糖类类似物<sup>[8]</sup>. MR 中五碳糖的褐变速度是六碳糖的 10 倍, 其中 *D*-阿拉伯糖仅次于 *D*-核糖. 赖氨酸是一种碱性氨基酸, 为人体必需的氨基酸之一, 其对温度非常敏感, 极易发生 MR. 刘海燕等<sup>[9]</sup>以阿拉伯糖与赖氨酸或甘氨酸为原料, 制备了一系列不同反应条件下的 MRPs, 采用硫氰酸铁法, 以合成抗氧化剂 TBHQ 为对照, 探讨 MRPs 的体外抗氧化活性. 结果发现, 用阿拉伯糖-赖氨酸体系制备的 MRPs 的抗氧化活性高于用阿拉伯糖-甘氨酸体系制备的 MRPs 的抗氧化活性, 且在最佳反应条件下, 模拟体系所制备的 MRPs 的抗氧化能力优于 TBHQ.

目前, 学界对 MRPs 抗氧化能力的研究主要集中在模拟体系中不同糖与氨基酸组合 MRPs 的抗氧化活性比较和工艺研究、实际体系中 MRPs 的抗氧化活性研究、各种加工技术

对模拟体系 MRPs 抗氧化活性的影响研究等, 而针对不同的自由基, MRPs 对其清除的条件是否具有特异性尚鲜见报道. 基于此, 本研究拟以 *L*-赖氨酸-*D*-阿拉伯糖为 MR 底物, 在单因素试验基础上通过均匀试验优化反应条件, 采用分光光度法考察 MRPs 对羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ), 超氧阴离子自由基 ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) 和 DPPH $\cdot$  自由基的清除能力和最佳工艺条件, 旨在为 *L*-赖氨酸-*D*-阿拉伯糖的 MRPs 深度研究和综合利用提供理论参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

*L*-赖氨酸、*D*-阿拉伯糖, Solarbio 试剂公司产; 无水乙醇、DPPH (1,1-二苯基-2-苦肟基自由基)、邻二氮菲、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硫酸亚铁、过氧化氢、三(羟甲基)氨基甲烷、盐酸和邻苯三酚等, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司产.

### 1.2 仪器与设备

SQP 电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产; HJ-3 恒温磁力加热搅拌器, 常州国华电器有限公司产; pH 计, 瑞士梅特勒-托利多公司产; HH-1 智能型数显恒温油浴槽, 巩义市予华仪器有限责任公司产; HH 恒温水浴锅, 江苏金坛市中大仪器厂产; T6 新世纪紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司产.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 MRPs 的制备及其自由基清除率的单

**因素试验** 在基本试验条件为反应温度 105 ℃,加热时间 30 min,反应初始 pH 值为 9.0,反应底物摩尔比  $n(L\text{-赖氨酸}) : n(D\text{-阿拉伯糖}) = 1 : 1$  的情况下,分别对反应温度(45 ℃,60 ℃,75 ℃,90 ℃,105 ℃,120 ℃和 135 ℃)、加热时间(20 min,30 min,60 min,90 min,120 min,150 min,180 min,210 min 和 240 min)、反应初始 pH 值(5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0,11.0,12.0 和 13.0)和反应底物摩尔比  $n(L\text{-赖氨酸}) : n(D\text{-阿拉伯糖})$  (1 : 1, 1.5 : 1,2 : 1,2.5 : 1,3 : 1,1 : 3,1 : 2.5,1 : 2 和 1 : 1.5)进行单因素试验,不同条件下制备的 MRP<sub>s</sub> 经 10 倍稀释用于分析各单因素对 ·OH, O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 和 DPPH· 这 3 种自由基的清除能力。

**1.3.2 MRP<sub>s</sub> 对自由基清除率的均匀试验与验证** 在单因素试验的基础上,选择对自由基清除能力影响较大的因素进行均匀试验与优化,求出 MRP<sub>s</sub> 清除 3 种自由基的最佳工艺条件,并按照优化后的条件对其清除自由基能力进行验证试验。

**1.3.3 ·OH 清除率的测定** MRP<sub>s</sub> 对 ·OH 清除能力的测定参考许丹等<sup>[10]</sup> 的方法。取 0.6 mL 5 mmol/L 邻二氮菲溶液于试管中,依次加入 0.4 mL 0.2 mol/L 磷酸缓冲溶液(pH = 7.4) 和 0.6 mL 5 mmol/L FeSO<sub>4</sub> 溶液,混合均匀后,加入不同条件下制备的 MRP<sub>s</sub> 各 2 mL 和 0.4 mL 0.1% (体积分数)的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,于 37 ℃ 恒温水浴中反应 60 min,在 536 nm 处测定其吸光度值  $A_{\text{样}}$ 。相同操作条件下,以去离子水代替 MRP<sub>s</sub>,测定吸光度值  $A_{\text{损}}$ ;以去离子水分别代替 MRP<sub>s</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,测定吸光度值  $A_{\text{未损}}$ 。MRP<sub>s</sub> 对 ·OH 的清除率用下式计算:

$$\cdot\text{OH 清除率} = \frac{(A_{\text{样}} - A_{\text{损}})}{(A_{\text{未损}} - A_{\text{损}})} \times 100\%$$

**1.3.4 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 清除率的测定** MRP<sub>s</sub> 对 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 清除能力的测定参考赵晶等<sup>[11]</sup> 的方法,并稍作

修改。将 4.5 mL 0.1 mol/L Tris-HCl 缓冲液(pH = 8.2)、不同条件下制备的 MRP<sub>s</sub> 样液 1 mL 和蒸馏水 2.4 mL 依次加入到离心管中混匀,在 25 ℃ 恒温水浴锅中反应 10 min 后加入 0.1 mL 6 mmol/L 邻苯三酚,摇匀,反应 3 min 后再加入 0.1 mL 10 mol/L HCl 溶液,终止反应,以去离子水为参比,在 325 nm 处测定吸光度值  $A_i$ 。MRP<sub>s</sub> 对 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 的清除率用下式计算:

$$\text{O}_2^{\cdot-} \text{清除率} = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

式中, $A_0$  为用去离子水代替 MRP<sub>s</sub> 时测得的吸光度, $A_i$  为加 MRP<sub>s</sub> 测得的吸光度与加 MRP<sub>s</sub> 但未加邻苯三酚时测得的吸光度差。

**1.3.5 DPPH· 清除率的测定** MRP<sub>s</sub> 对 DPPH· 清除率的测定参考 S. M. Mohsen 等<sup>[12]</sup> 的方法,并稍作修改。取 1 mL 不同条件下制备的 MRP<sub>s</sub> 和 2 mL DPPH· 无水乙醇溶液(0.1 mmol/L,现用现配),充分混匀,室温条件下避光反应 30 min,在 517 nm 处测定其吸光度值,记为  $A_{\text{样品}}$ 。相同操作条件下,以去离子水代替 MRP<sub>s</sub>,作为空白组,测定吸光度值  $A_{\text{空白}}$ ;以无水乙醇代替 DPPH· 无水乙醇溶液,作为对照组,测定吸光度值  $A_{\text{对照}}$ 。MRP<sub>s</sub> 对 DPPH· 清除率用下式计算:

$$\text{DPPH}\cdot \text{清除率} = \left[ 1 - \frac{A_{\text{样品}} - A_{\text{对照}}}{A_{\text{空白}}} \right] \times 100\%$$

## 2 结果与分析

**2.1 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率影响的单因素试验分析**

**2.1.1 反应温度的影响** 不同反应温度下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着反应温度的升高,MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基的清除率均呈现逐渐上升的趋势。DPPH· 清除率在 75 ℃ 之后增长迅速,在 105 ℃ 时其 DPPH· 清除率约是 90 ℃ 时的 2.5 倍,在 120 ℃ 时其 DPPH· 清除率达到最大

值 76.16%。在反应温度 45 ~ 135 °C 范围内, MRP<sub>s</sub> 对 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 清除率要高于 ·OH 的清除率, 但在 135 °C 时 MRP<sub>s</sub> 对 ·OH 的清除率迅速增加至 70.6%, 略高于其对 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 的清除率, 这可能是由于较高温度下产生的 MRP<sub>s</sub> 中含有更多的清除 ·OH 的物质。

**2.1.2 加热时间的影响** 不同加热时间下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 随着加热时间的延长, MRP<sub>s</sub> 对 DPPH· 清除率先迅速增加, 由 20 min 时的 45.2% 增加到 60 min 时的 76.51%, 而在 60 min 之后增长速度较为缓慢; MRP<sub>s</sub> 对 ·OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 清除率的影响则随着时间的延长呈现缓慢增加的趋势。这说明 MRP<sub>s</sub> 中具有抗氧化活性的物质在反应初期就已形成, 并随反应时间的延长持续保持相对稳定的状态。

**2.1.3 反应初始 pH 值的影响** 不同反应初始 pH 值下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 不同初始 pH 值下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响具有特异性。这是由于 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基的清除机理不同, 因此不同自由基所达到的最大清除率也不相同。从图 3 可以看出, 初始 pH 值为 8.0 时对 DPPH· 清除率的影响达到最大值 60.5%; 对 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 的最大清除率对应初始 pH 值为 12.0; 当初始 pH = 11.0 时, 对 ·OH 清除率达到最大。虽然 3 种自由基所对应的最佳初始 pH 值各不相同, 但从总体上来说, 碱性条件下生成的 MRP<sub>s</sub> 具有更好的抗氧化活性。

**2.1.4 底物摩尔比的影响** 不同反应底物摩尔比条件下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 不同底物摩尔比对 3 种自由基清除率的影响具有特异性。从对 DPPH· 的清除率来看, 随着反应体系中 D-阿拉伯糖含量的增加, DPPH· 自由基清除率明显优于以 L-赖氨酸为主的反应体系; 底物摩尔比对 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·

和 ·OH 清除率的影响相对较小。

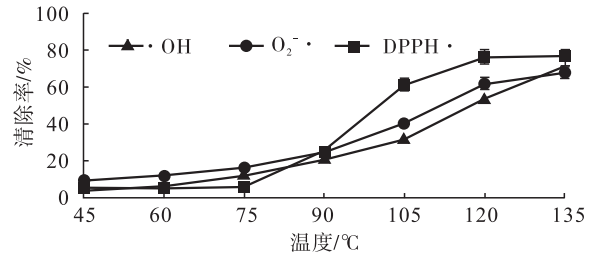


图 1 不同反应温度下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响

Fig. 1 The scavenging effect of MRP<sub>s</sub> against ·OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>· and DPPH· free radicals under different reaction temperatures

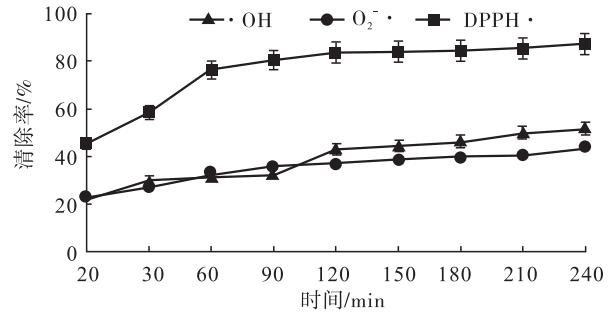


图 2 不同加热时间下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响

Fig. 2 The scavenging effect of MRP<sub>s</sub> against ·OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>· and DPPH· free radicals under different heating times

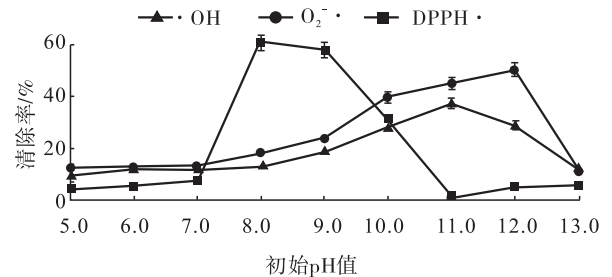


图 3 不同初始 pH 值下 MRP<sub>s</sub> 对 3 种自由基清除率的影响

Fig. 3 The scavenging effect of MRP<sub>s</sub> against ·OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>· and DPPH· free radicals under different pH values

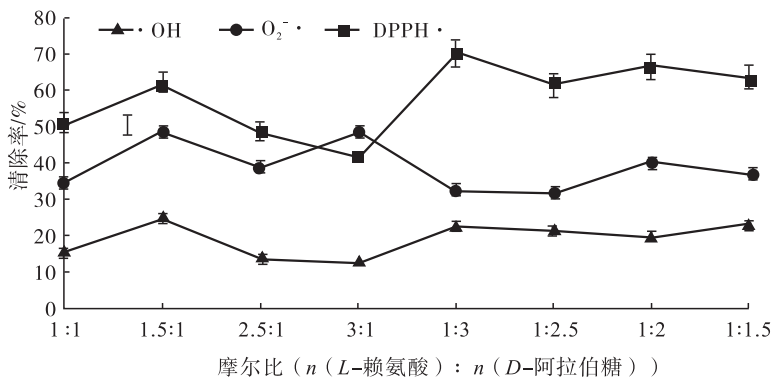


图4 不同反应底物摩尔比下MRPs对3种自由基清除率的影响

Fig. 4 The scavenging effect of MRPs against ·OH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> and DPPH· free radicals under different molar ratios

## 2.2 MRPs对3种自由基清除活性的均匀试验分析

通过单因素试验,选取合适的加热时间( $X_1$ )、底物摩尔比( $X_2$ )、反应初始pH值( $X_3$ )和反应温度( $X_4$ )4个因素,采用 $U_7^*(7^4)$ 均匀试验表进行4因素7水平的均匀试验,其设计如表1所示,试验结果见表2,采用Mathematics 4.0软件分析结果见表3和表4。

由软件分析结果可知,*L*-赖氨酸-*D*-阿拉伯糖MRPs对·OH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup>和DPPH·清除率影响的主次顺序分别为: $X_4 > X_3 > X_1 > X_2$ ;  $X_4 > X_2 > X_1 > X_3$ ;  $X_3 > X_4 > X_1 > X_2$ . 其中,反应温度与反应初始pH值对·OH和DPPH·清除率具有极显著的交互作用;加热时间与底物摩尔比,反应温度与底物摩尔比对O<sub>2</sub><sup>·-</sup>清除率均具有极显著的交互作用;加热时间与反应温度对DPPH·清除率也具有极显著的交互作用。

回归方程如下:

$$Y(\text{·OH 清除率}) = 57.452 - 2.684 \times 10^{-6} X_1^3 - 0.067 X_3 X_4 + 3.296 \times 10^{-5} X_4^3$$

$$Y(\text{O}_2^{\cdot-} \text{清除率}) = 58.575 + 1.785 X_2^4 +$$

$$0.085 X_1 X_2 - 0.38 X_2 X_4 + 4.783 \times 10^{-5} X_4^3$$

$$Y(\text{DPPH· 清除率}) = 210.009 + 14.854 X_1^{0.2} -$$

$$0.0001142 X_1^2 X_4 + 0.2700 X_3^2 - 0.0009251 X_3^{1.1} X_4^2$$

从回归方程可得到MRPs清除·OH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup>和DPPH·自由基的最佳条件,从反应温度、加热时间、反应初始pH值和底物摩尔比依次分别为:110℃, 60min, 7.0和1.5:1; 110℃, 60min, 12.0和1.5:1; 110℃, 68min, 8.0和1:2. 从理论上可计算出此条件下MRPs对·OH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup>和DPPH·自由基的清除率分别为49.15%, 76.22%和93.51%; 经实际试验验证,在此优化条件下得到的MRPs对·OH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup>和DPPH·自由基的清除率分别为47.28%, 75.16%和89.81%,与理论值的相对误差分别为1.87%, 1.06%和3.70%. 这说明以

表1  $U_7^*(7^4)$ 均匀试验因素水平表

Table 1 The factors and levels of  $U_7^*(7^4)$  uniform experiment

水平	$X_1/\text{min}$	$X_2$	$X_3$	$X_4/^\circ\text{C}$
1	30(1)	2:1(3)	11.0(5)	135(7)
2	60(2)	1:2(6)	8.0(2)	120(6)
3	90(3)	1:1(1)	13.0(7)	105(5)
4	120(4)	2.5:1(4)	10.0(4)	90(4)
5	150(5)	1:1.5(7)	7.0(1)	75(3)
6	180(6)	1.5:1(2)	12.0(6)	60(2)
7	210(7)	1:2.5(5)	9.0(3)	45(1)

表2 均匀试验结果

Table 2 The results of uniform experiment

试验号	$X_1/\text{min}$	$X_2$	$X_3$	$X_4/^\circ\text{C}$	自由基清除率 $Y/\%$		
					$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$
1	30(1)	2 : 1(3)	11.0(5)	135(7)	43.00	50.38	22.42
2	60(2)	1 : 2(6)	8.0(2)	120(6)	44.60	62.98	80.69
3	90(3)	1 : 1(1)	13.0(7)	105(5)	2.61	17.94	24.20
4	120(4)	2.5 : 1(4)	10.0(4)	90(4)	9.60	42.75	31.85
5	150(5)	1 : 1.5(7)	7.0(1)	75(3)	36.00	8.78	27.31
6	180(6)	1.5 : 1(2)	12.0(6)	60(2)	3.16	9.54	17.79
7	210(7)	1 : 2.5(5)	9.0(3)	45(1)	5.17	6.49	27.76

表3 回归参数表

Table 3 The regression parameter table

$\cdot\text{OH}$ $\text{O}_2^{\cdot-}$ $\text{DPPH}\cdot$	估计值			标准差			观察值			显著性					
	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$			
1	1	1	1	57.452	58.575	210.009	16.589	7.732	30.157	3.460	-0.076	6.964	0.041	0.947	0.020
$X_1^3$	$X_2^4$	$X_1^{0.2}$		$-2.684 \times 10^{-6}$	1.785	14.853	$1.726 \times 10^{-6}$	0.365	11.856	-1.555	4.894	1.253	0.218	0.039	0.337
$X_3X_4$	$X_1X_2$	$X_1^2X_4$		-0.067	0.085	$-1.142 \times 10^{-4}$	0.016	0.047	$3.8325 \times 10^{-6}$	-4.158	1.795	-29.791	0.025	0.214	0.001
$X_4^3$	$X_2X_4$	$X_3^2$		$3.296 \times 10^{-5}$	-0.380	0.270	$7.546 \times 10^{-6}$	0.074	0.030	4.368	-5.160	9.059	0.022	0.036	0.012
	$X_4^3$	$X_3^{1.1}X_4^2$		$4.783 \times 10^{-5}$	$-9.251 \times 10^{-4}$		$6.862 \times 10^{-6}$	$4.601 \times 10^{-5}$		6.971	-20.105		0.020	0.002	

表4 回归方差分析表

Table 4 The regressive variance analysis table

项目	自由度			偏差平方和			均方			方差比			显著性		
	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	DPPH $\cdot$
回归模型	3	4	4	2 117.450	3 156.620	2 753.030	705.818	789.154	688.258	11.486	27.070	453.844	0.038	0.036	0.002
残差	3	2	2	184.345	58.305	3.033	61.448	29.153	1.516						
总和	6	6	6	2 301.80	3 214.92	2 756.06									

均匀试验优化后的反应条件组合制备的 MRPs 具有较强的自由基清除能力,且优化结果可靠。

### 3 结论

本文以 *L*-赖氨酸与 *D*-阿拉伯糖为底物制备 MRPs,在单因素试验的基础上,通过均匀试验确定了 MRPs 对  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  和 DPPH $\cdot$  自由基清除率的影响因素大小顺序与最佳工艺条件如下。

1) MRPs 对  $\cdot\text{OH}$  清除率的影响因素大小顺序和最佳反应条件为:  $X_4 > X_3 > X_1 > X_2$ ,即以反应温度为  $110^\circ\text{C}$ ,加热时间 60 min,初始 pH 值为 7.0 和底物摩尔比 1.5 : 1 的条件下,

MRPs 对  $\cdot\text{OH}$  的清除率最高,可达 47.28%。

2) MRPs 对  $\text{O}_2^{\cdot-}$  清除率的影响因素大小顺序和最佳反应条件为:  $X_4 > X_2 > X_1 > X_3$ ,即以反应温度为  $110^\circ\text{C}$ ,加热时间 60 min,初始 pH 值为 12.0 和底物摩尔比 1.5 : 1 的条件下,MRPs 对  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的清除率最高,可达 75.16%。

3) MRPs 对 DPPH $\cdot$  清除率的影响因素大小顺序和最佳反应条件为:  $X_3 > X_4 > X_1 > C_2$ ,即以反应温度为  $110^\circ\text{C}$ ,加热时间 68 min,初始 pH 值为 8.0 和底物摩尔比 1 : 2 的条件下,MRPs 对 DPPH $\cdot$  的清除率最高,可达 89.81%。

由此可知,MRPs 能够有效地抑制自由基的产生,从而起到抗氧化作用.因此 *L*-赖氨酸

与 *D*-阿拉伯糖的 MRP 不仅可以用于食品着色与风味增强,而且有助于预防体内多种由自由基损伤引起的疾病,具有一定的保健作用.

#### 参考文献:

- [1] LIU J, RU Q, DING Y. Glycation a promising method for food protein modification: Physico-chemical properties and structure, a review [J]. Food Research International, 2012, 49 (1): 170.
- [2] JUNG W K, PARK P J, AHN C B, et al. Preparation and antioxidant potential of Maillard reaction products (MRPs) from chitooligomer [J]. Food Chemistry, 2014, 145(4): 173.
- [3] HWANG I G, KIM H Y, WOO K S, et al. Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar-amino acid model system [J]. Food Chemistry, 2011: 221.
- [4] MORALES F J, JIMÉNEZ-PÉREZ S. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence [J]. Food Chemistry, 2001, 72(1): 119.
- [5] GU F L, JINMOON K, HAYAT K, et al. Characteristics and antioxidant activity of ultrafiltrated Maillard reaction products from a casein-glucose model system [J]. Food Chemistry, 2009, 117(1): 48.
- [6] YU X, ZHAO M, HU J, et al. Correspondence analysis of antioxidant activity and UV-Vis absorbance of Maillard reaction products as related to reactants [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 46(1): 1.
- [7] CHAWLA S P, CHANDER R, SHARMA A. Antioxidant formation by  $\gamma$ -irradiation of glucose-amino acid model systems [J]. Food Chemistry, 2007, 103(4): 1297.
- [8] 周生民, 冯文红, 张玲, 等. *D*-阿拉伯糖结晶影响因素分析 [J]. 生物技术进展, 2015, 5(6): 451.
- [9] 刘海燕, 李卫宁, 刘伟华. 阿拉伯糖与赖氨酸或甘氨酸的模式 Maillard 反应产物抗氧化性研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 6077.
- [10] 许丹, 龚燕丹, 沈燕飞, 等. 反应温度对鸡骨蛋白酶解液美拉德产物光谱特性和抗氧化活性的影响 [J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(7): 126.
- [11] 赵晶, 张宏坤, 马丹雅, 等. 葡萄糖与赖氨酸美拉德反应产物的抗氧化性研究 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(11): 92.
- [12] MOHSEN S M, AMMAR A S M. Total phenolic contents and antioxidant activity of corn tassel extracts [J]. Food Chemistry, 2009, 112(3): 595.



引用格式:胡永金,陈红,薛桥丽,等. 云南三川火腿加工中微生物区系变化规律研究[J]. 轻工学报,2017,32(5):8-15.

中图分类号:TS251.5 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.002

文章编号:2096-1553(2017)05-0008-08

# 云南三川火腿加工中微生物区系变化规律研究

## Study on the changes law of microbial flora during

## Yunnan Sanchuan ham processing

胡永金<sup>1</sup>,陈红<sup>1</sup>,薛桥丽<sup>2</sup>,奎梦漪<sup>3</sup>,付晓萍<sup>1</sup>,朱仁俊<sup>1</sup>,  
普岳红<sup>1,4</sup>,黄启超<sup>1</sup>

HU Yong-jin<sup>1</sup>,CHEN Hong<sup>1</sup>,XUE Qiao-li<sup>2</sup>,KUI Meng-yi<sup>3</sup>,FU Xiao-ping<sup>1</sup>,  
ZHU Ren-jun<sup>1</sup>,PU Yue-hong<sup>1,4</sup>,HUANG Qi-chao<sup>1</sup>

1. 云南农业大学 食品科学技术学院,云南 昆明 650201;

2. 云南农业大学 图书馆,云南 昆明 650201;

3. 云南大学 生命科学学院,云南 昆明 650500;

4. 云南省畜产品加工工程技术研究中心,云南 昆明 650201

1. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Library, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

3. School of Life Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, China;

4. Research Center of Livestock Product Processing and Engineering Technology of Yunnan Province, Kunming 650201, China

### 关键词:

三川火腿;微生物区系;  
生理生化鉴定

### Key words:

Sanchuan ham;  
microbial flora;  
physiological and bio-  
chemical identification

**摘要:**对传统工艺制作的三川火腿加工中微生物区系的动态变化规律进行了研究,并通过形态学和生理生化试验对优势菌进行分离鉴定. 结果表明,腌制期、风干期和焙灰期分别为三川火腿表面和内部细菌和葡萄球菌数量的增长期、稳定期和减少期;除腌制初期外,火腿内部假单胞菌数量均高于其表面,且在整个加工过程中由于微生物之间的竞争性关系呈逐渐降低趋势;腌制后期为火腿表面和内部霉菌数量的急剧增长期,但在焙灰期骤减,直至未检出. 三川火腿优势菌为马尾葡萄球菌和模仿葡萄球菌. 加工过程中加强对腌制期和风干期的时间与温度控制,有利于形成前体物质,从而更好地促进焙灰期火腿优良风味的形成.

收稿日期:2017-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(31460445)

作者简介:胡永金(1972—),男,云南省永胜县人,云南农业大学教授,博士,主要研究方向为食品微生物、功能性食品与生物技术.



**Abstract:** The changes law of microbial flora during Sanchuan ham processing was studied, and the dominant bacteria was further identified by morphological and physiological and biochemical tests. The results showed that the curing period, dry period and ripening period were the stages of rapid increase, steady growth and reduction of total bacteria and *Staphylococcus* on the surface and inside of Sanchuan ham, respectively. The total *Pseudomonas* count on the inside of Sanchuan ham was higher than that on the surface during the whole processing, revealing a decreasing trend due to the competitive growth between microorganisms (except for the early curing period). The total Yeast count on the surface and inside of Sanchuan ham increased during the late curing period, but substantially decreased during ripening period. The identified dominant bacteria were *Staphylococcus equorum* and *Staphylococcus simulans*. In ham processing strengthening the control of time and temperature in the curing and dry period could help form precursor substance to further the unique flavor formation of ham in ripening period.

## 0 引言

干腌火腿是选用整只猪后腿或前腿作为原料,经腌制、风干和发酵成熟而制成的一类肉制品。国外干腌火腿主要有美国乡村火腿、西班牙塞拉诺火腿、伊比利亚火腿、意大利帕尔玛火腿、法国贝约尼火腿等<sup>[1]</sup>。国内干腌火腿主要有金华火腿、如皋火腿、宣威火腿、三川火腿等。

不同的干腌火腿,其主要区别在于原料品种和加工工艺的不同。其中,干腌火腿加工过程中微生物类别和变化规律对火腿风味的形成至关重要。国内外学者对部分干腌火腿中的微生物进行了研究。蒋云升等<sup>[2]</sup>从如皋火腿中筛选出1株表皮葡萄球菌、3株耳氏葡萄球菌、1株木糖葡萄球菌。李平兰等<sup>[3]</sup>发现宣威火腿独特风味的形成与葡萄球菌、微球菌的代谢活动和火腿表面霉菌的生长有关。A. Toledano 等<sup>[4]</sup>研究发现,伊比利亚干腌火腿中含有植物乳杆菌、戊糖片球菌、嗜酸乳杆菌、纳地青霉、指状青霉、汉逊酵母和产黄青霉等。S. Fonseca 等<sup>[5]</sup>研究发现,加利西亚香肠成熟过程中的优势菌主要是马胃葡萄球菌和清酒乳杆菌。M. G. Bonomo 等<sup>[6]</sup>从意大利南部巴斯利卡塔地区传统发酵香肠中分离出37株凝固酶阴性葡萄球菌,在pH值为6.0~5.2,温度为20℃和30℃条件下,所有菌株均能生长,只有少数菌株仅在10℃

条件下生长。

三川火腿来自云南省丽江市永胜县三川坝,其加工工艺独特,成熟的三川火腿因香味醇正、口感细腻、营养丰富、盐分适中而深受大众的喜爱。其制作流程如下。

1) 杀猪:最好在11月份或12月份冬至过后大寒或小寒的时候,杀猪下后腿;2) 腌制(20 d):上质量分数分别为6%~7%的盐和4%的粮食酒,从猪脚开始反复揉搓,使盐粒和粮食酒充分渗透进猪腿,至20 d时用白棉纸包裹住猪腿;3) 晾挂风干(2个月):晾挂1周后猪腿表面逐渐长出绿色的霉斑,主要是有益微生物的作用;晾挂2个月后猪腿上的绿斑分布均匀,颜色没有变灰或黑,说明猪腿发酵良好;4) 焐灰(8个月):将火腿放进透气性好的大竹筐中,火腿之间要间隔十几厘米,用草木灰将其拍紧捂严,草木灰呈碱性可以吸收火腿中残存的水分,同时起到防虫的作用。

三川火腿采用传统自然发酵方法制备,发酵时间长,受季节影响较大,火腿质量存在较大差异<sup>[7]</sup>。目前,关于三川火腿中微生物方面的系统研究报道较少。基于此,本文拟对云南三川火腿加工过程中火腿表面和内部微生物的演替进行系统分析,并对其中的优势菌进行鉴定,旨在为改善三川火腿质量、优化三川火腿发酵剂制作和提高三川火腿标准化生产水平提供理论

依据.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与仪器

主要材料:三川火腿,为随机选取的云南省丽江市永胜县按传统工艺加工制作而成的火腿.

主要试剂:牛肉浸膏、蛋白胨、琼脂粉、PCA培养基、MSA培养基、PDA培养基、CFC培养基、硝酸盐还原试剂、精氨酸双水解酶和精氨酸双水解酶对照,广东环凯微生物科技有限公司产;乙醇(体积分数95%,分析纯),天津市北方天医化学试剂厂产;革兰氏染液、细菌微量生化反应管,杭州滨和微生物试剂有限公司产;过氧化氢(体积分数30%,分析纯),四川西陇化工有限公司产.

主要仪器:SW-CJ-2D 双人单面净化工作台,苏州净化设备有限公司产;101-2 电热鼓风干燥箱,SHP型生化培养箱,北京中兴伟业仪器有限公司产;LS-B50L 立式压力蒸汽灭菌器,上海华线医用核子仪器有限公司产;HP-A600 电子天平,福州华志科学仪器有限公司产;EVO-MA-25 显微镜,北京普瑞赛仪器有限公司产;SHA-BA 振荡器,常州澳华仪器有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 取样时间的确定** 随机选取3只三川火腿为供试材料,分别在0 d,4 d,8 d,12 d,16 d,20 d(腌制期),50 d,80 d(风干期),110 d,140 d,170 d,200 d,230 d,260 d,290 d,320 d(焙灰期)进行取样.

#### 1.2.2 取样方法<sup>[8]</sup>

**1.2.2.1 表面取样** 在每只火腿表面先确定6个点,包括3个签点(上、中、下签),其他3个点在表面均匀选取,用稍沾湿的灭菌棉签对每个点进行揩抹,揩抹面积为3 cm×5 cm,然后剪

断棉签并放入无菌离心管中,用于三川火腿表面微生物计数试验.

**1.2.2.2 内部取样** 在每只火腿上先确定5个点(3个签点和其他2个点),在火腿表面切除厚0.5 cm,边长4 cm的四方弃置,然后在深处切割厚度为2 cm,边长3 cm大小的肉块,取出在酒精灯上进行表面灼烧消毒后,立即放入已灭菌的自封袋中,用于三川火腿内部微生物计数试验.

#### 1.2.3 测定方法

**1.2.3.1 细菌总数测定<sup>[9]</sup>** 1) 样品稀释: a) 将剪断的棉签头放入盛有90 mL 无菌生理盐水的锥形瓶中,摇床振荡混匀,按照要求做10倍递增稀释,用于表面样品细菌总数的测定. b) 在无菌操作台中取肉样,每个点5 g,共25 g. 研磨后放入225 mL 无菌生理盐水中,摇床振荡混匀,静置数分钟,取上清液100 mL,制成1:10 ( $m/V$ ) 菌悬液,按照要求做10倍递增稀释,用于内部样品细菌总数的测定. c) 分别选取3~4个适宜稀释度的表面和内部样品混匀液,各取1 mL 分别加入无菌培养皿内,再加入25 mL 的PCA培养基,混匀,每个稀释度做2个平行试验.

2) 培养:待PCA培养基凝固后,倒置,37℃下培养48 h.

3) 菌落计数:选取30—300 CFU 为菌落总数,小于30 CFU 则记录具体菌落数,大于300 CFU 则记录为不可计数.

**1.2.3.2 葡萄球菌计数<sup>[9]</sup>** 方法同1.2.3.1,其中将PCA培养基换成MSA培养基.

**1.2.3.3 假单胞菌计数<sup>[10]</sup>** 1) 样品稀释:同1.2.3.1,其中将PCA培养基换成CFC培养基.

2) 培养:待CFC培养基凝固后倒置,25℃下培养48 h.

3) 菌落计数:方法同1.2.3.1.

**1.2.3.4 酵母菌计数<sup>[11]</sup>** 1) 样品稀释:同

1.2.3.1,其中将 PCA 培养基换成 PDA 培养基。

2)培养:待 PDA 培养基凝固后倒置,30 ℃ 下培养 5 d。

3)菌落计数:选取 10—150 CFU 计数,方法同 1.2.3.1。

#### 1.2.4 优势细菌鉴定

1)在葡萄球菌计数试验中,挑选菌落在 30—300 CFU 之间的平板,挑取平板单菌落,采用平板划线法,在 MSA 培养基上进行分离纯化,倒置,37 ℃ 下培养 18 ~ 24 h。观察已分离纯化出单个菌落的大小、形态、颜色、光泽度、透明度、隆起形状、边缘特征等。

2)由革兰氏染色试验确定优势菌  $G^+/G^-$  和球菌/杆菌,通过过氧化氢酶试验和葡萄糖氧化发酵试验初步分类。

3)根据《常见细菌系统鉴定手册》<sup>[12]</sup> 和《伯杰细菌鉴定手册》<sup>[13]</sup> 对火腿中菌株进行硝酸盐还原试验,精氨酸双水解酶试验,糖、醇类利用发酵试验等生理生化鉴定试验。

4)通过形态学结合生理生化鉴定试验确定优势细菌的种类。

1.2.5 数据统计与分析 所有试验数据用 Excel 2010 进行初步整理,并以均值  $\pm$  标准差表示,采用 Origin Pro 8.0 作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 三川火腿加工过程中细菌总数的动态变化

三川火腿腌制期、风干期、焙灰期表面和内部细菌总数变化分别见图 1 和图 2。

由图 1 和图 2 可知,在腌制前期(0 ~ 8 d)火腿表面细菌总数减少,第 8 d 时表面细菌数量达到最小值 3.68 lg(CFU/g),其原因是由于火腿表面涂抹的大量白酒和盐抑制了微生物的生长;腌制 8 ~ 20 d 火腿表面细菌适应环境,数量逐渐增加;在风干期(50 ~ 80 d)表面细菌数

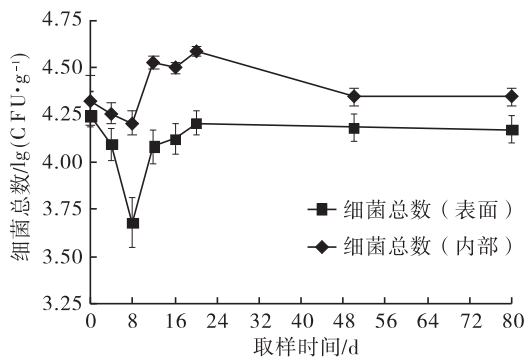


图 1 三川火腿腌制期和风干期细菌总数的变化

Fig. 1 Changes of total bacterial count during Sanchuan ham curing and drying periods

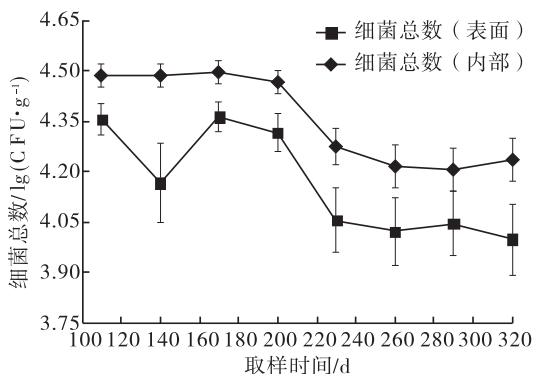


图 2 三川火腿焙灰期细菌总数的变化

Fig. 2 Changes of total bacterial count during Sanchuan ham ripening process

量无明显变化;110 ~ 170 d 表面细菌数量呈现先降低后增加趋势,第 170 d 时表面细菌数量达到最大值 4.36 lg(CFU/g);170 ~ 320 d 火腿表面细菌数量逐渐减少,第 320 d 时火腿表面细菌数量为 4.00 lg(CFU/g),其原因是草木灰吸走火腿表面水分,水分含量过低不适合部分细菌生长繁殖。

在腌制前期(0 ~ 8 d)火腿内部细菌数量逐渐减少,第 8 d 时内部细菌数量达到最小值 4.21 lg(CFU/g),其原因是腌制时火腿表面涂抹的盐逐渐渗透进火腿内部;腌制 8 ~ 20 d 火腿内部耐盐细菌逐渐适应环境,因此内部细菌数量基本呈增加趋势,第 20 d 时内部细菌达到最大值 4.59 lg(CFU/g);20 ~ 80 d 火腿内部不

断失水,抑制细菌生长,使其内部细菌数量逐渐减少;110~170 d火腿内部细菌数量趋于稳定,这是因为火腿焙灰的环境适合细菌生长;170~320 d由于火腿内部营养物质逐渐减少,内部细菌数量逐渐降低,第320 d时火腿内部细菌数量为4.24 lg(CFU/g).

### 2.2 三川火腿加工过程中葡萄球菌的动态变化

三川火腿腌制期、风干期、焙灰期表面和内部葡萄球菌总数变化分别见图3和图4.

由图3和图4可知,0~4 d火腿表面和内部葡萄球菌数量减少,其原因是由于火腿中糖原被降解生成酸类物质,抑制葡萄球菌生长;4~80 d火腿中营养物质含量充足,且葡萄球菌

耐盐,适合生长,因此火腿表面数量呈现先急剧增加后趋于平缓的变化趋势.第50 d时火腿表面葡萄球菌数量达到最大值4.00 lg(CFU/g),第80 d时火腿内部葡萄球菌数量达到最大值3.83 lg(CFU/g);110~320 d火腿中营养物质含量逐渐降低,表面和内部葡萄球菌数量基本呈逐渐减少趋势,第320 d时火腿表面和内部葡萄球菌数量分别为1.36 lg(CFU/g)和2.03 lg(CFU/g).

### 2.3 三川火腿加工过程中假单胞菌的动态变化

三川火腿腌制期、风干期、焙灰期表面和内部假单胞菌总数变化分别见图5和图6.

由图5和图6可知,0~4 d火腿表面假单

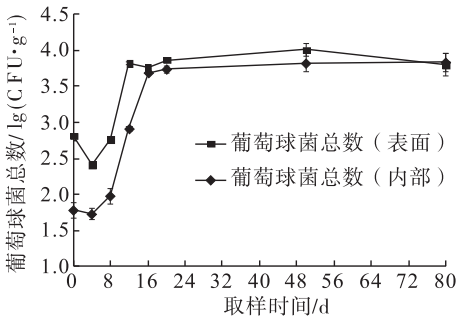


图3 三川火腿腌制期和风干期葡萄球菌总数的变化

Fig.3 Changes of total staphylococcus count during Sanchuan ham curing and drying periods

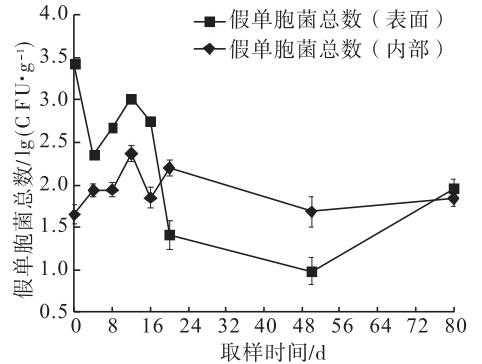


图5 三川火腿腌制期及风干期假单胞菌总数变化

Fig.5 Changes of total pseudomonas count during Sanchuan ham curing and drying periods

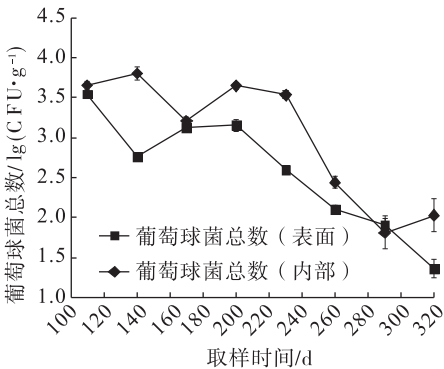


图4 三川火腿焙灰期葡萄球菌总数的变化

Fig.4 Changes of total staphylococcus count during Sanchuan ham ripening process

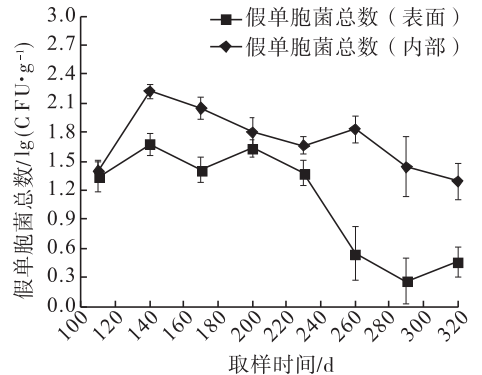


图6 三川火腿焙灰期假单胞菌总数变化

Fig.6 Changes of total pseudomonas count during Sanchuan ham ripening process

胞菌数量减少,其原因是由于腌制时涂抹大量的盐和白酒所致;4~12 d 由于假单胞菌是耐盐菌,逐渐适应环境,使火腿表面假单胞菌数量明显增加,第12 d 时表面假单胞菌数量达到最大值 3.00 lg(CFU/g);12~50 d 火腿表面假单胞菌数量呈显著下降趋势,第50 d 时表面假单胞菌数量达到最小值 1.00 lg(CFU/g);0~50 d 火腿内部假单胞菌数量基本呈先缓慢增加后逐渐降低趋势;50~80 d 火腿表面和内部假单胞菌数量缓慢增加;110~140 d 火腿表面和内部假单胞菌数量呈现增加趋势;140~320 d 火腿营养物质逐渐减少,同时火腿中微生物之间存在竞争性关系,假单胞菌数量开始减少,第320 d 时火腿表面和内部假单胞菌数量分别为 0.46 lg(CFU/g) 和 1.29 lg(CFU/g)。

## 2.4 三川火腿加工过程中酵母菌的动态变化

三川火腿腌制期、风干期、焙灰期表面和内部酵母菌总数变化分别见图7和图8。

由图7和图8可知,在腌制前期,火腿表面和内部酵母菌数量急剧降低,而在腌制中、后期则明显增加;第16 d 时表面酵母菌数量达到最大值 2.90 lg(CFU/g),而第20 d 时内部酵母菌数量达到最大值 2.90 lg(CFU/g);20~50 d 耐盐酵母菌逐渐适应,开始生长繁殖,使表面和内部酵母菌数量基本趋于稳定;50~80 d 又呈明显降低趋势;110~170 d 火腿表面和内部酵母菌数量变化不明显;170~200 d 由于火腿中微生物之间相互竞争导致酵母菌数量明显减少;200~320 d 火腿内部和表面均未检测到酵母菌。

## 2.5 优势细菌鉴定结果

### 2.5.1 菌落与细胞形态

三川火腿加工过程中共分离出36株菌株,经MSA培养基分离纯化、革兰氏染色、过氧化氢酶试验和葡萄糖氧化发酵试验,筛选出菌株S1和S2。

菌株S1菌落呈白色,圆形、中间凸起,不透

明,边缘完整。在显微镜下菌株S1革兰氏阳性,呈球形,单个、成对或不规则堆团,好氧,不运动,接触酶阳性,硝酸盐还原阳性,精氨酸双水解酶阴性(见图9)。

菌株S2菌落呈白色,圆形、中间凸起,不透明,边缘完整。在显微镜下菌株S2革兰氏阳性,

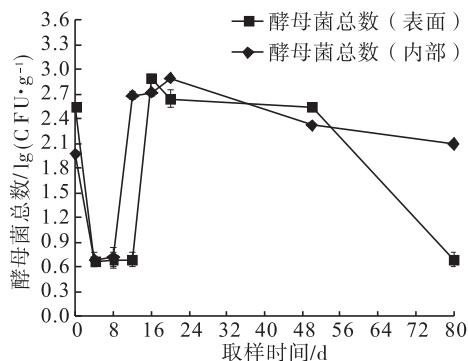


图7 三川火腿腌制期及风干期酵母菌总数变化  
Fig.7 Changes of total yeast count during Sanchuan ham curing and drying periods

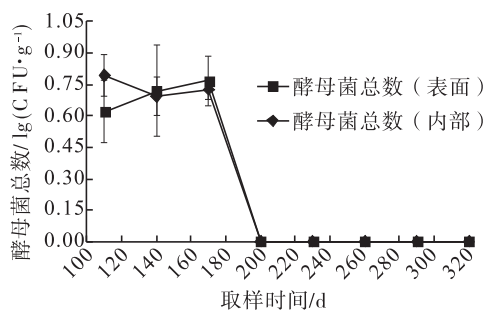


图8 三川火腿焙灰期酵母菌总数变化  
Fig.8 Changes of total yeast count during Sanchuan ham ripening process

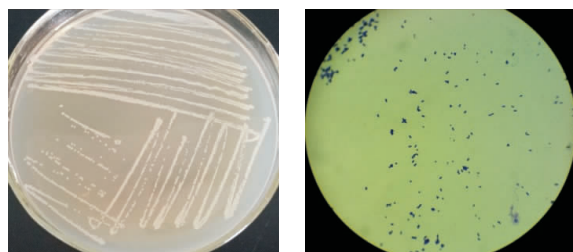


图9 三川火腿中分离的S1菌落及细胞形态  
Fig.9 The colony and cell morphology of S1 isolated from Sanchuan ham

呈球形,单个、成对或不规则堆团,好氧,不运动,接触酶阳性,硝酸盐还原阳性,精氨酸双水解酶阳性(见图10)。

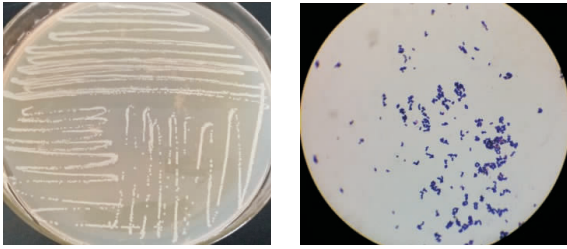


图10 三川火腿中分离的S2菌落及细胞形态

Fig. 10 The colony and cell morphology of S2 isolated from Sanchuan ham

初步判断,菌株S1和菌株S2均为葡萄球菌属(*Staphylococcus*)。

**2.5.2 生理生化鉴定结果** 分别对三川火腿加工过程中筛选到的优势菌株S1和S2进行生理生化鉴定,结果见表1。

根据《常见细菌系统鉴定手册》和《伯杰氏细菌鉴定手册》,S1为马胃葡萄球菌(*Staphylococcus equorum*),S2为模仿葡萄球菌(*Staphylococcus simulans*)。

M. García-Varona等<sup>[14]</sup>和于长青等<sup>[15]</sup>在发酵肉制品中均发现葡萄球菌,主要是木糖葡萄球菌(*Staphylococcus xylosus*)。E. Papamanoli等<sup>[16]</sup>和G. Blaiotta等<sup>[17]</sup>对干发酵香肠进行研究,张雪梅<sup>[18]</sup>对四川香肠进行研究,均发现葡萄球菌,主要是腐生葡萄球菌(*Staphylococcus saprophyticus*)。以上结果与本研究结果不同,可能与原材料,制作环境、温度、加工工艺、添加物质等有关,需进一步深入研究。

### 3 结论

本文以传统工艺制作的云南三川火腿为对象,研究其加工过程中细菌、葡萄球菌、假单胞菌和酵母菌的动态变化。结果发现,腌制期为火腿表面和内部细菌、尤其为优势菌葡萄球菌提

表1 三川火腿加工过程中优势菌株生理生化特征

Table 1 The physiological and biochemical characteristics of dominant bacteria during

Sanchuan ham processing

特性	S1	S2
G <sup>+</sup> /G <sup>-</sup>	G <sup>+</sup>	G <sup>+</sup>
菌落	白色,中间凸起,边缘完整	白色,中间凸起,边缘完整
细胞形状	球形	球形
细胞排列	单个、成对或不规则堆团	单个、成对或不规则堆团
接触酶	+	+
运动性	-	-
蔗糖	+	+
甘露糖	-	d
甘露醇	+	+
木糖	d	-
芽糖	+	-
纤维二糖	-	-
棉籽糖	-	-
阿拉伯糖	+	-
乳糖	-	+
果糖	-	+
水杨素	-	-
硝酸盐还原试验	+	+
精氨酸双水解酶试验	-	+
好氧性	+	+
45℃	-	+
15℃	ND	+
10% NaCl 营养琼脂	+	+
15% NaCl 营养琼脂	d	+
鉴定结果	马胃葡萄球菌	模仿葡萄球菌

注: + 为阳性, - 为阴性, d 为弱阳性, ND 为未检出。

供了适宜的生长条件,而在风干期和焙灰期基本呈现先稳定生长后逐渐降低的趋势。由于微生物之间的竞争性关系,假单胞菌在火腿整个加工过程中基本呈缓慢降低的趋势,且除腌制初期外,火腿内部假单胞菌数量均高于其表面。火腿表面和内部霉菌数量在腌制后期达到顶峰,但在焙灰期骤减,直至未检出。葡萄球菌是三川火腿加工过程中的优势菌,通过生理生化鉴定试验,三川火腿中主要优势葡萄球菌为马胃葡萄球菌和模仿葡萄球菌,这两种菌株对三

川火腿独特风味的形成发挥了重要的作用。

由以上规律可知,三川火腿中的微生物是在上盐之后从外部进入火腿中的,三川火腿独特的风味与该地区环境中特有的微生物种群有一定关系.微生物主要在发酵前期起作用,腌制期和风干期形成的前体物质为焙灰期三川火腿优良风味的形成创造了必要条件.据此,在生产上应加强对腌制期和风干期的生产管理,严格控制时间与温度.

### 参考文献:

- [1] 李想,汪志君,于海.干腌火腿的加工工艺及其品质的影响因素[J].食品科技,2010(2):114.
- [2] 蒋云升,潘明,汪志君.火腿中葡萄球菌的分离、筛选及其生物学特性的研究[J].食品研究与开发,2007,28(1):12.
- [3] 李平兰,沈清武,吕燕妮,等.宣威火腿成熟产品中主要微生物菌相构成分析[J].中国微生物生态学杂志,2003,15(5):262.
- [4] TOLEDANO A, JORDANO R, LÓPEZ C, et al. Proteolytic activity of lactic acid bacteria strains and fungal biota for potential use as starter cultures in dry-cured ham[J]. Journal of Food Protection, 2011, 74(5):826.
- [5] FONSECA S, CACHALDORA A, GÓMEZ M, et al. Monitoring the bacterial population dynamics during the ripening of Galician chorizo, a traditional dry fermented Spanish sausage[J]. Food Microbiology, 2013, 33(1):77.
- [6] BONOMO M G, RICCIARDI A, ZOTTA T, et al. Technological and safety characterization of coagulase-negative staphylococci from traditionally fermented sausages of Basilicata region (Southern Italy)[J]. Meat Science, 2009, 83(1):15.
- [7] 黄艾祥,卢昭芬,葛长荣.云南火腿产业化发展的思考[J].肉类工业,2003(12):40.
- [8] 中华人民共和国卫生部.食品卫生微生物学检验 肉与肉制品检验:GB/T 4789.17—2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [9] 中华人民共和国卫生部.食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定:GB 4789.2—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [10] International Organization for Standardization. Meat and meat products—Enumeration of presumptive *Pseudomonas* spp.: 13720—2010[S]. Geneva: ISO, 2010.
- [11] 中华人民共和国卫生部.食品安全国家标准 食品微生物学检验 霉菌和酵母菌计数:GB 4789.15—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [12] 东秀珠,蔡妙英.常见细菌系统鉴定手册[M].北京:科学出版社,2001.
- [13] GARRITY G M, BELL J A, LILBURN T G. Taxonomic outline of the procaryotes: Bergey's manual of systematic bacteriology[M]. Second Edition. New York: Springer Cverlag, 2003.
- [14] GARCÍA-VARONA M, SANTOS E M, JAIME I, et al. Characterisation of Micrococcaceae isolated from different varieties of chorizo[J]. International Journal of Food Microbiology, 2000, 54(3):189.
- [15] 于长青,任泊晓,张丽娜,等.传统发酵肉制品中葡萄球菌的分离、纯化和筛选[J].中国农学通报,2006,22(11):343.
- [16] PAPAMANOLI E, KOTZEKIDOU P, TZANETAKIS N, et al. Characterization of Micrococcaceae isolated from dry fermented sausage[J]. Food Microbiology, 2002, 19(5):441.
- [17] BLAIOTTA G, PENNACCHIA C, PARENTE E, et al. Design and evaluation of specific PCR primers for rapid and reliable identification of *Staphylococcus xylosum* strains isolated from dry fermented sausages[J]. Systematic and Applied Microbiology, 2003, 26(4):601.
- [18] 张雪梅.四川香肠生产过程中理化特性、微生物特性及产香葡萄球菌的筛选与应用[D].成都:四川农业大学,2010.



引用格式:姜龙波,吕静,张喜文,等.小米糠膳食纤维复合酶法改性工艺优化[J].轻工学报,2017,32(5):16-23.

中图分类号:TS210.9 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.003

文章编号:2096-1553(2017)05-0016-08

# 小米糠膳食纤维复合酶法改性工艺优化

## Process optimization of complex enzyme modification of millet bran dietary fiber

姜龙波<sup>1</sup>,吕静<sup>2</sup>,张喜文<sup>1</sup>,李萍<sup>1</sup>,杜文娟<sup>1</sup>,张桂英<sup>1</sup>,申瑞玲<sup>2</sup>  
JIANG Long-bo<sup>1</sup>,LYU Jing<sup>2</sup>,ZHANG Xi-wen<sup>1</sup>,LI Ping<sup>1</sup>,DU Wen-juan<sup>1</sup>,  
ZHANG Gui-ying<sup>1</sup>,SHEN Rui-ling<sup>2</sup>

1. 山西省农业科学院 谷子研究所,山西 长治 046011;

2. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

1. Millet Research Institute, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Changzhi 046011, China;

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

### 关键词:

小米糠;膳食纤维;  
复合酶法改性

### Key words:

millet bran;  
dietary fiber;  
complex enzyme  
modification

**摘要:**以山西产小米糠为原料,采用耐高温 $\alpha$ -淀粉酶、糖化酶和中性蛋白酶复合酶提取小米糠粗膳食纤维(DF);以该粗DF为原料,采用纤维素酶和木聚糖酶复合酶法改性制备水溶性膳食纤维(SDF),并通过基于单因素试验的响应面设计进一步优化酶法改性工艺,得到最佳工艺条件为:复合酶总量1.73%, $m$ (纤维素酶): $m$ (木聚糖酶)=1:1.74,水解温度50℃,水解时间1.44h.该条件下小米糠SDF得率为12.46%,不溶性膳食纤维(IDF)得率为85.12%.该优化方案能较准确地预测小米糠DF改性制备SDF的得率,且工艺操作简单,无需特殊设备,对小米糠的综合利用和SDF的产业化有一定的理论指导意义.

收稿日期:2017-04-06

基金项目:国家现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目(nycytx-13)

作者简介:姜龙波(1980—),男,山西省长治市人,山西省农业科学院助理研究员,硕士,主要研究方向为谷子深加工及育种.

通信作者:张喜文(1954—),男,山西省晋城市人,山西省农业科学院研究员,主要研究方向为谷子深加工及育种.



**Abstract:** The dietary fiber (DF) was obtained from Shanxi millet bran by thermostable  $\alpha$ -amylase, glucoamylase and neutral protease. Then the SDF was prepared from DF by the method of complex enzyme (cellulose-xylanase) modification. The enzyme modification process was further optimized by the response surface design based on the single factor experiment. The optimum process conditions were as follows: total amount of complex enzyme 1.73%, ratio of cellulose and xylanase 1 : 1.74, hydrolysis temperature 50 °C, hydrolysis time 1.44 h. The SDF and IDF yields were 12.46% and 85.12% under this condition, respectively. The optimization design accurately predicted the yield of SDF obtained from millet bran DF. Importantly, the process operation was simple and required no special equipment, which possessed certain theoretical and practical significance for the comprehensive utilization of millet bran and the industrialization of SDF.

## 0 引言

谷子是我国北方地区的一种重要杂粮,近年来种植面积和产量均有了明显增加.小米糠是谷子加工的副产物,占谷子质量的5%~7%.小米糠由小米的果皮、种皮、糊粉层、少量胚和胚乳组成,富含蛋白质、脂肪、矿物质、维生素、膳食纤维和植物化学物质.目前,除了部分用作饲料外,小米糠未得到合理的利用,造成了资源的极大浪费.膳食纤维(DF)是人类第七大营养素,也是重要的功能性食品原料,研究表明膳食纤维具有抗肠癌、降低胆固醇、调节血糖和预防肥胖等功效<sup>[1]</sup>.DF根据溶解性分为水不溶性膳食纤维(IDF)和可溶性膳食纤维(SDF).IDF主要包括纤维素、部分半纤维素、木质素、角质素和植物蜡等,具有很好的吸水性和容积作用,可以促进排便;SDF包括部分半纤维素、树胶、果胶、植物黏液等物质,被认为是高品质的膳食纤维,具有较高的黏性,在体内可以包裹食糜,延缓葡萄糖和脂质消化,具有降糖降脂作用,且可以在大肠发酵,促进肠道健康.膳食纤维的溶解性与多糖的组成和结构有关,高直链多糖的溶解性较差,而化学组成不规则或高支链多糖较易解离和溶解<sup>[2]</sup>.小米糠富含膳食纤维,但SDF比例很低、膳食纤维质量不高,因此,近年来关于小米糠膳食纤维的制备与改性等方面的研究受到了广泛关注.刘敬科等<sup>[3]</sup>采用超微粉碎方法处理小米糠,并用碱提取、酸提

取法提取小米糠膳食纤维,通过对其工艺条件的优化,得到了纯度为40%~80%的小米糠膳食纤维,但酸碱提取的方法可能影响膳食纤维的生理活性,且文中未见关于提取率的报道;朱玉等<sup>[4]</sup>采用单一纤维素酶对小米糠总膳食纤维进行改性,明显提高了膳食纤维品质,增加了改性后膳食纤维的体外胆固醇吸附活性;康丽君等<sup>[5]</sup>采用超声-微波协同酶法对气爆预处理小米糠进行改性,结果在气爆压力1.0 MPa,时间90 s,酶添加量5.85% ( $m(\text{纤维素酶}) : m(\text{半纤维素酶}) = 1 : 2$ ),温度56 °C, pH值4.64,微波功率451 W的条件下,改性小米糠SDF含量达到13.117%,比未改性小米糠SDF含量增加10.960%;随后的报道又指出,在气爆压力1.0 MPa,时间90 s,微波功率535 W和料液比( $m/V$ )为1 : 50、超声波和微波协同57 min的处理条件下,小米糠膳食纤维中SDF含量为10.841%<sup>[6]</sup>.因此,酶法改性对提高小米糠SDF得率有重要作用.

鉴于此,本文拟在制备小米糠粗膳食纤维的基础上,采用纤维素酶、木聚糖酶复合酶法对小米糠膳食纤维进行改性,旨在进一步提高小米糠膳食纤维的得率,为水溶性小米糠膳食纤维的加工利用提供理论依据.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 主要材料与试剂

小米糠,由山西农科院谷子研究所提供;木

聚糖酶、纤维素酶、耐高温 $\alpha$ -淀粉酶、 $\alpha$ -淀粉酶和糖化酶,购自上海源叶生物科技有限公司;中性蛋白酶,购自北京索莱宝科技有限公司;总膳食纤维测试试剂盒,购自爱尔兰 Megazyme 公司;硼酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、硫酸钾、硫酸铜、正己烷、盐酸、氢氧化钠等,均为分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

## 1.2 主要仪器

XQ200 克型多功能高速粉碎机,上海广沙工贸有限公司产;YFS30 $\times$ 8 新国标型圆形筛粉筛,杭州大成光电仪器有限公司产;TU-1810 紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司产;FD-1A-50 真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司产;F3042010 型膳食纤维测定仪,欧洲 Velp Scientifica 公司产;K9840 型自动凯氏定氮仪,济南海能仪器股份有限公司产;TD5A-WS 型台式低速离心机,湖南湘怡实验室仪器开发有限公司产;SZF-06A 型脂肪测定仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司产。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 小米糠粗 DF 提取

参考文献[7]和[8]的方法并稍作修改。小米糠粉碎过 50 目筛,用正己烷对小米糠粉进行回流脱脂,将脱脂后的小米糠粉以料液比  $m/V = 1:10$  加去离子水,混合均匀,调 pH 值至 4.5,在 60 $^{\circ}\text{C}$  水浴条件下搅拌 2 h 去除植酸,3500 r/min 离心 20 min,去上清液;将沉淀物按料液比  $m/V = 1:12$  加去离子水,混合均匀,调 pH 值至 6.5,加入耐高温 $\alpha$ -淀粉酶,在 95 $^{\circ}\text{C}$  水浴条件下搅拌 30 min,直至碘液不变蓝为止;然后调 pH 值至 4.0~4.5,加入 100~300 U/g 糖化酶,在 60 $^{\circ}\text{C}$  水浴条件下搅拌 30 min;再调 pH 值至 7.0~7.8,加入 100 U/g 中性蛋白酶,在 40 $^{\circ}\text{C}$  水浴条件下搅拌 3 h 后,将样品煮沸 10 min 进行灭酶处理,3500 r/min 离心 20 min,沉淀于 60 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥,得粗 DF。

### 1.3.2 小米糠及其粗 DF 基本营养成分测定

依据国家标准和美国官方分析化学师协会(AOAC)标准,测定小米糠及其粗 DF 的基本营养成分含量,水分测定依据 GB/T 5009.3—2003;灰分测定依据 GB/T 5009.4—2003;蛋白质含量测定依据 GB/T 5511—2008;脂肪含量测定依据 GB/T 14772—2008;淀粉含量测定依据 GB/T 5009.9—2008;膳食纤维含量测定依据 AOAC 985.29。

### 1.3.3 小米糠粗 DF 酶法改性<sup>[9,10]</sup>

采用纤维素酶(400 U/mg)和木聚糖酶(6000 U/mg)分步或混合对以上粗 DF 进行酶法改性,其操作流程为:以料液比  $m/V = 1:10$  加去离子水,混合均匀,调节合适的 pH 值及温度后加入酶,持续搅拌 4 h 后进行灭菌处理,随即将混合液进行抽滤,所得滤渣干燥后即为改性后残余的 IDF;对上述滤液进行真空浓缩至 1/4 体积,边搅拌边加入 4 倍体积的无水乙醇,静置过夜,3500 r/min 离心得沉淀物,真空冷冻干燥、研磨后得 SDF。

酶法分步改性:1) 混合液 pH 值调至 4.2,木聚糖酶水解 2 h;再将 pH 值调至 4.8,纤维素酶水解 2 h 得 SDF。2) 混合液 pH 值调至 4.8,纤维素酶水解 2 h;再将 pH 调至 4.2,木聚糖酶水解 2 h 得 SDF。

酶法混合改性:1) 纤维素酶、木聚糖酶混合(pH=4.0~4.2),水解 4 h 得 SDF;2) 纤维素酶、木聚糖酶混合(pH=4.5),水解 4 h 得 SDF;3) 纤维素酶、木聚糖酶混合(pH=4.8~5.0),水解 4 h 得 SDF。

### 1.3.4 小米糠粗 DF 酶法改性工艺条件的优化

分别考察复合酶总量、纤维素酶与木聚糖酶比例、酶解温度和酶解时间对 SDF 得率的影响,在此单因素试验的基础上,选取 4 因素 3 水平进行响应面试验优化工艺参数。

## 1.4 计算方法

$$\text{SDF 得率} = \frac{\text{SDF 含量}}{\text{原料质量}} \times 100\%$$

$$\text{IDF 得率} = \frac{\text{IDF 含量}}{\text{原料质量}} \times 100\%$$

## 1.5 统计学方法

采用 Origin 7.5 和 SPSS 20.0 软件对数据进行整理与统计分析;使用 Design Expert 8.0.6,并采用 BBD (box-behnken design) 实验设计方案进行响应面分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 小米糠及粗 DF 基本营养成分分析

表 1 为小米糠及粗 DF 基本营养成分组成。

由表 1 可知,小米糠中含有丰富的营养成分,尤以 DF 为主(57.46%),DF 中绝大部分为 IDF,占比达 91.28%。提取得到的小米糠粗膳食纤维中 DF 纯度为 89.75%,相比朱玉等<sup>[4]</sup>未做脱脂处理提取得到的小米糠 DF 纯度增加 15.99%。小米糠和粗 DF 中各营养成分含量均存在极显著性差异( $P < 0.01$ ),尤其粗 DF 中蛋白质、淀粉和脂肪含量极低,说明粗 DF 提取过程对其他成分的去除较彻底。

### 2.2 不同改性方法对 SDF 得率的影响

参照预实验条件,选取料液比  $m/V = 1:10$ ,温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,酶总量 2%, $m$ (纤维素酶): $m$ (木聚糖酶) = 2:1 的条件对粗 DF 进行酶法

表 1 小米糠及粗 DF 基本营养成分组成

Table 1 Compositon primary nutrient of millet bran and crude DF %

营养成分	小米糠	粗 DF
水分	6.17 ± 0.13 **	4.21 ± 0.21
灰分	8.19 ± 0.16 **	6.16 ± 0.24
蛋白质	8.38 ± 0.38 **	1.59 ± 0.12
淀粉	10.21 ± 0.33 **	0.68 ± 0.20
脂肪	8.16 ± 1.05 **	0.83 ± 0.94
DF	57.46 ± 2.42 **	89.75 ± 4.73
DF 中 IDF 含量	52.45 ± 3.46 **	81.71 ± 4.66

注:本文所有数据均表示为平均值 ± 标准差,  $n = 3$ ;

\*\* 表示极显著性差异( $P < 0.01$ ), \* 表示显著性差异( $P < 0.05$ )。

分步和混合改性,不同改性方法对 SDF 得率的影响结果见表 2。由表 2 可知,采用纤维素酶和木聚糖酶混合改性 SDF 得率较高,说明复合酶对底物细胞壁降解存在协同效应。而混合改性 2,即 pH 值为 4.5 时,SDF 得率最高,因此,后续单因素试验和响应面工艺优化均以此条件为基础进行。

### 2.3 单因素试验结果

分别考察纤维素酶和木聚糖酶的总添加量、添加比例、酶解温度和酶解时间对小米糠 SDF 得率的影响,结果见图 1。

由图 1a)可知,在  $m$ (纤维素酶): $m$ (木聚糖酶) = 2:1,料液比  $m/V = 1:10$ ,酶解温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,酶解 2 h 条件下,随复合酶总量的增加,SDF 得率呈先增高后降低的趋势,且在 2.0% 处出现最大值。这可能是由于随着酶总量的不断增加,SDF 进一步降解为还原性小分子成为醇溶性物质,从而导致其得率降低<sup>[6]</sup>,因此 2.0% 为最适复合酶添加总量。

由图 1b)可知,在复合酶总量为 2.0%,酶解温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,酶解时间 2 h 条件下,木聚糖酶添加量大于纤维素酶时,SDF 得率明显升高,而木聚糖酶含量超过纤维素酶含量 1.5 倍时,又呈下降趋势。这可能是由于纤维素酶将纤维素水解为半纤维素,而木聚糖酶则作用于半纤维素,当木聚糖酶量升高时,更多的半纤维素包括不溶性的半纤维素被转化为可溶性的,从而使 SDF 得率升高所致<sup>[11]</sup>;但当木聚糖酶含量过高

表 2 不同改性方法对 SDF 得率的影响

Table 2 Effects of different modification methods on SDF yield %

处理方法	SDF 得率
分步改性 1	3.05 ± 0.16
分步改性 2	1.81 ± 0.22
混合改性 1	3.79 ± 0.07
混合改性 2	6.52 ± 0.31
混合改性 3	3.08 ± 0.29

时,可溶性半纤维素降解为小分子低聚糖的速度超过了其生成速度,从而导致 SDF 得率下降,因此选择  $m(\text{纤维素酶}) : m(\text{木聚糖酶}) = 1 : 1.5$  最宜.

由图 1c)可知,在复合酶总量 2.0%, $m(\text{纤维素酶}) : m(\text{木聚糖酶}) = 1 : 1.5$ ,酶解 2 h 条件下,当温度在 30 ~ 60 °C 时,随着温度的升高,SDF 得率逐渐增加;而高于 60 °C 后,SDF 得率迅速下降.根据酶促反应动力学原理,在温度高于最适反应温度后,随着温度的上升酶逐步变性,因此选择 60 °C 为酶解最适温度.

由图 1d)可知,在复合酶总量 2.0%, $m(\text{纤维素酶}) : m(\text{木聚糖酶}) = 1 : 1.5$ ,酶解温度 60 °C 条件下,SDF 得率随酶解时间的延长呈先上升后下降的趋势,当酶解时间为 1.5 h 时,

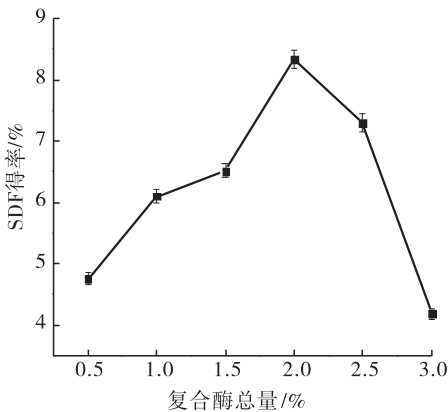
SDF 得率最高.这可能是由于酶解时间过长可使 SDF 进一步降解为亲水小分子、还原糖等物质,这些物质逐渐溶于水中,醇沉时无法成为沉淀物而析出,致使 SDF 得率降低,因此最适酶解时间为 1.5 h.

### 2.4 响应面试验工艺优化分析

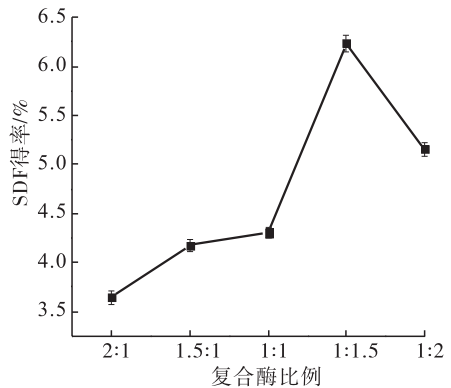
#### 1) 响应面试验设计及模型方差分析

在单因素试验基础上,选取复合酶总量  $X_1$ ,复合酶比例  $X_2$ ,酶解温度  $X_3$  和酶解时间  $X_4$  这 4 个因素,在料液比  $m/V = 1 : 10$ ,pH = 4.5 的条件下,以酶解后小米糠 SDF 的得率为响应值进行 4 因素 3 水平响应面分析试验,试验设计如表 3 所示,试验结果与方差分析结果分别见表 4 和表 5.

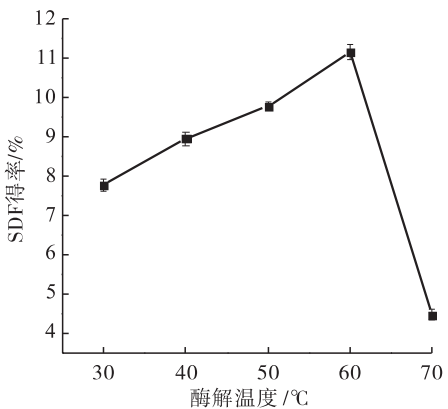
通过表 4 响应面分析得到的酶解后小米糠



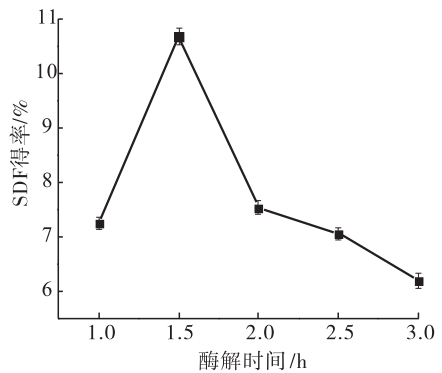
a) 总添加量对 SDF 得率的影响



b) 添加比例对 SDF 得率的影响



c) 酶解温度对 SDF 得率的影响



d) 酶解时间对 SDF 得率的影响

图 1 不同酶解条件对小米糠 SDF 得率的影响

Fig. 1 Effects of different enzymolysis conditions on SDF yield

表3 试验因素水平及编码

Table 3 The factors levels and coding of experiment

水平	$X_1/\%$	$X_2$	$X_3/^\circ\text{C}$	$X_4/\text{h}$
-1	1.5	1:2	50	1.0
0	2.0	1:1.5	60	1.5
+1	2.5	1:1	70	2.0

表4 box-behnken 试验方案与结果

Table 4 Experimental scheme and results of box-behnken design

试验号	因素水平				SDF 得率/%
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	
1	0	0	-1	1	10.81
2	0	1	0	-1	8.15
3	0	0	-1	-1	11.37
4	1	0	0	1	9.51
5	-1	0	0	-1	9.82
6	0	0	0	0	12.02
7	0	1	1	0	10.78
8	-1	0	-1	0	11.94
9	1	0	1	0	11.71
10	-1	0	0	1	10.38
11	0	0	1	-1	9.85
12	0	0	0	0	12.02
13	0	1	-1	0	11.05
14	-1	0	1	0	9.44
15	0	-1	0	-1	11.12
16	0	0	1	1	8.93
17	0	1	0	1	10.99
18	0	-1	0	1	8.34
19	-1	1	0	0	9.22
20	1	1	0	0	10.90
21	1	0	0	-1	10.73
22	0	0	0	0	12.02
23	0	-1	-1	0	11.10
24	1	-1	0	0	9.89
25	0	-1	1	0	9.26
26	0	0	0	0	12.02
27	-1	-1	0	0	10.39
28	1	0	-1	0	10.98
29	0	0	0	0	12.02

SDF 含量的回归方程为:  $Y = 12.02 + 0.21X_1 + 0.08X_2 - 0.61X_3 - 0.17X_4 + 0.54X_1X_2 + 0.81X_1X_3 - 0.45X_1X_4 + 0.39X_2X_3 + 1.41X_2X_4 -$

表5 回归模型方差分析与显著性检验

Table 5 Analysis of variance and significance of regression model

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob > F	显著性
Model	35.25	14	2.52	22.89	<0.000 1	**
$X_1$ 复合酶总量	0.53	1	0.53	4.85	0.044 9	*
$X_2$ 复合酶比例	0.082	1	0.082	0.74	0.403 4	
$X_3$ 酶解温度	4.42	1	4.42	40.15	<0.000 1	**
$X_4$ 酶解时间	0.36	1	0.36	3.28	0.091 7	
$X_1X_2$	1.19	1	1.19	10.8	0.005 4	**
$X_1X_3$	2.61	1	2.61	23.71	0.000 2	**
$X_1X_4$	0.79	1	0.79	7.2	0.017 8	*
$X_2X_3$	0.62	1	0.62	5.6	0.032 9	*
$X_2X_4$	7.9	1	7.9	71.78	<0.000 1	**
$X_3X_4$	0.032	1	0.032	0.29	0.595 9	
$X_1^2$	2.94	1	2.94	26.77	0.000 1	**
$X_2^2$	8.41	1	8.41	76.47	<0.000 1	**
$X_3^2$	0.96	1	0.96	8.74	0.010 4	*
$X_4^2$	10.75	1	10.75	97.75	<0.000 1	**
残差	1.54	14	0.11			
失拟项	1.54	10	0.15			
净误差	0	4	0			
总离差	36.79	28				
$R^2 = 0.958 1$ $R_{\text{Adj}}^2 = 0.916 3$						

注: \* 表示显著性差异  $P < 0.05$ , \*\* 表示极显著性差异  $P < 0.01$ .

$0.09X_3X_4 - 0.67X_1^2 - 1.14X_2^2 - 0.38X_3^2 - 1.29X_4^2$ . 由表 5 可知,模型的  $F = 22.89$ , “Prob > F” < 0.000 1,模型总决定系数  $R^2 = 0.958 1$ ,  $R_{\text{Adj}}^2 = 0.9163$ ,说明本试验模型具有较好的精确性和可靠性.

## 2) 各因素交互作用对 SDF 得率的影响

根据回归模型分析结果,将建立的回归模型中任意因素固定在零水平,得到两个因素的交互作用结果,作出二次回归方程的响应曲面,如图 2 所示( $X_2$  代表纤维素酶与复合酶总量比值),从而得到相应因素的最佳参数和各参数间的相互作用.通过软件对试验回归方程进行分析处理,得到的复合酶法改性最佳工艺条件为:复合酶总量 1.73%, $m$ (纤维素酶): $m$ (木聚糖酶) = 1:1.74,酶解温度  $50^\circ\text{C}$ ,酶解时间 1.44 h,预测 SDF

得率为 12.46% ,IDF 得率为 85.12% .

为了验证响应面模型的可靠性,在该优化工艺条件下重复进行 3 次试验,实际的 SDF 得率为  $(12.33 \pm 0.17) %$  ,与理论值较为接近,且重复性较好. 因此,该回归模型具有可靠性和有

效性. 该方法制备小米糠 SDF 结果与文献报道相近,但工艺比文献中的方法简单<sup>[5-6]</sup> .

### 3 结论

本文以复合酶法提取小米糠粗 DF, 营养成

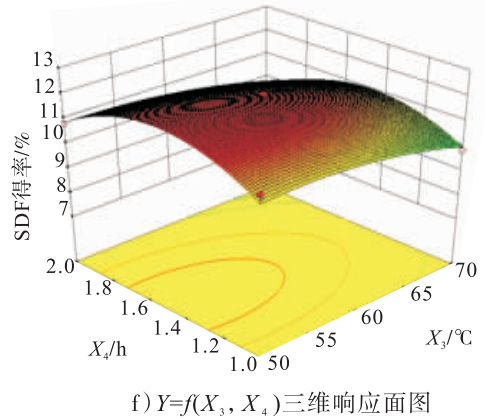
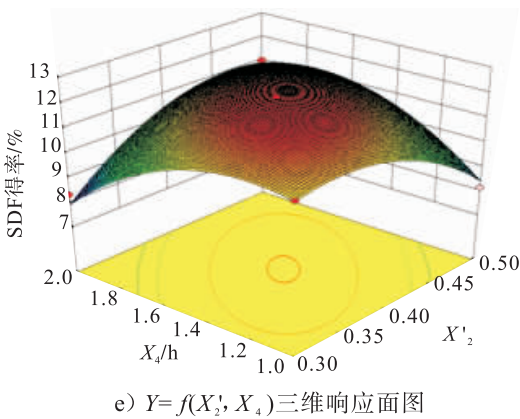
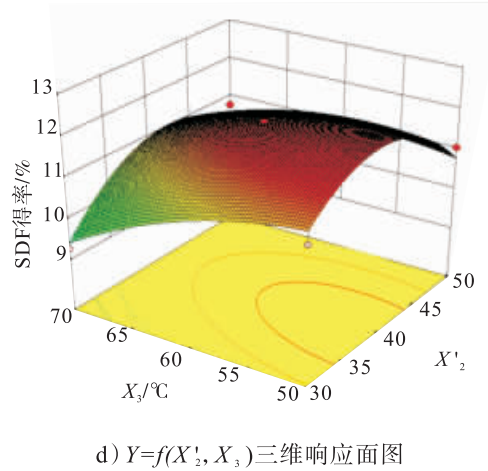
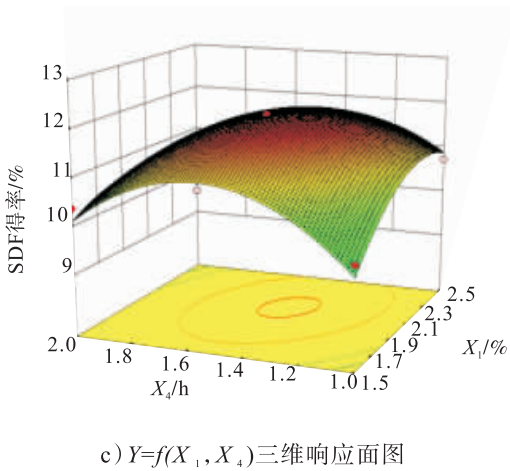
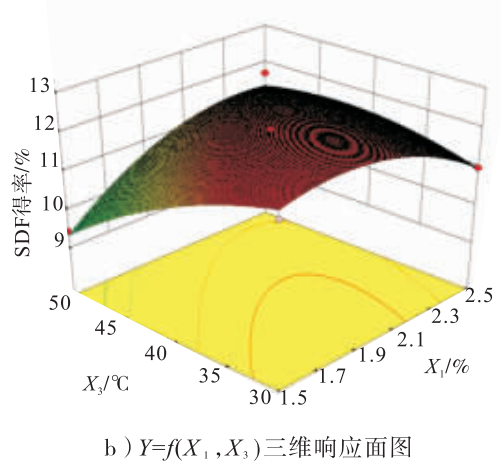
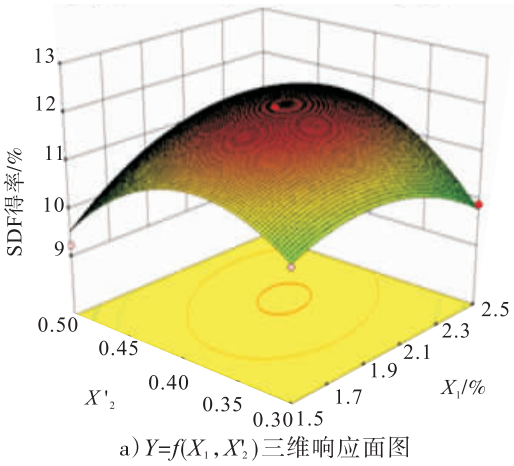


图 2 各因素两两交互作用对小米糠 SDF 得率影响

Fig. 2 Effects of the interactions between various factors on the SDF yield

分分析表明,其 DF 纯度较高,可达 89.75%;以粗 DF 为原料,在单因素试验的基础上采用 box-behnken 试验设计,通过响应面分析结合实际值确定复合酶法改性膳食纤维的最佳工艺条件为:复合酶总量 1.73%, $m$ (纤维素酶): $m$ (木聚糖酶)=1:1.74,酶解温度 50℃,酶解时间 1.44 h,在此条件下 SDF 得率为 12.46%,IDF 得率为 85.12%。该优化方案能较准确地预测小米糠 DF 改性制备 SDF 的得率,且工艺操作简单,无需特殊设备,投资少,污染小,对于小米糠的综合利用及 SDF 的产业化具有一定的理论指导意义。

#### 参考文献:

- [1] FOSCHIA M, PERESSINI D, SENSIDONI A, et al. The effects of dietary fibre addition on the quality of common cereal products[J]. *Journal of Cereal Science*, 2013, 58:216.
- [2] 豁银强,汤尚文,张璐,等. 米糠膳食纤维的改性及其对功能特性影响的研究进展[J]. *粮食与饲料工业*, 2015(11):44.
- [3] 刘敬科,赵巍,刘莹莹,等. 小米糠膳食纤维制备工艺及通便特性的研究[J]. *食品科技*, 2014, 39(2):177.
- [4] 朱玉,郭利娜,楚佳希,等. 酶法改性对小米糠膳食纤维体外胆固醇吸附活性的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(19):211.
- [5] 康丽君,寇芳,夏甜天,等. 超声-微波协同酶法改性小米糠膳食纤维及工艺优化[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(23):221.
- [6] 康丽君,寇芳,沈蒙,等. 响应面试验优化小米糠膳食纤维改性工艺及其结构分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(2):240.
- [7] 郑红艳,范超敏,钟耕,等. 小米麸皮膳食纤维提取工艺的研究[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(3):262.
- [8] BRUMMER Y, KAVIANI M, TOSH S M. Structural and functional characteristics of dietary fibre in beans, lentils, peas and chickpeas[J]. *Food Research International*, 2015, 67:117.
- [9] 胡叶碧,王璋. 纤维素酶和木聚糖酶对玉米皮膳食纤维组成和功能特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2006, 27(11):103.
- [10] 黄冬云. 米糠膳食纤维的酶法改性及功能性研究[D]. 无锡:江南大学, 2014.
- [11] 张荣,任清,罗宇. 小米可溶性膳食纤维提取及其理化性质分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(2):69.



引用格式:王培远,李雁楠,李韶丹,等.类沸石咪唑酯骨架化合物 ZIF-67 的超声波辅助快速合成及其超级电容性能研究[J].轻工学报,2017,32(5):24-31.

中图分类号:O631.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.004

文章编号:2096-1553(2017)05-0024-08

# 类沸石咪唑酯骨架化合物 ZIF-67 的超声波辅助快速合成及其超级电容性能研究

## Research on ultrasonic assisted rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) and its supercapacitor performance

王培远,李雁楠,李韶丹,周超,孙淑敏

WANG Pei-yuan, LI Yan-nan, LI Shao-dan, ZHOU Chao, SUN Shu-min

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

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

### 关键词:

ZIF-67; 超声波辅助合成; 超级电容性

### Key words:

ZIF-67; ultrasonic assisted synthesis; supercapacitor performance

**摘要:**通过超声波辅助的方法,在较短时间内合成大量粒径可控的 ZIF-67 材料.利用 XRD 和 SEM 对合成的 ZIF-67 进行结构表征和形貌分析,并对其进行氮气等温吸脱附测试,结果表明:该方法制备的 ZIF-67 具有更高的结晶度、规整的菱形十二面体形貌,以及较高的孔隙度和比表面积.将其作为超级电容器电极材料,利用循环伏安、恒流充放电等电化学测试方法研究其电化学性能,结果表明:当电流密度为 0.5 A/g 时,超声波辅助合成的 ZIF-67 比电容为 93 F/g,大于静置条件下合成的 ZIF-67;当电流密度为 1 A/g 时,超声波辅助合成的 ZIF-67 充放电循环 1000 次后,其电容保持率为 98.6%,具有优异的循环稳定性.

收稿日期:2016-10-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21301159);河南省教育厅重点项目(15A150083)

作者简介:王培远(1979—),男,河南省南乐县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为电化学电极材料.

通信作者:孙淑敏(1980—),女,河南省封丘县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能材料.



**Abstract:** A large amount of size tunable zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) was synthesized in a short time with ultrasonic assisted method. The structure and morphology of synthesized materials were characterized with XRD and SEM. Nitrogen adsorption-desorption technique was also used to characterize the synthesized ZIF-67. Results showed that the ZIF-67 prepared by this method had higher crystallinity, regular rhombic dodecahedral morphology, and higher porosity and specific surface area. As supercapacitor electrode materials, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge (GCD) measurements were carried out to test the electrochemical performance of synthesized materials. The results showed that ZIF-67 synthesized by ultrasonic assisted method delivered a specific capacitance of 93 F/g at 0.5 A/g, which was much higher than that of ZIF-67 synthesized under static condition. When current density was 1 A/g, the specific capacitance of ZIF-67 synthesized by ultrasonic assisted method could be retained to 98.6% of the initial value after 1000 cycles, demonstrating the excellent cycling stability.

## 0 引言

类沸石咪唑酯骨架化合物 ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) 是一类新型的多孔性配位聚合物 PCPs (porous coordination polymers) 或金属有机骨架材料 MOFs (metal-organic frameworks), 通过将其咪唑环上的 N 原子络合到二价过渡金属离子上而形成具有类沸石拓扑结构的多孔晶体材料<sup>[1-2]</sup>. 这种材料的特殊结构使其具有较高的结晶性、较窄的孔径分布、大比表面积、良好的热稳定性和化学稳定性<sup>[3]</sup>. 因此, ZIFs 已被广泛应用于气体吸附<sup>[4-7]</sup>、分离<sup>[8-11]</sup>、多相催化<sup>[12-13]</sup>、化学传感<sup>[14]</sup>、药物输运<sup>[15]</sup> 等领域. ZIF-67 是由  $\text{Co}^{2+}$  与 2-甲基咪唑间的络合作用而自组装形成的超分子微孔网络结构材料. ZIF-67 中  $\text{Co}^{2+}$  能提供丰富的氧化还原活性位点, 其多孔结构和较高的比表面积也有利于电子和离子传递. 因此, ZIF-67 较适合用作超级电容器电极材料.

自 R. Banerjee 等<sup>[4]</sup> 通过高通量溶剂热法首次合成 ZIF-67 后, 该材料的合成受到许多学者的广泛关注. X. Guo 等<sup>[16]</sup> 研究了不同钴源与 2-甲基咪唑在 120 °C 条件下水热反应对 ZIF-67 合成的影响. Q. Shi 等<sup>[17]</sup> 通过蒸汽相辅助法于 120 °C 条件下反应 24 h 合成了 ZIF-67. J. Shao 等<sup>[18]</sup> 在室温条件甲醇体系中反应

24 h 合成了 ZIF-67. J. Qian 等<sup>[19]</sup> 在室温条件下于水溶液中反应 6 h 制得了 ZIF-67 晶体. H. Zhang 等<sup>[20]</sup> 通过无溶剂固相研磨与微波辐照法合成了 ZIF-67. 但是上述几种合成方法均存在耗时长、产物结晶性差、产量低等问题, 因此寻找一种快速且可大量合成 ZIF-67 的方法显得尤为迫切. 本文拟通过超声波辅助的方法, 在较短时间内合成大量颗粒形貌可控、粒径可控、结晶良好的 ZIF-67 材料, 然后通过对其超级电容性能的研究验证该合成方法的可行性.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:  $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产; 2-甲基咪唑 (分析纯), 百灵威科技有限公司产; 无水甲醇 (分析纯), 天津市风船化学试剂科技有限公司产; 泡沫镍 (工业品), 太原力源锂电科技中心产; PTFE (工业品), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产; 科琴黑 (工业品), 上海翠科化工有限公司产.

主要仪器: D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司产; ASAP-2020 型气体吸附测试仪, 美国麦克公司产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 日本电子公司产; CHI-

660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产.

## 1.2 实验方法

**1.2.1 超声辅助合成 ZIF-67** 将一定量的  $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2-甲基咪唑分别溶于无水甲醇中,在超声辅助条件下将两者混合反应一定时间即可合成单分散 ZIF-67 菱形十二面体颗粒.具体实验过程如下:称取  $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.91 g) 和 2-甲基咪唑 (3.28 g) 分别溶于 250 mL 无水甲醇中,在超声波作用(频率为 45 kHz,功率 300 W)下将 2-甲基咪唑溶液缓慢倒入  $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液中,再于 25 °C 条件下继续超声反应 1 h,经无水甲醇离心洗涤 3 次,60 °C 真空干燥 5 h 后,即可得到约 0.5 g 上述材料(命名为 U-ZIF-67).将利用常规静置方法<sup>[18]</sup>分别反应 1 h 和 24 h 的合成材料作对照,分别命名为 S-ZIF-67(1 h) 和 S-ZIF-67(24 h).

**1.2.2 材料的表征** 利用 XRD 和 SEM 对所合成的材料进行结构表征和形貌分析.采用氮气等温吸附仪在 77 K 下对材料进行氮气等温吸脱附测试;使用电化学工作站,采用三电极体系,对其电化学性质进行测试<sup>[21-22]</sup>.工作电极的制备过程如下:以不同条件下合成的 ZIF-67 为活性物质,  $m(\text{活性物质}) : m(\text{导电剂(科琴黑)}) : m(\text{粘结剂(PTFE)}) = 8 : 1 : 1$ ,加少量无水乙醇搅拌制成浆料,将其涂覆在面积为  $1 \text{ cm}^2$  的泡沫镍集流体上,于 100 °C 下干燥 4 h;随后在室温条件下以 10 MPa 压力保持 30 s 压片,控制每个电极片上活性材料的负载量约为 5 mg;铂片为辅助电极,饱和甘汞为参比电极,电解液为 2 mol/L KOH.材料的比电容根据恒流充放电曲线按照下式计算

$$C = It / \Delta V$$

其中,  $C$  为比电容/( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $I$  为电流密度/( $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $t$  为放电时间/s,  $\Delta V$  为电位窗口/V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 U-ZIF-67 的结构分析

图 1 为 U-ZIF-67 与对照组的 XRD 图.由图 1 可以看出,U-ZIF-67 与对照组两种材料均在  $2\theta$  为  $7.3^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 14.7^\circ, 16.4^\circ, 18.0^\circ, 22.1^\circ, 24.4^\circ, 25.5^\circ, 26.6^\circ, 29.6^\circ, 30.5^\circ, 31.4^\circ$  和  $32.3^\circ$  位置显示出可归属为 ZIF-67 的特征衍射峰,这些衍射峰对应于其 (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (224), (134), (044), (334), (244) 和 (235) 晶面,测试数据与 ZIF-67 单晶 XRD 模拟谱图完全重合.此外,U-ZIF-67 的衍射峰强明显高于 S-ZIF-67(1 h) 和 S-ZIF-67(24 h),这说明超声辅助条件下合成的 U-ZIF-67 较静置条件下的合成材料具有更高的结晶度.

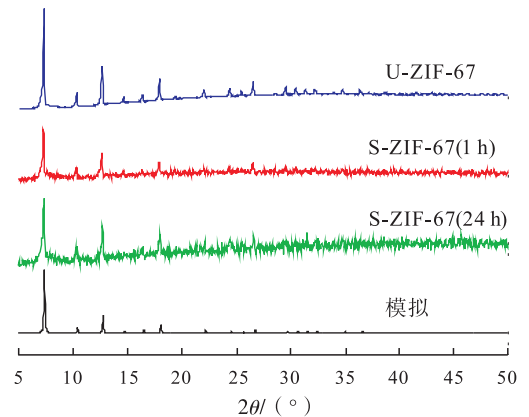


图 1 U-ZIF-67 与对照组的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of U-ZIF-67

with different conditions

### 2.2 U-ZIF-67 的形貌分析

图 2 为 U-ZIF-67 与对照组的 SEM 图.从图 2a) 和 b) 中可以看出,U-ZIF-67 为菱形十二面体,其平均尺寸为  $1.5 \mu\text{m}$ .与图 2c) 和图 2d) 比较,S-ZIF-67(1 h) 晶体表面有较多缺损,且尺寸不均一,这进一步表明超声波辅助条件下合成的 U-ZIF-67 具有更好的结晶度,

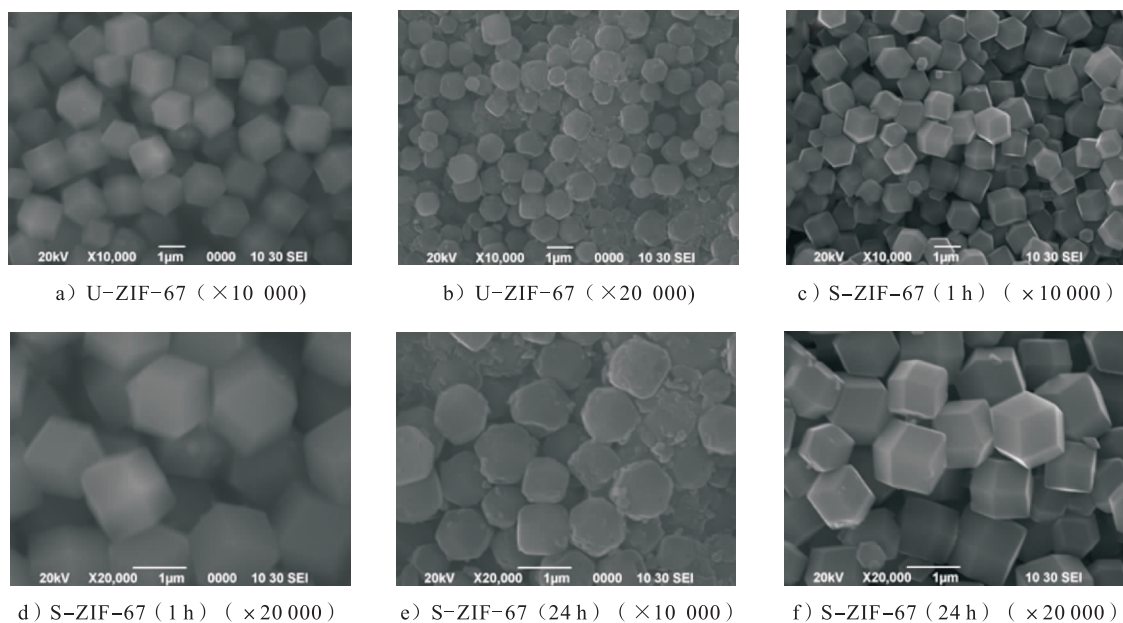


图 2 U-ZIF-67 与对照组的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of U-ZIF-67 synthesized with different conditions

这与前述 XRD 结果是一致的;对照组 S-ZIF-67(24 h)和 U-ZIF-67(见图 2e)和图 2f))呈现出类似的规整的菱形十二面体形貌. 快速合成的 U-ZIF-67 具有较好的结晶性归因于合成过程中超声波的空化作用<sup>[23-25]</sup>, 超声波所产生的强烈的温度、压力变化和液流扰动有助于加速 ZIF-67 的晶体生长.

图 3 为不同反应时间合成的 U-ZIF-67 的 SEM 图. 从图 3 中可以看出, 超声时间小于等于 10 min 时, 合成的 U-ZIF-67 呈球形, 且尺寸小于 1  $\mu\text{m}$ (见图 3a)—图 3d)); 超声时间为 30 min 时, 合成的 U-ZIF-67 接近菱形多面体, 尺寸约为 1  $\mu\text{m}$ (见图 3e)和图 3f)); 超声时间增加至 1 h 时, 合成的 U-ZIF-67 生长为规整的菱形十二面体结构(见图 2a)和图 2b)); 继续增加超声反应时间至 120 min, 合成的 U-ZIF-67 菱形多面体形貌被破坏, 晶体表面附着细小颗粒(见图 3g)和图 3h)). 以上结果表明, 超声处理时间对 U-ZIF-67 的形貌和结晶度有较大影响, 当超声时间为 1 h 时, 所合成的 U-ZIF-67 形貌和结晶度较好.

### 2.3 U-ZIF-67 的孔道性质分析

图 4 为 U-ZIF-67 的氮气吸-脱附曲线和孔径分布曲线. 从图 4 中可以看出, U-ZIF-67 呈现出典型的 I 型吸附曲线, 在较低的压力下吸附量急剧增加, 说明 U-ZIF-67 存在发达的微孔结构. 由 HK 算法得出孔径数据为 1.16 nm 和 1.86 nm, 比表面积 1288  $\text{m}^2/\text{g}$ , 总孔隙容 0.69  $\text{cm}^3/\text{g}$ . 较高的孔隙度和比表面积将有助于提高其作为超级电容器电极材料的电化学性能.

### 2.4 U-ZIF-67 的电化学性能分析

图 5a)为扫描速率 100  $\text{mV}/\text{s}$  下 U-ZIF-67 与对照组的循环伏安曲线. 由图 5a)可以看出, U-ZIF-67 与对照组两种材料显示出相似的成对氧化还原峰型, 0.13 V 和 0.22 V 的峰电位对应于电解液中  $\text{OH}^-$  参与的  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  法拉第氧化还原反应, 这表明 U-ZIF-67 具有明显的赝电容特性. 图中 U-ZIF-67 的循环伏安曲线的面积大于 S-ZIF-67, 说明 U-ZIF-67 较 S-ZIF-67 具有更大的比电容. 图 5b)为不同扫描速率下 U-ZIF-67 的循环伏安曲线. 由

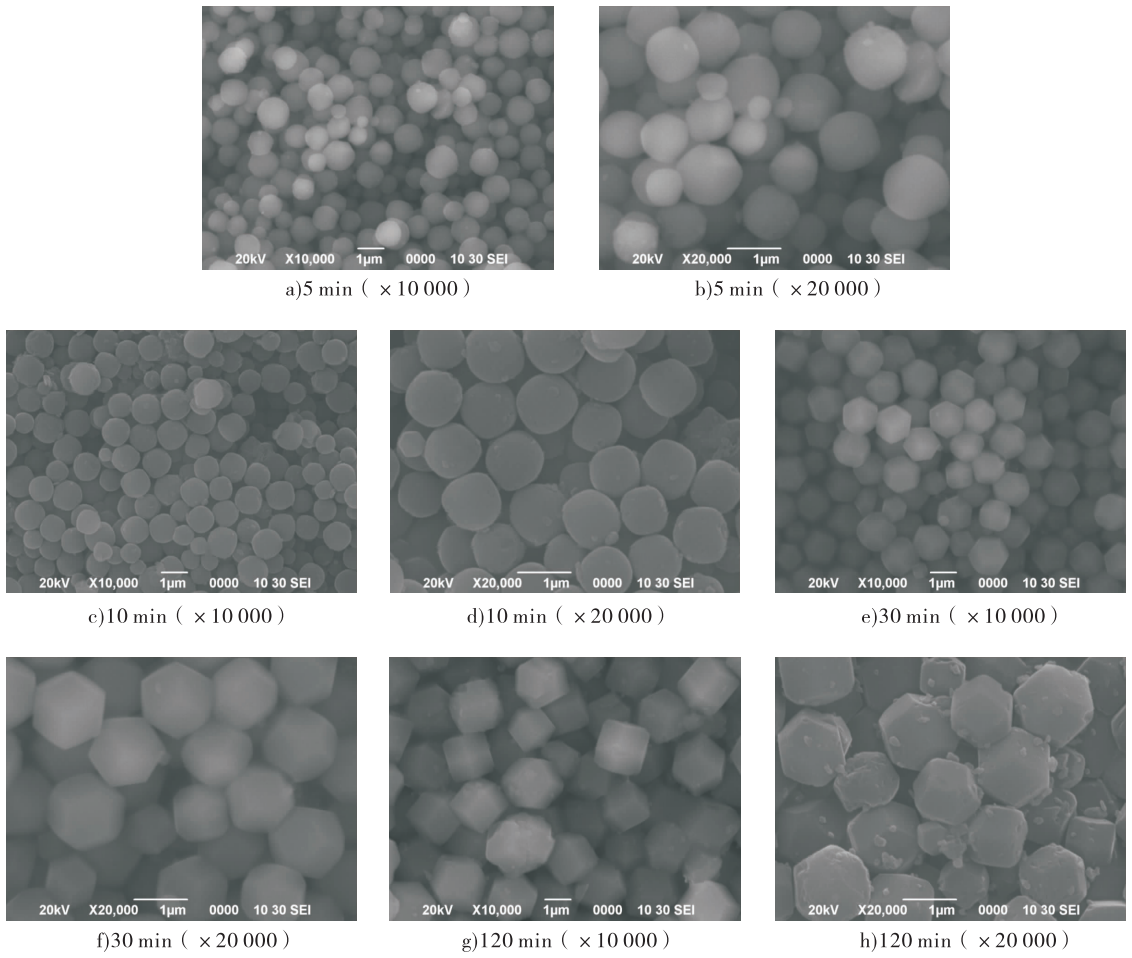


图3 不同反应时间合成的U-ZIF-67的SEM图

Fig.3 SEM images of U-ZIF-67 synthesized with various reaction times

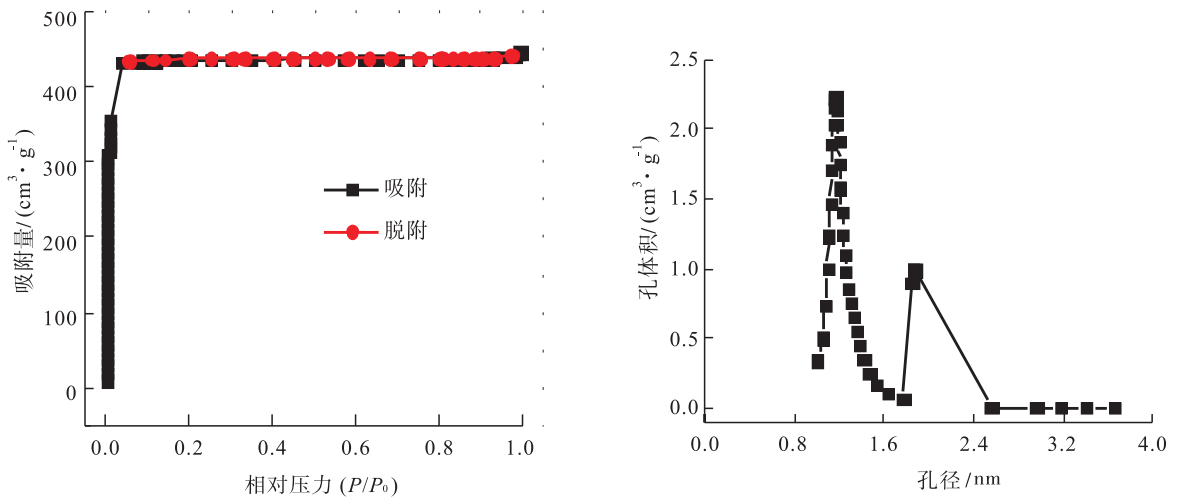


图4 U-ZIF-67的氮气吸-脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve of U-ZIF-67

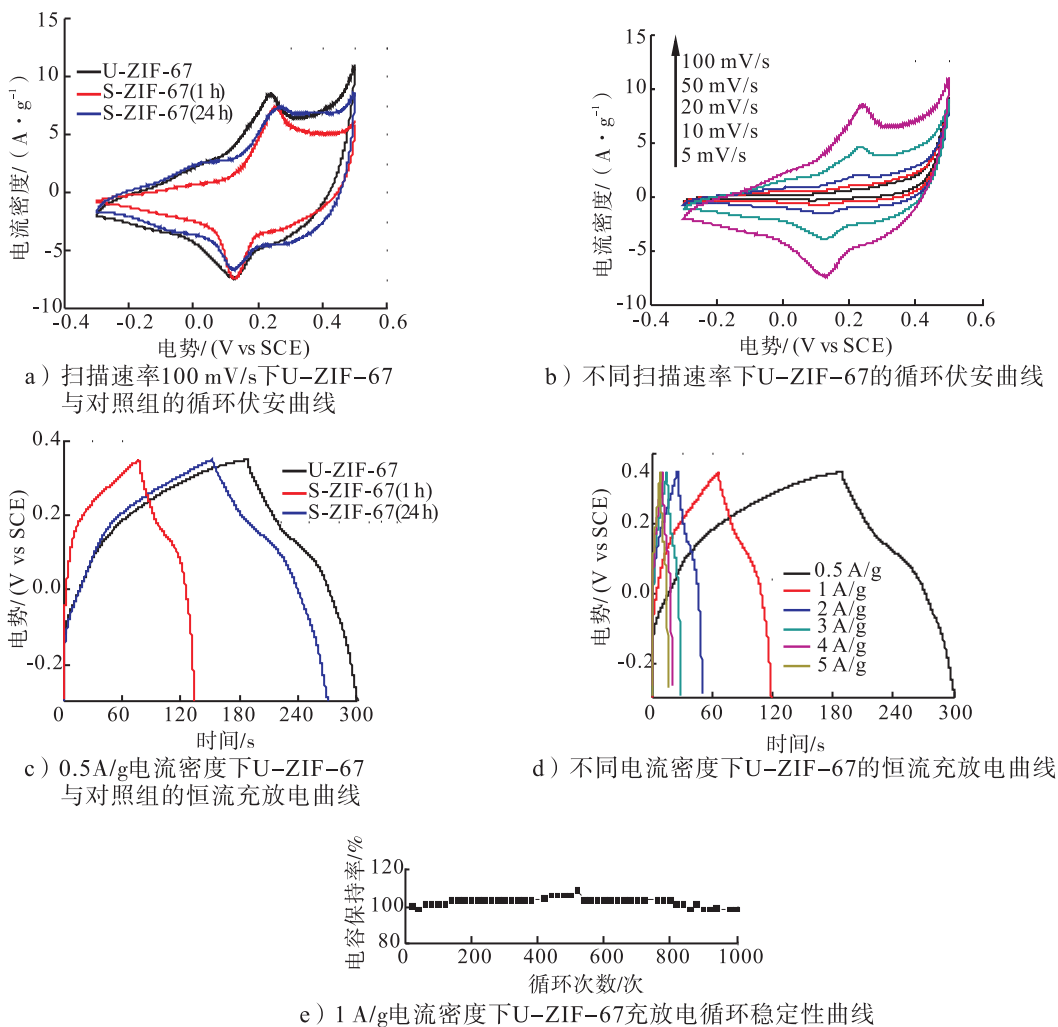


图5 U-ZIF-67 的电化学性能

Fig. 5 The electrochemical performance of U-ZIF-67

图5b)可以看出,各条曲线几乎保持了相同的形状,且在每个电压逆转时电流都能快速地响应,曲线积分面积也随扫描速率的增加逐渐增大,说明U-ZIF-67具有优异的电化学特性.图5c)为0.5 A/g电流密度下U-ZIF-67与对照组的恒流充放电曲线.根据图5c)可计算出相应的比电容,U-ZIF-67的比电容为93 F/g,高于S-ZIF-67(1 h)(45 F/g)和S-ZIF-67(24 h)(82 F/g).图5d)为不同电流密度下U-ZIF-67的恒流充放电曲线.根据图5d)可计算出其对应的比电容分别为93 F/g,88 F/g,77 F/g,69 F/g,64 F/g,63 F/g. U-ZIF-67具有较好的电容性能归因于其存在有利于电子传

递的1~2 nm范围微孔孔径分布、高孔隙率和大比表面积.图5e)为在1 A/g电流密度下U-ZIF-67充放电循环稳定性曲线.由图5e)可以看出,U-ZIF-67充放电循环1000次后容量保持率为98.6%,表现出优异的循环稳定性.

### 3 结论

本文采用超声波辅助的方法在较短时间内合成了大量粒径可控、结晶良好的ZIF-67材料.当超声时间为1 h时,可获得大量平均尺寸为1.5  $\mu\text{m}$ 的规整菱形正十二面体ZIF-67颗粒;将其作为超级电容器电极材料,在0.5 A/g电流密度下,其比电容为93 F/g,大于静置条件

下合成的 ZIF-67 材料; 在 1 A/g 电流密度下, 充放电循环 1000 次后, 其电容保持率为 98.6%, 具有优异的 ZIF-67 循环稳定性. 该研究为快速合成性能优异的电极材料提供了一种可行的方法.

### 参考文献:

- [1] PARK K S, NI Z, COTE A P, et al. From the cover: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103 (27): 10186.
- [2] 孙淑敏, 王培远, 吴琼. 共价有机骨架材料应用研究进展 [J]. *轻工学报*, 2016, 31(3): 21.
- [3] PHAN A, DOONAN C J, URIBE-ROMO F J, et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(1): 58.
- [4] BANERJEE R, PHAN A, WANG B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture [J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939.
- [5] ASSFOUR B, LEONI S, SEIFERT G. Hydrogen adsorption sites in zeolite imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-11 [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (31): 13381.
- [6] GADIPELLI S, GUO Z X. Tuning of ZIF-derived carbon with high activity, nitrogen functionality, and yield—A case for superior CO<sub>2</sub> capture [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(12): 2123.
- [7] 刘克峰, 任丹妮, 孙辉, 等. ZIF-8 的合成、表征及正己烷吸附性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37 (10): 1856.
- [8] LI Y S, LIANG F Y, BUX H, et al. Molecular sieve membrane: Supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(3): 558.
- [9] LI Y, LIANG F, BUX H, et al. Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 354(1): 48.
- [10] LAI L S, YEONG Y F, LAU K K, et al. Synthesis of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF)-8 membrane and its process optimization study in separation of CO<sub>2</sub> from natural gas [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, 92(2): 420.
- [11] 侯丹丹, 刘大欢, 阳庆元, 等. 金属-有机骨架材料在气体膜分离中的研究进展 [J]. *化工进展*, 2015, 34(8): 2907.
- [12] YANG L, YU L, SUN M, et al. Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 54: 86.
- [13] CHIZALLET C, LAZARE S, BAZER-BACHI D, et al. Catalysis of transesterification by a non-functionalized metal-organic framework: Acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (35): 12365.
- [14] MA W, JIANG Q, YU P, et al. Zeolitic imidazolate framework-based electrochemical biosensor for in vivo electrochemical measurements [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(15): 7550.
- [15] 马艾华, 胡庭维, 贾庆明, 等. 金属-有机骨架用于各类药物的控释载体 [J]. *功能材料*, 2016, 47(3): 33.
- [16] GUO X, XING T, LOU Y, et al. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 235: 107.
- [17] SHI Q, CHEN Z, SONG Z, et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion

- and an investigation of their tribological behaviors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(3): 672.
- [18] SHAO J, WAN Z, LIU H, et al. Metal organic frameworks-derived  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow dodecahedrons with controllable interiors as outstanding anodes for Li storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(31): 12194.
- [19] QIAN J, SUN F, QIN L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals [J]. *Materials Letters*, 2012, 82(9): 220.
- [20] ZHANG H, ZHONG J, ZHOU G, et al. Microwave-assisted solvent-free synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016: 1.
- [21] SUN S, WANG S, XIA T, et al. Hydrothermal synthesis of a  $\text{MnOOH}$ /three-dimensional reduced graphene oxide composite and its electrochemical properties for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 20944.
- [22] SHEN W. Time and temperature dependent multiple hierarchical  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  for high-performance supercapacitors [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(17): 7469.
- [23] SUN S, SHEN W, WANG P, et al. Ultrasound assisted morphological control of mesoporous silica with improved lysozyme adsorption [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 23: 21.
- [24] SEOANE B, ZAMARO J M, TELLEZ C, et al. Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20) [J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(9): 3103.
- [25] CHEN B, YANG Z, ZHU Y, et al. Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 16811.



引用格式:陈迪明. 多尺度孔道型金属 - 有机框架材料气体储存与分离功能研究进展[J]. 轻工学报,2017,32(5):32 - 41.

中图分类号:O658 文献标识码:A

DOI:10. 3969/j. issn. 2096 - 1553. 2017. 5. 005

文章编号:2096 - 1553(2017)05 - 0032 - 10

# 多尺度孔道型金属 - 有机框架材料 气体储存与分离功能研究进展

## Research progress of multi-scale porous metal-organic frameworks materials for gas storage and separation

陈迪明

CHEN Di-ming

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

Key Laboratory of Surface & Interface Science of He'nan Province, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

**摘要:**综述了具有气体吸附和分离功能的多尺度孔道型金属 - 有机框架(MOFs)材料的研究背景及其在 CO<sub>2</sub> 储存、分离和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体储存方面的应用. 指出,具有不同孔道性质的 MOFs 材料对 CO<sub>2</sub> 的储存与分离及 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体储存方面的影响不同,可以通过控制 MOFs 材料孔道的尺寸、形状、孔道内的官能团来准确地控制其性能;同时,借助单晶衍射技术与原位表征手段(例如原位粉末衍射及红外光谱)可以考察合成材料的构效关系,从而指导 MOFs 材料的性能优化. 然而,部分 MOFs 材料的水稳定性较差,如果使用含有疏水基团的有机配体及高价态的金属簇(例如 Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> 等)作为 MOFs 分子基构筑单元的方式,有望增强 MOFs 材料的水稳定性; MOFs 材料对专一气体的吸附选择性还有待提升,或可通过设计合成具有动态吸附行为的 MOFs 材料得以实现. 此外,利用分子模拟技术,未来有望真正地将材料的结构与功能提到设计层面,以节约研究成本.

**关键词:**  
多尺度孔道型材料;  
金属 - 有机框架;气  
体储存;气体分离

**Key words:**  
multi-scale porous  
material; metal-organic  
framework;  
gas storage;  
gas separation

收稿日期:2017 - 04 - 24

基金项目:国家自然科学基金项目(21601160)

作者简介:陈迪明(1987—),男,山东省临沂市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为功能金属 - 有机框架材料.



**Abstract:** The research progress of porous metal-organic frameworks (MOFs) materials that target for the gas storage and separation was introduced, and its application in CO<sub>2</sub> storage/separation and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas storage was summarized. It was pointed out that MOFs materials with different pore properties had different effects on CO<sub>2</sub> storage and separation and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas storage, the performance of the composites could be controlled by controlling the size, shape and functional groups of the MOFs materials. At the same time, the structure-activity relationship of the synthesized material by means of single crystal diffraction technique and in situ characterization so as to optimize the performance of MOFs materials. However, most MOFs materials have poor water stability, which could be improved by using an organic ligand containing a hydrophobic group and a high-valent metal cluster (e.g., Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, etc.) as a molecular-based building unit of MOFs materials. The adsorption selectivity of MOFs materials to specific gas had a large room for improvement, and this problem could be achieved by designing and synthesizing MOFs materials with dynamic adsorption behavior. In addition, the use of molecular simulation technology could really put the structure and function of the material to the design level in the future, thus saving experimental costs.

## 0 引言

多尺度孔材料在能源、化工生产与环保等众多领域均发挥着重要的作用,是化学、材料和化工及其交叉学科研究的重要领域,因此,各类不同孔径分布的多孔材料引起了研究者的广泛关注<sup>[1]</sup>. 金属-有机框架 MOFs (metal-organic frameworks) 材料是近 20 年发展起来的一种无机-有机杂化的超分子材料,是由无机次级构筑单元 SBUs (secondary building units, 包括金属或金属簇单元) 与有机连接子通过配位自组装构建的具有长程有序结构的晶态材料<sup>[2]</sup>. 作为一种新的晶态材料, MOFs 材料具有结构可精确确定、较大的比表面积、结构可设计性和孔结构可修饰性等特点,它涉及无机化学、配位化学、物理化学、有机化学、晶体工程学、超分子化学、材料化学、生物化学和拓扑学等多个学科,是这些学科交叉的产物<sup>[3]</sup>. 该材料在许多领域具有潜在的应用前景,包括能源气体的存储与分离、环境相关的(光)催化和污染物的吸附,无机离子和有机小分子的识别、荧光发光材料与光电智能响应器件的制备等<sup>[4]</sup>. 因此,设计合成具有新颖结构和功能的金属-有机框架是当前研究的热点之一. 本文拟对具有气体吸附和分离功能的多尺度孔道型 MOFs 材料的研究背

景和其在 CO<sub>2</sub> 储存与分离及 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体储存方面的应用进行综述,以期 MOFs 材料性能的优化及进一步拓展 MOFs 材料的功能应用提供指导方向.

## 1 金属-有机框架研究背景

金属离子或金属簇与有机配体自组装而形成的一类具有一维、二维或三维的高度长程有序且具有一定空洞结构的化合物被称为金属-有机框架(见图 1). 金属-有机框架在最早的时候也被称为配位聚合物,是从配位化学和沸石化学衍生而来的. 1964 年, J. C. Bailar 教授发表的一篇关于金属离子与有机配体构筑的聚合物结构的文献中最早使用了配位聚合物这一概念<sup>[5]</sup>. 1972 年,通过 X-射线单晶衍射确定的普鲁士蓝(Prussian Blue)被认为是第一个具有三维结构的网格型配位聚合物<sup>[6]</sup>. 1989 年, B.

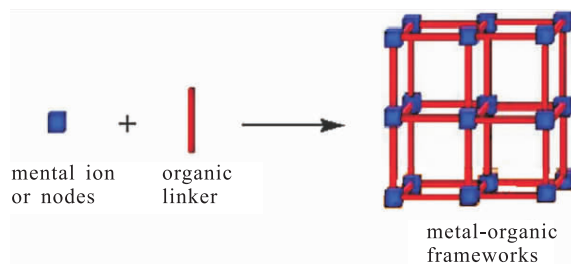


图 1 金属-有机框架的组成

Fig. 1 The composing of MOFs

F. Hoskins 等<sup>[7]</sup>首次将“构筑模块”在无机网络结构中的理论拓展到有机、金属有机化合物和配位聚合物领域,开创了设计配位聚合物晶体工程的先河,为配位聚合物的发展奠定了基础.

1995年, O. M. Yaghi 等<sup>[8]</sup>首次提出了 MOFs 的概念. 1998年, S. Kitagawa 等<sup>[9]</sup>对配位聚合物进行了系统的综述,并提出了“三代论”的观点,将动态金属有机框架称为第三代配位聚合物,也叫做柔性配位聚合物(soft coordination polymer)、智能型配位聚合物(smart coordination polymer)或者刺激响应的配位聚合物(stimulus-response coordination polymer),这是动态配位聚合物概念的首次亮相. 具有动态结构的金属-有机框架材料开始引起人们的关注. 最具有里程碑意义的工作是1999年关于两个配位聚合物的报道: 1) 香港大学的 S. S. Y. Chui 等<sup>[10]</sup>在 Science 上报道了一个由均苯三酸(tma)和铜离子构筑的三维多孔金属-有机框架化合物 HKUST-1:  $[Cu_3(tma)_2(H_2O)_3]$ , 该化合物含有孔径为 1 nm 左右的三维孔道体系; 2) O. M. Yaghi 等<sup>[11]</sup>报道了孔径为  $12.9 \times 10^{-10}$  m 的金属-有机框架化合物 MOF-5:  $[Zn_4O(BDC)_3(DMF)_8]$ , (BDC = 1,4-dicarboxybenzene, DMF = N,N-Dimethylformamide) 在空

气中加热到 300 °C, 结构的高度刚性使得它在脱除客体分子后仍能保持主体框架的稳定, Langmuir 比表面积高达 3000 m<sup>2</sup>/g. 金属-有机框架化合物 HKUST-1 和 MOF-5 凭着其坚固而较大的孔隙率、很高的比表面积引起了科学家们极大的研究兴趣. 至此, 金属-有机框架作为一种新材料, 引发的研究日益增多.

与其他传统的多孔材料(如沸石、活性炭、分子筛等)相比, 金属-有机框架材料具有更高的合成可设计性和性能可调节性(见图 2)<sup>[12-19]</sup>. 这可以归因于以下几点: 1) MOFs 材料通常是由金属节点与有机连接子构成的, 而金属节点与配体的选择是无穷的, 因此可以根据功能的需求来选择合适的构筑模块; 2) 由于金属-有机框架材料可以通过多种合成方法获得, 因此, 可以利用该优势来制备一系列具有不同形貌与颗粒尺寸的 MOFs 材料, 例如 MOFs 纳米材料、MOFs 膜材料, 以及制备具有核壳结构的 MOFs 材料等; 3) 可以利用拓扑导向合成法, 使用具有特定几何构型的金属簇, 通过改变有机配体的长度和所含有的功能基团来制备具有相同或相似拓扑构型的 MOFs 材料; 4) 可以通过原位金属/配体交换法、后修饰合成法和原位复合法来制备功能复合化的 MOFs 材料.

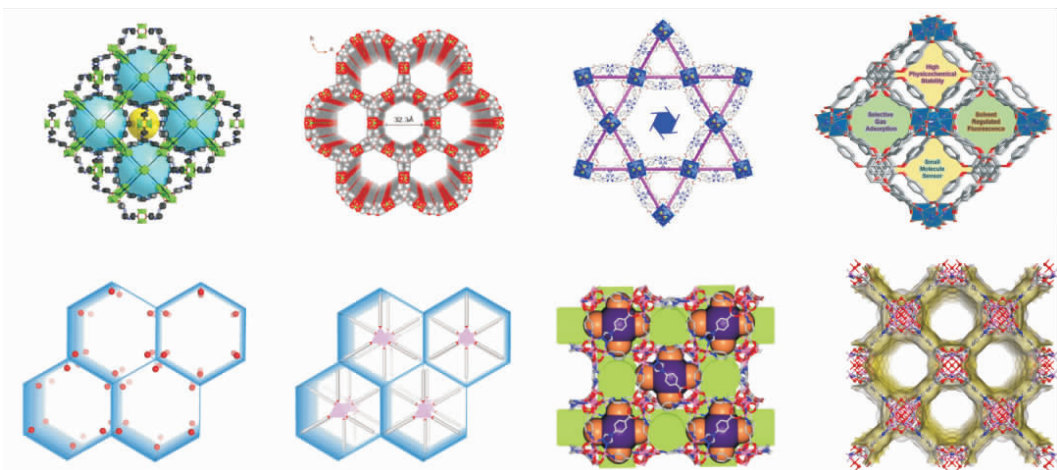


图 2 具有多尺度孔道型金属-有机框架材料<sup>[12-19]</sup>

Fig. 2 The multi-scale porous MOFs<sup>[12-19]</sup>

## 2 多尺度孔道型金属-有机框架在气体吸附与分离领域的应用

### 2.1 CO<sub>2</sub> 的储存与分离

近些年来,随着全球经济的快速增长和工业的迅速发展,大量的 CO<sub>2</sub> 被排放到大气中,导致大气中 CO<sub>2</sub> 浓度急剧升高. CO<sub>2</sub> 被称为温室气体,是全球气候变暖的罪魁祸首. 全球气候变暖将会导致海平面上升和世界范围内的气候变化,因此,怎样降低大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度成为一个世界性的难题. 另外,减少天然气中 CO<sub>2</sub> 含量也具有十分重要的意义,因为大量 CO<sub>2</sub> 的存在会导致天然气不能完全燃烧. 而 CO<sub>2</sub> 的捕获与封装是一种减少 CO<sub>2</sub> 排放量的可行性策略. 基于上述考虑,有必要开发出一种新型的吸附材料,以实现 CO<sub>2</sub> 气体的捕获与储存<sup>[20]</sup>.

M. Du 等<sup>[21]</sup> 采用 4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)benzoate (tba) 作为有机桥连配体,通过溶剂热法得到了一个微孔 MOF 材料 [Cu(tba)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>,与以往报道的 MOFs 材料相比,此化合物吸附 CO<sub>2</sub> 较 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar/N<sub>2</sub> 等多种气体展现出广谱的、更高的选择性 (IAST 计算 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离结果: 41 ~ 68, 273 K; 33 ~ 51, 293 K). 通过超临界法,CO<sub>2</sub> 分子能够成功地被固定在 [Cu(tba)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的一维孔道中,在低温条件下获得了其单晶结构,第一次从实验和理论上验证了 CO<sub>2</sub> 在 MOFs 材料孔道中的吸附机理 (通过 Cδ + —H···Oδ—氢键和 CO<sub>2</sub> 分子之间

CO<sub>2</sub>δ—···δ + CO<sub>2</sub> 偶极联合相互作用,见图 3). 该研究表明,合适的孔道尺寸与孔壁环境对于 CO<sub>2</sub> 气体的选择性吸附分离具有至关重要的作用.

M. Chen 等<sup>[22]</sup> 以 4,4',4''-(苯基-1,3,5-三氧代)-苯甲酸为配体,与 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 反应,通过调节反应溶剂的种类得到了两个层状的互为超分子异构体的多孔配位聚合物 470-MOF 和 471-MOF (结构示意图见图 4). 它们具有相同的组分,却展现出不同的多孔结构. 吸附结果表明,470-MOF 和 471-MOF 在不同温度下表现出对 CO<sub>2</sub> 气体吸附的选择性差异,在 273 K 条件下,470-MOF 对 CO<sub>2</sub> 具有较高的选择性,而在 293 K 条件下,471-MOF 对 CO<sub>2</sub> 具有较高的选择性. 该研究表明,不同的孔道环境对不同温度下 CO<sub>2</sub> 的选择性分离有着重要的影响.

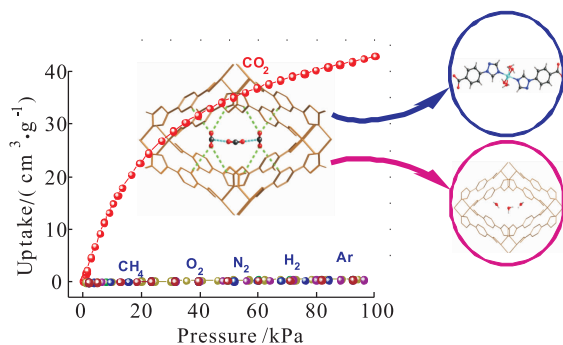


图 3 [Cu(tba)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的结构与其吸附等温线<sup>[21]</sup>

Fig. 3 The structure for the [Cu(tba)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and its sorption isotherms<sup>[21]</sup>

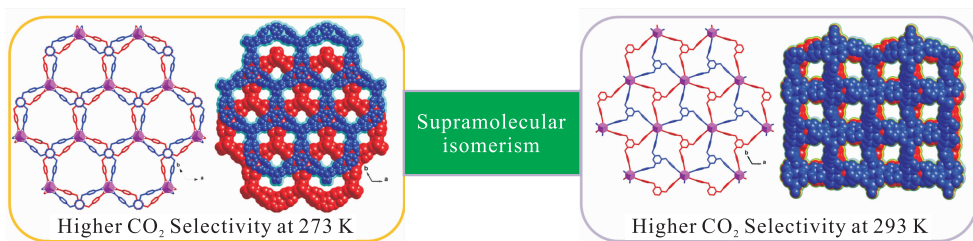


图 4 470-MOF 和 471-MOF 的结构示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 4 The structural representation for the 470-MOF and 471-MOF<sup>[22]</sup>

D. M. Chen 等<sup>[23]</sup>利用混合配体策略构筑了一例对湿气稳定的多孔荧光金属-有机框架材料. 该材料具有较好的水热稳定性和化学稳定性,且可以在脱除客体分子之后保持永久的孔性. 由于具备独特的微孔结构,该材料在低温条件下表现出独特的动态 CO<sub>2</sub> 吸附行为. 利用 IAST 理论对其气体的吸附选择性进行计算,结果显示,该材料在室温条件下表现出极高的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (127) 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (131) 的吸附选择性 (见图 5). 空气放置实验与吸附循环实验结果表明,该材料具有较好的水气抵御能力和循环能力. 作者通过蒙特卡罗模拟对该化合物的 CO<sub>2</sub> 吸附机理进行了理论计算,结果显示,孔道中的二甲胺阳离子能够在低吸附量时对 CO<sub>2</sub> 分子产生较强的束缚作用,而孔道内裸露的氮原子对 CO<sub>2</sub> 的储存容量具有较大的贡献.

X. Wang 等<sup>[24]</sup>利用两个具有不同功能基团但结构相似的三羧酸配体构筑了两例具有相同晶体学参数的金属-有机框架材料 476-MOF 和 477-MOF (见图 6). BET 测试结果显示,两个化合物具有相同的比表面积和孔体积,但二者对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力差异显著. 三嗪环修饰的

477-MOF 在室温条件下有着更高的 CO<sub>2</sub> 吸附量 (43.1 cm<sup>3</sup>/g vs 37.6 cm<sup>3</sup>/g) 和吸附焓值 (22 kJ/mol vs 20 kJ/mol),同时也具有更高的 CO<sub>2</sub> 选择吸附能力. 该研究表明,金属-有机框架中裸露的氮原子可以显著地提高对 CO<sub>2</sub> 气体的储存量和选择性吸附能力.

D. M. Chen 等<sup>[25]</sup>设计合成了一个具有三氮唑羧酸官能团共存的有机配体 HCPT (见图 7),通过溶剂调控的溶剂热反应构筑了两例具有新型结构的 Zn-MOFs 超分子异构体,并对其结构及部分性质进行了研究. 他们发现,MOFs 体系的能量与其框架的柔性和动态 CO<sub>2</sub> 吸附行为有着密切的关系. 具有较高能量的 MOFs 结构能在溶剂的诱导下向低能量的中间体发生可逆的结构转变,并且该中间体可以发生动态的 CO<sub>2</sub> 吸附行为;而具有较低能量的 MOFs 异构体既不能发生溶剂诱导的结构转变,也不能发生动态的 CO<sub>2</sub> 吸附行为.

## 2.2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的储存

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 是一种非常重要的工业气体原料,它在精细化学品的生产,以及电镀行业都有着广泛的用途. 但它的高活性 (高纯 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的安全压

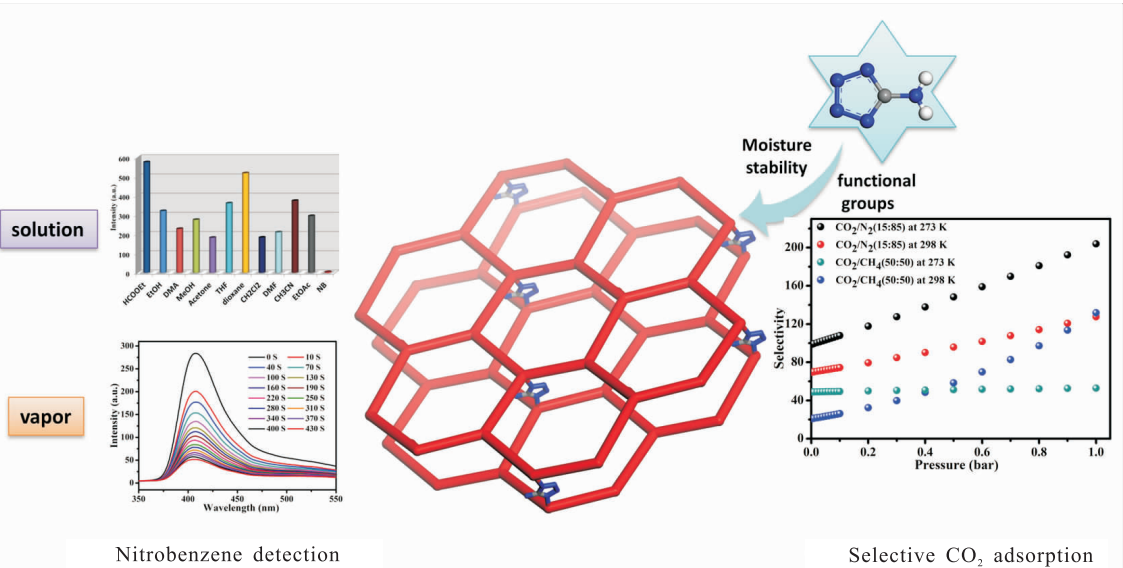


图 5 湿气稳定 MOFs 的拓扑简化图及其吸附分离比<sup>[23]</sup>

缩压力小于  $2.02 \times 10^5$  Pa) 限制了其存储与运输. 目前  $C_2H_2$  通常储存在含有丙酮或 DMF 的钢瓶中, 但该方法存在原料纯度低、储存容量低和储存效率低等缺点. 利用金属-有机框架材料在低压下实现  $C_2H_2$  的高效吸附和储存被证

实是一个可行的策略. 实验结果表明, 含有金属空位点和碱性氮原子的多孔金属-有机框架材料可以对  $C_2H_2$  气体产生较强的吸附作用力, 甚至在常温和低压条件下也可以达到对  $C_2H_2$  的饱和吸附<sup>[26]</sup>.

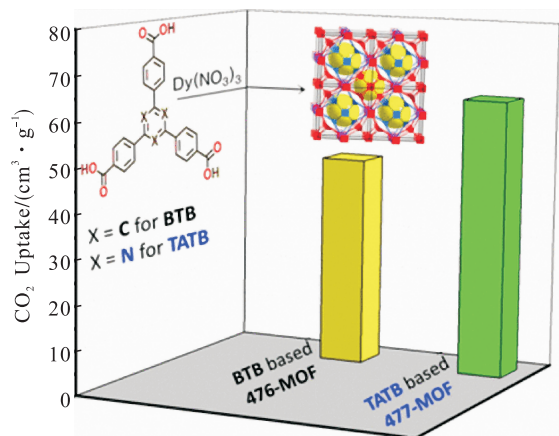


图6 476-MOF和477-MOF的拓扑简化图与  $CO_2$  吸附量(273 K)对比<sup>[24]</sup>

Fig. 6 The topological simplifications for the 476-MOF and 477-MOF and their corresponding  $CO_2$  adsorption (273 K) isotherms<sup>[24]</sup>

J. Pan 等<sup>[27]</sup> 设计合成了一例树枝状的四羧酸配体, 并选用双核铜作为金属单元, 得到了一例多孔的 MOFs 材料 FJI-H8 (见图 8). 该多孔材料在室温常压条件下对  $C_2H_2$  具有极高的吸附量 ( $224 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 295 K 和  $1.01 \times 10^5$  Pa 条件下), 优于以往报道的所有 MOFs 材料. 蒙特卡罗计算结果显示, 开放的金属位点与合适的孔道环境的协同作用使该材料具有极高的对  $C_2H_2$  的储存容量和较强的与  $C_2H_2$  结合的能力.

D. M. Chen 等<sup>[28]</sup> 利用两个具有不同电荷的双官能团有机配体构筑了两个具有相同晶体学参数的与拓扑学等同的金属-有机框架材料, 并系统地研究了它们对  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$  等气体的吸附行为 (见图 9). 结果表明, 含有硝酸根阳离子的 MOFs 材料具有更好的气体吸附能力,

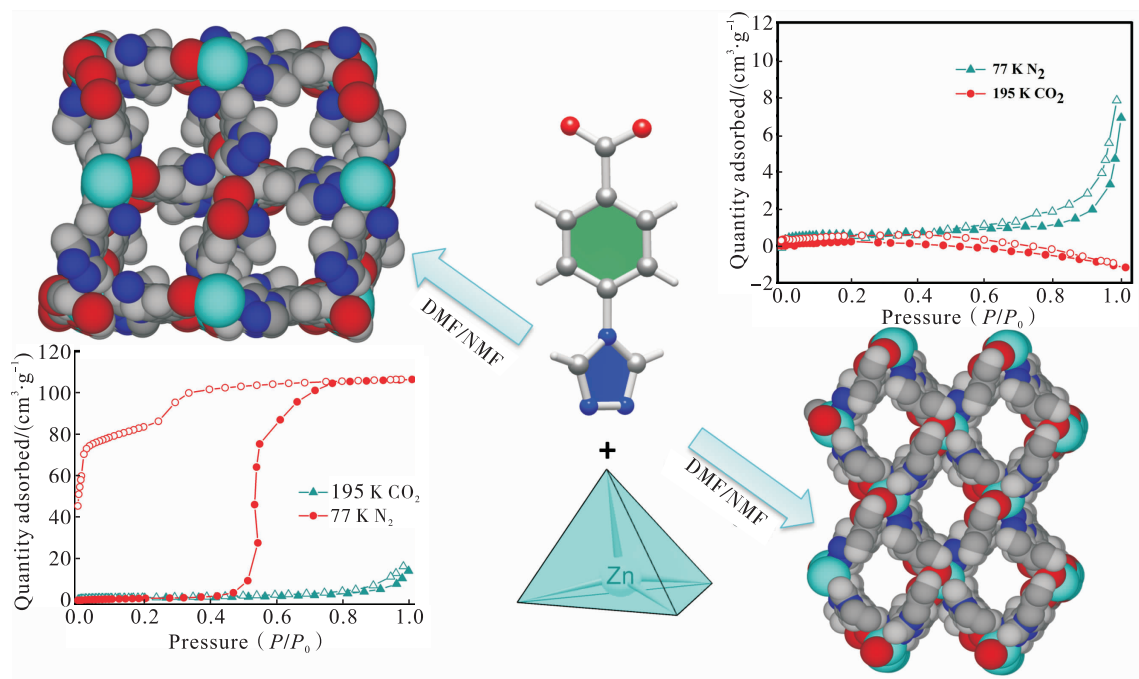


图7 由 HCPT 配体构筑的一对超分子异构体及其吸附等温线<sup>[25]</sup>

Fig. 7 The supermolecule isomers constructed from the HCPT ligand and their corresponding adsorption isotherms<sup>[25]</sup>

特别是对于酸性的  $C_2H_2$  气体分子. 值得注意的是, 虽然同构的阴离子 MOFs 材料具有更多的裸露氮原子, 但阳离子 MOFs 材料在室温条件下能够提高 88% 的  $C_2H_2$  吸附量. 利用 GCMC 理论模拟上述实验现象进行理论计算分析, 计算结果成功地对实验结果进行了预测和解释.

此外, D. M. Chen 等<sup>[29-33]</sup> 选择一个具有 MIL-88 拓扑结构的化合物作为初始结构模型, 通过在其孔道内插入不同的分子基支撑模块得到两个具有不同孔道尺度和官能团的 MOFs 材料, 并实现了对其水热稳定性与吸附性能的调控(见图 10). 研究结果表明, 在孔道

内修饰不饱和金属空位点虽然能提高气体分子与框架的作用力, 但较差的水热稳定性(在水中浸泡 1 min 之内框架即可完全垮塌)限制了其进一步研究的空间. 而利用三嗪三吡啶修饰孔道的 MOFs 材料则具有较好的水热稳定性与  $C_2H_2$  储存能力. 同时, 该材料具有较小的  $C_2H_2$  吸附焓值, 这说明该材料在  $C_2H_2$  释放过程中所需要的能耗较低, 因此在  $C_2H_2$  储存方面有着潜在的应用价值.

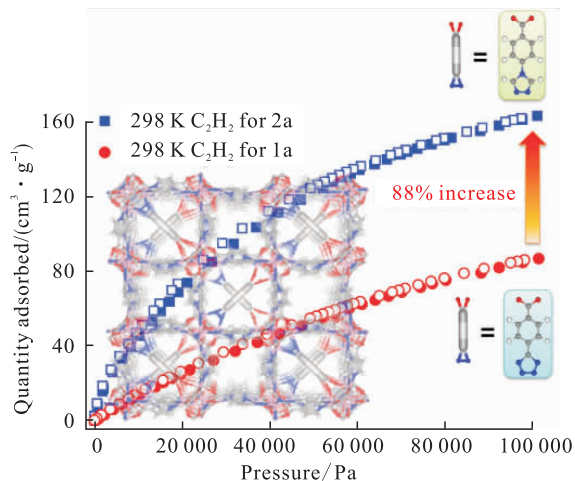
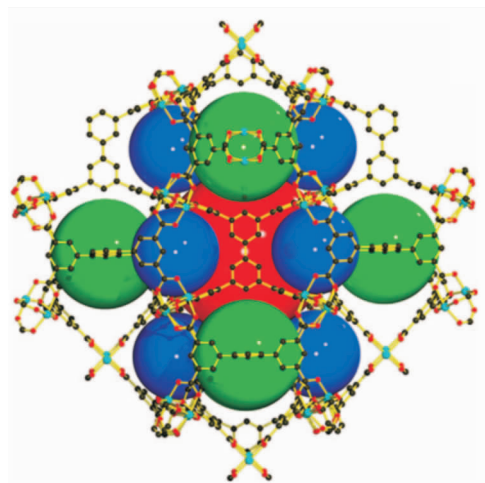


图 9 不同电荷配体构筑的具有相同结构的  
多孔材料及其相同条件下的吸附等温线<sup>[28]</sup>

Fig. 9 The porous materials building from different charged ligands with similar structure and their corresponding adsorption isotherms<sup>[28]</sup>

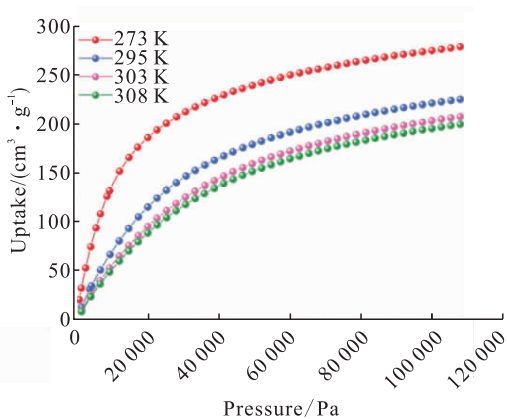


图 8 FJI-H8 的结构及其  $C_2H_2$   
吸附等温线<sup>[27]</sup>

Fig. 8 The crystal structure for FJI-H8 and  $C_2H_2$  adsorption isotherms<sup>[27]</sup>

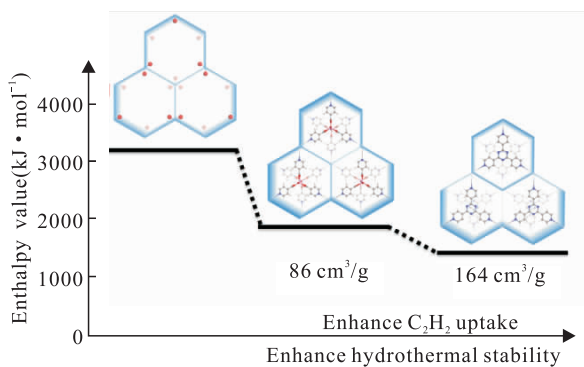


图 10 通过复合不同的支撑模块来  
提高  $C_2H_2$  的吸附量<sup>[29-33]</sup>

Fig. 10 Enhancing the  $C_2H_2$  uptake through incorporating different brackets<sup>[29-33]</sup>

### 3 结论与展望

本文综述了具有气体吸附和分离功能的多尺度孔道型 MOFs 材料研究背景及其在 CO<sub>2</sub> 的储存与分离、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体储存方面的应用. 现有研究表明, MOFs 具有结构多样性、高度可调节性和可剪裁性等特点, 可以简单地通过控制 MOFs 材料孔道的尺寸、形状与孔道内的官能团来准确地控制其性能; 基于 MOFs 的高度有序与晶态特性, 利用单晶衍射技术与原位表征手段(例如原位粉末衍射及红外光谱)可以考察合成材料的构效关系, 从而为 MOFs 材料的性能优化提供指导.

MOFs 材料在气体的储存与分离领域有着独特的优越性, 开展 MOFs 材料在能源气体的储存与分离方面的应用, 不仅有助于进一步拓展 MOFs 材料的功能应用, 对能源的合理储存与利用也具有重要意义. 基于已有研究, 笔者认为有些研究方向尚需进一步探讨: 一是目前大部分 MOFs 材料的水稳定性较差, 大大限制了其在气体储存与分离方面的应用, 如果使用含有疏水基团的有机配体及高价态的金属簇(例如 Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> 等)作为 MOFs 分子基构筑单元的方式, 或有望增强 MOFs 材料的水稳定性; 二是 MOFs 材料对专一气体的吸附选择性尚有较大的提升空间, 而这一问题或可通过设计合成具有动态吸附行为的 MOFs 材料得以实现; 三是随着分子模拟技术的发展, 未来可以真正地将材料的结构与功能提到设计层面, 做到模拟先于实验, 利用拓扑学原理与量化计算模拟来对设计材料的结构与性质进行预测, 从而避免繁琐的实验过程, 节省实验时间, 避免实验耗材的浪费.

#### 参考文献:

- [1] SEO J S, WHANG D, LEE H, et al. A homo-chiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis[J]. *Nature*, 2000, 404(6781):982.
- [2] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):869.
- [3] SONG L, ZHANG J, SUN L, et al. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6):7508.
- [4] JUAN-ALCAÑIZ J, GASCON J, KAPTEIJN F. Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(20):10102.
- [5] SPOKOYNY A M, KIM D, SUMREIN A, et al. Infinite coordination polymer nano-and microparticle structures [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5):1218.
- [6] BUSER H J, SCHWARZENBACH D, PETTER W, et al. The crystal structure of Prussian blue: Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O [J]. *Inorganic Chemistry*, 1977, 16(11):2704.
- [7] HOSKINS B F, ROBSON R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111(15):5962.
- [8] YAGHI O M, LI H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(41):10401.
- [9] KITAGAWA S, KONDO M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998, 71(8):1739.
- [10] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, et al. A chemically functionalizable nanoporous

- material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  [J]. *Science*, 1999, 283(5405):1148.
- [11] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials [J]. *Nature*, 2003, 423(6941):705.
- [12] DU M, LI C P, LIU C S, et al. Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257(7):1282.
- [13] DU M, CHEN M, WANG X, et al. Versatile mesoporous DyIII coordination framework for highly efficient trapping of diverse pollutants [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(14):7074.
- [14] DU M, WANG X, CHEN M, et al. Ligand symmetry modulation for designing a mesoporous metal-organic framework: dual reactivity to transition and lanthanide metals for enhanced functionalization [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2015, 21(27):9713.
- [15] CHEN M, ZHAO H, SAÑUDO E C, et al. Two isostructural coordination polymers showing diverse magnetic behaviors: weak coupling (niii) and an ordered array of single-chain magnets (CoII) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(8):3715.
- [16] LI C P, CHEN J, LIU C S, et al. Dynamic structural transformations of coordination supramolecular systems upon exogenous stimulation [J]. *Chem Commun*, 2015, 51:2768.
- [17] DU M, CHEN M, YANG X G, et al. A channel-type mesoporous In (III)-carboxylate coordination framework with high physicochemical stability for use as an electrode material in supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25):9828.
- [18] CHEN M, SAÑUDO E C, JIMÉNEZ E, et al. Lanthanide-organic coordination frameworks showing new 5-connected network topology and 3D ordered array of single-molecular magnet behavior in the Dy case [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(13):6708.
- [19] LIU C S, CHEN M, TIAN J Y, et al. Metal-organic framework supported on processable polymer matrix by in situ copolymerization for enhanced iron (III) detection [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2017, 23(16):3885.
- [20] LI J R, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):869.
- [21] DU M, LI C P, CHEN M, et al. Divergent kinetic and thermodynamic hydration of a porous Cu (II) coordination polymer with exclusive CO<sub>2</sub> sorption selectivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31):10906.
- [22] CHEN M, ZHAO H, LIU C S, et al. Template-directed construction of conformational supramolecular isomers for bilayer porous metal-organic frameworks with distinct gas sorption behaviors [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(27):6014.
- [23] CHEN D M, TIAN J Y, CHEN M, et al. Moisture-stable Zn (II) metal-organic framework as a multifunctional platform for highly efficient CO<sub>2</sub> capture and nitro pollutant vapor detection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28):18043.
- [24] WANG X, CHEN M, DU M. A clear insight into the distinguishing CO<sub>2</sub> capture by two isostructural DyIII-carboxylate coordination frameworks [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(13):6352.
- [25] CHEN D M, TIAN J Y, FANG S M, et al. Two isomeric Zn-based metal-organic frameworks constructed from a bifunctional triazolate-carboxylate tecton exhibiting distinct gas sorption behaviors [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18



- (14):2579.
- [26] WU H, GONG Q, OLSON D H, et al. Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2):836.
- [27] PANG J, JIANG F, WU M, et al. A porous metal-organic framework with ultrahigh acetylene uptake capacity under ambient conditions [J]. *Nature Communications*, 2015(6):7575.
- [28] CHEN D M, TIAN J Y, LIU C S, et al. Inside back cover: charge control in two isostructural anionic/cationic coordination frameworks for enhanced acetylene capture [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2016, 22(42):15151.
- [29] CHEN D M, TIAN J Y, LIU C S, et al. A bracket approach to improve the stability and gas sorption performance of a metal-organic framework via in situ incorporating the size-matching molecular building blocks [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(54):8413.
- [30] CHEN D M, ZHANG N N, TIAN J Y, et al. Pore modulation of metal-organic frameworks towards enhanced hydrothermal stability and acetylene uptake via incorporation of different functional brackets [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10):4861.
- [31] CHEN D M, TIAN J Y, LIU C S. Ligand symmetry modulation for designing mixed-ligand metal-organic frameworks: gas sorption and luminescence sensing properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(17):8892.
- [32] CHEN D M, ZHANG N N, LIU C S, et al. A mixed-cluster approach for building a highly porous cobalt (II) isonicotinic acid framework: gas sorption properties and computational analyses [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(5):2379.
- [33] CHEN D M, ZHANG N N, TIAN J Y, et al. Quest for the Ncb-type metal-organic framework platform: a bifunctional ligand approach meets net topology needs [J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(13):7328.



引用格式:康利平,王伶俐,王海燕,等. 具有择优取向的 GaN 粉末的制备与性能研究[J]. 轻工学报,2017,32(5):42-48.

中图分类号:TB34 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.006

文章编号:2096-1553(2017)05-0042-07

# 具有择优取向的 GaN 粉末的制备与性能研究

## Research on preparation and performance of Gallium nitride powder with preferred orientation

康利平,王伶俐,王海燕,张晓冬,王永强

KANG Li-ping, WANG Ling-li, WANG Hai-yan, ZHANG Xiao-dong, WANG Yong-qiang

### 关键词:

III-V 族半导体; GaN 粉末; 择优取向; 发光性能; 蓝移

郑州轻工业学院 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450002

College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### Key words:

III-V semiconductor; Gallium nitride powder; preferred orientation; luminescence performance; blue shift

摘要:采用管式炉通以流动氨气煅烧 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的方法制备六方纤锌矿 GaN,利用 XRD, SEM, TEM 对所制备的 GaN 的结构、形貌进行表征和分析,使用荧光光度计采集 GaN 的光致发光光谱进行发光性能研究. 结果表明, GaN 具有(002)择优取向,其颗粒外形和尺寸均与原料相似,系由几十纳米的晶片团聚而成的棒状颗粒所组成; GaN 的近带边发射峰为 346 nm(3.584 eV),相比较块材的近带边发射峰有 19 nm(187 meV)的蓝移.

收稿日期:2017-03-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51302250);郑州市科技局前沿科技研究与发展项目(141PQYJS552);郑州轻工业学院校内科研基金项目(2013XJJ010)

作者简介:康利平(1980—),女,河南省安阳市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为功能材料与器件.

通信作者:王海燕(1979—),女,河南省开封市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为发光材料与器件.

**Abstract:** The hexagonal wurtzite Gallium nitride (GaN) was prepared by calcining  $\beta$  gallium oxide ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in flowing ammonia. The XRD, SEM and TEM were employed to investigate the structure and morphology. The photoluminescence (PL) spectroscopy was used to collect photoluminescence spectroscopy of GaN perform the luminous property. The measurement results revealed that the obtained GaN had preferred orientation of (002), and the rod shape and grain size of GaN powders were similar to those of raw gallium oxide which were agglomerates of tens nanometers flake crystallites. The near-edge emission at 346 nm (3.584 eV) of Gallium nitride powders had a blue shift of 19 nm (187 meV) than that of bulk GaN material.

## 0 引言

第三代半导体的代表——氮化镓 (GaN) 由于具有 3.39 eV 的室温宽带隙、高发光效率和较低的温度猝灭效应,在蓝光、紫外发光、紫外检测等领域具有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 目前,制备 GaN 薄膜所用的基片大多是蓝宝石<sup>[2-5]</sup>,但蓝宝石与 GaN 之间存在严重的晶格失配和热膨胀系数差异,会导致基片与薄膜之间存在较大的应力,进而可能引起器件的失效. 因此,采用晶格和热膨胀完全匹配的单晶 GaN 晶圆作为基片制作 GaN 薄膜器件是理想的选择. 单晶 GaN 基片尚处于研发阶段,均相外延法生长晶圆和 CVD 法制备 GaN 薄膜等都需要高纯度 GaN 粉末原料,这使得 GaN 粉末的制备和性能检测成为当前的研究热点.

H. Zhang 等<sup>[6]</sup>采用高温 (650 °C) 煅烧不锈钢高压釜中的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 混合物的方法合成了灰色的 GaN 粉末, M. Drygas 等<sup>[7]</sup>在多种非氧气氛中热解镓酰亚胺制得了具有高比表面积的 GaN 纳米粉,但已有研究均未对 GaN 的光致发光性能进行分析和研究. 高温氮化是制备 GaN 粉末的比较简单、廉价的方法, W. S. Jung 等<sup>[8]</sup>在流动氨气中加热覆盖在硅晶圆上的 GaOOH · xH<sub>2</sub>O 制得了基片上的 GaN 颗粒,并研究了  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化为 GaN 的反应机制,但该制备过程反应激烈,用时超过 7 d,而且并未涉及 GaN 光学性能的研究. 本文拟采用在流动氨

气中煅烧氧化镓 ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末的方法来制备 GaN,并研究其光致发光性能,以期得到可供生长单晶晶圆使用的高纯 GaN,为单晶 GaN 的生长及其发光性能的调控提供指导.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与仪器

主要材料: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (分析纯),国药控股有限公司产;液氨 (分析纯),北京普莱克斯气体有限公司产;氩气 Ar (分析纯),北京普莱克斯气体有限公司产.

主要仪器:D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD),德国 BRUKER 公司产;JSM - 6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM),JEM - 2100 (UHR) 型透射电子显微镜 (TEM),日本电子株式会社产;FL3 型荧光光度计 (PL),Horiba 公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 GaN 的制备** 准确称取 0.25 g  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末均匀平铺于石英坩埚中,并将坩埚置于管式炉的中心位置. 常温下,炉管中先通入 5 min 的氩气以排出炉管中的空气,随后持续通以氨气和氩气的混合气体 ( $V(\text{NH}_3) : V(\text{Ar}) = 1 : 2, 100 \text{ mL/min}$ ). 以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C (873 K),然后以 5 °C/min 的速率升温至反应温度,反应温度分别为 850 °C, 875 °C, 900 °C 和 925 °C,并保持反应时间 30 min. 为节约成本,当温度降到 600 °C 时,管内改通氩气,直至常温,即得到淡黄色的 GaN

粉末.

**1.2.2 表征** 将部分 GaN 样品在石英研钵中磨细之后,利用 XRD 研究样品的结构;Cu-K $\alpha$  辐射,波长 0.541 84 nm,60 kV,80 mA;通过 SEM 观察样品的表面形貌;将粉末分散于酒精之中,利用 TEM 进一步观察样品单个颗粒的形貌和选区电子衍射(SAED)情况;使用荧光光度计采集样品的光致发光光谱(PL).

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为不同煅烧温度下合成的 GaN 粉末样品的 XRD 图谱.由图 1 可以看出,在 850  $^{\circ}\text{C}$  和 875  $^{\circ}\text{C}$  条件下制得的粉末样品是六方纤锌矿 GaN(PDF 卡号 65-3410,  $a = 0.3173 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5158 \text{ nm}$ ) 和单斜  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (PDF 卡号 43-1012) 的混合物,而在 900  $^{\circ}\text{C}$  和 925  $^{\circ}\text{C}$  温度下煅烧制得的粉末样品,则为较纯的六方纤锌矿 GaN 结构.虽然图谱中并未出现  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的衍射峰,但由于 XRD 的精度与测量方法等原因,不能排除这两个样品中存在少量氧元素的可能性;同时应该注意到,随着煅烧温度的升高,来

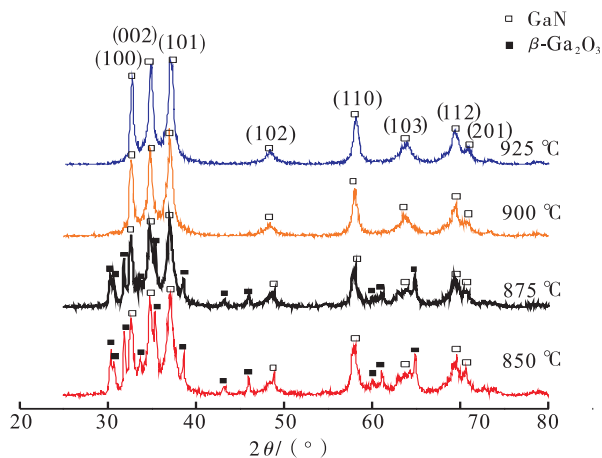


图 1 不同煅烧温度下 GaN 粉末样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GaN powder annealed at different temperatures

自(002)晶面的衍射峰的强度相比其他衍射峰有微弱优势(由第三强变为第二强或并列第一),这说明在样品中可能存在一定程度的(002)晶面择优取向(类似单晶或薄膜的结构特征)<sup>[9-11]</sup>,并且该择优取向随煅烧温度的升高有增强的趋势.

经过去背底和峰拟合处理后,可以把 XRD 图谱中三强线的半高宽代入谢乐公式( $t = \lambda / B \cos \theta$ ),粗略估算样品的平均晶粒尺度,结果见表 1(括号中的数字是误差范围).由表 1 可知,随煅烧温度的升高,样品中 GaN 相的平均晶粒尺寸基本呈逐渐变大趋势;而样品整体的晶粒尺寸随煅烧温度升高而减小.这是由于随着煅烧温度的升高,大颗粒的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  向小颗粒的 GaN 转变的程度逐步加深,即粉末样品平均晶粒尺寸也随之下降.

表 1 谢乐公式估算样品的晶粒尺寸

Table 1 The crystallite size of samples calculated by Schelrrer formula

序号	煅烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	粉末样品的平均晶粒尺寸/nm	GaN 相的平均晶粒尺寸/nm
1	850	310(12)	69(4)
2	875	275(21)	118(3)
3	900	118(2)	118(2)
4	925	126(2)	126(2)

### 2.2 形貌分析

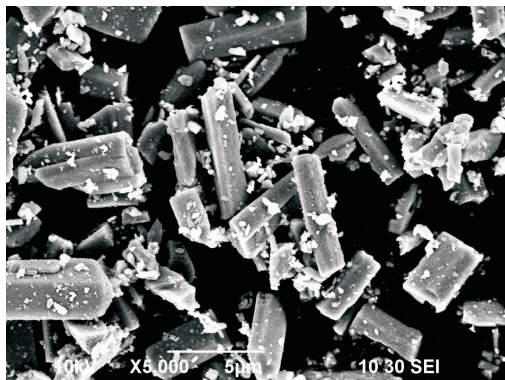
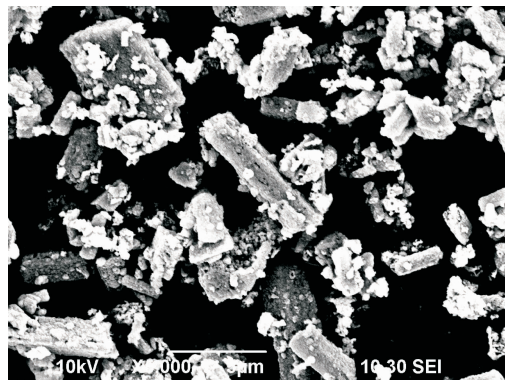
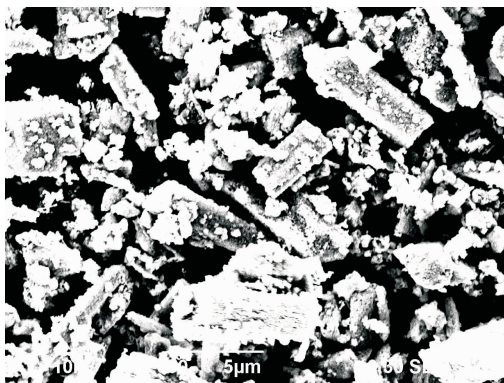
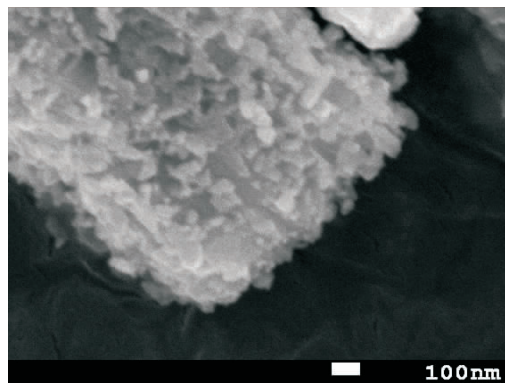
图 2a)~c) 为原始材料  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  与 900  $^{\circ}\text{C}$  和 875  $^{\circ}\text{C}$  煅烧温度条件下所得粉末样品的 SEM 图(放大倍数均为 5000 倍).由图 2a)~c) 可以看出,样品的晶粒尺寸分布在几十 nm 到几  $\mu\text{m}$  的较宽的范围,有大量  $\mu\text{m}$  级的棒状颗粒,另有少量 nm 级晶粒附着在棒的表面.为了看清棒状颗粒的细节,拍摄了 900  $^{\circ}\text{C}$  条件下所得样品的 30 000 倍 SEM 图片,见图 2d).由图 2d) 可以看出,这些棒状颗粒是由粒径约 100 nm 的小晶粒团聚形成,这与用谢乐公式分

析的结果基本相符. 通过图 2b)~c) 与图 2a) 的比较可以发现,无论是外形还是大小,GaN 样品的颗粒(并非晶粒)与原材料  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  均极为相似,因此可以推断,在煅烧反应过程中, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  向 GaN 转化的中间产物应为固相的  $\text{GaO}_x\text{N}_y$  而非气相的  $\text{Ga}_2\text{O}$ ,文献[8,12]也支持该观点.从棒状颗粒表面向内部逐步进行的原位转化,使得 GaN 的颗粒保留了原材料的外形,这可能是 GaN 晶粒(002)面择优取向的原因之一.

为了进一步分析 GaN 样品的晶粒形态、粒度和择优取向情况,对 925 °C 条件下的煅烧样品进行 TEM,HRTEM 和 SAED 检测,结果如图 3 所示.由图 3a)可以看出,GaN 样品表现为由几十 nm 的片状晶粒团聚而成的不规则体.由图 3b)可以清晰地看到,平行等距排列的衍射

条纹,测量可得相邻两个条纹之间的距离约为 0.258 6 nm,这与(002)面的晶面间距 0.258 8 nm 非常接近.插图原位电子衍射照片显示衍射花样为不连续的同心圆环,说明 GaN 是多晶样品,但晶粒不是严格的随机取向,结合 HRTEM 中测量的晶面间距数据,可知样品出现了一定的(002)择优取向;由图 3c)中各衍射圆环的直径之比可以计算出对应的晶面间距的比值,查 PDF 卡片可知,该样品的衍射花样是 GaN,与 XRD 图谱的分析结果一致.图 3c)中给出了各衍射圆环对应的晶面指数.

由负离子配位多面体生长基元理论模型<sup>[13]</sup>可知:强极性晶面生长速度快,而弱极性晶面生长速度慢,因此晶粒的外表面倾向于展现弱极性面<sup>[14]</sup>.在六方纤锌矿 GaN 结构框架中,由氮元素取代  $\text{GaO}_4$  四面体中的氧而生成的

a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $\times 5\,000$ b) 900 °C 煅烧样品  $\times 5\,000$ c) 875 °C 煅烧样品  $\times 5\,000$ d) 900 °C 煅烧样品  $\times 30\,000$ 图 2  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  与 900 °C 和 875 °C 煅烧样品的 SEM 图Fig. 2 SEM pictures of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , GaN samples annealed at 900 °C and 875 °C

[Ga - N4]<sup>8-</sup>四面体被认为是 GaN 的生长基元. 由于 [Ga - N4]<sup>8-</sup>四面体的顶点在(110)面上, (110)面表现出更高的表面能和较强的极性; 而 [Ga - N4]<sup>8-</sup>四面体的面平行于(002)面, 故(002)面表现出较低的表面能和较弱的极性, 所以在 GaN 晶粒氮化生长过程中, (002)面倾向于表现为晶粒的外表面, 晶粒应呈现六角片状. 这些晶粒附着在棒状颗粒的外面, 使 XRD 图谱显示出择优取向.

### 2.3 荧光光谱分析

图 4a) 为 925 °C, 900 °C 和 875 °C 温度下煅烧所得样品的室温光致发光光谱 (PL), 激发光源为波长为 294 nm 的紫外光.

从图 4a) 看出, 所得样品在 320 nm 到 400 nm 的范围内有一个明显的宽发光峰, 强度最大点大约位于 360 nm 左右. 对 925 °C 和 875 °C 煅烧所得样品的 PL 曲线进行高斯分峰拟合, 结果如图 4b) 和图 4c) 所示, 900 °C 样品的分峰拟合结果与 925 °C 的极为相似, 故没有给出. 由图 4b) 和图 4c) 可以看出, 拟合曲线与原始曲线重合度较好, 表明分峰结果合理可信. 由图 4b) 可以看出, 925 °C 条件下煅烧所得样品的 PL 曲线可分为 4 个高斯峰, 峰顶分别位于 346 nm (3.584 eV), 364 nm (3.407 eV), 365 nm (3.397 eV) 和 398 nm (3.116 eV). 而 GaN 块材的近带边发射本征峰为 365 nm (3.390 eV),

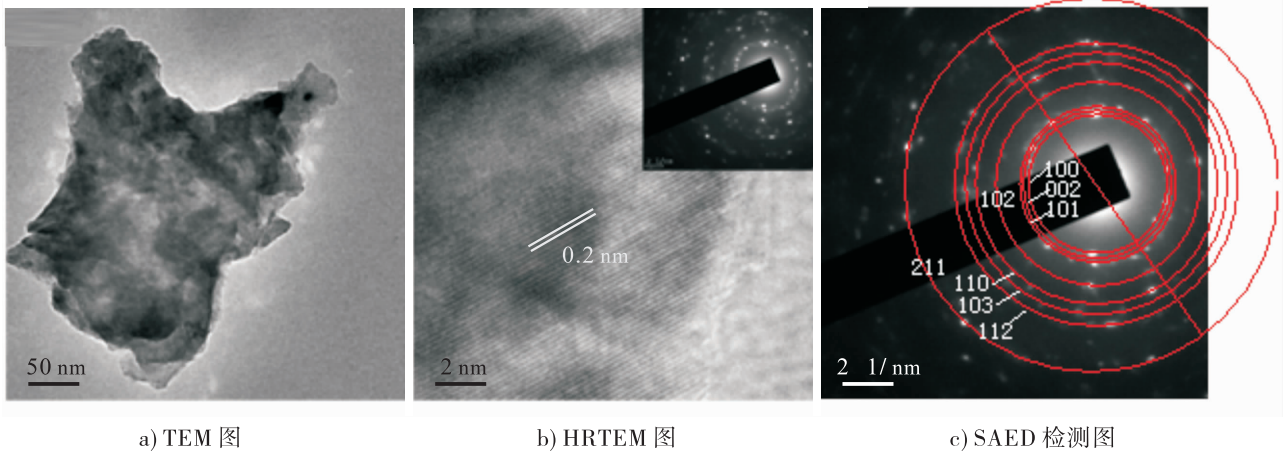


图 3 925 °C 条件下煅烧样品的 TEM 图、HRTEM 图及其 SAED 检测图

Fig. 3 TEM, HRTEM and SAED images of the samples at 925 °C

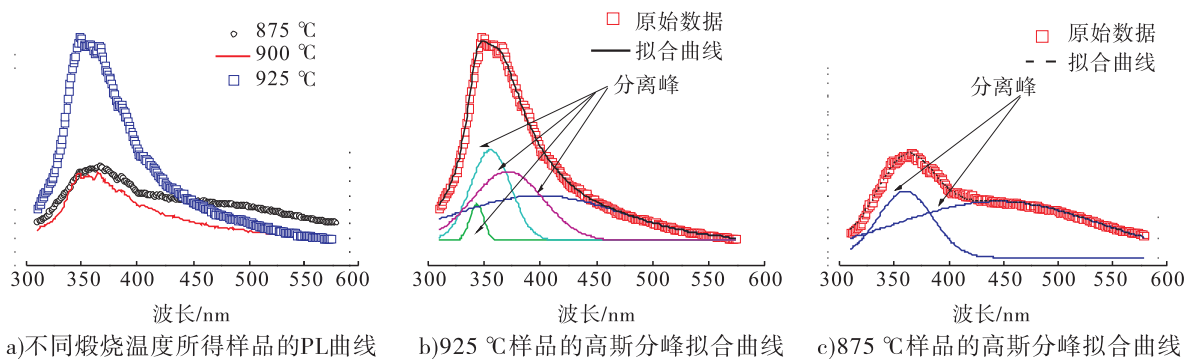


图 4 不同煅烧温度所得样品的 PL 曲线与 925 °C 和 875 °C 条件下煅烧样品的高斯分峰拟合曲线

Fig. 4 PL curves of samples at different temperatures and fitted curve graphs of the samples at 925 °C and 875 °C

925 °C 样品的 346 nm 峰应该是蓝移的近带边发射;样品存在一定程度的(002)面择优取向(即材料的无序度降低),可能是蓝移 19 nm (187 meV)的缘故<sup>[10]</sup>. 925 °C 条件下煅烧所得样品的 364 nm 和 365 nm 的两个峰与其近带边峰的能量差值分别为 177 meV 和 187 meV,这两个峰可能是电子在浅施主能级与价带之间跃迁而发射的,施主是多余的氧杂质(来自原料 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[15]</sup>. 中心大约在 398 nm 的宽而弱的峰是与缺陷能级相关的发射,而常见的由碳杂质引起的黄带发射<sup>[16-18]</sup>却并未观察到.

875 °C 煅烧所得样品的 PL 曲线分为两个高斯峰: 360 nm (3.444 eV) 和 445 nm (2.787 eV). 360 nm 的峰可以归属于 GaN 的近带边发射峰,而与浅施主能级相关的两个峰,由于样品含氧量增多,强度降低并且展宽、红移<sup>[20]</sup>,与缺陷能级的发射峰合并为一个 445 nm 的散漫峰.

### 3 结论

通过在管式炉通以流动氨气煅烧  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 这种简单经济的方法制得了六方纤锌矿 GaN. XRD, SEM 和 TEM 的检测结果表明,所得 GaN 样品具有(002)择优取向, GaN 的颗粒外形和尺寸均与原料  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相似,说明  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 GaN 转化的中间产物应为固相的 GaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 而非气相的 Ga<sub>2</sub>O,这也是 GaN 出现择优取向的原因之一. PL 检测结果显示,所得 GaN 样品的近带边发射峰为 346 nm (3.584 eV),比 GaN 块材的近带边发射峰有 19 nm (187 meV) 的蓝移,这是由于择优取向使材料的无序度降低造成的. 本文的研究结果为单晶 GaN 的生长及其发光性能的调控提供了一定的理论依据和参考.

### 参考文献:

- [1] BERHANE A M, JEONG K Y, BODROG Z, et al. Bright room-temperature single-photon emission from defects in gallium nitride [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(12): 1605092.
- [2] POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, YAKIMOV E B, et al. Electrical, optical, and structural properties of GaN films prepared by hydride vapor phase epitaxy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617: 200.
- [3] SCHOLZ F, MEISCH T, CALIEBE M, et al. Growth and doping of semipolar GaN grown on patterned sapphire substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 405: 97.
- [4] MOTAMEDI P, DALILI N, CADIEN K. A route to low temperature growth of single crystal GaN on sapphire [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7428.
- [5] LIOU J K, CHEN C C, CHOU P C, et al. Implementation of a high-performance GaN-based light-emitting diode grown on a nanocomb-shaped patterned sapphire substrate [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2014, 50(12): 973.
- [6] ZHANG H, CHEN Y, FU L, et al. Synthesis, thermal stability, and photocatalytic activity of nanocrystalline gallium nitride via the reaction of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl at low temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 499(2): 269.
- [7] DRYGAS M, JANIK J F. Modeling porosity of high surface area nanopowders of the gallium nitride GaN semiconductor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(2): 932.
- [8] JUNG W S. Reaction mechanism of the nitridation of  $\alpha$ -gallium oxide to gallium nitride under a flow of ammonia [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(24): 2954.
- [9] HAN C B, HE C, LI X J. Near-infrared light emission from a GaN/Si nanoheterostructure array [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(41): 4811.

- [10] PRESCHILLA A N, MAJOR S, KUMAR N, et al. Nanocrystalline gallium nitride thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77 (12) : 1861.
- [11] YADAV B S, SINGH S, GANGULI T, et al. Highly oriented GaN films grown on ZnO buffer layer over quartz substrates by reactive sputtering of GaAs target [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(2) : 488.
- [12] JUNG W S, MIN B K. Synthesis of gallium nitride powders and nanowires from gallium oxyhydroxide under a flow of ammonia [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(24) : 3058.
- [13] ZHONG W, LUO H, HUA S, et al. Anionic coordination polyhedron growth units and crystal morphology [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(4) : 475.
- [14] ZHAO Z Y, LI XG W S R. Study on the priority growth of (001) plane of hexagonal magnesium hydroxide [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(7) : 1611.
- [15] GARCIA R, HIRATA G A, THOMAS A C, et al. Structure and luminescence of nanocrystalline gallium nitride synthesized by a novel polymer pyrolysis route [J]. *Optical Materials*, 2006, 29(1) : 19.
- [16] XU S R, HAO Y, ZHANG J C, et al. Polar dependence of impurity incorporation and yellow luminescence in GaN films grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312 (23) : 3521.
- [17] KUCHEYEV S O, TOTTH M, PHILLIPS M R, et al. Chemical origin of the yellow luminescence in GaN [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(9) : 5867.
- [18] ARMITAGE R, HONG W, YANG Q, et al. Contributions from gallium vacancies and carbon-related defects to the “yellow luminescence” in GaN [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82 (20) : 3457.
- [19] GÜDER H S, ABAY B, EFEOGLU H, et al. Radiative recombination centers in GaTe [J]. *Bulgarian Journal of Physics*, 2000, 27(2) : 72.





引用格式:宋海媚,李顺灵,王立杰,等. 多孔阳极氧化铝膜的制备及其膜结构影响因素研究[J]. 轻工学报,2017,32(5):49-56.

中图分类号:TB33 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.007

文章编号:2096-1553(2017)05-0049-08

# 多孔阳极氧化铝膜的制备及其膜结构影响因素研究

Research on preparation of porous anodic aluminum oxide film and its structure influencing factors

宋海媚<sup>1</sup>,李顺灵<sup>2</sup>,王立杰<sup>1</sup>,张琰<sup>1</sup>,董梦果<sup>1</sup>,杨清香<sup>1</sup>,  
陈志军<sup>1</sup>

SONG Hai-mei<sup>1</sup>, LI Shun-lin<sup>2</sup>, WANG Li-jie<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>1</sup>, DONG Meng-guo<sup>1</sup>,  
YANG Qing-xiang<sup>1</sup>, CHEN Zhi-jun<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南金谷实业发展有限公司,河南 郑州 450006

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

2. He'nan Jingu Industry Development Co., Ltd., Zhengzhou 450006, China

## 关键词:

阳极氧化; AAO膜; 原子力显微镜; 有序性

## Key words:

anodic oxidation;  
AAO film; atomic  
force microscope;  
ordering degree

**摘要:**以铝为模板,通过二次阳极氧化法制备多孔阳极氧化铝(AAO)膜,利用原子力显微镜观察 AAO 膜的微观形貌,分析退火处理、电化学抛光处理、阳极氧化电压、阳极氧化时间等因素对 AAO 膜结构的影响,结果表明:AAO 膜的物相为非晶态,但经高温退火处理所得 AAO 膜会被部分晶相化;电化学抛光能有效改善孔洞分布的均匀性.当氧化电压在 40~55 V 范围内,AAO 膜的孔径随着阳极氧化电压的升高而增大,膜孔洞结构排布的有序性也得到增强;膜孔孔径大小分布在 40~100 nm 之间;阳极氧化时间对膜的孔径没有显著影响;当电解液温度在 0~20 °C 范围内,AAO 膜的孔径随着电解液温度的升高而减小,且 AAO 膜的有序性也随之增强.

收稿日期:2016-06-10;修回日期:2017-02-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21271160;20976168)

作者简介:宋海媚(1991—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为材料表面物理与化学及功能材料.

通信作者:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为材料表面物理与化学及功能材料.

**Abstract:** Porous anodic alumina (AAO) film was prepared by using two anodic oxidation method and aluminum as template. The microstructure of AAO film was observed by atomic force microscopy. The effects of annealing treatment, electrochemical polishing treatment, anodizing voltage and anodizing time on the structure of AAO film were analyzed. The results showed that the AAO film was amorphous phase, but after high temperature annealing of the AAO film would be part of the crystal phase. The electrochemical polishing of the AAO film pore structure could improve the evenness of pore distribution. When the oxidation voltage was in the range of 40 ~ 55 V, pore size of AAO film increased with increasing of anodizing voltage, orderly arrangement of film pore structure had also been enhanced, and the pore size of the membrane pores was between 40 nm and 100 nm. Anodic oxidation time had no significant effect of pore size on the film. When the electrolyte temperature was 0 ~ 20 °C, pore size of AAO film decreased with increasing of the electrolyte temperature, order degree of AAO film also increased.

## 0 引言

多孔阳极氧化铝(AAO)膜是由壁垒层和多孔层组成的多孔性阳极氧化膜. 多孔层的膜胞为紧密堆积排列的六角形, 每个膜胞中心有一个纳米级的微孔. 这些微孔大小均匀, 与基体表面垂直, 彼此之间相互平行, 这使 AAO 膜用作模板时, 不仅可以合成和组装多种纳米结构材料, 而且还因其具有较强的吸附性, 采用各种着色方法处理后, 能获得诱人的外观, 且价格便宜, 在建材领域得到广泛的应用.

1994年 C. A. Foss 等<sup>[1]</sup>报道了在酸性溶液(硫酸等)中通过电解的方式, 即阳极氧化法制备多孔 AAO 膜. 由此方法得到的 AAO 膜, 其膜层孔道为直立状, 表现出规律的阵列排布方式. 由于 AAO 膜主要组成成分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al—O 键的作用使其表面吸附性能较强, 从而体现出较强的着色能力; 具有良好的亲水性表面, 在其表面包覆或修饰上其他性状的物质, 可以有效调控它的表面润湿性能; 良好的耐摩擦性能使其合金应用于建筑材料时体现出优越性<sup>[2-4]</sup>. AAO 膜是组装制备特定形貌结构纳米材料的理想模板, 在纳米材料合成方面应用广泛, 例如在光、电、磁、生物医学等功能材料领域的交叉融合<sup>[5-11]</sup>.

AAO 膜的制备工艺流程通常包括退火、去

油脂、电化学抛光、阳极氧化、除去铝基层、扩孔或通孔. 目前, 关于 AAO 膜的制备已经有了一定的研究基础, 如 W. J. Stepniowski 等<sup>[12]</sup>在较高的温度下进行阳极氧化制备了 AAO 膜, 并研究了氧化电压和氧化时间对 AAO 膜的影响. 胡国锋等<sup>[13]</sup>发现电解过程中, 氧化温度对 Si 基铝氧化膜的形成影响很大, 高温有利于氧化速率的提高. A. Belwalkar 等<sup>[14]</sup>用硫酸和草酸混合电解液制备 AAO 膜, 得到电压和电解液浓度是 AAO 膜形成的主要影响因子的结论. Y. Zhen 等<sup>[15]</sup>研究发现通过多步阳极氧化处理能在一定程度上扩大 AAO 膜孔的尺寸, 而孔间距、孔道直径、孔道深度作为衡量 AAO 膜质量的重要参数, 由制备它的各工艺参数决定. 通过条件的控制与后续处理工艺的优化改进, 可以在大规模生产中调控 AAO 膜的结构. 鉴于此, 本文拟采用阳极氧化法, 借助原子力显微镜研究 AAO 膜制备过程中各影响因素对其结构的影响, 以为 AAO 膜在纳米材料合成方面的广泛应用提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

主要材料: 铝片(纯度 99.99%), 上街铝厂产; 丙酮(分析纯), 天津风船化学制药有限公司产; 乙二胺四乙酸, 草酸, 均为分析纯, 阿拉丁

试剂(上海)有限公司产;氢氧化钠,铬酸,磷酸,均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司产.

主要仪器:WYK-605 直流稳压稳流电源,江苏爱克赛电器制造有限公司产;Ⅲa 型原子力显微镜,Veeco 公司产.

## 1.2 铝片的预处理

将铝片剪裁成  $15\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$  尺寸的样片,并经  $800\text{ }^\circ\text{C}$  高温退火处理;将样片置于丙酮中超声  $10\text{ min}$  进行表面除油;除油后的样片置于  $1\text{ mol/L}$  的 NaOH 溶液中进行化学刻蚀,浸泡  $10\text{ min}$  后,水洗,烘干;将样片置于  $20\text{ g/L}$  NaOH 与  $30\text{ g/L}$  EDTA(乙二胺四乙酸)混合电解液中电化学抛光  $20\text{ min}$ ,碳棒作阴极,铝片作阳极, $45\text{ }^\circ\text{C}$  下磁力搅拌,抛光完成后用蒸馏水清洗.

## 1.3 铝片的阳极氧化

一次阳极氧化过程:铝片作阳极,石墨作阴极,草酸溶液作电解液,利用稳压直流电源,在较低的温度下进行电解.调控工艺参数见表 1,得到初次电解样品.

表 1 铝片阳极氧化的工艺参数选择

Table 1 Selection of process parameters for anodic oxidation of aluminum

项目	参数
高温退火处理	是/否
电化学热光处理	是/否
草酸浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.2
氧化电压/V	40~55
氧化时间/h	2~4
电解液温度/ $^\circ\text{C}$	0~20

初次电解样品经水洗,放入  $0.2\text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  和  $0.4\text{ mol/L}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  的混酸中浸泡  $6\text{ h}$ ,浸泡温度为  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,用磷铬混酸去除初次氧化得到的不规则多孔 AAO 膜层.

二次阳极氧化与一次阳极氧化选择相同的电解工艺参数.图 1 为制备 AAO 膜的主要工艺流程图.

## 1.4 原子力显微镜研究 AAO 膜结构的影响因素

AAO 膜的形成是在阳极氧化过程中铝原子电解成铝离子,再进一步生长堆积成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的有序孔道结构膜.多孔膜的基本单元为类蜂窝形排列的柱状结构.通过原子力显微镜可以探讨电化学抛光处理、氧化条件(温度、电压等)对 AAO 膜结构的影响.AFM 测试扫描范围:XY 方向  $20 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ,Z 方向  $2 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ ;精度:XY 方向  $0.2\text{ nm}$ ,Z 方向  $0.01\text{ nm}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 AAO 膜的 XRD 分析

AAO 膜粉末的 XRD 分析结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,未经退火处理的 AAO 膜粉末在  $27^\circ$  左右有一弥散宽峰,说明制备的 AAO 膜的物相是非晶状态.而经  $800\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理后的 AAO 膜粉末在  $43.5^\circ$  和  $66.7^\circ$  处出现了较弱的衍射峰,这是经过高温退火后,无定形的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  已经部分晶相化的结果.

### 2.2 电化学抛光对 AAO 膜结构的影响分析

图 3 为经过抛光处理与未经抛光处理的



图 1 制备 AAO 膜的主要工艺流程图

Fig. 1 The main process flow of preparation of AAO film

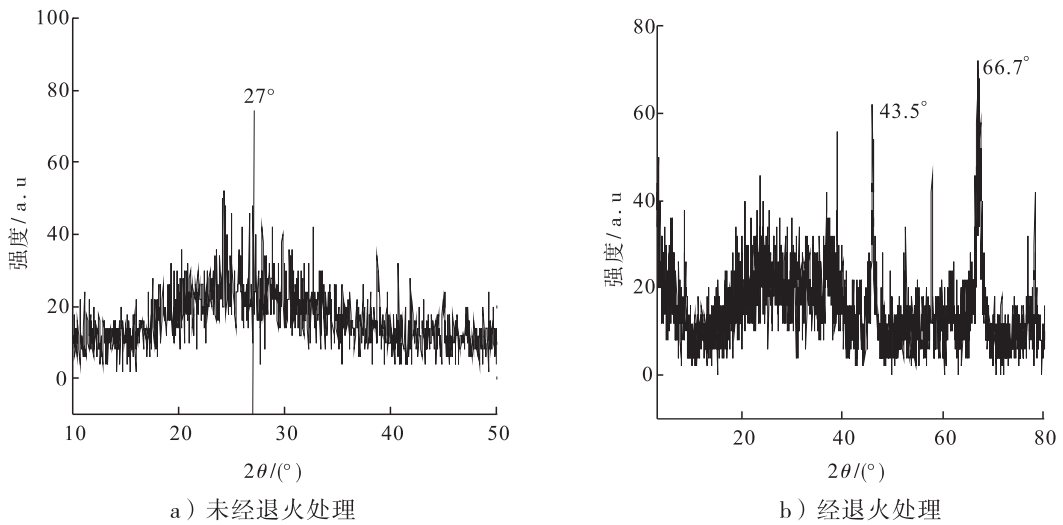


图2 AAO膜粉末的XRD图

Fig.2 The XRD patterns of AAO film powder

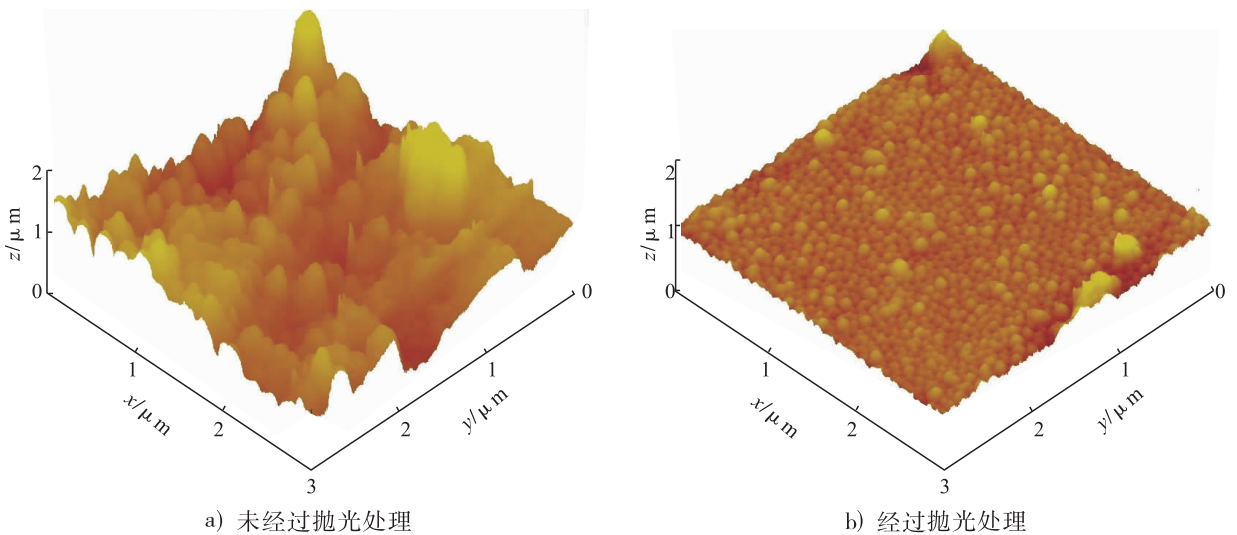


图3 AAO膜的原子力显微镜图

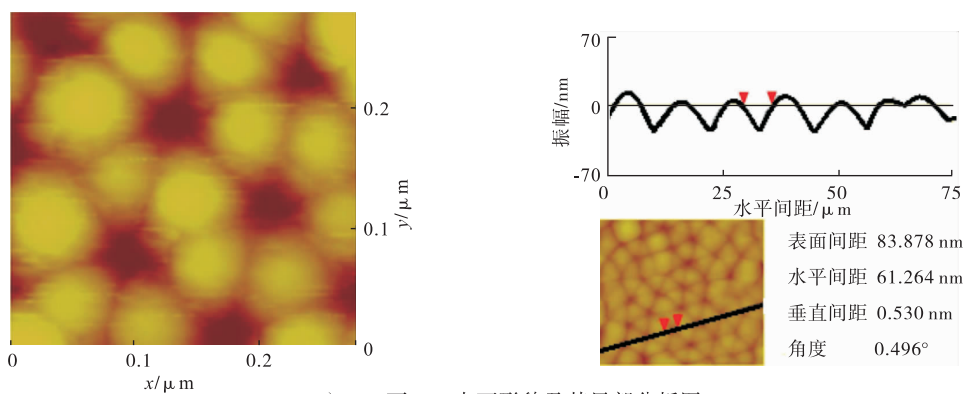
Fig.3 AFM pictures of AAO film

AAO膜AFM对比图.由图3可以看出,未经电  
 化学抛光处理的铝表面形成的AAO膜孔结构  
 不规整,表面高低不平;经电化学抛光处理的铝  
 表面形成的AAO膜孔结构规整,表面高低有  
 序.这是由于未经抛光处理的铝表面吸附的杂  
 质较多,表面不平整;经过电化学抛光处理后,  
 有效去除了铝表面吸附的杂质并使表面平整,  
 因此,电化学抛光能使铝电解生成AAO膜的过  
 程中形成均匀分布的孔洞排列方式,从而使得

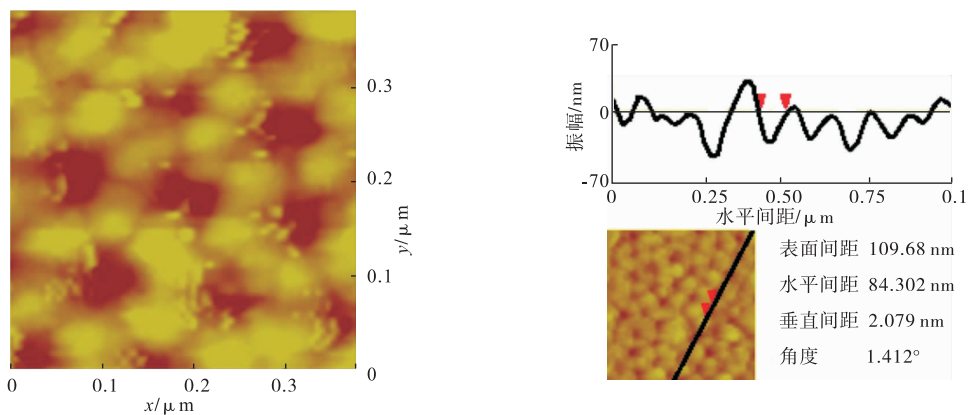
到的AAO膜孔结构整齐.

### 2.3 氧化电压对AAO膜结构的影响分析

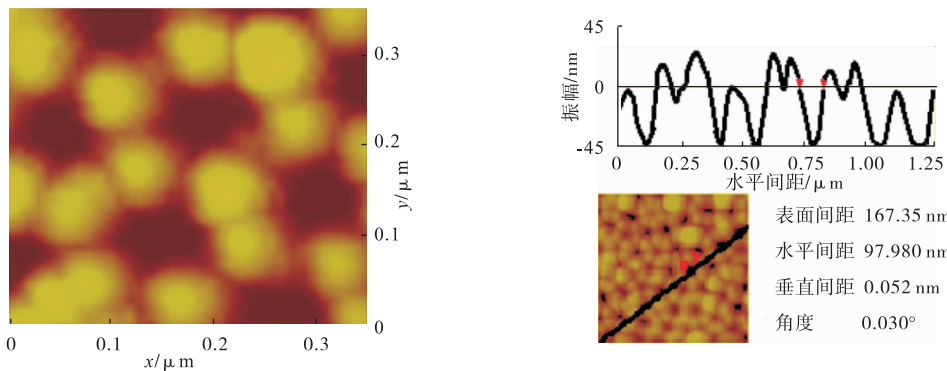
图4为不同阳极氧化电压下制备的AAO  
 膜的AFM图.由图4可以看出,在电压为40 V,  
 50 V,55 V时,AAO膜孔径分别为61.264 nm,  
 84.302 nm,97.980 nm.电压为45 V(AAO膜孔  
 径为71.351 nm)时,AAO膜孔径变化趋势一  
 致,故未给出其AFM图.随着阳极氧化电压的  
 增大,AAO膜的孔径增大,膜孔洞结构的有序



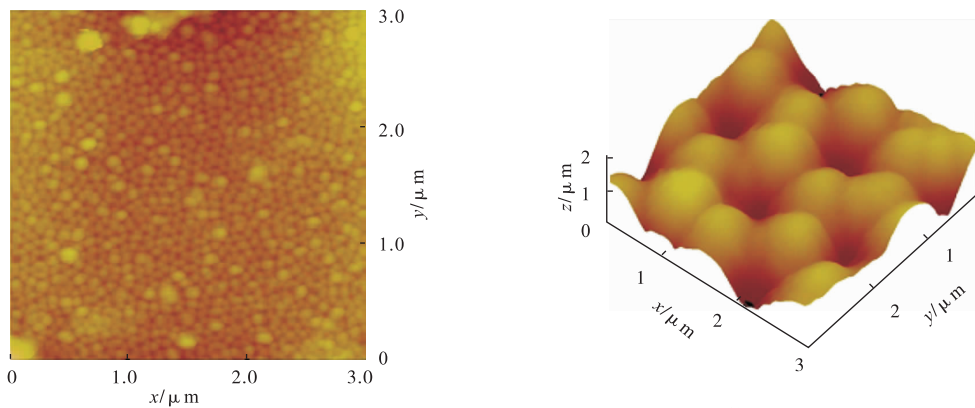
a) 40 V下AAO表面形貌及其局部分析图



b) 50 V下AAO表面形貌及其局部分析图



c) 55 V下AAO表面形貌 (扫描范围0.30  $\mu\text{m}$ ) 及其局部分析图



d) 55 V下AAO表面形貌 (扫描范围3.00  $\mu\text{m}$ ) 及其立体结构图

图4 不同阳极氧化电压下 AAO 膜的原子力显微镜(AFM)图

Fig. 4 AFM pictures of AAO film with different anodic oxidation voltage

性也得到增强. 虽然随着氧化电压的升高, 应力增大, 孔径也随之增大, 纳米孔排列更加有序, 但电压过高会使氧化反应过于激烈, 不利于纳米孔道的形成<sup>[16]</sup>. 从图 4d) 可以清晰地看出, 55 V 条件下制备的 AAO 膜膜孔径大小分布均匀、有序性好, 多孔层的孔结构单元为类蜂窝状的有序排布方式, 乳状突起和柱形孔洞排列规整, 但很多纳米孔开始呈不规则圆形、大小不一. 故以草酸为电解液制备 AAO 膜时, 氧化电压不宜超过 55 V.

由图 4 还可以看出, AAO 膜是由许多六边形的晶胞所组成的, 晶胞之间紧密相接, 孔洞处于晶胞的中心位置. 六边形晶胞的尺寸是均匀一致的, 膜孔孔径大小分布在 40 ~ 100 nm 之间.

### 2.4 阳极氧化时间对 AAO 膜结构的影响分析

为探究阳极氧化时间对 AAO 膜的影响, 在实验过程中, 采用控制变量法, 其他参数保持不变, 氧化时间分别为 2 h, 3 h, 4 h. 在阳极氧化的最开始的几 min 内(低温下, 如采用室温, 则膜在最初几十 s 内就已基本形成) AAO 膜开始生成, 膜达到一定厚度后, 膜的溶解速度和生成速度达到平衡, 2 h 后膜厚和均匀度基本不再变化. 可见, 延长氧化时间对 AAO 膜的孔径影响非常小.

### 2.5 电解液温度对 AAO 膜结构的影响

图 5 为不同电解液温度下制备的 AAO 膜的 AFM 图. 由图 5 可以看出, 在电解液温度为 0 °C, 15 °C, 20 °C 时制备的 AAO 膜的孔径分别为 83.073 nm, 73.174 nm, 61.264 nm, 即 AAO 膜的孔径随着温度的升高而减小, 且 AAO 膜的有序度也随着温度的升高得到增强. 实验发现, 当电解液的温度高于 20 °C 时, 阴极和阳极上都冒出大量气泡, 阳极氧化铝的生成速率非常快, 此时生成的 AAO 膜中无孔状结构. 因此以草酸

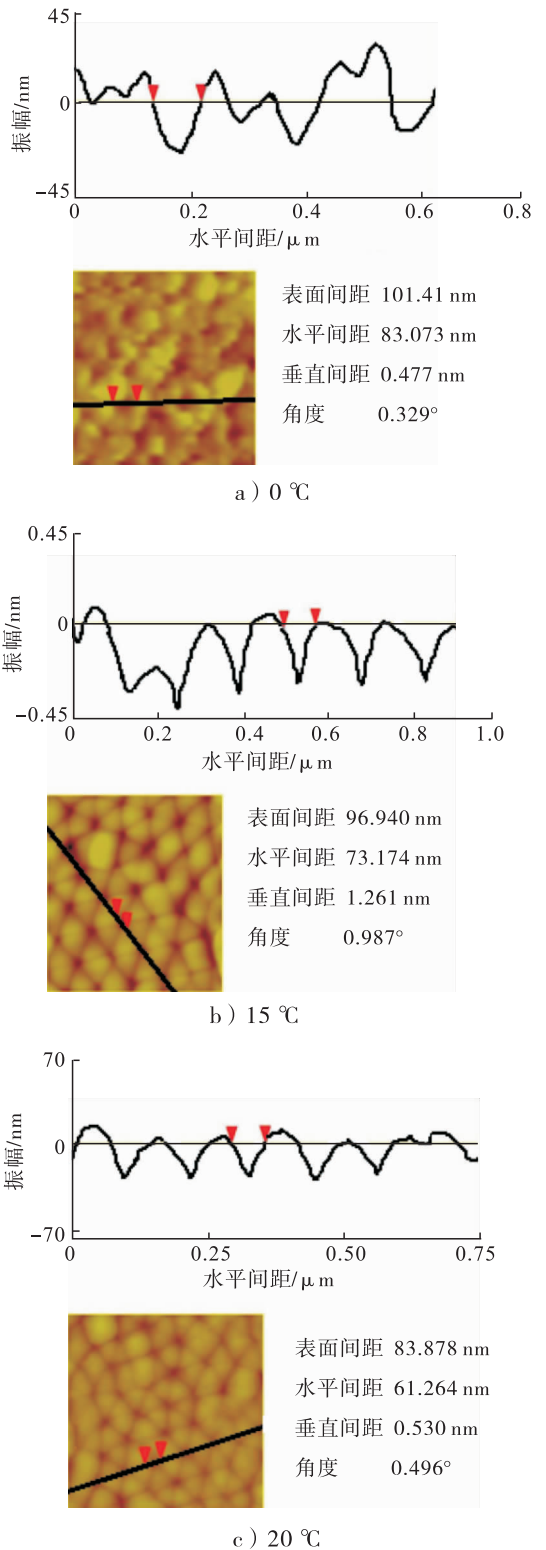


图 5 不同电解液温度下 AAO 膜的原 子力显微镜 (AFM) 图

Fig. 5 AFM pictures of AAO film at different bath solution

溶液作为电解液制备孔径孔洞均匀的 AAO 膜时,温度不宜高于 20 °C。

### 3 结论

本文以铝为模板,通过二次氧化法成功制备出 AAO 膜,其组成为无定形非晶状态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,且退火处理后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  部分晶相化. 通过表征得到如下结论:

1) AAO 膜的物相为非晶态,但经高温退火处理所得 AAO 膜会被部分晶相化.

2) 未经电化学抛光处理得到的 AAO 膜孔结构不规整,表面高低不平,而经电化学抛光处理得到的 AAO 膜孔结构规整,表面高低有序,电化学抛光能有效改善孔洞分布的均匀性.

3) 在 40 ~ 55 V 氧化电压范围内,AAO 膜的孔径随着阳极氧化电压的升高而增大,膜孔洞结构排布的有序性也得到增强. AAO 膜是由许多六边形的晶胞所组成的,晶胞的尺寸是均匀一致的,膜孔孔径大小分布在 40 ~ 100 nm 之间.

4) 阳极氧化时间对膜的孔径无显著影响.

5) 以草酸溶液为电解液,在 0 ~ 20 °C 范围内,AAO 膜孔径随着温度的升高而减小,且 AAO 膜的有序性也随着温度的升高而得到增强.

### 参考文献:

- [1] FOSS C A, HORNYAK G L, STOCKERT J A, et al. Template-synthesized nanoscopic gold particles: Optical spectra and the effects of particle size and shape [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(11): 2963.
- [2] KUMERIA T, LOSIC D. Controlling interferometric properties of nanoporous anodic aluminium oxide[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7(1): 1.
- [3] VLASSIOUK I, KRASNOSLOBODTSEV A, SMIRNOV S, et al. "Direct" detection and separation of DNA using nanoporous alumina filters [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9913.
- [4] NOREK M, STEPNIOWSKI W J, POLANSKI M, et al. A comparative study on the hydrogen absorption of thin films at room temperature deposited on non-porous glass substrate and nano-porous anodic aluminum oxide (AAO) template [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(18): 11777.
- [5] BUIJNSTERS J G, ZHONG R, TSYNTSARU N, et al. Surface wettability of macroporous anodized aluminum oxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3224.
- [6] DITTRICH P S, TACHIKAWA, MANZ A. Micro total analysis systems: Latest advancements and trends [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(12): 3887.
- [7] PATANKAR N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces [J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1249.
- [8] FANG G, AMIRFAZLI A. Understanding the edge effect in wetting: A thermodynamic approach [J]. *Langmuir*, 2012, 28(25): 9421.
- [9] LIU X, LIANG Y, ZHOU F, et al. Extreme wettability and tunable adhesion: Biomimicking beyond nature [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(7): 2070.
- [10] TIAN D, SONG Y, JIANG L. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5184.
- [11] SHANAHAN M E R. Spreading of water: Condensation effects [J]. *Langmuir*, 2001, 17(26): 8229.
- [12] STEPNIOWSKI W J, BOJAR Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of

- anodization conditions on the alumina structural features [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2): 265.
- [13] 胡国锋, 张海明, 李育洁, 等. 氧化时间和温度对 Si 基 AAO 模板制备的影响 [J]. 光电子激光, 2010, 21(5): 706.
- [14] BELWALKAR A, GRASING E, VAN GEERTRUYPDEN W, et al. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 319(1): 192.
- [15] ZHEN Y, WANG H, JIA X R, et al. The effect of multi-step anodic oxidation [C] // Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, 2011.
- [16] MASUDA H, YAMADA H, SATOH M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(19): 2770.

---

## 本刊数字网络传播声明

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





引用格式:王东方,邢艺文. 基于 PSO 算法的 ISG 混合动力汽车传动系参数优化[J]. 轻工学报,2017,32(5):57-65.

中图分类号:TH12 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.008

文章编号:2096-1553(2017)05-0057-09

# 基于 PSO 算法的 ISG 混合动力汽车传动系参数优化

## Optimization of transmission parameters for ISG hybrid electric vehicle based on PSO algorithm

关键词:

ISG 混合动力汽车;传动系参数优化;粒子群优化算法

王东方,邢艺文

WANG Dong-fang, XING Yi-wen

南京工业大学机械与动力工程学院,江苏南京 211800

*School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China*

Key words:

intergrated starter/generator hybrid electric vehicle;  
optimization of transmission parameters;  
particle swarm optimization (PSO) algorithm

**摘要:**为了进一步提高 ISG 混合动力汽车的整车动力性与燃油经济性,在完成动力系统参数匹配之后,利用 Advisor 软件建立了仿真顶层模型,以验证参数匹配与部件选取的可行性;在此基础上,选取传动系主减速器速比和变速器各档速比为优化变量,动力性能相关要求为约束条件,采用粒子群优化(PSO)算法对传动系参数进行优化。仿真结果表明,优化后的最大爬坡度增加了 4.3%,100 km 燃油消耗降低了 0.8 L,0~100 km/h 加速时间减少了 1.4 s。

收稿日期:2016-07-03;修回日期:2017-02-23

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20130941)

作者简介:王东方(1961—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,主要研究方向为机械 CAD/CAE 技术及机械系统集成设计技术。

**Abstract:** In order to further improve the vehicle dynamic performance and fuel economy of ISG hybrid electric vehicle, after parameters matching of powertrain system, advisor software was used to build the vehicle simulation model to verify the feasibility of parameters matching and parts selection. On this basis, transmission main reduction ratio of transmission ratio and transmission of the file were selected as the optimization variables, the related dynamic performance requirements as the constraint conditions, particle swarm optimization (PSO) was used to optimize transmission parameters. Simulation results showed that the maximum climb gradient after optimization increased by 4.3%, fuel consumption per 100 km decreased by 0.8 L, 0 ~ 100 km/h acceleration time decreased by 1.4 s.

## 0 引言

集成启动/发电一体化电机 ISG (intergrated starter/generator) 混合动力汽车系统参数的合理匹配,是实现整车高性能而低油耗的关键所在,国内外学者在这方面的研究对于推动混合动力汽车的发展具有重要作用. 宋柯等<sup>[1]</sup>通过对串联式混合动力汽车上电机恒功率区系数的匹配研究,设计出了更加合理的电机类型,使整车的加速和爬坡性能得到了进一步提升. 朱津明<sup>[2]</sup>采用串联式结构对某一微型车进行改进,在完成参数匹配后,利用 Advisor 软件对串联式混合动力汽车进行了仿真计算,然后将试验样车的道路试验结果与软件仿真结果进行对比,结果表明新车型的动力性能良好. 传统的参数匹配方法虽能满足整车的基本需求,但得到的并不是最优结果. 为了改进参数匹配质量,获得更好的整车性能,一些学者开始引入优化思想. X. Z. Li 等<sup>[3]</sup>通过优化主减速器速比和电机参数,有效提高了电机效率,使小型纯电动汽车的整体性能得到了改善. 尹安东等<sup>[4]</sup>利用 NSGA-II 算法对某一轻度混合动力汽车的变速器速比进行优化,动力性和经济性都有所提高. 王昕等<sup>[5]</sup>采用自适应模拟退火遗传算法对静液传动混合动力汽车的驱动元件进行优化匹配,元件性能较之前有明显提升. 可见采用适宜的优化方法对相关参数进行优化能有效提高整车性能.

由于 ISG 混合动力汽车在原有基础上又加入了一套动力源,所以其系统相对传统汽车更

加复杂. 在完成系统性能匹配后,还需从两个方面考虑对系统参数进行优化,一是动力或传动系统中的匹配参数(如发动机功率、电机功率、变速器速比等),二是控制策略中的控制参数<sup>[6]</sup>. 本文拟对 ISG 混合动力汽车进行动力系统设计与参数匹配,并从传动系统的主减速器和变速器入手,对它们的传动比进行基于粒子群优化 PSO (particle swarm optimization) 算法的多目标优化,以期提高整车动力性与燃油经济性.

## 1 ISG 混和动力汽车结构与性能指标

一般情况下,考虑到研发成本和周期,混合动力车型的开发通常以传统内燃机车型为基础,重新设计和改进动力系统,以达到更佳的动力性与燃油经济性<sup>[7]</sup>. 本文所研究的 ISG 混合动力汽车以国内某款紧凑级轿车为基础车型,考虑到原车型的结构特点和技术难度,最终采用并联式混合动力电驱系的单轴结构形式进行布置. 其特点是发动机与电机同轴,电机的转子起着转矩耦合器的作用,运行时发动机和电机拥有相同的转速. 也正因为同轴,所以结构比较紧凑,能够有效节省空间,整车布置更加方便,具体的结构形式如图 1 所示<sup>[8]</sup>.

本文采用单轴并联式混合动力结构形式对所研究的原型车的动力系统进行改进设计,在保证原车动力性能不变的情况下,通过加入电机和电池组,以获得更好的动力性和燃油经济性. 原车型基本技术参数如下:长宽高为 4521 mm × 1788 mm × 1492 mm,轴距 2650 mm,

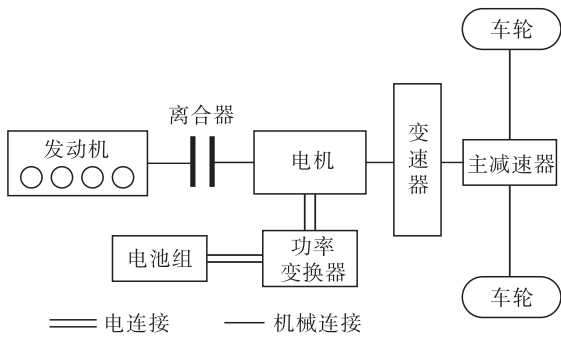


图 1 单轴并联式混合动力汽车结构形式

Fig.1 The structure type of single axis parallel hybrid system

前轮距 1543 mm, 满载质量 1714 kg, 迎风面积 2.39 m<sup>2</sup>, 车轮滚动半径 289 mm, 风阻系数 0.317, 滚动阻力系数 0.015, 传动系效率 0.9。

根据原型车的性能和混合动力测试标准, 设定 ISG 混合动力车型的性能指标如下: 最高车速 ≥ 160 km/h, 在 30 km/h 速度时最大爬坡度 ≥ 40%, 在 0 ~ 100 km/h 速度时加速时间 ≤ 13 s, 100 km 燃油消耗量 ≤ 7.6 L。

## 2 ISG 混合动力汽车动力系统参数匹配

### 2.1 发动机参数确定

对于混合动力汽车, 在加速或者爬坡的过程中电机协助发动机工作, 当达到稳定行驶状态后, 由发动机单独提供输出功率。所以对发动机进行参数匹配时, 需要保证的是: 在没有峰值电源协助的状况下, 车辆也能够平坦路面上以最高巡航速度行驶。此时, 发动机初步需求功率

$$P_c = \frac{v_{\max}}{3600\eta_T} \left( Mgf_r + \frac{A_f C_D v_{\max}^2}{21.15} \right)$$

式中, 最高巡航速度  $v_{\max} = 160$  km/h, 传动系效率  $\eta_T = 0.9$ , 车辆满载质量  $M = 1714$  kg, 重力加速度  $g = 9.8$  m/s<sup>2</sup>,  $f_r$  为滚动阻力,  $A_f$  为车辆迎风面积,  $C_D$  为风阻系数。

根据原车型基本技术参数, 计算得到  $p_c =$

57.7 kW。同时, 考虑到车辆上电器设备(如空调压缩机、助力转向泵等)功率消耗和提供电池组充电的功率裕量<sup>[9]</sup>, 计算时附加 10% 的功率需求, 则发动机最终需求功率  $p_c = 63.5$  kW。综合以上各项因素和发动机功率级别, 初步选择最大功率为 65 kW 的自然吸气发动机: 发动机类型为四冲程汽油机, 最大功率 65 kW 时转速为 5500 r/min, 最大转矩 160 N·m 时转速为 3750 r/min。

### 2.2 ISG 电机参数确定

汽车在起步、加速和爬坡过程中, 电机需要为发动机提供峰值功率以满足并提高整车动力性能。对电机进行参数匹配时, 可以主要考虑以下两个方面的影响。

1) 行驶速度在 60 km/h 以下时, 电机拥有单独驱动车辆的能力, 此时

$$P_{m1} \geq \frac{v_1}{3600\eta_T} \left( Mgf_r + \frac{C_D A_f v_1^2}{21.15} \right)$$

式中,  $P_{m1}$  为低速行驶时电机单独驱动所需功率, 行驶速度  $v_1 = 60$  km/h。

经计算, 车辆以 60 km/h 的速度在纯电动状态下行驶时, 所需电机功率  $P_{m1} = 7.1$  kW。

2) 当车辆在功率需求较大(爬坡、加速或冰雪路况等)的情况下行驶时, 电机的最大功率应该大于车辆总需求功率与发动机额定功率的差值, 此时

$$P_{\max1} = \frac{v_{\max}}{3600\eta_T} \left( Mgf_r + \frac{C_D A_f v_{\max}^2}{21.15} \right)$$

$$P_{\max2} = \frac{v_i}{3600\eta_T} \left( Mgf_r \cos\alpha + Mgs\sin\alpha + \frac{A_f C_D v_i^2}{21.15} \right)$$

$$P_{\max3} = \frac{v}{3600\eta_T} \left( Mgf_r + \frac{C_D A_f v^2}{21.15} + \delta M \frac{dv}{dt} \right)$$

$$P_{\text{total}} \geq \max(P_{\max1}, P_{\max2}, P_{\max3})$$

式中,  $p_{\max1}$  为最高车速时整车最大需求功率;  $p_{\max2}$  为满足最大爬坡度时整车最大需求功率; 爬坡时的车速  $v_i = 30$  km/h; 根据最大爬坡度 40% 的要求, 爬坡角度  $\alpha \approx 23.58^\circ$ ;  $p_{\max3}$  为

根据加速性能确定的整车最大需求功率;完成加速时的车速  $v = 100 \text{ km/h}$ ;旋转质量换算系数  $\delta > 1$ ;  $dv/dt$  为行驶加速度;  $p_{\text{total}}$  为整车需求总功率。

代入相应数据,计算得到  $p_{\text{max1}} = 57.7 \text{ kW}$ ,  $p_{\text{max2}} = 102.1 \text{ kW}$ ,  $p_{\text{max3}} = 114.3 \text{ kW}$ ,取三者中的最大值作为整车需求总功率,即  $p_{\text{total}} = 114.3 \text{ kW}$ . 此时,电机的最大功率  $p_{\text{m2}}$  需要满足

$$p_{\text{m2}} \geq p_{\text{total}} - p_{\text{emax}} \quad (1)$$

将发动机最大功率  $p_{\text{emax}} = 65 \text{ kW}$  代入式①,计算得到  $p_{\text{m2}} \geq 49.3 \text{ kW}$ ,选择满足  $p_{\text{mmax}} \geq \max(p_{\text{m1}}, p_{\text{m2}})$  的最大功率,即  $p_{\text{mmax}} = 50 \text{ kW}$ . 由于电机具有短时间过载能力,所以其额定功率可通过以下公式计算得到:

$$p_{\text{m}} = \frac{p_{\text{mmax}}}{\lambda} \quad (2)$$

式中,  $p_{\text{m}}$  为电机的额定功率,电机过载系数(即峰值转矩与额定转矩的比值)  $\lambda = 2$ .

通过②式计算得到电机的额定功率  $p_{\text{m}} = 25 \text{ kW}$ . 根据以上计算结果并结合目前通行的用于混合动力汽车的电机产品,选择额定功率为  $25 \text{ kW}$ ,峰值功率为  $50 \text{ kW}$  的电机:电机类型为永磁同步电机,最大转速  $7500 \text{ r/min}$ ,最大转矩  $128 \text{ N} \cdot \text{m}$ ,工作电压  $336 \text{ V}$ .

### 2.3 电池组参数确定

电池组的参数匹配主要是计算电池组总容量的大小. 拥有大容量的电池组可以储存更多的能量,更好地协助发动机工作,但带来的问题是电池组质量和所占空间的增加,因此必须权衡利弊后再选择.

由于车辆在加速和爬坡的过程中电机需要持续输出动力,电池组必须提供足够的能量以满足其运行需求. 电池组所需能量<sup>[10]</sup>

$$E_{\text{ect}} = \frac{p_{\text{mmax}} \cdot t}{(SOC_{\text{high}} - SOC_{\text{low}}) \eta_{\text{ect}}}$$

式中,电机最大功率  $p_{\text{mmax}} = 50 \text{ kW}$ ,车辆爬坡和加速所用时间最大值  $t = 6 \times 10^{-2} \text{ h}$ ,电池组最

高荷电状态  $SOC_{\text{high}} = 0.7$ ,电池组最低荷电状态  $SOC_{\text{low}} = 0.3$ ,电池组放电效率  $\eta_{\text{ect}} = 0.9$ .

其中,  $SOC_{\text{low}} \sim SOC_{\text{high}}$  为电池组的理想工作范围,代入相关数据,计算得到电池组所需能量为  $8.3 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ,电池组所需容量

$$C_{\text{ect}} = \frac{1000 \cdot E_{\text{ect}}}{U_{\text{ect}}}$$

式中,电池组工作电压  $U_{\text{ect}} = 336 \text{ V}$ .

电池组工作电压的选取需要以电机的工作电压为依据,两者的电压等级应该保持一致<sup>[11]</sup>. 根据电池组所含能量,计算得到电池组的容量为  $24.7 \text{ A} \cdot \text{h}$ ,最终选择单体电压为  $3.2 \text{ V}$ ,电池容量为  $26 \text{ A} \cdot \text{h}$  的锂离子电池,其工作电压  $336 \text{ V}$ ,组合方式为  $105$  个单体串联.

### 2.4 传动系参数确定

传动系传动比的选择需要根据整车的动力性能来确定,即最大和最小传动比的选择取决于 ISG 混合动力汽车的最大爬坡度与整车的最高车速.

#### 1) 最小传动比设计

传动系最小传动比设计时,需要根据发动机最高转速和汽车最高车速来确定,即

$$\begin{cases} i_{\text{min}} = i_0 \cdot i_{\text{g5}} \\ i_{\text{min}} \leq 0.377 \frac{n_{\text{max}} r_{\text{d}}}{v_{\text{max}}} \end{cases} \quad (3)$$

式中,  $i_0$  为主减速器速比,  $i_{\text{g5}}$  为变速器 V 档传动比,发动机最高转速  $n_{\text{max}} = 5500 \text{ r/min}$ ,车轮滚动半径  $r_{\text{d}} = 0.289 \text{ m}$ ,车辆最高行驶速度  $v_{\text{max}} = 160 \text{ km/h}$ .

#### 2) 最大传动比设计

为满足汽车的最大爬坡度要求,考虑发动机最大输出转矩和爬坡时受到的行驶阻力确定传动系最大传动比:

$$\begin{cases} i_{\text{max}} = i_0 \cdot i_{\text{g1}} \\ i_{\text{max}} \geq \frac{r_{\text{d}}}{\eta_{\text{T}} T_{\text{max}}} (Mg f_{\text{r}} \cos \alpha_{\text{max}} + Mg \sin \alpha_{\text{max}}) \end{cases} \quad (4)$$

式中,  $i_{g1}$  为变速器 I 档传动比, 发动机最高输出转矩  $T_{\max} = 160 \text{ N} \cdot \text{m}$ , 传动系效率  $\eta_T = 0.9$ , 最大爬坡角度  $\alpha \approx 23.58^\circ$ .

由式③④计算可得, 最小传动比  $i_0 \cdot i_{g5} \leq 4.09$ , 最大传动比  $i_0 \cdot i_{g1} \geq 13.95$ . 原型车主减速器速比  $i_0 = 4.8$ , 变速器各相邻档位比值一般控制在  $1.3 \sim 1.7$  之间, 以保证换挡的平顺性. 根据最小传动比和最大传动比的选取范围, 结合变速器选取注意事项, 可初步设定 I 档到 V 档的速比参数如下: 主减速器速比 4.8; I, II, III, IV, V 档速比分别为 4.233, 2.646, 1.707, 1.138, 0.813.

### 3 ISG 混和动力汽车建模与仿真

#### 3.1 仿真顶层模型建立

单轴并联式混合动力汽车中存在许多复杂的系统, 若直接将设计的理论模型进行实车试验, 不仅会延长研发周期, 而且成本也会大幅上升. 目前, 基于软件模型的系统开发已趋于成熟, 利用仿真技术对新车型进行前期开发成了设计初期的必备环节, 在汽车研发过程中占据重要的地位. 本文采用 Advisor 软件对完成初步匹配的动力部件进行建模, 为接下来整车性能的研究做准备.

Advisor 软件采取模块化建模方法, 汽车系统各元件都拥有属于自己的图标, 较为形象. 根据单轴并联式混合动力汽车的结构特点, 将这些子系统模块以后向仿真(箭头由左指向右)为主、前向仿真(箭头由右指向左)为辅的方式相联接, 建立起仿真顶层模型, 如图 2 所示.

#### 3.2 仿真结果分析

本文选取美国标准循环工况(CYC\_UDDS)为行驶循环工况, 通过仿真计算, 得到整车燃油消耗、整车排放性能、加速与爬坡试验结果和各部件变量的仿真结果, 如图 3 所示, 具体数据见表 1.

从仿真结果可以看出, 整车动力性能与燃油经济性可满足设计要求, 每 100 km 的油耗为 6.9 L. 可见, 本文的参数匹配和各部件的选取基本能够满足性能指标的要求, 为后续的进一步优化提供了依据和保障.

## 4 传动系参数优化与结果分析

动力性和燃油经济性是提升整车品质的关键, 本文从所研究车辆的动力参数入手, 结合 PSO 算法<sup>[12]</sup>和多目标优化问题解决方案, 对动力参数组合进行优化, 以达到提升整车性能的目的.

### 4.1 优化变量的选择

传动系的传动比是影响整车性能的关键因素, 本文选取主减速器和变速器各档的传动比作为此次优化的变量, 通过调节这些参数以获得更佳的整车动力性和燃油经济性, 用向量可表示为

$$\mathbf{X} = [x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6]^T = [i_0, i_{g1}, i_{g2}, i_{g3}, i_{g4}, i_{g5}]^T$$

需要指出的是, 传动系参数中影响整车性能的首要因素为传动系总传动比, 也就是  $i_0$  与  $i_g$  的乘积, 之所以没有选取  $i_0 i_g$  作为变量, 主要是因为如此一来优化的结果为 5 个档位对应的总传动比, 如与主减速器速比混淆在一起则不能反映各档位对汽车性能的影响<sup>[13]</sup>, 所以选择了彼此分开的方式作为优化变量的表达形式.

### 4.2 目标函数确定

目标函数的确定从动力性和燃油经济性两个方面着手, 分别以 100 km 油耗最低和 0 ~ 100 km/h 加速时间最短作为优化目标.

100 km 油耗  $Q_s$  关于主减速器速比和变速器速比的目标函数为

$$Q_s = \frac{T_p b i_0 i_{g1} \eta_T}{3672 u_a \rho g}$$

式中,  $T_p$  为发动机转矩,  $b$  为燃油消耗率,  $u_a$  为

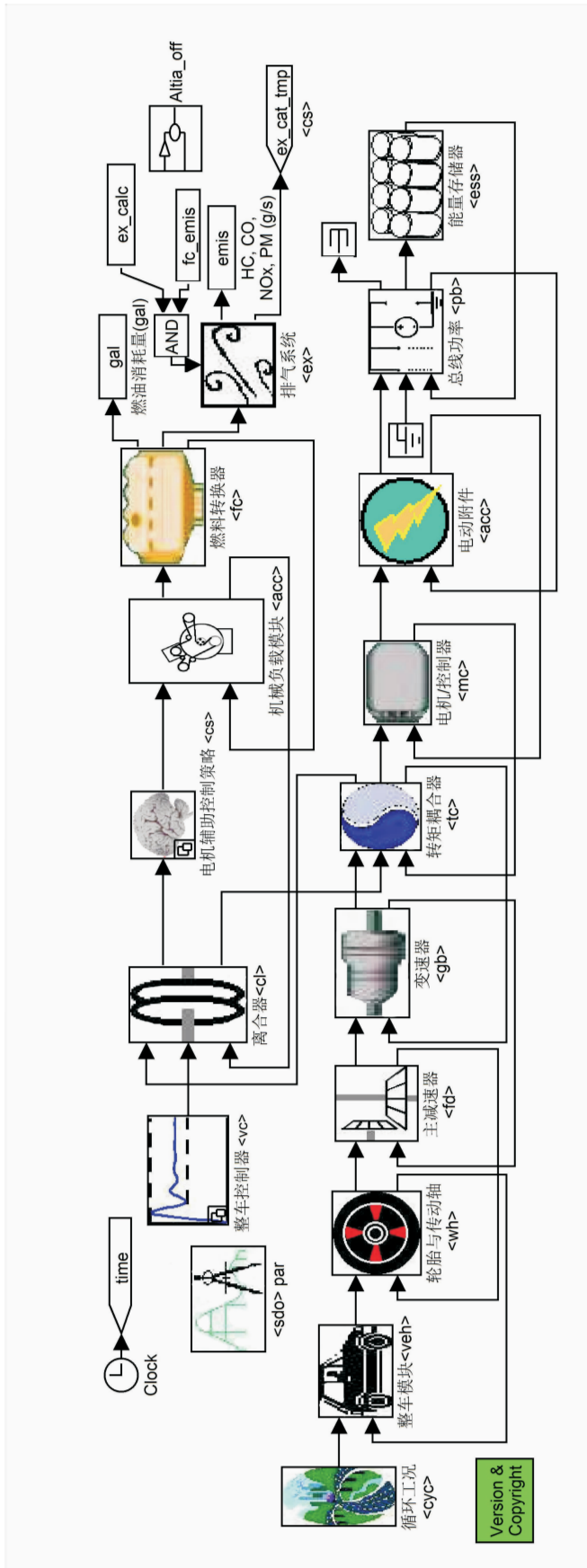


图2 单轴并联式混合动力汽车仿真顶层模型  
Fig.2 The simulation of top model of single axis parallel hybrid electric vehicle

Version & Copyright

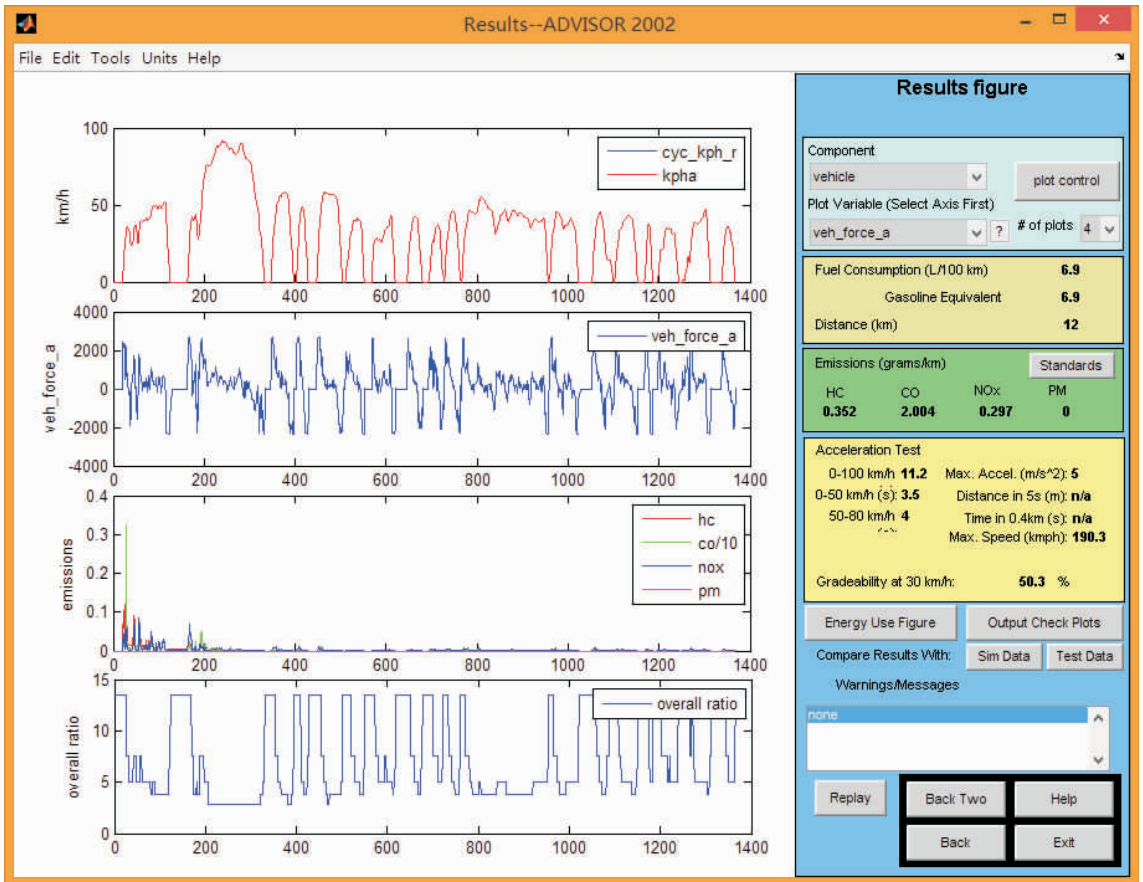


图3 CYC\_UDDS 循环工况下的仿真结果

Fig.3 The simulation results of CYC\_UDDS under cyclic conditions

表1 CYC\_UDDS 循环工况下具体仿真数据

Table 1 The simulation results of CYC\_UDDS under cyclic conditions

性能指标	技术要求	仿真结果
最高车速/(km · h <sup>-1</sup> )	160	190.3
最大爬坡度/%	40	50.3
燃油经济性/(L · (100 km) <sup>-1</sup> )	7.6	6.9
0 ~ 100 km/h 加速时间/s	13	11.2

恒定行驶速度,  $\rho$  为汽油密度。

0 ~ 100 km/h 加速时间  $t$  关于主减速器速比和变速器速比的目标函数为

$$t = \frac{1}{3.6} \int_0^{100} \frac{\delta M}{\frac{T_{\max} i_0 i_{gt} \eta_T}{r_d} - M g f_r - \frac{C_D A_f v^2}{21.15}} dv$$

式中,  $\delta$  为汽车旋转质量换算系数,  $T_{\max}$  为最大驱动力,  $v$  为行驶速度。

根据以上两个目标函数便可以确定此次优化的双目标函数,具体表达式为

$$\min F(x) = [Fuel(X), Time(X)]^T \quad (5)$$

式中,  $X$  为优化变量,  $Fuel(X)$  为 100 km 油耗,  $Time(X)$  为 0 ~ 100 km/h 加速时间。

利用线性加权和法将式 (5) 转化为单目标函数,表达式为

$$\min F(x) = \lambda_1 Fuel(X) + \lambda_2 Time(X)$$

式中,  $\lambda_1$  为动力性权重系数,  $\lambda_2$  为燃油经济性权重系数。

### 4.3 约束条件设定

约束条件是指 ISG 混合动力汽车在经优化获得部分性能提升的过程中必须遵循的前提条件, 本文从动力性方面来设定约束条件。

1) 最高车速  $v_{\max}$  不得低于起初设计指标, 即

$$g_{v_{\max}}(i_{gn}) = 0.377 \frac{n_{\max} r_d}{v_{\max}} - i_0 i_{g5} \geq 0$$

2) 最大爬坡度  $i_{\max}$  满足设计指标要求, 即

$$g_{i_{\max}}(i_{gn}) =$$

$$i_0 i_{g1} - \frac{r_d}{\eta_T T_{\max}} (Mg f_F \cos \alpha_{\max} + Mg \sin \alpha_{\max}) \geq 0$$

3) 为了减轻顿挫感并保证动力传递的连续性, 变速器速比  $i_g$  要按照等比级数排列, 从低档位到相邻高档位之间两者的比值需依次减小, 即

$$\begin{cases} g_{i_g}(i_{gn}) = \frac{i_{g1}}{i_{g2}} - 1.7 \leq 0 \\ g_{i_g}(i_{gn}) = \frac{i_{g4}}{i_{g5}} - 1.3 \geq 0 \\ \frac{i_{g1}}{i_{g2}} \geq \frac{i_{g2}}{i_{g3}} \geq \frac{i_{g3}}{i_{g4}} \geq \frac{i_{g4}}{i_{g5}} \end{cases}$$

#### 4.4 算法实现

Advisor 软件可以与 Matlab 优化工具箱方便地联接, PSO 算法发展至今已经相对成熟, 世界各地的相关研究人员利用 Matlab 语言开发出了许多功能强大且使用方便的 PSO 算法工具箱. 将 Advisor 的精确仿真与 PSO 算法的高效寻优相结合, 可以有效应用到传动系参数优化中(见图4). 为使用两者进行优化的设计过程, 首先 Advisor 根据初始变量进行仿真, 计算得到约束函数和目标函数相关值, 将结果反馈到 PSO 算法, 通过运算产生一组新的设计变量, 将这组变量再次输入到 Advisor 中进行仿真计算, 如此循环, 直至设定的条件得到满足.

#### 4.5 优化结果分析

本文以主减速器速比和变速器传动比作为优化变量, PSO 算法工具箱中设定粒子群规模为 50, 最大迭代数量为 300, 权重系数  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0.5$ . 根据上述设定, 采用 PSO 算法对两个优化变量的最优解进行搜索, 粒子种群经过 150 代左右得以收敛, 最终求得的传动系速比分别为  $i_0 = 4.831, i_1 = 4.383, i_2 = 2.736, i_3 = 1.761, i_4 = 1.151, i_5 = 0.807$ . 利用 Advisor 软件, 在 CYC\_UDDS 循环工况下采用优化后的速比数据进行仿真, 将得到的结果与之前初次匹配的结果进行对比, 如表 2 所示.

通过对比发现, 优化后的最大爬坡度增加了 4.3%, 100 km 燃油消耗降低了 0.8 L, 0~100 km/h 加速时间减少了 1.4 s. 虽然最高车速略微下降, 但仍远大于设计目标原定的 160 km/h, 总体优化结果令人满意.

#### 5 结语

本文采用单轴并联式混合动力的结构布置形式, 设计了 ISG 混合动力汽车的动力系统, 计算并确定了发动机、ISG 电机、电池组和传动系的性能参数. 结合汽车理论、汽车设计等方面的理论知识对主要的动力部件进行了参数匹配.

利用 Advisor 软件建立仿真顶层模型, 选择 CYC\_UDDS 循环工况进行仿真, 从最高车速、加速性能、最大爬坡度和燃油经济性等方面对整车性能进行评价, 仿真结果表明参数匹配和各部件的选取能够满足性能指标的要求.

为了进一步提升整车性能, 采用 PSO 算法

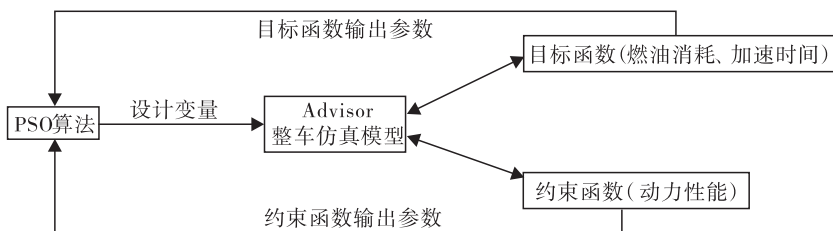


图4 设计优化过程

Fig. 4 The process of design optimization



表 2 整车优化结果性能对比

Table 2 The performance comparison of vehicle optimization results

相关参数	原设计方案	优化后
最高车速/( $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ )	190.3	188.7
最大爬坡度/%	50.3	54.6
燃油经济性/( $\text{L} \cdot (100 \text{ km})^{-1}$ )	6.9	6.1
0~100 km/h 加速时间/s	11.2	9.8

对传动系速比进行优化,以 100 km 油耗和 0~100 km/h 的加速时间作为两个子目标函数. 优化后的最大爬坡度增加了 4.3%,100 km 燃油消耗降低了 0.8 L,0~100 km/h 加速时间减少了 1.4 s. 优化结果表明,通过 PSO 算法对传动系参数进行优化可以有效提高整车动力性与燃油经济性,为 ISG 混合动力汽车动力系统的参数优化提供了新的可行的方法,拓宽了优化思路.

### 参考文献:

- [1] 宋珂,章桐. 纯电动和串联式混合动力汽车电机传动系参数匹配[J]. 汽车工程,2013,35(6):559.
- [2] 朱津明. 串联式混合动力电动汽车动力系统参数匹配与整车性能仿真[D]. 合肥:合肥工业大学,2012.
- [3] LI X Z,ZHANG J L,ZOU W S,et al. Smart car design and implement based on SCM AT89C55 application[J]. Advanced Materials Research,2012,503:201.
- [4] 尹安东,谌文文,赵韩,等. 基于遗传算法的 ISG 混合动力汽车参数优化[J]. 汽车工程,2011,33(10):834.
- [5] 王昕,姜继海,于安才. 静液传动混合动力车辆驱动系统优化匹配[J]. 哈尔滨工业大学学报,2011,43(7):66.
- [6] BOLONKIN A. AB levitator and electricity storage[J]. Aircraft Engineering and Aerospace Technology,2008,80(4):427.
- [7] 王峰. ISG 型混合动力依维柯汽车控制策略研究及仿真[D]. 镇江:江苏大学,2009.
- [8] 陈辰. 基于路谱识别的并联混合动力客车控制策略研究[D]. 长春:吉林大学,2013.
- [9] 初亮,马文涛,蔡健伟,等. 基于轮缸压力的制动能量回收率的计算方法[J]. 汽车工程,2016,38(2):211.
- [10] 何海波. 混合动力轻客动力参数匹配及控制策略研究[D]. 南京:南京林业大学,2010.
- [11] 张毅. 并联混合动力汽车能量控制策略仿真研究[D]. 重庆:重庆大学,2014.
- [12] 李巧燕,全海燕. 基于改进粒子群的独立分量分析算法研究[J]. 轻工学报,2016,31(2):103.
- [13] 雷嗣军. 汽车动力传动系参数匹配与仿真优化[D]. 杭州:浙江大学,2010.



引用格式:施佳辉,王东方,王燕,等. FSAE 赛车发动机进气系统设计与流场分析[J]. 轻工学报,2017,32(5):66-73.

中图分类号:U464 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.009

文章编号:2096-1553(2017)05-0066-08

# FSAE 赛车发动机进气系统设计与流场分析

## Design and flow field analysis of air intake system of FSAE racing engine

施佳辉,王东方,王燕,鲁宜文

SHI Jia-hui, WANG Dong-fang, WANG Yan, LU Yi-wen

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211800

*School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China*

### 关键词:

FSAE 赛车; 发动机进气系统; 流场分析

### Key words:

FSAE racing;  
air intake system;  
flow field analysis

**摘要:**以 FSAE 方程式赛车 CBR600 发动机为研究对象,基于流体力学理论基础,通过分析发动机进气能量损失的原因与部位,初步设定进气系统相关结构参数;运用 GT-Power 软件创建赛车发动机二维模型,通过模拟分析,选定最佳进气总管长度为 300 mm,稳压腔容积为 3.5 L;用 Catia 软件对进气系统进行建模,通过 Fluent 软件对进气系统流场仿真,对比压力与流速云图,选择椭圆柱型稳压腔.路试结果表明,该进气系统能很好地满足 CBR600 发动机对进气的需要,中高速时充气效率提高 5%~10%.

收稿日期:2017-05-21

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20130941)

作者简介:施佳辉(1994—),男,江苏省南通市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为汽车 CAE.

通信作者:王东方(1961—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,主要研究方向为机械 CAD/CAE 技术及机械系统集成设计技术.

**Abstract:** Taking FSAE formula racing CBR600 engine as the research objective and based on the theory of hydrodynamics, by analyzing the cause and location of the energy loss of the engine intake air, the relevant structural parameters of the intake system were initially set. The two-dimensional model of the racing engine was established by GT-Power software, simulation analysis was conducted to determine the optimum value of intake pipe length as 300 mm and the best regulator cavity volume as 3.5 L. The model of the air intake system was established by Catia. The Fluent software was used to simulate the flow field of the intake system and the elliptical cylinder regulator cavity could be obtained by comparing the pressure and velocity diagrams. The experimental results showed that the air intake system could meet the needs of the CBR600 engine and improve the air intake performance by about 5% to 10%.

## 0 引言

大学生方程式汽车大赛(FSAE)是一项由在校大学生组团进行赛车设计与制造的比赛。据大赛规则,各参赛车队需在规定时间内设计并制造出一辆在各方面都具有良好性能的赛车,并能通过各项检查,完成规定赛事。就发动机而言,大赛要求其排量不得高于 600 mL,且总进气均需通过一个直径为 20 mm 的限流阀。限流阀的存在使得原发动机的进气量减少,影响了其动力性与稳定性,因此,国内外出现了很多针对方程式赛车发动机进气系统的研究。彭才望<sup>[1]</sup>通过分析限流阀进出口锥角的角度,确定了最佳限流阀模型;庞圣桐等<sup>[2]</sup>以 LD450 单缸发动机为载体,通过 GT-Power 软件对发动机进气管长度和稳压腔容积进行了优化;刘敏章等<sup>[3]</sup>通过 Fluent 软件对稳压腔和进气歧管进行分析,指出压力与速度在流动过程中损失的主要部位,并据此对进气系统进行了优化。但是这些研究大多只针对单一模型,对不同结构的模型进行对比优化和实物验证鲜见报道。

本文拟以 599 mL 排量的 CBR600 汽油发动机为研究对象,初步设定进气系统结构参数,通过 GT-Power 软件模拟选定最佳进气总管长度和稳压腔体积,用 Catia 软件对发动机进气系统建模,并结合 Fluent 软件对进气系统流场分析,最后对模型打印和路试验证,以期达到优化赛车发动机进气系统结构的目的。

## 1 进气系统能量损失分析

气体在进气管内流动时,不可避免地会与壁面产生摩擦,造成流动阻力。气体阻力按性质主要分为沿程阻力和局部阻力两大类。由文献[1]可知,进气过程中沿程阻力造成的能量损失占主要部分。沿程阻力是指气体流动时需克服壁面摩擦而造成的能量损耗<sup>[4]</sup>,该摩擦阻力主要是由流体与内壁之间的摩擦和流体本身的内摩擦两部分组成。沿程能量损失通常用达西-魏斯巴赫公式<sup>[4]</sup>求得,即

$$\Delta p_{\lambda} = \lambda \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho v^2}{2} \quad (1)$$

式中, $\lambda$  为阻力系数, $l$  为进气管的长度, $d$  为进气管的内径, $\rho$  为密度, $v$  为流速。

由公式(1)可知,条件相同的情况下,沿程损失与进气管的长度成正比,进气管越长,沿程能量损失越多。

气体动力增压原理:当活塞下行时,缸内会形成真空,进气管内的气体会快速流进气缸内;但在进气门关闭时,快速流动的气流瞬间停止,就会在气门处产生正压波,然后沿着进气管道传播;该波到达入口处会被反射回来,反射波再沿正向传播,气波在进气管内反复形成压力波,致使进气门处的压力不断发生变化。气动增压就是要调整进气歧管长度,使进气门开启时刻与气体正压波出现的时刻刚好一致。

为了确保发动机各缸有充足的进气量,通

常在进气系统中装有稳压腔,稳压腔的存在能很好地满足发动机在中高速工况下进气的需要.稳压腔可看成共振腔,发动机进气时产生的人射波和反射波都会经过稳压腔.在进气行程中,某缸吸气结束后通常仍会有部分压力波残留在进气管中,此波会阻碍下一进程的吸气.因此,稳压腔在设计时要将波动效应考虑在内.

## 2 进气系统的设计方案

### 2.1 进气系统结构和设计流程

进气系统是赛车发动机的供给装置,其基本结构如图1所示.

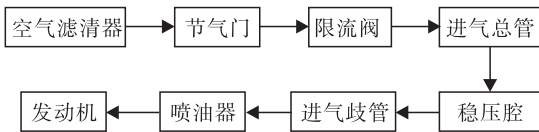


图1 进气系统基本结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of air intake system structure

本文以 CBR600 汽油发动机为研究对象,其基本参数如下:引擎形式为四缸、水冷、四冲程,11 250 r/min 时最大扭矩 65.954 N·m,缸径×行程为 67 mm×42.5 mm,总排气量 599 mL,压缩比 12.2:1,额定功率 89.5 kW.该发动机进气系统设计流程如图2所示.

### 2.2 进气方式的确定

赛车发动机常用的进气方式有自然进气、涡轮增压进气和机械增压进气<sup>[3]</sup>.自然进气适用于小排量汽车,具有结构简单、维修方便、成本低等优点.按照比赛规则,方程式赛车仅限于使用小排量的发动机,且其多用于中低转速工况,因此选用自然进气方式.

### 2.3 进气系统的布置

布置进气系统的目的是让汽车发动机在各工况下都有足够的进气量,且进气阻力最低.本文采用的布置方式如图3所示.采用该布置方式,进气系统的顶端在汽车车顶,大约高于车手

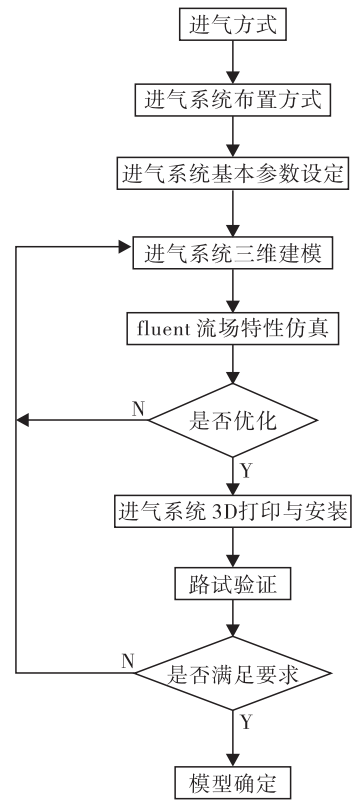


图2 发动机进气系统设计流程图  
Fig.2 Design flow chart of air intake system of engine

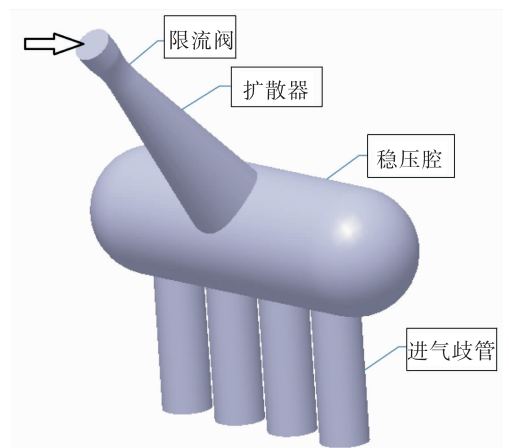


图3 进气系统布置方式  
Fig.3 The air intake system layout

头盔,低于主防滚架.由于开口正对赛车前进方向,迎风面积大,高速行驶时的撞风量也大,能很好地满足发动机的进气需要,且扩散器的末端与稳压腔的中心相连接,圆滑过渡,对称式结构能很好地保证4个气缸的进气均衡.

## 2.4 进气系统基本参数初选

**2.4.1 节气门口径** 根据大赛规则,节气门必须为机械控制式<sup>[5]</sup>。市场上机械控制式节气门口径有 45 mm 和 40 mm 两种,由于大的节气门口径可能会导致油门迟缓现象,因此采用 40 mm 口径的线拉机械控制式节气门。

**2.4.2 进气总管长度** 由于大赛对进气结构的限制,进气总管采用丘文式管形状。据文献[1]可知,进气总管的最佳进出口锥角分别为 14°和 7°。进气总管长度也会对发动机的性能有影响:总管过长,赛车高速时会出现供气不足的现象;总管过短,会导致赛车低速运转不均衡。因此,初步选定以 150 mm, 200 mm, 250 mm, 300 mm 这 4 种长度的进气总管作对比分析,以便择优使用。

**2.4.3 稳压腔体积** 根据参赛经验,为了确保发动机有足够的进气,在进气总管的尾部装有稳压腔,且稳压腔的体积大于 3 L。通常情况下,加装稳压腔后的发动机充气效率、指示功率和指示转矩都要比未加装稳压腔的发动机性能高 20% 左右。就 599 mL 排量的 CBR600 发动机而言,初步设定稳压腔容积为 3 L 和 3.5 L。参考各高校赛车的稳压腔模型,主要有圆柱型和椭圆柱型两种,对两种模型进行对比分析后,择优选择。

**2.4.4 进气歧管长度** 根据气体动力增压原理,气体在管道内来回两次流动会产生一次振动现象,其固有频率  $f_b$  可由公式②求得:

$$f_b = \frac{c}{4L} \quad (2)$$

式中,  $c$  为气体的声速,  $L$  为进气管当量长度。

当转速为  $n$  时,进气频率  $f_j$  为

$$f_j = \frac{n}{120}$$

所以,波动效应的次数  $q_b$  为

$$q_b = \frac{f_b}{f_j} = \frac{30c}{nL}$$

据文献[4]可知,波动效应的次数  $q_b$  为 5,

CBR600 发动机通常转速为 8000 r/min,经计算,所需设计的发动机进气歧管长度为 255 mm。

## 3 进气系统仿真建模与参数确定

应用 GT-Power 软件对赛车发动机进行一维仿真,通过对质量、动量和能量方程求解,以确定最佳的进气总管长度和稳压腔体积等参数,各守恒方程如公式③—⑤所示。

质量方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\rho u dF}{F dx} = 0 \quad (3)$$

动量方程:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} u + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{2u^2 f}{D |u|} = 0 \quad (4)$$

能量方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} - a^2 \frac{\partial p}{\partial x} - a^2 u \frac{\partial p}{\partial x} - \\ (k-1)\rho \left( u \frac{2u^2 f}{D |u|} + q \right) = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

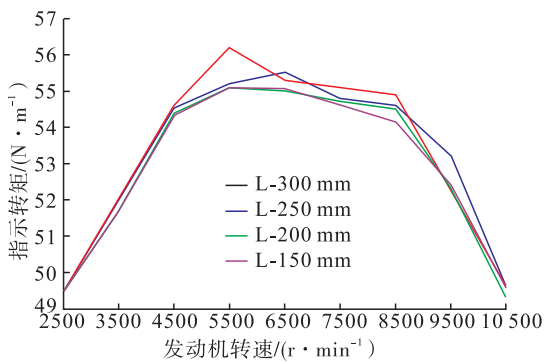
式中,  $\rho$  为密度,  $u$  为速度,  $p$  为流体微元上的压力,  $q$  为外界传入微元体的热传导率。

### 3.1 CBR600 发动机进气系统建模

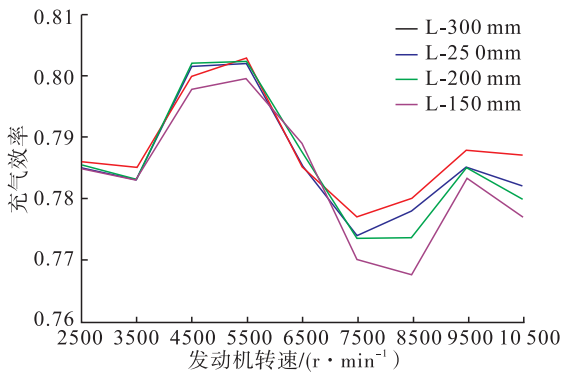
用 GT-Power 软件建立 CBR600 发动机进排气系统二维模型,其结构从左到右依次为:空气滤清器→节气门→限流阀→进气总管→稳压腔→进气歧管→喷油器→发动机→排气歧管→排气管→外界。从文献[2]可知,进气总管的长度和稳压腔的容积大小都直接影响着发动机的指示转矩、充气效率和指示功率。

### 3.2 进气总管长度的确定

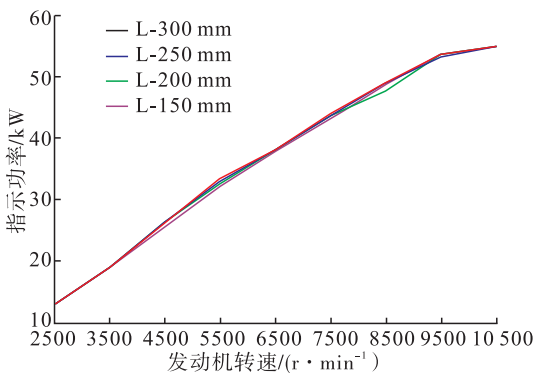
据参赛经验,FSAE 赛车常用转速为 4500 ~ 9500 r/min,通过模拟仿真 4 种不同长度的进气总管在此转速区间范围上发动机的指示转矩、充气效率和指示功率随转速变化的曲线图,经对比得出最佳的进气总管长度。对比的进气总管长度分别为 150 mm, 200 mm, 250 mm 和 300 mm,得出的曲线图如图 4 所示。



a) 进气总管长度对指示转矩的影响



b) 进气总管长度对充气效率的影响



c) 进气总管长度对指示功率的影响

图4 进气总管长度对指示转矩、充气效率和指示功率的影响

Fig. 4 Influence of the length of the intake manifold on indicated torque, charge efficiency and indicating power

由图4a)可知,发动机指示转矩随转速呈现先上升后降低的规律:转速在4500~8500 r/min区间内,转矩维持在一个较高的水平,约为55 N·m,且进气总管越长,发动机转矩相对更高;转速在2500~4500 r/min和高于

8500 r/min区间时,4种进气总管长度对发动机转矩的影响,区别不大。

由图4b)可知,发动机充气效率随转速的变化起伏比较大:转速在4500~5500 r/min区间时,充气效率达到顶峰;转速在5500~7500 r/min区间时,发动机充气效率急速降低;转速高于8500 r/min后,充气效率又有所回升。通过对比可知,发动机在低、高速时,进气总管越长,充气效率越好。

由图4c)可知,发动机指示功率随转速上升而上升,4种不同进气总管长度对发动机指示功率影响不大,基本一致。

综合考虑上述因素,为确保赛车有较好的扭矩和充气效率,最终选用300 mm长度的进气总管。

### 3.3 稳压腔容积的确定

稳压腔相当于谐振腔,因稳压腔长度较长,在进气吸入结束后稳压腔内还留有部分气体,对下一循环的进气产生一定的影响。据各高校的参赛经验,稳压腔容积通常为发动机排量的5~6倍。稳压腔容积过小,发动机低速时易产生进气量不足的现象;移压腔容积过大,会导致其内部易发生紊流现象。对3 L和3.5 L容积的稳压腔做GT-Power仿真,经模拟得出稳压腔容积对指示转矩、充气效率和指示功率的影响情况,仿真结果如图5所示。

由图5a)可知,低速时,容积大的稳压腔,发动机的指示转矩更高;而在高速时则相反,容积小的稳压腔,指示转矩相对更高些。由图5b)可知,低速时,稳压腔容积大小对发动机的充气效率影响不大,而在中高速时,由于发动机进气需求量的增加,容积越大的稳压腔发动机充气效率越好。由图5c)可知,稳压腔容积大小对发动机指示功率影响不显著。综合考虑,最终选用3.5 L容积的稳压腔。

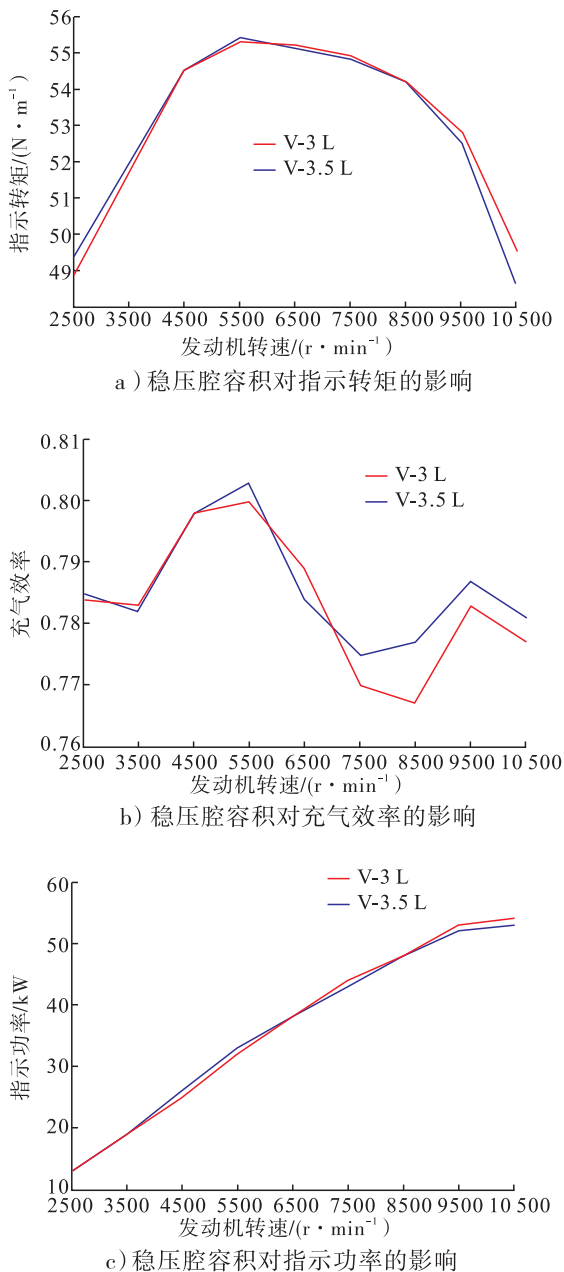


图5 稳压腔容积对指示转矩、充气效率和指示功率的影响

Fig. 5 Influence of the volume of the regulator cavity on the torque, charge efficiency and indicating power

## 4 进气系统的流场分析

### 4.1 进气系统三维建模

通过上文对发动机进气系统各部件主要参数的选定,用 Catia 软件参考 CBR600 发动机实物数据设计进气系统模型,将该模型另存为 igs

文件导入 ANSYS 中进行网格划分(四面体网格)并定义进出口的位置,最后导入 Fluent 软件.

### 4.2 边界条件、初始条件设置

由于分析的流体是空气,可压缩,且气体运动状态为湍流和层流的混合运动,因此选择标准模型.用速度流量作为进口边界条件,设置进口速度为 25 m/s,进口压力为大气压(101 325 Pa);用压力作为出口边界条件,出口压力设为 97 870 Pa,出口温度为 26 °C;壁面采用无滑移边界条件(壁面处法向和切向速度为 0 m/s),温度设为 26 °C;计算基于压力求解器,算法采用压力-速度耦合(SIMPLE)算法.

### 4.3 不同稳压腔模型的流场分析

用 Fluent 软件对两种不同的稳压腔模型(圆柱型和椭圆柱型)进行模拟仿真,得出相应的压力云图、流速云图如图 6 所示.

由图 6a)可知,圆柱型稳压腔最大压力出现在进气歧管的尾部,约为  $9.90 \times 10^4$  Pa,最小压力出现在 20 mm 的限流阀与稳压腔和各进气歧管的结合处,为  $9.78 \times 10^4$  Pa;由图 6b)可知,椭圆柱型稳压腔的最大压力出现在进气管的头部与进气歧管的尾部,为  $9.91 \times 10^4$  Pa,最低压力出现在进气管与稳压腔的结合处,为  $9.58 \times 10^4$  Pa.相对圆柱型稳压腔,椭圆柱型的稳压腔压力更为均匀,进气歧管处的压力稍大些.

由图 6c)可知,圆柱型稳压腔的最高流速在 20 mm 限流阀处,约为 45.5 m/s,最低流速在稳压腔的上边壁与进气歧管的尾部,约为  $5.59 \times 10^{-2}$  m/s;由图 6d)可知,椭圆柱型稳压腔最高流速在 20 mm 的限流阀与进气管与稳压腔的连接处,约为 64.2 m/s,最低流速在稳压腔的上边壁与进气歧管的尾部,为  $2.94 \times 10^{-2}$  m/s.可看出,椭圆柱型的稳压腔与进气歧

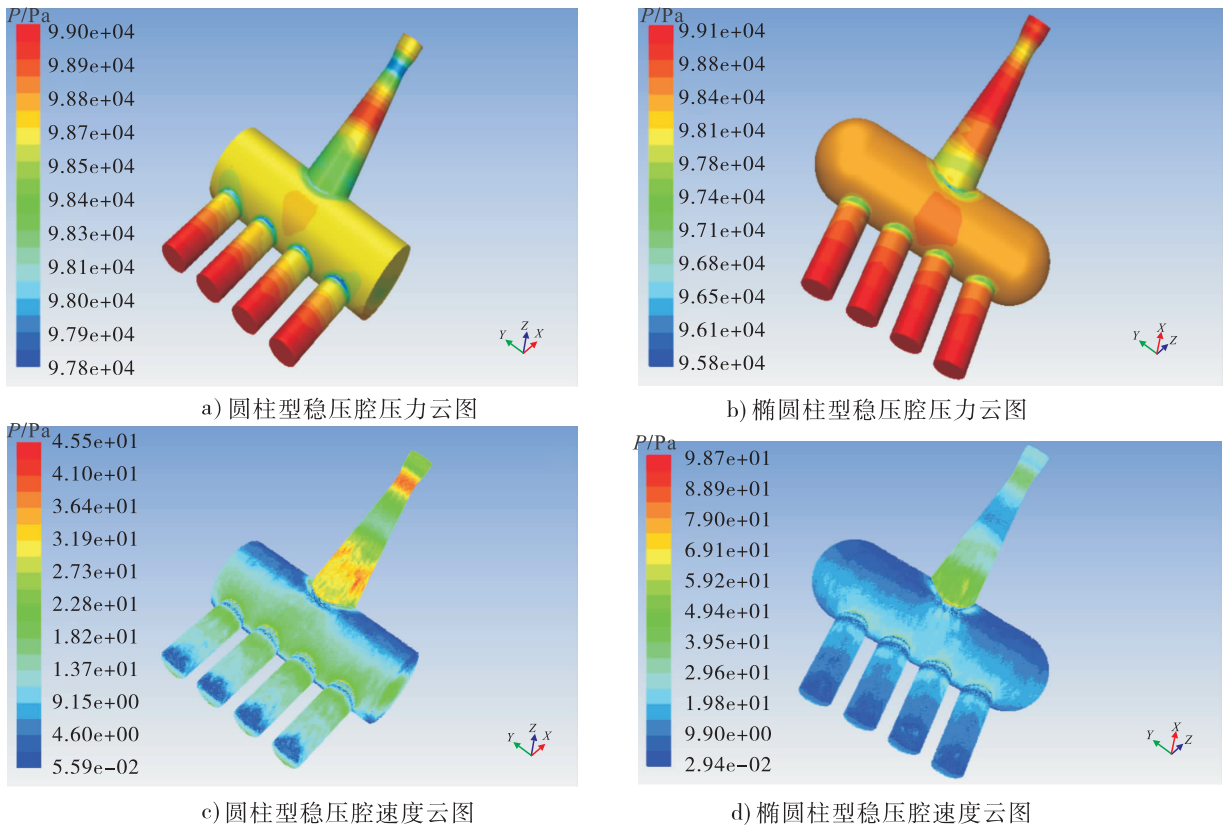


图 6 稳压腔压力和速度云图

Fig. 6 Regulator cavity pressure cloud and velocity cloud

管流速更为均匀,发动机在工作过程中紊流的情况更好些,且进气管流速较圆柱型稳压腔更快些,确保有足够的进气,充气效率高.

综合比较两种方案,最终选择椭圆柱型稳压腔的进气模型结构,并对进气总管、稳压腔与进气歧管各连接处进行圆角过渡,以减少气体的局部阻力.

### 5 实验验证

出于对 FSAE 赛车整车的考虑,发动机的进气系统要求具备轻质、可靠、耐用、抗腐蚀等特性,因此采用生物降解材料 PLA 作为进气系统的材料,其具有质量轻、价格低、可塑性好和可降解等优点. 用 3D 打印机完成发动机进气系统的打印,用碳纤维对其包裹,最后完成进气系统的安装.

经路试,赛车发动机的性能有明显改善,在中低速时,发动机有较好的转矩,约 55 N · m;在中高速时,发动机充气效率相比之前提高了 5% ~ 10%,且运行更加平稳.

### 6 结论

本文针对 FSAE 赛车 CBR600 发动机,通过分析发动机进气能量损失的原因与部位,设定进气系统相关结构参数,创建赛车发动机二维模型,对进气系统进行优化设计. 得到如下结论.

1) 运用 GT-Power 软件模拟仿真进气总管长度和稳压腔容积对发动机指示转矩、充气效率和指示功率的影响情况,对比得出进气总管长度为 300 mm,稳压腔容积为 3.5 L 时,发动机进气性能最好.



2)用 Catia 软件完成 FSAE 赛车进气系统的建模,通过 Fluent 软件仿真两种不同形状稳压腔的进气系统,得出椭圆柱型的稳压腔进气系统性能更好.

3)对进气系统实物制作与安装,经路试验证,该结构的进气系统能很好地满足 CBR600 发动机进气需要,中高速时充气效率提高了 5% ~ 10% .

### 参考文献:

- [1] 彭才望. FSAE 赛车用发动机进气性能研究 [D]. 广州:广东工业大学,2013.
- [2] 庞圣桐,曾东建,付凯,等. FSC 赛车发动机进气系统设计[J]. 机械设计与制造,2015(2): 53.
- [3] 刘敏章,彭才望,肖林峰,等. FSAE 赛车发动机进气系统流场特性分析[J]. 汽车实用技术,2016(9):52.
- [4] 李志丰. FSAE 赛车发动机进气系统改进设计及流场特性分析[D]. 长沙:湖南大学,2008.
- [5] 李理光. 中国大学生方程式汽车大赛规则 2016 公示版[Z]. [出版地不详]:[出版者不详],2016.
- [6] 谢俊,郭洪毓,陈炜,等. 基于 ANSYS 和 Fluent 软件的导流管流场分析[J]. 机械设计与制造,2008(9):70.
- [7] 张欣欣,文健康,冯策,等. FSAE 赛车发动机进气系统优化设计[J]. 农业装备与车辆工程,2013,51(9):20.
- [8] LING J, TUN L T Y. CFD analysis of non-symmetrical intake manifold for formula SAE car [J]. SAE Technical Paper Series, 2006(1): 1976.
- [9] OHYAMA Y. Air/fuel ratio control using upstream models in the intake system[J]. SAE Technical Paper Series, 1999(1):0857.
- [10] HARTEN A, LAX P D, LEER B V. On upstream differencing and godunov type schemes for hyperbolic conservation laws[J]. SIAM Review, 1982,25(1):35.



引用格式: 缪小冬, 仲伟东, 韩杰. 阻尼四级可调减振器的结构改进与试验验证[J]. 轻工学报, 2017, 32(5): 74-80.

中图分类号: U463.33<sup>+</sup>5.1 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.010

文章编号: 2096-1553(2017)05-0074-07

# 阻尼四级可调减振器的结构改进与试验验证

## Structure improvement and test verification of four-level-damping adjustable hydraulic shock absorber

缪小冬, 仲伟东, 韩杰

MIAO Xiao-dong, ZHONG Wei-dong, HAN Jie

关键词: 南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211800  
*School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China*

阻尼四级可调减振器; Fluent 流体仿真; 台架性能试验

### Key words:

four-level-damping adjustable hydraulic shock absorber; Fluent fluid simulation; bench performance test

摘要: 为提高阻尼四级可调减振器使用寿命, 采用仿真技术对其进行优化设计: 建立阻尼四级可调减振器的仿真模型, 利用 ICEM CFD 前处理软件、ANSYS Fluent 流体分析软件对阀片进行流体动力学仿真, 以获取相应活塞运动速度下阀片的应力及内部油液流动速度数据; 将减振器活塞孔的通孔由无阶梯状对称直通孔改成阶梯孔, 以增加油液流通面积. 用台架试验的方法从阻尼特性、示功特性、速度特性 3 个方面进行性能试验, 结果表明, 改进后的减振器各项性能均有较大提升, 能有效提高使用寿命, 验证了该优化设计的可行性.

收稿日期: 2016-09-11

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20130941)

作者简介: 缪小冬(1985—), 男, 江苏省南京市人, 南京工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为机械产品动力学仿真、现代设计方法.

**Abstract:** In order to lengthen the life span of four-level-damping adjustable hydraulic shock absorber, the optimization design of the shock absorber was carried out by simulation technology. Its simulation model was established, the fluid dynamics simulation of valve was carried out by ICM CFD pretreatment software and ANSYS Fluent fluid analysis software in order to obtain the stress and internal fluid flowing speed data of the valve under the corresponding piston movement speed. The optimization design of changing the non-step symmetrical through hole of piston hole of shock absorber to shoulder hole in order to increase the flowing area of fluid was proposed. The performance tested was made in the characteristics of damping, reactive power and speed. The result showed that the improved shock absorber improved in every aspect and could lengthen the life span, which verified the feasibility of the optimization design.

## 0 引言

随着汽车工业的迅速发展,人们对汽车乘坐舒适性、操纵稳定性和驾驶安全性的要求也在不断提高.汽车行驶平顺性是路面的不规则时域响应、悬架系统 K-C 特性、簧上质量与簧下质量的比值等多因素综合作用的结果,车身振动加速度则直接关系到乘坐的舒适性.减振器是悬架系统中重要的阻尼元件,衰减了车身振动 90% 的能量,其特性直接决定了悬架的 K-C 特性<sup>[1]</sup>.因此,众多学者包括汽车设计人员对减振器进行了诸多研究.俞德孚等<sup>[2]</sup>对电液比例节流阀阻尼可调减振器作了设计研究,阐述了此类减振器的工作原理和结构,并进行了理论分析,但由于当时国内生产制造水平的限制而未能推广.冯雪梅等<sup>[3]</sup>把变节流孔型阻尼可调减振器抽象成数学模型进行了仿真计算,建立了节流阀片的大挠曲度变形方程. K. G. Sung 等<sup>[4]</sup>通过对整车建模,分析了热力耦合液压减振器,并且通过仿真得到了减振器工作产生的热量与减振器油液黏度之间的关系曲线,对其神经网络分量进行分析计算,发现减振器的工作出现机械迟滞现象.韩杰等<sup>[5]</sup>介绍了一种新型的阻尼四级可调减振器及其工作原理,并研究了其外特性.目前,尚未发现对减振器进行优化设计以延长使用寿命的文献报道.

鉴于此,本文拟构建阻尼四级可调减振器仿真模型,通过 ANSYS Fluent 流体分析软件得

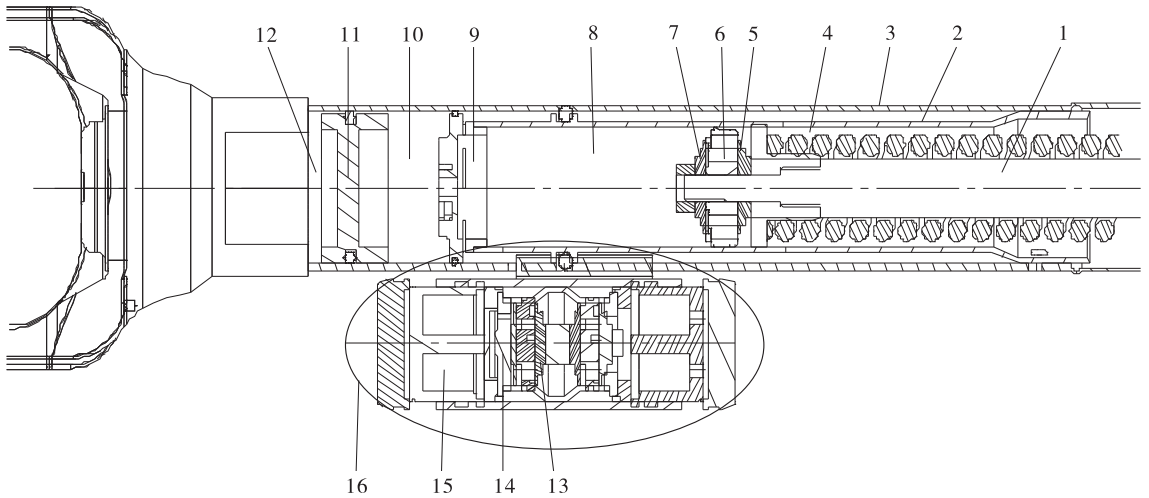
到阻尼阀片在不同工作条件下的压力和速度矢量云图,据此对通孔结构进行改进设计,以延长其使用寿命,并为此类减振器的研究和设计提供新方法.

## 1 减振器的结构和工作原理

阻尼四级可调减振器结构如图 1 所示,减振器主要由普通液压减振器本体和电磁铁控制式外部泄压筒组成.其中减振器本体由油缸、工作缸、活塞和活塞杆等部件组成.电磁铁控制式外部泄压筒由电磁铁、活动帽、阻尼调节阀芯等部件组成.外部泄压筒与本体通过连接体相连,中间由密封圈阻隔,形成不同的油液通道和储油室.泄压筒内筒由上孔与本体复原腔室联通,外筒由下孔与本体的储油腔室联通,以此实现不同腔室之间的油液流通和交换<sup>[6]</sup>.

外部泄压筒的阻尼调节阀芯是实现四级阻尼可调的关键所在.其采用双向流通阻尼调节活塞,根据对压缩和复原阻尼调节力度的不同分为上阀和下阀,其中上阀对压缩阻尼力调节明显,下阀对复原阻尼力调节明显.车载中央控制单元通过接收传感器检测到的车辆行驶工况控制两端电磁铁,通过电磁铁通电情况的不同实现上阀和下阀的不同开合达到阻尼力的四级调节.

鉴于这种减振器泄压阀阀片在其内部油液流场中产生的受力集中现象易导致使用寿命缩短的问题,本文将采用计算机仿真技术对活塞



1. 活塞杆 2. 工作缸 3. 油缸 4. 工作缸有杆腔 5. 流通阀系 6. 活塞 7. 复原阀系  
 8. 工作缸无杆腔 9. 底阀总成(补偿阀和压缩阀) 10. 储油腔 11. 浮动活塞 12. 高压气室  
 13. 泄压筒阻尼调节阀芯 14. 活动帽 15. 电磁铁 16. 外部泄压筒总成

图1 减振器结构图

Fig.1 Structure of shock absorber

内部结构进行优化设计,以改善泄压阀阀片的受力情况.

## 2 仿真模型的建立与网格划分

### 2.1 建模条件假设

为了缩短计算时间,现对仿真模型作如下假设:

1)假设活塞处于工作缸中间部位且固定不动,将速度入口和压力出口的边界设置为本文的计算条件,这样既可以节省计算资源,又不会使仿真结果偏差太大<sup>[7]</sup>.

2)假设活塞与工作缸,以及活塞杆与导向套之间不存在泄露问题,这样就可以尽量避免因泄露而对仿真结果产生影响.

3)假设油液冲击阀片时阀片受力是均匀的,根据悬臂梁知识可计算出阀片固定变形时油液的流通面积.

### 2.2 仿真模型的建立

依据某型号奔驰车型的阻尼四级可调减振器实物,利用 SolidWorks 三维建模软件进行实体建模,仿真模型见图2. 模型主要由减振器活



图2 阻尼四级可调减振器部件仿真模型

Fig.2 Simulation model of four-level-damping adjustable hydraulic shock absorber

塞总成、活塞零部件、外部泄压控制阀、底阀总成组成.

### 2.3 网格划分

ICEM 是一款高度智能化的工程数值计算 CFD 软件包,具有强大的网格划分能力,可满足

流体计算中对网格划分的严格要求. 由于减振器油液流体域的复杂性, 本文先用 SolidWorks 软件对减振器部件进行三维建模, 然后通过装配后的模型将减振器油液流体内部填充到油液流体域. 根据分析需要, 只输出流体域数据至 ICEM 即可进行网格划分.

由于 ANSYS Fluent 流体分析中对网格精度要求较高, 网格质量在 0.2 以上才可以进行计算, 所以需要对流体域中活塞与阀片、底阀与阀片等部位进行网格细化, 将距离活塞较远且对计算精度影响较小的流体域的网格适度加大, 得到网格质量(见图 3). 选用六面体单元, 得到单元数 392 811, 节点数 1 035 639, 流体域网格划分结果见图 4, 网格质量均在 0.3 以上, 符合精度要求.

### 3 优化方案

通过 ANSYS Fluent 仿真软件可以获得 0.05 m/s, 0.13 m/s, 0.26 m/s, 0.39 m/s, 0.52 m/s 这 5 个入口速度下减振器阀片变形的压力云图和内部油液流动速度矢量云图(见图 5).

由图 5 可知, 流场中油液经活塞阻尼通孔流至复原阀片处, 在阀片处其压力与速度突变最大, 所以这种活塞通孔流通方式对阀片的压力分布和使用寿命有较大损伤, 应对其进行改进设计.

根据液压流体力学的知识可知, 阀系一般

采用两种孔隙, 对应的节流压差如下.

当阀系采用薄壁小孔 ( $L/d < 0.5$ ) 时其节流压差为

$$\Delta P = f\left(\frac{Q^2 \rho}{C^2 A^2}\right) \quad (1)$$

当阀系采用细长孔 ( $L/d > 4$ ) 时其节流压差为

$$\Delta P = f\left(\frac{Q \mu L}{d^4}\right) \quad (2)$$

式中,  $Q$  为通过节流孔的油液流量,  $\rho$  为减振器油液的密度,  $C$  为流量系数,  $A$  为活塞阻尼孔的通流面积,  $\mu$  为减振器油液的动力黏度,  $L$  为活塞阻尼孔的长度,  $d$  为活塞阻尼孔的直径.

由 (2) 式可知, 采用细长孔为阻尼节流孔阀系时, 阀系对温度较为敏感, 原因是  $\mu$  值随着减振器油液温度的升高而降低; 如果保持节流孔恒定的油液通量, 油液温度会随着减振器的运行而升高, 使  $\mu$  减小, 两端的压差就会因此减小, 所以此类节流孔不利于减振器的高温运行.

采用薄壁小孔节流时, 其对油液温度敏感性不强, 这是因为  $\rho$  值随温度的变化很小, 在减振器油液温度升高时依然可以维持阻尼阀两端油液的流量, 使上下两个压力腔不至于有较大变化.

由 (1) 式可知, 通过增加油液流通通道路径的方式可以改变油液通流面积, 达到减小上下两腔室压差的目的, 这样既不会像细长孔阀系

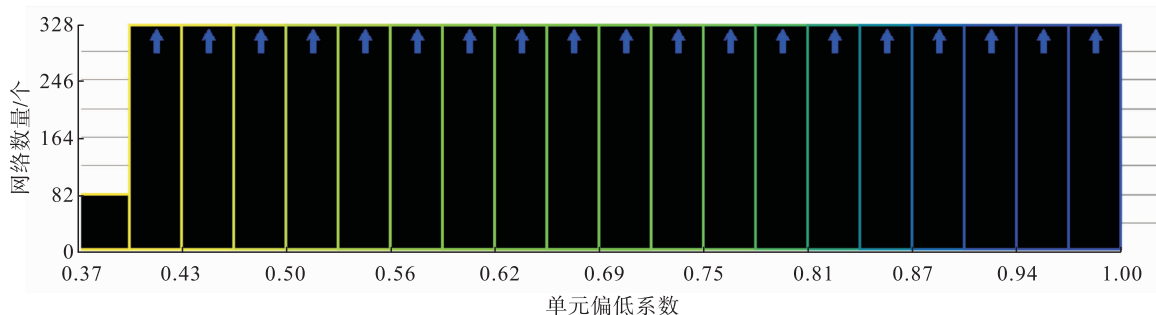


图 3 流体域网格质量

Fig. 3 Fluid domain mesh quality

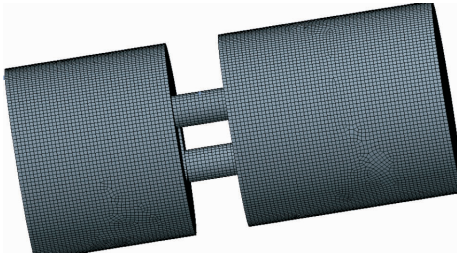


图4 流体域网格划分结果

Fig.4 Results of fluid domain meshing

那样随温度升高致使压差降低过大,又不会使阀片产生损伤.

减振器活塞孔的原设计是无阶梯状的对称直通孔,为了对其结构进行改进设计,使其油液流通通道的体积保持不变,仅改变其流通面积与流通通道形状即可.因此本文把通孔改成阶梯孔,增大油液的流通面积,其改进前后模型见图6.

### 4 验证试验

以《汽车减振器技术条件和台架试验方法》<sup>[8]</sup>为依据进行阻尼特性试验、示功特性试验、速度特性试验,对活塞结构改进后的减振器性能进行评价与验证.

#### 4.1 试验设备及条件

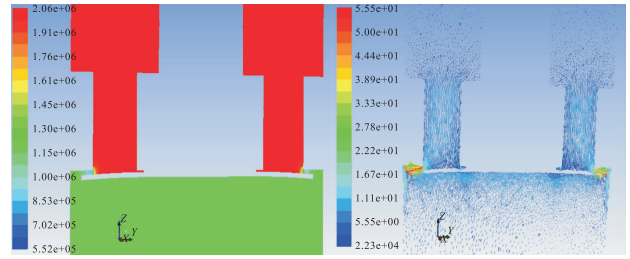
试验设备为HG2-0106x型示功机,在示功机上输入为固定行程50mm,不同速度(即0.05 m/s, 0.13 m/s, 0.26 m/s, 0.39 m/s, 0.52 m/s)的正弦激励;输出为阻尼力、F-S、F-V的变化.

试验温度为室温(20 ± 3) °C,试验开始前需将所有减振器存放此室温条件下至少6h.减振器试验运动方向为铅垂方向.

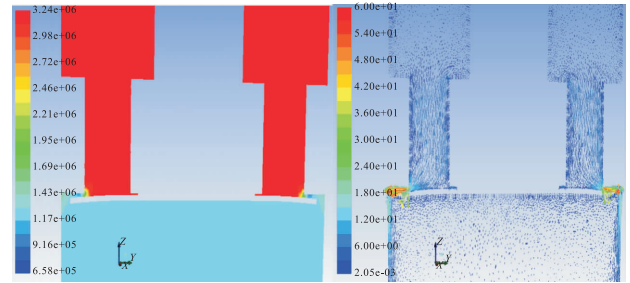
#### 4.2 试验结果与分析

4.2.1 阻尼特性结果 活塞结构改进前后阻尼特性数值对比见表1.

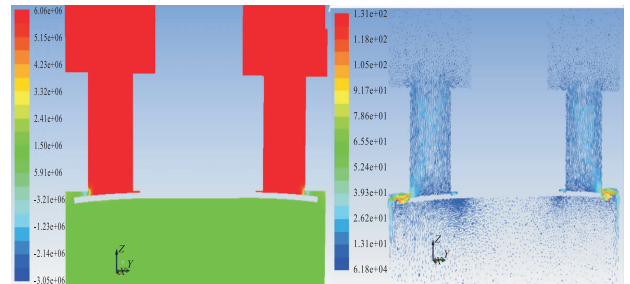
由表1可知,活塞结构改进前,在低速阶段阻力值增长较缓慢,仅在中速阶段符合标准规



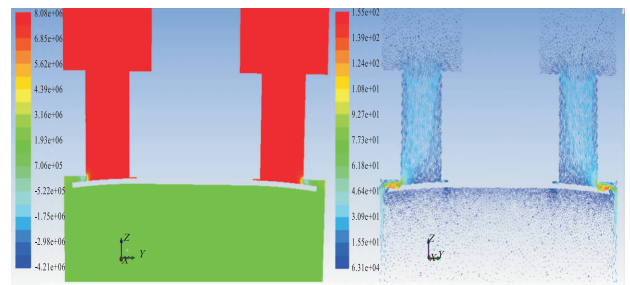
a) v=0.05 m/s



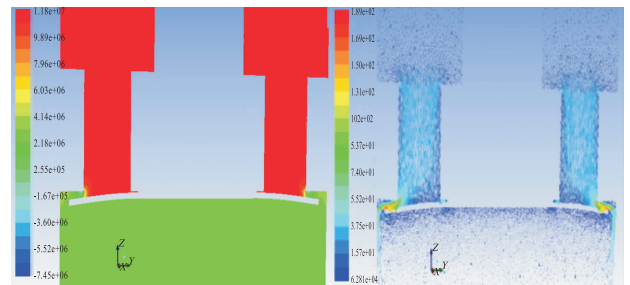
b) v=0.13 m/s



c) v=0.26 m/s



d) v=0.39 m/s



e) v=0.52 m/s

图5 阻尼阀在各速度下的压力和速度矢量云图

Fig.5 The pressure and velocity vector cloud images of damping valve at different velocities

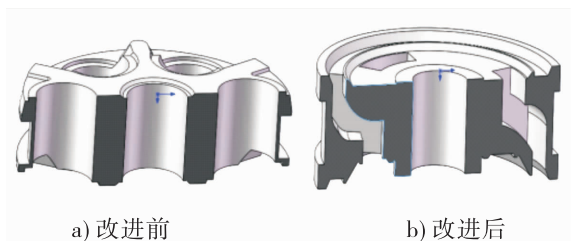


图6 活塞结构改进前后模型对比

Fig. 6 Comparison of the model piston structure before and after improvement

表1 阻尼特性数值对比

Table 1 Numerical comparison of damping characteristics

活塞运行速度/(m·s <sup>-1</sup> )	活塞结构改进前		活塞结构改进后	
	复原阻尼力/N	压缩阻尼力/N	复原阻尼力/N	压缩阻尼力/N
0.05	513	435	785	501
0.13	1697	870	2310	969
0.26	3471	1309	3361	1408
0.39	5367	1846	4429	1971
0.52	8201	2384	5791	2305

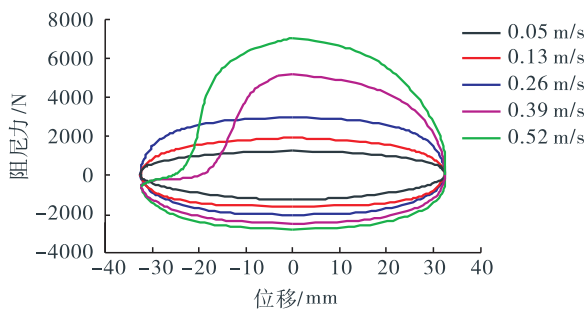
定,在高速阶段时其阻尼力又增长过快,这样不利于车辆的减振回位,严重影响活塞使用寿命;活塞结构改进后,其低速、中速和高速阶段的各个阻尼力值均在要求范围之内,有利于活塞使用寿命的提高<sup>[9]</sup>.

**4.2.2 示功特性结果** 活塞结构改进前后示功特性对比见图7.

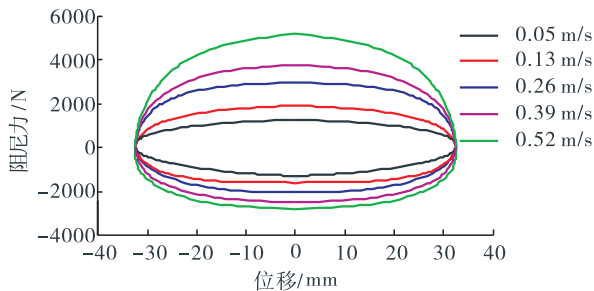
从图7可以看出,活塞结构改进前其低速图形相对较好,随着减振器入口速度的不断提高,其示功图出现了畸变;改进后的减振器示功图饱满,工作中无畸变等问题出现,能有效提高使用寿命,且其每个速度段做功增长趋势较好,示功特性有较大提升.

**4.2.3 速度特性结果** 活塞结构改进前后速度特性对比见图8.

由图8可以发现,活塞结构改进前在低速状态下并无明显的开阀点速度段,且当速度达到0.4 m/s左右时图线出现了明显的拐点,运行速度在阀片最大开度下其速度特性应该保持



a) 改进前



b) 改进后

图7 改进前后示功特性对比

Fig. 7 Comparison of performance characteristics

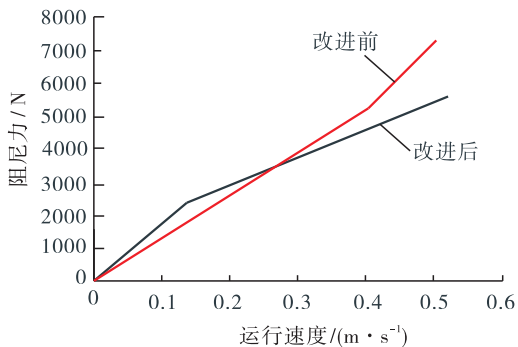


图8 改进前后速度特性对比

Fig. 8 Comparison of speed characteristics

同斜率直线增长<sup>[10]</sup>;改进后的速度特性曲线,在速度达到0.1~0.2 m/s时出现了拐点,明显提高了速度特性.

**5 结论**

本文构建了阻尼四级可调减振器的仿真模型,利用ICEM CFD前处理软件、ANSYS Fluent流体分析软件对阀系进行流体动力学仿真,对阻尼阀片在不同工作条件下的压力和速度矢量图进行分析可知,现有减振器活塞通孔流通方

式对阀片使用寿命有较大损伤. 基于液压流体力学的相关知识,对薄壁小孔计算公式进行分析可知,在油液流通通道的体积保持不变的前提下,将通孔改为阶梯孔,增大了油液的流通面积.对改进后的样件进行阻尼特性、示功能性、速度特性的验证试验,结果表明,经过结构改进的减振器各项性能均得到了提高,达到了延长减振器使用寿命的目的.

参考文献:

[1] 黄志刚,毛恩荣,梁新成,等. 汽车悬架发展的研究[J]. 机械设计与制造,2006(11):168.

[2] 俞德孚,郭世义,罗金良,等. 车辆悬架减振器的外特性理论和实践[J]. 汽车技术,1987(6):29.

[3] 冯雪梅,刘佐民. 汽车液力减振器技术的发展与现状[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2003,27(3):340.

[4] SUNG K G,HAN Y M,CHO J W,et al. Vibration control of vehicle ER suspension system

using fuzzy moving sliding mode controller [J]. Journal of Sound and Vibration, 2008 (311): 1004.

[5] 韩杰,王东方,王卫. 阻尼四级可调减振器的设计研究与性能试验[J]. 机械设计与制造, 2016(1):12.

[6] 吴建斌. 液压减振器结构参数对性能的影响[D]. 成都:西南交通大学,2015.

[7] 刘西文. 基于 MATLAB/Simulink 摩托车减震器阻尼特性仿真与性能分析[D]. 镇江:江苏大学,2013.

[8] 邢艺文. 汽车扭杆弹簧的有限元分析与优化设计[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2015,30(5):76.

[9] 王波群. 双筒液压减振器外特性计算仿真[J]. 液压与气动,2011(4):88.

[10] 康雨. 基于汽车行驶平顺性的液压减振器建模与优化设计研究[D]. 长沙:湖南大学, 2014.





引用格式:鲁宜文,王东方,郭丽娜.基于近似模型的动车组塞拉门携门架轻量化设计[J].轻工学报,2017,32(5):81-87.

中图分类号:U463.32 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.011

文章编号:2096-1553(2017)05-0081-07

# 基于近似模型的 动车组塞拉门携门架轻量化设计

## Lightweight design of door-leaf carrier of EMU sliding plug door based on approximate model

关键词:

动车组;塞拉门系统;  
携门架;近似模型;轻  
量化设计;组合优化  
算法

Key words:

EMU (electric multiple  
units); sliding plug  
door system; door-leaf  
carrier;  
approximate model;  
lightweight design;  
hybrid optimization  
algorithm

鲁宜文<sup>1</sup>,王东方<sup>1</sup>,郭丽娜<sup>2</sup>

LU Yi-wen, WANG Dong-fang, GUO Li-na

1. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211800;

2. 南京康尼机电股份有限公司, 江苏 南京 210038

1. School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China;

2. Nanjing Kangni Mechanical and Electrical Co., Ltd., Nanjing 210038, China

**摘要:**针对动车组塞拉门携门架轻量化设计问题,在有限元分析和参数化携门架的基础上构建基于径向基函数的携门架近似模型,利用多岛遗传算法(MIGA)的全局性和序列二次规划算法(NLPQL)的高效性对近似模型进行组合优化.强度校检结果表明,优化后携门架总质量为11.356 kg,比原结构减轻了10.6%,在3种加载工况下最大应力93 MPa,可满足结构强度的要求.这表明该轻量化设计是合适的.

收稿日期:2017-03-09

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20130941)

作者简介:鲁宜文(1991—),男,山东省枣庄市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为机械系统集成设计.

通信作者:王东方(1961—),男,江苏省南京市人,南京工业大学教授,主要研究方向为机械CAD/CAE技术及机械系统集成设计技术.

**Abstract:** Aiming at the problem of lightweight design of door-leaf carrier of EMU sliding plug door, based on the finite element analysis and parametric articles of door-leaf carrier, the radial basis function was used for an approximate model based on the radical basis function was constructed. Then by combining the global superiority of multi-island genetic algorithm and the high efficiency of NIPQL approximate model was optimized. The strength check results showed that the total weight of the door-leaf carrier was 11.356 kg, decreased by 10.6%, the maximum stress under three working condition was 93 MPa, which satisfied stress requirement. This lightweight design was suitable.

## 0 引言

与传统城市轨道交通车门不同,动车组列车塞拉门系统是一种应用于速度 $\geq 200$  km/h列车的高端产品,需要在解决门系统高安全性、高强度和大跨度带来的承载、驱动、锁闭、门扇结构及其控制等方面特殊技术难题的同时,满足轻量化设计要求。

携门架是塞拉门关键零部件之一,在门系统运动过程中,携门架主要起连接和承载整个门扇的作用。随着塞拉门系统的发展,各种先进技术 in 零部件的设计过程中得以广泛运用。

在动车组塞拉门携门架的设计阶段,由于未知设计目标与设计变量之间的梯度信息,在设计空间搜索与寻优过程中,如果将数值模拟分析与传统的优化方法相结合,将会产生大量迭代数据,用于对设计空间的搜索,效率极低。

基于近似模型的优化是在构建约束的模型后,用其代替原始模型,然后在此基础上进行优化求解<sup>[1]</sup>。这种高效的优化方法已经在航空航天工程、车辆工程等工程领域得到广泛的认可和使用<sup>[2]</sup>。杨济匡等<sup>[3]</sup>利用径向基函数(RBF)构建了副车架的近似模型,对副车架进行耐撞性多目标优化寻优求解,优化设计后的副车架侧边纵梁能在提高耐撞性能的同时,保持较好的轻量化水平。赵志国等<sup>[4]</sup>建立了轮边减速器的优化数学模型,用多岛遗传算法(MIGA)作为优化策略,有效地降低了轮边减速器的外形尺寸。段焰辉等<sup>[5]</sup>针对传统型函数方法在翼型后缘表达不足的缺陷进行改进,利用全局优化

算法改进翼型近似模型后缘,提高了型函数对翼型的表达精度。

上述各文献在对目标进行优化设计时,仅考虑全局优化算法或梯度算法,不够全面。本文拟将二者相结合,将基于径向基函数的近似模型引入携门架的优化设计中,利用多岛遗传算法(MIGA)和序列二次规划算法(NLPQL)对近似模型进行组合优化,以期携门架轻量化设计提供一种新的思路。

## 1 携门架轻量化设计方案

### 1.1 组合优化策略

优化方法可以分成全局最优化方法和梯度最优化方法两种,全局最优化方法在全局搜索过程中,收敛速度慢,耗时长,但能以较大的概率得到全局最优解<sup>[6]</sup>。梯度最优化方法在局部寻优过程中,收敛速度快,优化效果较好,但若存在多个最优解,容易陷入局部最优解<sup>[7]</sup>而失去全局最优解。为快速获得高精度的全局最优解,可将全局优化与梯度优化方法相结合。本文选用 ISIGHT 集成参数优化软件中的多岛遗传算法(MIGA)和序列二次优化算法(NLPQL)对动车组塞拉门携门架进行优化设计。

### 1.2 优化设计流程

图1所示为携门架优化设计流程图。首先借助多学科优化软件 ISIGHT 集成有限元分析 ANSYS;然后根据实验矩阵对携门架建立径向基函数近似模型,借助 ISIGHT 软件已集成的 MIGA 和 NLPQL 算法修改设计变量,ANSYS 可直接与 ISIGHT 中创建的设计变量建立连接和

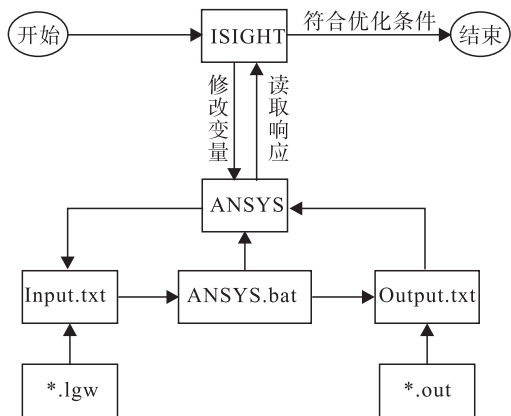


图1 优化设计流程图

Fig.1 Flowchart of optimization process

传递信息,返回分析的输入文件,进行下一步运算;最后将符合优化条件的结果输出<sup>[8]</sup>.

## 2 携门架近似模型的构建

### 2.1 携门架有限元分析

**2.1.1 携门架有限元模型** 在 ANSYS 软件中,采用 Solid186 单元和 Solid187 单元离散携门架,根据模块化开发要求,携门架原为焊接件,现改为铸钢件。

仅考虑关门状态下主锁保持约束,其他锁失效,此时门系统的垂向(Y向)自由,故对主锁和斜楔约束横向(X向)和纵向(Z向)自由度,携门架上导向轮沿上导轨面 35°法向约束,滑筒施加垂向约束. 根据国家客车车体及其部件的承载标准要求,考虑重力情况,分别进行纵向 5g,垂向 3g,横向 1g 冲击,其中 g 为重力加速度。

其材料参数如下:弹性模量  $2.0 \times 10^5$  MPa, 密度  $7800 \text{ kg/m}^3$ , 泊松比 0.3, 抗拉强度 500 MPa, 屈服强度 270 MPa。

**2.1.2 携门架强度分析** 根据国家客车车体及其部件承载标准对携门架受力加载,不仅可以分析塞拉门携门架的机械性能,而且可为后续轻量化方向提供参考. 通过有限元软件 ANSYS 的计算分析,3 种加载条件下的携门架应力云图

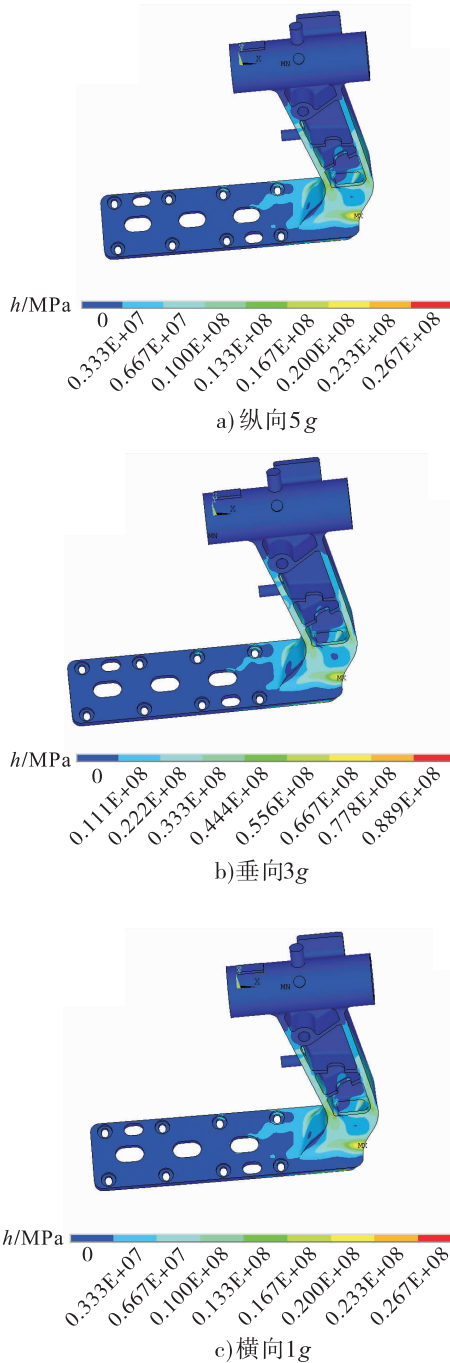


图2 3种加载条件下的应力云图

Fig.2 Stress contour under three working conditions

如图2所示. 由图2可知,3种承载条件的最大应力分别为:  $h_{\text{portrait}}(x) = 27 \text{ MPa}$ ,  $h_{\text{vertical}}(x) = 78 \text{ MPa}$ ,  $h_{\text{crosswise}}(x) = 23 \text{ MPa}$ , 都远远小于材料的屈服强度 270 MPa。

### 2.2 携门架参数化模型建立

在优化设计过程中,利用 ISIGHT 软件建立

携门架参数化模型,选取7个厚度尺寸  $T_1-T_7$ , 2个长度尺寸  $L_1$  和  $L_2$  作为变量,如图3所示. 尺寸设计变量上下限设为原始尺寸的  $\pm 20\%$ . 利用 ISIGHT 可将设计变量与有限元处理软件 ANSYS 连接并进行数据传输,ISIGHT 会根据已选择的试验设计矩阵调用 ANSYS 进行求解计算.

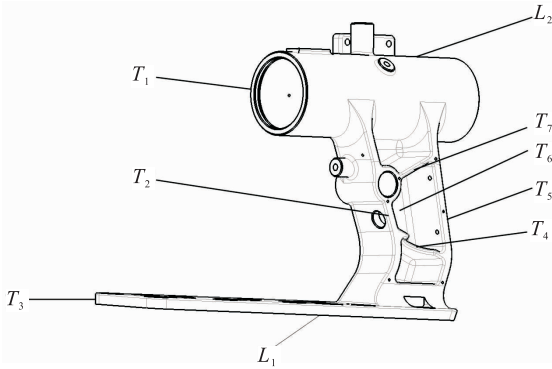


图3 携门架参数化模型

Fig. 3 The parametric model of door-leaf carrier

## 2.3 携门架近似模型构建

**2.3.1 携门架近似模型** 构建近似模型前,通常需要利用试验设计方法选择一组有代表性的样本点<sup>[2]</sup>.常用的试验设计方法有全因子设计、部分因子设计、中心复合设计、Box-Behnken 设计、拉丁超立方和最优拉丁超立方(Opt LHD)等<sup>[8]</sup>.每种试验设计方法的优缺点不同,需要根据实际问题灵活选择.本文采用9因子2水平 Opt LHD 方法进行采样分析<sup>[2]</sup>.

针对2因子  $m$  水平的试验次数

$$n = \frac{(2+m)(1+m)}{2} \quad (1)$$

携门架共9个设计变量,由式①可知最少需要55次试验设计.

径向基函数不仅结构简单,无需数学假设,而且能够较好地处理高阶非线性问题<sup>[3]</sup>,其模型的基本形式如下:

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n_s} \lambda_i \varphi(r^i) = \boldsymbol{\lambda}^T \boldsymbol{\varphi}(\tilde{x}_i - x_i)$$

式中,  $n_s$  为样本点数,  $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_{n_s})^T$  为权系数向量,  $\varphi(r^i)$  为径向函数,  $r^i$  为预测点.

通过 Opt LHD 试验设计,获得设计变量和响应值(质量、3种加载条件下的最大应力)的55组样本点后,运用径向基函数构建近似模型.本文选取的径向基函数  $\varphi(r)$  为逆二次项函数,携门架近似模型数学表达式为

$$\varphi(r, c) = (r^2 + c^2)^{-\frac{1}{2}}$$

式中,正实数  $c = 1 \times 10^{-5}$ .

**2.3.2 携门架近似模型校检** 在进行近似模型优化前,精度校验是必不可少的阶段,它能够评估近似模型的正确性,判断近似模型是否可以取代原始物理模型.通常用拟合优度( $R^2$ )、相对平均绝对误差(RAAE)和相对绝对误差(RMAE)进行精度校验.其中  $0 < R^2 < 1$ ,若  $R^2 > 0.9$ ,则近似模型拟合程度较好,可替代原物理模型;RAAE为局部考察指标,其数值越大代表局部越不稳定<sup>[7]</sup>. $R^2$ ,RMAE和RAAE的计算公式分别为

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{n_j} (f_j - \tilde{f}_j)^2}{\sum_{j=1}^{n_j} (f_j - \bar{f}_j)^2}$$

$$RMAE = \frac{\max(|f_1 - \tilde{f}_1|, |f_2 - \tilde{f}_2|, \dots, |f_{n_j} - \tilde{f}_{n_j}|)}{\sqrt{\frac{1}{n_j - 1} \sum_{j=1}^{n_j} (f_j - \tilde{f}_j)^2}}$$

$$RAAE = \frac{\sum_{j=1}^{n_j} |f_j - \tilde{f}_j|}{n_j \times \sqrt{\frac{1}{n_j - 1} \sum_{j=1}^{n_j} (f_j - \tilde{f}_j)^2}}$$

式中,  $f_j$  为检测点数值,  $\tilde{f}_j$  为近似模型检测点的近似值,  $\bar{f}_j$  为检测点的平均值,  $n_j$  为检测点的个数.

图4分别为质量、最大应力近似模型的误差分析图;表1为近似模型 RAAE, RMAE 和  $R^2$  的精度检验结果.由表1可知,误差分析指标均

符合精度要求,使用该近似模型能够代替原物理模型进行后续优化设计.

### 3 基于近似模型的携门架轻量化设计

#### 3.1 携门架近似模型优化问题描述

在塞拉门携门架近似模型优化过程中,以携门架的结构强度和尺寸变量的上下限为约束条件,寻求质量最小的目标函数,进行优化设

计.携门架的优化问题可描述为

目标函数为

$$\min(m)$$

约束条件为

$$h_i = c_{i1} - x_i \leq 0 \quad i = 1, 2 \dots, 9$$

$$h_i = x_i - c_{i2} \leq 0 \quad i = 1, 2 \dots, 9$$

$$\sigma - [\sigma] \leq 0$$

式中, $m$ 为质量, $x_i$ 为变量值, $c_{i1}$ 和 $c_{i2}$ 分别对应设计变量的上、下限, $\sigma$ 为携门架的最大等效应力值, $[\sigma]$ 为携门架的许用应力值.

#### 3.2 应用组合优化策略求解近似模型

本文首先利用 MIGA 算法<sup>[9]</sup>进行全局搜索,再利用 NLPQL 算法进行局部寻优.图 5 和图 6 分别为采用 MIGA 与 NLPQL 算法时携门架的质量优化历程.

由图 5 可知,运用 MIGA 算法经过 40 次迭代,获得携门架质量最优解为 12.056 kg,并以此最优解作为初始值,利用 NLPQL 算法进行局部寻优.

由图 6 可知,运用 NLPQL 算法经过 40 次迭代优化,获得携门架质量最优解为 11.356 kg.

根据机械产品设计原则和机械设计手册可知,将优化设计结果取舍,精简尺寸选为可加工的尺寸,通过多次迭代最终优化结果如表 2 所示,优化后动车组塞拉门携门架总质量由 12.705 kg

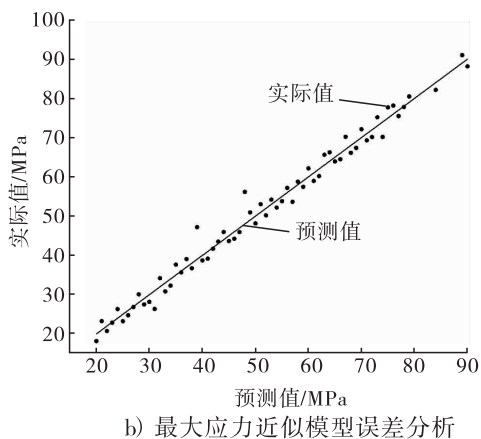
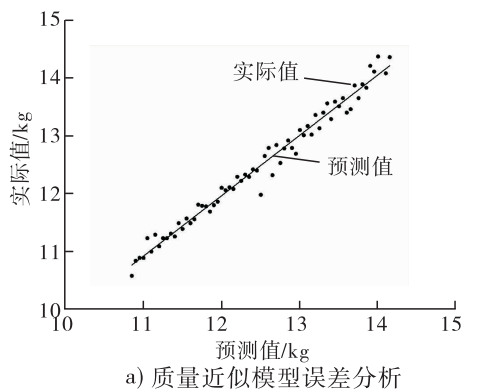


图 4 近似模型误差分析

Fig. 4 Error analysis of surrogate model

表 1 近似模型 RAAE, RMAE 和 R<sup>2</sup> 的精度检验结果

Table 1 Accuracy test results of RAAE, RMAE and R<sup>2</sup> of surrogate model

响应	RAAE	RMAE	R <sup>2</sup>
接受水平	≤30	≤20	≥90
质量	8.62	4.05	97.90
最大应力	17.38	5.35	95.13

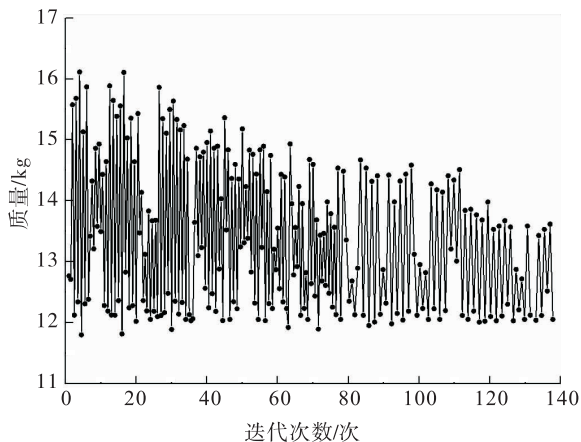


图 5 MIGA 质量优化历程

Fig. 5 Mass optimization process based on MIGA

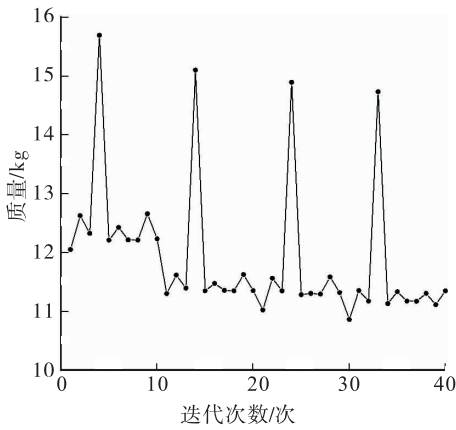


图6 NLPQL 质量优化历程

Fig. 6 Mass optimization process based on NLPQL

表2 轻量化设计结果

Table 2 Result of lightweight design mm

设计变量	初始值	计算值	圆整值
$T_1$	16	14.24	14
$T_2$	14	11.28	11
$T_3$	13	11.86	12
$T_4$	5	6.32	6
$T_5$	14	11.13	11
$T_6$	14	11.30	11
$T_7$	5	6.07	6
$L_1$	450	420.40	420
$L_2$	260	250.50	250
总质量/kg	12.705	—	11.356

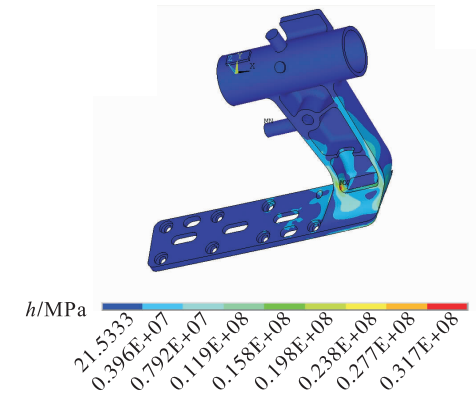
减为 11.356 kg,从而实现了轻量化的目标.

### 3.3 优化后携门架强度校验

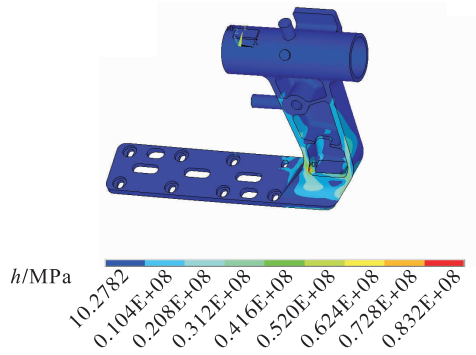
经过轻量化设计后,按边界条件对携门架结构重新进行强度校核,结果如图7所示.由图7可知,3种加载条件最大应力值分别为  $h_{\text{portrait}}(x) = 36 \text{ MPa}$ ,  $h_{\text{vertical}}(x) = 93 \text{ MPa}$ ,  $h_{\text{crosswise}}(x) = 31 \text{ MPa}$ ,均小于材料屈服极限 270 MPa.在轻量化设计过程中,由于携门架厚度和长度变量尺寸的减小,在3种同样加载条件下,携门架承受的最大应力均增加,但仍小于材料屈服极限,证明携门架轻量化设计是合适的.

## 4 结论

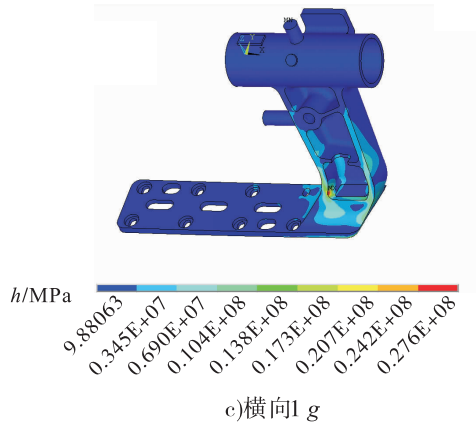
本文基于近似模型对动车组塞拉门携门架



a)纵向5g



b)垂向3g



c)横向1g

图7 优化后3种承载条件下的应力图

Fig. 7 Optimized stress contour under three working conditions

轻量化设计问题进行研究,在有限元分析和参数化携门架的基础上,利用径向基函数构建近似模型,通过精度校证明其可代替原物理模型进行优化设计.

在模型求解过程中,先利用 MIGA 算法进行全局寻优,再利用 NLPQL 算法进行局部寻

优,对近似模型的组合优化有效提高了优化收敛速度.

优化后的携门架总质量为 11.356 kg,比原结构质量(12.705 kg)减少了 10.6%.在携门架厚度和长度尺寸均减小的情况下,3种加载工况下最大应力为 93 MPa,小于材料屈服极限 270 MPa,可满足结构强度的要求.这表明该设计是合适的,为携门架轻量化设计提供了一种简单快捷的方法.

### 参考文献:

- [1] GIUNTA A A. Aircraft multidisciplinary design optimization using design of experiments theory and response surface modeling methods [D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute, 1997.
- [2] 彭磊,刘莉,龙腾. 基于动态径向基函数代理模型的优化策略[J]. 机械工程学报, 2011, 47(7): 407.
- [3] 杨济匡,华长星,肖志. 副车架侧边纵梁耐撞性优化设计[J]. 中国机械工程, 2015, 26(1): 124.
- [4] 赵志国,司传胜. 基于多岛遗传算法的铰接车轮边减速器优化设计[J]. 机械设计与制造, 2010, 12(12): 213.
- [5] 段焰辉,蔡晋生,刘秋宏. 基于代理模型方法的翼型优化设计[J]. 航空学报, 2011, 25(4): 617.
- [6] 王晓鹏. 遗传算法及其在气动优化设计中的应用研究[D]. 西安:西北工业大学, 2000.
- [7] GILL P E, WONG E. Sequential quadratic programming methods [J]. The IMA Volumes in Mathematics and its Applications, 2012, 154: 147.
- [8] 王卫,王东方,缪小冬. 基于代理模型的副车架多目标优化设计[J]. 南京工业大学学报, 2016, 38(4): 130.
- [9] 丁庆新,崔璨,丁祎. 集成软件平台下的挖掘机动臂优化设计[J]. 矿山机械, 2014, 42(1): 25.



引用格式:张延强,李哲谦,王博涵. 基于小波子带融合的单训练样本掌纹识别方法[J]. 轻工学报,2017,32(5):88-94.

中图分类号:TP391.41 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.012

文章编号:2096-1553(2017)05-0088-07

# 基于小波子带融合的单训练样本掌纹识别方法

## Single training sample palmprint recognition method based on wavelet subbands fusion

张延强<sup>1</sup>,李哲谦<sup>2</sup>,王博涵<sup>3</sup>

ZHANG Yan-qiang<sup>1</sup>,LI Zhe-qian<sup>2</sup>,WANG Bo-han<sup>3</sup>

1. 国家信息中心 信息化研究部,北京 100045;

2. 北京交通大学 国际合作交流处,北京 100044;

3. 国家信息中心 公共技术服务部,北京 100045

1. *Informatization Institute, State Information Center, Beijing 100045, China;*

2. *Department of International Cooperation and Exchange, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;*

3. *Public Technology Service Department, State Information Center, Beijing 100045, China*

### 关键词:

小波分解;主成分分析;匹配分数融合;单训练样本掌纹识别

### Key words:

wavelet decomposition; PCA; matching score fusion; single training sample palmprint recognition

**摘要:**针对目前大多数掌纹识别方法对于单训练样本系统识别性能欠佳的问题,提出一种基于小波子带融合的主成分分析方法,用于单训练样本掌纹识别. 该方法将小波低频子带与水平和垂直高频子带相结合进行身份识别,使用低通滤波增强相应边缘信息的鲁棒性,以提高高频子带的识别性能,然后采用求和算子对各匹配分数进行融合. 实验结果表明,对于单训练样本掌纹识别,该方法平均识别率达 89.93%,较传统方法有 6%~9% 的性能提升.

收稿日期:2017-03-29

基金项目:国家自然科学基金项目(61201158)

作者简介:张延强(1982—),男,河南省新乡市人,国家信息中心工程师,博士,主要研究方向为大数据、模式识别和图像处理.



**Abstract:** In view of the poor performance of the present most palmprint recognition for single training sample system, a principal components analysis method for single training sample palmprint recognition was presented, which combined multi-subbands of wavelet transformation. This method combined wavelet low frequency subband with horizontal and vertical subbands to identify. Low-pass filter was utilized to enhance the robustness of horizontal and vertical subbands, and the summation operator was used to fuse their matching scores. Experimental results showed that for single training sample palmprint recognition the average recognition rate of the proposed method was 89.93%, which was 6% ~9% higher than some of the traditional algorithms.

## 0 引言

掌纹识别作为一种新的生物特征识别技术,由于采集设备简单、用户可接受度高、可用低分辨率图像进行识别等优点,近些年越来越受到重视<sup>[1-3]</sup>。常用的掌纹特征提取方法大体可以分为3类<sup>[2-3]</sup>: 1) 基于结构的方法。这类方法主要利用掌纹中主线和褶皱的方向与位置信息进行识别。2) 基于统计的方法。这类方法通过提取掌纹的局部或全局特征进行识别,如不变矩<sup>[4]</sup>、傅里叶变换<sup>[5]</sup>、小波变换(WT)<sup>[4-6]</sup>、主成分分析(PCA)<sup>[7]</sup>等子空间方法及其变型<sup>[8]</sup>。3) 基于编码的方法。这类方法首先利用滤波器对掌纹图像进行处理,然后运用某些规则对滤波结果进行编码,在掌纹识别中以2D Gabor 滤波编码为代表<sup>[9]</sup>。在这些识别方法中,为了得到较好的识别性能,往往需要每个用户注册多个样本,这在实际应用中不一定能满足,比如法律实施、护照验证等。如何提高单训练样本条件下的生物特征识别率已经成为新的研究热点<sup>[10-11]</sup>。

PCA 被公认为目前掌纹特征提取的常用并有效的方法。PCA 以样本的协方差矩阵为优化对象,以样本重构最小均方误差为优化准则,实现从高维欧氏样本空间向低维欧氏特征子空间的转换。但是,单训练样本的掌纹识别,样本个数远远小于样本维数,很难准确估计样本协方差矩阵,从而导致系统识别性能下降<sup>[13]</sup>。

T. Connie 等<sup>[1]</sup>提出小波变换与 PCA 相结合的掌纹识别方法(WPCA)。实践表明,基于小波低频子带的掌纹识别性能较优,可以获得较传统 PCA 更好的性能,已被广泛采用。然而,与原始图像相比,仅使用低频子带则丢失了部分判别信息,若能与高频子带相结合,势必带来识别性能的进一步提升。鉴于此,本文提出基于小波子带融合的 PCA 方法,用于单训练样本下的掌纹识别,以期提高掌纹识别效率。

## 1 基于小波子带融合的单训练样本掌纹识别方法

图1给出了本文方法的结构框图,掌纹识别步骤如下。

**步骤1** 对于一幅掌纹图像  $I$ , 经过二维小波变换后可以得到  $I_A, I_H, I_V$  和  $I_D$  共4个子带图像,其中,  $I_A$  为低频子带图像,  $I_H, I_V$  和  $I_D$  分别为水平、垂直和对角高频子带图像。

**步骤2** 对于低频子带图像  $I_A$ , 直接进行 PCA 变换以提取特征  $F_A$ ; 对于水平高频子带图像  $I_H$  和垂直高频子带图像  $I_V$ , 首先进行低通滤波以提高线特征的鲁棒性, 然后分别提取 PCA 特征  $F_H$  和  $F_V$ 。

**步骤3** 将特征  $F_A, F_H$  和  $F_V$  分别进行欧氏空间下的距离度量和匹配, 得到各自匹配分数  $S_A, S_H$  和  $S_V$ 。

**步骤4** 将各匹配分数进行融合, 并采用最近邻分类器进行判决分类。

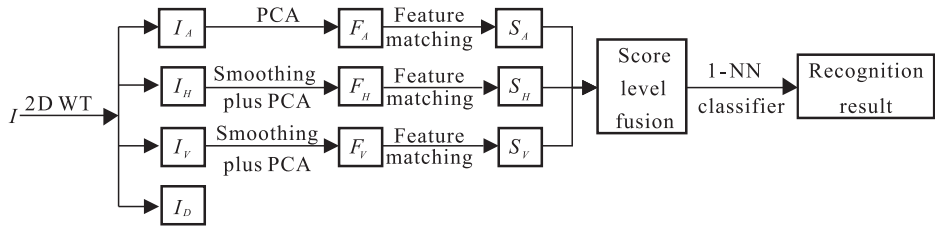


图1 本文方法结构框图

Fig. 1 Block-diagram of the proposed method

### 1.1 特征提取

**1.1.1 小波变换** 小波变换已经在图像处理 and 模式识别中得到了广泛应用, 本文使用一级二维离散 Haar 小波变换进行掌纹图像分解.

二维小波变换可以通过对二维数据的行和列分别进行一维小波变换实现. 图2给出了一级二维离散小波分解的树形表示. 在这里, HP表示高通滤波器, LP表示低通滤波器, 而 $\downarrow 2$ 表示以2为单位的下采样.

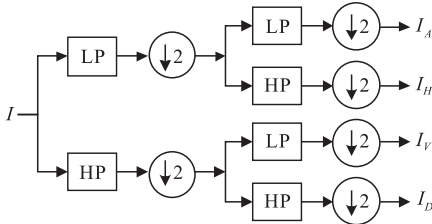


图2 一级二维小波分解的树形表示

Fig. 2 Tree representation of 1-level 2D wavelet decomposition

图3给出了部分掌纹图像与经过一级 Haar 小波分解的图像. 图3a) — c) 为原始掌纹图像, 其中, a) 和 b) 来自同一手掌图像, b) 存在两个像素的垂直偏差以模拟定位误差; c) 为具有相似主线的不同个体掌纹图像. 图3d) — f) 为经过一级 Haar 小波分解后对应图像. 从中可以看出, 经过小波分解后, 低频子带图像为原始掌纹图像的近似成分, 水平与垂直高频子带图像包含了部分掌纹线特征, 而对角高频子带则被噪声信息所覆盖. 表1给出了图3中一级小波分解后各子带图像欧式距离度量结果. 从表1可以看

出, 具有一定定位误差的相同个体的掌纹图像在低频子带上具有较大的相似性, 而高频子带相似性则要弱于具有相似主线的不同个体图像. 这与高频子带对噪声和仿射变换比较敏感, 因而不能直接用于掌纹识别的结论相一致<sup>[1,4]</sup>.

**1.1.2 高频子带增强** 由小波分解的特性可知, 掌纹图像经过一级小波分解后, 其水平和垂直高频子带图像主要包含边缘信息, 即主线和褶皱信息. 这些信息是基于结构方法进行分类识别的主要特征, 可以用于掌纹识别. 然而, 为什么包含掌纹线特征的高频子带不能直接应用于掌纹识别呢? 其原因主要是: 对角高频子带中, 噪声信息明显占优, 不易用于身份识别; 水平和垂直高频子带中, 线特征占优, 但这些特征主要以位置信息的形式隐含在各自图像中, 容易受到仿射变换的影响. 为了减小仿射变换对高频子带线特征的影响, 采用低通滤波的方式对高频子带图像进行滤波处理, 以增强线特征的鲁棒性, 滤波函数如下:

$$H = \frac{1}{\omega \times \omega} \begin{bmatrix} 1 & \cdots & 1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \cdots & 1 \end{bmatrix}_{\omega \times \omega}$$

其中,  $\omega \times \omega$  为滤波窗口大小, 根据实验结果, 本文取  $\omega = 8$ . 经过低通滤波之后, 水平和垂直高频子带中的线特征得到增强, 可以降低仿射变换及噪声的影响.

图3g) — i) 为对一级 Haar 小波分解后高频子带进行低通滤波的图像. 从中可以看出, 经过

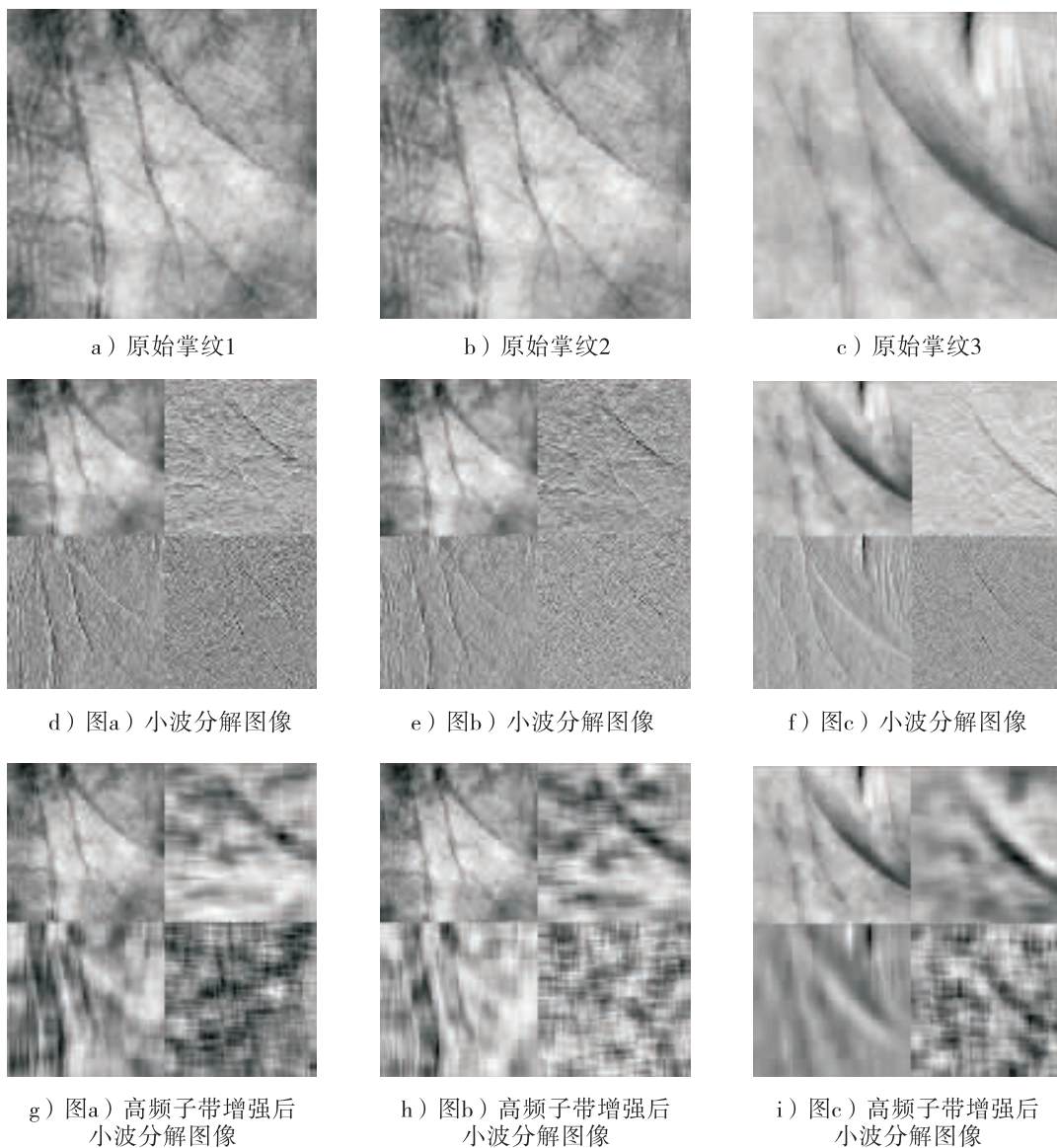


图3 掌纹图像及其一级 Haar 小波分解图像

Fig. 3 Palmprint images with their 1-level Haar wavelet decomposed images

低通滤波,水平和垂直高频子带图像中的线“变粗”了,这在一定程度上可以抵抗仿射变换的影响;此外,经过低通滤波,也可以抑制噪声

的影响.表2为滤波后各高频子带欧氏空间度量结果.从表2可知:滤波后,具有一定定位误差的相同个体的掌纹图像在水平和垂直子带上

表1 图3中各小波子带欧氏距离比较

Table 1 Euclidean distances between the wavelet sub-bands in Fig. 3

不同掌纹对比	$I_A$	$I_H$	$I_V$	$I_D$
a) vs. b)	2 605.36	1 065.25	1 187.93	655.36
a) vs. c)	7 170.01	855.24	1 045.54	509.08

表2 图3中高频子带增强后欧氏距离比较

Table 2 Euclidean distances between the high frequency wavelet sub-bands with smooth in Fig. 3

不同掌纹对比	$I_{H\_smooth}$	$I_{V\_smooth}$	$I_{D\_smooth}$
a) vs. b)	96.97	115.55	37.41
a) vs. c)	172.73	174.46	32.35

的相似性得到了增强,直观上可以用于身份识别;而不同个体对应的对角高频子带的相似性仍高于同一个体图像,这与预期相一致。

**1.1.3 主成分分析** PCA通过对数据样本的各个维度去相关,在正交空间中选择统计意义上的主要成分,从而降低数据维数。若将样本描述为空间矢量,PCA变换即为坐标平移与旋转后去掉数据散度较小的坐标轴,得到低维数据表示。本文分别对经过一级小波分解的低频子带、经过低通滤波的高频子带进行PCA变换,以原始掌纹图像为例介绍PCA方法如下。

以  $M$  幅  $N \times N$  的掌纹图像作为训练样本,令  $\mathbf{x}_i (i = 1, 2, \dots, M)$  表示其对应的一维列向量,则其协方差矩阵可以表示为

$$\mathbf{C} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (\mathbf{x}_i - \boldsymbol{\mu})(\mathbf{x}_i - \boldsymbol{\mu})^T = \frac{1}{M} \mathbf{X}\mathbf{X}^T$$

其中,  $\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathbf{x}_i$ ,  $\mathbf{X} = [\mathbf{x}_1 - \boldsymbol{\mu}, \mathbf{x}_2 - \boldsymbol{\mu}, \dots, \mathbf{x}_M - \boldsymbol{\mu}]$ 。则  $\mathbf{C}$  的前  $k (k \leq M)$  个最大特征值对应的特征向量  $\mathbf{u}_i (i = 1, 2, \dots, k)$  构成特征空间的基。每一幅掌纹图像都可以用特征空间的这组基表示:

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{U}^T (\mathbf{x}_i - \boldsymbol{\mu}) \quad i = 1, 2, \dots, M$$

这里  $\mathbf{U} = [u_1, u_2, \dots, u_k]$ 。将训练样本投影到该特征空间,构成训练样本特征;测试样本同样投影到该空间得到其特征,以进行分类与匹配。

本文用PCA方法寻求最小均方误差下原始数据的最佳逼近,选择能量占98%的主成分,同时采用欧式距离进行特征之间的相似性度量。

## 1.2 信息融合

在获得小波低频子带特征、水平高频子带特征和垂直高频子带特征的匹配分数之后,首先对各匹配分数进行归一化处理,以使它们处于相同的度量空间。本文采用Z-score<sup>[15]</sup>方法进行归一化处理。假设  $S_k$  为低频子带对应匹配分数集  $S$  中的一个元素,归一化匹配分数可以表

示为

$$S'_k = \frac{S_k - \mu}{\sigma}$$

其中,  $\mu$  和  $\sigma$  分别为  $S$  的均值和标准差。同样对水平子带和垂直子带相应的匹配分数进行归一化处理,使各自匹配分数满足“0 均值,1 方差”分布。对归一化后的匹配分数采用求和算子进行融合,并采用最近邻分类器完成识别。

## 2 实验与讨论

为检验本方法的有效性,使用北京交通大学掌纹库<sup>[12]</sup>进行实验评估,该数据库包含来自100个人的1000幅右手图像,每个类别10幅图像中的5幅为一次采集完成,与另外5幅的采集时间相隔两个月。经过ROI区域分割,并将掌纹图像大小归一化至128像素×128像素。

将每类样本进行标号,分别为No. 1—No. 10。对于单样本识别,每次从中挑选1个样本进行训练,剩下的作为测试样本。因此,在一次实验中,训练和测试样本个数分别为100和900。为了保证实验的合理性,依次选择每类样本中具有相同标号的样本作为训练集,剩余样本作为测试集。例如,在一次实验中,选择每类样本中标号为No. 1的样本用于训练,而标号为No. 2—No. 10的样本用于测试。所以,共有10次交叉实验用于验证本文方法的有效性。

### 2.1 高频子带有效性验证

为了验证低通滤波对小波高频子带PCA特征区分能力提升的效果,分别比较各小波子带图像在滤波前后的识别性能。由于低频子带具有较强的区分能力,这里不再对其进行滤波处理。图4给出了单训练样本条件下各小波子带的识别性能比较。从图4可以看出:1)小波低频子带具有较高的识别性能,平均识别率82.9%,可直接用于掌纹识别;2)直接对各高频子带进行特征提取,识别性能都比较低,平均最高识别率仅为10.9%,不能直接用于掌纹识

别; 3) 经过低通滤波后, 水平和垂直子带识别性能明显提升, 平均识别率分别达到 84.7% 和 81.1%, 与低频子带识别性能相当, 可用于掌纹识别; 4) 滤波前后, 对角高频子带识别性能变化不大, 平均识别率分别为 1.37% 和 1.35%, 不能用于掌纹识别。

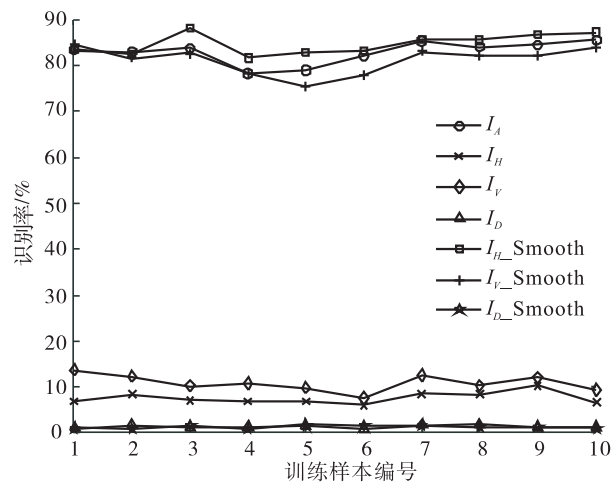


图4 掌纹各小波子带识别性能比较

Fig. 4 Performance comparisons of wavelet sub-bands for single sample palmprint recognition

对出现上述实验结果的原因总结如下:

1) 小波低频子带包含了原始掌纹的主要能量和近似特征, 识别性能和原始掌纹相当. 2) 小波高频子带对噪声和仿射变换比较敏感, 而噪声和部分仿射变换在掌纹采集时不可避免. 因此, 直接用于身份识别时性能较差. 3) 经过小波分解后, 水平和垂直高频子带图像主要包含主线、褶皱等边缘信息, 而这些边缘信息是基于结构方法识别的主要特征, 理论上可用于掌纹识别. 但是这些边缘特征是以位置信息的形式隐含在对应子带图像中, 容易受到仿射变换的影响. 例如, 当存在定位误差时, 同一类别的不同掌纹之间的相似性就会明显降低. 经过低通滤波后, 对应线特征得到了增强, 对于仿射变换其鲁棒性更强. 此外, 低通滤波对噪声也有明显的抑制作用. 因此, 低通滤波后, 水平和垂直高频子带识别性能明显提升, 可用于掌纹识别。

4) 对角高频子带中包含更多的噪声信息, 因此, 滤波前后系统识别性能都很差, 不能用于掌纹识别。

## 2.2 融合性能验证

在 2.1 中验证了经过低通滤波后, 水平和垂直高频子带识别性能得到显著提升. 将这些特征与低频子带特征相融合, 可以进一步提升系统识别性能. 同时, 为了验证融合的有效性, 分别比较了传统“特征掌”方法 PCA<sup>[7]</sup>, 基于小波低频子带的主成分分析方法 (WPCA)<sup>[11]</sup>, 二维主成分分析方法 (2DPCA)<sup>[13]</sup>, 基于 2D Gabor 滤波编码的方法<sup>[9]</sup>, WACS-LBP + LDP 方法<sup>[8]</sup> 与本文融合方法在单训练样本条件下的识别性能. 图 5 给出了不同训练样本条件下各识别方法的性能比较. 从图 5 可以看出, 其他方法的平均识别性能分别为 82.04%, 82.87%, 83.76%, 80.39%, 83.90%, 而本文方法的平均识别率为 89.93%, 较其他方法有 6% ~ 9% 的性能提升. 因此, 本文基于小波子带融合的掌纹识别方法识别性能优于其他方法。

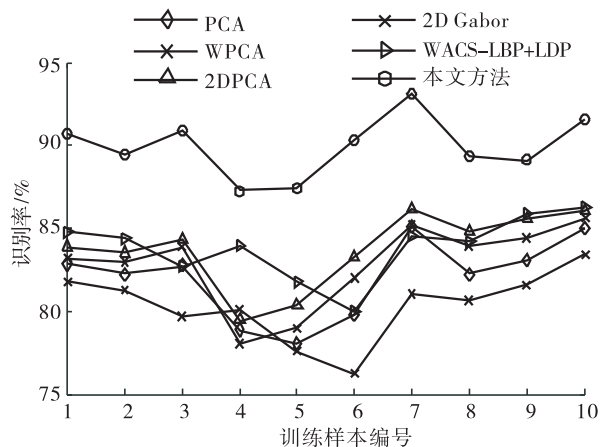


图5 不同算法识别性能比较

Fig. 5 Performance comparisons of different methods for single sample palmprint recognition

## 3 结语

本文提出了一种基于小波子带融合的主成

分分析方法,并将其应用于单训练样本掌纹识别. 经过小波分解,可以降低图像分辨率,提高计算效率. 同时,经过低通滤波提高水平高频子带和垂直高频子带图像中线特征的鲁棒性,进一步与低频子带特征相融合,有利于信息互补及识别性能的提升. 实验结果表明,与 PCA, WPCA, 2DPCA, 2D Gabor 和 WACS-LBP + LDP 方法相比,本文方法的识别率达到 89.93%, 比其他方法有 6% ~ 9% 的性能提升,识别性能最佳.

### 参考文献:

- [1] CONNIE T, JIN A T B, ONG M G K, et al. An automated palmprint recognition system [J]. *Image Vision Computing*, 2005, 23(5): 501.
- [2] KONG A, ZHANG D, KAMEL M. A survey of palmprint recognition [J]. *Pattern Recognition*, 2009, 42(7): 1408.
- [3] 岳峰, 左旺孟, 张大鹏. 掌纹识别算法综述 [J]. *自动化学报*, 2010, 36(3): 353.
- [4] PANG Y H, JIN A T B, LING D N C. Palmprint authentication system using wavelet based pseudo Zernike moments features [J]. *International Journal of the Computer, the Internet and Management*, 2005, 13(2): 13.
- [5] LI W X, ZHANG D, XU Z Q. Palmprint identification by Fourier transform [J]. *International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence*, 2002, 16(4): 417.
- [6] 刘玉芹, 苑玮琦, 郭金玉. 小波变换与分块统计在掌纹识别中的应用 [J]. *计算机工程与应用*, 2011, 47(24): 17.
- [7] LU G M, ZHANG D, WANG K Q. Palmprint recognition using eigenpalms features [J]. *Pattern Recognition Letters*, 2003, 24(9/10): 1463.
- [8] 张善文, 张晴, 张云龙, 等. 加权自适应 CS-LBP 与局部判别映射相结合的掌纹识方法 [J/OL]. *计算机应用研究*, 2017, 34(11) [2017-03-29]. <http://www.aocmag.com/article/02-2017-11-050.html>.
- [9] ZHANG D, KONG W K, YOU J, et al. Online palmprint identification [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2003, 25(9): 1041.
- [10] 高涛, 何明一. 改进投影梯度非负矩阵分解的单训练样本特征提取研究 [J]. *电子与信息学报*, 2010, 32(5): 1121.
- [11] 张亮, 王磊, 董吉文, 等. 基于 trace 变换特征的单训练样本人脸识别算法 [J]. *计算机工程与应用*, 2015, 51(11): 139.
- [12] WU J, QIU Z, SUN D. A hierarchical identification method based on improved hand geometry and regional content feature for low-resolution hand images [J]. *Signal Processing*, 2008, 88: 1447.
- [13] YANG J, ZHANG D, FRANGI A F, et al. Two-dimensional PCA: A new approach to appearance-based face representation and recognition [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2004, 26(1): 131.
- [14] 苑玮琦, 黄静, 桑海峰. 小波分解与 PCA 方法的掌纹特征提取方法 [J]. *计算机应用研究*, 2008, 25(12): 3671.
- [15] JAIN A K, KARTHIK N, ROSS A. Score normalization in multimodal biometric systems [J]. *Pattern Recognition*, 2005, 38(12): 2270.



引用格式:张卫正,张伟伟,张焕龙,等. 基于高光谱成像技术的甘蔗茎节识别与定位方法研究[J]. 轻工学报,2017,32(5):95-102.

中图分类号:S566.1;TP391.4 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.013

文章编号:2096-1553(2017)05-0095-08

# 基于高光谱成像技术的 甘蔗茎节识别与定位方法研究

## Research on identification and location method of sugarcane node based on hyperspectral imaging technology

张卫正<sup>1</sup>,张伟伟<sup>1</sup>,张焕龙<sup>2</sup>,陈启强<sup>1</sup>,丁臣臣<sup>1</sup>

ZHANG Wei-zheng<sup>1</sup>, ZHANG Wei-wei<sup>1</sup>, ZHANG Huan-long<sup>2</sup>, CHEN Qi-qiang<sup>1</sup>, DING Chen-chen<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院,河南 郑州 450002

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

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

### 关键词:

高光谱成像;甘蔗茎节识别与定位;连续投影算法;图像处理

### Key words:

hyperspectral imaging; identification and location of sugarcane node; successive projections algorithm (SPA); image processing

**摘要:**针对甘蔗茎节与茎间颜色相近和由于表皮上白色果粉的干扰导致茎节难以识别的问题,提出了一种基于高光谱成像技术的茎节识别与定位方法.采集236个茎节和茎间样本的高光谱图像(874~1734 nm),采用连续投影算法(SPA)提取5个特征波长(1022 nm,1062 nm,1456 nm,1609 nm和1649 nm),建立偏最小二乘法(PLS)分类模型,利用该模型对20组甘蔗高光谱图像进行识别,生成甘蔗茎节的二值化图像,采用图像处理的方法进行茎节定位.实验结果表明,高光谱成像技术测量结果的标准差为0.7 mm,绝对误差的最大值为2.6 mm,能够有效识别与定位甘蔗茎节,为蔗种的防伤芽自动切割提供技术支持.

收稿日期:2017-02-06

基金项目:国家自然科学基金项目(61403349,61503173);郑州轻工业学院博士科研基金资助项目(JSJ20170017)

作者简介:张卫正(1982—),男,河南省安阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为农业信息采集处理及农业信息化.

**Abstract:** Due to the fact that the color of sugarcane nodes and internodes are similar to each other, and the interference of white fruit powder on the skin, node recognition and location were affected seriously. A method for node identification and localization was proposed based on hyperspectral imaging. 236 sugarcane samples (874 ~ 1734 nm) were collected by the hyperspectral imaging acquisition system. Using successive projections algorithm (SPA) to extract characteristics band (1022 nm, 1062 nm, 1456 nm, 1609 nm and 1649 nm), the PLS discriminant model were established by these 5 characteristic bands. The 20 groups of sugarcane hyperspectral images were identified by the established model, the binary image of sugarcane was gotten, image processing was used to locate the position of node. The experimental result showed the standard deviation was 0.7 mm, the maximum absolute error was 2.6 mm, and it could identify and locate the sugarcane node effectively, provide technical support for automatic cutting of sugarcane which could prevent injury buds.

## 0 引言

甘蔗是我国主要糖料作物之一,2015年播种面积为159.965万公顷<sup>[1]</sup>,发展甘蔗生产是蔗农脱贫致富的重要途径<sup>[2]</sup>,良种化种植与机械化耕作是甘蔗产业发展的重要手段<sup>[3]</sup>.甘蔗通过斩种进行种植,目前国内外的甘蔗切割机均不具备茎节识别功能,切割时经常损伤茎节处的种芽,导致用种量多、出苗率少,影响甘蔗产量.因此,精确识别甘蔗茎节处的种芽,实现自动化的蔗种防伤芽切割具有重要意义.

陆尚平等<sup>[4]</sup>采用图像处理技术,结合甘蔗灰度图像特点和人工识别先验知识,根据甘蔗图像的RGB与HSV颜色空间的灰度梯度特性识别甘蔗茎节,切割包含蔗芽的有效蔗种,茎节的识别率为88%.K. Moshashai等<sup>[5]</sup>通过机器视觉系统和图像处理方法,设计了一种针对甘蔗机械化种植的算法,该算法使用卷积、阈值和查表法来识别甘蔗茎节,并将切割位置发送到微控制器,甘蔗茎节识别精度为 $(97.92 \pm 0.3)\%$ .黄亦其等<sup>[6]</sup>采用灰度处理、边缘提取和数学形态学运算识别甘蔗茎节,其位置精确到0.1 mm级.但上述研究均未考虑甘蔗茎节与茎间颜色相近、表皮上白色果粉干扰等因素,在实际生产操作中导致基于图像颜色空间信息的茎节识别方法鲁棒性差、准确率低.

高光谱成像技术通过组合传统的成像和光

谱方法,获取样本化学成分分布的空间和光谱信息,成为农产品和食品无损检测研究的强大工具,在萝卜<sup>[7]</sup>、芒果<sup>[8]</sup>和牛肉<sup>[9]</sup>等农产品内部品质检测和外部特征定性分析等方面应用前景广阔.H. Cen等<sup>[10]</sup>开发了在线高光谱成像系统,获得正常和受冻黄瓜的高光谱反射率与透光率图像,结合互信息特征选择、最大相关最小冗余、顺序正向选择3种特征选择方法获得最佳波段,利用监督分类算法检测黄瓜冷冻损伤,分类精度为100%.J. P. Wold等<sup>[11]</sup>开发了由近红外(NIR)成像扫描仪和线光源组成的透射成像系统测量猪肉样本、鲑鱼片,建立了具有高相关性的猪肉、鲑鱼片的脂肪含回归模型( $R=0.98$ 和 $R=0.95$ ),并产生像素级的脂肪分布图.鉴于甘蔗不同部位(茎节、茎间)的物理结构不同,甘蔗上的果粉与甘蔗表皮的化学成分也有显著差异,在光谱图像中呈现各异的光谱特性,因此采用高光谱成像技术识别茎节在理论上是可行的.而目前,国内外鲜见基于高光谱成像的甘蔗茎节识别与定位的研究.鉴于此,本文拟提出基于高光谱成像技术的甘蔗茎节识别与定位方法,以期对蔗种的防伤芽自动切割提供技术支持.

## 1 甘蔗茎节的识别与定位

### 1.1 样本选取

所选样品为浙江省优质甘蔗生产基地主产



的“义红一号”果蔗. 正常品质,在运输和实验过程中尽量避免碰撞、挤压等损伤,去除甘蔗根部表面的泥污,进行高光谱数据采集. 将 236 个样本(茎节 77 个,茎间 159 个)随机分为建模集和预测集,建模集共 177 个,预测集共 59 个.

## 1.2 高光谱数据采集与分析

建立如图 1 所示的高光谱图像采集系统,该系统主要由光谱仪 ImSpector V10E,计算机,IRCP0076 型电控移位平台,相机, OLES23 镜头,线光源和高光谱图像采集软件等组成. 采集到的高光谱图像的光谱范围是 874 ~ 1734 nm,共 256 个波段,光谱分辨率为 5 nm,采集的高光谱图像大小为 320 像素 × 256 像素.

进行高光谱图像采集时,需要调节移动平台的速度、相机曝光时间、镜头与光源的间距等参数,确保所获取图像清晰且不失真. 经过多次调校,当物镜高度 19 cm,平台移动速度 14.5 mm/s,曝光时间 4 ms 时,取像效果较佳. 在采集箱内完成整个图像获取,避免外界光线及其他噪声干扰.

在采集样本的高光谱图像前,需要校正相机暗电流对图像产生的影响,通过遮住镜头获取黑板校正图像,采集标准白色校正板得到白板校正图像,根据下式计算校正后图像:

$$I_{\text{Correction}} = \frac{I_{\text{raw}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{white}} - I_{\text{dark}}}$$

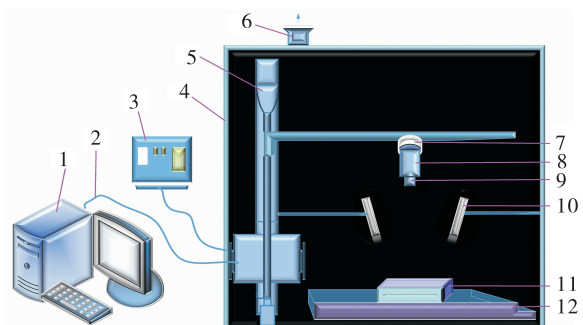
其中, $I_{\text{Correction}}$  表示校正后高光谱图像, $I_{\text{raw}}$  表示原始图像, $I_{\text{dark}}$  表示全黑标定图像, $I_{\text{white}}$  表示标准白板图像.

数据分析在 ENVI 4.6, Matlab R2012a 和 Unscrambler X10.1 软件平台进行.

实验采集甘蔗样本的近红外波段,光谱范围为 874 ~ 1734 nm,原始光谱如图 2 所示. 从图 2 可看出,在原始光谱的前后端都有明显的噪声干扰,因此采用 995 ~ 1650 nm 之间的 195 个波段进行数据分析与处理较为合适.

选取蔗种的茎节和茎间位置作为研究区域,并计算它们的光谱平均值,两个样本平均光谱曲线如图 3 所示. 由图 3 可知,茎节与茎间的光谱曲线具有较大的差异性,两者的平均光谱在 1170 nm 和 1450 nm 处有明显的吸收峰. 结合文献[12]可知 1450 nm 是对含水量敏感的波段,由于茎节与茎间的水分含量不同,它们的平均光谱曲线会在 1450 nm 处显示吸收峰;在 1170 nm 处产生吸收峰的原因有待进一步研究.

采用主成分分析(PCA)对光谱数据进行处理,结果如图 4 所示. 第一、二主成分(PC-1, PC-2)的贡献率分别为 83% 和 16%,累计贡



1. 计算机 2. 数据线 3. 光源调节器 4. 采集箱  
5. 高度调节装置 6. 风扇 7. 相机 8. 光谱仪 9. 镜头  
10. 光源 11. 载物台 12. 高精度电控移位平台

图 1 高光谱图像采集系统

Fig. 1 Hyperspectral image acquisition system

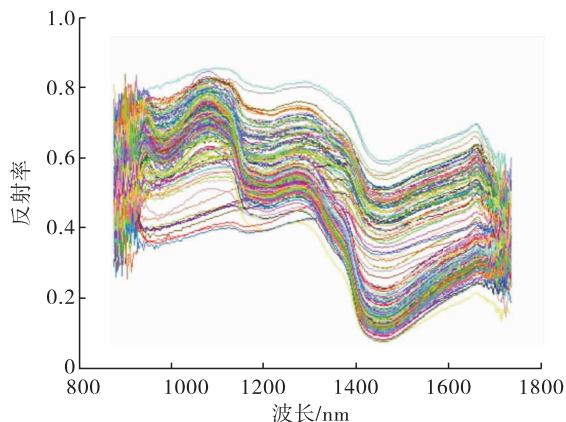


图 2 甘蔗茎节和茎间样本原始光谱图

Fig. 2 Spectra of sugarcane internode and stalk

献率达到 99%，能够解释大部分变量. 图 4 中茎间与茎节的区分非常清楚，充分证明高光谱成像技术用于茎节识别的可行性.

### 1.3 特征波段提取

甘蔗样本的高光谱图像包含 256 个波段，大量的光谱数据间存有较大的冗余和共线性信息，增加了特征运算和提取的复杂度. 本文采用连续投影算法 (SPA) 提取特征波段，该算法利用向量的投影分析，搜寻含有最低限度的冗余信

息组，并最小化变量间的共线性，同时能有效减少建模所需变量数，提高建模的速率<sup>[13]</sup>. 本研究设置 SPA 算法选择特征波长数量为 5~20.

采用 SPA 得到 1022 nm, 1062 nm, 1456 nm, 1609 nm 和 1649 nm 这 5 条特征波段，对应的单波段灰度图像如图 5 所示，其中 1456 nm 所对应的灰度图像中茎节信息非常显著. 对提取的这 5 个波段，采用线性组合的方法进行茎节的识别与定位.

### 1.4 甘蔗茎节识别分类模型的建立

以 SPA 选择的特征波段为输入，建立偏最小二乘法 (PLS) 分类模型. 与传统多元线性回归模型相比，PLS 是一种多元统计数据分析方法，能够在自变量存在多重相关性或样本数小于变量数的条件下实现回归建模；在最终偏最小二乘回归模型中将包含原有的自变量，因此更易于识别系统的信息和噪声，也更容易解释模型每个自变量的回归系数<sup>[14]</sup>. 为了避免过拟合问题，本文 PLS 算法采用全交叉验证<sup>[15]</sup>.

将 236 个蔗种样本随机划分为校正集 (177 个样本) 和预测集 (59 个样本). 以 SPA 算法挑选的 1022 nm, 1062 nm, 1456 nm, 1609 nm 和

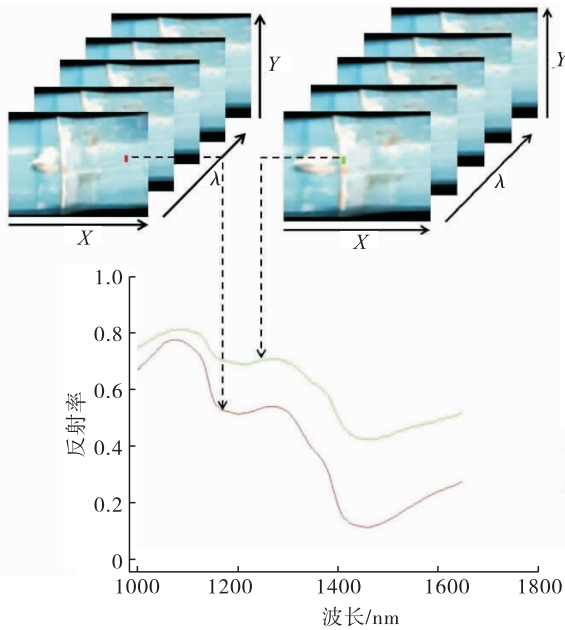


图 3 甘蔗茎节和茎间样本平均光谱  
Fig. 3 Mean spectra of sugarcane node and internode

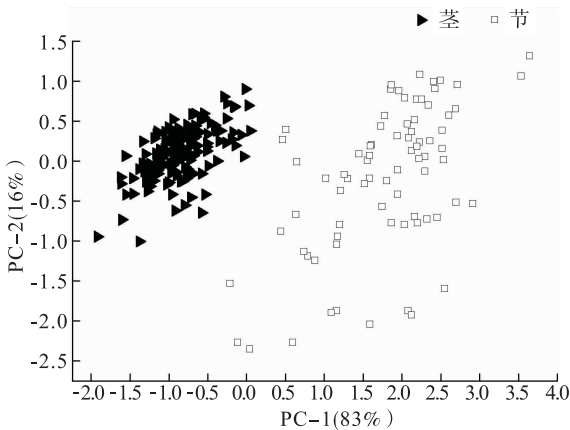


图 4 主成分 PC-1 和 PC-2 的 PCA 得分  
Fig. 4 Scores scatter plot of PC-1 and PC-2

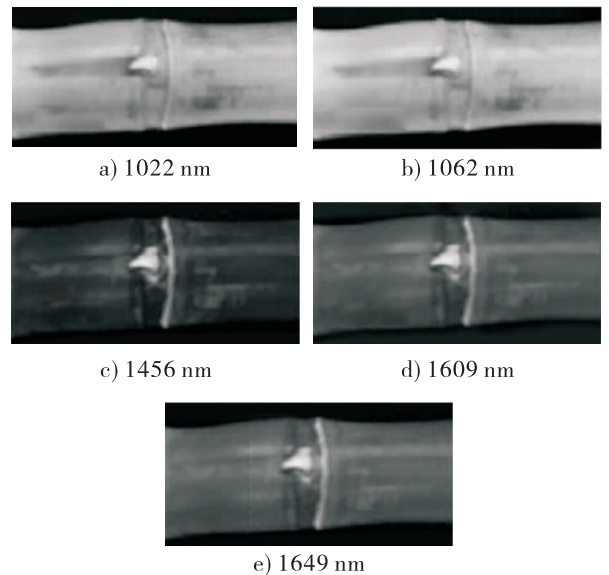


图 5 提取的 5 个特征波段所对应的灰度图像  
Fig. 5 Grey image of five effective wavelengths

1649 nm 这 5 个特征波长为  $x$  变量,将建模集类别(1 代表茎间,2 代表茎节)作为  $y$  变量输入 PLS 模型,得到模型的各个系数. 建立 PLS 模型如下:

$$Y = 1.5782 + 0.7342 \times \lambda_{1022} - 1.0649 \times \lambda_{1062} + 6.1861 \times \lambda_{1456} - 1.4930 \times \lambda_{1609} - 2.5093 \times \lambda_{1649} \quad (1)$$

采用预测集验证 PLS 模型,将判断阈值设为 0.5,即如果输出结果在 (0.5, 1.5] 区间内,则设置为类别 1;输出结果在 (1.5, 2.5] 区间内,则为类别 2<sup>[16]</sup>. 校正集和预测集的判别结果如图 6 所示,纵坐标为 0.5, 1.5 和 2.5 处绘制的红色阈值线. 统计校正集和预测集的误判数和准确率,结果如表 1 所示.

由表 1 可知,校正集和预测集识别准确率

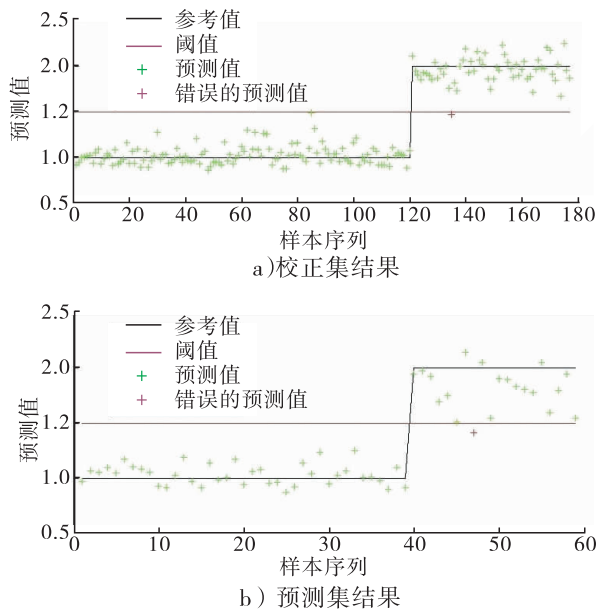


图 6 校正集和预测集的判别结果

Fig. 6 Results of calibration set and prediction set

表 1 PLS 模型检测结果

Table 1 Results of PLS model

部位	校正集		预测集	
	误判数	准确率/%	误判数	准确率/%
茎间	0	100	0	100
茎节	1	99.44	1	98.31

非常高,分别为 99.44% 和 98.31%,表明所选的 5 个光谱波段基本涵盖了蔗种茎节检测的有效信息,以非常有限的波段数量简化了模型.

### 1.5 茎节定位

甘蔗茎节识别分类模型仅实现了蔗种茎节的定性判别,还需要结合图像处理技术进一步进行定量分析,从而定位茎节位置.

采用公式(1)归一化输出图像,输出结果以 0.5 为阈值进行分类,可成功提取茎节图像,具体过程见图 7. 以上处理步骤都在 Matlab R2012a 中进行<sup>[17]</sup>.

从图 7b) 可见,提取的茎节图像包含了蔗芽、茎节和白色噪声斑点,茎节为粗细不一的圆弧形,需要在该情况下定位茎节. 通过分析发现,茎节在纵向的长度比蔗芽和噪声斑点要长,因此可以在纵向上统计白色像素数并绘制统计图,如图 8 所示.

图 8 中的 3 个局部最大值分别对应蔗芽、茎节和噪声斑点,可以看出茎节的峰值明显高于蔗芽和噪声斑点的峰值,像素最大值所在的位置(像素 105 列)即可设定为茎节所在的位置.

将图像的最左端定义为起点,建立图像像素与实际测量尺寸的关系(像素宽度对应的长度),在茎节最大峰值位置绘制直线,如图 9 所

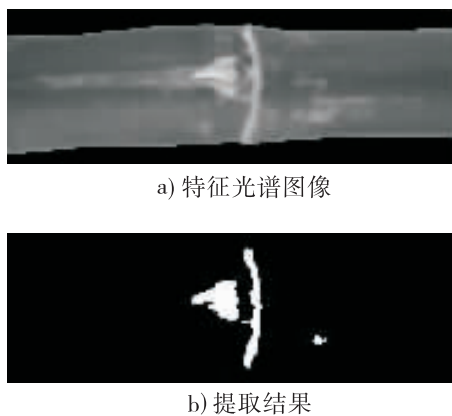


图 7 茎节图像输出与提取

Fig. 7 Node image output and extract

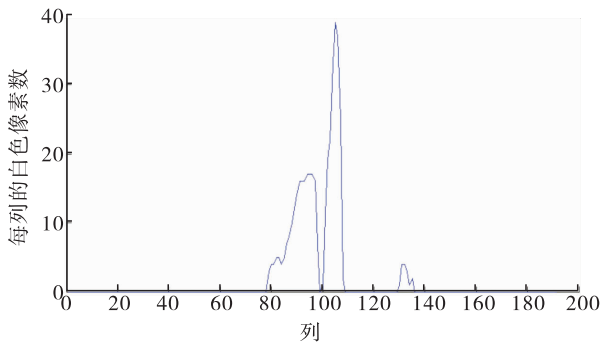


图8 茎节、蔗芽和噪声的像素纵向统计图

Fig.8 The vertical statistical profile of the pixel of sugarcane node, buds and noise

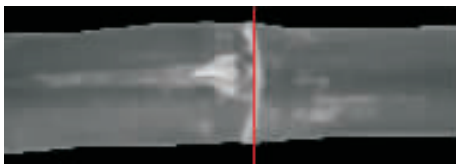


图9 茎节定位示意图

Fig.9 Node location image

示,图中红线即为茎节的位置,并设定为  $x$ , 以备后续测量验证.

## 2 图像识别结果验证

从大量的蔗种中随机抽取 20 个试验样品, 样品采集前,在旁边放置标尺,结合标尺刻度进行人工测量. 另外,采用本文图像处理方法测量  $x$  坐标值所对应的位置. 两种方法的测量值如图 10 所示.

通过对图 10 试验数据的分析可知,采用图像处理法得到的数据与人工测量的数据非常接近,茎节中心  $x$  的平均绝对误差为 1.0 mm,标准差为 0.7 mm,绝对误差最大值为 2.6 mm,完全在可接受的范围内.

本课题提取的是甘蔗的茎节信息,并在识别茎节的基础上进行茎节的定位. 通常茎节的宽度为 9 ~ 15 mm,将  $x$  向左右两端各扩展 7.5 mm 作为茎节的保护范围,该范围就包含了种芽,从而为切割蔗种时防伤芽提供保障. 不同

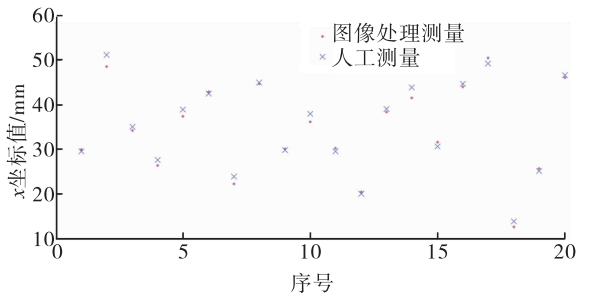


图10 图像测量值与人工测量值比较

Fig.10 Coordinate values comparison of image measurement and manual measurement

甘蔗不同位置处的茎节长度不一,是造成数据误差的主要原因,但是该误差是可接受的. 因此识别定位茎节的位置可以准确确定蔗芽的范围,误差小,可信用度高.

为了进一步验证高光谱图像与普通图像在识别结果上的差异,采用 CCD 相机直接获取甘蔗图像,再使用传统的图像处理方法进行图像处理,即利用茎节的常态图像进行识别,与图 5,图 7 和图 8 所示基于高光谱图像的茎节识别进行对比,结果如图 11 所示(其中第 1 行为原始的普通 RGB 图像,第 2 行为灰度图像,第 3 行为阈值二值化图像,第 4 行为每列像素之和的折线图). 图 11a) 茎节图像每列像素之和左半边较小,右半边较大,无法直接定位茎节位置;图 11b) 中的折线图出现两个较低的波谷,难以准确识别茎节位置;图 11c) 相对较平缓,波谷与茎节位置有较大的偏差;图 11d) 与图 11a) 相似,难以准确定位茎节. 由于茎节上的白色果粉和其他噪声的干扰,再加上 RGB 图像提供的有效信息不多,不能可靠地实现茎节的识别. 可以看出,采用普通图像的识别效果较差. 这也从另一面体现了本文所采用基于高光谱成像技术的甘蔗茎节识别与定位方法的优越性.

## 3 结论

本文采用高光谱成像技术对甘蔗茎节进行

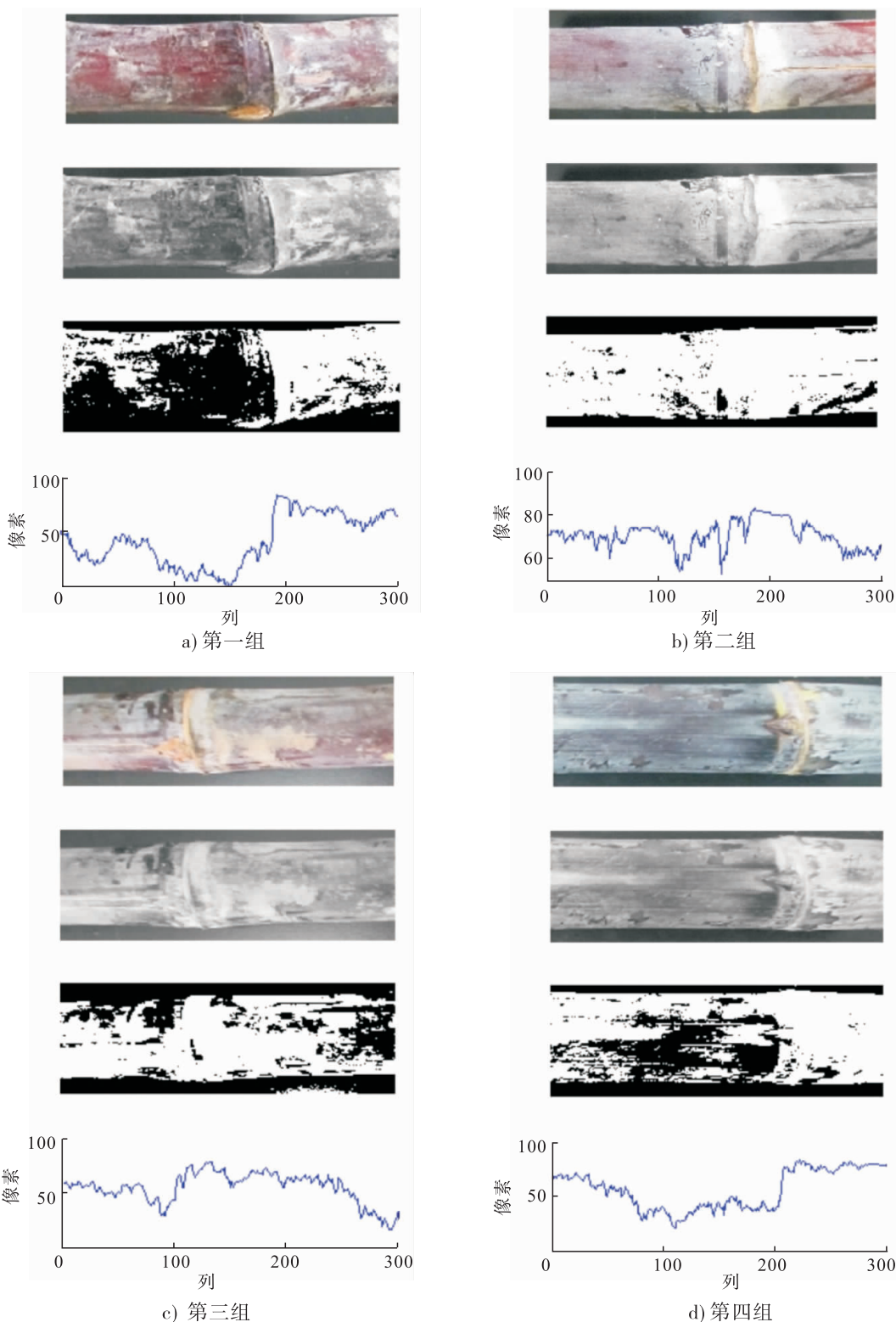


图 11 基于普通图像和传统图像处理方法的茎节识别结果

Fig. 11 The node identification results based on the conventional image and traditional image processing method

定性判别和定量分析. 运用 SPA 算法提取茎节的 5 个特征波段, 建立 PLS 判别模型, 校正集和

预测集的识别率分别为 99.44% 和 98.31%, 对茎节定性判别效果非常好. 运用该模型 5 个敏

感波段组合的归一化图像进行茎节识别与定位,定量地检测出茎节的位置,其结果的标准差为0.7 mm,绝对误差的最大值为2.6 mm,并确定了蔗芽的范围.将该识别模型与定位方法应用于随机抽取的20个样本,同样取得良好效果,这为甘蔗茎节的识别、定位及切割蔗种时防伤芽提供了理论基础和依据.

### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局.年度数据(甘蔗播种面积)[EB/OL].(2016-03-22)[2016-12-08].<http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01>.
- [2] 卢庆南,梁贤,陆宇明,等.论广西蔗糖产业经济及其发展战略[J].安徽农业科学,2008,36(36):16095.
- [3] 陆尚平,文友先,葛维,等.基于机器视觉的甘蔗茎节特征提取与识别[J].农业机械学报,2010,41(10):190.
- [4] 陆尚平,马翠龙,贺敏超,等.图像灰度统计梯度特性的甘蔗茎节识别研究[J].广西农业机械化,2012(6):21.
- [5] MOSHASHAI K,ALMASI M,MINAEI S,et al. Identification of sugarcane nodes using image processing and machine vision technology[J]. International Journal of Agricultural Research, 2008,3(5):357.
- [6] 黄亦其,乔曦,唐书喜,等.基于Matlab的甘蔗茎节特征分布定位与试验[J].农业机械学报,2013,44(10):93.
- [7] 胡鹏程,孙晔,吴海伦,等.高光谱图像对白萝卜糠心的无损检测[J].食品科学,2015,36(12):171.
- [8] RIVERA N V,GÓMEZ-SANCHIS J,CHANONA-PÉREZ J,et al. Early detection of mechanical damage in mango using NIR hyperspectral images and machine learning[J]. Biosystems Engineering,2014,122(3):91.
- [9] ZHAO M,ESQUERRE C,DOWNEY G,et al. Process analytical technologies for fat and moisture determination in ground beef—A comparison of guided microwave spectroscopy and near infrared hyperspectral imaging[J]. Food Control,2017,73:1082.
- [10] CEN H,LU R,ZHU Q,et al. Nondestructive detection of chilling injury in cucumber fruit using hyperspectral imaging with feature selection and supervised classification[J]. Postharvest Biology and Technology,2016,111:352.
- [11] WOLD J P,KERMIT M,SEGTMAN V H. Chemical imaging of heterogeneous muscle foods using near-infrared hyperspectral imaging in transmission mode[J]. Applied spectroscopy,2016,70(6):953.
- [12] GASPARDO B,ZOTTO S D,TORELLI E,et al. A rapid method for detection of fumonisins B1 and B2 in corn meal using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy implemented with integrating sphere[J]. Food Chemistry,2012,135(3):1608.
- [13] WU D,SHI H,WANG S J,et al. Rapid prediction of moisture content of dehydrated prawns using online hyperspectral imaging system[J]. Analytica Chimica Acta,2012,726:57.
- [14] 丛智博,孙兰香,辛勇,等.基于激光诱导击穿光谱的合金钢组分偏最小二乘法定量分析[J].光谱学与光谱分析,2014,34(02):542.
- [15] 吴翔,张卫正,陆江锋,等.基于高光谱技术的玉米种子可视化鉴别研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(2):511.
- [16] 陆婉珍.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石化出版社,2007.
- [17] 张卫正,董寿银,齐晓祥,等.基于图像处理的甘蔗茎节识别与定位[J].农机化研究,2016(4):217.



引用格式:许普乐,纪允.一种基于 Rymon 枚举树的快速挖掘无关集算法[J].轻工学报,2017,32(5):103-108.

中图分类号:TP311 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.014

文章编号:2096-1553(2017)05-0103-06

# 一种基于 Rymon 枚举树的快速挖掘无关集算法

A fast algorithm for mining free sets based on Rymon setenumeration tree

许普乐<sup>1</sup>,纪允<sup>2</sup>

XU Pu-le<sup>1</sup>,JI Yun<sup>2</sup>

## 关键词:

数据挖掘;频繁项集;  
精简表示; $\delta$ 无关集;  
Rymon 枚举树;剪枝  
策略

1. 芜湖职业技术学院 教务处,安徽 芜湖 241006;

2. 浙江出入境检验检疫局 信息化管理处,浙江 杭州 310016

1. Teaching Affairs Office, Wuhu Institute of Technology, Wuhu 241006, China;

2. Informatization Management Department, Zhejiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hangzhou 310016, China

## Key words:

data mining;  
frequent itemsets;  
concise representation;  
 $\delta$  free sets; Rymon  
setenumeration tree;  
pruning strategy

**摘要:**针对传统的挖掘算法在挖掘 $\delta$ 无关集时存在重复生成候选项集、遍历子项集等导致挖掘效率过低的问题,提出一个无关集判断定律,进而给出一种快速挖掘无关集算法 FMFS. 该算法利用 Rymon 枚举树作为搜索空间,结合一定的剪枝策略,再利用这个无关集判断定律对候选项集进行快速筛选. 实验结果表明,该算法不仅能够挖掘出所有的无关集,且挖掘过程中的时间消耗优于目前已有算法.

收稿日期:2017-06-14

基金项目:安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2017A552);高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016591)

作者简介:许普乐(1980—),男,安徽省芜湖市人,芜湖职业技术学院副教授,主要研究方向为数据挖掘、智能计算.

**Abstract:** In view that traditional mining  $\delta$  free sets algorithm exist generating candidate itemsets, traversing all direct subsets, and so on leading to low efficiency, a free sets determine lemma and a fast mining free sets algorithm FMFS were proposed. FMFS used Rymon setenumeration tree as searching space and combined with pruning strategy, and then used the free sets determine lemma to quickly determine the candidate itemset. Experimental results showed FMFS algorithm not only mined all free sets, but also showed better performance than existed mining algorithm.

## 0 引言

数据挖掘能够在海量数据中挖掘出有用的重要信息,是目前大数据时代的研究重点之一。其中,频繁项集<sup>[1-3]</sup>在诸多领域有着广泛的应用,例如分类、聚类、关联规则生成等。但是从数据库中挖掘出来的频繁项集,数量庞大,特别是在数据密集型数据库中,问题尤为严重,因为它加重了计算机存储、I/O 和 CPU 等的负担;此外,庞大的频繁项集的传输对于网络带宽而言,也是一个极大的挑战。这些都使得频繁项集的使用受到限制<sup>[4]</sup>。

鉴于此,业界的学者们从不同的角度提出各种方法来降低频繁项集集合的规模。研究发现,可以在大量的频繁项集中将相关频繁项集进行合并,使用一个项集作为代表,来压缩频繁项集的规模,并提出了生成器模型<sup>[5-6]</sup>、闭合项集模型<sup>[7]</sup>、最大频繁项集<sup>[8]</sup>等压缩模型。但是这些压缩模型均存在一些问题:生成器模型和闭合项集模型虽然都能够判断一个项集是否频繁,也能给出该频繁项集准确的支持度,但是在实际使用过程中灵活性不足;最大频繁项集虽然能够很好地压缩频繁项集的规模,但是它只能判断一个项集是否频繁,却无法给出频繁项集的支持度。

在实际使用的过程中,随着数据量的急剧增加,频繁项集的数量也呈爆炸式增长,查询一个频繁项集的准确度显得非常困难。H. Mannila 等<sup>[9]</sup>提出一个创新的折中思想,在效率和准确率之间做一个平衡。对于一个频繁项集,只需要

知道该项集的大致支持度即可,而不需要其准确的支持度,即项集的支持度可以用在一定允许范围内变动的支持度表示。同时还提出了一个概念,即大致接近支持度查询结果,也称为  $\varepsilon$  适当表示。 $\varepsilon$  适当表示模型是替代另外一种同样类型查询答案的数据表示,但是这种精简表示模型会导致频繁项集损失一些精度,损失精度的最大值为  $\varepsilon$ 。

J. F. Boulicaut 等<sup>[10]</sup>将  $\varepsilon$  适当表示引入频繁项集的精简表示,提出了一种频繁项集有损压缩,即  $\delta$  无关集。项集支持度相差不大于  $\delta$  的项集,可以合并归为一类项集。如果一个项集是无关的,那么该项集中所有的项均不能组成一个精确规则。针对无关集,他们还提出了 MINEX 算法,挖掘无关集和频繁负向边界,其挖掘过程主要采用类似 Apriori 算法的广度优先策略。但是这种算法存在反复扫描数据库、重复生成候选项集、需要遍历子项集等诸多缺点,导致该算法效率不高。

针对 MINEX 算法挖掘过程中存在的问题,许普乐等<sup>[11]</sup>提出了利用 FP 树挖掘无关集的 FMINEX 算法,该算法利用每次迭代快速生成不重复的候选项集,并得到候选项集的支持度,但仍需要遍历所有直接子项集。

鉴于此,本文拟提出一个挖掘无关集的新算法 FMFS (fast mining free sets),该算法利用 Rymon 枚举树<sup>[12-13]</sup>的深度递归思想,结合一定的剪枝策略和遍历路径,同时根据本文提出的无关集判断定律快速判断无关集,以期避免反复扫描数据库、重复生成候选项集、遍历所有直



接子项集,从而提高算法效率.

## 1 相关概念和理论

### 1.1 频繁项集

**定义 1** 交易数据库  $G$ :所有项的集合构成  $R$  集合,一条交易记录  $r$  是  $R$  的子集,即  $r \subseteq R$ ,数据库  $G$  是多条  $r$  的组合,  $G = \{r | r \subseteq R\}$ .

**定义 2** 项集支持度:项集  $I$  的支持度是在数据库  $G$  中出现  $I$  的交易记录个数,记为  $Freq(I) = |\{R | I \subseteq R, R \in G\}|$ .

**定义 3** 频繁项集:项集  $I$  支持度大于最小人为设置支持度  $minsup$ ,即  $Freq(I) \geq minsup$ ,则称为频繁项集,记为  $Freq(G, minsup)$ .

**定义 4** 关联规则  $U:R$  是所有项的集合,基于项的集合  $R$  关联规则的表现形式为  $W \Rightarrow E$ ,其中  $W, E$  属于  $R$ ,即  $U = \{W \Rightarrow E | W \subseteq R, E \subseteq R, E \neq \varphi, W \cap E = \varphi\}$ .

**定义 5**  $\delta$  强规则:在数据库  $D$  中存在一个关联规则  $W \Rightarrow E$ ,其中  $Freq(W) - Freq(W \cup E) \leq \delta$ ,即项集  $X$  和项集  $X \cup Y$  的支持度相差不超过  $\delta$  行,该规则称为  $\delta$  强规则.

**定义 6**  $\delta$  无关集:当且仅当基于项集  $I$  没有  $\delta$  强规则,则项集  $I$  为  $\delta$  无关集,记为  $Free(G, I, \delta) = \{I | W \subseteq I, Freq(I) \geq minsup, \forall X \subseteq I, Freq(X) - Freq(I) > \delta\}$ .

**定义 7** 频繁无关集:如果  $\delta$  无关集是频繁的,则  $\delta$  无关集是频繁无关集,记为  $FreqFree(G, minsup, \delta)$ .

**定义 8** 无关集的反单调性:如果项集  $X$  是无关集,且  $Y \subseteq X$ ,则  $Y$  也是无关集;如果项集  $X$  是非无关集,且  $Y \supseteq X$ ,则  $Y$  也是非无关集.

**定义 9** 无关集的负边界:无关集的负向边界记为  $Bd^-(G, minsup, \delta) = \{I | I \subseteq R, I \notin FreqFree(G, minsup, \delta) \wedge (\forall X \subset I, X \in FreqFree(G, minsup, \delta))\}$ . 如果项集是频繁的,则频繁无关集的负向边界记为  $FreeBd^-(G, minsup, \delta)$ .

### 1.2 无关集精简表示模型

在无关集精简表示模型中,无关集主要由两个集合组成,频繁无关集和对应的支持度  $FreqFree(G, minsup, \delta)$ ,频繁无关集的负向边界  $FreeBd^-(G, minsup, \delta)$ .

对于给定的项集  $X$ ,执行如下查询

If ( $\exists Y \in FreeBd^-(G, minsup, \delta), Y \subseteq X$ )  
then  $Freq(X) = 0$

Else  $Freq(X) = \min \{Freq(Y) | Y \subseteq X, Y \in FreqFree(G, minsup, \delta)\}$

根据这样的判断方法,即可判断出一个项集是否是频繁的,如果是频繁项集,可以得到该频繁项集的精确定支持度.

### 1.3 Rymon 枚举树

Rymon 枚举树是由学者 R. Rymon 等于 1992 年提出的,枚举树能够快速地枚举出集合中所有的组合情况.枚举树在给定的序列中各元素之间设置一个偏序,这种偏序可以是人工设定的,也可以是任意设定的,以保证枚举树上各个节点之间的父—子关系.枚举树可以进行深度优先搜索,也可以进行广度优先搜索.由于枚举树能够快速地将一个给定集合中  $n$  个元素的所有不重复的  $2^n$  个组合完整地枚举出来,所以非常适合解决数据挖掘中的搜索问题.

枚举树的一个重要的特点就是分而治之,在树上进行搜索的时候,如果某个节点不满足相关条件的要求,即可对该分支进行剪枝,节约搜索时间,提高搜索效率.结合 1.1 中的定义 8 可知,如果一个节点不能满足无关集的要求,那么在分支下面所有节点都不是无关集,可以全部剪除.

## 2 FMFS 算法

### 2.1 无关集判断定律

本文提出一个函数  $f$ ,定义如下:

在交易数据库  $G$  中,  $f(X) = \{R | X \subseteq R,$

$R \in G\}$ },即项集  $X$  在数据库  $G$  中的交易记录。  
 项集  $X$  的支持度为  $Freq(X) = |f(X)|$ 。设  $a$  为  
 单个项,且  $a \notin X$ ,则项集  $\{a \cup X\}$  的支持度为  
 $|f(X) \cap f(a)|$ 。

无关集的判断定律:设项集  $X, i$  为单个项,  
 且  $i \notin X$ , 如果不存在单个项  $a, a \in X$ , 使得  
 $|f(i)| - |f(i \cup a)| \leq \delta$  或者  $|f(a)| -$   
 $|f(i \cup a)| \leq \delta$ , 则项集  $X \cup i$  是无关集, 如果  
 $Freq(X \cup i) \geq minsup$ , 则  $X \cup i$  是频繁无关集。

**证明** 设存在单个项  $a, a \in X$ , 使得  
 $|f(i)| - |f(i \cup a)| \leq \delta$ , 则意味着项集  $i$  和项集  
 $a \cup i$  相差不超过  $\delta$  行, 根据定义 5 可知, 项集  
 $a \cup i$  不是无关集, 而  $a \in X$ , 根据定义 8 可知, 项  
 集  $X \cup i$  不是无关集. 同理可证, 若  $|f(a)| -$   
 $|f(i \cup a)| \leq \delta$ , 项集  $X \cup i$  不是无关集。

因为不存在单个项  $a$ , 所以可证项集  $X \cup i$   
 是无关集. 项集  $X \cup i$  的支持度为  $|f(X) \cap f(a)|$ ,  
 根据定义 3 可知  $X \cup i$  为频繁无关集。

证毕.

### 2.2 FMFS 算法描述

根据无关集的判断定律和偏序思想, 本文  
 提出了一种新的挖掘无关集算法 FMFS. 该算  
 法将数据库  $G$  中所有的项, 利用  $f$  函数取得结  
 果、保存结果, 同时对数据库  $G$  中所有的项随  
 机设置一个偏序. FMFS 算法描述如下。

输入: 数据库  $G$ , 最小支持度  $minsup$ , 最大  
 无关值  $\delta$

输出: 频繁无关集  $FS$  和负边界  $BD^-$

$FS = BD^- = null$

$Freeset = null$

// 数据库中所有项, 并设置偏序

$C_1 = \{1 \text{ 项集}\}$

$POST = C_1$

$FS = \{\text{频繁 } 1 \text{ 项集}\}$

$BD^- = \{\text{非频繁 } 1 \text{ 项集}\}$

$FMFS(FS, BD^-, POST, minsup, \delta)$

Return  $FS$  and  $BD^-$

其中, 函数  $FMFS(FS, BD^-, POST, Frees-$   
 $et, minsup, \delta)$  描述如下。

$FMFS(FS, BD^-, POST, Freeset, minsup, \delta)$

{

while  $POST \neq NULL$  do

// 在  $POST$  集合中选择偏序最小的项

$a = \min(POST)$

$POST = POST \setminus i$

$NewFreeset = Freeset \cup a$

// 判断候选项集  $NewFreeset$  是否是无关集

if ( $\forall i \in NewFreeset, |f(i)| - |f(i \cup a)| > \delta$   
 或者  $|f(a)| - |f(i \cup a)| > \delta$ )

$NewFreeset.Freq = |f(Freeset) \cap f(a)|$

if ( $NewFreeset.Freq \geq minsup$ )

$FS = FS \cup NewFreeset$

$NEWPOST = POST$

$FMFS(FS, BD^-, NEWPOST, Frees-$

$et, minsup, \delta)$

Else

$BD^- = BD^- \cup NewFreeset$

endif

endif

endwhile

}

### 3 实验结果与分析

为了验证本文算法的性能, 本文统一使用  
 C++ 语言分别实现了 FMINEX 和 FMFS 算法。  
 运行的平台为 PC 机, 内存为 DDR2 4G, CPU 为  
 Core i5-680, 操作系统为 Windows 2008 R2/64  
 位, 编译工具为 VC 6.0. 分别使用数据密集型  
 数据集 (chess, mushroom, pumsb, pumbs\_star) 和  
 数据稀疏型数据集 (T10I4D100K,  
 T40I10D100K) 进行实验。

实验分别考察了  $\delta$  为 5, 10, 20 这 3 种情况

下无关集挖掘效果和时间消耗. 本文中 FMFS 和 FMINEX 挖掘出的结果与文献[10-11]中结果完全相同,能够挖掘出所有的无关集. FMFS 和 FMINEX 在数据密集型数据集上运行结果见图 1,在数据稀疏型数据集上运行结果见图 2.

从图 1 可以看出,FMFS 算法的速度是 FMINEX 的 2 倍以上,并且随着支持度的降低,

FMFS 算法的优势更加明显. 从图 2 可以看出,在数据稀疏型数据集 T10I4D100K 和 T40I10D100K 上,FMFS 算法的速度比 FMINEX 快 40% 左右,并且随着支持度的降低,优势更加明显. 由于数据稀疏型数据集需要存储的  $f$  函数结果比较多,因此增加了检索的工作量,导致在稀疏型数据集上 FMFS 算法的时间优势没有在数据密集型数据集上那么明显,特别是在支

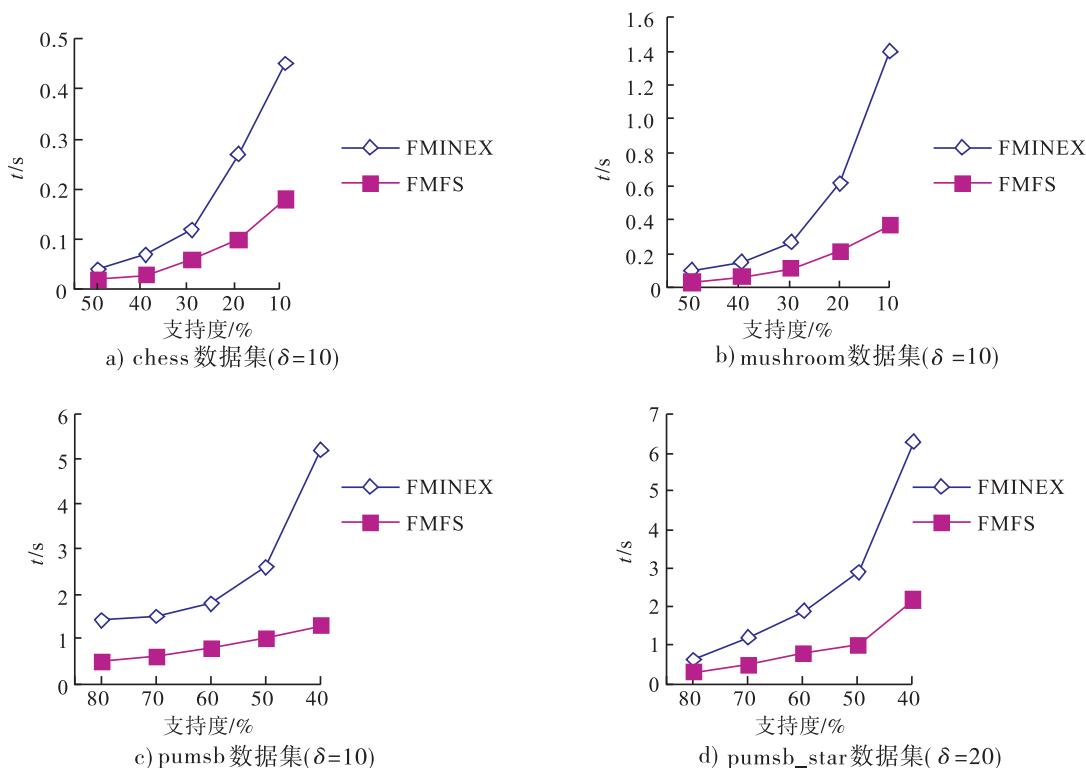


图 1 FMFS 和 FMINEX 算法在数据密集型数据集上的运行结果

Fig. 1 Results on intensive data sets of FMFS and FMINEX algorithms

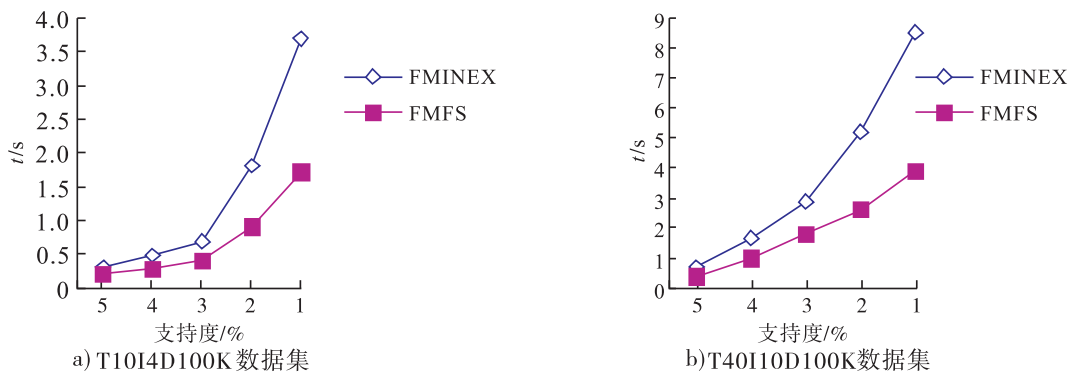


图 2 FMFS 和 FMINEX 算法在数据稀疏型数据集上的运行结果 ( $\delta=5$ )

Fig. 2 Results on sparse data sets of FMFS and FMINEX algorithms ( $\delta=5$ )

持度比较高的情况下。

## 4 结语

$\delta$  无关集能够实现压缩频繁项集和查询支持度之间的折中,以牺牲比较小的准确率为代价换取查询效率的快速提高。本文在分析了传统挖掘无关集算法后,得出挖掘效率低下的原因,并提出 FMFS 算法。该算法使用 Rymon 枚举树作为搜索空间,结合特定的剪枝策略,以及本文提出的一种快速判断无关集的定律,达到了快速挖掘无关集的目的。实验结果证明,FMFS 算法不仅能够挖掘出所有的无关集,还比 FMINEX 算法要快速。随着云计算时代的到来,特别是以亚马逊、阿里云为代表的商业化云计算提供商日益壮大,如何利用云计算实现无关集的快速挖掘,将是今后数据挖掘领域研究的一个重点方向。

## 参考文献:

- [1] HAN J W, KAMBER M, PEI J, et al. 数据挖掘概念与技术[M]. 范明, 孟小峰, 译. 北京: 机械工业出版社, 2004: 1 - 261.
- [2] 纪允. 析取闭合项集的快速生成和恢复算法研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [3] 王红梅, 党源源, 胡明, 等. 基于排序树的频繁项集挖掘算法[J]. 吉林大学学报(工学版), 2016, 46(4): 1216.
- [4] 朱玉全, 孙志挥, 赵传申. 快速更新频繁项集[J]. 计算机研究与发展, 2003, 40(1): 94.
- [5] BASTIDE Y, TAOUIL R, PASQUIRE N, et al. Mining frequent patterns with counting inference [J]. SIGKDD Explorations, 2000, 2(2): 66.
- [6] 许普乐, 张勤, 纪允. 基于 FP 树的一种快速挖掘生成器算法[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2013, 19(1): 48.
- [7] PASQUIER N, BASTIDE Y, TAOUIL R, et al. Discovering frequent closed itemsets for association rules [C] // 7th Intl. Conf. on Database Theory. Heidelberg: Springer, 1999: 398.
- [8] BAYARDO R J. Efficiently mining long patterns from databases [C] // Proc of the ACM SIGMOD Int Conf on Management of Data. New York: ACM Press, 1998: 85.
- [9] MANNILA H, TOIVONEN H. Multiple uses of frequent sets and condensed representations: Extended abstract [C] // Proc of the 2nd International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (KDD'96). [S. l.]: [s. n.], 1996: 189.
- [10] BOULICAUT J F, BYKOWSKI A, RIGOTTI C. Free-sets: A condensed representation of boolean data for the approximation of frequency queries [J]. Data Mining and Knowledge Discovery, 2003, 7(1): 5.
- [11] 许普乐, 纪允, 张勤. 应用 FP 树快速生成无关集算法[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2016, 22(2): 60.
- [12] RYMON R. Search through systematic set enumeration [C] // Proc of Third Int'l Conf. on Principles of Knowledge Representation and Reasoning. [S. l.]: [s. n.], 1992: 539.
- [13] 田卫东, 纪允. 一种频繁核心项集的快速挖掘算法[J]. 计算机工程, 2014, 40(6): 120.