

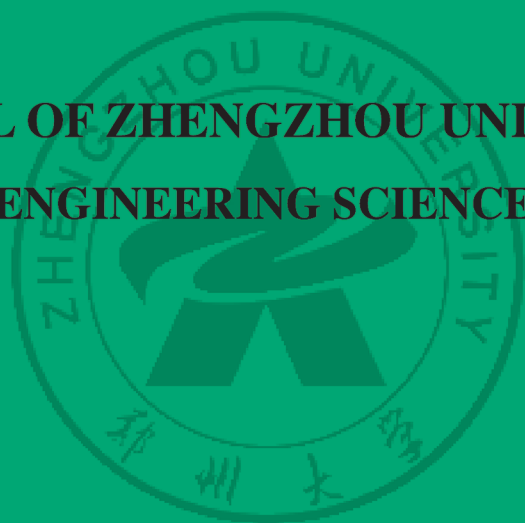
- 中文核心期刊
- 中国科技核心期刊
- RCCSE中国核心学术期刊

ISSN 1671-6833
CN 41-1339/T
CODEN ZDXGAN

郑州大学学报

工 学 版

JOURNAL OF ZHENGZHOU UNIVERSITY
ENGINEERING SCIENCE



2019.6

第40卷 第6期 (卷终)
Vo1.40 No.6
2019年11月出版

ISSN 1671-6833



1 1 >

9 771671 683199



郑州大学学报

工 学 版

JOURNAL OF ZHENGZHOU UNIVERSITY
ENGINEERING SCIENCE

编 委 会

特邀编委:

申长雨(中国科学院院士)

何季麟(中国工程院院士)

张孟杰(新西兰惠灵顿维多利亚大学)

刘炯天(中国工程院院士)

金耀初(英国萨里大学)

Kay Chen Tan (香港城市大学)

编委会主任:

邵国胜(郑州大学)

编委(按姓氏笔画为序):

王 凌(清华大学)

王忠勇(郑州大学)

公茂果(西安电子科技大学)

叶国田(郑州大学)

刘国际(郑州大学)

刘春太(郑州大学)

许 群(郑州大学)

李 杰(同济大学)

吴泽宁(郑州大学)

张 涛(北京航空航天大学)

陈伟能(华南理工大学)

陈德良(郑州大学)

单崇新(郑州大学)

贾 瑜(郑州大学)

郭院成(郑州大学)

梁 静(郑州大学)

董 林(郑州大学)

臧双全(郑州大学)

王亚明(郑州大学)

王宗敏(中原工学院)

左其亭(郑州大学)

刘 波(中国科学院数学与系统科学研究院)

刘金盾(郑州大学)

关绍康(郑州大学)

麦立强(武汉理工大学)

李勇平(上海应用物理所)

张 冰(郑州大学)

张少军(郑州大学)

陈静波(郑州大学)

庞新厂(郑州大学)

赵明皞(郑州大学)

高丹盈(河南工程学院)

唐 珂(南方科技大学)

梁长浩(合肥物质科学院)

韩一帆(郑州大学)

潘复生(重庆大学)

目 次

敏感元件与传感器专题

基于碳纳米管-聚合物的柔性触觉传感器研究	孙旭光, 王春凯, 刘 昶, 孙建海, 薛 宁(1)
基于超磁致伸缩材料的光纤磁场传感器	马 瑞, 张文涛, 李 芳(6)
基于离子迁移谱的恶臭污染物快速检测方法	于旺可, 何秀丽, 高晓光, 贾 建, 李建平(11)
多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器研究 刘彩霞, 朱文瑾, 王志强, 郭小辉, 刘 平, 黄 英(16)
LiMgPO ₄ : Tb 光致发光材料的制备及剂量学性能研究	阙慧颖, 陈朝阳, 孔熙瑞, 何承发(23)
多孔 SnO ₂ 空心球材料的合成及甲醛气敏性能研究 李 娜, 向 群, 程知萱, 王晓红, 徐甲强(27)
基于甲烷氢呼气的人体胃肠道疾病检测电子鼻及诊断模型 高 凡, 张旭升, 王 敏, 张钧煜, 王 平(32)
Pd 掺杂 ZnO 材料的制备及其对 NO ₂ 气敏性能研究 曹晨璐, 曹春梅, 郭美圆, 卢启芳, 詹自力, 高 健(38)
用于硫化氢快速检测的声表面波传感器设计	刘雪莉, 张玉凤, 梁 勇, 李俊红, 王 文(43)
石墨烯谐振式压力传感器敏感结构研究	樊尚春, 张 津, 朱黎明(47)
MOFs 薄膜的可控制备及在光波导气体传感器中的应用 帕提曼·尼扎木丁, 玛日耶姆·图尔贡, 阿布力孜·伊米提(53)

化工与材料工程

超临界溶液快速膨胀法制备盐酸氟桂利嗪微粒的研究	胡国勤, 孙芳星, 刘景辉, 陈鹏丽(57)
纳米 Al ₂ O ₃ 增韧 MoSi ₂ 复合陶瓷的性能及机理研究 李 斯, 张 宇, 周 颖, 马成良, 黄文江, 吉 辰(62)

机械工程

线接触弹流状态下摩擦副的刚度阻尼研究	夏伯乾, 徐梦霞(68)
响应面法在磨机传动系统分层修正中的应用	陶 征, 毛松磊, 郭勤涛, 刘 旭(73)
基于多特征融合的运动车辆阴影去除算法	吴国栋, 张爱梅, 黄 晓, 姚鹏威(79)

土木工程

基于 Hansbo 渗流的未打穿砂井地基固结分析	时 刚, 康 一, 刘忠玉(84)
地铁施工引发雨污管线灾变的试验研究与数值仿真	胡 愈, 姚爱军, 张剑涛(90)

JOURNAL OF ZHENGZHOU UNIVERSITY
(ENGINEERING SCIENCE)

Vol. 40 No. 6

Nov. 2019

CONTENTS

【Sensitive Components and Sensors】

Research on Flexible Tactile Sensor Based on Carbon Nanotube-Polymer	
.....	SUN Xuguang, WANG Chunkai, LIU Chang, SUN Jianhai, XUE Ning (1)
A Fiber Optic Magnetic Sensor Utilizing Giant Magnetostrictive Materials and Fiber Bragg Grating Fabry-Perot Cavity	
.....	MA Rui, ZHANG Wentao, LI Fang (6)
Rapid Detection of Malodor by Ion Mobility Spectrometry	
.....	YU Wangke, HE Xiuli, GAO Xiaoguang, JIA Jian, LI Jianping (11)
Research on Capacitive Flexible Tactile Sensor Based on Porous Composite Dielectric Layer	
.....	LIU Caixia, ZHU Wenjin, WANG Zhiqiang, GUO Xiaohui, LIU Ping, HUANG Ying (16)
Synthesis and OSL Studies of LiMgPO_4 : Tb Material for Radiation Dosimetry	
.....	QUE Huiying, CHEN Zhaoyang, KONG Xirui, HE Chengfa (23)
Synthesis of Porous SnO_2 Hollow Sphere Materials and Gas Sensing Properties of Formaldehyde	
.....	LI Na, XIANG Qun, CHENG Zhixuan, WANG Xiaohong, XU Jiaqiang (27)
Electronic Nose and Diagnosis Model for the Detection of Human Gastrointestinal Diseases Based on Hydrogen and Methane Breath Test	
.....	GAO Fan, ZHANG Xusheng, WANG Min, ZHANG Junyu, WANG Ping (32)
Synthesis, Characterization and Nitrogen Dioxide Gas Sensing Applications of Pd Doped ZnO Material	
.....	CAO Chenlu, CAO Chunmei, GUO Meiyuan, LU Qifang, ZHAN Zili, GAO Jian (38)
Design of Surface Acoustic Wave Sensor for Rapid Detection of Hydrogen Sulfide	
.....	LIU Xueli, ZHANG Yufeng, LIANG Yong, LI Junhong, WANG Wen (43)
Study on Sensitive Structure of Graphene Resonant Pressure Sensor	
.....	FAN Shangchun, ZHANG Jin, ZHU Liming (47)
Controllable Fabrication of MOFs Film and Application in Optical Waveguide Gas Sensor	
.....	PATIMA Nizamidin, MARYAMGUL Turgun, ABLIZ Yimit (53)

【Chemical Engineering and Materia Engineering】

Micronization of Flunarizine Hydrochloride via Rapid Expansion of Supercritical Solution	
.....	HU Guoqin, SUN Fangxing, LIU Jinghui, CHEN Pengli (57)
Properties and Mechanism of Nano- Al_2O_3 Toughened MoSi_2 Composite	
.....	LI Si, ZHANG Yu, ZHOU Ying, MA Chengliang, HUANG Wenjiang, JI Chen (62)

【Mechanical Engineering】

Study on Dynamic Characteristics of Friction Pairs in Line Contact EHL Condition	
.....	XIA Boqian, XU Mengxia (68)
Application of Response Surface Method to the Hierarchical Correction of Mill Transmission System	
.....	TAO Zheng, MAO Songlei, GUO Quintao, LIU Xu (73)
Shadow Removal Algorithm for Moving Vehicles Based on Multi-feature Fusion	
.....	WU Guodong, ZHANG Aimei, HUANG Xiao, YAO Pengwei (79)

【Civil Engineering】

Consolidation Analysis of Partially Penetrated Sand-drained Foundation Based on Hansbo's Flow	
.....	SHI Gang, KANG Yi, LIU Zhongyu (84)
Study of Test and Numerical Simulation of Rain and Sewage Pipeline Based on Metro Construction	
.....	HU Yu, YAO Aijun, ZHANG Jiantao (90)

文章编号: 1671-6833(2019)06-0001-05

基于碳纳米管-聚合物的柔性触觉传感器研究

孙旭光^{1,2}, 王春凯^{1,2}, 刘昶¹, 孙建海¹, 薛宁^{1,2}

(1. 中国科学院电子学研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 电子电气与通信工程学院, 北京 100190)

摘要: 提出了一种基于多壁碳纳米管(MWCNTs)和PDMS(polydimethylsiloxane, 聚二甲基硅氧烷)复合材料的8×6柔性压阻触觉传感器阵列, 该传感器阵列的工艺流程比较简单, 适合大面积制作和量产。设计的传感器阵列具有很高的灵敏度和可拉伸性等特性, 得益于复合材料敏感单元的特殊不规则表面结构, 在超低压强范围内(<300 Pa)传感器灵敏度可达到 $16.9 \sim 5.41 \text{ kPa}^{-1}$, 并且在<1.3 kPa的压强范围内灵敏度超过 0.5 kPa^{-1} 。此外, 还建立了一个能够实时扫描分析传感器阵列受力情况并实时显示的阵列扫描系统, 该系统对接触压力的分析有助于确认接触物体的形状。

关键词: 触觉传感器; 碳纳米管; 聚合物; 柔性

中图分类号: TP212.1

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.005

0 引言

近年来, 随着智能机器人的快速发展, 柔性触觉传感器由于其在仿生皮肤、人机交互和医疗检测等领域有巨大应用前景而得到了快速的发展^[1]。这类触觉传感器的工作方式包括压阻式、电容式、光学式、电磁式、压电式等。这些传感器中, 压阻式和电容式触觉传感器被广泛采用^[2-3]。但是电容式触觉传感器会受到较大的迟滞效应、杂散电容和复杂制造工艺的限制^[4-5]。相比之下使用压阻原理, 利用聚合物基复合材料作为敏感材料的触觉传感器具有较高的灵敏度^[6], 且工艺简洁, 制造成本相对较低^[7], 有利于大面积应用。为了在低压范围(<10 kPa)实现高灵敏度, 研究人员在压阻敏感材料的选择上做了大量工作。其中, 纳米导电材料和聚合物结合的复合材料因其高灵敏度和高弹性在触觉传感器领域得到了广泛应用^[8-9]。斯坦福大学的Pan和Bao等^[10]研究设计的基于多孔球状结构聚合物材料的柔性压力传感器能够实现超高的灵敏度。Li等^[11]提出的一种利用碳纳米管和微金字塔结构的触觉传感器具有很好的稳定性。然而, 目前的触觉传感器在空间分辨率和高灵敏度的结合方面仍然存在不足^[12-13], 同时传感器阵列对不同曲面的

附着力也需要提高^[14-15]。

采用传感器阵列的形式有助于进行大面积生产和覆盖应用。笔者提出了一种基于多壁碳纳米管-聚合物和不规则表面结构的全柔性触觉传感器阵列, 该传感器在触觉低压强范围内具有高灵敏度和较好的可重复性, 并能够通过阵列扫描系统实现对传感器受力的实时显示。

1 研究方法

1.1 工作原理

笔者研制的全柔性压阻传感器阵列如图1所示。阵列由8行6列构成, 每个压力敏感单元的尺寸为4 mm×4 mm, 两个相邻元件之间的间隔为4 mm。每个单元中, 在上电极和下电极之间夹有具有不规则上表面结构和平面下表面的MWCNTs-PDMS复合材料作为压力敏感层。为了避免由于上下电极层之间的接触导致的短路, 在上下电极之间的中间层使用与MWCNTs-PDMS复合材料相同表面结构和相同厚度的PDMS材料作为中间隔离层和敏感单元固定层。上下电极由200 nm厚的Au层构成。Au电极具有良好的延展性, 能承受大的拉伸和弯曲, 同时可以保持良好的导电性。为了提高Au电极与PDMS膜的黏附性, 在溅射

收稿日期: 2018-12-08; 修订日期: 2019-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61774157)

通信作者: 薛宁(1982—), 男, 辽宁沈阳人, 中国科学院电子所研究员, 博士, 博士生导师, 主要从事微机电系统工作研究, E-mail: xuening@mail.ie.ac.cn.

Au 电极之前先溅射一层 50 nm 厚的 Cr 层。

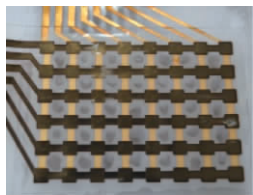


图 1 压阻传感器阵列

Fig. 1 Schematic diagram of the piezoresistive sensor array

中间层的复合材料具有不规则的表面结构,同时结合 PDMS 硅橡胶良好的柔韧性、弹性和热性能,使压阻复合材料单元具有良好的导电性和压敏特性.图 2 是压阻敏感单元检测电路原理图和敏感单元横截面结构示意图,根据运算放大器虚拟地,运算放大器的输出电压可以由式(1)给出:

$$U_{\text{out}} = -\frac{R_{\text{ref}}}{R}U, \quad (1)$$

式中: U 为输入电压; R 为压阻单元总电阻; R_{ref} 为运算放大器的基准电阻.其中,压阻敏感单元的总电阻可以由式(2)表示:

$$R = R_s + R_e + R_t, \quad (2)$$

式中: R_s 为压阻敏感材料的电阻值; R_e 为 Au 电极的电阻值; R_t 为压阻敏感材料和 Au 电极之间的接触电阻。

由于 Au 电极与复合材料表面的良好接触,所以与压阻传感材料的电阻值相比, Au 电极电阻和接触电阻的测量值只有几个欧姆的量级,可以忽略.因此,压阻敏感单元总电阻近似等于压阻敏感材料的电阻 R_s 。

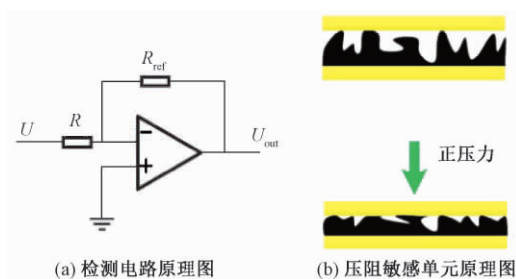


图 2 单元电阻检测电路原理及传感器敏感单元阻值变化原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of an element of the resistance sensing circuit and the principle of change of the piezoresistive sensing element in the sensor array

当有外部压力施加到传感器阵列时,压阻敏感单元的上电极层向下移动,使上电极和下电极之间的间距减小,从而使压阻敏感材料上表面与上电极层的接触面积增大;同时,复合材料内部的

碳纳米管受到挤压形成更多导电通路,从而使敏感单元的阻值减小,如图 2(b) 所示.通过测量阵列中不同单元输出电压的变化值,可以得到施加的压力大小及其分布情况。

1.2 复合材料制备

碳纳米管在黏度大的高分子聚合物材料中会产生很严重的团聚现象,严重影响材料的压阻一致性和均匀性.为了避免团聚现象,采用了溶液混合的方法,将多壁碳纳米管和 PDMS 分别与氯仿溶液充分混合,然后将两份溶液混合在一起,使碳纳米管充分分散于 PDMS 中,蒸发氯仿溶剂后得到多壁碳纳米管和 PDMS 的导电复合物。

将质量分数 6% 的羟基修饰的多壁碳纳米管放入到 20 mL 氯仿溶剂中,并且在溶液中加入碳纳米管两倍质量的聚苯基甲基硅氧烷 (PPMS) 来增强碳纳米管的分散性,然后放入超声波水浴箱进行超声振荡 1 h,使多壁碳纳米管均匀地分散于氯仿溶液中.将按比例固定质量的 PDMS 加入 20 mL 氯仿溶剂中,用电磁搅拌器均匀搅拌 30 min,使 PDMS 完全溶解于氯仿溶液中,随后将 PDMS 氯仿溶液与制备好的碳纳米管氯仿溶液混合,再次放入超声波水浴箱振荡 1 h,此时碳纳米管和 PDMS 已经充分混合.将振荡完成的复合物氯仿溶液放入水浴箱中,在 70 °C 下加热,蒸发掉氯仿溶剂,得到 MWCNTs-PDMS 复合物。

1.3 制作工艺

传感器阵列的制作工艺流程如图 3 所示.首先以颗粒度为 P800 的磨砂表面结构为模板,采用软光刻工艺刮涂已经制备得到的导电复合材料,在高温固化箱中 100 °C 加热 30 min,固化后切割成 4 mm × 4 mm 大小的压阻敏感单元.同样地,以 P800 磨砂表面为模板旋涂与压阻敏感材料单元相同厚度的 PDMS 薄膜,置于高温固化箱中 100 °C 加热 60 min,固化后冲压出用于填充敏感单元的缺口并从模板上剥离。

以 5 英寸厚硅片为基底,旋涂 200 μm 厚的 PDMS 作为上下电极层的衬底层,置于高温干燥箱,100 °C 下加热 60 min 完成固化,然后用不锈钢掩模版覆盖 PDMS 薄膜进行金属溅射,先溅射 50 nm 厚的 Cr,然后溅射 200 nm 厚的 Au 构成电极层. Cr 可以增强 Au 在 PDMS 薄膜表面的附着,否则,薄膜表面的 Au 电极容易脱落.溅射完成后将 PDMS 层剥离硅片.最后,将下电极层置于固定平面,将中间 PDMS 隔离层贴在下电极层上,然后在中间层的缺口中填充上压阻敏感单元,敏感单

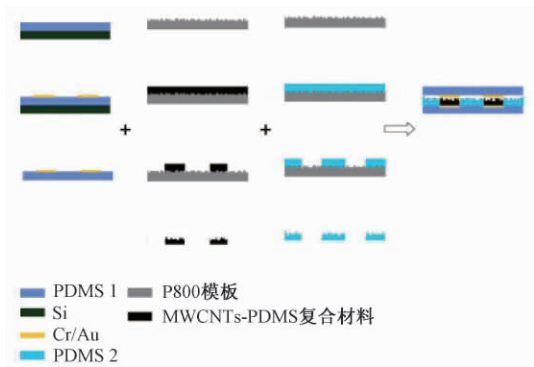


图 3 传感器阵列的工艺流程

Fig. 3 Fabrication process flow of the piezoresistive sensor array

元不规则结构的表面与中间层不规则结构的表面一致朝上. 将上电极层电极朝下覆盖于中间隔离层上并用 PDMS 胶粘合, 高温固化少量的 PDMS 胶后即可得到完整的传感器阵列.

2 分析与讨论

2.1 系统建立

为了得到全柔性传感器阵列的动态压力响应, 建立了一个阵列扫描电路系统, 如图 4 所示. 笔者采用电机驱动的压力计(M3, MAR-10CO, 美国产, 精度为 2 mN) 对固定在刚性平面上的传感器阵列施加特定的压力. 传感器阵列通过接口电路与 STM32F407 单片机相连. 扫描电路在扫描的过程中会连续地选择一行或一列单元, 并且所有未被选择的单元会被连接到零电势, 以防止阵列单元之间形成串扰, 每个扫描周期在 10 ms 内. 扫描得到的传感器阵列的输出电压由单片机进行模数转换处理, 处理得到的数据通过 LAN 端口传输到计算机进行显示和信号处理; 同时, 在扫描电路上连接示波器进行动态分析.

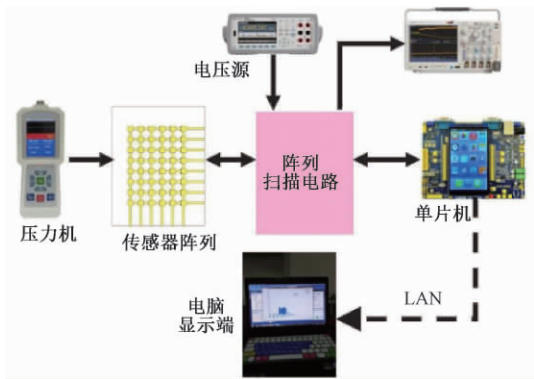


图 4 传感器阵列检测示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the measurement setup for sensor array

2.2 检测结果

首先,检测的是压阻敏感材料的电流-电压关系. 经过实测可知,在 $\pm 5\text{ V}$ 的电压范围内,压阻材料的电流与电压基本呈现良好的线性相关关系,表现出良好的电阻特性.

其次,对传感器单元压阻特性的检测. 通过压力计重复多次测量压阻敏感单元在各个压力下的电阻值,得到不同压力下传感器单元电阻的平均值和标准差. 图 5 是传感器阵列的压阻特性曲线和灵敏度曲线. 通过图 5 曲线可以看出,敏感单元的电阻随施加压力的增大而减小,并且灵敏度也随外部压力增加而呈现下降趋势. 在小于 100 Pa 的低压范围内,传感器具有非常高的灵敏度 ($> 16\text{ kPa}^{-1}$); 在小于 300 Pa 的低压范围内,传感器的灵敏度为 $16.9 \sim 5.41\text{ kPa}^{-1}$; 在小于 1.3 kPa 压强范围内也表现出较高的灵敏度特性 ($> 0.4\text{ kPa}^{-1}$), 其中在 1.26 kPa 时灵敏度为 1.05 kPa^{-1} . 同时,传感器阵列也表现出了比较小的迟滞效应和温度变化. 在 $-30 \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,传感器电阻值变化幅度小于 10% , 且可以通过无线传输信号实现对接触压力的实时检测.

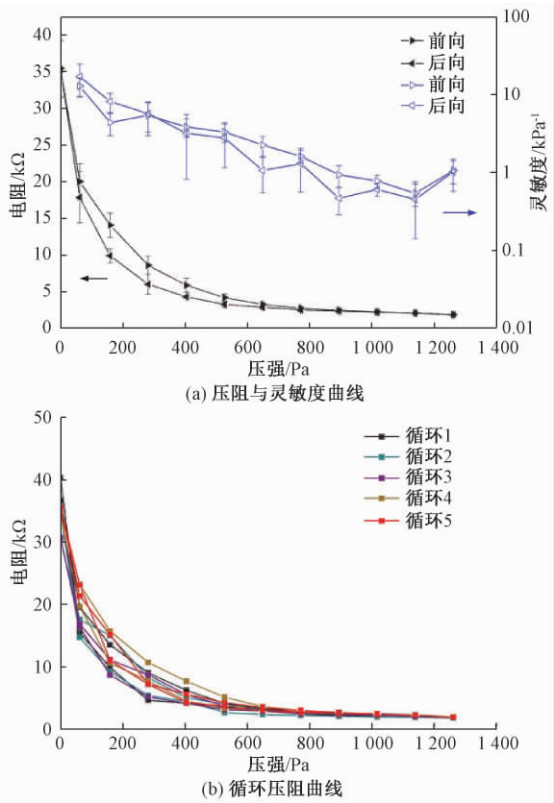


图 5 传感器阵列的压阻和多次循环曲线

Fig. 5 Response of the resistance to the applied pressure and multiple cycle curve of the piezoresistive sensor

为了实时检测触觉传感器阵列上的压力分布,笔者利用三维(3D)柱状图来实时显示每个单元的压力幅值,如图6所示.传感器阵列的实时接触压力可以以三维柱形图的形式直接显示出来.由于传感器的快速动态响应(10 ms 量级,如图7所示),我们可以在实时情况下通过三维图中柱状图的高度和分布,得到接触传感器阵列的物体大致形状和压力分布情况.

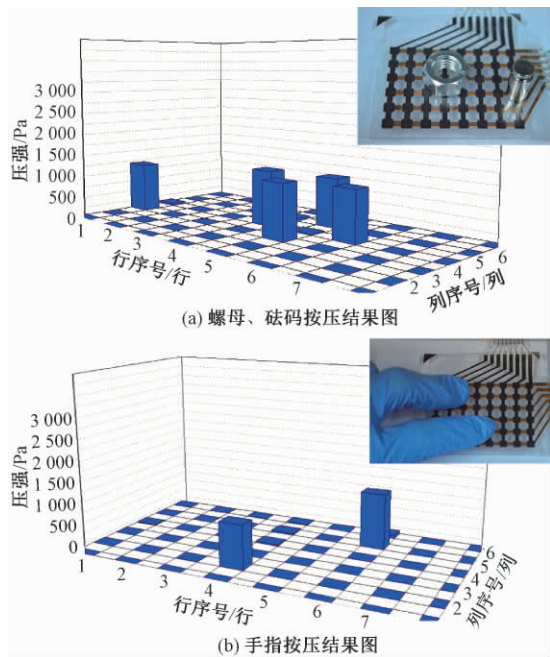


图6 传感器阵列压力分布的三维柱状图
Fig. 6 Three-dimensional histogram of the pressure distribution on sensor array

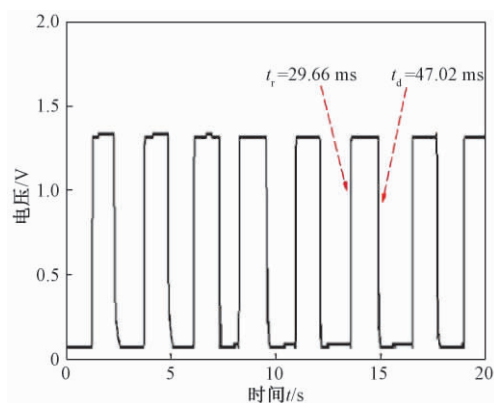


图7 压阻传感器阵列的快速动态响应
Fig. 7 The good dynamic response of the piezoresistive sensor array

从图6可以看到,传感器阵列的单元之间几乎没有相互干扰的现象.阵列扫描电路在扫描某一行的单元时,未被扫描电路选中的行接零电势,从而避免了电流串扰的发生.图7是压阻传感器阵列的动态电压曲线.可以看出,在施加压强和减

小压强的过程中传感器表现出快速的响应,上升时间 t_r 为 29.66 ms,下降时间 t_d 为 47.02 ms.

3 结论

(1) 笔者提出的压阻触觉传感器在低压强范围内具有超高的灵敏度,能够实现对于微小接触压力的高灵敏检测.用于制备柔性压阻敏感单元的复合材料及其表面结构使传感器具有高灵敏度、可拉伸和柔性的特性,非常适合仿生皮肤等交互触摸场景的应用,因此在机器人触觉感知、可穿戴触觉装置和人机交互中具有巨大的应用潜力.

(2) 全柔性传感器阵列具有较好的空间分辨率,能够检测出接触物体的大致形状;同时,制作工艺简单、成本低,可以大规模应用于机器人手臂等领域.

(3) 传感器阵列具有很短的响应时间,结合快速的扫描电路进行阵列扫描和无线信号传输能够实现对接触力的实时检测以及快速反馈.

参考文献:

- [1] 杨敏,陈洪,李明海. 柔性阵列式压力传感器的发展现状简介[J]. 航天器环境工程, 2009, 26(S1): 112-115.
- [2] LEE J S, SHIN K, CHEONG O J, et al. Highly sensitive and multifunctional tactile sensor using free-standing ZnO/PVDF thin film with graphene electrodes for pressure and temperature monitoring[J]. Scientific reports, 2015, 5: 7887.
- [3] LIU T, INOUE Y, SHIBATA K. A small and low-cost 3-D tactile sensor for a wearable force plate[J]. IEEE sensors journal, 2009, 9(9): 1103-1110.
- [4] LIANG G, WANG Y, MEI D, et al. Flexible capacitive sensor array with truncated pyramids dielectric layer for three-axis force measurement[J]. Journal of microelectromechanical systems, 2015, 24(5): 1510-1519.
- [5] CHEN L, LIU J, WANG X, et al. Flexible capacitive hydrogel tactile sensor with adjustable measurement range using liquid crystal and carbon nanotubes composites[J]. IEEE transactions on electron devices, 2017, 64(5): 1968-1972.
- [6] HASAN U, SYED J, YOUNGDO K, et al. A sensitivity enhanced MWCNT/PDMS tactile sensor using micropillars and low energy Ar^+ ion beam treatment[J]. Sensors, 2016, 16(1): 93.
- [7] ZHU B, NIU Z, WANG H, et al. Microstructured graphene arrays for highly sensitive flexible tactile sen-

- sors [J]. *Small*, 2014, 10(18): 3625–3631.
- [8] 谢泉,刘让苏,彭平,等. 炭黑/硅橡胶复合型导电橡胶的导电特性[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2002, 29(2): 68–72.
- [9] 杨波,陈光顺,李姜,等. 多壁碳纳米管增强炭黑/聚丙烯导电复合材料导电行为[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(4): 41–46.
- [10] PAN L J, CHORTOS A, YU G H, et al. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film [J]. *Nature communications*, 2014, 5: 3002.
- [11] LI X, HUANG W, YAO G, et al. Highly sensitive flexible tactile sensors based on microstructured multi-wall carbon nanotube arrays [J]. *Scripta materialia*, 2017, 129: 61–64.
- [12] PARK C, PARK J, LEE D. Microelectronic engineering a piezoresistive tactile sensor based on carbon fibers and polymer substrates lower PDMS substrate [J]. *Microelectronic engineering*, 2009, 86(4/6): 1250–1253.
- [13] GIRAO D S, RAMOS P M P, POSTOLACHE O, et al. Tactile sensors for robotic applications [J]. *Measurement*, 2013, 46(3): 1257–1271.
- [14] DAHIYA R, METTA G, VALLE M, et al. Tactile sensing—from humans to humanoids [J]. *IEEE transactions on robotics*, 2010, 26(1): 1–20.
- [15] THANH N, BINH N, MATSUMOTO K, et al. High sensitive 3D tactile sensor with the structure of elastic pyramids on piezoresistive cantilevers [C]//Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). Taipei, Taiwan: IEEE, 2013: 41–44.

Research on Flexible Tactile Sensor Based on Carbon Nanotube-Polymer

SUN Xuguang^{1,2}, WANG Chunkai^{1,2}, LIU Chang¹, SUN Jianhai¹, XUE Ning^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Electronic, Electrical, and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: This paper examined a 6×8 flexible resistive tactile sensor array with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)-polydimethylsiloxane (PDMS) composite. The fabrication process of the sensor array was simple and compatible for large area and volume manufacture. The sensor array had properties of high flexibility and sensitivity contributing from the composite anomalous surface structure on the sensing elements. The sensitivity of the tactile sensor was $16.9 \sim 5.41 \text{ kPa}^{-1}$ in the low pressure range ($< 300 \text{ Pa}$) and $> 0.5 \text{ kPa}^{-1}$ in the pressure range of 1.3 kPa . Moreover, an array scanning system was established and the applied pressure could be detected, digitalized and real-time displayed. This work had high potential in low range pressure detection and artificial skin applications.

Key words: tactile sensor; carbon nanotubes; polymer; flexible

文章编号: 1671-6833(2019)06-0006-05

基于超磁致伸缩材料的光纤磁场传感器

马 瑞^{1,2}, 张文涛^{1,2}, 李 芳^{1,2}

(1. 中国科学院半导体研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 针对现有光纤传感器难以实现微弱静态磁场测量的问题, 提出了一种具有 μT 量级磁场分辨率的光纤磁场传感器, 并有望应用于资源勘探、电网监测、地磁导航等领域. 将光纤光栅法布里-珀罗 (FBG-FP) 腔和超磁致伸缩材料 (Terfenol-D) 耦合作为传感元件, 并采用了钕铁硼永磁体提供偏置磁场; 同时, 将 Monel-400 合金与 FBG-FP 腔进行耦合, 作为参考元件, 对磁场传感器进行了温度补偿. 实验测得传感器的磁场灵敏度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ pm}/\mu\text{T}$, 磁场分辨率为 $0.67 \mu\text{T}$.

关键词: 光纤传感器; 光纤光栅法布里-珀罗腔; 磁致伸缩材料; 磁场; 温度

中图分类号: TN29

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.008

0 引言

磁场测量在资源勘探、国防安全、地震监测等领域都有着极为重要的应用, 例如: 在资源勘探及国防安全方面, 磁场传感器可以用于监测潜艇等水下目标; 在地震监测方面, 磁场传感器可用于探索地震与磁异常信号之间的关系, 从而实现地震预测.

鉴于在众多领域的广泛应用前景, 多种性能和用途的磁场传感器已经被开发出来, 如磁通门磁强计^[1]、光泵磁强计^[2]、质子旋进磁力仪^[2]、超导量子干涉器件^[3]和光纤磁场传感器^[4]等. 相比于电学类磁场传感器, 光纤磁场传感器以光纤为传感和信号传输的磁场传感器, 具有频带宽、灵敏度高、重量轻、抗干扰能力强、易于组成大规模阵列等特点. 因此, 光纤磁场传感器的研究受到了国内外的广泛关注. 目前, 研究的光纤磁场传感器从原理上大体分为四类: 第一类基于法拉第效应^[5]; 第二类基于磁流体^[6]; 第三类是基于安培力^[7]; 第四类是基于磁致伸缩效应^[8]. 其中, 基于磁致伸缩效应的光纤磁场传感器具有可靠性好、结构紧凑、不需供电等优点, 是目前研究较多的一类光纤磁场传感器.

从传感器的传感机理上来看, 基于磁致伸缩

效应的光纤磁场传感器主要分为干涉型^[9]、光纤激光型^[10]和光纤光栅型^[11]三个大类, 其分类主要是根据利用的敏感元件不同. 干涉型磁场传感器通过高灵敏度的光纤干涉仪技术, 结合各种不同的增敏结构, 将磁场信号转换成光信号, 并通过光纤传至信号处理系统从而提取磁场信息, 实现对磁场信号的还原. 国外的科研单位早在八十年代就对这类传感器展开了研究^[12], 这类传感器可以在高频段达到较高的测量分辨率, 但是在低频段 ($10 \text{ Hz} \sim \text{DC}$) 的分辨率因受限于激光频率噪声而难以进一步提高^[13]. 光纤激光器类型的传感器主要利用光纤激光器作为敏感元件^[10], 国内科研者受限于掺杂光纤制作技术和光栅刻写技术的发展, 在光纤激光传感技术研究上起步较晚, 制作的光纤激光器较差, 激光频率噪声较高, 无论是在高频段还是在低频段, 这类传感器分辨率都较低^[10]. 光纤光栅型主要利用光纤光栅作为敏感元件, 这类传感器的核心优势在于结构简单、封装工艺简单、易于大规模复用, 因而被普遍看好. 但是, 普通的光纤光栅线宽较宽, 无论是在高频段还是在低频段, 依其制成的光纤磁场传感器分辨率较差、动态范围小, 是该项技术的一个弱点. 综上所述, 如何在低频段提高传感器的分辨率是目前研究的主要难点.

收稿日期: 2019-01-11; 修订日期: 2019-06-06

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0301802)

通信作者: 张文涛 (1980—), 男, 河北涿州人, 中国科学院半导体研究所研究员, 博士, 主要从事光纤传感技术研究,
E-mail: zhangwt@semi.ac.cn.

最近,一种光纤布拉格光纤光栅法布里-珀罗(FBG-FP)腔的光栅器件被提出用于高精度光纤光栅波长解调技术^[8].与FBG^[14]腔相比,FBG-FP腔的反射谱线宽更窄;与光纤F-P干涉仪相比,FBG-FP腔的选频特性更好.因此,采用FBG-FP腔,有望实现更高分辨率的磁场测量.

笔者提出了一种基于光纤布拉格光纤光栅法布里-珀罗(FBG-FP)腔和超磁致伸缩材料(Terfenol-D)的磁场传感器:采用FBG-FP腔作为传感元件, Terfenol-D材料作为磁场灵敏元件.将FBG-FP腔封装在其中,当磁场变化时, Terfenol-D材料就会产生伸缩,带动FBG-FP腔也产生伸缩.结合高精度的低频光纤光栅波长解调技术,可以实现静态微弱磁场信号的探测,且相比于普通的无源光纤光栅磁场传感器,信号探测能力可以提高几个数量级.

1 传感器设计方案

1.1 传感器设计

传感器结构如下图1所示,外筒长55 mm,直径35 mm,采用铝合金材质,上下两端有内螺纹,分别与顶盖和底盖上的外螺纹配合. Terfenol-D管材长40 mm,外径10 mm,一端嵌入底盖的凹槽中,另一端嵌入顶杆的凹槽中. FBG-FP穿过 Terfenol-D管材,两端分别点胶固定在底盖和顶杆上.模具弹簧套在顶杆上.钕铁硼磁环长3 mm,外径15 mm,套在 Terfenol-D棒外,用于提供偏置磁场.

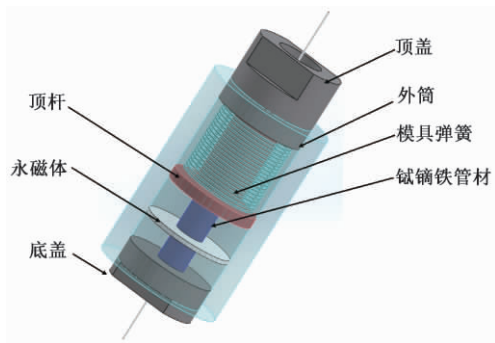


图1 传感器结构图

Fig.1 Schematic map of the sensor

当外加磁场作用在传感器上时, Terfenol-D管材伸长,通过顶杆使FBG-FP腔也伸长,使得FBG-FP腔反射谱谐振峰的峰值波长发生变化,通过检测峰值波长的变化,可以得出磁场的变化量.

1.2 高精度低频应变解调系统

本文中的光纤磁场传感器系统由光纤磁场传

感器探头和高精度低频应变解调系统^[15]组成.解调系统的示意图如图2所示.

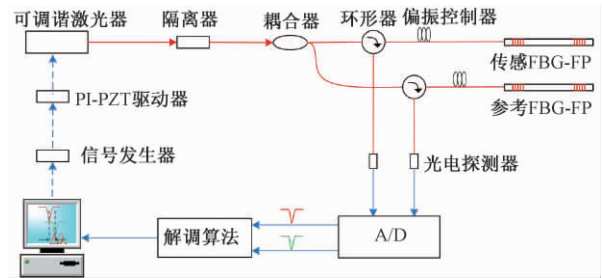


图2 解调系统原理图

Fig.2 Schematic map of the demodulation system

解调系统的工作原理是:首先,信号发生器产生扫描波形,将该信号送入PI-PZT驱动器. PI-PZT驱动器实际上是一个高精度电压放大器,将电压放大后,输出给可调谐的窄线宽激光器,来驱动激光器以固定的调谐方式输出光波,该光经过隔离器进入耦合器.耦合器将光分为两束,一束进入到环形器,经环形器入射到传感FBG-FP腔中,并按激光器的调谐方式扫描传感FBG-FP腔,扫描后返回的光再经过该环形器的另一个端口输出给光电探测器;另一束以相同的方式进入到参考FBG-FP腔并进行扫描,并将返回的光输出给另一个光电探测器.两光电探测器将得到的光信号转化为电信号,然后利用数据采集卡采集该信号,将模拟信号转化为数字信号便可以得到两路FBG-FP腔的反射谱.最后,在电脑中利用解调算法对反射谱进行解调处理,便可以得到静态应变的测量结果.当两个FBG-FP腔传感器受到外界应变时,其反射谱的中心波长将发生漂移.由于两个传感器中,一个作为参考,另一个作为传感.当受到外界应变作用时,传感用FBG-FP腔除受外界应变作用的影响外,还受环境温度及其他环境因素的影响;而参考FBG-FP腔主要受环境温度及其他环境因素的影响.因此,两个FBG-FP腔的反射谱的中心波长漂移量会有所不同.基于这个原理,利用解调算法计算出两个FBG-FP腔传感器反射谱中心波长的差值,该差值既反应了所受外界应变量的大小,又在很大程度上进行了温度补偿并消除外界环境的干扰.

1.3 理论计算

当外加磁场作用在传感器上时, Terfenol-D管材伸长,产生的应变与外加磁场的关系表示为:

$$\varepsilon_T = \frac{\Delta L}{L} = C_t H^2, \quad (1)$$

式中: ε_T 为 Terfenol-D 管的应变变量; ΔL 为 Terf-e-

Terfenol-D 管的伸长量; L 为 Terfenol-D 管的长度; C_f 为 Terfenol-D 管的磁致伸缩系数, 该系数的取值随着偏置磁场的增大而增大; H 为外加磁场的大小.

在外加磁场作用下, Terfenol-D 管产生应变, 使得传感 FBG-FP 腔也产生相应的应变, 传感 FBG-FP 腔中心波长的变化量 $\Delta\lambda_1$ 与该应变值 ε_T 的关系为:

$$\Delta\lambda_1 = [(1 - p_e) \varepsilon_T + \alpha_1 T] \lambda_c, \quad (2)$$

式中: p_e 为光纤的有效光弹系数; α_1 为 Terfenol-D 材料的热膨胀系数; λ_c 为 FBG-FP 腔的中心波长值.

由于 Terfenol-D 材料的热膨胀系数与 FBG-FP 腔的热膨胀系数差别较大, 当外界环境温度变化时, 二者的热膨胀系数不同会使得附着在 FBG-FP 腔上的 Terfenol-D 材料形变量大于光纤, 因此, 需要引入测量误差, 对传感器进行温度补偿. 选用与 Terfenol-D 具有非常相近热膨胀系数的 Monel-400 合金, 将该合金与参考 FBG-FP 腔耦合, 采用与图 1 中相同的方式进行封装, 进行温度补偿. 参考 FBG-FP 腔峰值波长的变化量 $\Delta\lambda_2$ 与温度的关系为:

$$\Delta\lambda_2 = \alpha_2 T \lambda_c, \quad (3)$$

式中: α_2 为 Monel-400 合金的热膨胀系数; λ_c 为 FBG-FP 腔的中心波长值. 由于 Monel-400 合金与 Terfenol-D 材料的热膨胀系数非常相近, 可以近似认为 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$.

结合式 (1) ~ (3), 可以得出传感 FBG-FP 腔峰值波长与参考 FBG-FP 腔的反射谱峰值波长差 $\Delta\lambda$ 与外加磁场的关系为:

$$\Delta\lambda = C_f (1 - p_e) \lambda_c H^2. \quad (4)$$

因此, 传感器的磁场灵敏度可以表示为:

$$S_H = \frac{d\Delta\lambda}{dH} = 2C_f (1 - p_e) \lambda_c H. \quad (5)$$

由上述表达式 (5) 可以看出, 磁致伸缩系数 C_f 是影响传感器磁场灵敏度的主要因素. 在该传感器的设计中, 采用钕铁硼永磁体的方式提供偏置磁场, 可以增大磁致伸缩系数, 从而提高传感器的灵敏度.

2 测试结果分析与讨论

2.1 测试系统

采用的测试系统如图 3 所示. 零磁空间采用高纯铝制材料铸造的正八角 26 面体骨架作为主体框架, 包裹两层高纯铝板 (电屏蔽层) 和八层高磁导率的坡莫合金材料 (磁屏蔽层), 实现了对地

磁场的“静态”屏蔽, 零磁空间内部的剩余磁场小于 20 nT, 不到正常地磁场强度的万分之五. 在零磁空间中放置有环型标准线圈, 线圈的直径为 60 cm, 磁场的均匀区半径为 20 cm. 使用高精度恒流源可以调节线圈中电流的大小和方向, 从而控制磁场的大小和磁场方向, 线圈可以产生的磁场范围为 $-100 \mu\text{T} \sim 100 \mu\text{T}$. 其中, 符号代表磁场方向的两个轴向. 磁场传感器放置在线圈的中心位置, 加载在传感器上的磁场可以看做均匀的轴向磁场.

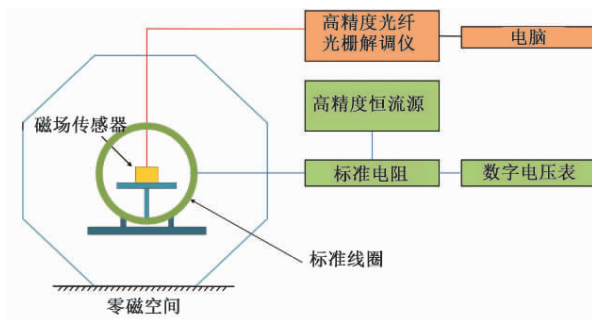


图3 测试系统示意图

Fig.3 Schematic map of the test system

2.2 测试内容及方法

(1) 传感器的磁场灵敏度测试. 将传感器放置在线圈中, Terfenol-D 管的轴向与线圈的轴向一致; 从 $-100 \mu\text{T}$ 开始, 步长 $20 \mu\text{T}$, 不断增大磁场, 每次增大磁场并稳定后, 连续记录 30 s 数据, 取 30 s 内反射谱中心波长差的平均值作为中心波长差值, 从而准确测定传感器响应的线性度以及轴向灵敏度.

(2) 传感器的指向性测试. 指向性是 Terfenol-D 材料的固有属性, 即当磁场方向与 Terfenol-D 棒的易磁化方向一致时, 磁致伸缩引起的波长变化量最大. 观察 Terfenol-D 棒与线圈轴向夹角为 $0^\circ \sim 360^\circ$ 、步长 10° 时, 传感器在 $100 \mu\text{T}$ 轴向磁场作用下的响应, 得出响应幅值与传感器和磁场夹角的关系.

2.3 测试结果及讨论

(1) 磁场灵敏度测试. 如 2.2 节中测试方法所述, 测得的两 FBG-FP 腔波长差与环形线圈产生的磁场关系, 如图 4 所示. 图 4 中, 红色点为测试点, 红色曲线为线性拟合曲线, 拟合得到相关系数为 0.997, 曲线的斜率即为传感器的磁场灵敏度, 为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ pm}/\mu\text{T}$, 高精度低频应变解调系统的波长分辨率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ pm}$, 因此, 传感器的磁场分辨率为 $0.67 \mu\text{T}$.

(2) 传感器指向性测试. 当磁场方向与 Ter-

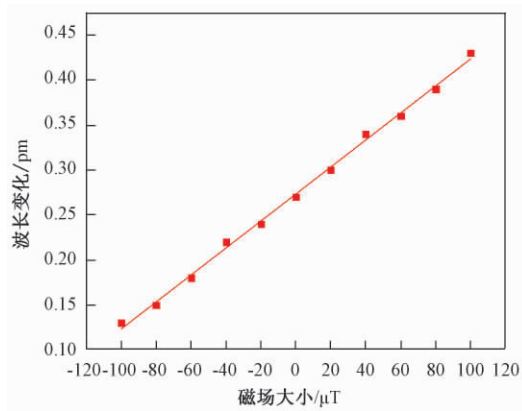


图4 磁场灵敏度测试图

Fig. 4 Test of the magnetic field sensitivity

fenol-D棒的易磁化有一定夹角时,满足如下规律:

$$\Delta\lambda_{\theta} = \Delta\lambda_{\max} \cdot \cos\theta, \quad (6)$$

式中: $\Delta\lambda_{\theta}$ 是传感FBG-FP腔和参考FBG-FP腔的波长差值; $\Delta\lambda_{\max}$ 是当磁场方向与Terfenol-D棒轴向平行时,两FBG-FP腔波长的差值; θ 是Terfenol-D棒轴向与磁场的夹角。

如图5所示,将传感器放置在线圈中心的旋转台上,磁场大小固定为100 μT ,设置0°为磁场方向,保持该方向不变,以步长10°改变Terfenol-D棒与线圈轴向夹角,观察传感器的响应。

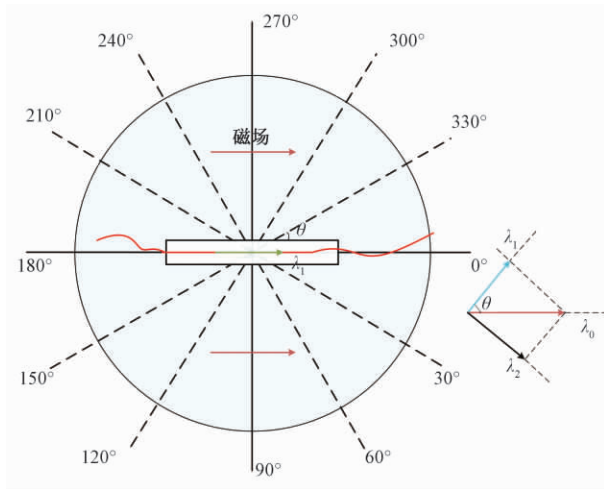


图5 传感器指向性测试图

Fig. 5 Test of the directivity of the sensor

图6为传感器指向性的测试结果图。图6中,红色曲线是实际测量结果;黑色曲线是理论计算结果。0 dB代表当磁场方向与Terfenol-D棒轴向平行时,传感器具有最大的响应;同时,当传感器方向与磁场方向垂直时,其对磁场没有响应,凹点深度约为-20 dB,这与式(6)基本相符,满足余弦变化规律。

实际的测量结果与理论值有一定差距,推

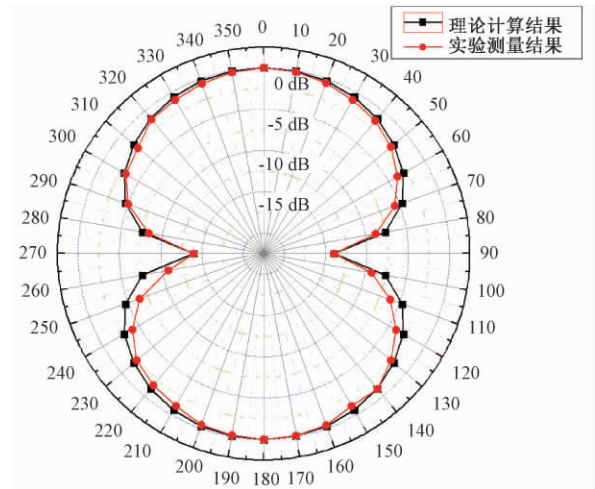


图6 传感器指向性测试结果图

Fig. 6 Test result of the directivity of the sensor

测产生这一结果的原因有两种:(1)实验中人为手动调整旋转台,可能产生一定的误差;(2)在实验过程中,由于人不断靠近传感器,会对传感器周围的温度产生一定的影响,导致波长差发生变化。

3 结论

笔者研究了基于磁致伸缩效应的光纤磁场传感器,提出了一种基于光纤布拉格光纤光栅法布里-珀罗(FBG-FP)腔和超磁致伸缩材料(Terfenol-D)相结合的磁场传感器方案。该方案采用钕铁硼永磁体提供偏置磁场,将Monel-400合金与FBG-FP腔耦合,作为温度补偿元件,有效消除了温度的影响;介绍了高精度低频应变解调系统的解调原理,并对传感器的磁场灵敏度公式进行了理论推导,发现磁致伸缩系数是影响传感器灵敏度的重要因素。最后,通过实验对传感器的性能进行了测试,可知磁场灵敏度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ pm}/\mu\text{T}$,磁场分辨率为0.67 μT ,并且该传感器具有良好的指向性,因此,有望用于微弱静态磁场测量。

参考文献:

- [1] 朱万华,底青云,刘雷松,等. 基于磁通负反馈结构的高灵敏度感应式磁场传感器研制[J]. 地球物理学报, 2013, 56(11): 3683-3689.
- [2] 裴彦良,梁瑞才,刘晨光,等. 海洋磁力仪的原理与技术指标对比分析[J]. 海洋科学, 2005, 29(12): 4-8.
- [3] HIROTA M, NANAURA K, TERANISHI Y, et al. SQUID gradiometers for a fundamental study of underwater magnetic detection[J]. IEEE transactions on ap-

- plied superconductivity, 1997, 7(2): 2327–2330.
- [4] 陈学岗, 何兴道, 邹文栋. 光纤磁场传感器的磁场探头设计[J]. 仪表技术与传感器, 2004(2): 5–6.
- [5] GUAN B O, HAN J, CHENG L, et al. Faraday-rotation-based miniature magnetic field sensor using polarimetric heterodyning fiber grating laser[J]. Optics letters, 2013, 38(5): 688–690.
- [6] SONG B, MIAO Y, LIN W, et al. Loss-based magnetic field sensor employing hollow core fiber and magnetic fluid[J]. IEEE photonics technology letters, 2014, 26(22): 2283–2286.
- [7] CHENG L, GUO Z, HAN J, et al. Ampere force based magnetic field sensor using dual-polarization fiber laser[J]. Optics express, 2013, 21(11): 13419–13424.
- [8] CHEN F, JIANG Y. Fiber optic magnetic field sensor based on the TbDyFe rod[J]. Measurement science & technology, 2014, 25(8): 085106.
- [9] BUCHOLTZ F, VILLARRUEL C A, KIRKENDALL C K, et al. Fibre optic magnetometer system for under-sea applications[J]. Electronics letters, 1993, 29(11): 1032–1033.
- [10] HE W, CHENG L H, YUAN Q, et al. Magnetostrictive composite material-based polarimetric heterodyning fiber-grating laser miniature magnetic field sensor[J]. Chinese optics letters, 2015, 13(5): 17–20.
- [11] QUINTERO S M M, BRAGA A M B, WEBER H I, et al. A magnetostrictive composite-fiber Bragg Grating sensor[J]. Sensors, 2010, 10(9): 8119–8128.
- [12] KERSEY A D, MARRONE M J, DANDRIDGE A, et al. Optimization and stabilization of visibility in interferometric fiber-optic sensors using input-polarization control[J]. Journal of lightwave technology, 1988, 6(10): 1599–1609.
- [13] HUANG W, ZHANG W, ZHEN T, et al. A cross-correlation method in wavelet domain for demodulation of FBG-FP static-strain sensors[J]. IEEE photonics technology letters, 2014, 26(16): 1597–1600.
- [14] 胡业发, 王彬, 张锦光, 等. 基于 FBG 传感的 CFRP 层合板低速冲击响应监测[J]. 郑州大学学报(工学版), 2018, 39(3): 82–86.
- [15] HUANG W Z, ZHANG W T, ZHEN T K, et al. π -phase-shifted FBG for high-resolution static-strain measurement based on wavelet threshold denoising algorithm[J]. Journal of lightwave technology, 2014, 32(22): 4294–4300.

A Fiber Optic Magnetic Sensor Utilizing Giant Magnetostrictive Materials and Fiber Bragg Grating Fabry-Perot Cavity

MA Rui^{1,2}, ZHANG Wentao^{1,2}, LI Fang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; 2. School of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to measure static magnetic field, this paper presented a novel optical fiber magnetic field sensor with the resolution of μT level. This sensor was expected to be used in resource exploration, power grid monitoring, geomagnetic navigation and so on. FBG-FP coupled with Terfenol-D was used as sensing element, and a NdFeB magnet was used to apply bias magnetic field. Meanwhile, to compensate the environmental temperature, another FBG-FP coupled with Monel-400 was used as a reference. The measurement sensitivity of the sensor was $1.5 \times 10^{-3} \text{ pm}/\mu\text{T}$, which resulted in a magnetic induction resolution of $0.67 \mu\text{T}$. The experimental results showed that the sensor exhibited excellent linearity and directivity in response to static magnetic field.

Key words: fiber optic sensors; fiber Bragg grating Fabry-Perot cavity; magnetostrictive material; magnetic field; temperature

文章编号: 1671-6833(2019)06-0011-05

基于离子迁移谱的恶臭污染物快速检测方法

于旺可^{1,2}, 何秀丽¹, 高晓光¹, 贾建¹, 李建平¹

(1. 中国科学院电子学研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 电子电气与通信工程学院, 北京 100049)

摘要: 针对恶臭污染物现场快速检测需求, 开展了基于电晕放电离子迁移谱(CD-IMS)技术的恶臭污染物检测方法研究, 搭建了CD-IMS检测系统, 优化了工作参数, 对常见硫系恶臭物(甲硫醚、二甲二硫醚和甲硫醇)单一样品及混合样品进行了检测, 得到了该检测系统对上述3种恶臭物的理论检出限、线性工作范围及相对标准偏差。混合样品检测结果表明, 离子迁移谱技术能够实现对恶臭污染物的成分分析, 可用于恶臭污染物的现场检测。

关键词: 恶臭; 甲硫醚; 二甲二硫醚; 甲硫醇; 离子迁移谱

中图分类号: TP212

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.010

0 引言

甲硫醚、二甲二硫醚和甲硫醇是具有极低嗅觉阈值的恶臭污染物, 较低浓度即可引起强烈的不适感。近年来人类生活生产活动的迅速扩张(如垃圾与污水处理厂、化工厂、牲畜养殖场和造纸厂等的建设)产生了过量的恶臭物质, 引发了诸多严重的社会、环境和健康问题, 因此对恶臭物的监测需求日益迫切。多国对硫系恶臭物的容许排放量有严格的规定。在我国, 甲硫醚一级厂界标准值不得高于 0.03 mg/m^3 ^[1]。这种较低的检出限对仪器的性能提出新的挑战。

由于恶臭物化学性质活泼, 因此, 采用采样带回分析的方式难以确保检测结果准确。而有针对性地检测受排放管控的恶臭物质, 确认恶臭物质的组分信息是至关重要的。目前, 恶臭物检测手段主要有以气相色谱-质谱(GC-MS)技术为代表的仪器检测^[2]和以电子鼻为代表的传感器检测^[3-4]。GC-MS技术是常用的实验室检测手段, 可对混合样品进行定性定量检测。但由于GC分离时间较长, MS需真空工作环境, 因此该方法不易实现现场快速检测。以电子鼻为代表的传感器模拟人工嗅辨, 可提供恶臭强度信息并作出危害评价, 但无法确认恶臭物的成分信息。基于以上

现状, 亟待研究一种可用于现场检测且提供成分信息的恶臭物质检测方法。

离子迁移谱(ion mobility spectrometer, IMS)仪是根据大气压下不同离子在漂移管中迁移率的差异实现对物质分离检测的一种分析仪器^[5]。这种分析仪检测灵敏度高、结构相对简单、易于小型化和便携化, 被广泛应用于化学战剂、爆炸物、毒品等痕量物质的现场快速检测。IMS技术在混合物质组分分析中也有相关研究报道。Ilibeigi等^[6]利用负电晕放电IMS技术实现了对金属盐混合物的成分分析; 本实验室的程浩等^[7]用自制的IMS仪实现了对敌敌畏、杀扑磷、毒死蜱、对硫磷和辛硫磷等有机磷农药及其混合物的检测。为实现IMS仪的组分分析能力, 研究人员通常采用多束毛细管柱(MCC)或气相色谱(GC)同IMS仪联用的方式。有报道利用MCC-IMS对酿酒酵母的挥发性代谢物进行现场检测, 分析出的19种物质可用于确定该微生物的代谢阶段^[8]。GC-IMS检测技术结合模式识别数据处理方式在食品质检中(例如蜂蜜^[9]、橄榄油^[10]等成分复杂的组分分析)取得较好的检测效果。

近些年出现了将IMS仪应用于恶臭污染物检测的报道。Rudnicka等^[11]采用MCC-IMS方法对尿液挥发物进行检测, 在优化的系统参数下可

收稿日期: 2019-01-11; 修订日期: 2019-06-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61471341, 61871364)

通信作者: 何秀丽(1974—), 女, 辽宁盘锦人, 中国科学院电子学研究所研究员, 博士, 博士生导师, 主要研究方向为气体检测技术, E-mail: hxl@mail.ie.ac.cn.

以测得甲硫醚、二甲二硫醚等物质; Denawaka 等^[12]利用 GC-IMS 技术对长时间穿着衣物的挥发物进行分析,得到了甲硫醚和二甲二硫醚等 32 种挥发性有机物的谱图。

综上所述,IMS 技术是一种谱学检测方法,可对物质进行定性定量检测,并提供混合物质的成分信息。但目前关于 IMS 技术用于恶臭污染物检测的研究较少,检出限、线性范围、混合样品检测效果等尚鲜见相关报道。笔者提出了一种基于电晕放电离子迁移谱技术的恶臭污染物检测方法,通过优化工作参数来研究常见恶臭污染物单一及混合样品的检测特性,探索 CD-IMS 技术在恶臭污染物现场检测及成分分析方面应用的可行性。

1 实验部分

1.1 实验装置

CD-IMS 系统为实验室自制,结构如图 1 所示。主要由进样装置、漂移管及辅助设备三部分组成^[13]。漂移管是 IMS 系统的主体结构,由离子栅门将其分隔为离化区与漂移区。离化区前端装有聚四氟乙烯圆柱塞,在其内侧固定一单端开口玻璃导管和电晕放电针。塞上开有通孔,用于排出从漂移区末端引入的漂移气。通过玻璃导管引入离化区的样品分子与电晕放电产生的反应离子发生分子-离子反应,生成的产物离子在电场作用下向离子栅门方向漂移,栅门开启后进入漂移区,最终被漂移区末端的法拉第盘接收。该离子流信号被放大并传输至上位机,处理后得到相应的离子迁移谱图。通过观测 CD-IMS 系统谱图中离子峰的变化来确定待测物的特征离子峰,分析特征离子峰信号强度与样品浓度的关系,计算检出限并标定仪器线性工作区间。

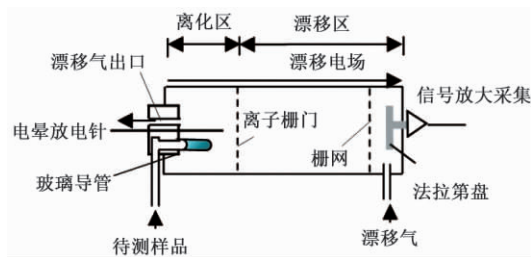


图 1 CD-IMS 系统结构示意图

Fig.1 Schematic illustration of CD-IMS

CD-IMS 系统的主要参数: 漂移气流量 1 L/min; 电晕针尖电压 8.9 kV; 漂移区长度 12.7 cm; 漂移区电场强度 425 V/cm; 离子门开关时间 300 μs; 载气流量 80 ~ 300 mL/min; 漂移管温度 50 ~ 200 ℃。

采用如图 2 所示的配气装置配制待测样品。由于需要配制的气体浓度较低,因此采用标准气体两级稀释法: 流量计 1 用于控制标准气体流量,流量计 2 用于控制压缩空气流量,两路气体混合实现第一级稀释。通过背压阀的一级稀释气体在流量计 4 的控制下,同流量计 3 控制的压缩空气混合,完成对标准气体的第二级稀释。测试实验中,进样流量即为通过流量计 3 和 4 的气体流量之和。

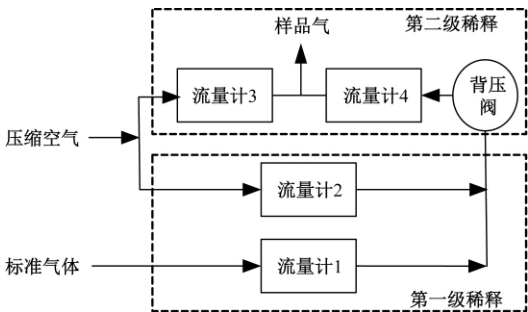


图 2 配气装置示意图

Fig.2 Schematic illustration of gas distribution device

1.2 实验试剂

甲硫醚(标准气体, 11.2 mg/m³, 北京华元气体)、二甲二硫醚(标准气体, 10.5 mg/m³, 北京华元气体)、甲硫醇(标准气体, 33.1 mg/m³, 北京华元气体)。

2 结果与讨论

2.1 约化迁移率

CD-IMS 系统的空白谱图及浓度分别为 0.045、2.0、1.0 mg/m³ 的甲硫醚、二甲二硫醚、甲硫醇的样品检测谱图如图 3 所示。空白谱图中峰 1[#]、2[#] 为反应离子 H⁺(H₂O)_n 和环境杂质 (NH₄)⁺(H₂O)_n, 其中, n 的数目取决于漂移管温度和漂移

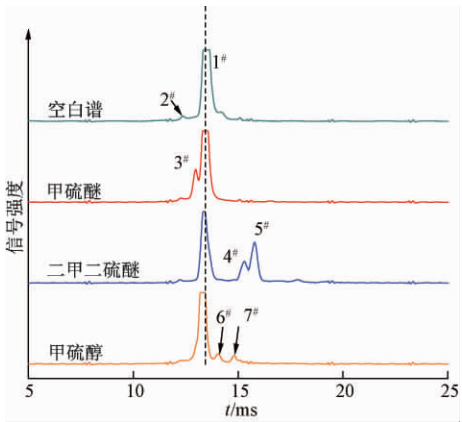


图 3 3 种恶臭物的 CD-IMS 系统谱图与空白谱图

Fig.3 CD-IMS spectra of three kinds of malodors and blank

气水份含量^[14]。(NH₄)⁺(H₂O)_n 峰的强度取决于环境中氨的含量及漂移管温度。

通过对比空白谱图与样品谱图,可确认峰 3[#] 为甲硫醚的特征离子峰,其漂移时间 t 为 12.89 ms。二甲二硫醚谱图中有两个产物离子峰,测试过程中发现,峰 5[#] 的信号强度与浓度的线性关系优于峰 4[#],因此选择峰 5[#] 作为二甲二硫醚的特征离子峰,其漂移时间为 15.73 ms。与二甲二硫醚类似,甲硫醇谱图中亦有两个产物离子峰。测试过程发现,峰 7[#] 信号强度与浓度的线性关系优于峰 6[#],所以选择峰 7[#] 作为甲硫醇的特征离子峰,其漂移时间为 14.74 ms。

为准确计算特征离子的约化迁移率,以约化迁移率受漂移电场、漂移管温度等因素影响很小的四丁基溴化铵^[15] 作为标定物,通过公式(1)计算出样品特征离子的约化迁移率。

$$K = K_{\text{std}} \times \frac{t_{\text{std}}}{t}, \quad (1)$$

式中: K 与 K_{std} 分别为样品和标定物特征离子的约化迁移率; t 与 t_{std} 分别为样品和标定物特征离子的漂移时间。四丁基溴化铵的约化迁移率为 $1.33 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[15]。经计算,甲硫醚、二甲二硫醚、甲硫醇的约化迁移率分别为 2.07、1.70、1.82 $\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。

2.2 参数优化

以甲硫醚为例,优化漂移管温度及进样流量。

(1) 漂移管温度。3 种恶臭物化学性质活泼,不宜高温检测,因此以 10 °C 为间隔,在 50 ~ 100 °C 的范围内寻找合适的漂移管工作温度。图 4 为甲硫醚样品的检测谱图,进样流量为 150 mL/min,样品浓度为 0.045 mg/m³。由于迁移率与温度正相关,当漂移管温度升高时,IMS 谱峰整体出现左移趋势。

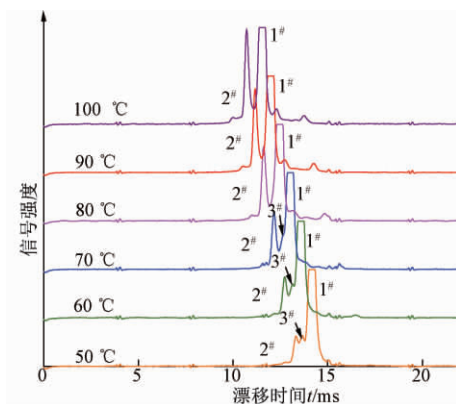


图 4 不同漂移管温度下甲硫醚 CD-IMS 谱图

Fig. 4 CD-IMS spectra of dimethyl sulfide at different temperature

漂移管温度为 50、60、70 °C 时,谱图中明显可见 3 个离子峰:峰 1[#] 为反应物离子 H⁺(H₂O)_n;峰 2[#] 为 (NH₄)⁺(H₂O)_n;峰 3[#] 为甲硫醚的产物离子。对比检测谱图可以看出:峰 1[#] 与峰 3[#] 有融合趋势。当漂移管温度高于 70 °C 时,检测谱图中峰 3[#] 消失,出现这一现象的原因可能是漂移气水份含量随温度升高而降低,导致反应物离子峰 1[#] 对应的 H⁺(H₂O)_n 中 n 的数量减小^[14],峰 1[#] 的位置前移并与产物离子峰 3[#] 交叠。漂移管温度分别为 50、60 °C 时,产物离子峰的信号强度分别为 1.57、1.71。综合考虑反应物离子峰分辨率及强度,漂移管温度可设置为 60 °C。

(2) 进样流量。图 5 为特征峰信号强度-进样流量 f 的关系曲线。

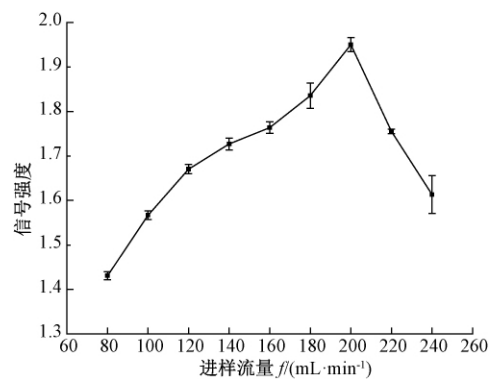


图 5 特征峰信号强度-进样流量关系曲线

Fig. 5 Relationship between the intensity of characteristic ion peak and the flow rate of sample injection

设定漂移管温度为 60 °C,甲硫醚样品浓度为 0.045 mg/m³,研究进样流量对样品检测的影响。当进样流量在 80 ~ 200 mL/min 时,随着进样流量的增大,单位时间内进入离化区的样品量迅速增加,甲硫醚特征离子峰的信号强度逐渐增强。但当进样流量大于 200 mL/min 时,过大的流速使得样品在离化区停留时间变短,样品电离不充分,离子浓度降低,因此特征峰信号强度迅速减小。同时,实验发现过高的进样流量会导致谱图稳定性变差。综上,进样流量设定为 200 mL/min。

2.3 检测结果

2.3.1 单一样品检测

在优化的参数下(漂移管温度 60 °C;进样流量 200 mL/min) 对不同浓度的甲硫醚、二甲二硫醚和甲硫醇样品进行检测,每个浓度重复测试 5 次,得到 3 种物质特征离子峰的信号强度-样品浓度 c 关系曲线,如图 6 ~ 8 所示。表 1 列出了 3 种物质的线性范围、相关系数、恶臭物样品信号

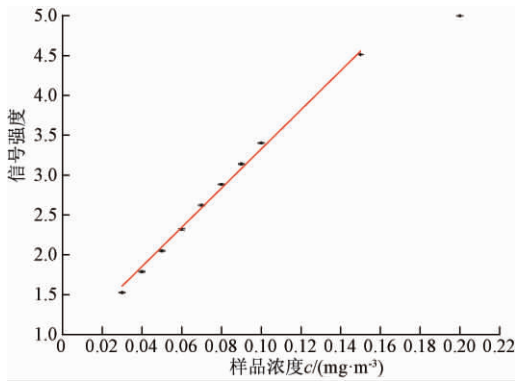


图6 甲硫醚样品特征离子峰信号强度-样品浓度曲线
Fig. 6 Characteristic ion peak intensity of dimethyl sulfide as a function of sample concentration

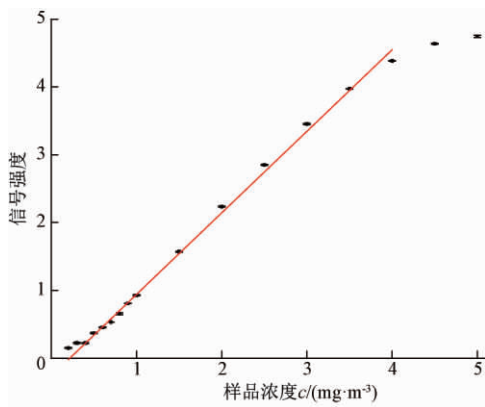


图7 二甲二硫醚特征离子峰信号强度-样品浓度曲线
Fig. 7 Characteristic ion peak intensity of dimethyl disulfide as a function of sample concentration

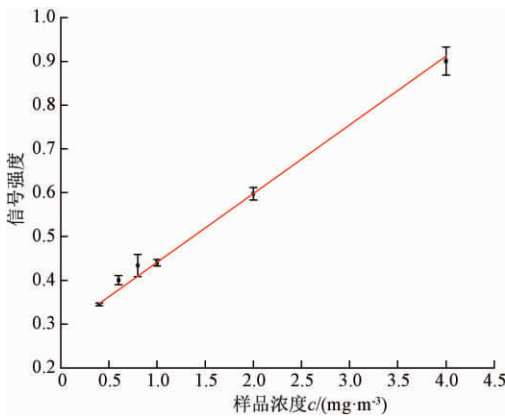


图8 甲硫醇特征离子峰信号强度-样品浓度曲线
Fig. 8 Characteristic ion peak intensity of methyl mercaptan as a function of sample concentration

强度是仪器基线噪音标准差3倍时的理论检出限和相对标准偏差. 甲硫醚、二甲二硫醚和甲硫醇线性范围分别为0.03~0.15、0.2~4.0、0.4~4.0 mg/m³, 相对标准偏差分别不大于1.3%、2.0%、2.5%. 甲硫醚与二甲二硫醚的理论检出限分别为0.93×10⁻³ mg/m³和0.019 mg/m³, 满

足国家标准(GB 14554—93)恶臭污染物厂界标准值的一级要求(0.03 mg/m³), 说明CD-IMS对甲硫醚与二甲二硫醚有很好的检测能力. 相对于甲硫醚与二甲二硫醚, 甲硫醇质子亲和势较低、不易离子化, 其理论检出限(0.144 mg/m³)与厂界标准值的一级要求(0.004 mg/m³)差距较大. 有报道以硅胶为填料的富集管对甲硫醇的富集倍数可达700^[16]. 因此, 后续可采用传统富集法降低系统对甲硫醇的检出限, 以满足国家标准要求.

表1 3种恶臭物检测结果

Tab. 1 Detection results of dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and methyl mercaptan

物质	线性范围/ (mg·m ⁻³)	相关 系数	检出限/ (mg·m ⁻³)	RSD/ %
甲硫醚	0.03~0.15	0.996	0.144	≤1.3
二甲二硫醚	0.20~4.00	0.998	0.019	≤2.0
甲硫醇	0.40~4.00	0.990	0.140	≤2.5

2.3.2 混合样品检测

为验证系统的成分分析能力, 对3种恶臭物配制的混合样品进行测试, 设计了如表2所示的3因素(3种待测样品)、3水平(3种样品浓度)的正交试验.

结果表明, 对于9组不同浓度配比的混合样品, 3种恶臭物的特征离子均可被CD-IMS仪检测. 图9为正交试验中的一组典型谱图(N=7), 谱图中可见峰1[#]~7[#]. 对比图3可知, 峰1[#]和峰2[#]分别为反应离子H⁺(H₂O)_n和环境杂质(NH₄)⁺(H₂O)_n; 峰3[#]、峰5[#]、峰7[#]与甲硫醚、二甲二硫醚和甲硫醇的特征离子峰一一对应. 综上, IMS仪可以实现混合恶臭物的成分分析.

表2 混合样品检测正交试验表

Tab. 2 Orthogonal experiment table of mixed sample

试验编号 N	c(二甲二硫醚) / (mg·m ⁻³)	c(甲硫醇) / (mg·m ⁻³)	c(甲硫醚) / (mg·m ⁻³)
1	0.5	2.5	0.02
2	0.5	3.5	0.06
3	0.5	4.5	0.10
4	1.0	2.5	0.06
5	1.0	3.5	0.10
6	1.0	4.5	0.02
7	1.5	2.5	0.10
8	1.5	3.5	0.02
9	1.5	4.5	0.06

恶臭物实际样品检测过程中, 氨气等质子亲和势高的物质会影响其定量检测结果. 今后将采用多束毛细管柱样品预分离技术排除干扰物的影响, 实现恶臭物的现场检测.

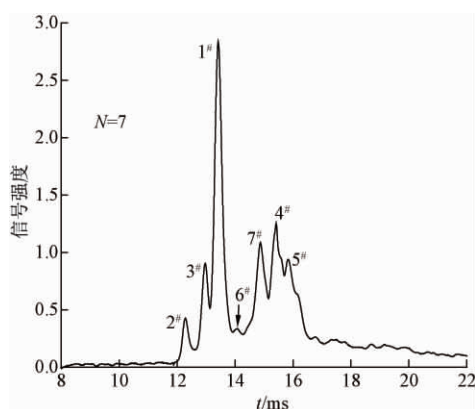


图9 混合样品 CD-IMS 检测谱图

Fig.9 CD-IMS spectra of mixed sample

3 结论

利用电晕放电离子迁移谱技术,在优化的参数下对甲硫醚、二甲二硫醚和甲硫醇样品进行检测. 单一标准品检测结果表明,3种恶臭物线性范围分别为 $0.03 \sim 0.15$ 、 $0.2 \sim 4.0$ 、 $0.4 \sim 4.0 \text{ mg/m}^3$ 时,对应的理论检出限分别为 0.93×10^{-3} 、 0.019 、 0.144 mg/m^3 . 其中,甲硫醚与二甲二硫醚的理论检出限满足国家规定厂界标准值的一级要求. 可以看出,离子迁移谱技术利用特征离子来实现物质的分离检测,是一种很好的定性检测手段. 混合样品正交试验表明,搭建的CD-IMS系统可实现混合恶臭物的成分分析,为恶臭污染物的现场检测提供一种可行的选择.

参考文献:

- [1] 国家环境保护局. GB 14554—93 恶臭污染物排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1994.
- [2] 芦会杰. 典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价[J]. 环境科学, 2017, 38(8): 3178–3184.
- [3] 刘伟玲,杨彩双,冉多钢,等. 基于传感器阵列的恶臭气体检测[J]. 仪表技术与传感器, 2017(2): 66–69.
- [4] 胡校兵,谢祯芳,谢骥,等. 水热合成微纳米 CuO 及在气体传感器中的应用[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(6): 10–14.
- [5] EICEMAN G A, KARPAS Z. 离子迁移谱[M]. 郭成海,曹树亚,译. 北京:国防工业出版社,2010.
- [6] ILBEIGI V, VALADBEIGI Y, TABRIZCHI M. Ion mobility spectrometry of heavy metals[J]. Analytical chemistry, 2016, 88(14): 7324–7328.
- [7] 程浩,高晓光,贾建,等. 用于水中有机磷农药检测的离子迁移率谱仪预富集进样方法[J]. 分析化学, 2010,38(11): 1683–1686.
- [8] HALBFELD C, EBERT B E, BLANK L M. Multi-capillary column-ion mobility spectrometry of volatile metabolites emitted by *saccharomyces cerevisiae* [J]. Metabolites, 2014,4(3): 751–774.
- [9] GERHARDT N, BIRKENMEIER M, SCHWOLOW S, et al. Volatile-compound fingerprinting by headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) as a benchtop alternative to ^1H NMR profiling for assessment of the authenticity of honey [J]. Analytical chemistry, 2018,90(3): 1777–1785.
- [10] GERHARDT N, BIRKENMEIER M, SANDERS D, et al. Resolution-optimized headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) for non-targeted olive oil profiling [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2017,409(16): 3933–3942.
- [11] RUDNICKA J, MOCHALSKI P, AGAPIOU A, et al. Application of ion mobility spectrometry for the detection of human urine [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2010,398(5): 2031–2038.
- [12] DENAWAKA C J, FOWLIS I A, DEAN J R. Evaluation and application of static headspace-multicapillary column-gas chromatography-ion mobility spectrometry for complex sample analysis [J]. Journal of chromatography A, 2014,138(8): 136–148.
- [13] 王瑾香,高晓光,贾建,等. 固相微萃取-离子迁移率谱快速检测茶饮料中痕量敌敌畏[J]. 分析化学, 2015, 43(8): 1193–1197.
- [14] PUTON J, NOUSIAINEN M, SILLANPÄÄ M. Ion mobility spectrometers with doped gases [J]. Talanta, 2008, 76(5): 978–987.
- [15] VIIDANOJA J, SYSOEV A, ADAMOV A, et al. Tetraalkylammonium halides as chemical standards for positive electrospray ionization with ion mobility spectrometry-mass spectrometry [J]. Rapid communications in mass spectrometry, 2005, 19(21): 3051–3055.
- [16] KUDRYAVTSEV A S, MAKAS A L, TROSHKOV M L, et al. The method for on-site determination of trace concentrations of methyl mercaptan and dimethyl sulfide in air using a mobile mass spectrometer with atmospheric pressure chemical ionization, combined with a fast enrichment/separation system [J]. Talanta, 2014,123: 140–145.

(下转第22页)

文章编号: 1671-6833(2019)06-0016-07

多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器研究

刘彩霞¹, 朱文瑾¹, 王志强¹, 郭小辉¹, 刘平¹, 黄英^{1,2}

(1. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009; 2. 东南大学 生物电子学国家重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘要: 为提升触觉传感器灵敏度和动态响应特性, 基于发泡工艺制备具有良好电学特性和柔性的多孔状石墨烯/炭黑/硅橡胶导电复合材料; 将其用作复合介质层以设计高性能柔性电容式触觉传感器, 研究发泡剂含量对多孔状复合介质层电学特性的影响, 并对多孔状复合介质层进行微观形貌表征; 分析多孔状复合介质层电容式触觉传感单元结构、工作机理及其性能优化方法, 对电容式触觉敏感单元进行性能测试, 并设计可拼接式触觉传感阵列; 构建基于 STM32F103VET6 和 AD7147-1 的电容式触觉传感阵列信息提取系统, 实现压力实时分布感知。实验结果表明, 提出的多孔状复合介质层电容式触觉传感器具有良好的检测灵敏度和动态响应特性, 可用作机器人电子皮肤以实现高性能触觉感知。

关键词: 电容式触觉传感器; 复合介质层; 柔性; 多孔状; 电子皮肤

中图分类号: TP242.6

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.003

0 引言

触觉作为电子皮肤的重要感知途径, 是机器人实现与外界环境直接接触的主要媒介^[1]。由于传统的硅基、陶瓷^[2]和金属应变片式触觉传感器^[3]在柔性、延展性及穿戴舒适性等方面存在弊端, 逐渐被具有低成本、简单制备工艺和高灵敏度等特点的柔性传感器替代^[4]。常用的柔性触觉传感器按其工作原理可分为电阻式^[5]、压电式^[6]和电容式^[7]等几类, 其中, 电容式触觉传感器因其具有优良的动态响应特性和检测灵敏度而得到广泛应用。

电容式触觉传感器可通过改变面积、间距和介质层介电常数实现对外力的检测。分层级联型^[8]和填料填充型^[9]复合介质层的引入实现了变间距和变介电常数的协同作用, 可提升传感器的灵敏度, 为高灵敏度电容式触觉传感器的发展提供了研究方向。采用发泡工艺制备具有良好电学特性和力学特性的多孔状石墨烯/炭黑/硅橡胶导电复合材料, 这种三维多孔材料具有同等外力下的大形变和较高的有效介电常数, 用作复合介

质层可设计出高性能柔性电容式触觉传感器。笔者基于多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器, 分析其触觉敏感机理, 搭建电容式触觉感知信息提取系统, 完成电容式柔性触觉传感器性能测试, 设计面向电子皮肤应用的柔性触觉传感阵列, 实现触觉力感知。

1 电容式柔性触觉传感器设计

1.1 材料与设备仪器

炭黑(CB): 瑞典 SPC 化学公司, 密度为 128 g/dm³, 碘吸附量为 1 080 mg/g, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 吸附比表面积为 1 100 m²/g, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP) 吸收值为 3.8 mL/g。石墨烯(GNPs): 成都有机化工有限公司, 纯度≥99.5%, 厚度为 4~20 nm, 直径为 5~10 μm, 层数≥30。硅橡胶(SR): 中国自贡中昊晨光有限公司, 型号 GD401。导电银胶: 中国南京喜力特有限公司。漆包线: 中国安徽恒辉电气设备有限公司, 直径为 0.1 mm。AC 发泡剂(1,1'-偶氮二异氰酸酯, 1,1'-Azobisformamide) 和催化剂粉末状氧化锌(ZnO): 济南永远化学药品公司。

收稿日期: 2018-12-29; 修订日期: 2019-02-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61673369)

作者简介: 刘彩霞(1975—), 女, 河南禹州人, 合肥工业大学副教授, 博士研究生, 主要从事敏感材料与传感技术研究, E-mail: hgdluicaixia@163.com。

通信作者: 黄英(1960—), 女, 安徽合肥人, 合肥工业大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事敏感材料与传感技术研究, E-mail: hf.hy@163.com。

超声波分散机: 盛溪超声仪器有限公司(中国上海), 型号 FS-150; 大容量磁力搅拌仪: 美颖仪表制造有限公司(中国上海), 型号 H03-A; 高温干燥箱: 索普仪器有限公司(中国上海), 型号 DZF-6021; 场发射扫描电子显微镜(日立), 型号 SU8020.

1.2 传感器结构与敏感机理

基于多孔状复合介质层的电容式柔性触觉传感器的结构示意图与触觉敏感机理如图1所示. 其结构可等效为平行板电容器, 可以通过发泡工艺制备多孔状石墨烯/炭黑/硅橡胶导电复合介质层. 多孔状复合介质层具有良好的电学特性和力学特性, 为防止触觉敏感单元受力时因复合介质层电学特性发生变化导致上下极板短接, 在复合介质层上下表面旋涂一层硅橡胶作隔离层. 为了保证触觉传感器的柔性 and 可扩展性, 选用有机硅导电银胶制备上下极板, 聚酰亚胺为柔性基体, 并基于柔性印刷电路板(FPCB)在其表面设计屏蔽层和电极引线; 同时, 为进一步延长传感器使用寿命, 在上下极板表面采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行柔性封装.

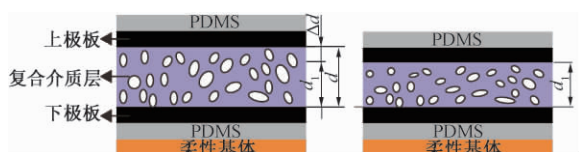


图1 电容式触觉传感器结构示意图与敏感机理

Fig.1 Structure schematic diagram and sensing mechanism of the capacitive tactile sensor

多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器敏感机理可等效为变极板间距和变有效介电常数. 在外力作用下, 多孔状复合介质层因受力被压缩, 上下极板间距改变量 $\Delta d = d - d_1$, d 和 d_1 为受力前后复合介质层厚度. 同时, 依据隧道效应和有效导电通路理论可知, 碳系导电颗粒在硅橡胶基体中间距减小并形成新的有效导电通路, 隧道效应增强, 多孔状复合导电材料电学性能发生变化, 从而引起复合介质层介电常数增加, 其有效介电常数满足^[10]:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_d (f_c - f)^{-s}, \quad (1)$$

式中: ε_d 为基体硅橡胶的介电常数; f_c 为分散相 GNP/CB 的体积分数; f 为渗流阈值, 且 $f \leq f_c$; s 为与材料性质有关的常数.

多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器的相对变化值 $\Delta C/C_0$ 满足:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r + \Delta\varepsilon_r)A}{d - \Delta d} - \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r A}{d}}{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r A}{d}} = \frac{\Delta\varepsilon_r d + \varepsilon_r \Delta d}{\varepsilon_r(d - \Delta d)}, \quad (2)$$

式中: ε_r 为电介质层的相对介电常数; d 为上下极板之间的距离; A 为极板面积; Δd 为上下极板间距减小量; $\Delta\varepsilon_r$ 为有效相对介电常数增加量; ΔC 为电容改变量; C_0 为初始电容值.

前期研究发现^[11], 发泡行为可有效调节石墨烯/炭黑/硅橡胶导电复合材料的电渗流特性. 在通过发泡工艺制备多孔状复合介质层电容触觉传感器时, 选用的石墨烯/炭黑导电填料含量接近渗流阈值区间, 能够使多孔状复合介质层的有效介电常数在触觉力作用下呈指数形式变化; 同时, 由于多孔状复合介质层内部具有三维“细胞结构”, 在相同压力作用下, 多孔状复合介质层更容易发生形变, 上下极板的位移距离增大, 极板间距和有效介电常数两者间协同作用, 更有利于提升电容式柔性触觉传感器灵敏度.

1.3 触觉传感器制备流程

采用溶液共混法制备基于发泡工艺的 GNP/CB/SR 复合导电材料. 导电填料和发泡剂的含量、在基体中的分散状态以及发泡时间等是影响多孔状复合介质层形态的关键因素. 基于多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器的制备流程如图2所示. 首先, 制备 GNP/CB 悬浮液, 称取质量比 $m(\text{GNPs}) : m(\text{CB}) = 2 : 1$ (导电材料质量分数为 6%) 的导电填料并加入 15 mL 己烷 (Hexane) 分散液稀释, 然后进行超声分散 30 min、磁力搅拌 30 min 以获得均匀分散的悬浮液. 将 AC 发泡剂和催化剂 ZnO 以质量比 2 : 1 加入到 GNP/CB 悬浮液中, 进行磁力搅拌 30 min. 加入 3 g 硅橡胶, 在室温下以 3 000 r/min 转速磁力搅拌 1 h, 获得预发泡混合溶液. 将预发泡的复合材料倒入模具中, 在 145 ~ 150 °C 中下进行发泡. 控制不同发泡时间, 待室温固化后从模具中脱离以获得不同发泡程度的多孔状复合导电材料. 将发泡后得到的 GNP/CB/SR 复合导电材料取出, 用作复合介质层. 在多孔状复合介质层表面旋涂硅橡胶隔离层, 固化后旋涂有机硅导电银胶制备柔性上下极板, 并在上下极板表面旋涂 PDMS 进行封装, 最后与柔性基体集成, 以获得电容式柔性触觉传感单元.

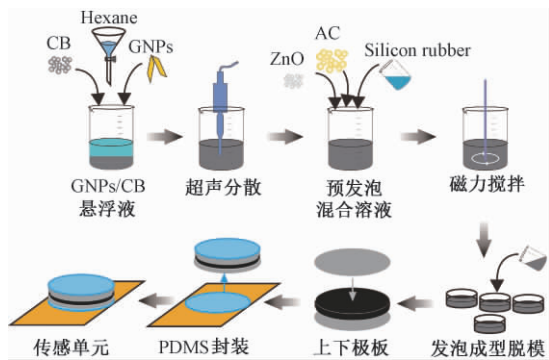


图2 多孔状复合电介质层电容式触觉传感器制备流程
Fig.2 Preparation process of the capacitive tactile sensor based on porous composite dielectric layer

2 实验与讨论

2.1 复合介质层微观结构

发泡工艺形成的“多孔”在 GNP/CB/SR 复合导电材料中的形态结构和分布状态将直接影响复合介质层的电学特性和力学特性,采用扫描电子显微镜观察不同发泡程度下多孔状复合介质层横截面微观结构如图3所示。图3(a)为采用发泡工艺获得多孔状复合材料的典型孔状结构。其中,GNPs 和 CB 导电相均匀分散在硅橡胶基体中;CB 颗粒附着于 GNPs 表面,两者形成协同导电效应,可有效提升复合导电材料的电学特性^[12]。图3(b)中可以看出,多孔状结构“细胞壁”厚度明显大于导电相尺寸,其结构特征与发泡程度有关。因为 GNPs 和 CB 在“细胞壁”中形成有效导电通路,因此,可以通过控制发泡程度优化多孔状复合介质层的电学特性和力学特性。发泡程度的增加,导致一些“细胞壁”的厚度因发泡过度而减小直至破裂,会影响复合介质层性能,如图3(c)所示。

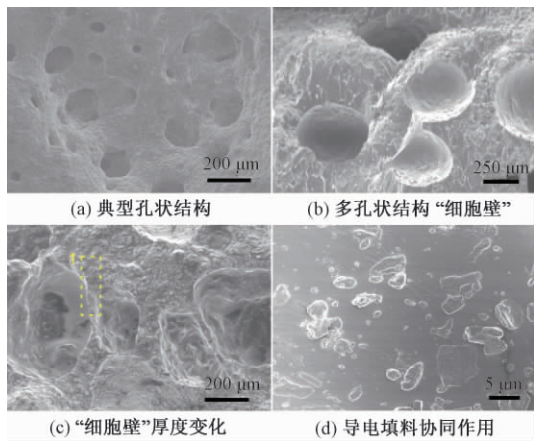


图3 GNP/CB/SR 复合导电材料微观结构表征
Fig.3 Surface morphologies of GNP/CB/SR conductive composite

图3(d)为 GNPs 和 CB 导电相在“细胞壁”中的分散状态。可以看出,两相导电填料间的协同作用,可有效降低 CB 颗粒的团聚作用体,CB 和 GNPs 在硅橡胶基体中的分散性得到大幅度的改善。

2.2 复合介质层电学特性

具有较高介电常数的 GNP/CB/SR 多孔状复合介质层有助于提升电容式柔性触觉传感器的初始值,利于后端电容触觉传感信息的提取与处理。为此,研究不同频率下所制备多孔状复合介质层的介电常数随发泡剂含量变化特点,其测试结果如图4所示。可以看出:控制 AC 发泡剂质量分数 $w(\text{AC}) = 0 \sim 14\%$,发泡时间为 300 s,记录不同条件下多孔状复合介质层的介电常数。测试结果表明:随着发泡程度的升高,多孔状复合介质层相对介电常数持续增大,当 AC 发泡剂质量分数为 12% 时达到最佳发泡程度,其相对介电常数达到最高。

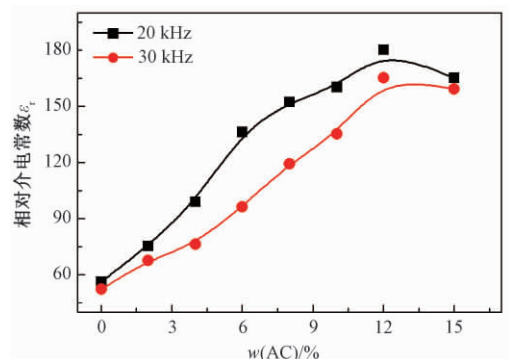


图4 复合介质层相对介电常数随发泡剂含量变化
Fig.4 Characteristics of relative permittivity of composite dielectric layer with the content of foaming agent

2.3 电容式柔性触觉传感器特性测试

考虑到容性触觉信息变化范围、测量精度及实时性等因素,笔者在前期研究文献[13]的基础上搭建了基于高性能电容数字转换器 AD7147-1 和 STM32F103VET6 微处理器的容性感知信息采集与处理系统,进行电容式柔性触觉传感器静态、动态性能测试。笔者研究相同发泡时间、不同发泡剂含量下制备的多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器的灵敏度变化,其测量结果如图5所示。其中, C_0 、 C 为施加正向压力前后传感单元的电容值。可以看出: $w(\text{AC})$ 为 12% 时,所制备的多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器具有较高的灵敏度。在 $(0, 20 \text{ kPa})$ 时其灵敏度为 0.021 1 kPa^{-1} ; 在 $(20 \text{ kPa}, 40 \text{ kPa})$ 时其灵敏度为 0.009 4 kPa^{-1} 。

多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器能够实现高灵敏度触觉感知,一方面是由于复合介质层中存在孔状“细胞结构”,很大程度上提升了

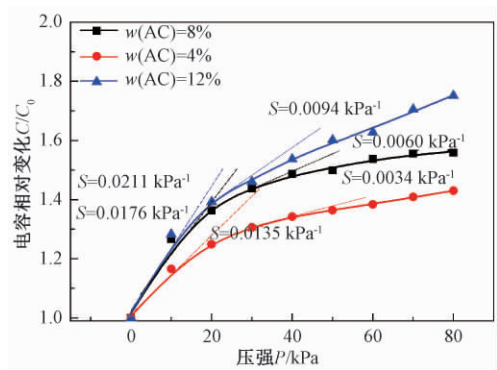


图 5 不同 $w(\text{AC})$ 下电容式柔性触觉传感器灵敏度
Fig.5 Characteristics of the sensitivity of capacitive flexible tactile sensor with different foaming agent

介质层的力学特性,使复合介质层在外力作用下更容易发生形变;另一方面,多孔状复合介质层具有较高的有效介电常数,其有效介电常数与发泡工艺参数和应力应变有关,变极板间距与变介电常数间协同作用有助于提升电容式柔性触觉传感器的灵敏度。

为进一步考察不同导电填料对电容式柔性触觉传感器性能的影响,选取不同的导电填料来制备多孔状复合导电材料,并设计多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器,测量压力为 0 ~ 80 kPa 的输出特性,对比分析其灵敏度变化特点,测试结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,GNPs/CB/SR 多孔状复合介质层触觉传感器相较于 CB/SR 多孔状复合介质层触觉传感器具有更好的检测灵敏度。在 (0,10 kPa],GNPs/CB/SR 多孔状复合介质层电容式触觉传感器的灵敏度为 0.0239 kPa^{-1} ,CB/SR 多孔状复合介质层触觉传感器的灵敏度为 0.0188 kPa^{-1} ;在 (10 kPa,30 kPa),GNPs/CB/SR 多孔状复合介质层电容式触觉传感器的灵敏度为 0.0143 kPa^{-1} ,CB/SR 多孔状复合介质层触觉传感器的灵敏度为 0.0088 kPa^{-1} 。

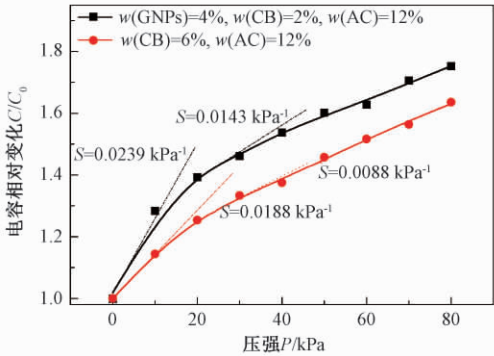


图 6 不同导电填料下的孔状电介质层电容传感单元灵敏度
Fig.6 Sensitivity of capacitive tactile sensor of dielectric layer with different filled conductive phase

炭黑粒子作为零维导电相,导电粒子间以点接触的形式为主,构成导电通路. 在加入二维 GNPs 后,导电相之间出现点-面接触,导电相间协同效应使复合材料电导率和机械稳定性得到提高,复合介质层电学特性得到改善,有效介电常数明显增加;另外,GNPs/CB 两相导电填料比 CB 单相导电填料更接近发生渗流效应的渗流阈值区间,从而提高了多孔状复合电介质层电容式柔性触觉传感器的灵敏度。

不同导电填料和发泡剂含量所制备的多孔状复合介质层对电容式柔性触觉传感器动态响应特性的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出多孔状复合电介质层电容传感器的响应特征。对 3 组电容式柔性触觉传感器分别施加阶跃激励,测量其对应的输出。实验表明:电容式触觉传感单元可快速作出响应且具有良好的稳定特性;同时, $w(\text{AC}) = 12\%$, $m(\text{GNPs}) : m(\text{CB}) = 2 : 1$ (导电填料的质量分数为 6%),多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器具有良好的检测灵敏度和动态响应特性。

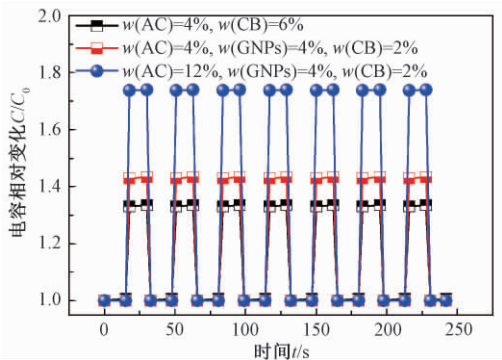


图 7 不同导电填料下多孔状复合介质层电容式触觉传感器的响应特性

Fig.7 Response characteristics of capacitive tactile sensor with porous dielectric layers filled with different conductive fillers

2.4 触觉传感阵列及应用实验

为了满足机器人智能电子皮肤可穿戴、可拼装、可感知外界触觉信息等方面需求^[14],将电容式柔性触觉传感单元进行 5 × 5 阵列化设计,其阵列结构示意图如图 8 所示。同时,在柔性基体阵列四周预留阵列扩展接口,以便于后期通过 FPC 软排线进行扩展,可根据不同应用场景需求拼接成不同大小、形状的触觉传感器阵列结构,满足可拼接式应用需求并实现大面积触觉感知。

考虑到电容式柔性触觉传感阵列数据采集的实时性和高效性等因素,选用具有多路容性输入的

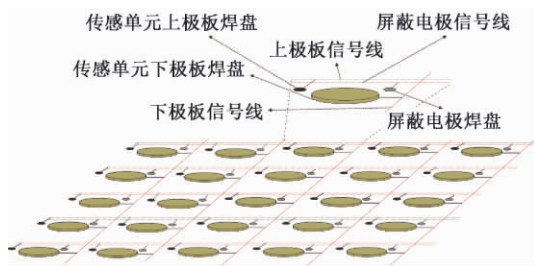


图 8 电容式柔性触觉传感器阵列结构示意图
Fig.8 Schematic diagram of capacitive flexible tactile sensor array

AD7147-1 电容数字转换器进行电容式触觉信息处理. AD7147-1 拥有 I²C 接口及片内环境自校准功能,其有源交流屏蔽技术消除了芯线对内层屏蔽的容性漏电,有效地消除了容性输入端与传感单元间的寄生电容,高达 16 位 CDC 精度,13 路容性输入,结合高性能、低功耗的微处理器可灵活实现便携式多路容性触觉信息采集. 电容式柔性触觉传感器与 AD7147-1 CDC 电路接线如图 9 所示.

为消除寄生电容对测量结果的影响,在柔性基底设计底端屏蔽层,并与 AD7147-1 有源交流屏蔽端 AC_{shield} 连接. 电容式柔性触觉传感器工作为单电极模式,下极板通过屏蔽导线与 AD7147-1 容性输入端相连,屏蔽层与有源交流屏蔽端 AC_{shield} 连接. 下位机采用 STM32F103VET6 微处理

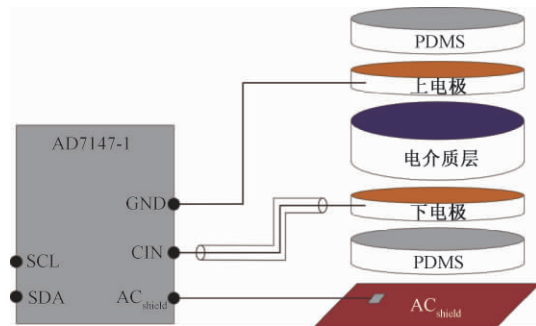
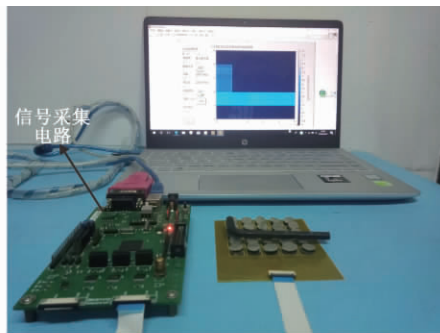


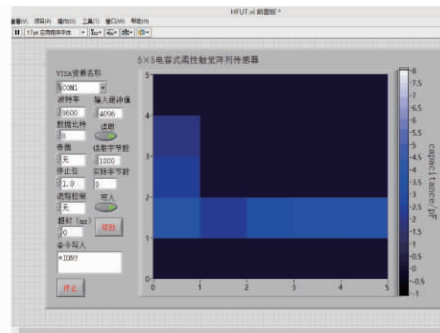
图 9 电容式触觉传感器与 AD7147-1 接线示意图
Fig.9 Schematic diagram of capacitive tactile connected to AD7147-1

器和 AD7147-1 CDC 电容数字转换器,完成对电容式柔性触觉传感阵列的数据采集与处理,并将结果发送至上位机,基于 LabVIEW 开发的上位机实现对检测结果的界面化显示.

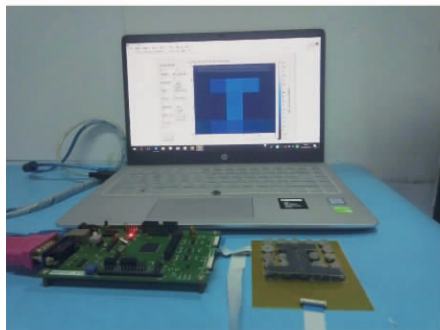
如图 10(a) 所示,在多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感阵列表面放置一个 L 形加载物块,电容式触觉传感阵列信息提取系统通过 FPC 软排线连接 5×5 触觉传感器阵列实时采集容性触觉信息,并将数据通过串口上传至 PC 机,再由 LabVIEW 实现对传感数据的图形化显示. 图 10(b) 为 L 形加载 LabVIEW 上位机显示数据采集结果.



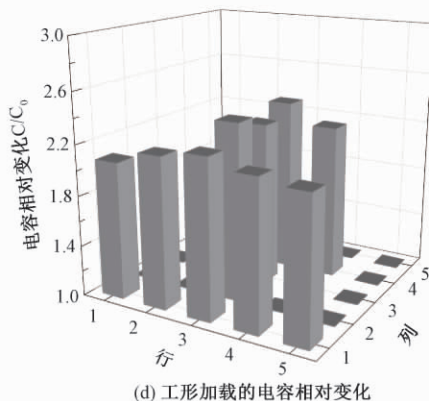
(a) 触觉传感器阵列信息提取系统(L形)



(b) L形加载上位机界面



(c) 触觉传感器阵列信息提取系统 (工形)



(d) 工形加载的电容相对变化

图 10 物块加载触觉感知实验

Fig.10 Tactile perception experiment of applying

将一个“工”字形物块置于 5×5 多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感阵列表面,模拟触觉力加载实验,如图10(c)所示.通过电容式触觉传感阵列信息提取系统采集触觉力分布信息,其测试结果如图10(d)所示.可以看出,触觉力所引起的电容相对变化柱状图与“工”形物块形状相吻合,该多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器阵列可实现触觉力分布感知,进一步论证了其用作机器人柔性电子皮肤的可行性.

3 结论

基于发泡工艺制备了具有柔性和良好电学特性的多孔状石墨烯/炭黑/硅橡胶导电复合材料,并用作复合介质层,设计了一种高灵敏度电容式柔性触觉传感器.首先,分析了发泡工艺参数对多孔状复合导电材料电学特性的影响,结合微观表征手段分析其形貌特征,研究不同发泡行为对多孔复合导电材料电学性能的影响机理.其次,分析并介绍基于多孔状复合介质层的触觉传感单元结构、传感机理及性能优化方法,进行易扩展、可拼接式触觉传感阵列结构设计.第三,基于STM32F103VET6和AD7147-1,构建电容式触觉传感阵列信息提取系统,实现压力分布信息的实时感知和准确提取.实验结果表明,笔者提出的多孔状复合介质层电容式触觉传感器具备良好的动态响应特性和触觉检测灵敏度,能够实现机器人电子皮肤领域的高性能压力分布感知和触觉信息获取,可应用于机器人电子皮肤以实现高性能触觉感知.

参考文献:

- [1] HAMMOCK M L, CHORTOS A, TEE B C, et al. 25th anniversary article: The evolution of electronic skin (e-skin): a brief history, design considerations, and recent progress [J]. *Advanced materials*, 2013, 25(42): 5997–6038.
- [2] 詹自力,李亚丰,陈翔宇,等. PSN-PZT陶瓷及其在加速度传感器中的应用研究[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2016, 37(2): 50–53.
- [3] 戴士杰,岳宏,王仲民,等. 具有应变式触觉传感器的机器人柔顺指端[J]. *机械设计*, 2001, 18(4): 20–23.
- [4] HAN S T, PENG H Y, SUN Q J, et al. An overview of the development of flexible sensors [J]. *Advanced materials*, 2017, 29(33): 201700375.
- [5] CHOONG C L, SHIM M B, LEE B S, et al. Highly stretchable resistive pressure sensors using a conductive elastomeric composite on a micropylramid array [J]. *Advanced materials*, 2014, 26(21): 3451–3458.
- [6] LEE H B, Kim Y W, Yoon J, et al. 3D customized and flexible tactile sensor using a piezoelectric nanofiber mat and sandwich-molded elastomer sheets [J]. *Smart material and structures*, 2017, 26(4): 26045032.
- [7] HUANG Y, YUAN H T, KAN W Q, et al. A flexible three-axial capacitive tactile sensor with multilayered dielectric for artificial skin applications [J]. *Microsystem technologies*, 2017, 23(6): 1847–1852.
- [8] VIRY L, LEVI A, TOTARO M, et al. Flexible three-axial force sensor for soft and highly sensitive artificial touch [J]. *Advanced materials*, 2014, 26(17): 2659–2664.
- [9] 郭小辉,黄英,毛磊东,等. 可穿戴式电子织物仿生皮肤设计与应用研究[J]. *仪器仪表学报*, 2016, 37(4): 938–944.
- [10] XU J W, WONG M, WONG C P. Super high dielectric constant carbon black-filled polymer composites as integral capacitor dielectrics [C]// *Electronic Components & Technology Conference*. Las Vegas, NV, USA: IEEE, 2004: 536–541.
- [11] LIU C X, WU C, HAO C, et al. Electrical conductivity transformation mechanism of GNPs/CB/SR nanocomposite foams [J]. *Journal of applied polymer science*, 2018, 135(11): 45996.
- [12] HUANG Y, ZHAO Y N, WANG Y, et al. Highly stretchable strain sensor based on polyurethane substrate using hydrogen bond-assisted laminated structure for monitoring of tiny human motions [J]. *Smart materials and structures*, 2018, 27(3): 035013.
- [13] 黄英,郭小辉,刘家俊,等. 可拼接式全柔性电容触觉阵列传感器设计与实验[J]. *机器人*, 2015, 37(2): 136–141.
- [14] MAIOLINO P, MAGGIALI M, CANNATA G, et al. A flexible and robust large scale capacitive tactile system for robots [J]. *IEEE sensors journal*, 2013, 13(10): 3910–3917.

Research on Capacitive Flexible Tactile Sensor Based on Porous Composite Dielectric Layer

LIU Caixia¹, ZHU Wenjin¹, WANG Zhiqiang¹, GUO Xiaohui¹, LIU Ping¹, HUANG Ying^{1,2}

(1. School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. The State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: In order to improve the sensitivity and dynamic response characteristics of the tactile sensor, conductive microcellular foams of GNPs/CB/SR nanocomposites were prepared with favorable electrical properties and flexibility based on foaming technology, and it was used as composite dielectric layer to design high-performance capacitive flexible tactile sensor. The foaming agent concentration was analyzed to investigate the influence on the electrical properties of porous structure composite dielectric layer. And the microstructure and morphology of porous structure composite dielectric layer were characterized. The capacitive tactile sensing unit structure of porous structure composite dielectric layer, working mechanism and corresponding performance optimization methods were systematically analyzed. Meanwhile, performance testing for the capacitive tactile sensing unit was conducted, and expandable tactile sensing array was designed. And the capacitive tactile sensing array information extraction system based on high-performance microprocessor STM32F103VET6 and capacitive digital converter AD7147-1 was designed to achieve real-time pressure distribution perception. The experimental results indicated that the proposed capacitive tactile sensor with porous structure composite dielectric layer possessed good detection sensitivity and dynamic response characteristics, and could be used as robotic electronic skin to achieve high-performance tactile perception.

Key words: capacitive tactile sensor; composite dielectric layer; flexibility; porous; electronic skin

(上接第 15 页)

Rapid Detection of Malodor by Ion Mobility Spectrometry

YU Wangke^{1,2}, HE Xiuli¹, GAO Xiaoguang¹, JIA Jian¹, LI Jianping¹

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A corona discharge ion mobility spectrometry (CD-IMS) detection system was established to detect malodor, and its working parameters were optimized. Single and mixed samples of common malodor compounds (dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and methyl mercaptan) were detected. The theoretical limit of detection, linear working range and relative standard deviation (RSD) of these three malodors were obtained. The detection results showed that the ion mobility spectrometry technology could realize the component analysis of mixed malodor, and the field detection of malodor based on this technology had a certain feasibility.

Key words: malodor; dimethyl sulfide; dimethyl disulfide; methyl mercaptan; ion mobility spectrometry

文章编号: 1671-6833(2019)06-0023-04

LiMgPO₄: Tb 光致发光材料的制备及剂量学性能研究

阙慧颖^{1,2}, 陈朝阳¹, 孔熙瑞^{1,2}, 何承发¹

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所 特殊环境功能材料与器件重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830000;

2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 采用高温固相烧结法合成了一种高灵敏度的光致发光材料 LiMgPO₄: Tb, 研究了其发光性能及辐射剂量学特性, 并采用连续波光激励发光(CW-OSL)的模式对材料进行剂量学性能测试, 探究了影响该材料 OSL 灵敏度的因素. 实验结果表明, 当掺杂剂摩尔分数为 0.02%、粒径为 50~150 μm 时, 该材料表现出较高的灵敏度. 此外, 还发现该材料具有优异的剂量学特性, 如较好的稳定性、高灵敏度(约为市售 Al₂O₃: C 的 3 倍)、低有效原子序数($Z_{\text{eff}} \approx 11.8$)、宽剂量响应范围(0.1 Gy~1 000 Gy)等.

关键词: LiMgPO₄; 光致发光; 剂量计; 辐射剂量

中图分类号: TQ591

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.002

0 引言

光致发光(optically stimulated luminescence, OSL)材料在受射线辐照后,用一定波长的光激发该材料,其发光强度与辐射剂量成正比.依据这一原理,可将 OSL 技术应用于辐射剂量检测等领域^[1-2].1956 年, Antonov Romanovski 首次提出将碱土金属硫化物的光致发光现象应用于辐射剂量测定.1999 年, Akselord 等^[3]采用提拉法制备 α-Al₂O₃: C 晶体,阐述了其在环境吸收剂量检测中的潜在应用.与热释光(thermoluminescence, TL)技术相比, OSL 技术具有如下优点: 1) 全光学读取过程可实现在线实时测量; 2) 灵敏度高, 测量范围宽, 且读出过程短; 3) 无需加热, 可有效避免热释光材料发光中心热猝灭现象, 不会破坏剂量计内部结构, 可重复多次使用. 基于以上优点, 在辐射剂量检测领域, OSL 技术已经成为 TL 强有力的竞争者^[4], 现已广泛应用于个人剂量、环境剂量、医学剂量及回溯型剂量计等诸多领域. 美国蓝道尔(Landauer)公司已经研制出商用 OSL 剂量计并应用于个人剂量检测. 据统计, 全球约 500 万套个人剂量计中有 25% 采用的是光致发光剂量计^[5].

光致发光材料的性能决定着 OSL 技术在辐

射剂量检测领域的应用前景. 稀土掺杂的碱土金属硫化物是 OSL 技术应用于辐射剂量检测时所提出的第一类材料. 中国科学院新疆理化技术研究所陈朝阳等^[6-7]使用 CaS: Ce, Sm 材料作为 OSL 剂量计, 搭建了一套辐射剂量测试系统, 实验表明该材料具有较高的灵敏度, 且发光效率高. 但在使用过程中, 发现其稳定性差, 易受环境的影响, 不适合用作个人剂量计. 目前, 已经商业化的 OSL 剂量计主要是 α-Al₂O₃: C, 因其具有良好的辐射剂量响应特性, 已经广泛应用于个人、环境剂量计. 但是, Al₂O₃: C 晶体作为剂量计材料, 其制备过程复杂, 晶粒生长条件较为严苛, 导致该材料的制备效率低, 且不具备成本效益. 因此, 寻找一种新型且可代替 Al₂O₃: C 的光致发光材料是很有必要的. 材料需满足剂量响应范围尽量宽、近组织等效性、灵敏度高、重复性好、稳定性高及尽量小的衰退等特性. 近年来, 为了寻求一种高质量的光致发光剂量计, 各国学者都在不断努力尝试, 已有成果如下: LiMgPO₄: Tb, B^[8-9]; MgO: Li, Ce, Sm^[10]; KCl: Sm^[11]; NaLi₂PO₄: Eu^[12]等. 2011 年, 印度巴巴原子研究中心的 Dhabekar 等^[8]首次报道了一种新型光致发光材料 LiMgPO₄: Tb, B, 该材料有望成为可取代商用 Al₂O₃: C 剂量计的新型光致发光材料.

收稿日期: 2019-01-02; 修订日期: 2019-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11675260)

通信作者: 陈朝阳(1969—), 男, 新疆库尔勒人, 中国科学院新疆理化技术研究所研究员, 博士, 主要从事敏感材料研制开发与应用的研究, E-mail: czy@ms.xjb.ac.cn.

笔者从掺杂剂原料、高温反应烧结程序等方面改进 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光材料的制备工艺, 得到综合性能优异的 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光剂量片. 选用稀土金属氧化物作为掺杂剂原料, 而不选用氯化盐是因为氯化盐在高温煅烧的过程中容易凝结成块, 影响材料本身的发光效果, 且不利于后续生产处理. 此外, 采用二次烧结的模式, 降低了烧结温度, 使制备成本与难度大幅度降低. 将传统的粉末材料压片成型制备成剂量片, 更有利于后续的测试和研究, 且样品一致性较好. 我们对制备的 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品的光学性能及辐射剂量学特性进行了研究. 实验表明, 该材料具有较低的有效原子序数 $Z_{\text{eff}} \approx 11.8$ 、较高的灵敏度、较宽的剂量线性响应范围等特点, 且性质稳定. 其制备工艺相对简单, 原料经济且易得, 是应用于辐射剂量检测的较为理想的光致发光材料.

1 实验部分

1.1 光致发光材料的制备

采用高温固相烧结法制备 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光材料. 制备过程如下: 以高纯 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为基质原料, H_3BO_3 为助熔剂, Tb_4O_7 为掺杂剂, 依据 $(1:1:1:0.2:(0.0001 \sim 0.001))$ 的摩尔比混合置于玛瑙研钵中, 充分研磨搅拌后, 将粒径控制在 $50 \sim 100 \mu\text{m}$, 转移至氧化铝坩埚中, 放入马弗炉进行预烧; 然后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 800°C 并保温 5h , 自然冷却至室温后研磨得到 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 的预烧粉末样品, 之后, 将粉末压片成型后置于马弗炉中进行二次烧结, 1050°C 下烧结 3h , 得到 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 光致发光剂量片.

1.2 表征

使用高分辨率 D8-Advance X-射线衍射仪 (XRD) 测试材料的晶体结构; 利用日立 F-7000 紫外可见荧光分光光度计测试剂量片的激发光谱、发射光谱. 辐照源为新疆理化技术研究所辐照室 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线, 通过控制辐照时间来控制辐照剂量, 并使用 Risø TL/OSL-DA-20 光释光/热释光两用读出仪测试材料的 OSL 特性, 激发光源使用蓝光发光二极管 (470nm). OSL 剂量学性能测试装置示意图如图 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征及结果

图 2 为 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品及主体 LiMgPO_4 材

料与标准卡片的 XRD 对比图. 该晶体属于斜方晶系, 晶格常数为 $a = 10.174\text{nm}$, $b = 5.909\text{nm}$, $c = 4.692\text{nm}$. 由图 2 可知, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 和 LiMgPO_4 样品的 XRD 图最强的 4 个峰都与标准卡片符合较好, 且两者除衍射峰强度有略微差别外, 峰位几乎完全一致, 说明所制备的 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品纯度很高, 且少量掺杂剂 Tb^{3+} 的加入对样品纯度几乎无影响, 也没有改变晶体的结构.

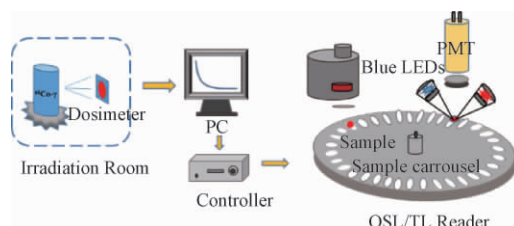


图 1 辐射剂量测试装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of radiation dose test

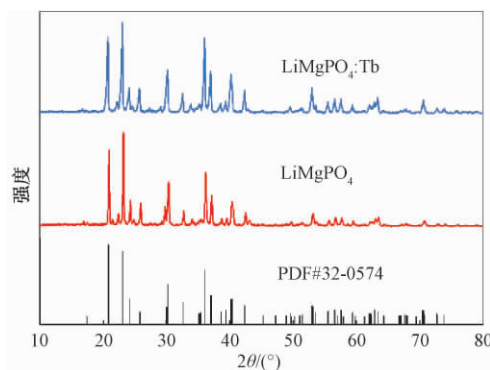


图 2 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 和 LiMgPO_4 样品的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD diffraction patterns of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ and LiMgPO_4 phosphors

2.2 PL 表征及结果

图 3 为 $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品在室温下的 PL (photoluminescence) 激发和发射光谱. 监测样品在 545nm 的发光情况下得到激发光谱, 采用 238nm 波长的光激发样品, 得到发射光谱. 由图 3 可知, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品的激发光谱由 $200 \sim 300\text{nm}$ 的宽带构成, 最佳激发波长为 238nm , 对应着 Tb^{3+} 的 $4f-5d$ 电子跃迁. 而发射谱在 $450 \sim 600\text{nm}$ 显示出的最佳发射波长为 545nm . 此外, 从图 3 可看出, 样品激发谱与发射谱区分明显, 具备了作为光致发光剂量计材料的基础.

2.3 辐射剂量学性能测试

2.3.1 掺杂剂摩尔分数对 OSL 性能的影响

灵敏度是 OSL 材料的重要指标之一, 代表所能测量的最小剂量及其相应的光释光 (OSL) 强度值. OSL 灵敏度有两种衡量方式: 一是比较衰退曲线第 1s 时的 OSL 强度值; 二是比较相同区间内 OSL 衰退曲线下的总面积. 将样品放入钴源室, 预

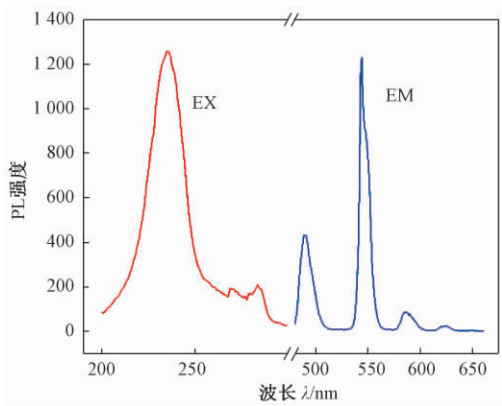


图 3 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 激发及发射光谱图

Fig. 3 PL excitation and emission spectra of $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ phosphor

先进行 10Gy 的 ^{60}Co - γ 射线辐照,使用固定波长和激发强度的激发源 ($\lambda = 470\text{ nm}$) 对样品进行激发,得到 CW-OSL 衰减曲线. 图 4 为掺杂不同浓度 Tb^{3+} 的 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 样品 OSL 衰退曲线. 从图 4 可以看出,掺杂 Tb^{3+} 的摩尔分数为 0.02% 时,材料的灵敏度较高;而掺杂剂摩尔分数较高时,灵敏度降低,这是因为发生了浓度猝灭现象. 由图 4 可以看出,样品在 5 s 内衰减至初始强度的 2%,表明该材料可应用于个人剂量快速检测系统.

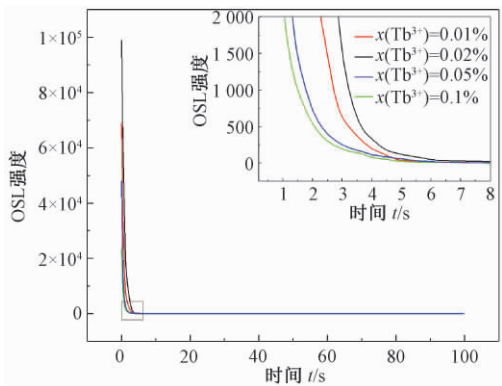


图 4 掺杂不同摩尔分数 Tb^{3+} 的 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 样品 OSL 衰退曲线

Fig. 4 OSL curves for different concentration of Tb^{3+} in $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$

2.3.2 粒径对 OSL 性能的影响

材料的粒度是影响 OSL 材料灵敏度的关键因素之一. 图 5 为不同粒径大小的 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 样品 OSL 信号衰退曲线. 从图 5 可看出,将粒径控制在 50 ~ 150 μm 时,样品的 OSL 灵敏度最高. 粒径对 OSL 灵敏度的影响可归因于颗粒表面积与体积之比. 对于粒径较小的颗粒,其表面积大、体积小、晶体内部缺陷总数少,受到辐照时,被陷阱中心俘获的电子数减少,导致发光效率降低. 此外,

在表面及附近形成的陷阱会被表面缺陷钝化,从而导致发光强度降低. 而对于粒径较大的颗粒,尽管产生的缺陷多,但由于使用固定波长的激励光对材料进行激发时,会产生更多的散射,激励光在其进入晶体内部之前,会在表面损失一部分强度,导致陷阱的重组减少,从而使 OSL 输出强度降低.

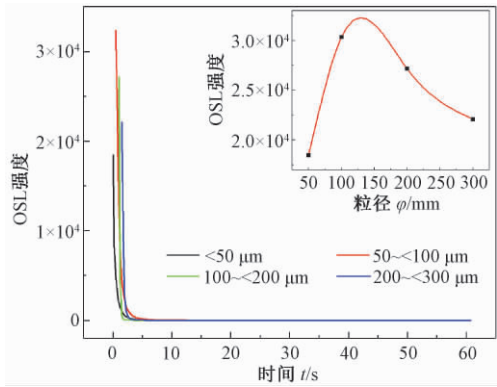


图 5 不同粒径 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 样品的 OSL 衰退曲线

Fig. 5 OSL curves for different particle size of Tb^{3+} in $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$

2.3.3 剂量响应

图 6 为 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 样品剂量响应曲线. 由图 6 可知,随着总剂量的增加,OSL 信号变强,说明样品接受辐照的剂量越大,缺陷能级俘获的电子就越多,受到激励光照射激发时,样品发出的荧光信号就越强. 在 0.1 Gy ~ 1 000 Gy 的总剂量范围内,该材料有很好的剂量响应,且在 1 000 Gy 时,OSL 信号几乎达到饱和. 测量的信号强度与材料在辐射过程中俘获的电子数目呈正比. 但是,对于稀土掺杂的碱金属材料来说,俘获的电子数目有最大限度. 当所有的陷阱全被占据时,材料中辐射产生的电子将不再被俘获,从而测量信号达到最大值.

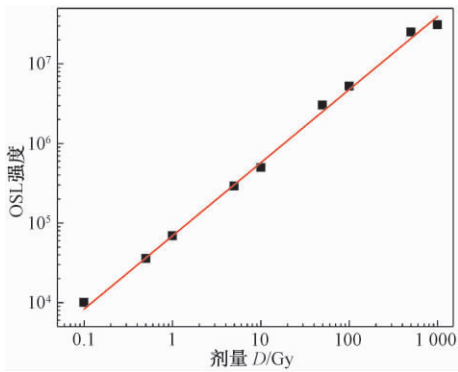


图 6 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 样品剂量响应

Fig. 6 Dose response for the $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ phosphor

3 结论

采用高温固相烧结法制备了 $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$ 光

致发光材料. 由激发光谱和发射光谱可知, 材料最佳激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 238 \text{ nm}$, 最强发射波长 $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$. 将材料粒径控制在 $50 \sim 150 \mu\text{m}$, 掺杂离子 Tb^{3+} 摩尔分数为 0.02% 时, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ 样品的 OSL 灵敏度最高, 且在 5 s 内衰减至初始强度的 2% 左右. 在 $0.1 \text{ Gy} \sim 1\,000 \text{ Gy}$ 的剂量范围内, 光致发光强度与辐射剂量呈线性关系, 表明该材料在辐射剂量测定领域极具应用前景.

参考文献:

- [1] ALBRECHT H O, MANDEVILLE C E. Storage of energy in beryllium oxide [J]. *PhysRev*, 1956, 101 (4): 1250 – 1252.
- [2] MCKEEVRE S W. Optically stimulated luminescence dosimetry [C] // *Photonics East International International Society for Optics and Photonics*. Boston, MA, United States: ISOP, 1999: 108 – 117.
- [3] AKSELROD M S, MCKEEVER S W S. A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence [J]. *Radiation protection dosimetry*, 1999, 81(3): 167 – 176.
- [4] YUKIHARA E G, SAWAKUCHI G O, GUDURU S, et al. Application of the optically stimulated luminescence (OSL) technique in space dosimetry [J]. *Radiation measurements*, 2006, 41(9): 1126 – 1135.
- [5] PRADHAN A S, Lee J I, KIM J L. Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications [J]. *Journal of medical physics*, 2008, 33(3): 85.
- [6] LIU Q J, CHEN Z Y, FAN Y W, et al. Performance test of $\text{CaS}:\text{Ce}, \text{Sm}$ material related to optically stimulated luminescence dosimeter [J]. *Atomic energy science & technology*, 2007, 41(4): 390 – 393.
- [7] LIU Y P, CHEN Z Y, BA W A, et al. Optically stimulated luminescence dosimeter based on $\text{CaS}:\text{Eu}, \text{Sm}$ [J]. *Nuclear science and techniques*, 2008, 19(2): 113 – 116.
- [8] DHABEKAR B, MENON S N, AIAGURAJA E, et al. $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}, \text{B}$ —A new sensitive OSL phosphor for dosimetry [J]. *Nuclear instruments & methods in physics research*, 2011, 269(16): 1844 – 1848.
- [9] BAJAJ N S, PALAN C B, KOPARKAR K A, et al. Preliminary results on effect of boron co-doping on CW-OSL and TL properties of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}, \text{B}$ [J]. *Journal of luminescence*, 2016, 175(4): 9 – 15.
- [10] OLIVEIRAL C, YUKIHARA E G, BAFFA O. $\text{MgO}:\text{Li}, \text{Ce}, \text{Sm}$ as a high-sensitivity material for optically stimulated luminescence dosimetry [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 24348.
- [11] AGARWA L M, GARG S K, KANDASAMI A, et al. Facile synthesis of $\text{KCl}:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphor as a new OSL dosimetric material achieved through charge transfer between the defect states [J]. *RSC advances*, 2017, 7(23): 13836 – 13845.
- [12] SAHARE P D, SINGH M, KUMAR P. A new high sensitivity $\text{NaLi}_2\text{PO}_4:\text{Eu}$ OSL phosphor [J]. *RSC advances*, 2015(5): 3474 – 3481.

Synthesis and OSL Studies of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ Material for Radiation Dosimetry

QUE Huiying^{1,2}, CHEN Zhaoyang¹, KONG Xirui^{1,2}, HE Chengfa¹

(1. Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environments, XinJiang Technical Institute of Physics and Chemistry of CAS, Urumqi 830000, China; 2. School Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The goal of this work was to investigate the relevant dosimetric and luminescent properties of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ a high sensitivity optically stimulated luminescence (OSL) material, synthesized by a simple solid-state diffusion method. The dosimetric properties of the material using a continuous wave-optically stimulated luminescence (CW-OSL) technique were studied. The influencing factors affecting the sensitivity of the OSL material were also explored. The experimental results showed that the material exhibited high sensitivity when the dopant concentration was $0.2\% \text{ mol}$ and the particle size was $50 \sim 150 \mu\text{m}$. In addition, The material was found to have all the good dosimetric characteristics, such as high sensitivity (3 times less than the commercially available $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, Landauer Inc., USA), tissue equivalence (low-Z , $Z_{\text{eff}} \approx 11.8$), wide range of dose response ($0.1 \text{ Gy} \sim 1.0 \text{ kGy}$), etc., which made the material potential for personal and medical dosimetry applications in radiation dosimetry.

Key words: LiMgPO_4 ; OSL; dosimetry; radiation dose

文章编号: 1671-6833(2019)06-0027-05

多孔 SnO_2 空心球材料的合成及甲醛气敏性能研究

李娜^{1,2}, 向群¹, 程知萱¹, 王晓红¹, 徐甲强¹

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海民航职业技术学院基础教学部, 上海 200232)

摘要: 针对目前气敏材料制备工艺繁琐且对甲醛灵敏度不高的现状, 通过调控乙醇与水的配比来制备合成多孔 SnO_2 空心球材料并用于低浓度甲醛的检测, 通过 XRD、SEM 以及 TEM 等测试仪器对材料的结构和形貌进行了表征。当乙醇与水的体积比为 3.0:5.0 时, 制备得到的多孔 SnO_2 空心球生长均匀, 直径约为 400 nm。气敏测试结果表明: SnO_2 空心球材料的最佳工作温度为 210 $^{\circ}\text{C}$, 对 50 mg/L 甲醛的响应值可达到 52.5, 响应时间和恢复时间分别为 14 s 和 33 s, 且对其他气体的响应值较低; 并对该材料在甲醛浓度为 1~50 mg/L 时进行了连续测试, 计算得到最低检测限低至 20 $\mu\text{g/L}$, 表明其可用于低浓度甲醛的检测。

关键词: 甲醛; 空心球; 多孔; SnO_2 ; 气体传感器

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.004

0 引言

甲醛广泛存在于装修家居、纺织品和食品中, 是对人体危害最严重的物质之一, 人类如果经常接触甲醛则可能引发再生障碍性贫血、白血病等严重疾病, 甚至患上癌症^[1]。目前检测甲醛的传感器主要为半导体金属氧化物气体传感器, SnO_2 ($E_g = 3.6 \text{ eV}$) 作为一种宽带隙半导体金属氧化物, 是半导体气体传感器领域中研究较为广泛的气敏材料^[2]。Xu 等^[3]通过传统工艺中引入拓扑转换方法合成了 SnO_2 微棒, 在 330 $^{\circ}\text{C}$ 下可以检测较低浓度的甲醛。但低维 SnO_2 材料普遍存在高温下易团聚、性能不稳定以及重复性差等缺点, 因此需要设计新型纳米结构的材料来满足气体传感器的市场需求^[4]。三维纳米材料由低维材料堆积而成, 既有低维材料的优点, 又能提高传感器的稳定性; 其次, 三维纳米材料比表面积大, 气体分子在其表面扩散性好, 这些特点都有利于优化传感器的气敏性能。Huang 等^[5]通过多步法获得了中空多孔 SnO_2 立方块材料; Gu 等^[6]对花状 Cu_3SnS_4 材料进行退火来制备多孔花状 SnO_2 纳米结构; Ren 等^[7]采用水热、煅烧和酸洗相结合的方法得到了三维 SnO_2 材料, 以上几种三维材料由

于结构和形貌等因素提升了传感器的气敏性能。但值得注意的是, 上述实验过程步骤复杂, 因此需要开发简单便捷的方法来制备敏感材料。

笔者通过一步溶剂热法设计合成了三维多孔 SnO_2 空心球纳米材料。气敏测试表明: 该材料在 210 $^{\circ}\text{C}$ 时对甲醛的响应值高达 52.5, 选择性较好。浓度梯度测试也表明: 该材料在高温下性能稳定, 可用于实际生活中甲醛气体的检测。

1 实验部分

1.1 实验方法

将 0.384 g 锡酸钾和 0.48 g 尿素加入到 80 mL 乙醇与水的混合溶液中 ($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 2.5:5.5, 3.0:5.0, 3.5:4.5, 4.0:4.0$), 搅拌 30 min 后将溶液转移至 100 mL 反应釜中 190 $^{\circ}\text{C}$ 反应 15 h。反应后用乙醇和去离子水清洗所得产物并离心干燥。在本文中, 按照 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} = 2.5:5.5, 3.0:5.0, 3.5:4.5, 4.0:4.0$ 所得的样品分别命名为 S-1, S-2, S-3, S-4。

1.2 气体传感器制造以及气敏测试过程

如图 1(a) 所示, 测试所用的气敏元件为旁热式气体传感器。传感器制备工艺如下: 将制备好的样品与松油醇在研钵中分别研磨以形成白色糊状

收稿日期: 2019-01-11; 修订日期: 2019-06-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61671284, U1704255)

通信作者: 徐甲强 (1963—), 男, 河南卫辉人, 上海大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事无机固体化学与气体传感器的研究, E-mail: xujiaqiang@shu.edu.cn.

物,然后将这些膏体均匀地涂覆在气敏元件表面.将涂覆好的气敏元件放在马弗炉中 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行干燥以加速松油醇的挥发并提高气体传感器的稳定性,随后将 Ni-Cr 合金线圈作为加热器插入气敏元件内以调节气体传感器的工作温度.最后,把涂覆好的气敏元件焊在六孔底座上并在 4.0 V 的加热电压下老化 7 d .通过 WS-30 A 气敏测量系统来测试材料的敏感性能,测试电路图如图 1(b) 所示,负载电阻 (R_L) 与气体传感器组成串联电路.图中, U_c 为电路电压; U_{out} 为输出电压,通过 U_{out} 的改变来反映传感器电阻 R_a 和 R_g 的变化; V_h 为加热电压.响应值 R 定义为: $R = R_a/R_g$ (还原性气体) 或 $R = R_g/R_a$ (氧化性气体), R_a 和 R_g 分别为空气和气体中的电阻.把气体传感器从接触(脱离)被测气体开始到总体阻值变化的 90% 所用时间定义为响应(恢复)时间^[8].

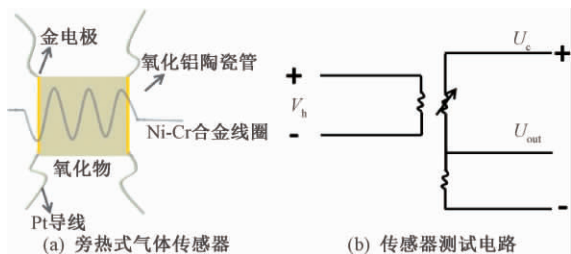


图1 气敏元件及测试电路

Fig.1 Gas sensor and test circuit

2 分析与讨论

2.1 XRD 分析

合成样品的物相表征如图 2 所示.图中 4 种材料的主要衍射峰出现在 26.71° 、 33.51° 、 52.11° 和 65° 处,分别对应于金红石 SnO_2 (JCPDS, No. 41 ~ 1445) 的 (110)、(101)、(211) 和 (112) 晶面^[9].有趣的是,合成 4 种材料所用的溶剂配比不同,产物组分却大致相同,这表明溶剂配比对产物组成的影响较小.

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 3 为 4 种材料的扫描电镜图 (SEM).图中, S-1 呈块状堆积模式且无固定形貌, S-2 为均一的球形结构,直径大约为 400 nm .继续改变反应的溶剂比得到 S-3 和 S-4,可以发现,两种材料的颗粒尺寸增大,且无序性增加.换句话说,乙醇与水配比的改变在很大程度上会影响产物的形貌.在乙醇的占比由小到大的过程中,样品的颗粒尺寸分布规律为大 \rightarrow 小 \rightarrow 大,而样品的均一性分布规律为低 \rightarrow 高 \rightarrow 低.故 S-2 材料形貌调控最为合适,形貌均一,颗粒

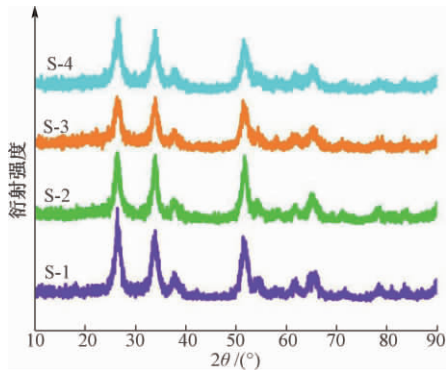


图2 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the samples

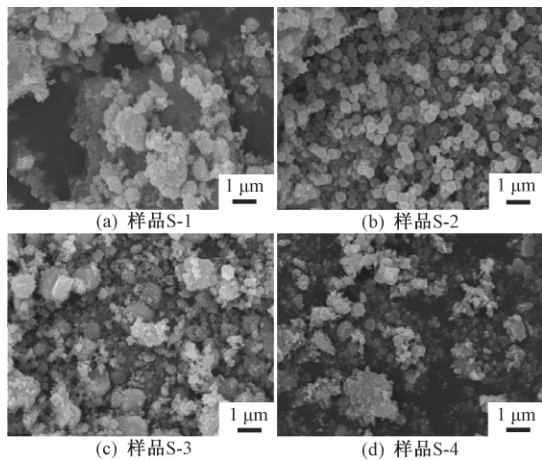


图3 样品的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of samples

尺寸较小,有助于提高材料的气敏性能.

图 4 为 S-2 材料的高分辨透射电镜 (TEM) 表征图.由图 4(a) 可以看出, S-2 材料为均一的空心结构,壳层厚度大约为 70 nm .在图 4(b) 中, S-2 材料表面粗糙,且具有疏松多孔的三维结构,这种结构将有利于传感过程中的气体吸附,从而改善气敏性能^[10].

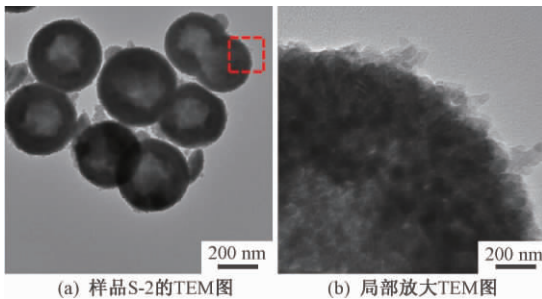


图4 S-2 样品的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of S-2 sample

2.3 比表面积测试

图 5 为 S-2 材料的 N_2 吸脱附曲线和 BJH 孔径分布图.吸脱附曲线中滞后环的出现表明材料中有孔的存在.在 S-2 材料的孔径分布图中,主要

的峰位于 19.92 nm 处,表明材料中存在介孔结构. 另外, 计算出来的 S-2 材料的比表面积为 107.25 m²·g⁻¹,其数值远远大于一般的金属氧化物,这是由于材料的疏松多孔结构中存在大量的介孔,因此材料的比表面积较大,这也为传感过程中的气体接触提供了更多的表面.

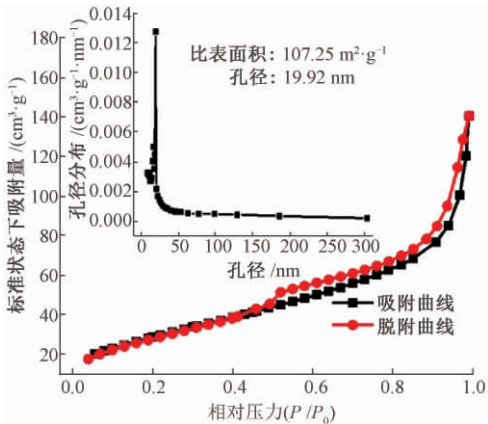


图 5 S-2 样品 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distribution of S-2

2. 4 气敏性能测试

图 6 为 4 种材料的工作温度与响应值的关系 (检测气体为 50 mg/L 甲醛). 从图 6 可以看出, 传感器的响应值很大程度上取决于工作温度. 在 210 ℃ 之前, 传感器的响应值随着工作温度的增加而增大; 在 210 ℃ 以后, 响应值呈现降低的趋势. 因此, 在接下来的测试中将 4 种材料进行气敏测试的最佳工作温度确定为 210 ℃.

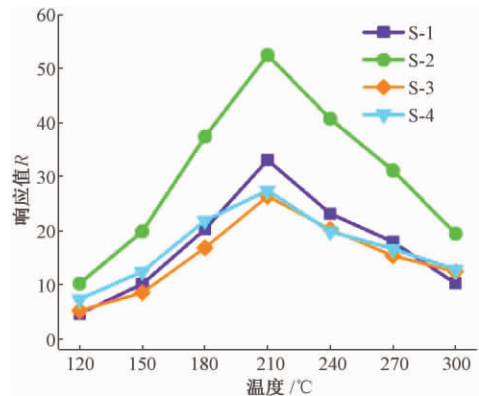


图 6 传感器在不同温度下对 50 mg/L 甲醛的响应值

Fig. 6 Response of the sensors to 50 mg/L formaldehyde at different temperatures

S-1、S-2、S-3 和 S-4 4 种气体传感器对 1 ~ 50 mg/L 甲醛的响应如图 7 所示. 可以看出, 随着气体浓度的增加, 传感器的响应值也在逐渐增大. 其中, S-2 气体传感器对甲醛的响应值大约为其他传感器的 1.5 ~ 2.0 倍. 当甲醛浓度低至 1 mg/L

L 时, S-2 传感器的响应值仍为 4.6. 这一结果表明: S-2 气体传感器可以用于低浓度甲醛的定量检测. 插图为 S-2 气体传感器响应值与甲醛浓度的函数曲线, 响应值 R 和气体浓度 c 之间的关系如下:

$$R = 0.97c + 5.31. \tag{1}$$

从拟合曲线中可以发现: 实验数据和理论曲线具有较好的一致性, 相关系数 r^2 为 0.987 44.

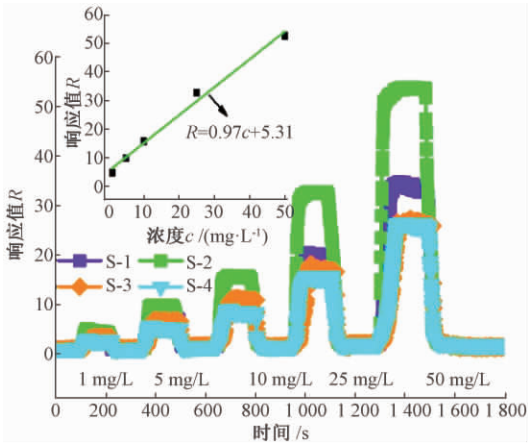


图 7 传感器在不同甲醛浓度下的动态响应和线性拟合图

Fig. 7 Dynamic response and linear fit of the sensors at different formaldehyde concentrations

响应和恢复特性是用来评估气体传感器性能好坏的重要参数. 图 8 给出了 S-2 气体传感器在 210 ℃ 时的响应-恢复曲线, 对于 50 mg/L 甲醛来说, 传感器的响应和恢复时间分别为 14 s 和 33 s. 此种优异的响应-恢复特性是由于 S-2 材料的球形结构可以提供足够的活性表面, 而且粗糙的球面和多孔结构具有良好的渗透性, 这样有利于气体的快速吸附和扩散.

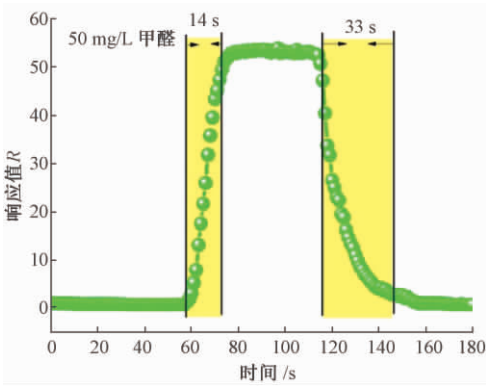


图 8 S-2 传感器在 210 ℃ 下的响应-恢复曲线

Fig. 8 Response-recovery curve of S-2 sensor at 210 ℃

图 9 为 S-2 传感器在 210 ℃ 时对 50 mg/L 甲醇、苯、丙酮、甲醛、乙醇、硫化氢和氨水的响应值. 从图中可以看出 S-2 传感器对甲醛有较高的响

应,对其他气体响应值较低.其中,S-2 气体传感器对甲醛的响应值为乙醇响应值的 1.6 倍,表明其对甲醛具有更好的选择性.对比其他文献可知,S-2 气体传感器具有响应值高、响应和恢复时间短、选择性好等优点,是一种潜在的甲醛检测敏感元件.

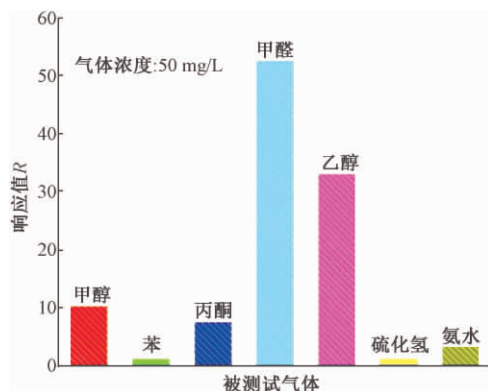


图 9 S-2 传感器在 210 °C 时对不同气体的响应值

Fig. 9 Response of S-2 sensor to different gases at 210 °C

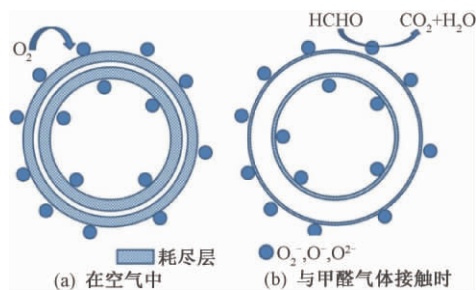
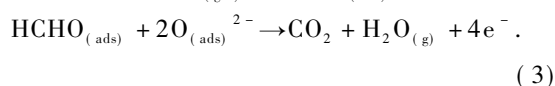
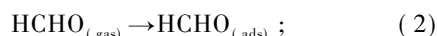


图 10 多孔 SnO₂ 空心球对甲醛的敏感机理

Fig. 10 Sensitive mechanism of porous SnO₂ hollow spheres to formaldehyde

2.5 气体传感机理解释

SnO₂ 的气体传感机制属于表面控制型,气敏性能取决于检测气体与化学吸附氧相互作用引起的电阻变化.图 10(a) 为 SnO₂ 气体传感器暴露在空气中,氧气分子吸附在 SnO₂ 表面并通过捕获来自 SnO₂ 导带的电子形成化学吸附氧(O²⁻, O⁻, O₂⁻).这种吸附过程降低了 SnO₂ 的电子浓度,并在其表面形成电子耗尽层,同时也意味着材料中载流子的减少,所以电阻增加,从而获得稳定的高电阻 R_a.如图 10(b) 所示,当 SnO₂ 气体传感器暴露于甲醛中时,甲醛分子和氧离子之间的氧化还原反应发生在敏感材料的表面,反应式如下:



这时,耗尽的电子又会被释放回到 SnO₂ 导带,导致表面耗尽层宽度的减小和 SnO₂ 传感器的

电阻(R_g)降低.当甲醛脱离 SnO₂ 传感器后,氧分子会重新吸附在 SnO₂ 表面,传感器可以恢复其原有的高电阻,从而完成整个响应恢复过程.一般来说,材料的气敏性能与其表面的电子耗尽层厚度有关.当材料的晶粒尺寸与表面电子耗尽层厚度的 2 倍接近时,材料的气敏性能便会极大提高.对于空气气氛中的 SnO₂ 材料,它表面的电子耗尽层厚度约为 3 nm,而本文中 S-2 纳米材料平均晶粒尺寸约为 6.7 nm,该数值接近于空气气氛中电子耗尽层厚度的 2 倍,这意味着合成的 S-2 材料在与空气接触时几乎完全耗尽了电子,这样有助于提高化学吸附氧与甲醛分子之间的反应速率,从而产生较快的响应恢复特性.

3 结论

笔者采用一步溶剂热法合成了一系列 SnO₂ 纳米材料,并通过气敏测试来比较材料形貌对气敏性能的影响.测试结果表明:多孔和空心球状结构的存在提升了 SnO₂ 材料的气敏性能,该材料在 210 °C 下对 50 mg/L 甲醛的响应值为 52.5,且选择性较好,响应-恢复时间分别为 14 s 和 33 s,最低检测限为 20 μg/L.由此可知,多孔 SnO₂ 空心球材料是一种理想的可应用于甲醛检测的敏感材料.

参考文献:

- [1] 宣天美,孙健武,葛美英,等. 氧化铜掺杂氧化锌气敏材料的制备及气敏性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(2): 88-91.
- [2] DAS S, JAYARAMAN V. SnO₂: a comprehensive review on structures and gas sensors[J]. Progress in materials science, 2014, 66: 112-255.
- [3] XU K, ZENG D, TIAN S, et al. Hierarchical porous SnO₂ topologically transferred from tin oxalate for fast response sensors to trace formaldehyde[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2014, 190: 585-592.
- [4] 卢红霞,李雪雪,雷君,等. rGO/ZnSn(OH)₆ 复合材料的合成及其光催化性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(3): 1-5.
- [5] HUANG J, WANG L, GU C, et al. Preparation of hollow porous SnO₂ microcubes and their gas-sensing property[J]. Materials letters, 2014, 136(4): 371-374.
- [6] GU C, XU X, HUANG J, et al. Porous flower-like SnO₂ nanostructures as sensitive gas sensors for volatile organic compounds detection[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2012, 174: 31-38.
- [7] REN H, ZHAO W, WANG L, et al. Preparation of

- porous flower-like SnO₂ micro/nano structures and their enhanced gas sensing property [J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 653: 611 – 618.
- [8] MA N, SUEMATSU K, YUASA M, et al. Effect of water vapor on Pd-loaded SnO₂ nanoparticles gas sensor [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(10) : 5863 – 5869.
- [9] LOU X W, WANG Y, YUAN C, et al. Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity [J]. Advanced materials, 2006, 18(17) : 2325 – 2329.
- [10] GU F, YOU D, WANG Z, et al. Improvement of gas-sensing property by defect engineering in microwave-assisted synthesized 3D ZnO nanostructures [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2014, 204: 342 – 350.

Synthesis of Porous SnO₂ Hollow Sphere Materials and Gas Sensing Properties of Formaldehyde

LI Na^{1,2}, XIANG Qun¹, CHENG Zhixuan¹, WANG Xiaohong¹, XU Jiaqiang¹

(1. Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Department of Fundamental Education, Shanghai Civil Aviation College, Shanghai 200232, China)

Abstract: In view of the current cumbersome preparation process and the low sensitivity to formaldehyde of gas sensing materials, this paper mainly prepared synthetic porous SnO₂ hollow sphere materials by using the ratio of ethanol to water to detect the low concentration formaldehyde. The structure and morphology of the materials were characterized by XRD, SEM and TEM. When the volume ratio of ethanol to water was 3.0:5.0, the prepared porous SnO₂ hollow spheres grew uniformly and with a diameter of about 400 nm. The gas sensitivity test results showed that the optimum operating temperature of SnO₂ hollow sphere material was 210 °C, the response value to 50 mg/L formaldehyde could reach 52.5, the response and recovery time were 14 s and 33 s, and the response value to other gases was lower. The material was also tested continuously in the range of formaldehyde concentration range of 1 ~ 50 mg/L, the lowest detection limit was calculated to be as low as 20 µg/L, indicating that it could be used for the detection of low concentration formaldehyde.

Key words: formaldehyde; hollow sphere; porous; SnO₂; gas sensor

文章编号: 1671-6833(2019)06-0032-06

基于甲烷氢呼气的人体胃肠道疾病检测电子鼻及诊断模型

高凡^{1,2}, 张旭升¹, 王敏¹, 张钧煜¹, 王平¹

(1. 浙江大学 生物医学工程与仪器科学学院, 浙江 杭州 310027; 2. 南京航空航天大学 自动化学院, 江苏 南京 210016)

摘要: 甲烷氢呼气试验已被广泛应用于诊断糖类不耐受、小肠细菌过度增长 (small intestinal bacterial overgrowth, SIBO) 等胃肠道疾病. SIBO 临床诊断的金标准为小肠液培养, 但需侵入式取样, 因部位受限且易被污染, 故临床多采用经验诊疗, 但其准确性差且存在滥用抗生素的风险. 选取氢气、甲烷作为标志物, 设计了人体胃肠道疾病呼气检测电子鼻, 可快速检测呼气中氢气体积分数和甲烷的体积分数 (检测范围均为 $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 分辨率为 1×10^{-6} , 检测精度小于 10%), 并根据二氧化碳体积分数修正检测结果以排除室外气体稀释、病人呼吸模式等因素对肺泡气的影响. 使用该呼气检测电子鼻实测健康人与患者样本共 47 例, 可以精确判断浓度曲线类型, 并根据 SIBO 诊断模型给出诊断结果. 结果表明, 设计的检测电子鼻具有准确性高、无创、便捷等优势, 可用于大规模的临床与家庭病人的数据采集与诊断分析.

关键词: 甲烷氢呼气试验; 胃肠道疾病; 电子鼻; SIBO 诊断模型

中图分类号: TP212

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.001

0 引言

氢(H_2)呼气试验已被世界各国专家广泛应用于诊断碳水化合物吸收不良、小肠细菌过度生长 (small intestinal bacterial overgrowth, SIBO) 等病症, 因其具有简便、迅速及无创等优点, 现已作为一种非侵入性胃肠功能的常规检查方法^[1-4]. 小肠中存在的产甲烷菌会利用氢和二氧化碳生产甲烷, 若在氢呼气试验中同时进行对甲烷含量的测定, 对排除假阴性结果及提高相关疾病的确诊率将更有意义^[5-7]. 现阶段甲烷和氢的呼气检测一般采用气相色谱技术、电化学技术、固态传感器技术等检测手段. 气相色谱仪是一种用于精确分离复杂样品中化合物的化学分析仪器, 但是由于设备复杂昂贵, 所需检查时间较长, 因而难以实现多样本、大数据的检测需求^[8]. 而电化学技术使用的氢气传感器是一种化学燃料电池, 利用呼出气体中的氢与传感器中的化学物质发生反应, 把产生的能量转化成电流. 但是由于在检测气体时要消耗传感器内的化学物质,

随着检测次数的增加, 其结果的稳定性和敏感性将逐渐降低^[9]. 上述技术都难以满足甲烷和氢呼气检测的实际需求.

为了实现大规模的临床应用, 需要提出一种可以同时检测氢体积分数 $\varphi(H_2)$ 、甲烷体积分数 $\varphi(CH_4)$ 和二氧化碳体积分数 $\varphi(CO_2)$ 的小型一体化检测仪器, 其应具有快速方便、数据准确、性能稳定和可重复性高等优点, 并能根据二氧化碳体积分数修正检测值, 降低样本采集限制条件, 减少呼气采集等人为因素造成的误差.

1 材料和方法

1.1 虚拟电子鼻系统设计

虚拟电子鼻系统基于气相色谱原理, 简化了大型气相色谱设备的复杂结构, 其硬件系统主要包括进样通路、清洗通路及检测通路三个部分. 当两相三通电磁阀位于实线导通状态时, 干燥管、计量环、流量计、精密流量调节阀、进样气泵依次连通构成进样通路. 其中, 干燥管内填充硅胶颗粒, 用于滤除呼出气体中的水分, 以消除湿度对传感

收稿日期: 2019-02-07; 修订日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目 (61320106002)

作者简介: 高凡 (1992—), 男, 江苏扬州人, 浙江大学博士研究生, 主要从事生物传感器、仿生电子鼻及其应用等研究, E-mail: gfbme@zju.edu.cn.

通信作者: 王平 (1962—), 男, 辽宁大连人, 浙江大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物传感技术研究, E-mail: cnpwang@zju.edu.cn.

器响应引起的误差. 当管内三分之二的硅胶颗粒由蓝色变为粉色时,需重新填充. 计量环用于定量存储样本气体,流量计与精密流量调节阀用于检测和调节气路流量,进样气泵提供负压以抽取气袋中的样本气体. 过滤瓶、过滤塞、载气气泵(风扇)、精密流量调节阀、流量计、色谱柱、检测气室依次连通构成清洗通路. 其中,过滤瓶内装有活性炭、硅胶颗粒、分子筛,用于过滤室内空气中的杂质分子以获得洁净的空气作为载气,以便持续清洗色谱柱与气室. 过滤塞装有孔径为 25 μm 的纤维滤膜,以滤除大颗粒物质,避免堵塞气泵与色谱柱. 载气气泵配有测温模块,通过温度反馈来调节风扇转速从而冷却气泵温度.

当两相三通电磁阀同时切换至虚线导通状态时,各部件构成检测通路,计量环中的样本被载气推入色谱柱中,分离后的各组分分别被红外激光传感器(GSS-SprintIR) 与金属氧化物半导体(metal oxide semiconductor, MOS) 传感器(TGS813) 检测后,得到 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 和 $\varphi(\text{CO}_2)$, 检测结果可显示于仪器的液晶屏上或通过热敏打印模块打印,也可通过串口或 USB 接口传输至上位机,再进行后续的数据分析. 一次检测完成后,两相三通电磁阀再次切换至实线通路,仪器进入清洗状态,等到传感器响应恢复到基线值后,可进行下一次进样与检测. 虚拟电子鼻系统结构原理如图 1(a) 所示,硬件实物如图 1(b) 所示.

1.2 检测气室设计

检测气室为长方体结构,一面上部开有二氧化碳传感器槽,另一面开有二氧化碳传感器通气口与 MOS 传感器槽,其底部开有圆柱形槽,构成气体反应室,反应室覆盖 MOS 传感器的敏感材料. 气体反应室内部形成微小空间,经色谱柱分离后的气体各组分经过进气口,从气体反应室的顶部垂直流向 MOS 传感器表面,并从侧壁连通的出口排出,以保证 MOS 传感器快速给出输出响应,并在短时间内恢复至基线. 其中,二氧化碳传感器选用英国 GSS 公司 SprintIR 系列的高速红外激光传感器,采样频率可达 20 Hz,功耗仅为 35 mW, $\varphi(\text{CO}_2)$ 测量范围为 1% ~ 20%,精确度为 70×10^{-6} . 氢气和甲烷传感器选用日本 FIGARO 公司 TGS813 系列的 MOS 传感器,其对可燃烧气体有着较好的灵敏度,对呼出气体中除氢气与甲烷之外的大部分成分没有明显响应.

检测气室另一侧壁开有测温孔(Pt100). 检测气室整体为金属材质,以保证较大的热惯性,顶面

开有控温模块装配孔,控温模块包含加热器与过温保护开关. 其中加热器与 Pt100 实现对检测气室的测温与控温,系统通电后,加热器对检测气室进行升温,温度传感器实时测量检测气室的温度作为反馈值,通过 PID 控温算法把温度控制在合适的恒定值,以尽可能抑制温度漂移对传感器输出造成的影响. 当温度过高时,保护开关自动断开以保护传感器不受损坏. 检测气室结构设计如图 2 所示.

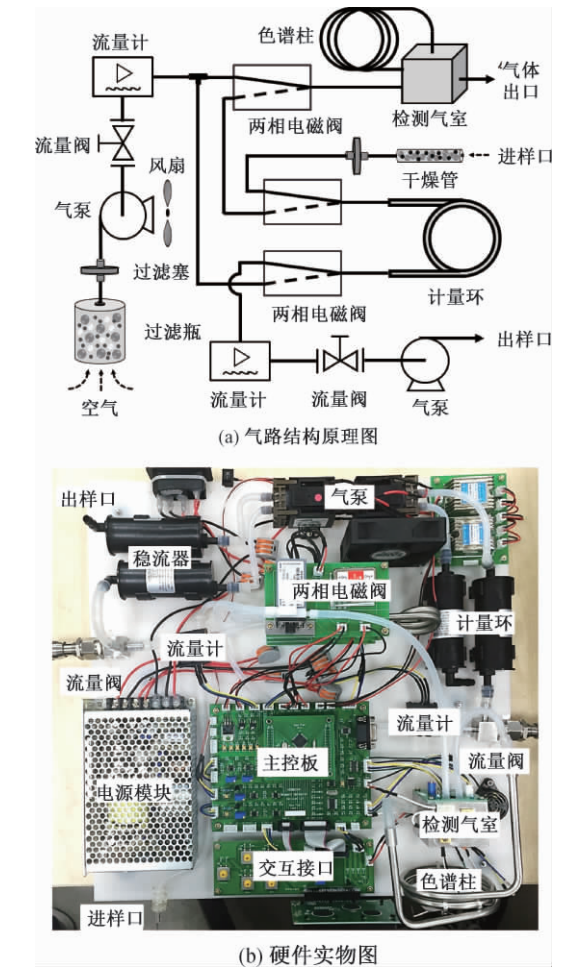


图 1 虚拟电子鼻系统

Fig. 1 Virtual electronic nose system

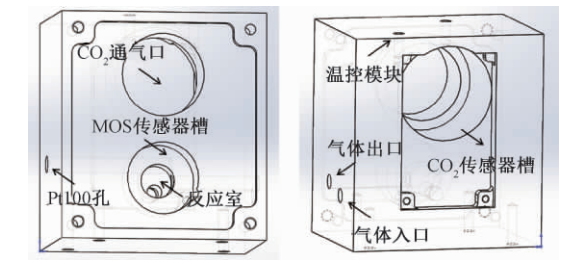


图 2 检测气室结构设计

Fig. 2 Structure design of gas detection chamber

1.3 标定实验与样本检测

根据一般人体呼出气体中 $\varphi(\text{CO}_2)$ 和胃肠道疾病病人呼出气体中 $\varphi(\text{H}_2)$ 和 $\varphi(\text{CH}_4)$ ^[10-11], 设

定虚拟电子鼻对 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 检测范围均为 $1 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$, 分辨率为 1×10^{-6} ; 对 $\varphi(\text{CO}_2)$ 检测范围为 $0.1\% \sim 10\%$, 分辨率为 0.1% . 笔者利用标准气体对传感器进行标定, 选用 $1\,000 \times 10^{-6}$ 的氢气与甲烷标准气体, 使用计量法配置高浓度梯度 ($200 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$)、中浓度梯度 ($20 \times 10^{-6} \sim 180 \times 10^{-6}$)、低浓度梯度 ($2 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$), 分别对传感器进行测试, 每种浓度重复测量 7 次, 每次检测提取峰值与基线并计算两者的差值, 7 次测量差值的平均值作为特征参数, 分析特征值与浓度梯度的相关性, 取相关系数 R^2 最优的拟合结果作为标定公式. 由于虚拟电子鼻受到环境与自身系统稳定性和随机噪声的影响, 需在首次通电或检测了一定数量的样本后, 使用特殊配置的标准气体(背景气体: 洁净空气), $\varphi(\text{H}_2) = 144 \times 10^{-6}$, $\varphi(\text{CH}_4) = 74 \times 10^{-6}$, $\varphi(\text{CO}_2) = 6.1\%$, 对仪器进行校准并修正标定公式.

笔者选择 SIBO 作为代表性的胃肠道疾病. SIBO 甲烷呼气试验一般服用乳果糖作为底物, 根据检测者体重计算服用底物量, 空腹服用底物 0.5 h 后开始测量, 3 h 内每隔 20 min 采集一次呼气样本, 共计 10 个样本^[12-13]. 使用仪器分别检测样本中 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 的修正值, 并绘制浓度随时间的变化曲线. 选取医院提供的健康人与 SIBO 病人的样本进行检测与分析, 对比两者的差异性, 初步搭建 SIBO 诊断模型.

2 结果与分析

2.1 温度与流量控制

检测气室温度与载气气路流量是影响虚拟电子鼻系统检测结果准确性和稳定性的两个关键因素. 控制检测气室温度恒定可避免呼出气体冷凝现象并抑制传感器输出响应的温度漂移. 经测试, 开机预热 2 h 后, 检测气室温度稳定在 $38\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$, MOS 传感器输出响应达到稳定状态, 基线漂移小于 50 mV. 系统通电后自动进入预热状态, 程序判断出温度稳定在设置的范围后, 允许系统进入主菜单. 在运行过程中, 当气室温度异常时, 程序自动跳入预热界面, 禁止其他所有操作. 气室控温与传感器基线漂移曲线如图 3 所示.

虚拟电子鼻系统传感器对氢气和甲烷混合气体输出响应为双峰结构, 经过色谱柱分离后, 氢气先从色谱柱中流出, 甲烷随后流出. MOS 传感器分别对氢气和甲烷产生响应, 响应峰值的时间点

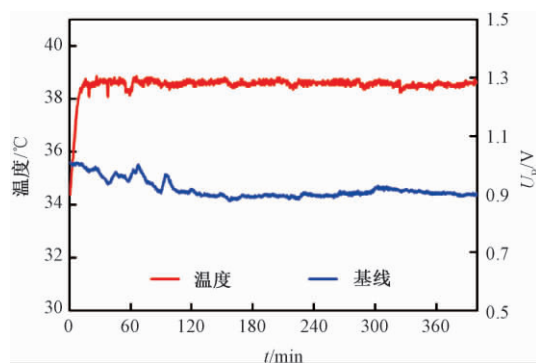


图 3 气室控温与传感器基线漂移曲线

Fig. 3 Temperature control of the gas chamber and baseline drift of sensor

代表检测的物质, 响应峰值的大小反应检测物质的浓度. 载气气路流量对 MOS 传感器输出响应和双峰结构有着显著影响, 分别设置 5 种不同的载气气路流量, 对 $\varphi(\text{H}_2) = 200 \times 10^{-6}$ (背景气体: 洁净空气) 的样本多次测量, 观察流量对传感器输出响应的影响, 如图 4 所示. 可以看出, 流速较大时, 出峰较快, 峰值响应较大, 但氢气峰与甲烷峰之间重叠较多, 即传感器在与氢气反应后, 未恢复基线时就与甲烷开始反应, 致使检测结果误差较大; 流速较小时, 两个特征峰分离较开, 但峰值响应较小, 恢复基线时间较长, 致使单次检测周期过长, 不利于大样本分析. 综合考虑检测准确性与检测周期, 设置当载气气路流量在 $60\text{ mL/min} \pm 3\text{ mL/min}$ 的范围内时, 允许仪器进入检测状态. 当仪器运行过程中载气气路流量异常时, 仪器显示错误界面, 需调整精密流量阀或检查气路, 使流量恢复正常后才能进行其他操作.

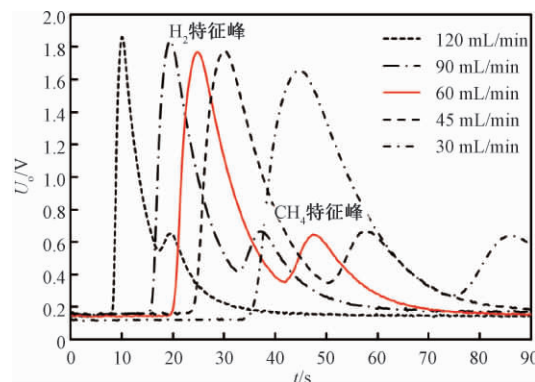


图 4 载气气路流量对传感器输出响应的影响

Fig. 4 Influence of carrier gas flow rate on sensor output response

2.2 二氧化碳浓度修正

人体呼吸节律过程中, 与血液中气体发生交换的肺泡气含有较多的代谢物质. 在采集样本时, 待测者一次呼气的不同阶段所含氢气、甲烷含量不

同, $\varphi(\text{H}_2)$ 检测值如图 5(b) (修正前) 所示. 可以看出, 测量结果可比性较差, 不利于诊断分析. 现阶段检测技术与设备对采气限制条件较多, 很难保证完全获取肺泡气, 从而增加操作复杂度并影响推广. 笔者设计的检测系统可同步测量样本中的 $\varphi(\text{CO}_2)$, 并对 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 检测值进行修正.

预设 $\varphi(\text{CO}_2)$ 期望值为 5.5% (该值为一般人体肺泡气二氧化碳体积分数). $\varphi(\text{CO}_2)$ 期望值除以 $\varphi(\text{CO}_2)$ 检测值后得到修正因子, 修正后的 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 等于 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 检测值乘以修正因子. 呼出气体中 $\varphi(\text{CO}_2)$ 与修正因子如图 5(a) 所示, 呼出气中的 $\varphi(\text{CO}_2)$ 和计算后得到的修正因子随不同的呼气阶段 (如死腔气体与肺泡气等) 呈周期性变化. $\varphi(\text{H}_2)$ 的二氧化碳修正结果如图 5(b) 所示, 呼出气中的 $\varphi(\text{H}_2)$ 随 $\varphi(\text{CO}_2)$ 的变化而变化, 修正后的 $\varphi(\text{H}_2)$ 被归一化到同一水平, 消除了不同呼气阶段造成的差异. 该修正方法有利于降低样本采集限制条件, 减少呼气采集等人为因素造成的误差, 使检测结果更具可比性, 为相关疾病的初筛与诊断提供更可靠的检测数据.

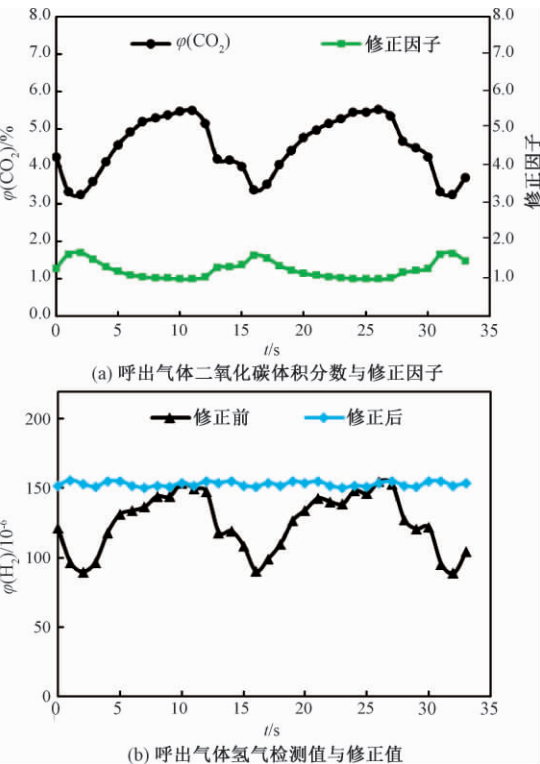


图 5 二氧化碳修正曲线
Fig. 5 Correction curve of CO₂

2.3 气体浓度梯度标定实验

对虚拟电子鼻系统 MOS 传感器进行标定, 甲烷浓度梯度响应曲线如图 6 所示. MOS 传感

器输出响应形成双峰曲线, 依次为氢气特征峰与甲烷特征峰, 双峰之间间隔较大, 氢气响应恢复基线后再与甲烷开始反应, 甲烷反应后快速恢复基线, 整体单次测量周期为 90 s. 氢气与甲烷特征峰位置重复性良好, 峰值与浓度呈明显正相关. 低浓度梯度响应与中高浓度梯度响应相比, 因为信噪比降低, 曲线更为粗糙, 甲烷特征峰区分不明显, 可通过单独增加放大倍数加以改进.

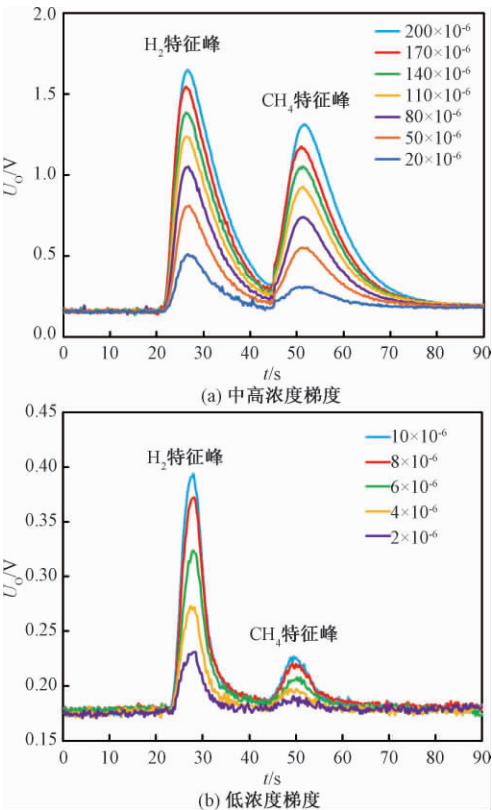


图 6 虚拟电子鼻氢气与甲烷浓度梯度响应曲线
Fig. 6 Response curves of H₂ and CH₄ concentration of virtual electronic nose

提取多次测量的传感器响应峰值作为特征参数, 氢气和甲烷的高浓度与低浓度梯度相关性分析分别如图 7 所示. 取相关系数 (R^2) 最优的拟合结果作为标定公式, 氢气标定公式为二次曲线, 甲烷标定公式为线性曲线, 4 组公式的 R^2 均大于 0.99, 线性拟合度良好. 测试样本时, 将传感器输出响应带入标定公式后可计算出 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 检测值. 根据人体呼出气体中 $\varphi(\text{CO}_2)$ 范围, 设定修正因子小于 4 时, 所测 $\varphi(\text{CO}_2)$ 有效, 并对 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 检测值进行修正. 虚拟电子鼻系统对 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 的检测范围均为 $1 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$, 分辨率为 1×10^{-6} , 满足一般患者呼出气内 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 所需检测范围和灵敏度.

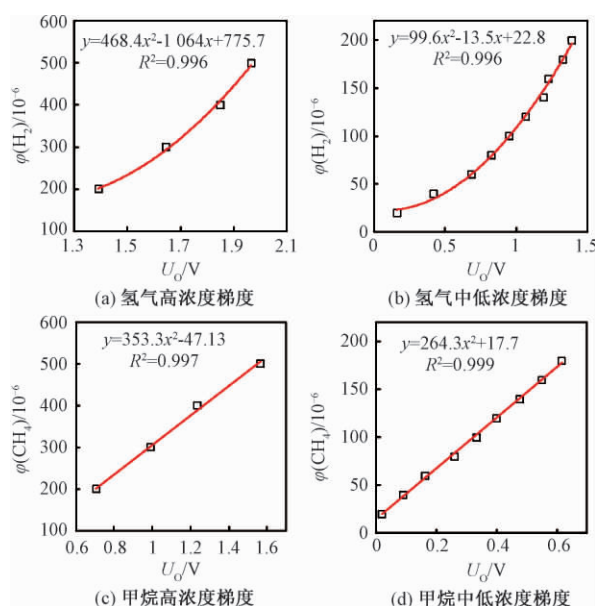


图7 虚拟电子鼻响应与浓度梯度相关性分析

Fig.7 Correlation analysis between responses of virtual electronic nose and concentration gradient

2.4 诊断模型

选择 SIBO 作为代表性的胃肠道疾病,选取健康人与 SIBO 病人的样本进行检测与分析.检测者在空腹时根据自身体重服用一定量的乳果糖,3 h 内采集 10 次样本,使用仪器分别检测样本中 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 的修正值,绘制浓度随时间的变化曲线,建立 SIBO 诊断模型,包含检测数据、模型分析、参数设置等功能的上位机软件界面如图 8 所示.健康人小肠段中细菌较少,乳果糖不被消化吸收, $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 维持在基线水平,1~2 h 后,乳果糖到达结肠段被细菌分解产生氢气,产甲烷菌结合氢气与二氧化碳产生甲烷, $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 显著上升(对照组).SIBO 病人的曲线趋势主要分为单峰模型和双峰模型.单峰模型中, $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{H}_2) + \varphi(\text{CH}_4)$ 相较于基础值

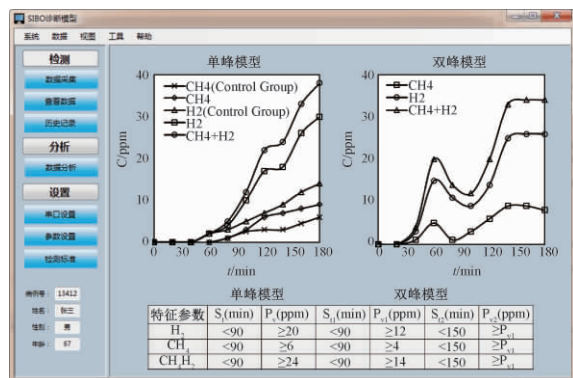


图8 SIBO 诊断模型与软件界面

Fig.8 Software interface with diagnosis models for SIBO

至少分别上升了 20×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 24×10^{-6} ,且起始上升时间(S_1)在 90 min 之前.双峰模型中,首次出现峰(P_{v1})的时间点(S_{11})至少在 90 min 之前, $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{H}_2) + \varphi(\text{CH}_4)$ 相较于基础值至少分别上升了 12×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 14×10^{-6} ,且短暂回落基线后出现峰值更高的结肠峰(P_{v2}).

此外,如果在服用乳果糖之前, $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 的基础值分别大于 20×10^{-6} 、 10×10^{-6} ,且每隔 20 min 连续测 3 次的 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 均大于 20×10^{-6} 、 10×10^{-6} ,则也判断为 SIBO 阳性.但如果较高的 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 基础值在 1 h 内有显著的下降,则考虑为禁食不充分,需 3~5 d 后禁食重新测量.

3 讨论

本研究设计了基于虚拟电子鼻的甲烷氢呼气胃肠道功能检测系统,使用标准气体标定传感器,并分析输出响应特征值与浓度梯度相关性,得出标定公式,选用实际呼气样本验证仪器准确性与稳定性,并分析健康人与 SIBO 病人呼气中 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CO}_2)$ 曲线的差异,初步建立 SIBO 诊断模型.与现有设备和技术相比,该系统具有以下特点与优势:

(1) $\varphi(\text{CO}_2)$ 的同步检测与修正.根据 $\varphi(\text{CO}_2)$ 浓度修正后的 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 被归一化到同一水平,消除了不同呼气阶段造成的差异,减少呼气采集等人为因素造成的误差,为相关疾病的初筛与诊断提供更可靠的检测数据;

(2) 独特的检测气室结构.样本中各组分从气体反应室的顶部垂直流向 MOS 传感器表面,并从侧壁连通的出气口排出,MOS 传感器快速给出输出响应,并在短时间内恢复基线,单次检测周期较短;

(3) 精确的气路流量控制.设置最佳的进样流量使样本短时间内自动充满计量环.设置最优的载气流量使氢气与甲烷特征峰相互分离无重叠,且在短时间内恢复基线,进一步缩短单次检测周期,以满足临床大样本量的检测需求;

(4) 利用仪器搭建诊断模型.仪器实现无创、快速检测呼出气体中 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$,准确性与稳定性良好.载气为过滤后的空气,无需特殊高纯气体,减少气瓶、压力转换与控制等部件的体积与复杂度,提高使用安全性.整体操作简便,用户交互友好,分析实际样本初步搭建 SIBO

诊断模型.

未来可进一步增加健康人与病人检测样本量,拓展胃肠道疾病检测种类,增加检测标志物,实现一体化多疾病综合检测系统,建立更为丰富智能的诊断模型,通过大数据分析制定疾病诊断标准.由此搭建胃肠道疾病检测中心或联合大型医院与社区医院形成胃肠道疾病诊疗网络,实现云平台数据共享、实时在线诊断等信息交互功能.

4 结论

呼气试验是一种日渐流行的胃肠道功能检测方法,在用于诊断 SIBO 等胃肠道疾病有着广泛的应用.笔者介绍了一种基于虚拟电子鼻的胃肠道功能检测系统,可检测人体呼出气体中 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 和 $\varphi(\text{CO}_2)$.由过滤后的室内空气作为载气,持续清洗色谱柱与检测气室,检测气室配有测温与控温模块,维持气室温度为 $38\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$,使传感器基线漂移小于 50 mV .自动进样并切换两相三通阀后,计量环中的待测样本被载气推入色谱柱进行分离,混合气体中的各组分分别被传感器检测.虚拟电子鼻经过标准气体标定后,分析输出响应与浓度梯度的相关性,取相关系数(R^2)最优的拟合结果作为标定公式,由此计算得出 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$,并可根据 $\varphi(\text{CO}_2)$ 进行修正,消除死腔气体的影响.该系统对 $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 检测范围均为 $1 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$,分辨率可达 1×10^{-6} .对健康人与病人样本进行分析,建立 SIBO 诊断模型.笔者设计的检测系统具有特异性高、重复性与稳定性良好、无创且操作便捷等优势,在未来可用于大规模的临床与家庭病人的数据采集与诊断分析.

参考文献:

- [1] YANG C Y, CHANG C S, CHEN G H. Small-intestinal bacterial overgrowth in patients with liver cirrhosis, diagnosed with glucose H_2 or CH_4 breath tests [J]. Scandinavian journal of gastroenterology, 1998, 33 (8): 867 – 871.
- [2] GASBARRINI A, LAURITANO E C, GABRIELLI M, et al. Small intestinal bacterial overgrowth: diagnosis and treatment [J]. Digestive diseases, 2007, 25 (3): 237 – 240.
- [3] RIORDAN S M, MCLVER C J, DUNCOMBE V M, et al. Bacteriologic analysis of mucosal biopsy specimens for detecting small-intestinal bacterial overgrowth [J]. Scandinavian journal of gastroenterology, 1995, 30 (7): 681 – 685.
- [4] SUNG H J, PAIK C N, CHUNG W C, et al. Small intestinal bacterial overgrowth diagnosed by glucose hydrogen breath test in post-cholecystectomy patients [J]. Journal of neurogastroenterology & motility, 2015, 21 (4): 545 – 551.
- [5] LIN E C, MASSEY B T. Scintigraphy demonstrates high rate of false-positive results from glucose breath tests for small bowel bacterial overgrowth [J]. Clin Gastroenterol Hepatol, 2016, 14 (2): 203 – 208.
- [6] PIMENTEL M, CHOW E J, LIN H C. Normalization of lactulose breath testing correlates with symptom improvement in irritable bowel syndrome: a double-blind, randomized, placebo-controlled study [J]. Am J Gastroenterol, 2003, 98 (2): 412 – 419.
- [7] WALTERS B, VANNER S J. Detection of bacterial overgrowth in IBS using the lactulose H_2 breath test: comparison with ^{14}C -D-xylose and healthy controls [J]. Am J Gastroenterol, 2005, 100 (7): 1566 – 1570.
- [8] REIS J C, MORAIS M B, OLIVA C A, et al. Breath hydrogen test in the diagnosis of environmental enteropathy in children living in an urban slum [J]. Dig Dis Sci, 2007, 52 (5): 1253 – 1258.
- [9] MENDOZA E, CRISMATT C, MATOS R, et al. Diagnosis of small intestinal bacterial overgrowth in children: the use of lactulose in the breath hydrogen test as a screening test [J]. Biomedica, 2007, 27 (3): 325 – 332.
- [10] COSTA M B, AZEREDO J I L, MARCIANO R D, et al. Evaluation of small intestine bacterial overgrowth in patients with functional dyspepsia through H_2 breath test [J]. Arq Gastroenterol, 2012, 49 (4): 279 – 283.
- [11] KOROTKOVA O V, SALINAS Y E, VASILIEVA E A, et al. Hydrogen respiratory test: pilot examinations for evaluation of the small intestinal colonization by normal microflora [J]. Bull Exp Biol Med, 2013, 154 (6): 818 – 820.
- [12] LUPASCU A, GABRIELLI M, LAURITANO E C, et al. Hydrogen glucose breath test to detect small intestinal bacterial overgrowth: a prevalence casecontrol study in irritable bowel syndrome [J]. Alimentary pharmacology & therapeutics, 2005, 22 (11/12): 1157 – 1160.
- [13] SAAD R J, CHEY W D. Breath testing for small intestinal bacterial overgrowth: maximizing test accuracy [J]. Clin gastroenterol hepatol, 2014, 12 (12): 1964 – 1972.

(下转第 52 页)

文章编号: 1671-6833(2019)06-0038-05

Pd 掺杂 ZnO 材料的制备及其对 NO₂ 气敏性能研究

曹晨璐, 曹春梅, 郭美圆, 卢启芳, 詹自力, 高 健

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 以含 Zn 的金属有机骨架材料作为模板, 通过热处理方法制备出颗粒分布相对均匀的 ZnO 纳米材料(颗粒尺寸大小 < 200 nm), 分析比较了该 ZnO 半导体纳米材料及其 Pd 掺杂量质量分数分别为 0.5%、1% 和 2% 的 Pd_{x%}/ZnO($x = 0.5, 1.0, 2.0$) 纳米材料对 NO₂ 气体的传感性能. 研究表明, 贵金属 Pd 的引入及 ZnO 载体颗粒度的降低均有利于提高 Pd/ZnO 纳米材料对 NO₂ 的灵敏度和选择性; Pd_{1%}/ZnO 纳米材料对体积分数为 25×10^{-6} NO₂ 的灵敏度值为 46.6, 高于纯 ZnO、Pd_{0.5%}/ZnO 和 Pd_{2%}/ZnO 对 NO₂ 的灵敏度值, 其最佳工作温度为 235 ℃, 且当 NO₂ 体积分数降至 5×10^{-6} 时, 该样品仍对 NO₂ 具有较好响应.

关键词: Pd/ZnO; 金属有机骨架; NO₂; 气体传感器; 气敏性

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.012

0 引言

金属氧化物半导体气体传感器因其具有体积小、成本低、监测灵敏等特点, 而被作为气敏传感材料用于 NO₂ 气体的监测和传感性能研究^[1]. 常用的金属氧化物主要包括 ZnO、TiO₂、SnO₂、WO₃ 和 In₂O₃ 等. 作为一种重要的 n 型半导体气敏材料^[2-4], ZnO 具有良好的电子迁移率、化学稳定性和热稳定性等特点^[5], 使其在化学传感器、光催化、太阳能电池和超级电容器等领域均有广泛应用^[6].

Rai 等^[1]制备出一种在常温下对 NO₂ 气体的响应值明显高于 CO、乙醇和乙醛的花状形貌 ZnO, 并阐释了其传感机理. Li 等^[7]以合成的 ZnO 纳米线为敏感材料, 金属单壁碳纳米管为电极, 开发出一种新型室温电阻式 NO₂ 气体传感器, 与传统 ZnO/Au 传感器相比, ZnO/m-SWCNT 传感器对 NO₂ 的传感响应更好. Zhao 等^[8]制备出纳米线结构的二硫化钼/氧化锌复合材料, 发现其对 NO₂ 气体具有较好的气敏性能.

除了改变 ZnO 气敏材料的形貌及结构可提高气敏性能之外, 采用贵金属(Pd, Ag, Pt 或 Au)/ZnO 形式的纳米复合材料也是一种提高 ZnO 材料传感性能的常见策略^[9-12].

此外, 金属有机骨架材料(MOFs)作为一种新型多孔材料, 因其所具有独特的孔/笼结构而受到研究者极大关注. 该类材料的特点在于金属原子主要通过有机配体的化学键合, 使得金属原子与配体按照一定规律规整排列, 实现金属原子在材料结构中的均匀排布^[13].

利用金属氧化物 ZnO 和金属有机骨架材料各自所具有的优势, 笔者合成出一种含 Zn 的金属有机骨架材料并以其作为前驱体, 通过热处理方法制备出颗粒分布相对均匀的 ZnO 材料(颗粒尺寸大小 < 200 nm), 并以其作为载体分别获得金属 Pd 不同掺杂量的 Pd_{x%}/ZnO($x = 0.5, 1.0, 2.0$) 纳米复合材料, 研究该金属氧化物复合材料对 NO₂ 气体的气敏响应性能并探讨其可能的气敏传感过程.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸锌(AR, 沪试), 二甲基咪唑(AR, 麦克林), 甲醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇(AR, 天津市凯通化学试剂有限公司), 蒸馏水.

采用德国 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, CuK α 辐射, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$,

收稿日期: 2018-12-20; 修订日期: 2019-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21808211); 河南省自然科学基金项目(162300410256)

通信作者: 高健(1980—), 男, 辽宁辽阳人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事新型气敏材料制备、开发及其动态原位传感过程研究, E-mail: gaojian@zzu.edu.cn.

40 kV, 40 mA) 测定产品的结构与物相, 扫描速度 12°/min, 扫描范围为 20°~80°.

采用美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 450 扫描电子显微镜及 Talos F200 s 型透射电子显微镜 (TEM, 200 kV) 观察产物的形貌与尺寸. 使用河南汉威电子股份有限公司生产的气敏测试系统进行气敏性能测试.

1.2 ZnO 载体的制备

称取 6.5 g 二甲基咪唑, 置于容积为 100 mL 的烧杯中, 加入 40 mL 无水甲醇, 充分搅拌, 使二甲基咪唑溶解. 称取 3.0 g Zn(NO₃)·6H₂O, 置于容积为 100 mL 的烧杯中, 加入 40 mL 无水甲醇, 充分搅拌, 使 Zn(NO₃)·6H₂O 溶解. 将溶解完的上述两种溶液混合继续搅拌 8 h, 用无水甲醇作为洗涤液进行离心洗涤, 然后在 80 °C 下真空干燥 7 h, 700 °C 煅烧 6 h, 得到白色粉末 ZnO^[13].

1.3 Pd_{x%}/ZnO 材料的制备

取 200 mg ZnO 于适量乙醇的烧杯中, 按金属 Pd 质量分数分别为 0.5%、1%、2% 的含量称取相当量的 PdCl₂ 并加入到该烧杯中, 超声 1 h 后离心干燥, 400 °C 煅烧 4 h, 升温速率 2 °C/min, 分别得到 Pd_{0.5%}/ZnO、Pd_{1%}/ZnO 和 Pd_{2%}/ZnO 样品.

1.4 气体传感器的制备及性能测试

制备旁热式气敏元件, 一般步骤为: ZnO 材料粉未经研磨制成浆状物并将该材料均匀涂覆到带有 Pt 线圈的 Al₂O₃ 陶瓷管上, 60 °C 干燥 12 h, 接着在 400 °C 条件下煅烧 2 h. 之后, 在陶瓷管中插入 Ni-Cr 加热丝, 以控制器件工作温度. 气敏元件经老化后, 即可进行气敏测试. 采用静态配气法, 在测试软件为 HW-30 A (河南炜盛) 的测试装置上进行测试. 半导体传感器的灵敏度 S 是表征由目标气体浓度变化所引起的器件电阻变化程度的物理量. 定义元件的灵敏度为 $S = R_a/R_g$ (或 R_g/R_a), R_a 与 R_g 分别为元件在空气和被测气体中的电阻.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为以金属有机骨架材料为模板经热处理得到的金属氧化物 ZnO 的 XRD 谱图. 从图 1 可以看出, 样品的衍射峰分别对应于金属氧化物 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201) 晶面且其对应的衍射角分别为 31.7°、34.5°、36.3°、47.6°、56.6°、62.9°、66.4°、68.0°、69.1°, 经与标准卡片 (PDF # 36-

1451) 对照可确定, 所得到是具有六方纤锌矿结构的金属氧化物 ZnO.

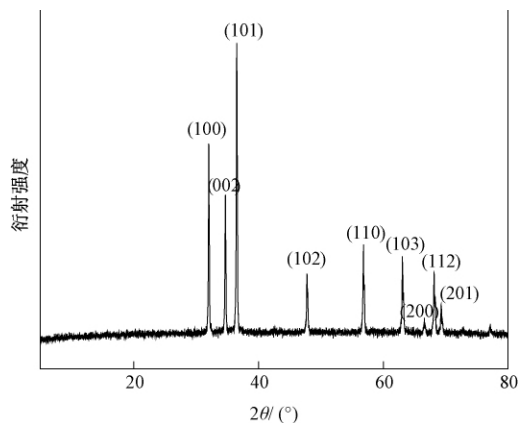
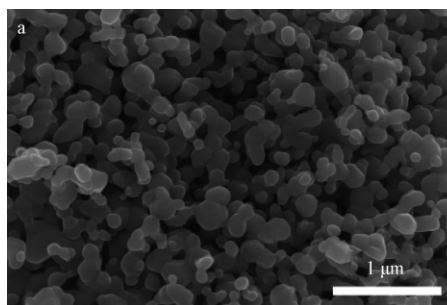


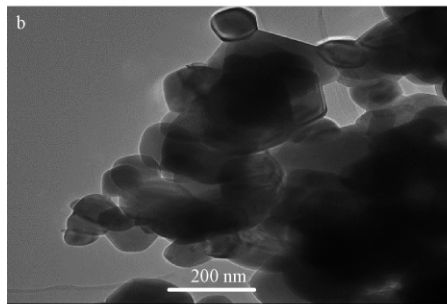
图 1 以金属有机骨架材料为模板合成出的金属氧化物 ZnO 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the ZnO using metal-organic framework material as precursor

图 2 为以金属有机骨架材料为模板合成出的金属氧化物 ZnO 的 SEM 图 (a) 及 Pd_{1%}/ZnO 的 TEM 图 (b). 从图 2 可以看出, ZnO 颗粒分布相对较为均匀, 其颗粒尺寸大小 < 200 nm.



(a) ZnO 的 SEM 图



(b) Pd_{1%}/ZnO 的 TEM 图

图 2 以金属有机骨架材料为模板合成出的金属氧化物 ZnO 的 SEM 图和 Pd_{1%}/ZnO 的 TEM 图

Fig. 2 SEM pattern of the ZnO synthesized with metal-organic framework precursor and TEM pattern of Pd_{1%}/ZnO

图 3 为以金属有机骨架材料为模板合成的 Pd_{1%}/ZnO 的 TEM 图片. 从图 3 可以看出, 贵金属 Pd 在 ZnO 表面分布相对均匀.

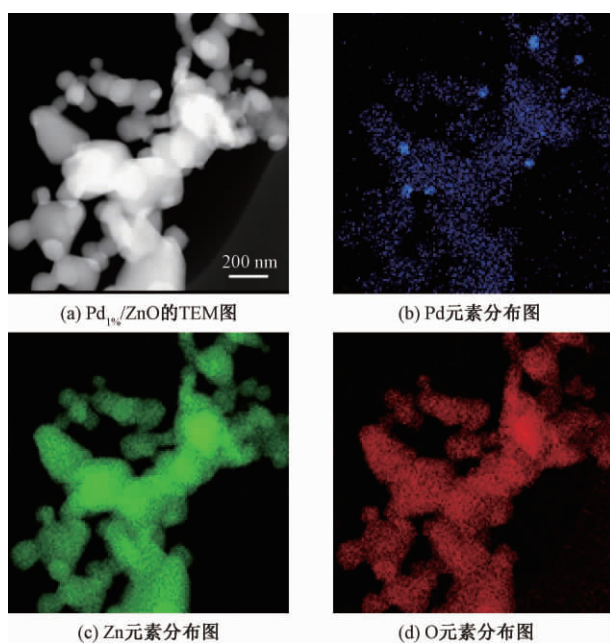


图3 以金属有机骨架材料为模板合成 $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ 的 TEM 图 (a) 及元素分布图 (b)、(c)、(d)
Fig.3 (a) TEM spectroscopy pattern of the ZnO synthesized with metal-organic framework precursor and Element distribution pattern of $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ (b)、(c)、(d)

图4为以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ 的拉曼谱图. 由图4可知, 相比于 ZnO 拉曼谱图, $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ 样品在 650 cm^{-1} 处有 Pd 的谱峰出现, 这说明 Pd 金属原子已被成功负载到 ZnO 载体表面.

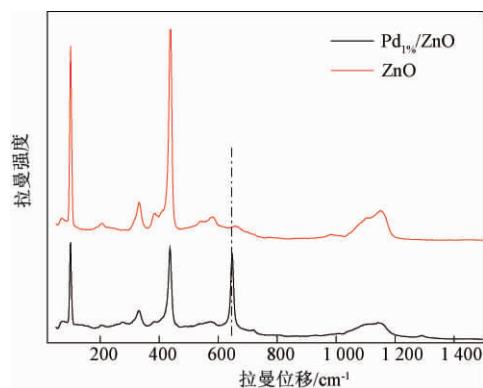


图4 以金属有机骨架材料为模板合成 ZnO 及 $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ 的拉曼谱图
Fig.4 Raman spectroscopy pattern of the ZnO synthesized with metal-organic framework precursor and $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$

2.2 气敏性能分析

图5为以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及金属 Pd 不同掺杂量的 ZnO 纳米材料在不同工作温度下对体积分数为 2.5×10^{-5} NO_2 的气敏性能. 研究结果表明, 载体 ZnO 本身对体积分

数为 2.5×10^{-5} 的 NO_2 气体具有响应, 且随工作温度升高, 载体 ZnO 对 NO_2 气体的灵敏度呈先增加后降低的趋势. 工作温度为 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 载体 ZnO 对 NO_2 的灵敏度最高为 34.4. 与 ZnO 相比较而言, $\text{Pd}_{x\%}/\text{ZnO}$ 对体积分数为 2.5×10^{-5} NO_2 气体灵敏度明显提高, 且随工作温度升高也呈先增加再降低的气体响应趋势. 金属 Pd 的引入可明显提升 ZnO 复合材料对 NO_2 气体的响应, 且当金属 Pd 掺杂量为 1% 时, 该金属氧化物复合材料对 NO_2 具有更好气敏性能. $235\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其灵敏度为 46.6, 高于 $\text{Pd}_{0.5\%}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Pd}_{2\%}/\text{ZnO}$ 纳米复合材料对 NO_2 的气敏响应.

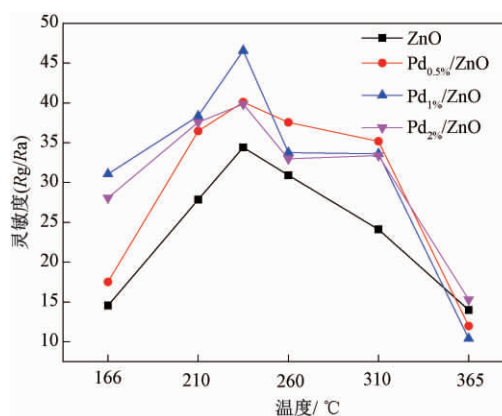


图5 以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 $\text{Pd}_{x\%}/\text{ZnO}$ 材料在不同工作温度下对体积分数为 2.5×10^{-5} NO_2 气体的最佳工作温度曲线

Fig.5 The optimum working temperature curves of ZnO materials synthesized by metal organic framework as template and $\text{Pd}_{x\%}/\text{ZnO}$ to volume fraction 2.5×10^{-5} nitrogen dioxide vapor

其原因可能是随着金属 Pd 掺杂量逐渐增加, ZnO 表面的氧空位及活性位点相应增多, 促使 NO_2 气体分子在 Pd/ZnO 表面的吸附-脱附过程加快, 提高了 Pd/ZnO 复合材料对 NO_2 气体的气敏响应性能. 而当金属 Pd 掺杂量进一步增加到 2% 时, 因金属 Pd 颗粒相互间可能发生的团聚现象, 使得其在载体 ZnO 表面会以更大尺寸的金属簇形式存在, 导致活性位点相对减少且响应程度出现降低.

图6为以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 载体及 $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ 对不同浓度 NO_2 的响应-恢复曲线. 结果表明, 在工作温度 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, ZnO 载体及 $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ 对体积分数为 $5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 范围内的 NO_2 气体均有气敏传感性能, 且当 NO_2 气体浓度达到 50×10^{-6} 时, 样品对 NO_2 气体的响应-恢复时间小于 5 s.

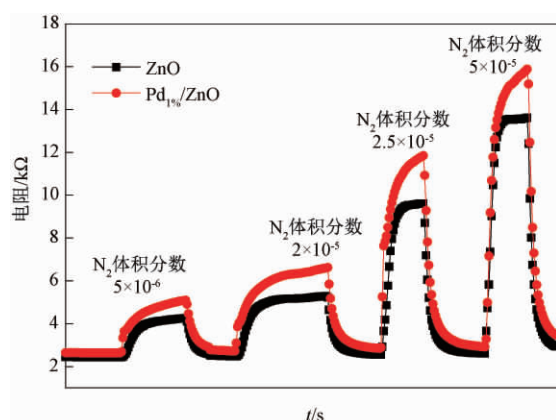


图6 以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 Pd_{1%}/ZnO 对不同体积分数 NO₂ 的响应-恢复曲线

Fig. 6 Response and recovery curves of different concentrations of NO₂ in ZnO synthesized by metal organic framework precursor and Pd_{1%}/ZnO

图7为以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 Pd_{1%}/ZnO 在工作温度(235℃)下对不同组分气体的气敏选择性。测试结果表明,载体 ZnO 及 Pd_{1%}/ZnO 复合材料虽对乙醇、丙酮、乙醚均有气敏响应但其灵敏度很低。其中,载体 ZnO 对乙醇、丙酮和乙醚的灵敏度值分别仅为 2.1、2.0 和 1.3,但对 NO₂ 的灵敏度却为 34.4,说明载体 ZnO 对 NO₂ 气体具有较高单一选择性。而对于 Pd_{1%}/ZnO 来说,虽该复合材料也表现出类似载体 ZnO 对 NO₂ 气体的单一选择性,但由于金属 Pd 的引入使其对 NO₂ 气体的气敏程度提升,灵敏度值有明显增加并达到 46.6,对 NO₂ 气体具有更好的气敏响应性能。

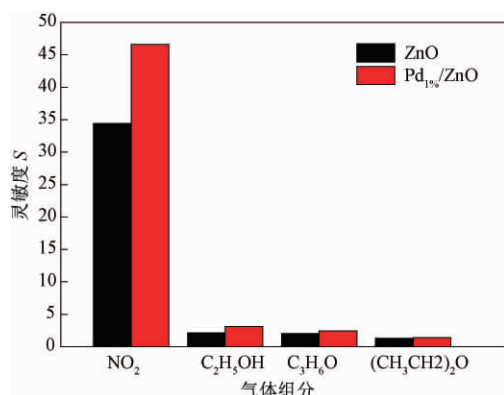


图7 以金属有机骨架材料为模板合成的 ZnO 及 Pd_{1%}/ZnO 对不同组分气体的气敏选择性

Fig. 7 Gas-sensing selectivity of ZnO Synthesized by metal organic framework precursor and Pd_{1%}/ZnO

2.3 气敏机理分析

对 ZnO 气体传感器而言,气体分子与 ZnO 表面相互作用会引起电变化,且电变化以电压/电

流/电阻形式可反映出被测气体的浓度变化。当 ZnO 暴露在空气中,空气中的氧分子吸附在材料表面,成为化学吸附氧 (O_2^- , O^- , O^{2-}),从而形成一个空间电荷层,ZnO 气敏元件则表现为电阻上升。当氧化性气体 NO₂ 吸附在 ZnO 表面,会与 ZnO 表面的吸附氧反应或直接吸附在 ZnO 表面并形成 NO₂⁻,在氧空位缺陷表面的 NO₂ 很容易发生解离吸附,生成 O 和 NO,最终导致材料电阻增加。ZnO 的传感特性取决于温度且响应随温度升高而增加。这是因为,ZnO 表面电子数目会随温度升高而增加,促使氧和 NO₂ 分子捕获 ZnO 表面的电子,导致电阻增大,灵敏度值提升。但当工作温度进一步升高(>235℃),灵敏度却呈下降趋势,其原因在于可吸附 NO₂ 的活性位数量减少^[1]。

Pd 的引入可明显提高 Pd/ZnO 纳米材料对 NO₂ 的气敏性能,我们认为其原因在于:金属 Pd 具有促进氧的吸附和脱附能力,可促进 NO₂ 气体分子在 Pd/ZnO 颗粒表面发生电子转移,引起颗粒表面阻值变化。此外,金属 Pd 与半导体金属氧化物 ZnO 之间存在的电子效应,也使得金属 Pd 的引入有利于耗尽层宽度进一步增加,从而提高了 Pd/ZnO 复合材料对 NO₂ 的气敏响应程度。

3 结论

(1) 以含 Zn 的金属有机骨架材料为模板,通过热处理方法制备出颗粒尺寸大小分布相对均匀的 ZnO 材料(颗粒尺寸大小 <200 nm)。

(2) 金属 Pd 的引入可明显提高 Pd/ZnO 复合材料对 NO₂ 的气敏响应性能。Pd_{1%}/ZnO 纳米材料对体积分数为 2.5×10^{-5} NO₂ 的灵敏度值为 46.6,高于纯 ZnO、Pd_{0.5%}/ZnO 和 Pd_{2%}/ZnO 对 NO₂ 的灵敏度值。

(3) 在最佳工作温度(235℃)条件下,当 NO₂ 体积分数降至 5×10^{-6} 时,Pd_{1%}/ZnO 纳米复合材料对 NO₂ 仍可表现出不错的气敏响应性能。

参考文献:

- [1] RAI P, RAJ S, KO K J, et al. Synthesis of flower-like ZnO microstructures for gas sensor applications [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2013, 178: 107 - 112.
- [2] ZHANG J, WANG S R, WANG Y, et al. ZnO hollow spheres: Preparation, characterization, and gas sensing properties [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2009, 139: 411 - 417.
- [3] 孟占昆,潘国峰,侯庆忠,等. 基 Al 掺杂 ZnO 的丙

- 酮气敏传感器以及紫外光激发对其气敏性能的影响[J]. 传感技术学报, 2016, 29(6): 797–801.
- [4] LIU C, WANG B Q, LIU T, et al. Facile synthesis and gas sensing properties of the flower-like NiO-decorated ZnO microstructures [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2016, 235: 294–301.
- [5] 樊慧庆, 马龙涛, 黄丽梅, 等. 氧化锌-一维纳米棒的低温制备及其气敏性能 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(3): 52–55.
- [6] ZHANG J, WANG S R, WU S H, et al. Hierarchically porous ZnO architectures for gas sensor application [J]. Crystal growth & design, 2009, 9(8): 3532–3537.
- [7] LI X, WANG J, XIE D, et al. Enhanced p-type NO₂-sensing properties of ZnO nanowires utilizing CNTs electrode [J]. Materials letters, 2017, 206: 18–21.
- [8] ZHAO S F, WANG G J, LIAO J C, et al. Vertically aligned MoS₂/ZnO nanowires nanostructures with highly enhanced NO₂ sensing activities [J]. Applied surface science, 2018, 456: 808–816.
- [9] WANG Z H, TIAN Z W, HAN D M, et al. Highly sensitive and selective ethanol sensor fabricated with in-doped 3DOM ZnO [J]. ACS appl mater interfaces, 2016, 8(8): 5466–5474.
- [10] YAS A H, AHMAD U, AHMED A I, et al. Synthesis, characterization and acetone gas sensing applications of Ag-doped ZnO nanoneedles [J]. Ceramics international, 2017, 43(9): 6765–6770.
- [11] WEI N, CUI H Z, WANG X Z, et al. Hierarchical assembly of In₂O₃ nanoparticles on ZnO hollow nanotubes using carbon fibers as templates: Enhanced photocatalytic and gas-sensing properties [J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 498: 263–270.
- [12] LUO Y, ZHANG C, ZHENG B, et al. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: a review [J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42: 20386–20397.
- [13] YIN Y Z, HU B, LI X L, et al. Pd@zeolitic imidazolate framework-8 derived PdZn alloy catalysts for efficient hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. Applied catalysis B: environmental, 2018, 234: 143–152.

Synthesis, Characterization and Nitrogen Dioxide Gas Sensing Applications of Pd Doped ZnO Material

CAO Chenlu, CAO Chunmei, GUO Meiyuan, LU Qifang, ZHAN Zili, GAO Jian

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Nano-sized ZnO materials were prepared using the porous structure of metal-organic frameworks (MOFs) material as the precursor, and the sensing performance of this ZnO-based semiconductor nano-material with different ratios 0.5%、1%、2% of Pd (Pd_x/ZnO , $x=0.5, 1.0, 2.0$) for the different concentrations of NO₂ gas was studied. The sensitivity value of $\text{Pd}_{1\%}/\text{ZnO}$ nanomaterials to volume fraction 2.5×10^{-5} volume fraction NO₂ was 46.6 higher than that of pure ZnO, $\text{Pd}_{0.5\%}/\text{ZnO}$ and $\text{Pd}_{2\%}/\text{ZnO}$ for NO₂. The optimum operating temperature was 235 °C, and when the NO₂ concentration was reduced to volume fraction 5×10^{-6} , the sample still could have gas sensing performance.

Key words: Pd/ZnO; metal-organic framework; nitrogen dioxide; gas sensor; gas sensibility

文章编号: 1671-6833(2019)06-0043-04

用于硫化氢快速检测的声表面波传感器设计

刘雪莉^{1,2}, 张玉凤¹, 梁 勇¹, 李俊红¹, 王 文¹

(1. 中国科学院声学研究所 超声技术中心, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 电子电气与通信工程学院, 北京 101408)

摘 要: 将三乙醇胺针对硫化氢(H_2S)的特异选择性吸附与声表面波传感技术的快速与高灵敏响应特点相结合,提出了一种基于声表面波的硫化氢快速检测技术.利用滴涂方法实验制备了在声表面波传播路径表面沉积三乙醇胺的延迟线型传感器件,并结合差分鉴相电路,研制出新型 SAW 硫化氢气体传感系统样机.实验结果表明:所研制的声表面波硫化氢传感器具有快速响应(≤ 29.9 s)、高灵敏度($2.81 \text{ mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^3$)和较低的检测下限(0.21 mg/m^3)的特点,在硫化物快速监测应用领域具有良好的应用前景.

关键词: 声表面波; 三乙醇胺; 延迟线; 鉴相器; 硫化氢传感器

中图分类号: TN384

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.006

0 引言

目前典型硫化氢传感器类型包括金属氧化物传感器、光谱学传感器及电化学传感器等.其中,金属氧化物传感器响应快、灵敏度高,但由于工作温度高,导致其寿命短.光谱学传感器精度高、稳定性好,但体积大,成本高.电化学传感器在响应速度、灵敏度上面临较大问题^[1].相对于上述气体传感技术,声表面波(surface acoustic wave, SAW)气体传感器以其高灵敏度、快速响应、小体积的特点,越来越受到相关研究者的重视^[2-3].

典型的 SAW 气体传感器如图 1 所示,主要由谐振器或延迟线型的 SAW 传感器件和沉积在器件表面 SAW 传播路径上的选择性气敏薄膜材料组成.气敏薄膜对待测气体分子的物理性可逆吸附直接作用于传播声波,导致其传播速度发生相应变化,通过测量其频率或者相位信息即可实现对气体的检测.显然,在 SAW 气体传感器研究中,气敏薄膜材料直接决定了对待测气体的定性识别与灵敏度,而 SAW 传感器件及相应电路的稳定性则决定了传感器的稳定性与检测下限等指标.

那么,在基于 SAW 技术的硫化氢传感器研究

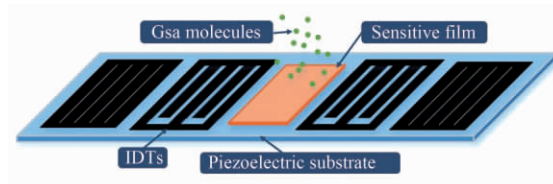


图 1 SAW 气体传感器

Fig. 1 SAW gas sensor with sensitive film

中,其研究重点在于对硫化氢具有选择性高灵敏度的气敏材料的选取与制备以及高稳定性传感电路设计.笔者采用石英微天平(QCM)技术对聚异戊二烯、全氟磺酸、酞菁锰(Mn-pht)、聚偏二氟乙烯、Tenax、聚二甲基硅烷(PDMS)、三乙醇胺(TEA)、巯基己醇、酞菁镁(Mg-pht)、四水合氟化四甲基胺(TMFA)等多种膜材料在检测硫化氢的性能方面进行比较.结果表明:三乙醇胺的选择系数、灵敏度和稳定性等均占明显优势^[4-5].

因此,笔者采用三乙醇胺作为硫化氢气敏材料,沉积于 SAW 传感器件的声传播路径,并结合具有高稳定性的差分鉴相电路,研制一种快速、高灵敏度的新型 SAW 硫化氢传感器,并通过搭建实验平台,对其性能进行评价.

收稿日期: 2018-12-29; 修订日期: 2019-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11774381)

作者简介: 刘雪莉(1994—),女,山东潍坊人,中国科学院声学研究所博士研究生,研究方向为信号与信息处理.

通信作者: 王文(1976—),男,湖南沅江人,中国科学院声学研究所研究员,博士,博士生导师,主要从事声表面波信息处理及传感技术研究, E-mail: wangwenwq@mail.ioa.ac.cn.

1 实验设计

1.1 声表面波传感器

图 2 的 SAW 传感器采用基于 Y 切石英压电基底的工作频率为 200 MHz 的 SAW 延迟线型传感器件结构. 在器件结构设计中采用了单向单相换能器(SPUTDs)和梳状结构以降低器件损耗和实现单一振荡频率,以提高相应电路的稳定性. 如图 3 所示,以所研制的沉积有三乙醇胺气敏薄膜的 SAW 延迟线器件为相位控制元,与鉴相电路相结合. 鉴相电路中的鉴相器将特定的信号源(200 MHz)和声表面波传感器输出的电信号之间的相位差转换成与该相位差线性相关的电压信号输出.

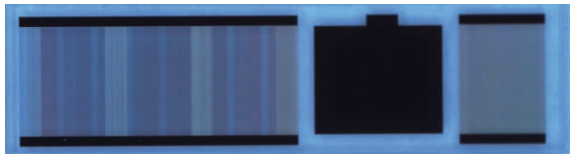


图 2 研制的新型 SAW 硫化氢传感器
Fig. 2 SAW sensor for detecting H₂S

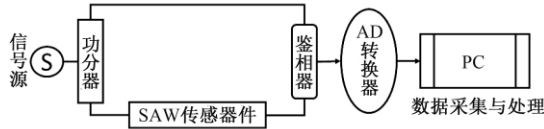


图 3 SAW 与鉴相电路相结合示意图
Fig. 3 The combination of SAW sensor and phase discrimination circuit

1.2 三乙醇胺气敏薄膜制备

三乙醇胺薄膜的制备采用成膜简单的滴涂方法. 首先制备浓度为 2.45 mg/mL 的三乙醇胺溶液. 采用甲醇作为溶剂,使用量程为 1 μ L 的微量进样器在延迟线器件两换能器之间进行滴涂,滴涂的量为 0.2 μ L. 然后,进行 24 h 的常温放置使溶液中的溶剂充分挥发,并在 SAW 传感器件表面形成三乙醇胺薄膜. 图 4 是沉积在 SAW 传感器件表面的三乙醇胺薄膜的 AFM 图像. 由图 4 可以看出,三乙醇胺薄膜表面凹凸不平,故三乙醇胺对硫化氢的吸附面积很大,有利于提升其吸附效率. 利用网络分析仪对三乙醇胺薄膜制备过程中对声表面波传播的影响进行了观察,如图 5 和表 1 所示. 由此可看出,三乙醇胺薄膜的制备导致传感器件工作频率、相位以及插入损耗均产生较明显变化. 根据 Martin 的黏弹效应计算结果可知,由于聚合物的黏弹性效应,声波能量通过压电基片表面耦合到聚合物膜上的过程中会发生衰减,这个过程

可以用复数的剪切模量 K 和体模量 G 来解释,实部(K' 和 G')代表能量的储存,虚部(K'' 和 G'')代表能量的损耗,这就意味着聚合物敏感膜的镀膜和对待测气体的吸附不仅导致声波传播速度的变化,还会导致声表面波传播的衰减^[6]. 因此,三乙醇胺薄膜的制备所导致的传感器件工作频率、相位以及插入损耗的变化,是三乙醇胺作为聚合物所产生的对声表面波的黏弹效应与质量负载效应所导致^[7].

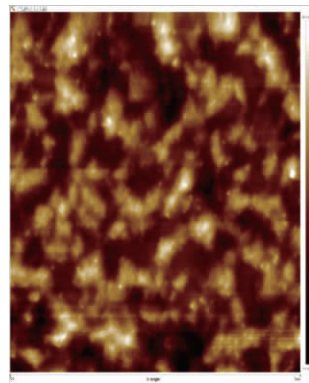
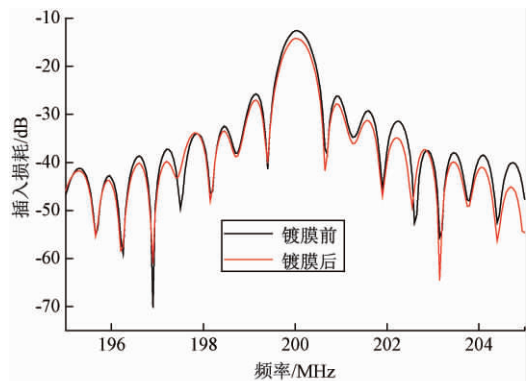
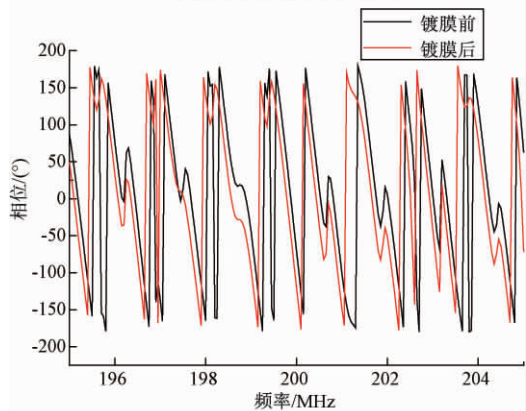


图 4 制备的三乙醇胺薄膜的 AFM 图
Fig. 4 AFM image of the sensitive membrane



(a) 镀膜前后器件的幅频特性



(b) 镀膜前后器件的相频特性

图 5 SAW 传感器件镀膜前后器件特性的测试结果对比
Fig. 5 Results comparison of device matching and simulation

表 1 SAW 传感器件镀膜前后器件特性的测试结果对比
Tab.1 Results comparison of device matching and simulation

状态	中心频率/MHz	损耗/dB	相位/(°)
镀膜前	200.050 0	-12.013 8	-103.142 9
镀膜后	200.037 5	-13.214 5	-123.124 6

2 传感器实验

2.1 实验平台搭建

为对所研制的如图 2 所示的 SAW 硫化氢传感器性能进行评价,搭建了相应测试平台,如图 6 所示,包括硫化氢气体(15.2 mg/m³,混合氮气)、气体采集袋(10 L)、塑胶管、Y 型分流管、夹具、气泵(350 mL/min)、所研制的 SAW 硫化氢传感器系统、PC 以及直流稳压电源.将硫化氢混合气气体采集袋通过塑胶管连入 Y 型分流管的一个分支,Y 型分流管的另一分支连通空气,分流管的末端通过塑胶管连接到气泵,进而连入声表面波传感器.通过 PC 机上的自制软件可完成传感器的信号采集与实时成图.

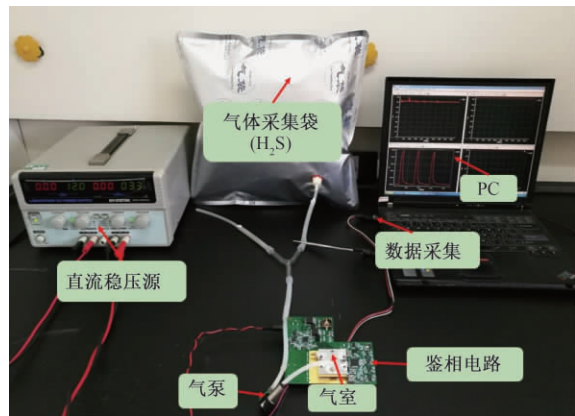


图 6 实验平台
Fig.6 The experimental platform

2.2 实验结果与分析

实验基本操作是,先通入空气,待传感器系统基线稳定后开始通入给定浓度的硫化氢气体.该过程中三乙醇胺敏感膜吸附硫化氢气体,1 min 后切换气袋,再通入空气进行 5 min 的解吸附.首先,对传感器的重复性进行了测试.将 SAW 硫化氢传感器置入 15.2 mg/m³ 的硫化氢气体中,并重复测试其响应以观察传感器响应的重复性,如图 7 所示.当通入硫化氢气体时,三乙醇胺敏感膜吸附硫化氢气体分子,导致声表面波传播速度发生变化,进而导致其频率和相位发生改变,鉴相电路将 200 MHz 信号源与传感器输出电信号之间的相位差的变化转换为与该相位差成比例的电压信号输出.从图 7 和表 2 中可以看出,传感器对硫化

氢的响应非常快速且体现出良好的重复性与稳定性,平均响应时间 $t_{90} \leq 29.9$ s,针对 15.2 mg/m³ 的硫化氢气体传感器平均响应电压达 42.71 mV,故传感器灵敏度为 2.81 mV·mg⁻¹·m³.

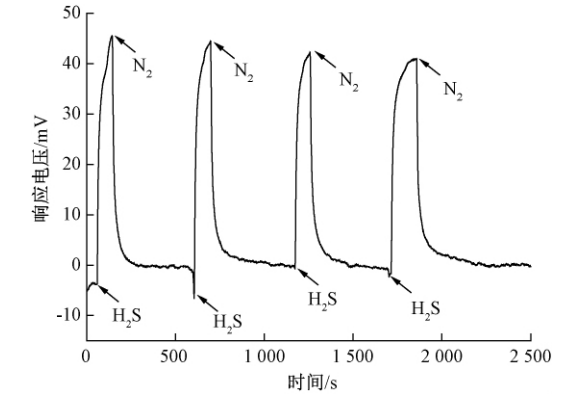


图 7 镀有三乙醇胺的声表面波传感器对硫化氢气体的响应曲线
Fig.7 Response curve of SAW device with TEA to H₂S

表 2 SAW 传感器对硫化氢气体的循环响应实验数据
Tab.2 Results data of SAW device with TEA to H₂S in repeated experiment

响应	响应电压/mV	响应时间 t_{90} /s
第 1 个响应	45.48	37.2
第 2 个响应	44.59	27.6
第 3 个响应	41.94	24.6
第 4 个响应	38.81	30.1
平均响应	42.71	29.9

图 8 是传感器的基线噪声测试结果,在一段时间内每秒间噪声的变化如图 9 所示,故传感器短期基线噪声约为 0.2 mV/s.由此可以根据 IU-PAC 的 3 倍噪声可视为有效信号规则,在传感器的响应与待测气体的浓度为线性关系的前提下,推测传感器的检测下限可达 0.21 mg/m³.

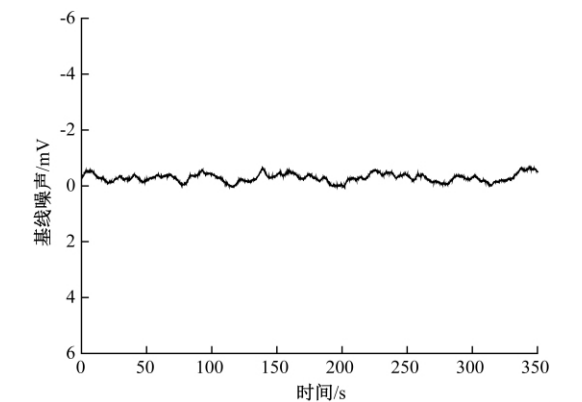


图 8 传感器的基线噪声测试
Fig.8 Baseline noise test of sensor

此外,为了验证三乙醇胺对硫化氢气体的选择性,分别通入 SO₂ 和 NO₂ 等干扰气体进行检测实

验,分别对多次循环检测 SO₂ 和 NO₂ 的响应结果取平均值,得到表 3 的实验结果.可以看出,三乙醇胺对硫化氢具有良好选择性.

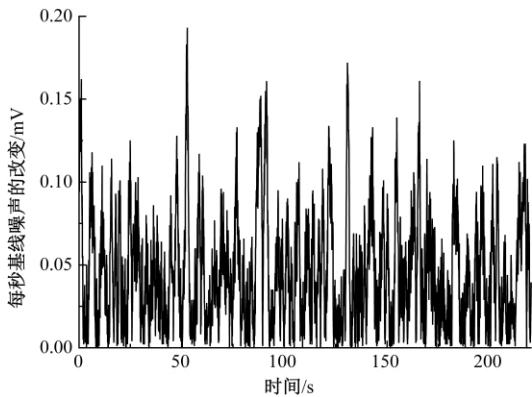


图 9 传感器短期基线噪声

Fig.9 Baseline noise per second of sensor

表 3 SAW 传感器对 H₂S,SO₂,NO₂ 的响应对比
Tab.3 Results comparison of SAW device with TEA to H₂S, SO₂, NO₂

气体	气体浓度 / (mg•m ⁻³)	平均响应电压 / mV	平均响应 时间 /s
H ₂ S	15. 2	42. 70	29. 9
SO ₂	28. 6	31. 88	27. 2
NO ₂	410. 7	3. 32	124. 8

3 结论

研制了一种沉积三乙醇胺气敏薄膜的新型 SAW 硫化氢传感器.测试结果显示,该传感器具

有高灵敏度 (2. 81 mV • mg⁻¹ • m³) 、快速响应 (29. 9 s) 、较低检测下限 (0. 21 mg/m³) 以及良好的选择性的特点,在硫化氢的实际检测中具有明显的应用价值.

参考文献:

[1] 胡文平,杜元龙. 硫化氢气体传感器的研究现状 [J]. 分析仪器, 1995(4) : 5 - 9.

[2] 李冬梅,黄元庆,张佳平,等. 几种常见气体传感器的研究进展 [J]. 传感器世界, 2006, 12(1) : 6 - 11.

[3] 王文,胡浩亮,何世堂,等. 基于穴番-A 敏感膜的新型声表面波瓦斯传感器 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(6) : 6 - 9.

[4] FERNANDES D L A, ROLO T A, OLIVEIRA J A B P, et al. A new analytical system, based on an acoustic wave sensor, for halitosis evaluation [J]. Sensors & actuators B: chemical, 2009, 136(1) : 73 - 79.

[5] VETELINO J F, LADE R K, FALCONER R S. Hydrogen sulfide surface acoustic wave gas detector [J]. IEEE transacting on ultrasonics ferroelectrics and frequency control, 1987, 34(2) : 156 - 161.

[6] MARTIN S J, FRYE G C, SENTURIA S D. Dynamics and response of polymer-coated surface acoustic wave devices: Effect of viscoelastic properties and film resonance [J]. Analytical chemistry, 1994, 66(14) : 2201 - 2219.

[7] WANG W, HE S T, PAN Y. Viscoelastic analysis of a surface acoustic wave gas sensor coated by a new deposition technique [J]. Chinese journal of chemical physics, 2006, 19(1) : 47 - 53.

Design of Surface Acoustic Wave Sensor for Rapid Detection of Hydrogen Sulfide

LIU Xueli^{1,2}, ZHANG Yufeng¹, LIANG Yong¹, LI Junhong¹, WANG Wen¹

(1. Research Center for Ultrasonics and Technology, Institute of Acoustics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In this contribution, a surface acoustic wave (SAW) based H₂S sensor was proposed for by combining the SAW technology with fast response and TEA with selective absorption towards H₂S. By means of the drop-coating method, a 200MHz SAW H₂S sensing device with delay line configuration was developed, and collected into the differential phase discrimination circuit, and the corresponding SAW H₂S sensor system was constructed. The measured results in H₂S gas experiments indicated that fast response (≤29. 9 s) , high sensitivity (2. 81 mV • mg⁻¹ • m³) and lower detection limit (0. 21 mg • m⁻³) were achieved. It seemed that the proposed SAW sensor could be promising for sulfide sensing.

Key words: surface acoustic wave; TEA; delay line; phase discrimination; H₂S sensor

石墨烯谐振式压力传感器敏感结构研究

樊尚春, 张 津, 朱黎明

(北京航空航天大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100191)

摘 要: 参考硅谐振式压力传感器设计了一种以石墨烯材料为梁的谐振子, 对谐振子进行了理论分析及有限元仿真, 揭示了其工作机理, 探究了谐振子的结构参数对灵敏度的影响规律. 仿真结果表明, 灵敏度随着硅膜厚度、梁长度的增加而降低, 随凹槽边长、深度的增加而提高; 并进一步介绍了石墨烯的制备、转移及吸附与石墨烯的高精度剪裁等谐振子加工工艺.

关键词: 石墨烯; 谐振器; 敏感结构; 加工工艺; 有限元法

中图分类号: TN629.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.011

0 引言

2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 利用透明胶带成功地将石墨烯从石墨中剥离^[1]. 石墨烯是理论单层厚度约为 0.34 nm^[2] 的准二维材料, 石墨烯的抗拉强度为 125 GPa, 杨氏模量为 1 TPa^[3], 是目前已知强度最大的材料; 同时, 其优异的机械性能与电学性能^[4-5], 使其成为纳机电系统理想的应用材料.

2007 年, 美国康奈尔大学 Bunch 课题组首次将石墨烯膜应用于谐振器^[6], 并对石墨烯谐振频率进行测量和分析. 2010 年, Zande 等^[7] 利用化学气相沉积法制作出单层石墨烯谐振器, 发现谐振频率随静电栅极电压而变化, 品质因数随温度冷却显著提高, 在 10 K 情况下可以达到 9 000. 2016 年, Habibi 等^[8] 提出一种基于石墨烯的微型场致发射压力传感器, 在 5 V 的偏置电压下实现约 21.9 $\mu\text{A}/\text{Pa}$ 的最大灵敏度. 综上所述, 石墨烯作为谐振子有望使得谐振式压力传感器实现更高灵敏度的测量. 但石墨烯谐振式传感技术的研究尚处于理论分析和数值仿真阶段, 针对低压力下传感器结构的设计以及相关的实验研究还缺乏公开文献报道.

笔者提出一种用石墨烯材料作为谐振子的压力传感器的方案: 通过 ANSYS 有限元分析软件, 对谐振器的参数进行探究. 研究梁的尺寸、硅膜片的结构参数对于传感器性能的影响, 总结这些因

素对压力传感器测量灵敏度的影响规律, 从而建立起石墨烯谐振式压力传感器结构的有限元模型. 最后对于此谐振子的制备提出初步方案.

1 敏感结构设计

石墨烯谐振式压力传感器敏感结构如图 1 所示. 采用硅作为基底材料, 用热氧化的方法形成二氧化硅绝缘层. 硅基底下刻蚀出的凹槽作为一次敏感元件, 直接感受被测压力, 将被测压力转化为二氧化硅膜片上的应力与应变; 在二氧化硅绝缘层刻蚀出凹槽, 将石墨烯梁转移到凹槽上作为二次敏感元件, 感受二氧化硅膜片上的应力, 即间接感受被测压力. 压力变化导致石墨烯梁的等效刚度发生变化, 从而使梁的固有频率随被测压力的变化而变化. 通过测量石墨烯梁的谐振频率, 即可解算出被测压力大小.

2 压力膜片理论分析

首先对所建立的石墨烯谐振式压力传感器模型进行理论分析. 在方形膜片中心建立直角坐标系, 如图 2 所示. xOy 平面与方形膜片中平面重合, z 轴向上, 在均布载荷 p 下, 膜片法向位移为^[9]

$$w(x, y) = \bar{W}_s H \left(\frac{x^2}{A^2} - 1 \right)^2 \left(\frac{y^2}{A^2} - 1 \right)^2; \quad (1)$$

$$\bar{W}_s = \frac{49p(1-\mu^2)}{192E} \left(\frac{A}{H} \right)^4, \quad (2)$$

收稿日期: 2019 - 01 - 10; 修订日期: 2019 - 06 - 06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61773045); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT_16R02)

通信作者: 樊尚春(1962—), 男, 内蒙古包头人, 北京航空航天大学教授, 博士, 主要从事先进传感技术、MEMS 传感器研究, E-mail: fsc@buaa.edu.cn.

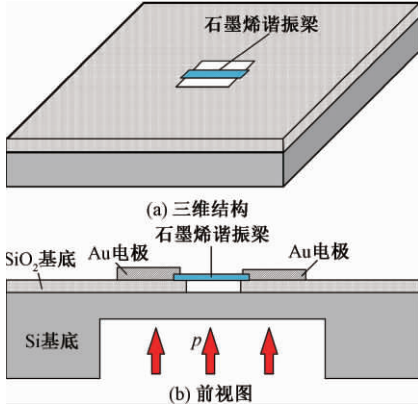


图1 石墨烯谐振式压力传感器结构示意图

Fig.1 Graphene resonant pressure sensor structure

式中: $w(x, y)$ 为膜片法向位移, m; μ 为梁材料的泊松比; p 为膜上均布载荷(压力), Pa; \bar{W}_s 为在均布载荷 p 的作用下方形膜片的最大法向位移和其厚度的比值, 无量纲; A, H 分别为膜片半边长和厚度, m; E 为梁材料的杨氏模量, Pa.

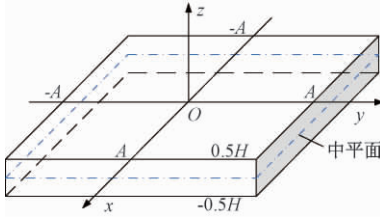


图2 方形膜片示意图

Fig.2 Diagram of square membrane

根据敏感结构的工作机理, 当谐振器梁沿着横轴设置在 $x \in [X_1, X_2]$ ($X_1 < X_2$), 由均布载荷 p 所引起的谐振器梁的初始应力^[9]为:

$$\sigma_0 = E \frac{u_2 - u_1}{L}; \quad (3)$$

$$u_1 = -2h^2 \bar{W}_s \left(\frac{X_1^2}{A^2} - 1 \right) \frac{X_1}{A^2}; \quad (4)$$

$$u_2 = -2h^2 \bar{W}_s \left(\frac{X_2^2}{A^2} - 1 \right) \frac{X_2}{A^2}, \quad (5)$$

式中: σ_0 为梁所受的轴向应力, Pa; X_1, X_2 为梁在方形膜片直角坐标系中的坐标值, m; u_1, u_2 为梁在两个端点 X_1, X_2 处的轴向位移, m; L, h 分别为梁的长度和厚度, m.

在初始应力 σ_0 (即均布载荷 p) 作用下, 双端固支梁的一阶固有频率^[9]为:

$$f_{B1}(p) = f_{B1} \sqrt{1 + 0.2949 \frac{KpL^2}{h^2}}; \quad (6)$$

$$f_{B1} = \frac{4.730^2 h}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}}; \quad (7)$$

$$K = \frac{0.51(1 - \mu^2)}{EH^2} N; \quad (8)$$

$$N = (-L^2 - 3X_2^2 + 3X_2L + A^2), \quad (9)$$

式中: ρ 为梁材料密度, kg/m^3 ; $f_{B1}, f_{B1}(p)$ 分别为双端固支梁在无均布载荷和有均布载荷的情况下的一阶固有频率, Hz.

3 敏感结构有限元仿真

笔者利用 ANSYS Workbench18.0 对石墨烯谐振子进行有限元仿真. 有限元方法可以探究不同参数的石墨烯谐振子的振动性质, 从而对基于石墨烯的谐振器进行准确建模, 在实践中更好地指导实验设计.

在仿真中将石墨烯梁当作壳体单元进行处理, 硅基底和二氧化硅绝缘层当作固体单元建模, 通过多点约束方式实现壳体-固体单元的连接.

ANSYS 仿真参数如图3所示, 初始参数硅基底边长 $2A = 100 \mu\text{m}$, 厚度 $H_1 = 20 \mu\text{m}$; 二氧化硅绝缘层边长 $2A = 100 \mu\text{m}$, 厚度 $H_2 = 1 \mu\text{m}$; 凹槽边长 $l = 60 \mu\text{m}$, 深度 $D = 15 \mu\text{m}$; 石墨烯梁长度 $L = 10 \mu\text{m}$, 宽度 $B = 2 \mu\text{m}$, 厚度 $h = 0.34 \text{ nm}$.

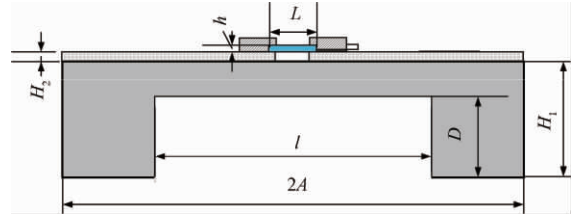


图3 谐振器仿真参数图

Fig.3 Resonator simulation parameter diagram

3.1 谐振器静力学分析

谐振器底端凹槽受静态均布载荷的作用, 惯性和阻尼可以忽略, 在静态载荷作用下, 谐振器处于静力平衡状态. 为仿照硅基座的固定作用, 对硅基底底面施加固定约束, 由于不考虑惯性, 质量对于谐振器无影响. 同时载荷周期远远大于谐振器自振周期, 这种情况下可以简化为线性静力进行分析. 谐振器在上述约束作用下, 等效应力、应变仿真如图4、图5所示. 由图可见, 谐振器上应力、应变分布同理论分析一致. 方形硅膜片直接感受被测压力, 将被测压力转化为膜片的应力与应变; 石墨烯梁作为二次敏感元件感受膜片上的应力, 当发生较大的应变时, 等效刚度发生变化.

为了研究低压力下的谐振器的性能, 所以对 10 kPa 以下的均布载荷进行有限元仿真, 仿真结果如图6所示. 石墨烯谐振梁的谐振频率随均布

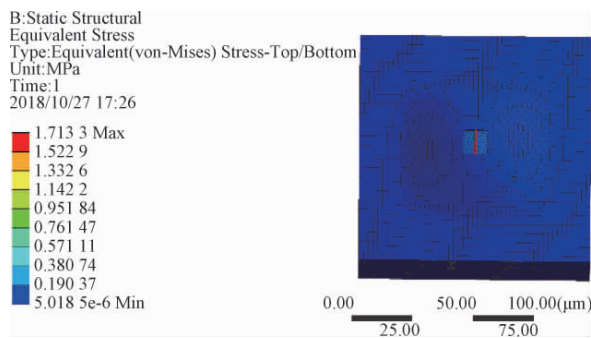


图4 谐振子等效应力分布

Fig. 4 Resonator equivalent stress distribution

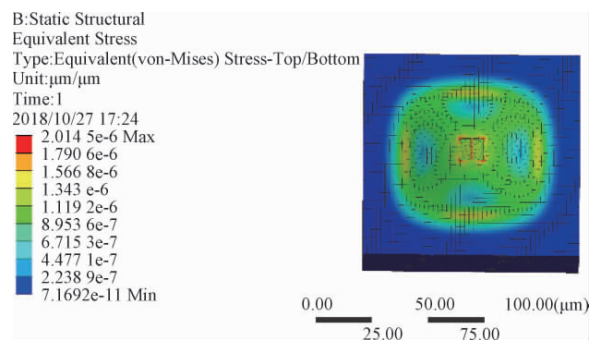


图5 谐振子等效应变分布

Fig. 5 Resonator equivalent strain distribution

载荷的增加而增加,谐振频率随均布载荷呈非线性增加.在 ≤ 0.5 kPa 情况下对数据进行线性拟合,系数 $R^2 = 0.957 3$;在 $(5 \text{ kPa}, 10 \text{ kPa}]$ 对数据进行线性拟合,决定系数 $R^2 = 0.997 5$,同时灵敏度达到 81.30 Hz/Pa ,高于传统的谐振式压力传感器的灵敏度^[10].

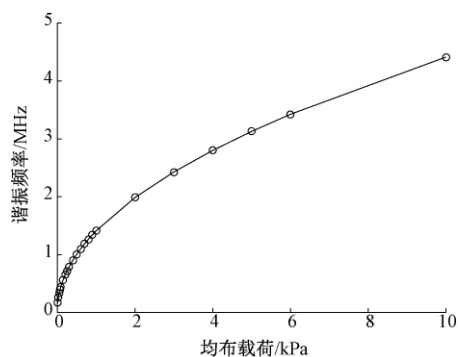


图6 石墨烯谐振频率随均布载荷变化关系

Fig. 6 Graphene resonance frequency changes with pressure

3.2 结构参数分析

石墨烯谐振器的灵敏度受谐振器本身结构多个参数综合影响,为探究这些参数对于灵敏度的影响规律,独立地改变各参数量,进行仿真.

首先探究硅基底各参数对于灵敏度的影响.在石墨烯谐振子梁和凹槽尺寸参数不变的情况下,分别改变硅基底的边长和厚度,结果如图7、8

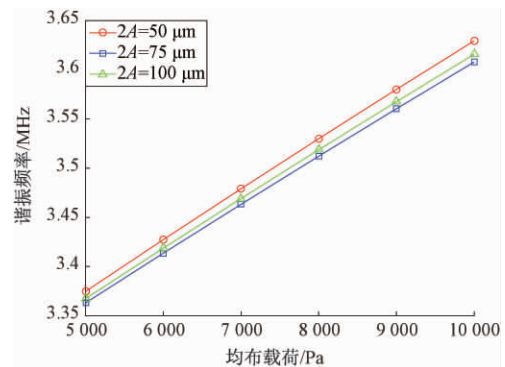


图7 硅膜边长对梁谐振频率影响

Fig. 7 Effects of silicon membrane length on resonant frequency of beam

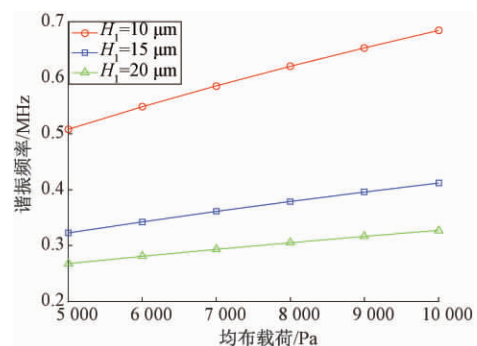


图8 硅膜厚度对梁谐振频率影响

Fig. 8 Effects of silicon membrane thickness on resonant frequency of beam

所示.硅基底的边长分别取值为 50 、 75 、 $100 \mu\text{m}$,随着硅基底边长增大,相同载荷下,边长为 $50 \mu\text{m}$ 时石墨烯梁的谐振频率最高;边长为 $75 \mu\text{m}$ 时石墨烯梁的谐振频率最低.不同边长情况下,谐振子的灵敏度(曲线的斜率)均没有明显变化.厚度方面,在保持硅基底半边 $A = 50 \mu\text{m}$,凹槽深度 $D = 5 \mu\text{m}$ 不变的情况下,硅膜厚度分别为 10 、 15 、 $20 \mu\text{m}$ 进行有限元仿真,对应灵敏度为 35.41 、 17.86 、 11.95 Hz/Pa ;相应的线性拟合程度 R^2 为 $0.997 8$ 、 $0.998 6$ 、 $0.998 8$.结果表明:灵敏度随硅膜片厚度增加而降低,线性度随膜片厚度增加而增加.

其次探究凹槽的结构参数对于谐振器的影响.对凹槽边长的研究结果如图9所示.随着凹槽边长的提高,梁谐振频率增加,谐振器的灵敏度(曲线斜率)提高.对于凹槽深度 D 的探究,在硅膜厚度 $H_1 = 20 \mu\text{m}$ 情况下,分别取 $D = 5$ 、 10 、 $15 \mu\text{m}$ 进行仿真,结果如图10所示.结果表明:谐振器灵敏度随着凹槽深度的增加而提高,相同均布载荷下,凹槽深度越深,梁的谐振频率越大,但同时非线性程度加深.

最后研究石墨烯梁的位置和梁的结构参数

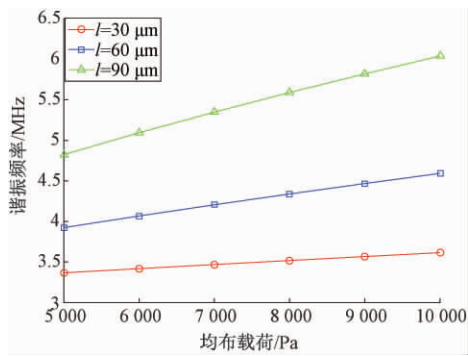


图9 凹槽边长对梁谐振频率影响

Fig.9 Effects of groove length on resonant frequency of beam

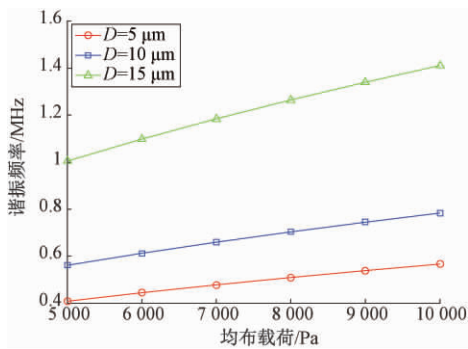


图10 凹槽深度对梁谐振频率影响

Fig.10 Effects of groove depth on resonant frequency of beam

对于谐振频率的影响. 首先改变梁的位置, 使其在二氧化硅绝缘层上沿图 x 轴正半轴进行平移即梁分别位于膜中心位置、膜 $1/4$ 位置和膜边沿位置进行仿真, 结果如图 11 所示. 结果表明: 梁位于中心位置时, 相同载荷下谐振频率最高, 压力灵敏度最大; 梁位于 $1/4$ 位置时, 谐振频率随均布载荷增加而增大, 压力灵敏度小于中心位置处; 梁位于膜片边沿时, 谐振频率随均布载荷无明显变化规律.

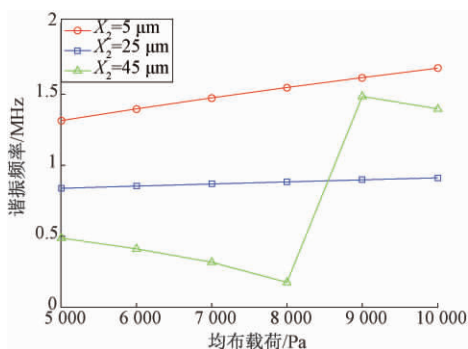


图11 梁的位置对梁谐振频率影响

Fig.11 Effects of beam position on resonant frequency of beam

其次研究梁的结构参数对于灵敏度的影响规

律. 石墨烯梁长度、宽度影响规律如图 12 所示. 结果表明: 长度不变, 长宽比改变, 均布载荷与梁谐振频率的曲线几乎重合, 说明宽度对于谐振子灵敏度影响很小. 宽度不变, 长宽比增加, 斜率下降, 谐振器的灵敏度降低, 非线性程度减小. 在石墨烯梁长度与宽度均不变的情况下, 改变梁的厚度进行仿真, 结果如图 13 所示. 结果表明: 石墨烯单层厚度为 0.34 nm , 厚度增加, 相同载荷下梁的谐振频率增加, 灵敏度无明显变化.

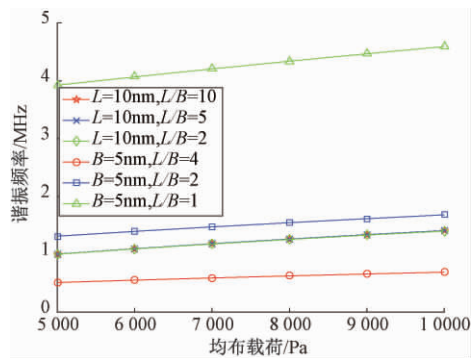


图12 梁的长、宽度对梁谐振频率影响

Fig.12 Effects of beam length and width on resonant frequency of beam

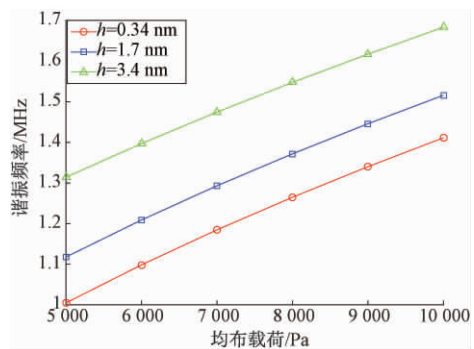


图13 梁的厚度对梁谐振频率影响

Fig.13 Effects of beam thickness on resonant frequency of beam

4 谐振子加工工艺

针对谐振子加工工艺, 研究重点为石墨烯的制备、转移与吸附及石墨烯的高精度剪裁等相关技术. 目前石墨烯制备采取的方法主要有微机械剥离法、外延生长法、氧化还原法和化学气相沉积法.

微机械剥离法是物体相对石墨烯运动, 在施加外力的情况下, 利用物体与石墨烯之间产生的摩擦力, 使得石墨烯从表面剥离, 获得石墨烯粉体. 微机械剥离法获得的石墨烯一般质量较好, 适合用于研究石墨烯的电学性能, 但是该方法无法实现工业量产.

外延生长法是真空条件下,以 $1\ 200 \sim 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 高温加热单晶 SiC,由于硅的升华率高于碳,所以晶体上硅原子脱离而只留下碳原子,留下的碳原子经过结构重构形成了与 SiC 厚度相当的石墨烯薄膜. Shivaraman 等^[11]将化学机械抛光的 4H-SiC 在 10^{-5} Torr 的真空室中以 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 的高温加热 1 h,得到了外延生长在 4H-SiC 的石墨烯.高温加热造成的碳原子重构往往结构复杂,存在表面缺陷,同时制备需要高温、真空等条件,不适合大规模制备.

氧化还原法是利用化学试剂将石墨氧化,使得石墨边沿连接一些官能团,在石墨层与层之间插入氧化物,从而扩大层与层之间的间距,减小层与层之间的引力,获得氧化石墨.然后通过水洗、干燥、剥离、膨胀等步骤的处理,氧化石墨被制作成为氧化石墨烯.最后利用还原剂将其还原,便得到了石墨烯. Luo D 的实验^[12]证明,使用两部还原法得到的石墨烯电学性能好,还原程度高.氧化还原法成本较低,操作简便,适合于大规模的制备对于品质要求不高的石墨烯,但是不同时间生产的石墨烯品质相差较大,互通性较差.

化学气相沉积法是利用含碳的有机气体在高温条件下进行化学反应,随后在基底表面进行气相沉积,从而获得石墨烯薄膜. Kim 团队^[13]成功地使用该方法制得了少层的石墨烯薄膜,且没有使用强烈的机械或化学方法就将其转移到了任意衬底上,保持了石墨烯样品的高结晶质量状态.化学气相沉积法是目前生产厚度薄、面积大的石墨烯薄膜最有效的方法.

综上所述,石墨烯的制备拟采用化学气相沉积法.利用 Cu 箔作为金属衬底,在高温反应炉中通入甲烷(乙烯)等碳氢化合物气体,利用 H_2 、Ar 为载气,可以制备得到大面积高质量的石墨烯材料,转移到含有二氧化硅绝缘层的硅片上.采用 Raman 谱仪和扫描隧道显微镜/扫描隧道镜对制备得到的石墨烯样品进行表征,得到其完整性、均一性、缺陷率、缺陷类型等相关信息.

单层和多层石墨烯薄膜采用干法转移的方法转移到工作界面上,可以减少转移过程中对石墨烯的污染.为了得到规则的形状和合适的尺寸,还需要对其进行剪裁加工,拟采用反应离子刻蚀工艺进行,根据需要刻蚀的材料和光刻胶的刻蚀比,选择不同的气源,刻蚀 Si/SiO₂ 选用 CF_4 或 CHF_3 等,刻蚀石墨烯的气体初步考虑 O_2 ,需根据实际效果进一步确定.吸附或刻蚀会改变石墨烯的状

态,可采用 Raman 光谱、原子力显微镜等方法分析此时石墨烯样品的质量及内应力.

5 结论

笔者参照硅谐振式压力传感器,设计了一种以石墨烯为梁结构的谐振子.对新的谐振子进行了理论分析和有限元仿真,两者相互验证,新的谐振子在低压情况下($0 \sim 10\ \text{kPa}$)灵敏度可达到 $81.30\ \text{Hz/Pa}$.通过 ANSYS 仿真探究了硅基底结构参数、凹槽参数和梁几何尺寸对于梁谐振频率的影响,发现硅膜片厚度、凹槽深度和边长以及梁的长度对传感器的灵敏度都会产生影响.灵敏度随硅膜厚度、梁的长度增加而降低,随凹槽边长、深度的增加而提高.灵敏度的提高同时会导致曲线线性度的降低,这些规律为设计高性能石墨烯谐振式压力传感器提供理论依据.最后,初步拟定采用化学气相沉积法制备石墨烯,采用干法转移的方法转移石墨烯薄膜,利用反应离子刻蚀工艺进行剪裁加工.

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666 – 669.
- [2] NI Z H, WANG H M, KASIM J, et al. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy [J]. Nano letters, 2007, 7(9): 2758 – 2763.
- [3] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321 (5887): 385 – 388.
- [4] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902 – 907.
- [5] CHEN J, JANG C, XIAO S, et al. Intrinsic and Extrinsic performance limits of graphene device on SiO₂ [J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(4): 206 – 209.
- [6] BUNCH J S, ZANDE A M, VERBRIGE S S, et al. Electromechanical resonators from graphene sheets [J]. Science, 2007, 315(5811): 490 – 493.
- [7] ZANDE A V D, BARTON R A, ALDEN J S, et al. Large-scale arrays of single-layer graphene resonators [J]. Nano letters, 2010, 10(12): 4869 – 4873.
- [8] HABIBI M, DARBARI S, RAJABALI S, et al. Fabrication of a graphene-based pressure sensor by utilising field emission behavior of carbon nanotubes [J]. Carbon, 2016, 96: 259 – 267.

- [9] 樊尚春. 传感器技术及应用 [M]. 第 3 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2016: 337 – 338.
- [10] 苑伟政, 任森, 邓进军, 等. 硅微机械谐振压力传感器技术发展 [J]. 机械工程学报, 2013, 49 (20): 2 – 9.
- [11] SHIVARAMAN S, BARTON R A, YU X, et al. Free-standing epitaxial graphene [J]. Nano letters, 2009, 9 (9): 3100 – 3105.
- [12] LUO D, ZHANG G, LIU J, et al. Evaluation criteria for reduced graphene oxide [J]. Journal of physical chemistry C, 2011, 115(23): 11327 – 11335.
- [13] KIM K S, ZHAO Y, JANG H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2009, 457: 706 – 710.

Study on Sensitive Structure of Graphene Resonant Pressure Sensor

FAN Shangchun, ZHANG Jin, ZHU Liming

(School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In this paper, a harmonic oscillator with a graphene material as a beam was designed with reference to a silicon resonant pressure sensor. The theoretical analysis and finite element simulation of the harmonic oscillator were carried out and the working mechanism was revealed. Moreover, the influence of the structural parameters of the resonator on the sensitivity was explored. The simulation results showed that the sensitivity not only decreased with the thickness of the silicon film and the length of the beam, but increased with the increase of the length and depth of the groove. Further, the preparation of graphene, the transfer and adsorption of graphene, the graphene High-precision cutting, and other harmonic oscillator processing technology were studied.

Key words: graphene; resonator; sensitive structure; processing technology finite; element method

(上接第 37 页)

Electronic Nose and Diagnosis Model for the Detection of Human Gastrointestinal Diseases Based on Hydrogen and Methane Breath Test

GAO Fan^{1,2}, ZHANG Xusheng¹, WANG Min¹, ZHANG Junyu¹, WANG Ping¹

(1. College of Biomedical Engineering and Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. College of Automation Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Hydrogen and methane breath test has been widely used in the diagnosis of sugar intolerance, small intestinal bacterial overgrowth (SIBO) and other gastrointestinal diseases. The gold standard for clinical diagnosis of SIBO is small intestinal fluid culture, while the sampling is invasive and the sample location is limited and easy to be contaminated. Therefore, clinical experience is often used for the diagnosis of SIBO with poor accuracy and risk of abusing the antibiotics. In this paper, hydrogen and methane in breath were selected as the markers and a novel electronic nose was developed which can detect the volume fraction of hydrogen and methane in breath with the detection range is $1 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, the resolution is 1×10^{-6} , and the precision is less than 10%. The results were corrected by the carbon dioxide volume fraction to eliminate the effect of the dilution of outside gas, the patient breathing mode and other factors on the alveolar gas. The 47 cases of healthy people and patients were collected by the breath detection electronic nose, and the types of volume fraction curve were judged accurately, and the SIBO diagnostic model was established. This method has the advantages of high specificity, non-invasive and simplicity of operation, so that can be used for the detection of increasing volume of clinical and domestic patients.

Key words: hydrogen and methane breath test; gastrointestinal diseases; electronic nose; SIBO diagnosis model

文章编号: 1671-6833(2019)06-0053-04

MOFs 薄膜的可控制备及在光波导气体传感器中的应用

帕提曼·尼扎木丁, 玛日耶姆·图尔贡, 阿布力孜·伊米提

(新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 以硝酸锌、对苯二甲酸(bdc)和 N,N'-二(4-吡啶基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺(dpNDI)为原料,将锡掺杂玻璃光波导作为衬底,利用原位生长法在衬底表面生长 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜并一步研制出 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件;用红外光谱(IR)、高倍扫描电镜(SEM)、紫外-可见分光光度计和自组装光波导传感系统等对其结构、孔径、表面形貌、光学性质和气体吸附等特性进行研究. 研究表明,薄膜衬底生长时间为 20 h、介质温度为 25 ℃ 时,薄膜才能生长出完整的蜂窝式网状结构,其孔径大小平均为 0.38 μm. 室温下,相同浓度的苯、甲苯、二甲苯、甲胺等挥发性有机气体中, $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜光波导对二甲苯气体的吸附响应较大,其对二甲苯气体的响应约为其他气体响应的 6 倍.

关键词: MOFs 薄膜; $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$; 光波导敏感元件; 吸附响应

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.06.009

0 引言

金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)是一类由有机配体与中心金属离子经过自组装形成的多孔型材料^[1],具有结晶性强、比表面积大、孔隙率高、孔道结构规律性以及组成结构可修饰性等特点. 由于有机配体与中心金属组合形式多样,在不同的配位环境中(溶剂种类、反应时间、反应温度等)会出现不同的配位模式,因此可以构成不同的框架结构. 这使得 MOFs 材料在气体吸附与分离^[2]、荧光^[3]、药物传输^[4]以及多相催化^[5]等领域得到了广泛的研究. 特别是 MOFs 材料的孔径可调节性、性质可修饰性、大的比表面积使 MOFs 材料对多种气体分子具有选择性吸附,因此,MOFs 已成为一种极具有潜力的气敏材料. 近几年来,关于 MOFs 薄膜的研究逐渐增多,从制备方法、控制配位环境到性能测试、机理解释都取得了一定的进展^[6],但适合用于气体分离与检测的 MOFs 薄膜只限于 MOF-5、HKUST-1、ZIF-8 等. MOFs 薄膜的可控制备仍存在挑战,在气体检测及定量吸附方面有很大的研究空间. 据文献调查,有关 MOFs 薄膜光波导气体传

感器的研究未见报道. 笔者为了优化 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜制备条件,提高 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜敏感元件的灵敏度,将原位生长法作为制备 MOFs 薄膜的方法,研究薄膜生长时间对 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜光学及气体吸附性能的影响.

1 试验方案

1.1 试验原材料

硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; 对苯二甲酸(H_2bdc); N,N'-二(4-吡啶基)-1,4,5,8-萘二酰亚胺(dpNDI); N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),均为国产分析纯试剂.

1.2 试验内容

(1) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n \cdot 4(\text{DMF})$ 前驱体的合成: 以硝酸锌、对苯二甲酸、N,N'-双(4-吡啶基)-1,4,5,8-萘四甲酰基二酰亚胺为原料,按摩尔比 2:2:1 准确称量并溶于 N,N'-二甲基甲酰胺(50 ml)中,置于水浴中 95 ℃ 下磁力搅拌 48 h,得到 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n \cdot 4(\text{DMF})$ 前驱体溶液^[3].

(2) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜的制备: 将锡掺杂玻璃光波导作为衬底,利用原位生长法制备

收稿日期: 2018-10-11; 修订日期: 2019-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21765021); 新疆大学博士启动基金资助项目(209-61371)

作者简介: 帕提曼·尼扎木丁(1982—),女,新疆乌鲁木齐人,新疆大学讲师,博士,主要从事光波导化学传感器及纳米薄膜材料研究, E-mail: patima207@aliyun.com.

$[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜. 首先, 为了在衬底表面更好地生长 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜, 对衬底进行修饰, 在其表面形成 OH 单分子层, 具体修饰过程如下: 先将载玻片浸泡于质量分数 2% 的氢氧化钠溶液并清洗干净; 高温下将载玻片浸泡于 piranha 溶液(硫酸和过氧化氢的混合), 然后用蒸馏水冲洗, 用高纯氮气吹干, 放在真空干燥器中备用^[7].

为了考察 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜生长时间对其光学特性及气敏性能的影响, 将已修饰好的载玻片垂直放置于 $\{[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ 前驱体溶液, 介质温度设定为 25 °C, 薄膜生长时间分别设定为 5、10、15、17、19、20、21、23、25 h, 最后, 用氮气吹干备用.

(3) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜光学及气体吸附性能测试: 用椭圆偏振仪、紫外-可见分光光度计和光波导测试系统测定不同条件下制备的系列 MOFs 薄膜厚度、折射率和吸光度等光学特性. $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件气体吸附性能是利用光波导测试系统测试的.

光波导传感元件测试系统(图 1)由光源、载气、流量计、反射镜、流动池(2 cm × 1 cm × 1 cm)、 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件、光电倍增管和记录仪(电脑)等部分组成^[8]. 将研制出的 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件固定在检测架上, 利用棱镜耦合激励导波光. 为了能使棱镜(折射率为 1.78)紧贴于玻璃光波导, 在交界面滴入二碘甲烷(CH_2I_2 , 折射率为 1.74)液体. 将 395 nm 的激光和 650 nm 的半导体激光分别作为激发光源和测试光源. 半导体激光($\lambda = 650 \text{ nm}$)通过棱镜耦合输入到导波层内. 在导波层内传播的光以倏逝波的方式进入敏感层, 然后传播到另一个棱镜时输出. 在气体吸附过程中, 紫外光源($\lambda = 395 \text{ nm}$)从正对面照射到敏感元件, 当敏感元件与被测气体作用时, 会发生光学性能的变化, 从而引起输出光强度的变化. 由棱镜输出的光信号被光电倍增管转换成电信号, 最后被计算机记录光强度随时间的变化数据. 纯空气流入流动池的速度控制在 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, 整个步骤在室温下进行.

气体吸附性能测试中所用的挥发性有机气体是通过自然蒸发挥发性有机物液体而制备的, 即取微量被测挥发性有机物液体(分析纯)注入标准体积的容器中自然蒸发, 待完全蒸发后, 用对

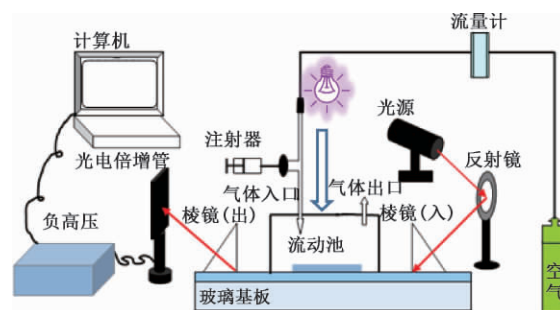


图 1 平面玻璃光波导气敏测试系统总示意图

Fig. 1 Schematic view of optical waveguide (OWG) gas sensor system

应的气体检测管确认其浓度.

2 分析与讨论

2.1 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 的表征

产物 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 的 FT-IR 光谱如图 2 所示. FT-IR 光谱中, 3191 cm^{-1} 归因于 N—H 伸缩振动峰. 1579 cm^{-1} 代表主配体(dpNDI)的 C=O 伸缩振动峰; 1383 cm^{-1} 是次配体(bdc)中 C=O 伸缩振动峰. 822 cm^{-1} 和 748 cm^{-1} 归因于苯环上的 C—H 伸缩振动峰. 各特征峰的位置与文献[9]完全一致, 由此可以确定所合成的产物为 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$.

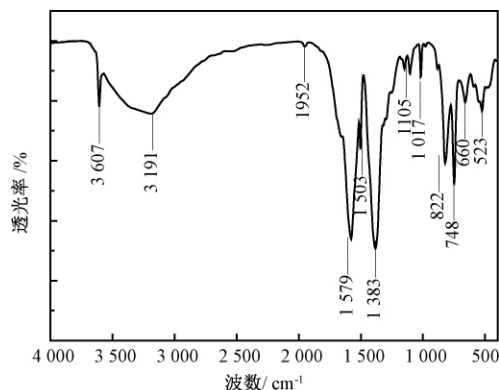


图 2 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 粉末 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of the $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$

利用扫描电镜(SEM)对薄膜的表面形貌和孔道尺寸进行表征. 生长时间为 5 ~ 19 h 时, $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜不断地生长; 生长 15 h 后, 薄膜表面可明显地看出不规则的晶体颗粒. 生长 20 h 时, 薄膜才能生长出完整的网状结构; 图 3 表示生长时间为 20 h 的薄膜的 SEM 图. 由图 3 可知, 当 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜生长时间为 20 h 时, 得到了孔道尺寸较大的蜂窝状框架结构, 该结构孔道分布均匀、平均孔道尺寸约为 380 nm.

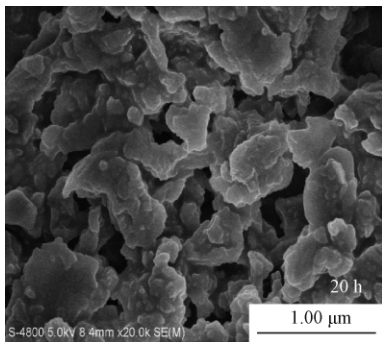


图 3 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜的扫描电镜

Fig.3 SEM image of $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ films

2.2 敏感薄膜生长时间对其光学、气体吸附性能的影响

原位生长法制备的 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜吸光度变化如图 4 所示. 该系列 MOFs 薄膜均在 370 nm 和 392 nm 波长处有较弱的吸收峰, 生长时间为 20 h 的薄膜吸光度明显大于其他薄膜的吸光度. 生长时间在 5 ~ 20 h, 随着生长时间增长, 薄膜吸光度增大, 这是由于随着生长时间的增长, 薄膜厚度不断地增大; 厚度的增大引起吸光度的增大. 但是生长时间为 25 h 的薄膜吸光度减小, 可能是因为生长时间过长(超过 20 h)会引起 MOFs 框架的“倒塌”, 而在紫外-可见吸收光谱中显现出较低的吸光度. 随着生长时间的增长, 薄膜折射率不断地变小, 这是由于随着薄膜的生长, 薄膜孔隙率变大, 折射率反而下降.

将生长时间不同的系列 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件固定在光波导测试系统中, 紫外光照射下测试系列薄膜元件对相同体积分数(1×10^{-3}) 不同挥发性有机气体的吸附响应, 测试结果见图 5. 由图 5 可知, 在苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、甲胺等 9 种挥发性有机气体中, 各个 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜元件都对二甲苯气体有较大的吸附响应, 其次是对三甲胺和甲苯的吸附响应. 特别是薄膜生长时间为 20 h 的 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜元件对二甲苯显出较大的吸附响应, 其响应和恢复时间分别小于 9 s、25 s.

据文献 [10] 报道, $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 中有大的共轭平面, 在紫外光照下与供电子体易发生 $\pi-\pi$ 共轭作用而引起颜色的变化, 且会有选择性地吸附二甲苯. 本研究也证实了 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 对二甲苯的吸附性能. $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜元件对二甲苯气体的吸附响应与二甲苯气体的摩尔折射度和薄膜本身光学性质

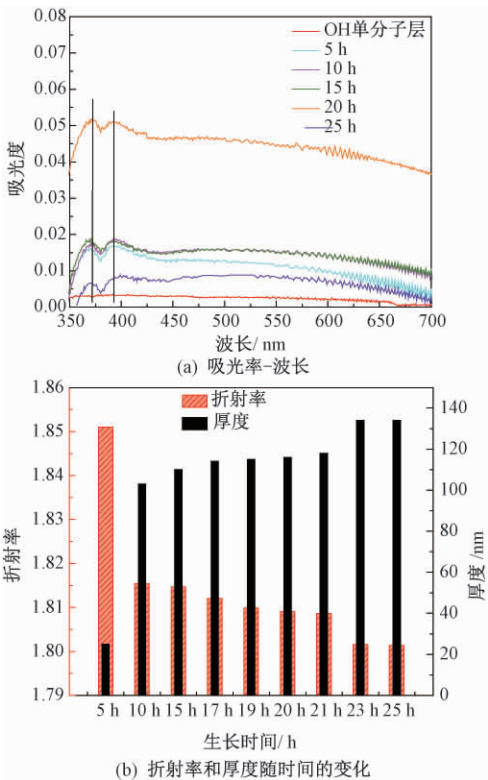


图 4 不同生长时间的 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜吸光度和折射率-厚度变化

Fig.4 The change of absorbance and refractive index-thickness of $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ thin film at different growth times

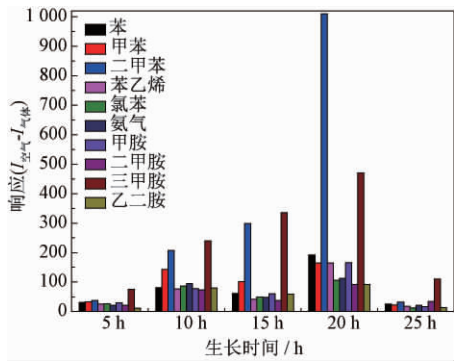


图 5 系列 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导元件对相同体积分数(1×10^{-3}) 不同挥发性有机气体的吸附响应

Fig.5 Typical response of series $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ thin film OWG to various VOC

的变化有关. 即在这些挥发性有机气体中, 二甲苯气体的摩尔折射度最大, 因此容易被薄膜吸附; 二甲苯吸附到薄膜表面后, 使薄膜吸光度变大(图 6), 进而导致输出光强度的减弱. 该薄膜元件对二甲苯气体的响应约为其他苯类气体响应的 6 倍 ($\Delta I_{\text{二甲苯}}/\Delta I_{\text{苯类气体}}$); 薄膜元件对其他挥发性有机气体的响应可忽略不计.

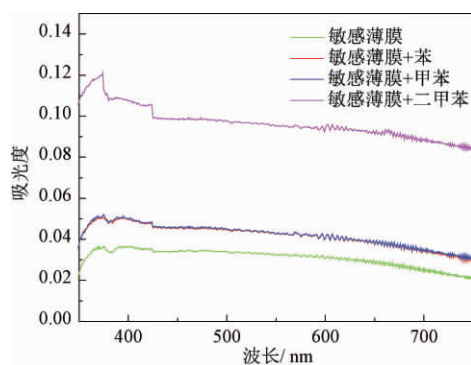


图6 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜与苯、二甲苯等气体作用前后的吸光度变化

Fig. 6 The Absorbance change of $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ thin film before and after exposure to benzene, toluene, xylene

3 结论

(1) 利用原位生长法在锡掺杂玻璃光波导表面生长出 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜, 并一步研制出 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜/锡掺杂玻璃光波导敏感元件。

(2) 实验筛选出薄膜最佳生长时间为 20 h。在最佳生长时间下研制出的 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ 薄膜光波导敏感元件对二甲苯气体有较大的响应。该光波导敏感元件对二甲苯气体的响应约为其他苯类气体响应的 6 倍。

参考文献:

- [1] QIU S L, XUE M, ZHU G S. Metal-organic framework: from synthesis to separation application [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 6116–6140.
- [2] 范杰, 陈德利, 许春慧, 等. M-MOF-74 在气体吸附分离中的应用 [J]. 广东化工, 2017, 44(10): 81–82.
- [3] TAKASHIMA Y, FURUKAWA S, KONDO M, et al. Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework [J]. Nature communications, 2011, 2(1): 168–176.
- [4] 黄芳. 金属有机骨架作为化学传感器以及多西他赛药物载体的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014: 5–15.
- [5] 周玉晓. 金属有机骨架材料及其衍生物在多相催化中的应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016: 7–9.
- [6] PENTYALA V, DAVYDOVSKAYA P, ADE M. Metal-organic frameworks for alcohol gas sensor [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2016, 222: 904–909.
- [7] FU W Q, LIU M, GU Z G, et al. Liquid phase epitaxial growth and optical properties of photochromic guest-encapsulated MOF thin film [J]. Crystal growth & design, 2016, 16(9): 5487–5492.
- [8] 帕提曼·尼扎木丁, 阿布力孜·伊米提. 聚乙烯醇分散对 LiFePO_4 薄膜气敏性的影响 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(1): 92–96.
- [9] PFEIFFER C R, BIGGINS N, LEWIS W. Nickel (II) metal-organic frameworks with N,N'-di(4-pyridyl)-naphthalenediimide ligands: influence of secondary building unit geometry on dimensionality and framework dimensions [J]. Crystengcomm, 2017, 19: 5558–5564.
- [10] MYERS M, PODOLSKA A, HEATH C. Pore size dynamics in interpenetrated metal organic frameworks for selective sensing of aromatic compounds [J]. Analytica chimica acta, 2014, 819: 78–81.

Controllable Fabrication of MOFs Film and Application in Optical Waveguide Gas Sensor

PATIMA Nizamidin, MARYAMGUL Turgun, ABLIZ Yimit

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: In this paper, $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ thin films were fabricated by In-situ growth method. The zinc nitrate, terephthalic acid (bdc) and N,N'-dianiline 4-pyridyl 1,4,5,8-naphthalenediimide (dpNDI) were used as precursors, the tin-diffused glass waveguide was used as substrate, and it was immersed in $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ precursor solution for 5, 10, 15, 20 and 25 h, at room temperature. The infrared spectroscopy (IR), high power scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy and self-assembled optical waveguide sensing system were employed to investigate the structure, pore size, surface morphology, optical properties and gas adsorbility of $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ thin films. The experimental results indicated that, while immersion for 20 h at the room temperature, the $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$ thin film optical waveguides exhibited greater adsorption response to xylene gas, and the response of xylene gas was 6 times than that of other gases.

Key words: MOFs film; $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2-(\text{dpNDI})]_n$; optical waveguide sensing element; adsorption response

文章编号: 1671-6833(2019)06-0057-05

超临界溶液快速膨胀法制备盐酸氟桂利嗪微粒的研究

胡国勤, 孙芳星, 刘景辉, 陈鹏丽

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 采用超临界溶液快速膨胀法制备盐酸氟桂利嗪药物微粒, 研究了该方法使盐酸氟桂利嗪微粒化过程中萃取温度、萃取压力、膨胀室温度、喷嘴温度、喷嘴直径以及夹带剂用量对药物微粒的粒径大小以及形态的影响, 并用正交实验法对该工艺条件进行优化. 结果表明: 采用超临界溶液快速膨胀法成功制备了粒径小且分布均匀的球型或类球型盐酸氟桂利嗪微粒, 平均直径为 $1.285 \sim 6.893 \mu\text{m}$, 经正交实验优化得到该工艺的最佳条件为: 萃取温度 35°C , 萃取压力 25 MPa , 喷嘴温度 140°C , 夹带剂用量 0.3 mL/min , 此时得到微粒的平均粒径为 $1.386 \mu\text{m}$. 采用扫描电镜、红外光谱、X 射线衍射、热重分析对药物微粒进行了分析表征, 超临界溶液快速膨胀前后盐酸氟桂利嗪药物微粒物理化学性质、晶体结构基本保持稳定.

关键词: 盐酸氟桂利嗪; 微粒化; 超临界溶液快速膨胀过程; 正交实验; 表征

中图分类号: R944.9

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2018.06.011

0 引言

盐酸氟桂利嗪 (flunarizine hydrochloride, FH), 是双氟呱嗪类衍生物, 是一种选择性钙离子通道阻隔剂^[1]. 临床应用中, 大多用来防治神经系统疾病和脑血管病^[2]. 有研究表明, 若能将 FH 粒径缩小到微纳米级尺寸, 可以降低在非靶向部位的分布, 直接作用于脑部, 提高药物的利用率, 减小服用剂量, 降低毒副作用.

传统的药物微粒化技术如机械磨碎、喷雾干燥或重结晶等易产生化学降解、溶剂残留、温度高致药物失活、微粒尺寸大且分布较宽等问题^[3]. 超临界溶液快速膨胀法 (rapid expansion of supercritical solution, RESS) 克服了传统的药物微粒化技术的缺点, 具有操作条件温和、制备的微粒尺寸分布均匀、粒子流动性好、结晶纯度高; 无溶剂残余、洁净环保; 工艺简单等优势, 成为在医药领域被广泛应用的新型药物微粒化技术^[4]. 陈琪等^[5]使用 RESS 法制备了醋酸泼尼松微粒. Yim 等^[6]使用 RESS 法制备了阿德福韦酯超微粉体微粒. Baseri 等^[7]使用 RESS 法制备了平均粒径为 $2.2 \mu\text{m}$ 的二甲苯氧庚酸微粒.

笔者在前期研究了 FH 在超临界流体 (Supercritical Fluid, SCF) 中的溶解度的基础上, 首次采用 RESS 法制备出了 FH 药物微粒, 重点考察夹带剂用量、萃取温度、萃取压力、膨胀室温度、喷嘴温度、喷嘴直径等对微粒形貌等的影响. 采用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM)、傅里叶红外光谱 (fourier transform infrared, FT-IR)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 以及热重分析 (thermogravimetric analysis, TGA) 分别对 FH 原料药和药物微粒进行表征分析.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料. 盐酸氟桂利嗪 (药用级, 含量 99%, 武汉大华伟业医药化工有限公司, 批号 20160506); 无水乙醇 (分析纯, 含量 $\geq 99.7\%$, 天津市风船化学试剂有限公司); 溴化钾 (色谱纯, 天津光复科技发展有限公司).

实验仪器. Helix-7409 型超临界装置 (美国分离有限公司); JSM-7500F 型扫描电镜 (日本电子公司); XSP-8cz 型光学显微镜 (上海兴行实业有限公司); X'Pert PRO X 射线衍射仪 (荷兰帕纳科

收稿日期: 2018-03-01; 修订日期: 2018-06-26

基金项目: 河南省科技攻关重点项目 (152102310148)

作者简介: 胡国勤 (1967-) 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事超临界流体技术研究, E-mail: huguoqin@zzu.edu.cn.

公司); Thermo Scientific Nicolet iS5 型红外光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司); DTG/DSC-60 型热重分析仪(日本岛津公司); AX224ZH/E 型分析天平(奥豪斯仪器(常州)有限公司)。

1.2 实验方法

RESS 制备 FH 微粒的原理: 由于固体溶质 FH 在 SCF 中的溶解度随 SCF 的密度变化而发生变化,把需要微粒化的 FH 溶解到 SCF 中,再将溶有 FH 的超临界溶液经喷嘴,在极短时间内快速膨胀到低压低温的膨胀室,膨胀过程中会形成机械扰动,该扰动是以音速进行传递的,膨胀后的气体迅速达到高度的过饱和状态,从而使得溶解在其中的 FH 瞬间生成大量的晶核,同时在均匀的环境中短时间内迅速长大,最终得到大量平均粒径小且分布均匀的 FH 微粒的过程^[8]。

1.3 实验内容

1.3.1 FH 微粒化过程的单因素实验

(1) 夹带剂用量. 选择夹带剂的流速为 0.2 ~ 0.6 mL/min. 其他条件为: 萃取温度 45 ℃, 萃取压力 10 MPa, 膨胀室温度 100 ℃, 喷嘴温度 150 ℃, 喷嘴直径为 50 μm。

(2) 萃取温度. 选择萃取温度为 35 ~ 55 ℃. 其中夹带剂流速为 0.2 mL/min, 其他条件同(1)。

(3) 萃取压力. 选择萃取压力为 10 ~ 30 MPa. 其中夹带剂流速为 0.2 mL/min, 其他条件同(1)。

(4) 膨胀室温度. 分别选择膨胀室温度为 100、110、120、130、140 ℃, 其他条件同(1)。

(5) 喷嘴温度. 在 RESS 中, 由于超临界流体溶液经喷嘴膨胀的过程中要吸收大量的热, 为了防止超临界流体在喷嘴处冷凝, 堵塞喷嘴, 在喷射过程中需要不断地对喷嘴进行加热, 分别选择喷嘴温度为 110、120、130、140、150 ℃, 其他条件同(1)。

(6) 喷嘴直径. 在采用 RESS 法制备固体物质微粒的实验中, 颗粒的大小和形貌受喷嘴结构、喷射距离、直径的影响. 本实验的装置中, 结构和距离都是固定的, 所以只研究喷嘴直径的影响. 所选用的喷嘴直径为 50、75、100 μm, 其他条件同(1)。

1.3.2 FH 微粒化过程的正交实验设计

采用正交实验方法完成实验方案的工艺优化, 选择萃取温度($T_1/^\circ\text{C}$)、萃取压力(P/MPa)、喷嘴温度($T_2/^\circ\text{C}$)、夹带剂用量($Q/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 4 个影响因素, 根据正交实验表选取 $L_9(3^4)$ 正交表, 正交设计见表 1。

表 1 正交实验设计表及结果分析

Tab.1 Orthogonal experiment design and results analysis

序号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	平均 粒径/ μm
	萃取 温度	萃取 压力	喷嘴 温度	夹带剂 用量	
1	1	1	1	1	1.875
2	1	2	2	2	1.381
3	1	3	3	3	2.732
4	2	1	2	3	2.164
5	2	2	3	1	1.639
6	2	3	1	2	2.208
7	3	1	3	2	2.186
8	3	2	1	3	2.080
9	3	3	2	1	2.541
K_1	1.996	2.075	2.208	2.018	—
K_2	2.004	1.700	2.029	1.925	—
K_3	2.269	2.494	2.186	2.325	—
R	0.273	0.794	0.179	0.400	—

2 结果与讨论

2.1 RESS 制备 FH 微粒的单因素结果

不同夹带剂用量、萃取温度、萃取压力、膨胀室温度、喷嘴温度和喷嘴直径下的微粒平均粒径如图 1 所示. 微粒的粒径分布如图 2 所示。

(1) 夹带剂用量的影响. 由图 1(a)、图 2(a) 可知, 随着夹带剂流速的提高, FH 微粒的平均粒径增加, 流速从 0.2 mL/min 提高到 0.6 mL/min, FH 微粒的平均粒径从 1.959 μm 增加到了 6.893 μm. 随着夹带剂用量的增大, 无水乙醇在 SCF 中的浓度增加, 则 FH 的溶解度提高, 夹带剂在膨胀过程中因温度降低会导致 FH 析出, 容易出现晶体的二次结晶现象, 因此使制备的微粒粒径增大. 实验结果表明, RESS 中夹带剂的用量在 0.2 mL/min 左右时更有利于得到粒径小、尺寸分布均匀的 FH 药物微粒。

(2) 萃取温度的影响. 由图 1(b)、图 2(b) 可知, 随着萃取温度的升高, FH 微粒的平均粒径增加. 萃取温度从 35 ℃ 升高到 55 ℃, FH 的平均粒径从 1.795 μm 增加到 2.998 μm. 这是由于随着萃取温度的升高, FH 在 SCF 中的浓度增大, 在膨胀过程中发生团聚, 导致粒度增加. 故在较低的萃取温度下, 更有利于制备粒径小且分布均匀的 FH 药物微粒。

(3) 萃取压力的影响. 由图 1(c)、图 2(c) 可知, RESS 法得到的 FH 微粒粒径随着压力的升高而降低. 这是由于压力增大, FH 在 SCF 中的溶解

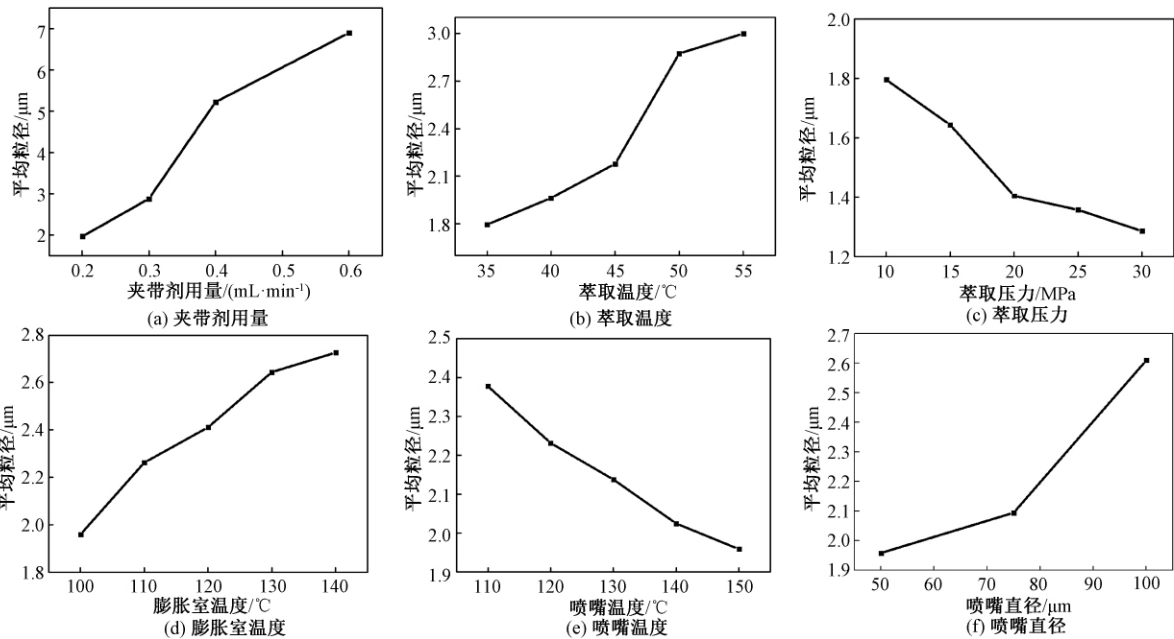


图 1 不同的夹带剂用量、萃取温度、萃取压力、膨胀室温度、喷嘴温度和喷嘴直径的微粒平均粒径

Fig.1 The average particle size under different of entrainer dosage, extraction temperature, extraction pressure, expansion chamber temperatures, nozzle temperature and nozzle diameter

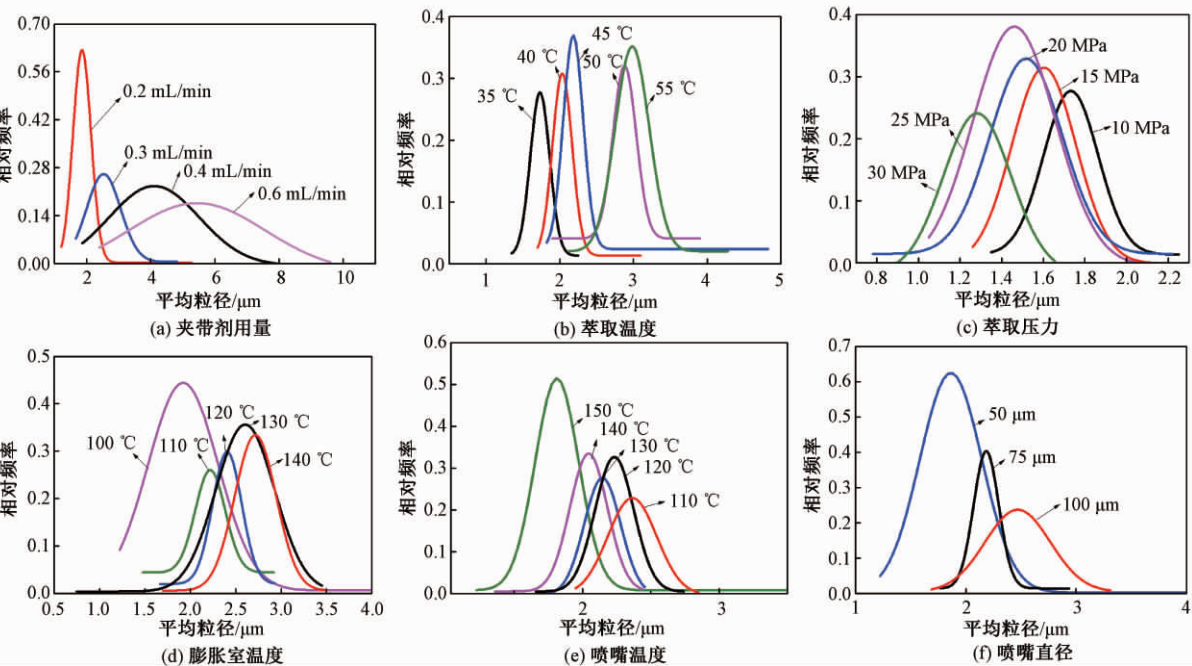


图 2 不同夹带剂用量、萃取温度、萃取压力、膨胀室温度、喷嘴温度和喷嘴直径的微粒粒径分布

Fig.2 Particle size distribution under different of entrainer dosage, extraction temperature, extraction pressure, expansion chamber temperature, nozzle temperature and nozzle diameter

度也增大,在喷嘴处的过饱和度增加,喷射时成核速率增加,形成的微核的临界半径减小;同时,随着萃取压力的升高,从喷嘴出来的超临界流体的扰动增强,流速增大,微粒的停留时间减小,聚集几率降低,得到的微粒粒径度小。

(4) 膨胀室温度的影响. 由图 1 (d)、图 2 (d) 可知, FH 微粒粒径随着膨胀温度的升高而增大, 平均粒径从 100 °C 时的 1.959 μm 增加到了 140 °C 时的 2.726 μm. 此外,图 2 (d) 表明,随着膨胀室温度的升高, FH 微粒的粒径分布范围开始变大. 这是由于晶核形成之后,温度升高使收集釜中的晶体生长速度降低,晶体粒径增大. Helfgen^[9]、Kayrak^[10]、Shinozaki^[11] 等在使用 RESS 法制备微粒的研究中也得到了在较低膨胀室温度下微粒平均粒度较小的结论. 因此, FH 微粒制备可采用较低的膨胀室温度。

(5) 喷嘴温度的影响. 由图 1(e)、图 2(e) 可知, 随着喷嘴温度的升高, FH 平均粒径随着温度的升高而降低, 在 110 ~ 150 ℃, 平均粒径从 2.378 μm 降低到了 1.959 μm. 这是由于随着喷嘴温度的升高, FH 在喷嘴处的过饱和度提高, 膨胀过程中成核变多, 因此得到的微粒粒径减小. 因此, 在较低的喷嘴温度下收集 FH 微粒更有利.

(6) 喷嘴直径的影响. 由图 1(f)、图 2(f) 可知, 喷嘴的直径为 50 μm 时, 平均粒径为 1.959 μm, 喷嘴直径为 100 μm 时, 平均粒径为 2.610 μm. 这是由于喷嘴直径越小时, 溶液的过饱和度越大, 膨胀时的速率越高, 容易产生大量晶核, 因此微粒粒径比较小; 随着喷嘴直径的增大, 溶液的膨胀速率降低, 产生的晶核在喷嘴内停留时间增加, 晶体生长时间增加, 晶体的粒径会增大, 也会发生团聚. 因此, 采用直径较小的喷嘴更容易获得粒径较小且分布均匀的 FH 药物微粒.

2.2 RESS 制备 FH 微粒的正交实验结果

在设定膨胀室温度为 100 ℃, 喷嘴直径为 50 μm 的实验条件下, 设计了四因素三水平正交实验, 结果见表 1. 用极差法分析, 在实验范围内以 FH 微粒平均粒径为主要评价指标, 各因素的极差值 R 的大小为 $R_c < R_A < R_D < R_B$, 故各因素

对 FH 微粒平均粒径的影响从小到大依次为 $C < A < D < B$, 即喷嘴温度 < 萃取温度 < 夹带剂用量 < 萃取压力, 所得到的优选工艺组合为 $A_1B_2C_2D_2$, 即萃取温度为 35 ℃, 萃取压力为 25 MPa, 喷嘴温度 140 ℃, 夹带剂用量 0.3 mL/min. 按最佳组合 $A_1B_2C_2D_2$ 进行 3 组平行实验, FH 微粒平均粒径为 1.386 μm, 验证实验结果与正交实验结果一致, 工艺稳定可行.

2.3 FH 原料及其微粒的表征

(1) FH 的外貌形态. 为观察 FH 微粒的外貌形态采用 SEM 分别对原料和 RESS 法得到的微粒进行了表征. 由图 3(a) 可以看出, FH 原料呈片状、棒状, 长度约 100 μm, 宽度约 10 μm, 且尺寸分布极不均匀. 图 3(b)、(c) 可知, 得到的 FH 微粒呈球型或类球型的颗粒状微粒, 微粒尺寸显著降低, 且粒径分布比较均匀. 图 3(d) 为较高的膨胀室温度下得到的微粒形态, 出现少许的棒状结构, 但与原料相比, 尺寸也显著降低, 长约 10 μm, 宽约 1 μm.

(2) FH 的 FT-IR 表征. 图 4(a) 为原料 FH 和 RESS 后的 FH 的 FT-IR 结果, RESS 前后的红外吸收光谱没有显著变化, 未出现新的特征吸收峰, 仅仅是吸收强度有所降低, 结果表明, RESS 前后 FH 并没有发生化学反应, 即 FH 的化学结构保持不变.

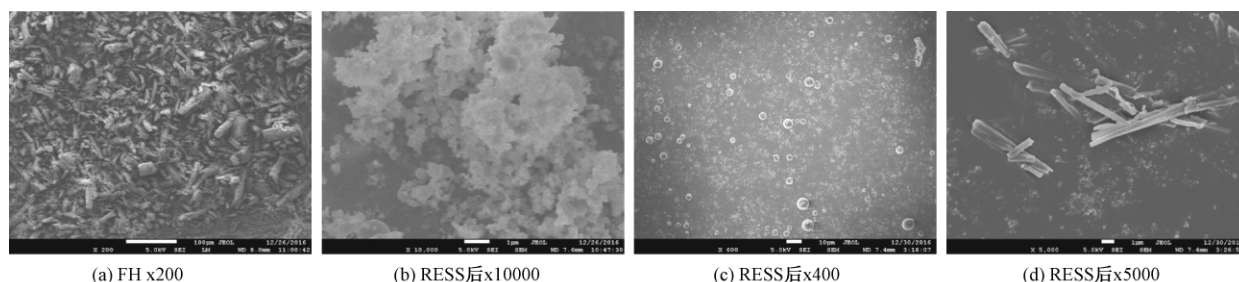


图 3 FH 和 FH 经 RESS 后的 SEM 图

Fig. 3 The SEM of FH raw materials and microparticles of FH

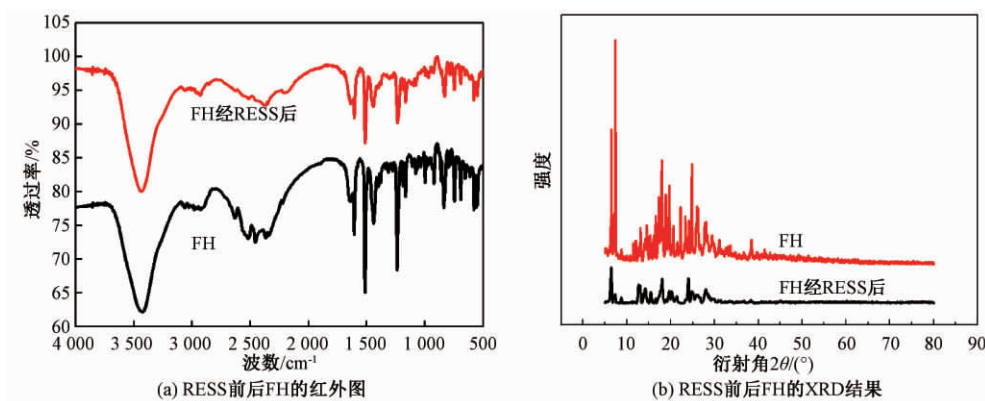


图 4 RESS 前后 FH 的红外图和 XRD 结果

Fig. 4 FT-IR spectra and XRD patterns of FH original material and precipitated by RESS

(3) FH 晶体行为的表征. FH 微粒的结晶度可以通过 XRD 进行分析,图 4(b) 为 FH 原料和微粒的 XRD 图,结果表明在 RESS 前后 FH 具有相同的结构特征,但是,RESS 得到的微粒的吸收强度相对于原料略有降低,这与文献[12]报道的结果是一致的,强度降低是由于 RESS 得到的微粒结晶度降低,微粒尺寸减小.

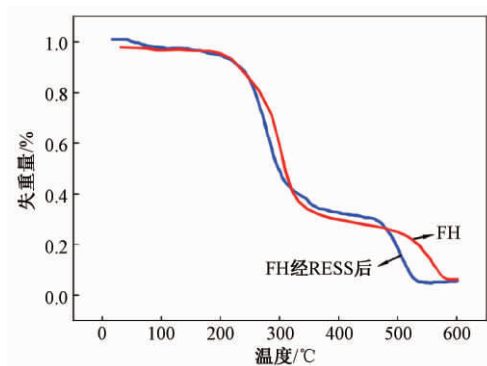


图5 FH 和 FH 经 RESS 后的热重图

Fig.5 TGA scans of FH and FH processed by RESS

(4) FH 的 TGA 表征. 为了分析 RESS 前后 FH 的热稳定性变化,进行了热重分析. 由图 5 可知,FH 原料与微粒的两个样品的 TGA 稍有不同,但变化并不明显.

3 结论

(1) 制备的 FH 微粒的平均粒径随夹带剂用量、萃取温度、膨胀室温度的增加而增加,随萃取压力、喷嘴温度的增加而降低.

(2) RESS 制备的 FH 微粒平均粒径最大为 $6.893\ \mu\text{m}$,最小为 $1.285\ \mu\text{m}$,正交实验优化后最优组合为 $A_1B_2C_2D_2$,即萃取温度为 $35\ ^\circ\text{C}$,萃取压力为 $25\ \text{MPa}$,喷嘴温度 $140\ ^\circ\text{C}$,夹带剂用量 $0.3\ \text{mL/min}$,此条件下微粒平均粒径为 $1.386\ \mu\text{m}$.

(3) 为了考察 RESS 对 FH 的影响,采用 FT-IR、XRD、TGA 对 FH 原料及微粒进行表征,结果表明 RESS 前后 FH 的物理化学性质以及晶体结构保持稳定.

参考文献:

- [1] 袁庆,刘得龙,余力生,等. 氟桂利嗪预防性治疗前庭性偏头痛眩晕发作的前瞻性随机对照研究[J]. 临床耳鼻咽喉头颈外科杂志,2016,30(10):805-810.
- [2] 张卫军. 眩晕宁薄膜衣片与盐酸氟桂利嗪胶囊治疗系统性眩晕的临床对照[J]. 中国医院药学杂志,2011,31(13):1110-1112.
- [3] YUN J H, LEE H Y, ASADUZZAMAN A K M, et al. Micronization and characterization of squid lecithin/polyethylene glycol composite using particles from gas saturated solutions (PGSS) process [J]. Journal of industrial & engineering chemistry, 2013, 19(2):686-691.
- [4] CHAROENCHAITRAKOOL M, F. DEGHANI A, FOSTER N R, et al. Micronization by rapid expansion of supercritical solutions to enhance the dissolution rates of poorly water-soluble pharmaceuticals [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2000, 39(12):4794-4802.
- [5] 陈琪,裴占柱,谢帮海,等. 超临界溶液快速溶胀法制备醋酸泼尼松微粒[J]. 中国医药工业杂志,2013,44(12):1245-1248.
- [6] YIM J H, KIM W S, LIM J S. Recrystallization of adenofovir dipivoxil particles using the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) process [J]. Journal of supercritical fluids,2013,82:168-176.
- [7] BASERI H, LOTFOLLAHI M N. Formation of gemfibrozil with narrow particle size distribution via rapid expansion of supercritical solution process (RESS) [J]. Powder Technology, 2013, 235:677-684.
- [8] TURK M, LIETZOW R. Formation and stabilization of submicron particles via rapid expansion processes [J]. Journal of supercritical fluids, 2008, 45(3):346-355.
- [9] HELFGEN B, TURK M, SCHABER K. Theoretical and experimental investigations of the micronization of organic solids by rapid expansion of supercritical solutions [J]. Powder technology, 2000, 110(1/2):22-28.
- [10] KAYRAK D, AKMAN U, ÖNER H. Micronization of ibuprofen by RESS [J]. Journal of supercritical fluids, 2003, 26(1):17-31.
- [11] SHINOZAKI H, OGUCHI T, SUZUKI S, et al. Micronization and polymorphic conversion of tolbutamide and barbital by rapid expansion of supercritical solutions [J]. Drug development & industrial pharmacy, 2006, 32(7):877-891.
- [12] MONTES A, BENDEL A, KURTI R, et al. Processing naproxen with supercritical CO_2 [J]. Journal of supercritical fluids, 2013, 75:21-29.

(下转第67页)

文章编号: 1671-6833(2019)06-0062-06

纳米 Al_2O_3 增韧 MoSi_2 复合陶瓷的性能及机理研究

李 斯¹, 张 宇¹, 周 颖¹, 马成良¹, 黄文江¹, 吉 辰²

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 西安工程大学 机电工程学院, 陕西 西安 710048)

摘 要: 为了进一步改善 MoSi_2 材料较低的室温断裂韧性, 在实验中将不同体积分数的纳米 Al_2O_3 粉与 Mo 粉、 Si 粉(钼硅摩尔比为 1:2) 湿磨混合, 通过真空反应热压烧结的方式制得 MoSi_2 复合陶瓷, 并测试其致密度、硬度以及断裂韧性等物理性质. 采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段分别对所制得的样品的物相组成、微观形貌和微区元素成分进行分析, 探讨了掺入不同体积分数的纳米 Al_2O_3 粉对 MoSi_2 复合陶瓷性能的影响. 结果表明: 相对单一 MoSi_2 相, 掺入一定量纳米 Al_2O_3 能够有效改善 MoSi_2 材料的物理性能; 当掺入纳米 Al_2O_3 体积分数为 20% 时, 其致密度、硬度及断裂韧性分别提升到原来单一 MoSi_2 的 102%、119%、167%; 随着纳米 Al_2O_3 加入量继续增多, 其在 MoSi_2 基材料中的分散性下降, 也导致 MoSi_2 复合陶瓷物理性能下降.

关键词: 纳米 Al_2O_3 颗粒; 真空反应热压烧结; MoSi_2 复合陶瓷; 增韧

中图分类号: TB332

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.03.010

0 引言

MoSi_2 是一种道尔顿型金属间化合物, 其具有金属与陶瓷的双重特性^[1]. 由于 MoSi_2 具有很高的熔点, 极好的抗氧化性和适中的比重, 特别是它具有可贵的 R' 特性, 即在温度升高时其强度不下降, 因此 MoSi_2 材料是非常有应用前景的高温结构材料. 但是纯 MoSi_2 材料较低的断裂韧性, 导致其低温脆性较大, 限制了 MoSi_2 作为结构材料在工业中的应用^[2]. 第二相复合化是改善 MoSi_2 高温结构材料综合性能的发展方向^[3]. 近些年来, 许多科研人员采用复合强化的方法对 MoSi_2 基复合材料力学性能进行了大量的研究, 并且得知多种陶瓷强化相与二硅化钼有很好的化学相容性, 其中氧化物增强相一般是 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 以及稀土氧化物; 碳化物增强相一般是 SiC 、 TiC 等; 另外还有氮化物增强相(主要是 Si_3N_4), 硼化物增强相(一般是 TiB_2 、 ZrB_2 以及 HfB_2) 等^[4-7].

徐金富等^[8] 研究了放电等离子烧结制备的不同纳米 ZrO_2 颗粒体积含量对 MoSi_2 材料力学性能的影响, 与纯 MoSi_2 相比较, 当 ZrO_2 颗粒含量

为 20% 时, 室温抗压强度、维氏硬度以及断裂韧性分别为 1 857 MPa、12.35 GPa 和 $6.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 分别提高 102%、19.8% 和 116%. Ko 等^[9] 利用高能球磨以及脉冲电流活化烧结方式合成纳米晶 MoSi_2 - Si_3N_4 复合材料, 当所含 Si_3N_4 原子百分数为 10% 时, 其硬度和断裂韧性分别为 1.21 GPa 和 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Zhang 等^[10] 真空烧结制备了不同体积含量碳纳米管增强相的 MoSi_2 基复合材料, 发现 6% 碳纳米管的加入, 与单一 MoSi_2 相比, 硬度和断裂韧性分别提高了 25.3% 和 45.7%. Newman 等^[11] 制备的 Al_2O_3 作为增强相的 MoSi_2 复合材料, 其晶粒长大的趋势变缓, 对 MoSi_2 复合材料韧性提高起到一定的作用.

但是目前第二相复合化对于改善 MoSi_2 材料室温断裂韧性的作用仍然有限, 由于 Mo 与 Si 在一定温度下能够发生自蔓延反应生成 MoSi_2 , 在本实验中我们采取反应热压烧结的方式, 除利用表面自由能下降和机械作用力推动外, 再加上一种化学反应能作为推动力, 以降低烧结温度, 亦即降低了烧结的难度^[2-3,12]. 实验选取的第二相为纳米 Al_2O_3 粉, 一是因为氧化铝优异的力学性能以及其与 MoSi_2 材料的晶界相容性好^[11], 二是纳米氧化铝粒度

收稿日期: 2018-10-09; 修订日期: 2018-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172210, 51472220); 河南省科技攻关项目(182102210006)

通信作者: 周颖(1968—), 女, 河南郑州人, 郑州大学副教授, 主要从事功能陶瓷研究, E-mail: zhouying@zzu.edu.cn.

小,它的高活性和高分散特点使其在反应热压烧结中能更好地与 MoSi₂ 基体结合^[13]. 笔者采用不同体积分数的纳米 Al₂O₃ 粉与 Mo 粉、Si 粉(钼硅摩尔比为 1:2)湿磨混合,通过真空反应热压烧结的方式制得 MoSi₂ 复合陶瓷,并测试其致密度、硬度以及断裂韧性. 采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段分别对所制得的样品的物相组成、微观形貌和微区元素成分进行分析,探讨了掺入不同体积分数的纳米 Al₂O₃ 对 MoSi₂ 复合陶瓷性能的影响.

1 实验方案

1.1 实验原料

Mo 粉: 德尔信钨钼科技有限公司生产,纯度 99.95%,粒度 2~3 μm. Si 粉: 洛阳建宇有限公司生产,纯度 99.99%,粒度 10~15 μm. 纳米 Al₂O₃ 粉: 国药集团化学试剂有限公司生产,纯度 99.99%,粒度 20 nm.

1.2 实验配方及烧结工艺

实验配方: 实验设计掺入不同体积分数纳米 Al₂O₃ 粉的 MoSi₂ 复合材料,掺入纳米 Al₂O₃ 体积分数分别为 0、10%、20%、30%,试样编号及设计成分如表 1 所示.

表 1 实验配方表

Tab.1 Experimental formula table

试样编号	φ(Al ₂ O ₃) /%	φ(MoSi ₂) /%
MA0	0	100
MA1	10	90
MA2	20	80
MA3	30	70

烧结工艺: 本实验使用上海晨华电炉有限公司 ZT(Y) 真空热压烧结炉,将混合均匀的试样粉末装入石墨模具中,压实后放置在炉中,然后对炉体进行抽真空处理,当真空度达到 0.1 Pa 以下之后,对试样进行加热,烧结温度定为 1 500 ℃,保温时间为 90 min,烧结最大压力为 27.5 MPa.

1.3 性能测试

(1) 致密度: 对于单一材料,其致密度可由样品的体积密度 ρ 与理论密度 ρ₀ 的相比而得,计算公式如(1)所示:

$$\eta = \frac{\rho}{\rho_0} \times 100\% . \tag{1}$$

对于复合材料,其理论密度可按照式(2)计算:

$$\rho_0 = \frac{1}{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}} , \tag{2}$$

式中: w₁、w₂ 分别是 MoSi₂ 和增强相在复合材料所占的质量分数; ρ₁、ρ₂ 分别是 MoSi₂ 和增强相的理论密度.

(2) 硬度: 本实验使用美国威尔逊公司生产的 VH1150 型维氏硬度计进行硬度测试. 每个样品取 10 个点测量,样品的维氏硬度值为这 10 个点的平均值.

(3) 断裂韧性: 本实验采用压痕法(indentation microfracture,简称 IM 法)^[14]来测试样品的断裂韧性(K_{IC})值. 此种方法通过测试硬度时在压痕产生一定长度的裂纹来进行计算. 图 1 为维式压痕裂纹示意图,其中 AE、BF、CG、HD 为 4 条压痕裂纹.

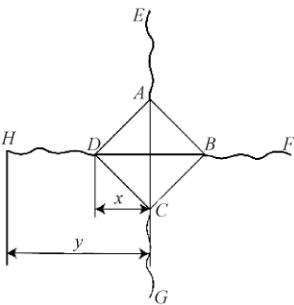


图 1 维式压痕裂纹示意图

Fig.1 Dimensional indentation crack schematic

根据式(3)就可计算出 K_{IC} 值,

$$K_{IC} = 0.203 \left(\frac{y}{x} \right)^{-3/2} HV \cdot x^{1/2} , \tag{3}$$

式中: HV 为维氏硬度, GPa; x 为压痕对角线半长, mm; y 为裂纹半长, mm.

1.4 样品表征

(1) 形貌分析. 采用日本株式会社生产的 JSM-5160LV 型扫描电子显微镜(SEM)对 MoSi₂ 复合材料的微观形貌及真空热压烧结后样品的断口形貌进行分析,并配合 EDS 能谱分析表面成分.

(2) 物相分析. 采用荷兰 PHILIPS 公司的 X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测 MoSi₂ 复合材料相组成. 测试条件为: X 射线管,电压: 40 kV,电流: 30 mA,阳极靶材料: Cu 靶, Ka 辐射. 扫描速度: 0.1 sec/step; 采样间隔: 0.026 261 step.

2 分析与讨论

2.1 纳米 Al₂O₃ 对 MoSi₂ 复合材料物理性质的影响

2.1.1 纳米 Al₂O₃ 对 MoSi₂ 复合材料致密度的影响

图 2 为不同纳米 Al₂O₃ 体积分数的 MoSi₂ 复合陶瓷的物理性质. 图 2(a)为不同纳米 Al₂O₃ 体积分数的 MoSi₂ 复合陶瓷的致密度曲线图,从图 2(a)中可以看出,这 4 组样品的致密度数值呈开

口向下的抛物线分布. 其中在 MA1、MA2、MA3 这 3 组样品中,致密度均有增加,MA2 组样品的致密度达到了最高为 99.98%,其致密度提高到 MA0 组样品的 102%,而 MA3 组样品的致密度却发生了下降,但相对 MA0 其致密度仍有增高,可见纳米 Al_2O_3 对 MoSi_2 材料的烧结有促进作用. 一是因

为 Al_2O_3 与 MoSi_2 的热膨胀系数差别很小^[15],因此烧结过程中有利于减少应力集中以及裂纹的产生,能够很好地与 MoSi_2 基体结合. 二是因为纳米 Al_2O_3 的颗粒尺寸小,表面能高,在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力,有利于界面中的孔洞收缩,因此能达到致密化的目的^[16].

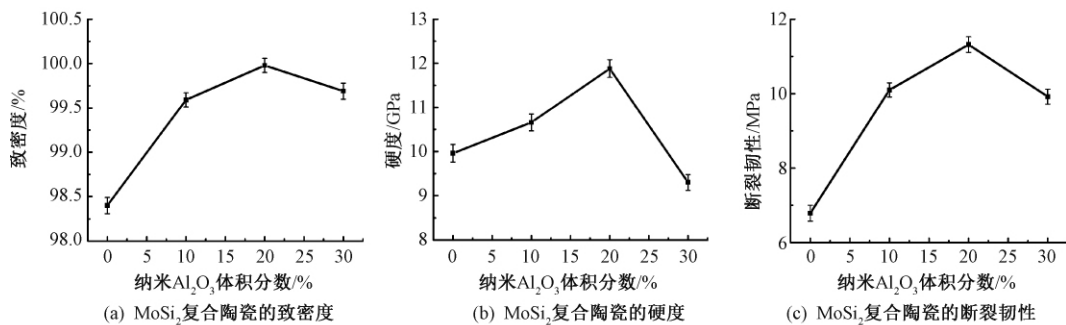


图 2 不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷的物理性质

Fig. 2 Physical properties of MoSi_2 composite ceramics with different volume fraction of nano- Al_2O_3

2.1.2 纳米 Al_2O_3 对 MoSi_2 复合材料硬度及断裂韧性的影响

图 2(b)、(c) 分别为不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷的硬度以及断裂韧性的曲线图. 从图 2(b)、(c) 两图可以看出,随着纳米氧化铝加入量的增多, MoSi_2 复合陶瓷硬度与断裂韧性增大. 在纳米 Al_2O_3 掺入体积分数为 20% 时,硬度与断裂韧性值分别提升至单一 MoSi_2 相的 119%、167%,达到最大;在纳米 Al_2O_3 掺入体积分数为 30% 时,硬度与断裂韧性值下降,其可能的原因是由于纳米 Al_2O_3 在 MoSi_2 复合陶瓷分散性下降,出现了颗粒团聚.

2.2 MoSi_2 复合陶瓷物相分析

图 3 是 Al_2O_3 体积分数为 0、10%、20%、30% 时的 XRD 衍射强度曲线. 从图 3(a) 可以看出, MoSi_2 复合陶瓷的主要的物相为 MoSi_2 ,当纳米 Al_2O_3 体

积分数为 10% 时,在衍射图中没有出现 Al_2O_3 的特征衍射峰. 在纳米 Al_2O_3 体积分数为 20% 时,出现了 Al_2O_3 以及 SiO_2 的特征衍射峰. 而在纳米 Al_2O_3 体积分数为 30% 时只有 MoSi_2 以及 Al_2O_3 的特征峰. 图 3(b) 为不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷(103)晶面的峰位偏移图. 从图 3(b) 可以明显看出,随着纳米 Al_2O_3 体积分数的增加, MoSi_2 复合材料的特征衍射峰逐渐向左偏移,掺入纳米 Al_2O_3 体积分数超过 10% 时,其特征衍射峰的偏移程度逐渐减小,而且加入纳米 Al_2O_3 体积分数达到 30% 时,其特征衍射峰偏移程度基本消失. 表 2 为不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷的晶胞参数. 从表 2 中可以看出,随着加入纳米 Al_2O_3 体积分数增多, MoSi_2 复合陶瓷的晶胞参数 a 、 c 先增大后减小,通过轴率 c/a 可以看出,晶格畸变程度随着纳米 Al_2O_3 掺入量增加而增大,当 Al_2O_3 掺入体

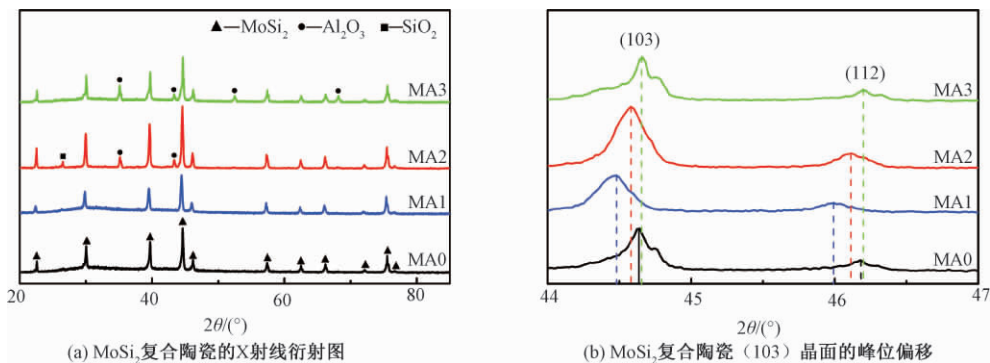


图 3 不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of MoSi_2 composite ceramics with different nano- Al_2O_3 volume fractions

积分数达到 30% 时减小至纯 MoSi_2 相的轴比值. 可见纳米 Al_2O_3 掺入体积分数在 30% 以下时, 真空反应热压烧结后 MoSi_2 复合陶瓷的晶体结构产生微量的畸变. 结合图 2、图 3 以及表 2 分析可以得出, 在纳米 Al_2O_3 掺入体积分数在 20% 时, Mo-Si_2 复合陶瓷晶格产生畸变, 其致密度、硬度以及断裂韧性值也达到最大. 纳米 Al_2O_3 掺入体积分数在 30% 时, MoSi_2 复合陶瓷未产生晶格畸变, 其致密度、硬度以及断裂韧性值下降, 可能是由于纳米 Al_2O_3 掺入对基体结构产生了影响, 并且从图 3(a) 中看出, 其并未发生晶型转变, 晶体结构仍为 C11_b 型, C11_b 型 MoSi_2 晶体结构发生畸变, 起着抑制裂纹扩展的势垒作用并有利于提高其硬度以及断裂韧性^[12,17].

表 2 不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷的晶胞参数计算

Tab. 2 Calculation of unit cell parameters of MoSi_2 composite ceramics with different volume fractions of Al_2O_3

样品编号	晶格边长 $a/\text{\AA}$	晶格边长 $c/\text{\AA}$	轴率 c/a
MA0	3.208(0.000 375)	7.848(0.001 689)	2.446
MA1	3.210(0.000 287)	7.884(0.001 573)	2.456
MA2	3.214(0.000 323)	7.875(0.001 721)	2.450
MA3	3.209(0.000 312)	7.850(0.001 614)	2.446

晶格畸变原因可能是由于摩尔比为 1:2 的 Mo 粉与 Si 粉均匀混合后, 在高温 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 左右会发生自蔓延反应生成 MoSi_2 , 其绝热温度可达到 2 000 K 以上^[12]. 在高温高压条件下, 纳米 Al_2O_3 由于其较高的表面活性会发生熔化, Al 离子会替代 MoSi_2 晶体结构中 Si 离子, 由于 Al 原子的半径大于 Si 原子, 致使 MoSi_2 复合陶瓷晶格发生畸变. 这种畸变程度会随着加入纳米 Al_2O_3 的体积分数超过 10% 而逐渐减弱, 主要是因为随着纳米 Al_2O_3 加入量的增多, Al_2O_3 成分对整个反应体系

来说起到降低体系温度的作用, 一定程度上抑制了这种置换固溶的发生.

2.3 MoSi_2 复合陶瓷显微结构分析

图 4 为纳米 Al_2O_3 体积分数为 0, 10%, 20%, 30% 时的 MoSi_2 复合陶瓷的背散射 SEM 照片. 可以看出, 通过 EDS 能谱分析 MoSi_2 复合陶瓷的灰色相以及黑色相成分, 可以确定灰色基体相主要为 MoSi_2 , 黑色相主要为 Al_2O_3 . 由图 4(b) 可以看出, 当纳米 Al_2O_3 体积分数为 10% 时, 其分布比较均匀. 从图 4(c) 中可以看出, 当纳米 Al_2O_3 体积分数为 20% 时, 黑色相分布比较广泛均匀, 并未出现连通.

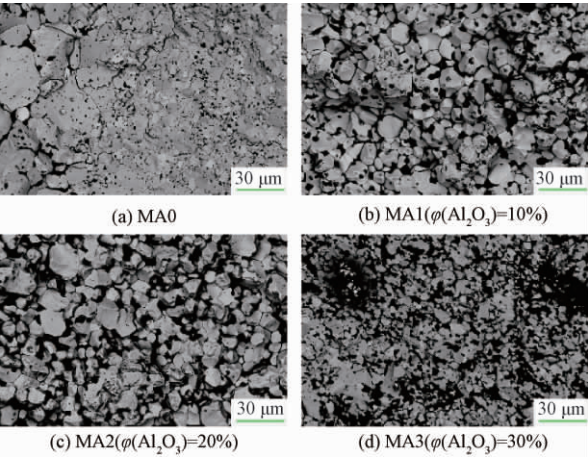


图 4 不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷的背散射 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of backscattered MoSi_2 composite ceramics with different nano- Al_2O_3 content

图 5 为纳米 Al_2O_3 体积分数为 10%、20%、30% 时的 MoSi_2 复合陶瓷的 Al 元素面扫描图像. 其中, 白点为 Al 元素. 图 5(a)、(b) 结合图 4(b)、(c) 可以看出, 当纳米 Al_2O_3 体积分数为 10%、20% 时, Al_2O_3 分布均匀, 因此其硬度与断裂韧性均提高. 从图 4(d) 以及图 5(c) 可以看出, 当纳米 Al_2O_3 体积分数为 30% 时, 纳米 Al_2O_3

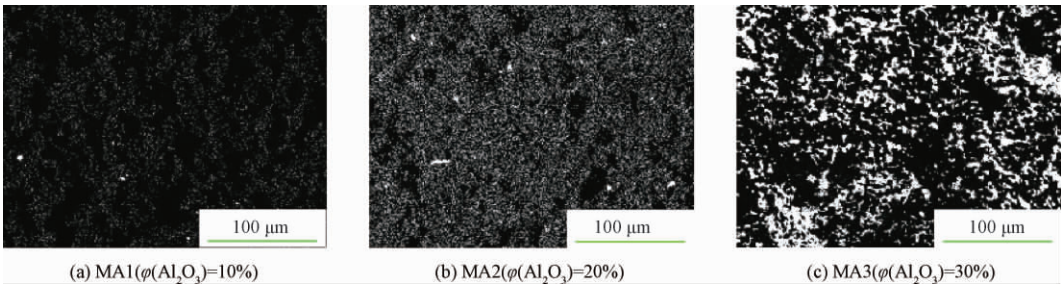


图 5 不同纳米 Al_2O_3 体积分数的 MoSi_2 复合陶瓷 Al 元素面扫描图像

Fig.5 MoSi_2 composite ceramic surface scanning images with different nano- Al_2O_3 volume fraction

颗粒出现团聚并连通,导致其对 MoSi_2 基体造成一定程度的破坏,降低了其物理性能. 而其断裂韧性高于纯 MoSi_2 相陶瓷,其原因主要还是由于第二相的弥散增韧效果^[13].

3 结论

本实验向 MoSi_2 基体材料中加入不同体积分数的纳米 Al_2O_3 粉,真空热压反应烧结后得到了 MoSi_2 复合陶瓷. 通过以上分析可以得出:

(1) 掺入一定量纳米 Al_2O_3 能够有效改善 MoSi_2 材料的致密度、硬度及断裂韧性. 相对单一 MoSi_2 相,掺入纳米 Al_2O_3 体积分数为 20% 时,致密度、硬度及断裂韧性分别提升到 102%、119%、167%;

(2) 真空反应热压烧结下,掺入纳米 Al_2O_3 体积分数在 20% 范围内,致使 MoSi_2 复合陶瓷的晶体产生晶格畸变,并且有利于提高其断裂韧性;

(3) 随着纳米 Al_2O_3 加入量增多,其在 MoSi_2 基材料中的分散性下降,导致 MoSi_2 复合陶瓷物理性能下降.

参考文献:

- [1] 黄文江,周颖,李斯,等. 典型 MoSi_2 发热元件物相与显微结构分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(6): 88–91.
- [2] PETROVIC J J, VASUDEVAN A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Materials science & engineering A, 1999, 261(1/2): 1–5.
- [3] 张来启,高强,林均品. MoSi_2 超高温结构材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(2): 126–135.
- [4] 孟维,马成良,葛铁柱,等. 稳定性锆镁白云石合成材料的制备、结构和性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(4): 40–43.
- [5] 李好婕,武志红,张聪. 保护气氛下反应烧结 $\text{Mo-Si}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1034–1039.
- [6] 符文彬,代明江,韦春贝,等. SiC/MoSi_2 高温抗氧化涂层的制备及性能探究[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(10): 2543–2548.
- [7] AIKIN J R R M. Strengthening of discontinuously reinforced MoSi_2 composites at high temperature[J]. Materials science & engineering A, 1992, 155(S1/S2): 121–133.
- [8] 徐金富,费有静,张学彬,等. 纳米 ZrO_2 颗粒增强 MoSi_2 基复合材料的显微组织和力学性能[J]. 金属热处理, 2007, 32(6): 33–36.
- [9] KO I Y, KANG H S, DOH J M, et al. Properties and densification of nanocrystalline $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ composite from mechanically alloyed powders by pulsed current-activated sintering[J]. Journal of alloys & compounds, 2010, 502(1): L10–L13.
- [10] ZHANG H, WU H, GU S. Preparation and properties of MoSi_2 based composites reinforced by carbon nanotubes[J]. Ceramics international, 2013, 39(7): 7401–7405.
- [11] NEWMAN A, SAMPATH S, HERMAN H. Processing and properties of $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ and $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Materials science & engineering A, 1999, 261(1/2): 252–260.
- [12] 张厚安. 二硅化钼及其复合材料的制备与性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [13] 王建栋. $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料燃烧合成与组织性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- [14] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness I: direct crack measurements[J]. Journal of the american ceramic society, 2010, 64(9): 533–538.
- [15] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. Effects of milling methods on the dielectric and the mechanical properties of hot-pressed sintered $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites[J]. Journal of alloys & compounds, 2011, 509(5): 1920–1923.
- [16] 李文旭,宋英. 陶瓷添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [17] ZHANG G J, YUE X M, WATANABE T. Synthesis of $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ alloy by reactive hot pressing at low temperatures for a short time[J]. Journal of materials science, 1999, 34(3): 593–597.

Properties and Mechanism of Nano- Al_2O_3 Toughened MoSi_2 Composite

LI Si¹, ZHANG Yu¹, ZHOU Ying¹, MA Chengliang¹, HUANG Wenjiang¹, JI Chen²

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to further improve the low fracture toughness of MoSi_2 materials at room temperature, nano- Al_2O_3 powder with different volume fraction was mixed with Mo powder and Si powder (molar ratio of molybdenum and silicon is 1:2) in this experiment. MoSi_2 composite ceramics were prepared by thermal pressure sintering through vacuum reaction and physical properties such as density, hardness and fracture toughness were tested. The phase composition, micro-morphology and micro-elemental composition of the prepared samples were analyzed by XRD, SEM and EDS. The effects of nano- Al_2O_3 powder with the different volume fractions on the properties of MoSi_2 composite ceramics were discussed. The results showed that compared to a single MoSi_2 phase, the incorporation of a certain amount of nano- Al_2O_3 could effectively improve the physical properties of MoSi_2 materials. When the volume fraction of nano- Al_2O_3 was 20% , the relative density, hardness and fracture toughness of the MoSi_2 increased to 102% . 119% , 167% , respectively. As for the amount of nano- Al_2O_3 continues to increase, the dispersibility of nano- Al_2O_3 in the MoSi_2 -based material decreased, resulting in the decrease of the physical properties of the MoSi_2 composite ceramic.

Key words: nano- Al_2O_3 powder; hot pressing in vacuum reaction; MoSi_2 composite ceramics; toughening

(上接第 61 页)

Micronization of Flunarizine Hydrochloride via Rapid Expansion of Supercritical Solution

HU Guoqin, SUN Fangxing, LIU Jinghui, CHEN Pengli

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Flunarizine hydrochloride (FH) was micronized via rapid expansion of supercritical solution (RESS) . The effects of the process parameters such as the extraction temperature, the extraction pressure, the temperature of the expansion chamber, the nozzle temperature, the nozzle diameter, and the dosage of the entrainer on the size and morphology of the drug particles were investigated. And the orthogonal test method was used to optimize this process. The experimental results showed that micro-particles of FH were successfully prepared by RESS which the average particle size was in the range of 1.285 μm to 6.893 μm . The optimum conditions were obtained through orthogonal test: The extraction temperature was 35 $^{\circ}\text{C}$, the extraction pressure was 25 MPa, the dosage of entrainer was 0.3 mL/min, the nozzle temperature was 140 $^{\circ}\text{C}$, and the diameter of the particle was 1.386 μm . FH microparticles were characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis and its crystal habit was not modified at the experimental conditions tested.

Key words: flunarizine hydrochloride; micronization; rapid expansion of supercritical solution; characterization; orthogonal test

文章编号: 1671-6833(2019)06-0068-05

线接触弹流状态下摩擦副的刚度阻尼研究

夏伯乾, 徐梦霞

(郑州大学 机械工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 针对弹流状态下的线接触摩擦副, 建立了线接触摩擦副动力学弹流润滑耦合模型, 利用复合直接迭代法求解接触体在振动过程中刚体中心膜厚的变化, 结合所建立的刚度、阻尼计算模型计算得到摩擦副的刚度和阻尼, 进而研究了不同质量、不同激励方式和不同激励频率对摩擦副动力学特性的影响。结果表明: 在接触体振动过程中, 刚体中心膜厚始终在平衡位置上下波动, 且随着质量的增大, 接触体的振动幅值和周期也逐渐增大; 摩擦副的刚度、阻尼与质量或无量纲自然频率的选取无关; 在研究激励方式和激励频率对摩擦副刚度、阻尼的影响时, 选取了可以使程序很好收敛的无量纲自然频率值, 这在很大程度上提高了计算结果的精度和准确性。

关键词: 线接触; 弹流润滑; 摩擦副; 刚度; 阻尼

中图分类号: TU528.1

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.03.006

0 引言

随着机械设备越来越向重载、高速的方向发展, 对其动力学性能的要求也越来越高。润滑不但可以有效减小摩擦, 降低磨损, 提高设备工作效率, 而且对设备的振动、噪声等动力学性能的改善具有重要的作用。所以, 近年来, 研究机械动力学时考虑润滑的作用开始引起研究者的注意和重视。

早期对摩擦副的动力学特性进行研究时, 多忽略润滑油膜。Datta 等^[1] 在研究滚动轴承的动特性时, 假设摩擦副为 Hertz 接触, 求得了等效刚度, 但忽略了润滑油的阻尼作用。Harsha 等^[2] 在预测转子系统的动特性时, 使用 Hertz 理论获得滚动件与座圈间的刚度, 也没考虑润滑油的影响。随着研究的深入, Hagiū^[3] 将系统动特性与润滑理论耦合, 建立了比较符合实际工况的动力学模型, 后来在文献 [4-10] 中都用到了这种耦合方法, 但是, 其中 Wijnant^[6]、Venner^[7] 和张鑫磊^[8] 的研究中选取了常数作为无量纲自然频率。张玉言^[9] 和柳剑^[10] 则认为这种方法存在问题, 他们根据实际工作载荷、速度计算出无量纲自然频率, 并对其进行了研究。对比这些学者的研究还发现: Wijnant 和柳剑^[6] 认为弹流状态下摩擦副的阻尼随

载荷增加呈现出下降的趋势; 张鑫磊^[8] 的计算结果则正好与之相反; 而张玉言则认为在不同的参数范围内刚度阻尼的变化趋势都不同。笔者认为这些结论的不同与无量纲自然频率的选取有关, 故笔者针对无量纲自然频率对摩擦副刚度、阻尼的影响规律进行研究。

1 线接触摩擦副动力学-弹流润滑耦合系统方程

1.1 弹流基本方程

(1) Reynolds 方程:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho h^3}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 12u \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} + 12 \frac{\partial(\rho h)}{\partial t}, \quad (1)$$

式中: u 为卷吸速度; p 为油膜压力; h 为膜厚; η 为油黏度; ρ 为油密度; t 为时间。

(2) 油膜厚度方程:

$$h(x, t) = h_{00}(t) + \frac{x^2}{2R} - \frac{2}{\pi E'} \int_{x_{in}}^{x_{out}} p(x', t) \ln(x - x')^2 dx', \quad (2)$$

式中: h_{00} 为刚体中心位移; E' 为等效弹性模量; R 为等效曲率半径。

(3) 黏压方程:

$$\eta = \eta_0 \exp\{(\ln \eta_0 + 9.67) \times$$

收稿日期: 2018-11-10; 修订日期: 2018-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51575498)

作者简介: 夏伯乾(1965—), 男, 河南原阳人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事润滑理论与轴承技术相关研究, E-mail: xiazhongkun@126.com.

$$[(1 + 5.1 \times 10^{-9} p)^z - 1] \}, \quad (3)$$

式中: η_0 为润滑油的环境黏度; z 为 Roelands 方程黏压系数.

(4) 密压方程:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{0.6 \times 10^{-9} p}{1 + 1.7 \times 10^{-9} p} \right), \quad (4)$$

式中: ρ_0 为润滑油环境密度.

(5) 载荷平衡方程:

$$\int_{x_i}^{x_0} p(x, t) dx = w, \quad (5)$$

式中: w 为线载荷.

1.2 动力学方程

将弹流油膜简化为弹簧阻尼,则摩擦副的动力学模型如图1所示.其动力学方程为:

$$q(t) - f_{\text{film}} = m \frac{d^2 \delta}{dt^2}, \quad (6)$$

式中: $q(t)$ 为外载荷; f_{film} 为油膜力; m 为摩擦副等效质量; δ 为弹性趋近量.

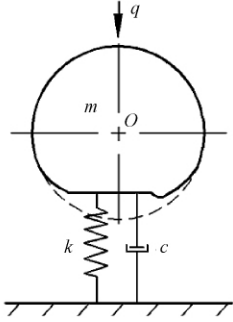


图1 弹流状态下线接触摩擦副动力学模型

Fig.1 Dynamic model of line contact friction pairs in EHL condition

1.3 耦合方程

对比动力学方程和弹流基本方程,得耦合方程:

$$f_{\text{film}} = l \int_{x_i}^{x_0} p(x, t) dx; \quad (7)$$

$$\delta(t) = -h_{00}(t) + c_{00}, \quad (8)$$

式中: l 为磨擦副有效接触长度; c_{00} 为待定常数.

1.4 方程的无量纲化

弹流基本方程(1)~(5)的无量纲化参见文献[11].动力学方程(6)的无量纲化参见文献[10].

2 摩擦副的刚度、阻尼计算模型

2.1 油膜力的线性化

在图1中,设外载荷为静载荷 q_0 时,摩擦副的弹性趋近量为 δ_0 ,此时油膜力与外载荷平衡,即 $f_{\text{film}}(\delta_0) = q_0$.当系统受到外加干扰时,弹性趋近量 δ 将发生变化,此时将油膜力 $f_{\text{film}}(\delta)$ 按泰勒级数展开,并略去式中的二阶及高阶小量,可得

$$f_{\text{film}}(\delta) = f_{\text{film}}(\delta_0) + k(\delta - \delta_0) + c\dot{\delta}, \quad (9)$$

式中: k 和 c 分别为摩擦副有量纲刚度和有量纲阻尼.

在自由振动条件下,摩擦副的动力学方程为:

$$m \frac{d^2 \delta}{dt^2} + f_{\text{film}}(\delta) - q_0 = 0. \quad (10)$$

将式(9)代入式(10),得

$$m \frac{d^2 \delta}{dt^2} + k(\delta - \delta_0) + c\dot{\delta} = 0. \quad (11)$$

将式(11)按照文献[10]进行无量纲化,并令 $\Delta^* = \Delta - \Delta_0$,得

$$\frac{1}{\Omega_c^2} \frac{d^2 \Delta^*}{dT^2} + C \frac{d\Delta^*}{dT} + K\Delta^* = 0; \quad (12)$$

$$\Omega_c = \sqrt{\frac{Rq_0}{mu^2}}; \Delta = \frac{R}{b^2}\delta; T = \frac{u}{b}t; C = \frac{bu}{Rq_0}c; K = \frac{b^2}{Rq_0}k,$$

式中: Ω_c 为无量纲自然频率; R 为等效曲率半径; Δ 为无量纲弹性趋近量; b 为 Hertz 接触区半宽; T 为无量纲时间; K 为无量纲刚度; C 为无量纲阻尼.

2.2 摩擦副刚度阻尼计算模型

式(12)可以看做质量为 $1/\Omega_c^2$ 、刚度为 K 、阻尼为 C 的单自由度振动系统,其振动响应曲线如图2.

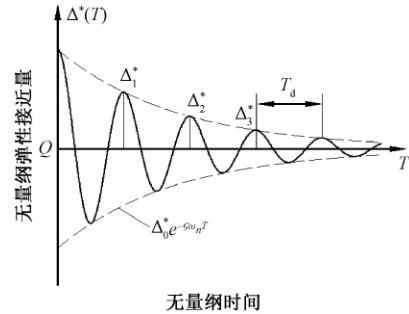


图2 单自由度系统自由振动曲线

Fig.2 Free vibration characteristic curve of SDOF

根据振动响应曲线,可以得到摩擦副的刚度和阻尼.具体计算过程参见文献[8].

3 数值求解

对 Reynolds 方程进行离散,在空间坐标轴上选择三点中心分离离散格式,时间坐标轴上采用隐式欧拉分离离散格式.对动力学方程采用 Newmark 法^[6]进行离散.数值求解的流程如图3所示.

按照图3的求解流程,给出了自由振动下摩

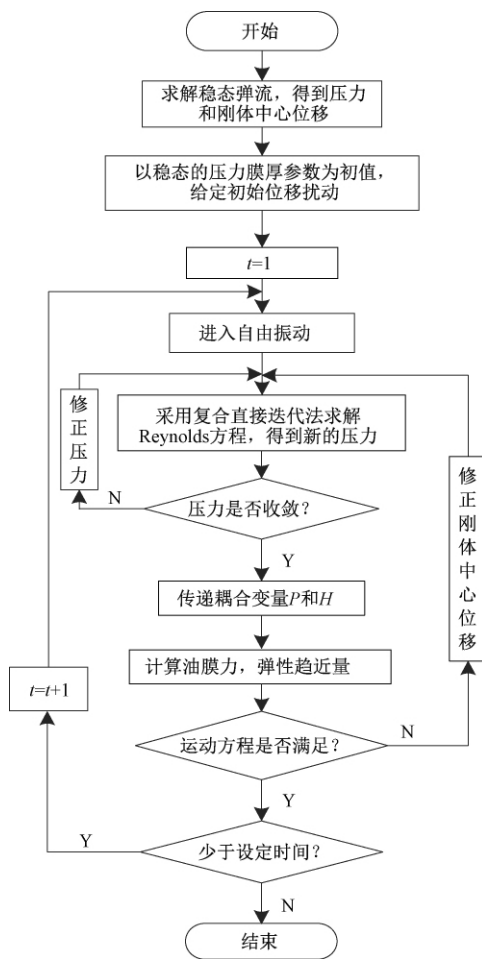


图3 摩擦副动力学特性求解流程

Fig. 3 Solving process of dynamic characteristics of friction pairs

摩擦副的振动响应过程,如图4所示.图5为张鑫磊^[8]在其研究过程中给出的油膜自由振动曲线.对比两图可知:本文方法计算得到的点数较密,根据这些数据得到的振动曲线计算摩擦副的刚度、阻尼,可以在很大程度上提高计算结果的准确性.

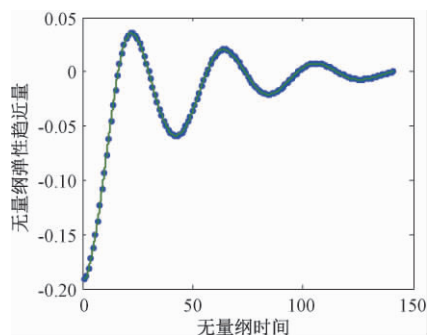


图4 自由振动条件下摩擦副的动特性响应曲线

Fig. 4 Response curve of the dynamic characteristics of friction pairs under free vibration condition

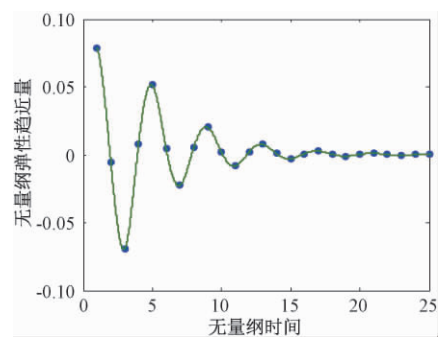


图5 位移扰动下弹流油膜的自由振动曲线

Fig. 5 Free vibration curve of elastomeric oil film under displacement disturbance

4 自然频率对摩擦副刚度、阻尼的影响

由无量纲自然频率 Ω_c 的定义可知,当载荷、速度不变时,改变摩擦副等效质量 m 就等于是改变 Ω_c 的大小.所以,研究 m 对摩擦副刚度阻尼的影响就等效于研究 Ω_c 对摩擦副刚度阻尼的影响.

取载荷 $q = 1\,000\text{ N}$,速度 $u = 0.1\text{ m/s}$,时间步长 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-4}\text{ s}$,位移扰动量 $h_0 = 1.2h_{00}$,质量分别取 m 、 $2m$ 、 $4m$ 、 $6m$ 、 $8m$ 、 $10m$,其中 $m = 0.009\,2\text{ kg}$,根据图6中计算得到的摩擦副的振动响应曲线,得到各算例下摩擦副的刚度、阻尼,如表1所示.

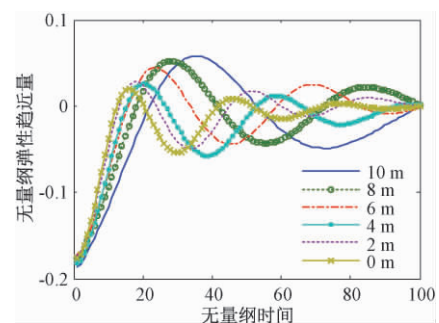


图6 等效质量对摩擦副振动响应的影响

Fig. 6 Effect of equivalent mass on vibration response of friction pairs

由图6可见,随着等效质量 m 的增大,摩擦副的振动幅值和周期也随之增大.但从表1可见,摩擦副等效质量的变化并不影响摩擦副的刚度阻尼.故在研究摩擦副的刚度阻尼特性时,将等效质量或者无量纲自然频率取为定值,不影响所得结论的普适性.需注意的是,根据计算经验,等效质量或者无量纲自然频率的取值,影响时间步长的选取,二者需要匹配,才能保证计算的收敛性和高收敛精度.

表1 等效质量对摩擦副刚度阻尼的影响

Tab.1 Effect of equivalent mass on stiffness and damping of friction pairs

载荷/N	速度/(m·s ⁻¹)	质量/kg	无量纲刚度	有量纲刚度/(N·m ⁻¹)	无量纲阻尼	有量纲阻尼/(N·s·m ⁻¹)
1 000	0.1	m	4.455 15	$4.056\ 1 \times 10^9$	0.452 08	$6.606\ 1 \times 10^5$
		$2m$	4.460 93	$3.954\ 8 \times 10^9$	0.462 09	$6.624\ 0 \times 10^5$
		$4m$	4.455 15	$4.056\ 1 \times 10^9$	0.449 08	$6.447\ 7 \times 10^5$
		$6m$	4.468 30	$4.026\ 4 \times 10^9$	0.457 06	$6.508\ 8 \times 10^5$
		$8m$	4.472 05	$4.035\ 7 \times 10^9$	0.456 18	$6.589\ 1 \times 10^5$
		$10m$	4.433 61	$4.092\ 3 \times 10^9$	0.443 05	$6.638\ 7 \times 10^5$

5 激励方式和激振频率对摩擦副刚度和阻尼的影响

5.1 简谐激励下摩擦副动力学-弹流润滑耦合方程

对图1所示的摩擦副动力学模型,设平衡状态时,摩擦副所受外载荷为定值 q_0 ,施加简谐力 $\Delta q = q_0 c_w \sin \omega_e t$,则等效质量 m 所受总的外载荷 $q(t) = q_0 + q_0 c_w \sin \omega_e t$.等效质量 m 在简谐激励作用下做周期性振动,其振动方程为:

$$q_0(1 + c_w \sin \omega_e t) - f_{\text{film}} = m \frac{d^2 \delta}{dt^2}, \quad (13)$$

式中: $c_w < 1$,为动载系数; ω_e 为激励频率.

因为惯性力是保守力,所以当 m 受到稳定的强迫振动时,在一个振动周期内,惯性力所做的功为零.记一个振动周期内外载荷 $q(t)$ 所做的功为 ΔE ,则

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_0^{2\pi/\omega_e} q_0(1 + c_w \sin \omega_e t) dx = \int_0^{2\pi/\omega_e} \left(f_{\text{film}} + m \frac{d^2 \delta}{dt^2} \right) dx = \int_0^{2\pi/\omega_e} f_{\text{film}} dx + \int_0^{2\pi/\omega_e} m \frac{d^2 \delta}{dt^2} dx = \\ &= \int_0^{2\pi/\omega_e} f_{\text{film}} dx. \end{aligned} \quad (14)$$

所以, $f_{\text{film}} = q_0(1 + c_w \sin \omega_e t)$,其无量纲形式如下:

$$F_{\text{film}} = 1 + c_w \sin \Omega_e T, \quad (15)$$

式中: $\Omega_e = \frac{b}{u} \omega_e$,为无量纲简谐激励下的频率.

5.2 简谐激励下摩擦副系统的刚度和阻尼

对于油膜力 F_{film} 可表示如下:

$$F_{\text{film}}(t) = K\Delta^* + C\dot{\Delta}^*, \quad (16)$$

式中: Δ^* 为摩擦副无量纲刚体位移.

当 m 作强迫振动时,

$$\Delta^*(T) = \bar{\Delta} \sin \Omega_e T, \quad (17)$$

式中: $\bar{\Delta}$ 为摩擦副无量纲振动幅值.

将式(17)代入式(16)中,得

$$\begin{aligned} F_{\text{film}}(t) &= K\bar{\Delta} \sin \Omega_e T + C\Omega_e \bar{\Delta} \cos \Omega_e T = \\ &= K\Delta^* \pm C\Omega_e \sqrt{\bar{\Delta}^2 - \Delta^{*2}}. \end{aligned} \quad (18)$$

$F_{\text{film}}(t)$ 随着 Δ^* 的变化形成了一条闭合的曲线,即阻尼环,如图7所示.阻尼环的面积代表系统振动一个周期所消耗的能量 E ,即

$$E = \int_0^{2\pi/\Omega_e} (K\bar{\Delta} \sin \Omega_e T + C\Omega_e \bar{\Delta} \cos \Omega_e T) \times (\bar{\Delta} \Omega_e \cos \Omega_e T) dT. \quad (19)$$

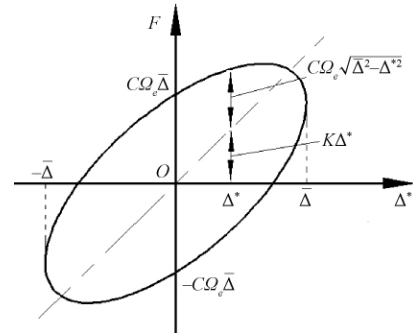


图7 阻尼环

Fig.7 Damping loop

由阻尼环面积及长轴斜率,可求得摩擦副刚度和阻尼如下: $C = \frac{E}{\pi \Omega_e \bar{\Delta}^2}$, $K = \frac{F(\bar{\Delta}) - F(-\bar{\Delta})}{2\bar{\Delta}}$. 具体可参见文献[12].

5.3 算例及分析

5.3.1 激励方式的影响

选取速度为0.1 m/s,静载荷 q_0 分别为800、1 000、1 200 N,时间步长 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-4}$ s.在位移扰动下,扰动量为 $h_0 = 1.2h_{00}$;在简谐激励下,外加简谐激励为 $\Delta q = \frac{q_0}{6} \sin \frac{\pi}{10} t$,分别计算每种工况下摩擦副的刚度、阻尼,结果如表2所示.

5.3.2 激振频率的影响

表3为不同简谐激振频率作用下求得的摩擦副的刚度和阻尼值.具体计算参数为静载荷 $q_0 = 1\ 200$ N,速度 $u = 0.1$ m/s,简谐激励 $\Delta q = 200 \sin(2\pi f \cdot t)$.

表 2 激励方式对摩擦副刚度和阻尼的影响

Tab.2 Influence of incentive method on stiffness and damping of friction pairs

静载荷 / N	速度 / (m•s ⁻¹)	不同初始 扰动	无量纲 刚度	有量纲刚度 / (N•m ⁻¹)	无量纲 阻尼	有量纲阻尼 / (N•s•m ⁻¹)
800	0. 1	位移扰动	4. 230 26	3. 978 9 × 10 ⁹	1. 144 44	1. 291 7 × 10 ⁶
		简谐激励	4. 228 50	3. 949 8 × 10 ⁹	1. 140 22	1. 310 2 × 10 ⁶
1 000		位移扰动	4. 455 15	4. 056 1 × 10 ⁹	0. 452 08	6. 606 1 × 10 ⁵
		简谐激励	4. 450 78	4. 043 2 × 10 ⁹	0. 453 86	6. 711 4 × 10 ⁵
1 200		位移扰动	4. 584 26	4. 173 7 × 10 ⁹	0. 433 09	6. 337 3 × 10 ⁵
		简谐激励	4. 584 86	4. 174 2 × 10 ⁹	0. 436 14	6. 347 7 × 10 ⁵

表 3 激振频率对摩擦副刚度和阻尼的影响

Tab.3 Effect of vibration frequency on stiffness and damping of friction pairs

频率 / s^{-1}	无量纲 刚度	有量纲刚 度 / ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	无量纲 阻尼	有量纲阻 尼 / ($\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)
0.05	4.584 86	$4.174\ 2\times 10^9$	0.443 09	$6.711\ 4\times 10^5$
0.10	4.584 62	$4.174\ 0\times 10^9$	0.442 31	$6.699\ 6\times 10^5$
0.15	4.581 38	$4.171\ 1\times 10^9$	0.439 04	$6.694\ 1\times 10^5$
0.20	4.582 10	$4.171\ 3\times 10^9$	0.440 34	$6.701\ 2\times 10^5$
0.25	4.581 92	$4.172\ 7\times 10^9$	0.442 97	$6.712\ 8\times 10^5$
0.30	4.582 01	$4.173\ 5\times 10^9$	0.439 62	$6.709\ 2\times 10^5$
0.40	4.583 61	$4.172\ 9\times 10^9$	0.440 57	$6.710\ 7\times 10^5$

5.3.3 对比分析

由表 2 和表 3 可知,摩擦副的刚度和阻尼与激励形式无关,与激振频率无关.此结论与张鑫磊^[8]的研究结论相同,但是张鑫磊^[8]在对各自的研究中只选取一组参数进行对比,而本节选取了多组参数,所得结论更具有说服力;另外,由于选取了可以使程序很好收敛的无量纲自然频率进行研究,提高了计算结果的精度,同时也提高了所得结论的准确性.

6 结论

(1) 在弹流润滑状态下,磨擦副的刚度和阻尼与磨擦副等效质量无关,与激励方式、激励频率无关;

(2) 磨擦副等效质量取值虽不影响摩擦副的刚度、阻尼,但和时间步长要相匹配,否则影响收敛精度;

(3) 在研究激励方式和激振频率对摩擦副刚度和阻尼的影响时,选取了可以使程序很好地收敛的无量纲自然频率值,很大程度上提高了计算结果的精度和所得结论的准确性.

参考文献:

[1] DATTA J, FARHANG K. A nonlinear model for

structural vibrations in rolling element bearings, part 1: derivation of governing equations [J]. Journal of Tribology, 1997, 119(1): 126 – 131.

[2] HARSHA S P, KUMAR S, PRAKASH R. Non-linear dynamic behaviors of rolling element bearings due to surface waviness [J]. Journal of sound and vibration, 2004, 272(3/5): 557 – 580.

[3] HAGIU G D, GAFITANU M D. Dynamic characteristics of high speed angular contact ball bearings [J]. Wear, 1997, 211(1): 22 – 29.

[4] SARANGI M, MAJUMDAR B C, SEKHAR A S. Stiffness and damping characteristics of lubricated ball bearing considering the surface roughness effect, part 1: theoretical formulation [J]. Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part J: journal of engineering tribology, 2004, 218(6): 529 – 538.

[5] SARANGI M, MAJUMDAR B C, SEKHAR A S. Stiffness and damping characteristics of lubricated ball bearing considering the surface roughness effect, part 2: numerical results and application [J]. Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part J: journal of engineering tribology, 2004, 218(6): 539 – 548.

[6] WIJNANT Y H. Contact dynamics in the field of elastohydrodynamic lubrication [D]. Enschede, Netherlands: University Twente, 1998.

[7] VENNER C H, POPOVICI G, WIJNANT Y H. Contact dynamics of EHL contacts with time varying operating conditions [J]. Tribology and interface engineering series, 2003, 43(3): 189 – 200.

[8] 张鑫磊. 线接触弹流润滑油膜动特性及压力极值研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2016.

[9] 张玉言, 王晓力, 闫晓亮. 非稳态弹流润滑状态下滚动体-滚道摩擦副的动力特性研究 [J]. 摩擦学报, 2012, 32(6): 626 – 633.

[10] 柳剑. 弹流润滑状态下的滚动轴承摩擦副动力学特性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.

[11] 温诗铸, 杨沛然. 弹性流体动力润滑 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1992: 63 – 129.

[12] 徐梦霞. 线接触弹流润滑状态下摩擦副的动力学特性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2018.

文章编号: 1671-6833(2019)06-0073-06

响应面法在磨机传动系统分层修正中的应用

陶 征¹, 毛松磊¹, 郭勤涛², 刘 旭¹

(1. 郑州大学 机械工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 210016)

摘 要: 准确的有限元模型对结构的动态设计至关重要. 针对结构复杂的大型磨机传动系统, 基于分层思想以传动系统的子结构为研究对象, 以试验模态频率数据为目标值, 使用基于响应面的有限元模型修正技术识别结构中的不确定性参数, 修正子结构模型. 修正结果显示: 频率误差小于0.03%, 振型相关系数数值在0.89以上, 仿真模型与模态试验所得频率响应曲线接近, 表明有限元模型精度明显得到提高, 验证了响应面法应用于大型磨机传动系统设计及动态特性分析的可行性, 并且为后续系统整体分析奠定了坚实的基础.

关键词: 磨机传动系统; 子结构; 模态试验; 响应面法; 模型修正

中图分类号: TH113

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.03.008

0 引言

目前对大型机械设备传动系统的动力学特性分析研究, 主要是在确定性的框架内进行的, 很少考虑系统中存在的不确定性因素, 如齿轮啮合、联轴器接触状态等, 对传动系统有限元模型动态特性分析造成的影响, 使仿真结果不能有较好的工业应用^[1]. 因此, 提高有限元模型的精度使其能准确反映系统动力学特性, 对机械设备传动系统设计及动态特性分析具有重要意义.

近十年来, 以分层思想为核心, 通过修正子结构有限元模型获得整体结构准确模型的分层修正方法正在迅速发展. 针对复杂的机械设备, 该方法首先将其分解成简单的子结构, 通过统计意义下的模型修正方法识别子结构中的不确定性参数, 获得精确的子结构模型, 不需做整机实验, 由子结构响应不确定性推断出整体结构响应误差的置信度^[2]. 因此, 建立精确的子结构有限元模型是分层修正方法解决复杂结构有限元模型响应预测置信度问题的关键.

为探讨复杂大型磨机传动系统的子结构建模方法, 采用基于响应面的有限元模型修正技术, 以子结构的试验模态频率数据为目标, 通过识别模型中的不确定性参数, 实现对子结构模

型的修正, 并进行振型相关性分析及频响曲线对比分析, 结果表明修正后的有限元模型精度得到明显提高.

1 基于响应面的有限元模型修正理论

基于响应面的模型修正方法是近年来基于统计分析技术的模型修正方法的研究方向^[3-6], 其以显式的响应面模型逼近特征量与设计参数间复杂的隐式函数关系, 可以更好地解决传动系统中存在的不确定性参数这一问题, 同时修正过程运行快、效率高.

响应面法是以方差分析、回归分析^[7]两大数理统计理论技术为基础的一项理论, 其主要内容包括: 试验设计、参数筛选、响应面拟合及参数修正.

方差分析以筛选显著性参数为目的, 其基本思想是计算出各设计参数的离差平方和, 然后求得各设计参数和误差的 F 值, 应用 F 值检验法进行假设检验, 找出显著性参数. 假设对有限元模型的某一因素 X 进行 F 检验, 统计量为:

$$F = \frac{S_X/f_X}{S_E/f_E} \sim F(f_X, f_E), \quad (1)$$

式中: S_X, f_X 为因素的离差平方和及自由度; S_E, f_E 为误差的离差平方和及自由度.

收稿日期: 2018-09-12; 修订日期: 2018-12-12

基金项目: 江苏省工程力学分析重点实验室开放基金资助项目; 郑州市普通科技攻关计划资助项目(131PPTGG409)

作者简介: 陶征(1970—), 男, 河南汝南人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事超声电机及结构动力学研究, E-mail: Njtz2003@163.com.

对于给定的显著水平 α , 方差比率 F 检验的准则为: 若 $F \geq F_{1-\alpha}(f_X, f_E)$, 则认为因素 X 为显著性参数; 反之不显著。

采用回归分析方法以系统特征量 y 为因变量, 设计参数 $x_i (i = 1, 2, \dots, k)$ 为自变量, 则含交互项的二次多项式响应面模型为:

$$y = \beta_0 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2, \quad (2)$$

式中: $x_i \in [x_i^l, x_i^u]$, 而 x_i^l, x_i^u 分别为设计参数 x_i 的取值范围的下、上限; $\beta_0, \beta_{ij}, \beta_i, \beta_{ii}$ 为待定系数, 其确定方法为: 为便于数量级的统一, 通过离差标准化方法对设计参数进行线性变换, 取得设计参数的归一化数值空间; 通过试验设计, 将确定的样本点(自变量)代入有限元模型仿真分析得到样本值(因变量); 在样本数据组数大于待定系数个数的前提下, 将各组样本数据代入式(2), 通过最小二乘法估计系数 β 的值。

为保证拟合响应面能够准确描述因、自变量间的关系, 需对其进行精度检验。若符合要求则进行模型修正; 若不满足则需重新计算。响应面的精度检验依照以下公式:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{RS} - Y)^2}{\sum_{i=1}^N (Y - \bar{Y})^2}; \quad (3)$$

$$RMSE = \frac{1}{N \cdot Y} \sqrt{\sum_{i=1}^N (Y_{RS} - Y)^2}, \quad (4)$$

式中: N 为样本数据的个数; Y_{RS} 为响应面值; Y 为有限元模型分析值; \bar{Y} 为其均值; R^2 表示响应面模型与有限元模型之间的差异程度, 取 $0 \sim 1$, 值越大, 二者差异越小。RMSE 值与 R^2 值情况相反^[8]。

模型修正^[9-10]可以归结为以下优化问题:

$$\min \|R(p)\|_2^2, R(p) = \{f_E\} - \{f_A(p)\}; \quad (5)$$

$$\text{st. } VLB \leq p \leq VUB,$$

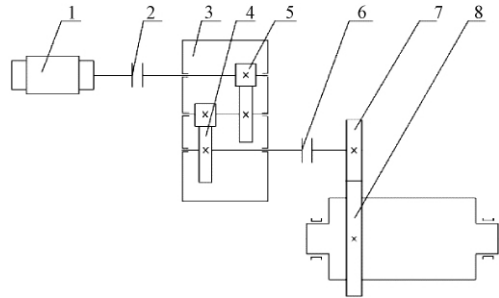
式中: p 为设计参数; $\{f_A(p)\}, \{f_E\}$ 分别为试验与仿真的特征值; $\|R(p)\|_2$ 为特征值残差的 2-范数; VLB, VUB 为设计空间的上、下限。

2 有限元模型建立及模态分析

2.1 小型传动系统装置的设计

以图 1 所示的 7.9 m 磨机两级齿轮结构传动系统作为原生系统, 基于齿轮传动系统的相似设计理论^[11]设计小型传动系统的实验装置。该磨机

传动系统为串联式的二级齿轮传动系统。



1. 电机, 2. 联轴器, 3. 减速器, 4. 低速级齿轮传动, 5. 高速级齿轮传动, 6. 联轴器, 7. 小齿轮, 8. 负载(包括磨机筒体、大齿轮及载荷)

图 1 某 7.9 m 磨机传动系统简图

Fig. 1 Sketch of drive system of a 7.9 meter mill

基于相似系统设计理论^[12], 对原生系统的组成要素进行识别, 采用相同功能、作用的组成要素, 并按照与原生系统一致的顺序进行排序, 最终得到结构和功能上与原生系统相似的相似系统。

由于大型机械传动系统一般只关注低阶模态频率, 其频率大都在几十到几百赫兹, 而尺寸上大幅缩小的小型传动系统, 其低阶模态频率极有可能增大至上千赫兹。为满足相似系统在模态频率方面与原生系统的相似性需求, 通过在轴上增添圆盘从而增加系统质量的方法降低系统模态频率, 保证相似系统前三阶模态频率在 200 Hz 以内。最终得到小型传动系统的设计方案并成功搭建, 如图 2 所示。

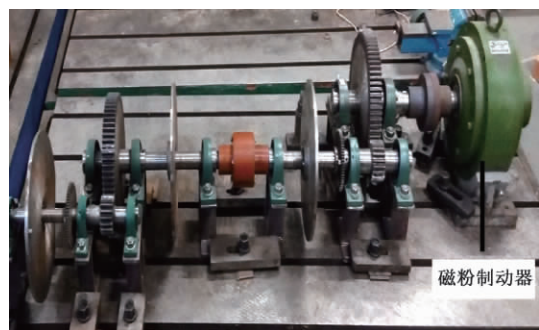


图 2 小型传动系统实验台

Fig. 2 Small transmission system test bed

2.2 模型建立及模态分析

针对图 2 所示传动系统, 按照传动轴的分布将其分为 4 个子结构, 从左至右依次为子结构 A、B、C、D, 每个子结构包含传动轴及轴上零件。

在 Patran 中建立子结构 A 的有限元模型如图 3 所示。其中, 圆盘通过胀紧套固定在轴上, 由于胀紧套内部结构复杂, 将其简化为实心圆环块; 传动轴、圆盘、胀紧套接触位置单元为柔性接触体

单元,采用粘接接触(glue); 轴承采用 Bush 单元及多点约束 MPC 方法进行模拟. 由于胀紧套替代结构材料未知,暂选为普通碳钢,其余部件材料为普通碳钢,弹性模量 $E = 2.1 \times 10^{11}$ Pa,泊松比 $\mu = 0.3$,密度 $\rho = 7\,800\text{ kg/m}^3$. 对子结构 A 及圆盘进行模态分析,其前两阶模态如表 1 所示.

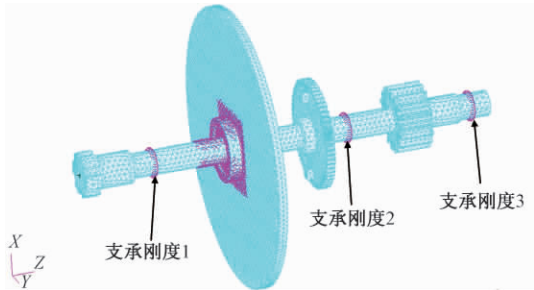


图 3 子结构 A 的有限元模型

Fig. 3 Finite element model of substructure A

表 1 模态分析结果和试验结果

振型	模态分析频率/Hz		模态试验频率/Hz	
	子结构 A	圆盘	子结构 A	圆盘
一阶弯曲	232.98	515.75	223.27	519.64
二阶弯曲	248.52	1 066.80	277.63	1 089.79

3 模态试验

试验模态辨识方法有: 单点激励单点响应 (SISO)、多点激励多点响应 (MIMO)、单点激励多点响应 (SIMO) 以及多参考点锤击法 (MRIT) 等. 其中,MRIT 方法能够避免因仅使用一个参考点导致模态丢失的情况,从而最大程度上识别系统所有模态,因此选用 MRIT 方法进行模态试验,具体方案如下:

(1) 试验测点设计,如图 4 所示,共有被测节点 22 个.

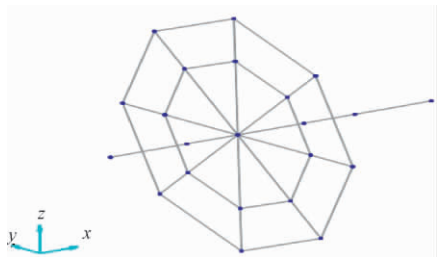


图 4 试验模型布点图

Fig. 4 Point map of experimental model

(2) 数据采集,每个节点测量其三方向的加速度信号.

(3) 模态识别,利用 N-modal 模态识别软件对测试数据进行处理,最终识别出其一阶、二阶模态

试验结果,如表 1 所示.

4 模型修正

4.1 参数的修正

研究中发现,胀紧套替代结构的弹性模量不仅显著影响圆盘模态频率,也影响轴的弯曲模态频率,而轴承支承刚度影响轴弯曲模态频率. 因此将胀紧套替代结构弹性模量和轴承支承刚度作为待修正参数.

针对胀紧套替代结构弹性模量,以圆盘的一阶弯曲模态试验数据为目标值,采用响应面法对其进行参数修正. 待修正参数只有弹性模量值,因此显著性参数无需筛选,即为弹性模量;采用均匀试验设计方法在有限元模型中分析计算得到样本数据;选取样本数据,以圆盘模态频率为因变量,弹性模量为自变量,拟合二次多项式响应面模型,精度检验结果 R^2 值为 0.999 8、 $RMSE$ 值为 2.24×10^{-5} ,表明响应面精度较高;采用 MATLAB 软件修正响应面模型,修正过程弹性模量值相对改变量的变化曲线如图 5 所示.

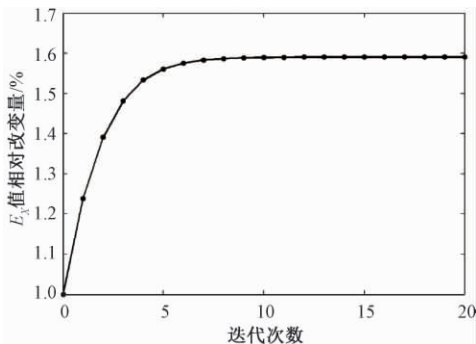


图 5 弹性模量值相对改变量变化曲线

Fig. 5 Relative change curve of elasticity modulus

修正后弹性模量值为 334 090 MPa. 对修正后的模型进行计算分析,结果如表 2 所示,可以看出修正后的模态频率与试验值非常接近,表明模型的修正效果良好.

表 2 修正前后模态频率

Hz		
模态频率试验值	修正前模态频率	修正后模态频率
519.64	515.75	519.61

针对轴承支承刚度 1、支承刚度 2、支承刚度 3,以正交试验设计方法为基础,在参数的设计空间内确定样本点,代入有限元模型中分析计算得出样本值;对确定的各组样本数据进行方差分析,得到各阶模态的显著性参数,筛选结果见表 3.

选取样本数据,以子结构 A 前两阶模态频率为因变量,以各自对应的显著性参数为自变量,拟合响应面模型,响应面模型精度检验结果见表 4, R^2 值在 0.998 以上, $RMSE$ 值接近 0,响应面模型精度很高,其中一阶模态频率响应面模型如图 6 所示;采用 MATLAB 编程对模型进行修正,修正过程支承刚度值相对改变量变化曲线如图 7 所示.

表 3 各阶模态显著性参数筛选结果
Tab.3 Significant parameters of each order modes

模态阶次	显著性参数
一阶	支承刚度 1、支承刚度 2
二阶	支承刚度 1

表 4 响应面模型精度检验结果
Tab.4 Accuracy test results of response surface model

响应面	R^2	$RMSE$
一阶模态	0.999 5	$2.89\text{e}-4$
二阶模态	0.998 7	$4.49\text{e}-4$

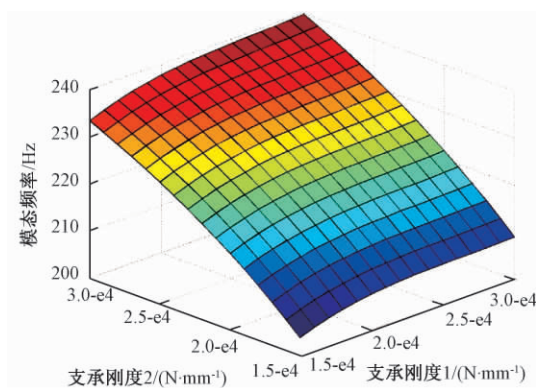


图 6 一阶模态频率响应面模型

Fig.6 Response surface model of the first order modal frequency

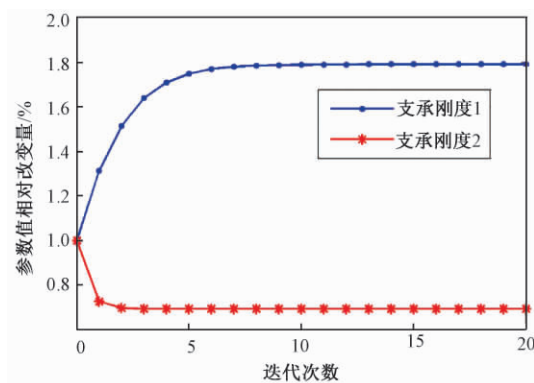


图 7 支承刚度值相对改变量变化曲线

Fig.7 Relative change curve of supporting stiffness value

轴承支承刚度修正结果见表 5. 上述过程未对不属显著参数的支承刚度 3 进行识别,由于 3 个轴承型号尺寸相同,支承刚度值相差不大,令

支承刚度 3 取值为支承刚度 1 与支承刚度 2 均值. 对修正后的模型进行计算分析,结果如表 6 所示,可知修正后模态频率误差均小于 0.03%,表明修正效果良好,有限元模型精度得到明显改善.

表 5 子结构 A 轴承支承刚度值
Tab.5 Bearing stiffness values of substructure A

轴承	刚度值/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$)
轴承 1	26 883
轴承 2	20 817
轴承 3	23 850

表 6 修正前后模态频率对比
Tab.6 Modal frequency comparison before and after correction

模态阶次	试验值 / Hz	修正前频率 / Hz	修正前误差 / %	修正后频率 / Hz	修正后误差 / %
一阶	223.27	232.98	4.35	223.36	0.004
二阶	277.63	248.52	10.48	277.55	0.029

4.2 模态振型相关性分析

在模态试验中受到测点数量、测量频率范围、激励方式等实际测量因素的限制,可能出现测得的模态振型不完备,试验与仿真无法对应的情况. 因此,为评判上述轴承支承刚度参数识别过程中仿真模型和试验模态振型的一致程度,采用了振型相关系数,即模态置信度 (MAC) 来计算分析^[13]. 振型相关系数的表达式如下:

$$MAC_{ij} = \frac{(\{\varphi_i^e\}^T \{\varphi_j^a\})^2}{(\{\varphi_i^e\}^T \{\varphi_i^e\})(\{\varphi_j^a\}^T \{\varphi_j^a\})}, \quad (6)$$

式中: φ_i^e 表示试验的第 i 阶振型向量; φ_j^a 表示模型的第 j 阶振型向量. MAC 值介于 0 ~ 1,越接近 1 说明相关性越好,工程应用中一般认为 MAC 值大于 0.7 即表示相关性良好.

计算分析子结构 A 模态置信度,第一阶模态 MAC 值为 0.897 2,第二阶模态 MAC 值为 0.913 0,表明仿真模态振型与试验振型相匹配.

4.3 频响曲线对比分析

频域分析通过不同频率谐波输入下系统的稳态响应来研究系统性能,能够深刻地反映系统参数对系统性能的影响.

对修正模型采用模态叠加法进行频率响应分析^[14],频率响应曲线如图 8 所示,模态试验的频响曲线如图 9 所示. 可以看出,在修正频段 (223.27 ~ 277.63 Hz) 内,修正模型的仿真分析结果与试验结果接近,在修正频段外两者数据也较接近.

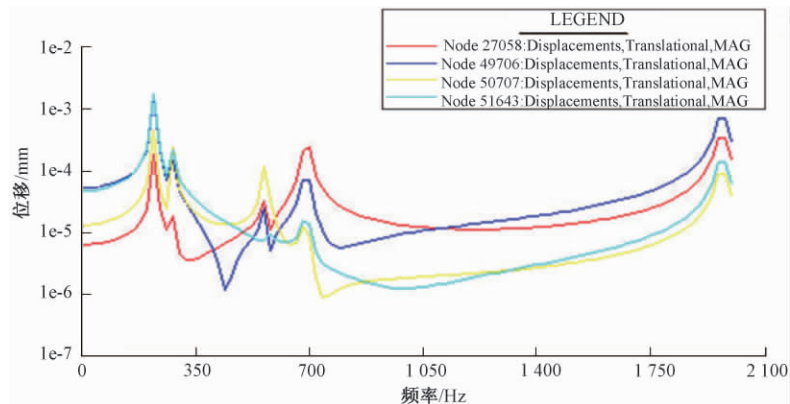


图8 子结构A有限元模型的频率响应曲线

Fig.8 Frequency response curve of substructure A finite element model

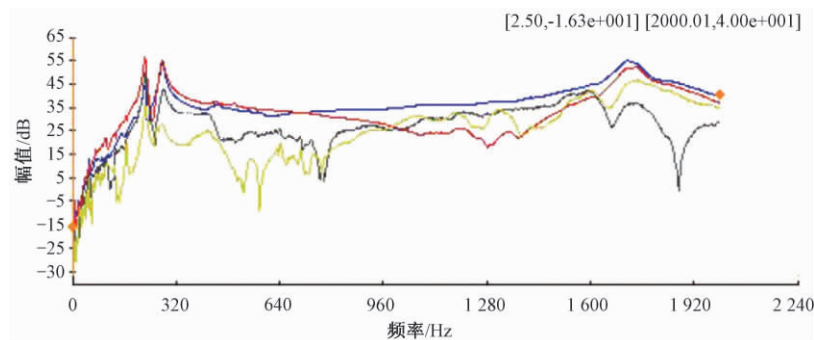


图9 子结构A模态试验的频率响应曲线

Fig.9 Frequency response curve of substructure A modal experiment

5 结论

为最终解决复杂的大型磨机传动系统有限元模型响应预测置信度的问题,笔者基于分层思想,以传动系统的子结构为研究对象,通过响应面法识别系统中的不确定性参数,对子结构模型进行修正.修正结果显示,频率误差小于0.03%,模态置信度在0.89以上,有限元模型与模态试验所得频率响应曲线接近,表明修正后的模型精度得到明显提高,能够准确反映结构的动态特性;证明了响应面法在大型磨机传动系统设计及动态特性分析中具有的良好可行性,并且为后续系统整体分析奠定了坚实的基础.

参考文献:

- [1] 郭勤涛,张令弥,费庆国. 结构动力学有限元模型修正的发展—模型确认[J]. 力学进展,2006,36(1):36-42.
- [2] 朱跃,张令弥,郭勤涛. 基于分层思想对复杂工程结构的有限元模型修正技术研究[J]. 振动与冲击,2011,30(12):175-180.
- [3] 秦仙蓉,潘杰,徐俭,等. 塔式起重机结构有限元模型修正的响应面方法[J]. 振动与冲击,2018,37(06):244-250.
- [4] 程军圣,余洪. 基于响应面法的听小骨消声器的优化设计[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2017,44(2):60-65.
- [5] 陶征,刘旭,郭勤涛. 响应面法用于磨机传动系统扭转振动模型修正[J]. 振动、测试与诊断,2016,36(6):1222-1226.
- [6] 陆森林,任栾翔. 基于响应面法的车内噪声分析与优化[J]. 郑州大学学报(工学版),2017,38(5):65-70.
- [7] 陶征,刘旭,胡斌. 响应面法的杆式超声电机有限元模型修正[J]. 声学学报,2017,42(3):305-310.
- [8] JONES D R. A taxonomy of global optimization methods based on response surfaces[J]. Journal of global optimization, 2001, 21(4):345-383.
- [9] 刘旭. 大型机械设备齿轮传动系统的有限元模型修正研究[D]. 郑州:郑州大学,2016:34-36.
- [10] 秦仙蓉. 基于灵敏度分析的结构计算模型修正技术及相关问题的研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2001:48-51.
- [11] 周美立,齐从谦,吴天星. 齿轮传动系统的相似分析与设计[J]. 机械传动,1997(2):4-8.
- [12] 胡冬奎,王平. 相似理论及其在机械工程中的应用[J]. 现代制造工程,2009(11):9-12.

- [13] ALLEMANG R J, BROWN D L. A correlation coefficient for modal vector analysis [C]//Proceedings of the 1st International Modal Analysis Conference. Orlando: USA, 1982: 110 – 116.
- [14] 龙凯,贾长治,李宝峰. Patran2010 与 Nastran 2010 有限元分析从入门到精通 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 339 – 354.

Application of Response Surface Method to the Hierarchical Correction of Mill Transmission System

TAO Zheng¹, MAO Songlei¹, GUO Qintao², LIU Xu¹

(1. School of Mechanical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Accurate finite element models were important to dynamic design of structures. In view of the complex structure of large mill transmission system, the substructures of the transmission system were taken as the research object based on the idea of hierarchical, the experimental modal frequency data were taken as the target values; the finite element model updating method based on response surface was served to optimize the uncertain parameters in the structure; and the substructure model was modified. The correction results showed that the frequency error was less than 0.03%, the value of vibration mode correlation coefficient was above 0.89, and the frequency response curve of the simulation model was close to the frequency response curve obtained by the modal experiment. It showed that the accuracy of finite element model was obviously improved. It verified the feasibility of applying response surface method to the design and dynamic analysis of large mechanical equipment transmission system. And it laid a solid foundation for the follow-up overall analysis of the system.

Key words: mill transmission system; substructure; modal test; response surface method; model updating

(上接第 72 页)

Study on Dynamic Characteristics of Friction Pairs in Line Contact EHL Condition

XIA Boqian, XU Mengxia

(School of Mechanical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This paper set up a coupling model of dynamic and elastic lubrication system of line contact friction pair in the flow state. The complex direct iterative method was used to solve the change of rigid body center film thickness during the vibration process of contact body. The stiffness and damping of the friction pairs were calculated by the calculation model of stiffness and damping. The influence of different quality, different incentive methods and different excitation frequencies on the dynamic characteristics of friction pairs were studied. Results showed that in the vibration process of contact body, the thickness of the center film of rigid body fluctuated in the equilibrium position, and as the mass increased, the vibration amplitude and period of the contact body would gradually increase; The stiffness and damping of the friction pairs were not related to the selection of the mass or the dimensionless natural frequency. When studying the influence of excitation mode and excitation frequency on the stiffness and damping of friction pair, the dimensionless natural frequency value which could make the program converge well were selected. It greatly improved the precision of the calculation results and the accuracy of the conclusions obtained.

Key words: line contact; elastohydrodynamic lubrication; friction pairs; stiffness; damping

文章编号: 1671-6833(2019)06-0079-05

基于多特征融合的运动车辆阴影去除算法

吴国栋, 张爱梅, 黄 晓, 姚鹏威

(郑州大学 机械工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 在交通视频检测中, 车辆的阴影常常被误检测为车辆本身, 直接影响车辆检测的准确度. 笔者提出了一种基于颜色空间、纹理特征及边缘特征相融合的算法, 实现了对车辆阴影的检测和去除方法. 首先, 通过传统的混合高斯方法建立背景模型, 并提取前景目标; 其次将前景目标在 HSI 空间通过阈值法检测出候选阴影, 采用 LBP 算子结合边缘特征检测方法提取运动目标; 最后将 LBP 算子和边缘特征检测出的前景目标与 HSI 颜色空间检测出的阴影目标相结合, 从而可以检测出实际阴影区域, 去除阴影即可得到真实的前景运动目标. 仿真实验结果表明, 本文算法可以有效去除视频中运动车辆的阴影, 具有良好的准确性和鲁棒性.

关键词: 车辆检测; 阴影去除; 边缘检测; HSI; LBP

中图分类号: TP391

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.03.012

0 引言

随着计算机视觉和视频监控的广泛应用, 智能交通得到了快速发展, 在目前的智能交通视频监控中, 检测车辆运动状态是主要任务之一. 在检测车辆时, 由于车辆的阴影跟车辆本身具有相同的运动属性, 车辆的阴影也常常被误检测为车辆本身, 造成运动目标的合并、几何变形、消失等, 从而影响检测结果, 降低了目标检测准确率, 给后续的工作带来麻烦. 因此车辆的阴影去除对正确检测车辆目标至关重要, 也是目前研究的热点之一.

目前已经有很多国内外学者对阴影去除进行了深入的研究, 文献[1]给出了基于图像序列的阴影检测方法综述, 将现有的检测方法按照所使用的特征进行分类, 其中最常见的是基于阴影特征的检测方法, 它直接利用阴影的颜色、纹理等固有属性特征来识别阴影区域. 文献[2-3]利用阴影在颜色空间的特征来进行检测, 但当车辆颜色和阴影颜色较为近似时, 容易造成误检. 文献[4-5]利用阴影的纹理不变性进行阴影检测, 但对于纹理特征不明显的车辆, 误检率较高. 文献[6-7]利用阴影的边缘特征进行阴影检测, 但是在阴影区域内包含复杂背景时, 检测效果就不太理想. 虽然检测阴影的方法很多, 但因为道路交

通的复杂性, 基于单一特征的检测方法很难做到精确检测, 阴影检测率较低. 文献[8-10]通过将两种阴影特征融合的方法实现阴影消除, 但检测率提升有限. 因此笔者应用一种多特征融合的阴影检测方法, 来解决单一特征阴影检测率较低的问题. 应用多特征检测可以结合多种特征的优点, 对误检部分进行抑制, 能更好地适应多种复杂环境, 进一步提升阴影检测率.

1 算法概述

首先, 通过高斯混合背景建模的方法进行背景建模和前景运动目标提取; 然后, 根据阴影在 HSI (hue-saturation-intensity) 颜色空间的特点, 将前景中像素点的 H 、 S 、 I 分量分别与背景中对应像素点的三个分量进行比较, 初步检测出目标的疑似阴影区域, 再对前景运动目标进行纹理和边缘提取. 由于一种方法都只能提取部分运动目标, 而两种方法结合可以得出真实的运动目标. 最后, 再与前面提取出的疑似阴影区域结合, 剔除非阴影的真实目标区域, 得出全部的真实阴影区域, 从而实现消除目标阴影得到真实运动目标. 这种算法通过对广为使用的阴影检测基准视频进行测试, 测试结果良好, 证明该方法是可行的. 本文算法框图如图 1 所示.

收稿日期: 2018-10-12; 修订日期: 2018-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61176008)

通信作者: 张爱梅(1963—), 女, 河南唐河县人, 郑州大学教授, 主要从事图形图像处理研究, E-mail: 1044177397@qq.com.

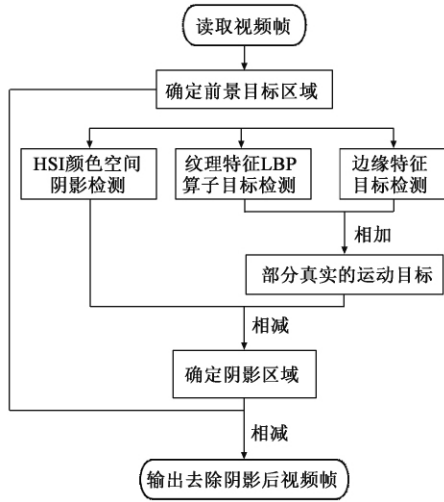


图1 本文算法框图

Fig.1 The flow chart of the algorithm in this paper

2 阴影检测和去除

2.1 运动目标检测

针对运动车辆图像序列,在读入原始图像 F_r 后,如图 2(a) 所示,首先进行混合高斯背景建模,提取前景运动目标,再经过形态学滤波操作后,寻找并绘制填充前景轮廓,得到前景运动目标区域,包括车辆本身和车辆阴影区域 F ,如图 2(b) 所示。

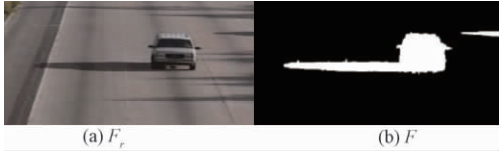


图2 运动目标检测

Fig.2 Detection of moving target

2.2 基于 HSI 颜色空间的阴影检测

在研究物体阴影时,按照人们的视觉感知系统对阴影的认识,可以知道阴影区域的像素点的亮度明显降低,色调和饱和度变化不大.根据阴影在 HSI 颜色空间的特点,首先将图像转换到 HSI 颜色空间,然后将前景像素的 H 、 S 、 I 分量按公式(1)分别与背景中对应像素的三个分量进行比较。

$$\begin{cases} \alpha \leq \frac{I_K^I(x, y)}{B_K^I(x, y)} \leq \beta; \\ |I_K^S(x, y) - B_K^S(x, y)| \leq \tau_S; \\ |I_K^H(x, y) - B_K^H(x, y)| \leq \tau_H. \end{cases} \quad (1)$$

式中: $I_K^H(x, y)$ 、 $I_K^S(x, y)$ 、 $I_K^I(x, y)$ 和 $B_K^H(x, y)$ 、 $B_K^S(x, y)$ 、 $B_K^I(x, y)$ 分别表示 K 时刻视频帧和背景帧在位置 (x, y) 上像素的色调、饱和度和亮度;

τ_H 、 τ_S 、 α 和 β 都是小于 1 的经验值. 当式(1)中 3 个条件都满足时,可认为该点可能为阴影点. 由于车辆颜色与阴影颜色相似时容易造成误检,把本不属于阴影的点认为是阴影点,所以将基于 HSI 颜色空间取得的阴影区域作为阴影候选区域. 下面再基于其他特征进行阴影检测,把误检像素剔除. 本文算法根据经验值 α 取 0.1, β 取 0.8, τ_H 取 0.5, τ_S 取 0.8,对前景运动区域进行 HSI 阴影检测,得出候选阴影区域 S_1 ,如图 3 所示。

图3 基于 HSI 颜色空间的候选阴影检测 S_1

Fig.3 Candidate shadow detection based on HSI color space

2.3 基于纹理特征的目标检测

纹理是一种反映图像中同质现象的视觉特征,当背景区域被阴影所覆盖时,虽然像素值发生改变,但其纹理特征仍然保持不变.局部二值模式(LBP)是一个具有很强局部纹理描述能力的算子^[10].它的原理是选取一个局部区域,以它为中心定义一个邻域,将其中心像素的灰度值作为阈值,然后将其邻域像素与阈值进行比较,大于阈值记为 1,否则记为 0,将邻域像素二值化后,按照一定顺序将二值化的结果转化成一个 8 位二进制数,其数学公式定义为:

$$LBP_{P,R}(x_c, y_c) = \sum_{i=0}^{P-1} 2^i S(g_i - g_c), \quad (2)$$

其中,

$$S(g_i - g_c) = \begin{cases} 1, & g_i - g_c > 0; \\ 0, & g_i - g_c \leq 0. \end{cases} \quad (3)$$

式中: R 为邻域的半径; P 为以 R 为半径的邻域像素的个数; (x_c, y_c) 为邻域的中心像素 C 的坐标; 像素值为 g_c ; i 为邻域内按顺序标记的第 i 个像素. 算法取 $P=8$, $R=1$.

但是,当邻域内像素的灰度值非常接近中心像素值时, LBP 算子便不能很好地处理这些平面区域. 为了使其能够处理平面区域内这些可忽略的像素值的变化,修改了算子的阈值化方案,使其鉴别能力更加稳定且具有更强的鲁棒性. 将 $S(g_i - g_c)$ 改进为 $S(g_i - g_c + a)$, 其中 a 是一个常数. 本文中分别取 $a=0, 5, 7, 10$, 做 LBP 处理,如图 4 所示. 从结果可以看出, a 的绝对值越大,则算子对像素灰度值的变化越不敏

感,在复杂光照条件的情况下具有较强的适应性.为有效检测纹理特征同时保证算子的有效性,本文中选取 $a=7$ 对前景运动区域进行LBP纹理检测,再经过图像处理得出车辆本身的部分区域 C_1 ,如图4(c)所示.

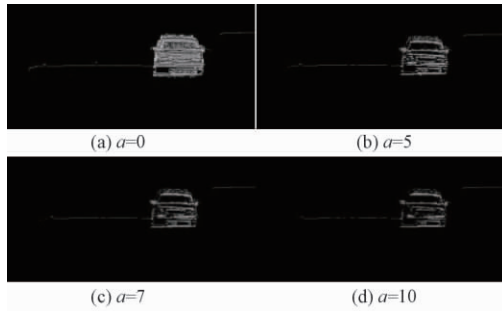


图4 基于纹理特征的车辆区域检测 C_1

Fig.4 Vehicle region detection based on texture feature

2.4 基于边缘特征的目标检测步骤

车辆阴影的边缘相比于车辆自身的边缘更清晰简洁,而且阴影的边缘密度小,车辆的边缘密度大,因此,将阴影边缘去掉即得到车辆的部分内部边缘信息.本文算法采取Canny算子对前景目标区域进行边缘检测.

2.4.1 前景区域边缘检测

根据前面的算法,已经得到原始图像和前景运动区域,图5(a)表示原始图像 F_r ,图5(b)表示前景运动区域 F .对前景区域进行Canny算子边缘检测,得到前景区域内所有的边缘 E_1 ,如图5(c)所示.

2.4.2 车辆内部边缘获取

对图5(b)获得的前景运动区域 F 进行腐蚀处理,缩小区域获得 F_s ,如图5(d)所示. E_1 减去 F_s 即可得到外轮廓边缘 E_2 ,如图5(e)所示.为保证后续的删除外轮廓边缘操作准确,防止外轮廓删除不充分,将得到的外轮廓边缘 E_2 进行膨胀处理,扩大外轮廓边缘目标得到 E_3 ,如图5(f)所示.为获取车辆内部边缘,将 E_1 边缘去掉 E_3 边缘即可得到内部边缘 E_4 ,如图5(g)所示.

2.4.3 车辆内部边缘填充

在提取出车辆内部边缘后,对 E_4 分别进行水平填充和垂直填充,填充方法为在内部边缘区域内,进行逐行扫描,找出每行的第1个像素点和最后1个像素点,把两者之间所有的像素点都设置成1,同理进行逐列扫描并垂直填充.在经历了先水平填充后垂直填充和先垂直填充后水平填充两次填充后,取两次填充结果的交集即可得到填充好的车辆内部区域 C_2 ,如图5(h)所示.

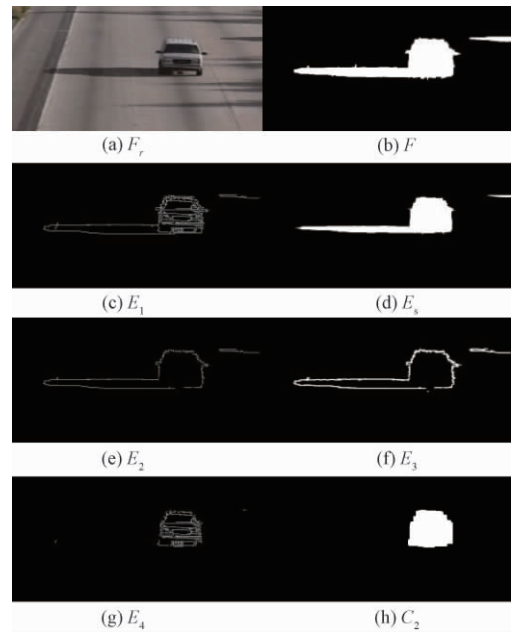


图5 基于边缘特征的车辆区域检测 C_2

Fig.5 Vehicle region detection based on edge feature

2.5 多特征融合阴影检测去除

在进行基于边缘特征的目标检测后,得到车辆内部区域 C_2 ,但在得到过程中,我们删除了外轮廓边缘,导致 C_2 区域不是完整的车辆区域,特别是缺失车辆边缘的信息.车辆边缘部分就是车辆与背景像素变化较大的区域,而纹理检测对局部区域内像素的变化特别敏感,所以通过LBP算子可得到车辆边缘信息 C_1 ,在基于HSI颜色空间的阴影检测中,已经得到候选阴影区域 S_1 ,删除掉 S_1 中属于 C_1 和 C_2 的像素点,即可得到最终的阴影区域 S_T ,再将前景区域 F 减去阴影区域 S_T ,即可得到完整的运动车辆目标 F_c ,如图6所示.

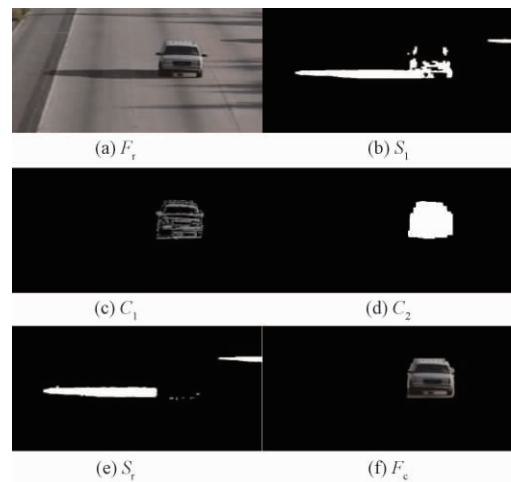


图6 多特征融合阴影去除

Fig.6 Shadow removal with multi-feature fusion

3 实验分析

笔者使用 OpenCV3.2 进行编程实验,采用三段含有阴影干扰的运动车辆视频测试: Highway1、Highway2 和 Road,这三段视频包含的阴影面积分

别为较大、较小、中等,阴影强度分别为中等、较强、较弱,可以比较全面地测试本文算法.对三段测试视频进行实验测试,实验结果如图 7 所示.图中 A 为原始图像;B 为阴影去除前车辆目标;C 为检测出的阴影;D 为阴影去除后车辆目标.



图 7 本文算法测试过程

Fig.7 Test process for algorithm in this paper

从图 7 测试结果来看,前两组 Highway1 的测试结果:整体上阴影检测和消除效果较好,但部分阴影存在于车辆底部,导致小部分阴影未检测到或小部分车辆底部被认为阴影区域获取不完整.中间两组 Highway2 的测试结果:图像中汽车较多且面积较小,阴影颜色较深且与车辆本身颜色相近.从测试结果来看,算法成功检测并消除大部分阴影,但车辆底部因与阴影颜色较为接近,被误检为阴影而消除.算法对这段测试视频检测整体效果良好,但误检率较高.最后两组 Road 的测试结果:车辆阴影的颜色与路面颜色几乎一致,阴影面积较大但边界不明显,算法对视频中车辆的阴影检测和去除效果明显,车辆本身一小部分及轮胎部分被误检去除,两辆白色车辆之间的连接部分未被去除.

从这三段测试视频的检测结果来看,阴影在不同强度及不同面积下,本文算法都能将阴影检测出来并消除阴影.但针对车辆底部的阴影,检测效果不佳.为保证实验测试结果的可靠性,笔者采用文献[11]提出的性能评价公式进行性能分析,具体定义为:

$$\eta = \frac{TP_s}{TP_s + FN_s} \times 100\%; \quad (4)$$

$$\xi = \frac{TP_F}{TP_F + FN_F} \times 100\%, \quad (5)$$

式中: η 为阴影检测率; ξ 为阴影判别率; F 为前景; TP_s 为正确检测的阴影像素点数目; FN_s 为未

被正确检测的阴影像素点数目; TP_F 为正确检测的前景像素点数目; FN_F 为未被正确检测的前景像素点数目; $\overline{TP_F}$ 为前景像素总和减去前景中被误检为阴影像素点个数.可以看出 η 和 ξ 值越大越好.本文算法经过实验测试并计算得出本文算法的 η 和 ξ 后,对比文献[12]中总结的较成熟的几种算法及近几年出现的一些优秀算法,结果如表 1 所示.

表 1 本文算法的实验结果

Tab.1 Experimental results of this algorithm %						
算法	Highway1		Highway2		Road	
	η	ξ	η	ξ	η	ξ
SP ^[12]	59.59	84.70	46.93	91.49	—	—
SNP ^[12]	81.59	63.76	51.20	78.92	—	—
DNM1 ^[12]	69.72	76.93	54.07	78.93	—	—
DNM2 ^[12]	75.49	62.38	60.24	72.50	—	—
Qiu ^[8]	85.77	88.64	79.06	94.69	—	—
Wang ^[9]	93.21	92.23	75.62	80.55	—	—
本文算法	93.35	92.37	79.46	90.27	92.67	93.76

由实验结果的对比可以看出,在基于特征的阴影检测方面,本文算法优于近年出现的优秀算法.文献[13]提出的卷积神经网络对阴影的检测率可达到 95%,略高于本文算法.但基于深度学习的方法需要大量的原始图像数据集来进行模型训练,前期训练工作较为复杂;而基于特征的阴影检测不需要寻找大量样本进行训练,可以直接对待检测对象进行阴影检测,所以,本文算法在基于特征的阴影检测方面,优于近年出现的优秀算法.虽

然检测率略低于基于深度学习的方法,但二者检测率差距很小,检测结果差距可以忽略不计;同时,本文算法不需要大量数据集进行训练模型,可直接对目标进行检测,工作量较少,具有一定优势。

4 结论

基于多特征融合的车辆阴影去除算法,在基于 HSI 颜色空间阴影检测的基础上,又加入了纹理特征和边缘特征的检测,多种特征能更加准确地消除阴影,使检测率进一步提高。通过实验分析,该算法能够有效处理复杂道路情况下的车辆阴影去除,阴影消除效果良好,弥补了基于单一特征阴影检测识别率低的缺陷,具有良好的准确性和鲁棒性。

参考文献:

- [1] SANIN A, SANDERSON C, LOVELL B. Shadow detection: A survey and comparative evaluation of recent methods [J]. *Pattern recognition*, 2012, 45 (4) : 1684 – 1695.
- [2] SALVADOR E, CAVALLARO A, EBRAHIMI T. Cast shadow segmentation using invariant color features [J]. *Computer vision and image understanding*, 2004, 95 (2) : 238 – 259.
- [3] KULDIP A, DIBYENDU G. Detection of a Shadow of animated video frames in RGB color space [J]. *Procedia computer science*, 2018(132) : 103 – 108.
- [4] JOSHI A J, PAPANIKOLOPOULOS N P. Learning to detect moving shadows in dynamic environments [J]. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 2008, 30(11) : 2055 – 2063.
- [5] HEIKKILAM, PIETIKANEN M. A texture-based method for modeling the background and detecting moving object [J]. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 2006, 28(4) : 657 – 662.
- [6] 李浩亮,水清河,范文兵,等. 一种新颖的基于边缘检测的车辆阴影去除方法 [J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2014, 35(5) : 11 – 14.
- [7] 林坤杰,万晓东. 基于边缘信息及光照方向的阴影检测算法 [J]. *计算机工程*, 2009, 35 (20) : 192 – 194.
- [8] 邱一川,张亚英,刘春梅. 多特征融合的车辆阴影消除 [J]. *中国图象图形学报*, 2015, 20(3) : 311 – 319.
- [9] 王彬,冯远静,郭海峰,等. 交通场景中车辆的运动检测与阴影消除 [J]. *中国图象图形学报*, 2012, 17 (11) : 1391 – 1399.
- [10] 武明虎,宋冉冉,刘敏. 结合 HSV 与纹理特征的视频阴影消除算法 [J]. *中国图象图形学报*, 2017, 22 (10) : 1373 – 1380.
- [11] PRATI A, MIKIC I, TRIVEDI M M, et al. Detecting moving shadows: algorithms and evaluation [J]. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 2003, 25(7) : 918 – 923.
- [12] NADIMI S, BHANU B. Physical models for moving shadow and object detection in video [J]. *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 2004, 26(8) : 1079 – 1087.
- [13] KIM D S, ARSALAN M, PARK K R. Convolutional neural network-based shadow detection in images using visible light camera sensor [J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2018, 18(4) : 960 – 979.

Shadow Removal Algorithm for Moving Vehicles Based on Multi-feature Fusion

WU Guodong, ZHANG Aimei, HUANG Xiao, YAO Pengwei

(School of Mechanical Engineering, ZhengZhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In traffic video detection, the shadow of the vehicle was often wrongly detected as the vehicle itself, which directly affected the accuracy of the vehicle detection. In this paper, a vehicle shadow removal method based on color space, texture feature and edge feature was proposed. Firstly, the background model was established by the traditional mixed gaussian method, and the foreground target was extracted. Secondly, the candidate shadow of the foreground target was detected by threshold method in HSI (Hue-Saturation-Intensity) space. The LBP operator combined with edge feature detection method was used to extract the moving target. Finally, combining the foreground target detected by LBP operator and edge feature with the shadow object detected in HSI space, the actual shadow region could be detected. The real moving foreground target could be obtained. The simulation results showed that the proposed algorithm could effectively remove the shadow of moving vehicle, and was good accuracy and robustness.

Key words: vehicle detection; shadow removal; edge detection; HSI; LBP

文章编号: 1671-6833(2019)06-0084-06

基于 Hansbo 渗流的未打穿砂井地基固结分析

时 刚, 康 一, 刘忠玉

(郑州大学 土木工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 基于 Hansbo 渗流模型, 推导了未打穿砂井地基在非 Darcy 渗流条件下的轴对称固结方程, 采用 FlexPDE 软件对方程求解, 并通过算例验证了本文方法的可靠性. 在此基础上, 研究了砂井打入深度、Hansbo 渗流参数和涂抹区对未打穿砂井地基固结的影响规律. 结果表明: 砂井打入深度对未打穿砂井地基平均固结度影响显著, 砂井打入深度比为 0.6 时, 平均固结度达到 90% 所需时间大约是理想砂井地基的 10 倍; 未打穿砂井地基的平均固结度随涂抹区范围的增大和渗透系数的减小而逐渐降低, 随 Hansbo 渗流参数 m 和 I_1 的增大而降低.

关键词: Hansbo 渗流; 未打穿砂井地基; 涂抹区; 固结特性; FlexPDE

中图分类号: TU433

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.03.003

0 引言

排水固结法是软土地基加固处理的一种有效方法, 特别适合处理淤泥质土、吹填土等饱和软黏土地基. 在排水固结法中, 通常需要设置竖向排水体(如袋装砂井、塑料排水板)加快地基的固结, 通常称为砂井地基. Barron^[1]最早于 1948 年基于 Terzaghi 固结理论, 分别在等应变和自由应变假定下对理想砂井地基的固结度给出了解析解. 此后, 众多学者展开了对砂井地基固结问题的深入研究^[2-9], 分别给出了不同条件下砂井地基的固结解答, 这些解答考虑了井阻效应、涂抹区渗透系数变化、初始孔压非均匀分布、土体变形非线性等影响.

实际工程中, 当处理的饱和软黏土层较厚, 打穿整个软黏土层不经济或者施工较为困难时, 可采用未打穿砂井. 要全面掌握未打穿砂井地基的固结规律, 需要同时考虑砂井区的固结和下卧层地基的固结特性. 针对未打穿砂井问题, Hart 等^[10]针对软土层底面不排水的未打穿理想井, 率先提出了未打穿砂井地基总平均固结度近似计算式. 陈根媛^[11]据砂井底面孔隙水压力的连续性, 提出“双层地基法”. Tang 等^[12]将砂井范围内土层及下卧层的固结分别视为轴

对称和一维问题, 给出了未打穿砂井固结问题的解析解. 王立忠等^[13]对未打穿砂井地基固结分析的半排水法和双层地基法进行了改进. 郝玉龙等^[14]将未打穿砂井地基等效为多层地基的一维固结问题进行求解. 谢康和等^[15]给出了单面和双面排水条件下考虑土层三维渗流的解析解. 闫富有^[16]则将砂井下卧层视为虚拟砂井, 将其转化为多段打穿砂井进行了数值求解. 郭彪等^[17]采用虚拟砂井法且考虑涂抹作用得到了未打穿砂井地基的固结解析解. Geng 等^[18]对堆载联合真空预压未打穿砂井地基处理方法的有效性进行了讨论. 孙立强等^[19]针对未打穿砂井地基大变形固结特性进行了研究, 并结合工程实例进行了对比分析.

以上研究均采用 Darcy 渗流假定, 而 Hansbo 等对多个砂井地基实际观测的资料分析表明, Barron 固结理论与实际情况存在较大差异, 主要是由于软黏土渗流偏离 Darcy 定律. 因此, 笔者基于 Hansbo 渗流模型, 推导了未打穿砂井地基在非 Darcy 渗流条件下的轴对称固结方程, 并采用 FlexPDE 软件进行了求解. 在此基础上, 研究了砂井打入深度、Hansbo 渗流模型参数和涂抹区范围及渗透系数对未打穿砂井地基平均固结度的影响规律.

收稿日期: 2018-10-16; 修订日期: 2018-12-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578511)

作者简介: 时刚(1978—), 男, 山东日照人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事土动力学、地基基础方面的研究, E-mail: 13526584056@163.com.

1 基本假定及分析模型

1.1 问题的基本描述

设某均质饱和黏土层厚度为 H , 已在自重作用下完全固结. 饱和黏土层顶面透水, 底面不透水. 地基中设置砂井进行排水固结, 砂井井径和影响半径分别为 r_w 和 r_e , 考虑砂井施工扰动的影响, 扰动区(涂抹区)半径为 r_s . 砂井为未打穿砂井, 砂井深度为 H_1 . 未打穿砂井地基的计算模型如图 1 所示.

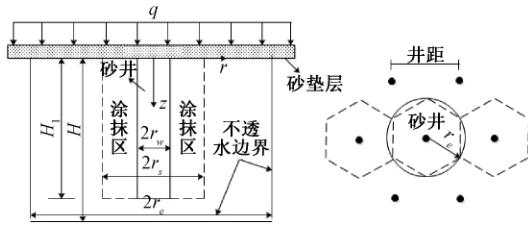


图 1 未打穿砂井地基的计算模型

Fig.1 Model of ground by partially penetrated sand drain

1.2 基本假定

砂井地基的固结问题是一个复杂的三维问题, 为简化分析, 笔者遵从 Barron 固结的方法, 即将砂井固结问题视为轴对称固结问题进行求解, 并作出如下假定:

(1) 饱和黏土层顶面瞬时施加均布荷载 q , 初始时刻, 荷载全部由超孔隙水压 u 承担;

(2) 固结过程中, 地面均布荷载不会因差异沉降而改变其分布形式, 即竖向应变可以自由发展;

(3) 土体仅发生竖向变形, 忽略土体水平方向的变形;

(4) 土体渗流为轴对称渗流, 即同时考虑竖向和水平径向渗流, 渗流遵从 Hansbo 渗流模型且 Hansbo 渗流模型参数在固结过程中保持不变;

(5) 考虑涂抹区影响时, 涂抹区内的渗透系数不随距井边距离而变化.

1.3 分析模型的建立

图 2 为 Hansbo 渗流模型, 可用式 (1) 表示:

$$v = \begin{cases} \bar{K} i^m, & i \leq i_1; \\ K(i - i_0), & i > i_1, \end{cases} \quad (1)$$

式中: v 为孔隙水渗流速度; m 为由实验确定的常数; i 为水力梯度; i_1 为直线渗流的起始水力梯度; i_0 和 \bar{K} 分别为直线渗流计算起始水力梯度和开始段指数渗流中的渗透系数, 有式 (2) 所示的关系.

$$\begin{cases} i_0 = i_1(m-1)/m; \\ \bar{K} = K/(mi_1^{m-1}). \end{cases} \quad (2)$$

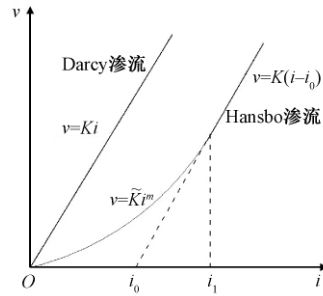


图 2 Hansbo 渗流模型

Fig.2 Hansbo's flow model

考虑砂井地基的轴对称渗流时, 需要对式 (1) 进行适当修改. 砂井地基中, 孔隙水渗流速度 \vec{v} 的竖向和径向分量分别表示为 v_z 和 v_r ; 相应水力梯度 \vec{i} 的竖向分量和径向分量可表示式 (3).

$$\begin{cases} i_z = -\frac{1}{\gamma_w} \frac{\partial u}{\partial z}; \\ i_r = -\frac{1}{\gamma_w} \frac{\partial u}{\partial r}, \end{cases} \quad (3)$$

式中: γ_w 为水的重度; u 为超静孔隙水压力.

轴对称渗流时, Hansbo 渗流模型可表示为 (4).

$$|v| = \begin{cases} \bar{K} |\vec{i}|^m, & |\vec{i}| \leq i_1; \\ K(|\vec{i}| - i_0), & |\vec{i}| > i_1, \end{cases} \quad (4)$$

式中: $|\vec{i}| = \sqrt{i_z^2 + i_r^2}$.

因此, 孔隙水的竖向和径向渗流速度可表示为公式 (5).

$$\begin{cases} v_z = |v| \frac{i_z}{|\vec{i}|}; \\ v_r = |v| \frac{i_r}{|\vec{i}|}. \end{cases} \quad (5)$$

根据 Barron 的研究, 轴对称条件下的渗流连续性方程可表示为公式 (6):

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r}, \quad (6)$$

式中: ε_v 为体应变, 有

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} = -\frac{3(1-2\nu')}{E'} \frac{\partial u}{\partial t}, \quad (7)$$

式中: E' 和 ν' 分别为饱和软黏土排水条件下的弹性模量和泊松比.

将式 (3) ~ (5) 和式 (7) 代入式 (6), 整理后, 最终可得轴对称条件下的固结方程 (8):

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{C_{rz}}{m i_1^{m-1}} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} |i|^{m-1} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} |i|^{m-1} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial u}{\partial z} |i|^{m-1} \right) \right], & |i| \leq i_1; \\ \frac{\partial u}{\partial t} = C_{rz} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] - \\ C_{rz} i_0 \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \frac{1}{|i|} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} \frac{1}{|i|} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} \frac{1}{|i|} \right) \right], & |i| > i_1. \end{cases} \quad (8)$$

式中: $C_{rz} = \frac{E \cdot K}{3\gamma_w(1-2\nu)}$; 其他参数同前。

未打穿砂井地基可分为三个区域: 涂抹区、砂井固结区和砂井下卧土层区, 如图 1 所示。每个区的固结控制方程形式相同, 即式 (8) 表示的固结方程, 但每个区固结方程中的土性参数不同, 为简单起见, 这里不再一一列出。此外, 不同区域之间满足渗流连续性条件。

为求解式 (8) 所示的轴对称固结方程, 需要给出初始条件和边界条件。根据未打穿砂井地基的问题描述及基本假定, 本模型的初始条件和边界条件分别为式 (9) 和 (10)。

$$\begin{cases} u(r, z, 0) = u_0 = p, & r_w \leq r \leq r_e, 0 \leq z \leq H_1; \\ u(r, z, 0) = u_0 = p, & 0 \leq r \leq r_e, H_1 \leq z \leq H, \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial r} = 0, & r = 0, H_1 \leq z \leq H; t > 0, \\ \frac{\partial u}{\partial r} = 0, & r = r_e; t > 0, \\ \frac{\partial u}{\partial z} = 0, & z = H; t > 0, \\ u = 0, & 0 \leq r \leq r_w, z = H_1; t > 0, \\ u = 0, & r = r_w, 0 \leq z \leq H_1; t > 0, \\ u = 0, & z = 0; t > 0. \end{cases} \quad (10)$$

2 固结方程的 FlexPDE 求解及算法验证

2.1 固结方程的 FlexPDE 求解

与已有研究不同, 笔者采用 FlexPDE 软件进行未打穿砂井地基固结方程的求解。FlexPDE 软件是一款基于有限元法的偏微分方程求解软件。该软件可以求解一维到三维的发展问题、稳态问题以及特征值问题, 可获得偏微分方程的数值解。FlexPDE 软件采用非常“自然”的脚本语言来描述所分析问题的偏微分控制方程、求解域及其边界条件, 使研究人员和工程技术人员的精力主要集中于所研究问题控制方程的推导和建立, 从而节省大量的计算程序编制时间, 降低了复杂问题的

研究门槛。

采用 FlexPDE 软件求解未打穿砂井地基的固结问题时, 涂抹区、砂井固结区和砂井下卧区三个区域间的渗流连续性条件为有限元内部边界条件, 可由有限元方法自动满足, 无需进行额外处理。

2.2 算法验证

当 $m = 1$ 时, 式 (1) 描述的 Hansbo 渗流退化为 Darcy 渗流。从图 3 可以看出, 时间因子 $T = 0.5$ 时, $m = 1$ 的 Hansbo 渗流计算的固结度约是 Darcy 渗流计算值的 86%。这也就解释了 Darcy 渗流并不能很好地解释小水力梯度下的饱和黏性土渗流规律的原因。因此, 采用 Hansbo 渗流模型计算砂井地基固结问题是必要的。此外, 文献 [20] 采用有限差分法研究了基于 Hansbo 渗流的理想砂井地基固结问题。为验证本文算法在 Hansbo 渗流条件下的可靠性, 对文献 [20] 的算例进行了计算。计算参数如表 1 所示, 计算结果如图 3 所示。由图 3 可知, 本文计算结果与文献 [20] 计算结果吻合较好, 说明本文算法合理可靠。

表 1 Hansbo 渗流条件下理想砂井地基的计算参数

Tab.1 Parameters for consolidation of ground with sand drains based on Hansbo' flow

井径比 n	渗流参数 α	起始水力 梯度 i_1	渗流参数 m	时间因子 T
5	0.2	10	1.0, 1.8	$\frac{C_{rz}t}{4r_e^2}$

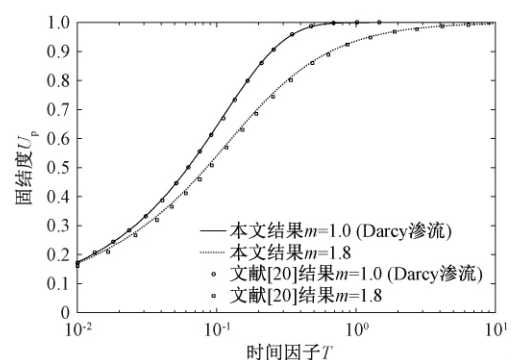


图 3 本文计算结果与文献 [20] 对比

Fig.3 Compare of the results to those of literature [20]

3 未打穿砂井地基的固结特性分析

笔者主要研究 Hansbo 渗流条件下未打穿砂井地基的固结问题, 探讨 Hansbo 渗流参数 m 和 I_1 、砂井打入深度以及涂抹区对未打穿砂井地基固结的影响。砂井地基的井径比 n 取 20, α 取 0.1, 其他参数取值范围见表 2 所示。

表 2 计算参数取值范围
Tab.2 Parameter range

参数	表达式	计算取值
m	—	[1,1.8]
I_1	$\frac{r_c \gamma_w i_1}{p}$	[0,2.0]
T	$\frac{C_{rz} t}{4r_e^2}$	[0,10]
ρ	$\frac{H_1}{H}$	[0.4,1.0]

3.1 砂井打入深度的影响

为分析砂井打入深度对未打穿砂井地基固结的影响,砂井打入深度比 ρ 取 0.4 ~ 1.0 ($\rho = 1.0$ 时为理想砂井地基); Hansbo 渗流模型参数取 $m = 1.5$ 和 $I_1 = 1$,计算结果如图 4 所示.

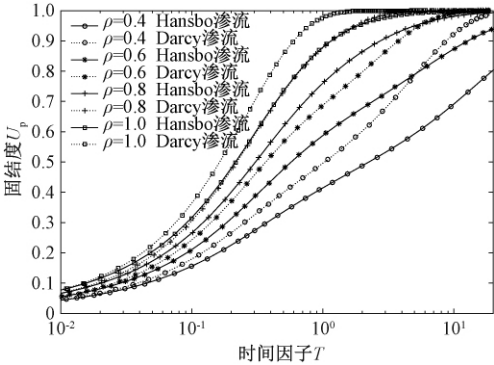


图 4 砂井打入深度对未打穿砂井地基平均固结度的影响

Fig.4 Influence of depth of sand drain on average consolidation degree of partially penetrated sand-drained foundation

由图 4 可知,无论是 Darcy 渗流还是 Hansbo 渗流,砂井打入深度比 ρ 越大,地基的平均排水路径就越短,因而地基的固结速率就越快.例如,考虑 Hansbo 渗流的情况,砂井地基平均固结度达到 90% 时,理想砂井地基所需时间 $T \approx 1$; $\rho = 0.8$ 的砂井地基所需时间 $T \approx 1.8$; $\rho = 0.6$ 的砂井地基所需时间 $T \approx 10$. 因此,砂井打入深度对地基的平均固结度影响非常大,实际工程中应尽量保证砂井的打入深度.

3.2 Hansbo 渗流模型参数的影响

为分析 Hansbo 渗流模型参数对未打穿砂井地基固结的影响,取参数 $m = 1.0 \sim 1.8$ 、 $I_1 = 0 \sim 2.0$; 砂井打入深度比 $\rho = 0.6$,不考虑涂抹区影响.计算结果如图 5 和图 6 所示.

由图可知,Hansbo 渗流参数 m 和 I_1 越大,同一时刻砂井地基的平均固结度越小,即砂地基的固结速率越低. Darcy 渗流状态下未打穿砂井地

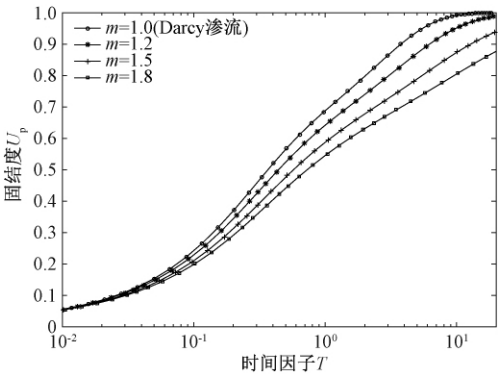


图 5 m 值对未打穿砂井地基平均固结度的影响

Fig.5 Influence of m on average consolidation degree of partially penetrated sand-drained foundation

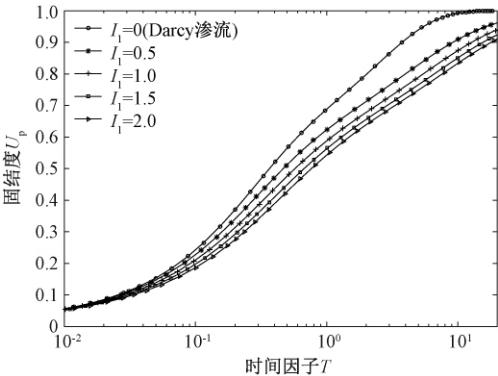


图 6 I_1 值对未打穿砂井地基平均固结度的影响

Fig.6 Influence of I_1 on average consolidation

degree of partially penetrated sand-drained foundation

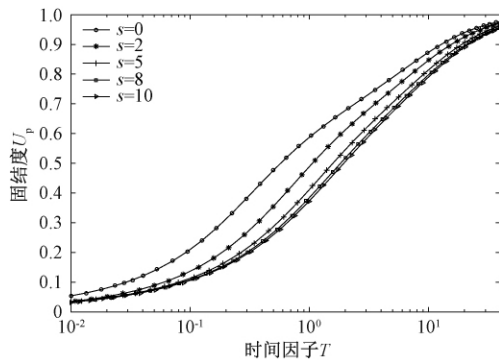
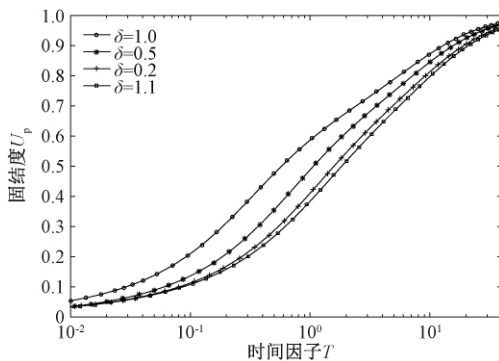
基的固结速率较 Hansbo 渗流的快,这表明不考虑软黏土的 Hansbo 渗流特性会过高估计未打穿砂井地基的平均固结度.

3.3 涂抹区的影响

由于砂井施工时会对砂井周边土体产生扰动,在砂井周边形成涂抹区(扰动区),由于涂抹区土体渗透系数的降低,从而对砂井地基的固结产生影响.为分析涂抹区对未打穿砂井地基固结的影响,假定涂抹区孔隙水的渗流也符合 Hansbo 渗流模式,不考虑 Hansbo 渗流参数 m 和 i_1 的改变,仅考虑渗透系数 K 的改变.

假定涂抹区半径为 r_s 、渗透系数为 K_s ,定义 $s = r_s/r_w$, $\delta = K_s/K$. 计算时,工况 1 中 $s = 0 \sim 10$ ($s = 0$ 时为不考虑涂抹区的工况), $\delta = 0.2, \rho = 0.6$,计算结果如图 7 所示;工况 2 中 $\delta = 0.1 \sim 1$ ($\delta = 1$ 时为不考虑涂抹区的工况), $\rho = 0.6, s = 5$, 计算结果图 8 所示.

由图 7 可知,随着涂抹区范围的增大,同一时刻未打穿砂井地基的平均固结度逐渐降低,表明涂抹区的存在降低了砂井地基的固结速率;当涂

图7 s 对未打穿砂井地基平均固结度的影响Fig.7 Influence of s on average consolidation degree of partially penetrated sand-drained foundation图8 δ 未打穿砂井地基平均固结度的影响Fig.8 Influence of δ on average consolidation degree of partially penetrated sand-drained foundation

抹区范围较大时,例如, $s \geq 8$ 时,砂井地基的平均固结度基本不随涂抹区范围的增大而变化.此外,在固结中期,涂抹区的范围对未打穿砂井地基平均固结度的影响最大;而在固结后期,涂抹区的影响逐渐降低,同一时刻各工况下的平均固结度差异不大.

由图8可知,随着涂抹区土体渗透系数的减小,同一时刻未打穿砂井地基的平均固结度也随之降低,且砂井地基固结速率逐渐降低;在固结中期,涂抹区土体渗透系数的变化对未打穿砂井地基平均固结度影响较大;而在固结后期,涂抹区渗透系数的变化对未打穿砂井地基平均固结度的影响逐渐降低.

4 结论

基于 Hansbo 渗流模型,推导了未打穿砂井地基在非 Darcy 渗流条件下的轴对称固结方程,采用 FlexPDE 软件对固结方程进行求解计算,并通过算例验证了本文方法的可靠性.在此基础上,研究了砂井打入深度、Hansbo 渗流模型参数和涂抹区对未打穿砂井地基平均固结度的影响规律.主

要结论如下:

(1) 砂井打入深度对未打穿砂井地基的影响非常大,砂井打入深度比 $\rho = 0.6$ 时平均固结度达到 90% 所需时间大约是理想砂井地基的 10 倍.

(2) 随着 Hansbo 渗流模型参数 m 和 I_1 的逐渐增大,未打穿砂井地基的平均固结度逐渐减小.不考虑 Hansbo 渗流影响会高估砂井地基的固结程度.

(3) 随着涂抹区范围的增大和渗透系数的降低,未打穿砂井地基的平均固结度也随之降低;涂抹区半径超过井径 8 倍后,未打穿砂井地基平均固结度基本不随涂抹区范围的变化而发生变化.

(4) 在固结中期,涂抹区范围和渗透系数对未打穿砂井地基的平均固结度影响较大;而在固结后期,各种工况下未打穿砂井地基的平均固结度差别不大.

参考文献:

- [1] BARRON R A. Consolidation of fine-grained soils by drain wells [J]. Transactions of the american society of civil engineering, 1948, 113: 718 - 742.
- [2] HANSBO S, JAMIOLKOWSKI M, KOK L. Consolidation by vertical drains [J]. Géotechnique, 1981, 31 (1): 45 - 66.
- [3] YOSHIKUNI H, NAKANADO H. Consolidation of fine-grained soils by drain well with finite permeability [J]. Soils and foundations, 1974, 14(2): 35 - 46.
- [4] LEKHA K R, KRISHNASWAMY N R, BASAK P. Consolidation of clay by sand drain under time-dependent loading [J]. Journal of geotechnical and environmental engineering, 1998, 124(1): 91 - 94.
- [5] 谢康和, 曾国熙. 等应变条件下的砂井地基固结解析理论 [J]. 岩土工程学报, 1989, 11(2): 3 - 17.
- [6] HANSBO S. Consolidation equation valid for both Darcian and non-Darcian flow [J]. Géotechnique, 2001, 51(1): 51 - 54.
- [7] 刘忠玉, 刘忠广, 马崇武. 考虑起始水力梯度时饱和粘土的一维固结 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2006, 27(3): 21 - 24.
- [8] 闫富有. 砂井地基径向非线性固结解析 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2007, 28(2): 35 - 38.
- [9] 蔡新, 谢康和, 徐妍, 等. 初始孔压非均布条件下涂抹区渗透系数变化的砂井地基固结解 [J]. 岩土工程学报, 2010, 32(1): 104 - 108.
- [10] HART E G, KONDRER R L, BOYER W C. Analysis for partially penetrating sand drains [J]. Journal of the soil mechanics and foundation division, 1958, 84(4): 1 - 15.

- [11] 陈根媛. 多层地基的一维固结计算方法与砂井地基计算的改进建议[J]. 水利水运科学研究, 1984(2): 18–30.
- [12] TANG X W, ONITSUKA K. Consolidation of ground with partially penetrated vertical drains [J]. Geotechnical engineering journal, 1998, 29(2): 209–231.
- [13] 王立忠, 李玲玲. 未打穿砂井地基下卧层固结度分析[J]. 中国公路学报, 2000, 13(3): 4–8.
- [14] 郝玉龙, 陈云敏, 王军. 深厚软土未打穿砂井超载预压地基孔隙水压力消散规律分析[J]. 中国公路学报, 2002, 15(2): 36–39.
- [15] 谢康和, 周开茂. 未打穿竖向排水井地基固结理论[J]. 岩土工程学报, 2006, 28(6): 679–684.
- [16] 闫富有. 成层未打穿砂井地基固结 Lagrange 插值解法[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, 26(9): 1932–1939.
- [17] 郭彪, 龚晓南, 卢萌盟, 等. 考虑涂抹作用的未打穿砂井地基固结理论分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28(12): 2561–2568.
- [18] GENG X Y, INDRARATNA B, RUJIKIATKAMJORN C. Effectiveness of partially penetrating vertical drains under a combined surcharge and vacuum preloading [J]. Canadian geotechnical journal, 2011, 48(6): 970–983.
- [19] 孙立强, 贾天强, 闫澍旺, 等. 基于大变形的未打穿砂井固结理论研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, 36(2): 504–512.
- [20] 刘忠玉, 焦阳. 基于 Hansbo 渗流的理想砂井地基固结分析[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(5): 792–801.

Consolidation Analysis of Partially Penetrated Sand-drained Foundation Based on Hansbo's Flow

SHI Gang, KANG Yi, LIU Zhongyu

(School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In the paper, the investigation focused on the consolidation of partially penetrated sand-drained foundation. The governing equations for the consolidation of soft ground with partially penetrated sand drains were put forward by introducing Hansbo's flow model. And the effect of the depth of sand drains, the parameters of Hansbo's flow model, and the smear zone on consolidation behaviors was analyzed in detail. The results showed that the depth of sand drains could affect the average consolidation degree of sand-drained foundation significantly; and the required consolidation time corresponding to $U_p = 90\%$ was about ten times more than that of ideal sand-drained foundation, when the depth of sand drains was 60% of the total depth of the foundation. The consolidation rate decreased with the increasing of the parameters m and I_1 of Hansbo's flow, and it also decreased with the increasing of the scope of smear zone and the decreasing of the permeability coefficient of smear zone.

Key words: Hansbo's flow; partially penetrated sand-drained foundation; smear zone; consolidation characteristics; FlexPDE

文章编号: 1671-6833(2019)06-0090-07

地铁施工引发雨污管线灾变的试验研究与数值仿真

胡 愈^{1,2}, 姚爱军¹, 张剑涛³

(1. 北京工业大学 城市与工程安全减灾省部共建教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 河南工程学院 土木工程学院, 河南 郑州 451191; 3. 中国建筑科学研究院 地基基础工程有限责任公司, 北京 100013)

摘 要: 为了研究隧道盾构施工引发上覆雨污管线的沉降和内力, 以北京市某地铁工程为基础, 采用相似模型试验和有限元数值模拟的方法分别进行研究。通过对比相似模型试验和有限元计算结果, 分析了隧道盾构施工对管线产生的影响。研究表明: 管隧平行时, 隧道盾构施工引起上覆雨污管线沉降呈现平缓分布, 当管隧净距 l 与隧道直径 D 之比 l/D 为 1.5 时, 需在掌子面距盾构隧道尾部 $1.5D$ 范围内加密监测点的布设。管线应力分布呈平行趋势, 当 l/D 为 1.5 时, 需在沿管线分布范围内对管节采取抗拉防护措施。

关键词: 雨污管线; 模型试验; 有限元数值模拟; 盾构施工; 隧道直径 D

中图分类号: TU990.3

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2018.03.012

0 引言

我国城市轨道交通的建设具有规模大、周期短、分布广、施工环境和地质条件复杂等特点。大量的市政管线将会被地铁隧道所穿越, 不可避免会产生一定影响。而雨污管线的开裂或差异沉降都有可能造成周边土体性质改变, 导致地面坍塌。严重的会使周围岩土稳定性发生变化, 造成工程事故发生。国内外不少学者针对地铁隧道工程盾构施工对临近建(构)筑物及管道的影响进行过深入研究。理论研究方面, 张治国等^[1]、Vorster等^[2]及 Klar等^[3]将弹性连续解扩展到包括沿管线的局部屈服, 提出了具有节点的小直径管线连续弹性解预测公式。试验研究方面, Marshall等^[4]用离心机试验验证了在隧道开挖作用下不同地层损失对相邻管线的影响。王正兴等^[5]研究了在砂土条件下隧道穿越管线的相似模型试验, 得出管线变形和受力与管隧间距及地层损失率有关。文献[6-11]采用有限元数值模拟方法研究了隧道施工引发地表及上覆管线的变形和应力情况。在现有成果中, 隧道开挖对小直径有压管线变形和受力影响研究较多, 而针对地铁隧道穿越大直径

雨污管线的变形特征和应力规律则少有研究。

为弥补上述不足, 笔者以北京某地铁盾构隧道穿越大直径雨污管线工程为例, 采用相似模型试验和数值模拟结合的方法, 对比验证雨污管线的变形特征和应力分布规律。

1 模型试验

1.1 试验原型

雨污管线材质为混凝土, 采用承插式接口, 管长 3 m, 管径 2.25 m, 壁厚 0.175 m。研究区域内, 隧道正上方为雨污管线, 管线顶部距地面 6.04 m。地层主要以粉质黏土为主, 从地表开始向下依次为杂填土、粉质黏土、粉细砂、圆砾卵石、粉质黏土、圆砾。

隧道盾构开挖采用土压平衡式盾构机, 盾构机顶部距区间地面 17.45 m, 隧道外径 D 为 6 m, 内径为 5.4 m, 衬砌为 300 mm 厚的 C50 预制混凝土管片, 每环宽 1.2 m, 盾构机与管线间净距 l 为 9.16 m。笔者采取管隧平行试验方案进行研究, 管隧净距与隧道直径比值 l/D 为 1.5。

1.2 相似关系的确定

文献[12]阐述了相似正定理、相似逆定理和

收稿日期: 2018-07-10; 修订日期: 2018-09-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578023)

作者简介: 胡愈(1977—), 男, 河南许昌人, 北京工业大学博士研究生, 主要从事岩土与地下工程方面研究。

通信作者: 姚爱军(1966—), 男, 河北易县人, 北京工业大学教授, 博士后, 主要从事岩土与地下工程方面研究,

E-mail: yaj@bjut.edu.cn.

π 定理, 文献 [13-14] 分别从平衡方程、几何方程、物理方程(式(1)~(3)) 3 个方面考虑建立模型试验的相似条件。

平衡方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + X = 0; \\ \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + Y = 0; \\ \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + Z = 0, \end{cases} \quad (1)$$

几何方程:

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}; \\ \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}; \\ \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}; \\ \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \\ \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\ \gamma_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \end{cases} \quad (2)$$

物理方程:

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)]; \\ \gamma_{xy} = \left[\frac{2(1+\mu)}{E_p} \tau_{xy} \right]; \\ \gamma_{yz} = \left[\frac{2(1+\mu)}{E_p} \tau_{yz} \right]; \\ \gamma_{zx} = \left[\frac{2(1+\mu)}{E_p} \tau_{zx} \right]. \end{cases} \quad (3)$$

式中, X 、 Y 、 Z 分别表示体积力; σ 为正应力; τ 为剪应力; ε 为正应变; γ 为剪应变. u 、 v 、 w 分别是 x 、 y 、 z 方向的位移; E 是弹性模量. σ 和 τ 在 x 、 y 、 z 方向的导数分别是各方向的体力; u 、 v 、 w 在 x 、 y 、 z 方向的导数分别是各方向的应变值。

将应力、几何及体积力的相似系数 C_σ 、 C_L 、 $C_x = C_y$, 应变、位移、几何相似系数 C_ε 、 C_δ 、 C_L 和应变、应力、弹性模量、泊松比的相似系数分别代入式(1)~(3), 可得到 $C_y C_L / C_\sigma = 1$, $C_\varepsilon C_L / C_\delta = 1$, $C_\sigma / C_\varepsilon C_E = 1$. 因此, 重力与泊松比的相似系数可确定为 1:1, 模型试验的几何相似、应力、位移、弹性模量以及黏聚力的相似系数可确定为 15:1。

1.3 模型箱及盾构隧道开挖方案

试验装置为地下工程试验模型箱, 模型箱尺寸为 $3 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ (长 \times 宽 \times 高). 模型箱由钢化玻璃、有机玻璃、基准梁和角钢组成, 同时采用螺栓连接, 如图 1 所示。

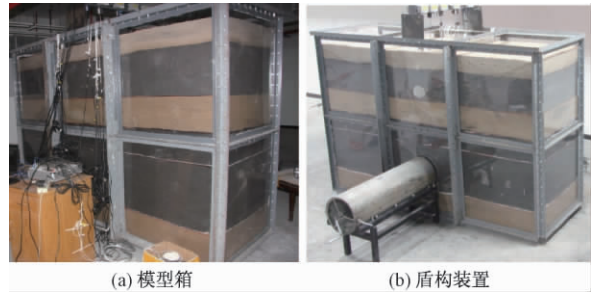


图 1 试验模型箱及盾构装置

Fig. 1 Model test box and shielding apparatus

模型试验中, 管线的布设和盾构隧道开挖与工程原型相同, 见图 2 所示. 盾构隧道模拟采用预制不锈钢圆形掘进装置来实现, 如图 1(b) 所示. 其中, 不锈钢弹性模量为 14 GPa. 盾构隧道模型壁厚 20 mm, 外径 400 mm, 内径 360 mm, 长度 1 000 mm; 选取加筋石膏作为管节, 管节直径 150 mm, 管壁厚 10 mm, 每根管节长 200 mm, 管线总长为 1 000 mm, 管顶埋深 0.4 m. 模型箱的四周和底板均采用角钢和螺栓固定, 并在钢化玻璃拼接处用加劲肋进行加固, 限制模型箱四周的侧向移动变形, 从而达到消除边界效应影响的目的。

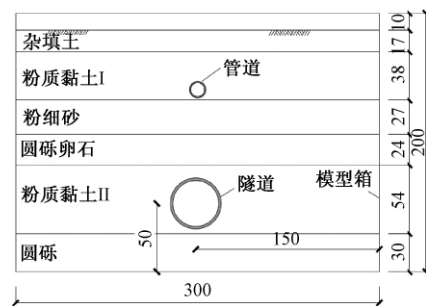


图 2 管线与盾构隧道平行方案(单位: cm)

Fig. 2 Relative position of pipeline and shield tunnel (unit: cm)

1.4 相似材料与试验量测方案

模型试验地层采用河砂、铁粉、石灰与石膏 4 种材料制作. 其中骨料为河砂与铁粉, 胶黏剂为石膏与石灰. 黏聚力可通过直剪试验测定, 具体参数见表 1. 相似材料组成配比如表 2 所示。

选用加筋配置的石膏模拟模型试验的管线, 将石膏的抗压强度控制为 2 MPa, 弹性模量控制为 2 000 MPa。

表 1 模型材料物理力学参数

Tab.1 Physical and mechanical parameters of model materials

土体类别	黏聚力 C/kPa	内摩擦角 $/(^{\circ})$	泊松比
杂填土	0	10	0.34
黏质粉土 I	2	16	0.36
粉细砂	0	35	0.27
圆砾卵石	0	40	0.20
黏质粉土 II	2	15	0.31
圆砾	0	45	0.26

表 2 相似材料组成及配比

Tab.2 Composition and ratio of similar materials

土体类别	实际地层 每层厚度/m	模型地层 每层厚度/cm	模型相似材料体积配比
杂填土	2.55	17	$V_{\text{河沙}} = 1$
黏质粉土 I	5.7	38	$V_{\text{河沙}} : V_{\text{铁粉}} : V_{\text{石膏}} : V_{\text{石灰}} = 7 : 5 : 1 : 2$
粉细砂	4.05	27	$V_{\text{河沙}} = 1$
圆砾卵石	3.6	24	$V_{\text{河沙}} : V_{\text{铁粉}} : V_{\text{石膏}} : V_{\text{石灰}} = 8 : 3 : 1 : 1$
黏质粉土 II	8.1	54	$V_{\text{河沙}} : V_{\text{铁粉}} : V_{\text{石膏}} : V_{\text{石灰}} = 7 : 5 : 1 : 2$
圆砾	4.5	30	$V_{\text{河沙}} : V_{\text{铁粉}} : V_{\text{石膏}} : V_{\text{石灰}} = 22 : 5 : 1 : 2$

模型试验需要量测内容有:管线的沉降和应力.管线沉降采用拉线位移传感器,其量测范围为 0~500 mm,精度为 0.01 mm.管线应力采用电阻应变片及 DH3816N 静态应变测试系统.量测设备布置如图 3.图 4 为承插口管节接口设计及应变片布设.拉线位移传感器固定在基准梁上,分别标记标号;在每根管节前后分别钻有小孔,将拉线穿过小孔并固定于管节内部,分别标记为 A、B;在每根管节的顶部和底部分别粘贴两个应变片,记号为 D-1/2 和 D-3/4,如图 3 所示.

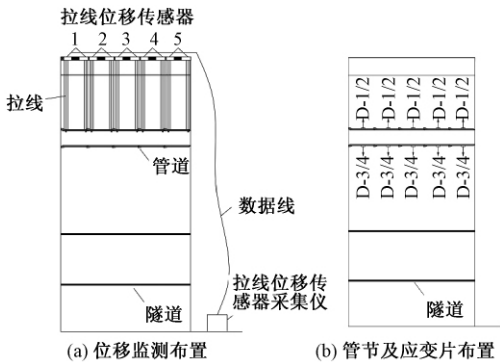


图 3 量测设备布置

Fig.3 Measurements layout of pipe

1.5 模型试验过程

①首先埋设管线,将模拟地层填埋至设计高

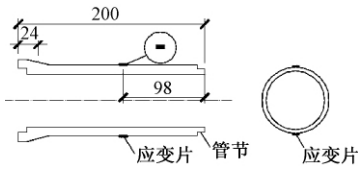


图 4 管节接口及应变片布设(单位:mm)

Fig.4 Joint of pipe and layout of strain gauge(unit:mm)

度,静止放置 24 h 充分固结达到稳定.②分 20 步工序模拟盾构施工过程,每步工序掘进 5 cm,总计掘进深度 100 cm.掘进间隙预留 10 min,同时采集应变片及拉线位移传感器的数值.③盾构隧道开挖结束,在自重作用下模拟地层及管线分别固结 4、12、24、48 h 并记录下各时刻的管线位移和管节应变.

1.6 试验结果分析

1.6.1 管线位移分析

根据相似比将试验结果恢复至工程原型.记录管线监测点的位移值及稳定后的管线整体位移分布,具体见图 5、图 6.由图 5 看出,随着盾构隧道开挖距离的增加,管线沉降不断增大,最终达到 10 mm;隧道开挖结束并进入稳定静置状态后,受掌子面开挖造成的地层损失影响,隧道周围土体应力向隧道所在位置集中,土颗粒间隙被进一步挤密从而带动管节产生较大沉降,待模型静置 48 h 达到稳定状态后沉降值最大接近 20 mm.从图 6 可看出,管线沉降近似为一平缓曲线,沉降值为 18 mm.

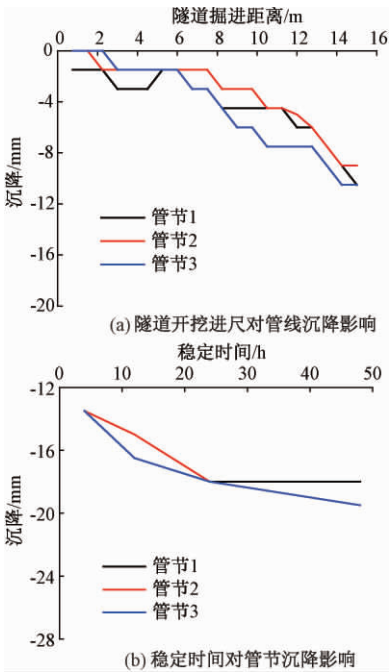


图 5 开挖进尺对管线沉降影响

Fig.5 Influence curve of excavation on pipeline settlement

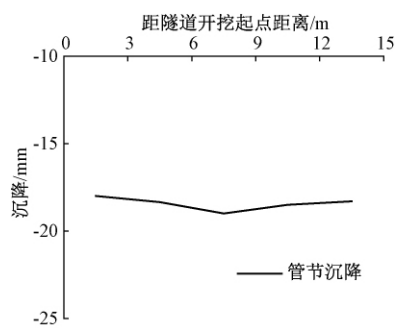


图 6 管线沉降曲线

Fig. 6 Settlement curve of pipe

1. 6. 2 管线顶部与底部应力分析

研究管隧交点正上方处管节顶部与底部应变平均值. 开挖进尺对管节应力影响如图 7 所示, 管线应力曲线如图 8 所示. 分析图 7 可得, 随着盾构隧道开挖的进行, 管节的顶部和底部基本处于受拉状态, 当开挖进展达到 15 m 时, 顶部受拉应力达到 135 kPa, 大于底部应力; 当隧道盾构开挖结束并静置一段时间后, 顶部应力持续增大, 而底部应力略有减小. 管节顶部和底部应力在静置 48 h 后趋于稳定值, 顶部应力接近 240 kPa, 底部应力接近 70 kPa. 分析图 8 可得, 管节顶部和底部应力均为正值, 表明隧道开挖后引起地层损失造成土体向隧道方向移动, 管线底部受拉, 而顶部土体在向下挤密过程中对管线顶部也造成受拉状态. 因此在实际工程中, 需做好对管线的抗拉防护措施.

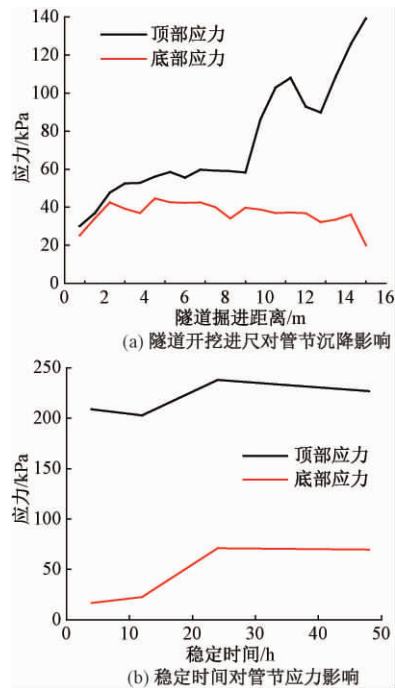


图 7 开挖进尺对管节应力影响

Fig. 7 Influence curve of excavation pipeline stress

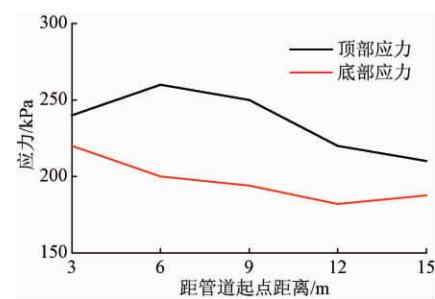


图 8 管线应力曲线

Fig. 8 Stress curve of pipe

2 数值模拟试验

2. 1 模型范围及网格划分

采用 Midas GTS NX 软件对盾构隧道施工过程中的管线变形和应力变化进行数值模拟, 主要针对管线沉降、应力特征进行研究. 为满足边界效应要求, 隧道外围土体范围需取 3 倍以上隧道直径长度, 因此模型长、宽、高分别为 60 m × 45 m × 30 m. 采用定义线性梯度的方法划分网格, 可使管线附近网格相对密集而边界处网格相对稀疏. 分别在管节承插口部位设置接触面, 模拟盾构隧道施工期间管节的相互错动. 模型网格划分如图 9(a) 所示, 管线和隧道网格划分如图 9(b) 、(c) 所示. 设置承插口长 0. 12 m, 管壁长 2. 88 m.

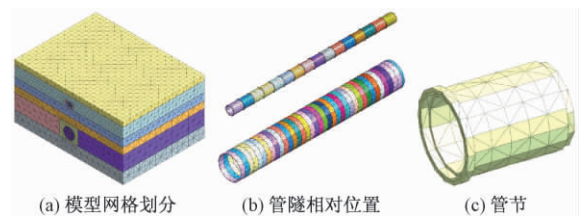


图 9 数值模型网格划分

Fig. 9 Mesh of calculated numerical model

2. 2 模型计算参数选取

管线、盾构管片及注浆层均采用弹性本构模型, 土层选用摩尔 – 库仑本构模型. 构件均采用实体单元, 盾壳采用板单元. 依据岩土勘察报告, 将土层力学参数相近的土层合并为 5 层.

接触面的切向刚度取 900 MPa, 法向刚度取 1 260 MPa. 盾构管片选用 C50 混凝土, 壁厚为 300 mm, 隧道掌子面上施加 300 kPa 的应力模拟施工压力. 考虑到隧道上方土压力的影响, 采用水泥砂浆作为注浆层, 注浆等代层的厚度取 150 mm, 可防止隧道上方地表出现过大沉降. 并在掌子面径向施加 150 kPa 均布力模拟注浆压力.

具体参数详见表 3.

表 3 计算模型物理力学参数
Tab.3 parameters of soil layers

岩土类别	厚度/m	弹性模量/MPa	泊松比	重度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$)	黏聚力/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$)	摩擦角/($^{\circ}$)
杂填土	2.55	23	0.34	16.5	0	10
粉质黏土 I	5.7	18	0.36	19.7	29	16
粉细砂	4.05	26	0.27	20.2	0	35
圆砾卵石	3.6	76	0.26	21.5	0	40
粉质黏土 II	8.1	22	0.31	19.8	30	15
圆砾	—	74	0.26	21.5	0	45
管线	—	30 000	0.3	25	—	—
盾构管片	—	34 500	0.2	25	—	—
注浆体	—	12 000	0.28	22	—	—
盾壳	—	210 000	0.3	78	—	—

2.3 边界条件确定

模型四周设置位移边界条件约束水平运动,底部设置位移边界条件约束竖向运动,模型上表面为不设置边界条件即自由边界.

2.4 监测点的布置

为研究管节前后位移,需在管节前后设置沉降监测点.为研究管节中部和接口轴向应力,需在每个管节设置 4 个应力监测点.沉降监测点和应力监测点设置如图 10、图 11 所示.

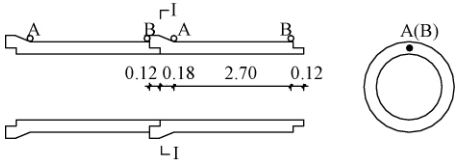


图 10 管节沉降监测点布置(单位: m)
Fig. 10 Layout of settlement observation points on the pipe section(unit: m)

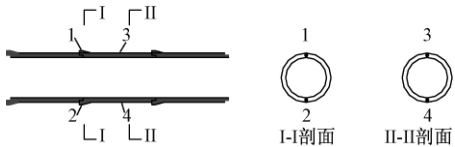


图 11 管节应力监测点布置
Fig. 11 Layout of stress observation points on the pipe section

2.5 数值计算工序

数值模拟计算的工序与模型试验基本相同,隧道盾构施工过程采用网格激活-钝化的方式来实现.隧道盾构开挖采用“钝化”命令,管线和隧道管片及注浆的属性采用“激活”命令.模拟工序如下:1) 计算土体在自重下的初始应力场,提高收敛判别条件,土体固结稳定后,清零位移;2) “激活”管线模型,提高收敛判别条件,模拟管线施工完成后的应力场分布,清零位移;3) 定义盾构隧道施工工况,按照如下施工阶段进行:土体

开挖、盾壳安装、管片安装、盾尾注浆;4) 依次循环第 3 步至开挖完成.从隧道开挖至结束、土体达到稳定状态共计 38 步;5) 计算结果及后处理分析.

2.6 数值计算结果分析

2.6.1 管线位移分析

图 12 为管线竖向位移在模型试验与数值模拟计算中的对比曲线.由图 12(a)、(b)可知,数值计算与试验测得的管线沉降影响曲线均呈折线变化,表明管线变形随施工步骤的增加经历了线弹性和非线性变化两个阶段.在施工初期,由于隧道掌子面开挖导致的地层损失,数值计算曲线和模型试验曲线都出现减小趋势.模型地层在配制时可能出现搅拌不均,而数值计算选用的参数偏于理想化,因此数值计算曲线呈现出凹型变化而模型试验曲线为凸型变化;施工后期,两组曲线均呈现出非线性减小,后开挖土体产生的地层损失对该管节的影响逐渐减弱.进入稳定状态后,数值计算和模型试验结果相差不大.由图 12(c)可知,数值模型中材料参数的理想化导致非线性减小过程中有限元得出管线沉降值与试验值之间的误差均在 10% 以内.进入稳定状态后,管线沉降分布曲线与试验值能较好的吻合,表明在隧道施工过程中管线沉降变化规律相同,说明了建模方法的合理性.

2.6.2 管线应力分析

管线中部监测点 1、2 的应力时程和应力分布如图 13 所示.由图 13 看出,管节顶部和底部均为受拉状态,在隧道盾构开挖结束前,管线应力缓慢增长.在静置稳定过程中,管线顶部和底部应力增长较快,且顶部拉应力大于底部.

图 14(a)、(b)为隧道开挖进尺对管节应力影响,图 14(c)为管线顶部所受应力对比.由图 14

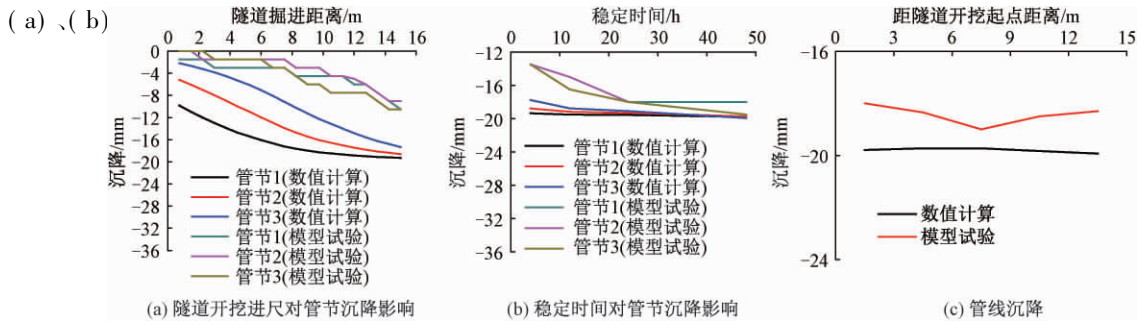


图12 模型试验与数值计算中管位位移结果对比

Fig. 12 Comparison between model test and numerical calculation of pipe displacement

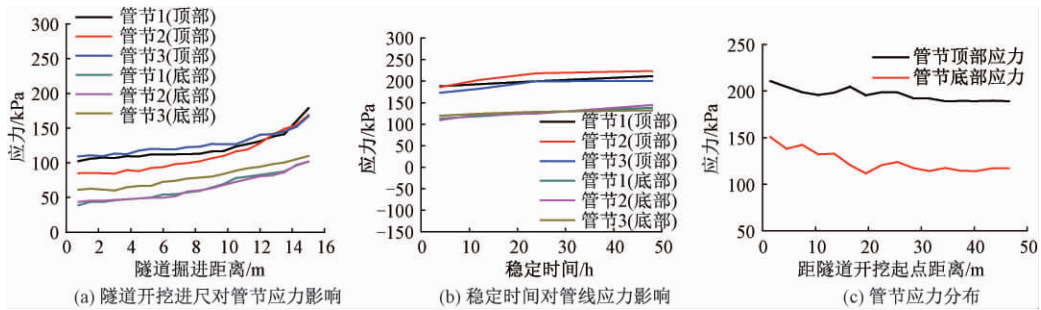


图13 管节应力曲线

Fig. 13 Stress curve of pipe

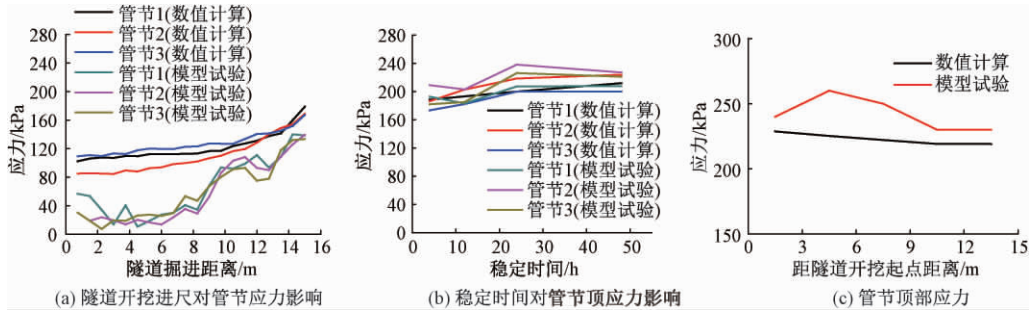


图14 模型试验与数值计算中管节应力对比

Fig. 14 Comparison between model test and numerical calculation of pipe stress

为受拉状态,在隧道开挖结束前,由于模型地层配制和有限元参数选取的理想化,数值计算结果略小于模型试验;当隧道开挖结束静置稳定 48 h 后,数值结果与模型试验结果基本吻合.分析图 14(c) 可知,管节顶部与底部均为受拉区,数值计算结果和模型试验基本吻合.

有限元与试验测得管线应力分布曲线基本呈现平缓分布,两种曲线均反映出相同的应力分布规律.管节顶部与底部均为受拉区,表明随着盾构隧道开挖的进行,管线底部由于土体应力向隧道方向集中而导致管线周围土体颗粒被挤密,向管线下方移动,从而带动管线底部和顶部均产生拉应力.数值试验结果略小于模型试验,两者之间误差均在 10% 以内.

3 结论

通过对管隧平行条件下模型试验与数值模拟结果进行对比,针对盾构隧道开挖引发上覆雨污管线的影响进行研究,得出如下主要结论:

(1) 模型试验与数值模拟结果基本吻合,验证了数值模拟的有效性.

(2) 地铁盾构隧道施工时,管线沉降呈现平缓分布,最大值出现在盾构隧道尾部上方管节处.研究发现,当管隧净距 l 与盾构隧道直径 D 比值 l/D 为 1.5 时,需在掌子面距盾构隧道尾部 $1.5D$ 范围内(隧道开挖进尺方向)加密监测点布设,提高监测频率.

(3) 随着隧道开挖与土层沉降累积,管线上覆荷载逐渐增大;在隧道开挖过程中,盾构隧道上

方管节应力分布小幅波动,总体呈现平行分布趋势.当 l/D 为 1.5 时,管线顶部与底部均为受拉状态,说明隧道开挖对管节影响主要为受拉.因此沿管线分布范围内需对管节进行防护措施,避免出现受拉破坏.

由于笔者采用的模型试验及数值模拟均未考虑隧道直径变化对管线可能产生的影响,在今后的研究中应该加以重视.

参考文献:

- [1] 张治国,黄茂松,王卫东.隧道开挖对层状地基中邻近管道影响的 DCBEM-FEM 耦合方法[J].岩土工程学报,2011,33(10):1554-1561.
- [2] VORSTER T E B, KLAR A, SOGA K, et al. Estimating the effects of tunneling on existing pipelines [J]. Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering, 2005, 131(11): 1399-1410.
- [3] KLAR A, VORSTER T E B, SOGA K, et al. Soil-pipe-tunnel interaction: comparison between winkler and elastic continuum solutions [J]. Geotechnique, 2005, 55(6): 461-466.
- [4] MARSHALL A M, KLAR A, MAIR R J. Tunneling beneath buried pipes: View of soil strain and its effect on pipeline behavior [J]. Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering, 2010, 136(12): 1664-1672.
- [5] 王正兴,缪林昌,王冉冉,等.砂土中隧道施工引起土体内部沉降规律特征的室内模型试验研究[J].土木工程学报,2014,47(5):133-139.
- [6] 吴锋波,金淮,尚彦军.城市轨道交通隧道周边地下管道变形预测研究[J].岩石力学与工程学报,2013,32(S2):3592-3601.
- [7] 张剑涛,姚爱军,胡愈,等.地铁盾构隧道下穿覆土中雨污管道影响分析[J].中国科技论文在线精品论文,2016,9(14):1454-1468.
- [8] 郭庆海,刘文,胡群芳,等.盾构施工对沥青路面影响评估[J].郑州大学学报(工学版),2004,25(3):70-73.
- [9] 张洵安,王显彬.软岩隧道开挖与支护的三维有限元仿真分析[J].郑州大学学报(工学版),2008,29(2):137-144.
- [10] 孙宇坤,吴为义,张士乔.软土地区盾构隧道穿越地下管道引起的管道沉降分析[J].中国铁道科学,2009,30(1):80-85.
- [11] 孙海霞,赵文,王钊宇.盾构法施工中地下管道沉降监测与数值模拟[J].沈阳工业大学学报,2010,32(4):454-458.
- [12] 林韵梅.实验岩石力学[M].北京:煤炭工业出版社,1984.
- [13] PRASAD S K, TOWHATA I, CHANDRADHARA G P, et al. Shaking table tests in earthquake geotechnical engineering [J]. Current science, 2004, 87(10): 1398-1404.
- [14] 林皋,朱彤,林蓓.结构动力模型试验的相似技巧[J].大连理工大学学报,2000,40(1):1-8.

Study of Test and Numerical Simulation of Rain and Sewage Pipeline Based on Metro Construction

HU Yu^{1,2}, YAO Aijun¹, ZHANG Jiantao³

(1. Key Laboratory of Urban Security and Disaster Engineering, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Civil Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 3. China Academy of Building Research Foundation Engineering Co., Ltd, Beijing 100013, China)

Abstract: Based on typical metro shield tunneling engineering in Beijing, the model test and finite element numerical simulation were conducted in order to study settlement and inner force of rain and sewage pipeline induced by shield tunneling. The influence on pipeline induced by the tunnel excavation were analyzed through comparison between model test and finite element numerical simulation. The results demonstrated that the uniform distribution could be presented in the settlement curve of pipeline when the pipeline and tunnel was parallel. When the ratio of net distance of tunnel-pipe (l) and tunnel diameter (D) (l/D) was 1.5, the supervision points would be laid out densely at the range of $1.5D$ between tunnel face and tunnel end. The protective measures of tension should be taken at the scope of pipeline.

Key words: rain and sewage pipeline; model test; finite element numerical simulation; shield tunneling; tunnel diameter D

郑州大学学报(工学版)

第 40 卷

2019 年 11 月

二〇一九年总目次

智能计算

- 基于多特征融合的三维模型检索 张艺琨, 唐 雁, 陈 强 (1-1)
- 一种与时间步长相关的奇异单元细分法 李 源, 张见明, 钟玉东, 千红涛 (1-7)
- Web3D 家居素材库的轻量化技术研究 赵双燕, 贾金原, 周 文 (1-12)
- 基于自适应聚类中心的脑血管分割方法 王 喆, 赵世凤, 田 沅, 王学松, 周明全 (1-18)
- 基于优化极限学习机的 CVD 预测模型研究 逯 鹏, 李奇航, 尚莉伽, 李新建, 张 微 (2-1)
- 基于 ATP-EMTP 的某变电站雷击事故仿真研究 李景丽, 栗超超, 冯 鹏 (2-6)
- 支持 IPv6 试验和部署的新型数据平面结构研究 黄万伟, 杜春锋, 张建伟, 段 通 (2-12)
- 基于卷积神经网络的道路拥堵识别研究 罗荣辉, 袁 航, 钟发海, 聂上上 (2-18)
- 基于成功历史自适应的混合克隆选择算法
..... 张伟伟, 高 奎, 张卫正, 孟颖辉, 王 华, 张秋闻 (2-23)
- 基于学习理论的改进粒子群优化算法 徐 霜, 万 强, 余 琨 (2-29)
- 经济负荷分配问题中的约束处理方法研究 吴 擎, 张春江, 高 亮 (3-36)
- 基于遗传算法的变质量航天器姿态控制方法
..... 蒋佩华, 华 冰, 黄 宇, 吴云华, 李剑飞, 张大伟 (4-1)
- 基于多学习多目标鸽群优化的动态环境经济调度 闫 李, 李 超, 柴旭朝, 瞿博阳 (4-8)
- 基于鸽群优化的复杂环境下无人机侦查航迹优化 闫怡汝, 王 寅 (4-15)
- 基于改进鸽群优化的机器人自抗扰控制方法 海星朔, 徐炳辉, 任 羿, 崔京京 (4-20)
- 引入迷失探索与集群分裂机制的改进鸽群优化算法 尚志刚, 王 力, 李蒙蒙, 李志辉 (4-25)
- 一种元启发式算法: 海岛算法 马吉明, 张 嵩, 苏日建, 张国良, 陈浩洋, 山石姣 (4-54)

电气工程

- 采用模块化求解的主动配电网优化运行 张红斌, 王克文 (1-24)
- 基于二阶锥规划的主动配电网动态无功优化 章 健, 熊壮壮, 王明东, 朱永胜 (1-32)
- 永磁同步电机全速范围内无位置传感器控制 张 震, 沈学珂, 程 欣 (2-35)
- 线性扩张状态观测滤波器的分析与应用 檀盼龙, 李益敏, 赵相宾, 邵 欣 (2-41)
- 基于霍夫投票的变电站设备三维点云识别算法 纪 勇, 刘丹丹, 罗 勇, 王朋帅 (3-1)
- 启发式多目标优化算法在能源和电力系统中的典型应用综述
..... 朱晓东, 王 颖, 杨之乐, 郭媛君 (5-1)

深度学习在电力负荷预测中的应用综述	
..... 朱俊丞, 杨之乐, 郭媛君, 于坤杰, 张建康, 穆晓敏 (5-12)	
人工智能在电力系统中的应用综述	马 民, 秦 佳, 杨东升, 周博文, 庞永恒, 汉焕英 (5-22)
蓄电池储能运行控制对有源配电网影响研究	李 雪, 宋彦龙 (5-31)
基于 GRU 网络的配电网故障数量等级预测方法	高金峰, 庞 昊, 杜耀恒 (5-38)
基于 Bi-RNN 的风电机组主轴承温度预警方法研究	
..... 尹 诗, 侯国莲, 于晓东, 李 宁, 王其乐, 弓林娟 (5-44)	
基于灰狼优化算法的多源互联电力系统负荷频率控制	侯国莲, 郭雅迪, 弓林娟 (5-51)
基于 IGA 的配电系统运行损耗与可靠性优化	
..... 樊一娜, 梁 伟, 黄渝清, 赵东初, 陈圣博, 李 明 (5-58)	
分布式储能参与电压暂降补偿的优化配置与控制策略	
..... 马 兴, 李俊杰, 黎 博, 谢 巍, 高盟凯, 陈民铀 (5-64)	
基于风电可调节不确定代价的风光柴储联合优化调度	
..... 薛金花, 王德顺, 郁正纲, 李 红, 朱信舜, 窦春霞 (5-72)	

信息工程

基于时序信息分析的 WSN 贝叶斯信誉评价模型	滕志军, 郭力文, 吕金玲, 侯艳权 (1-38)
基于 PARAFAC 分解的大规模 MU-MIMO 稀疏信道估计	
..... 穆晓敏, 刘亚丽, 张建康, 赵凌霄 (1-44)	
基于深度学习和进化计算的外汇预测与投资组合优化	李章晓, 宋 微, 田 野 (1-92)
融合社交信息的跨域时序兴趣预测方法	郝志峰, 申 策, 蔡瑞初, 温 雯 (2-48)
自助三维导诊系统的研究与实现	黄云辉, 刘笑寒, 姚俊峰, 吕奕清, 陈进春 (2-55)
干扰约束下基于用户需求的多信道频谱接入机制	穆晓敏, 徐茹茹, 张松伟, 韩刚涛 (3-26)
基于 CNN 的非下采样剪切波域多聚焦图像融合	
..... 刘帅奇, 王 洁, 安彦玲, 李子奇, 胡绍海, 王文峰 (4-36)	
基于鸽群优化算法的图像分割方法研究	胡春鹤, 王依帆, 朱书豪, 刘文定 (4-42)
离散差分进化算法求解共享单车调度问题	汪慎文, 杨 锋, 徐 亮, 李美羽 (4-48)
基于 Duffing 映射与遗传操作的图像加密方法	牛 莹, 张勋才 (4-61)
用于指尖定位的多目标分布估计算法	刘 可, 巩敦卫 (4-68)
一种基于 ODDT 的 FDES 复合因果链层次化解耦方法	朱春峰, 刘 琦, 李东坤, 徐 巍 (4-73)
基于多分辨率卷积神经网络的火焰检测	黄文锋, 徐珊珊, 孙 焱, 周 兵 (5-79)
基于 BP-RBF 神经网络的组合模型预测港口物流需求研究	蔡婉贞, 黄 翰 (5-84)
一种前景提取的行人模式识别检测算法	杨忠明, 李子龙, 胡音文, 黄 翰, 蔡昭权 (5-91)
融合人眼掩蔽效应和图像梯度的块效应评价方法	王 杰, 王禹博, 朱晓东, 任向阳 (3-7)
锚杆钻机转速的脑风暴最优自抗扰控制	郭一楠, 程 伟, 杨 欢, 杨 帆, 陆希望 (3-13)
基于自适应量化器选择的编码率失真优化判决算法	李娜娜, 黄琨强, 张秋闻, 刘 宽 (3-19)

化工与材料工程

- 喷丸表面的最佳粗糙度参数与材料硬度的关系 何声馨, 刘坤坤, 王 锐, 张二亮, 李延民 (1-83)
- 氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料力学性能的分子动力学模拟 孙 斌, 郭 伟, 顾建兵, 米立伟 (1-87)
- 聚乙烯亚胺负载四氧化三铁对刚果红的吸附性能 韩润平, 房丽燕, 李小钰, 韩旻媛, 张 征 (2-59)
- 响应面法优化纤维素基载体固定糖化酶的研究 陈俊英, 周航宇, 唐焕妍, 白 净, 赵富强, 李清亮 (2-66)
- 石墨烯/TPU/PDMS 导电复合材料的拉伸敏感性能研究 代 坤, 孔威威, 展鹏飞, 宗继友, 翟 威, 刘春太 (2-72)
- PAN 基弱碱性离子交换纤维对钒的吸附性能研究 马楠楠, 职红涛, 段建榜, 冯 修, 张 翔 (2-77)
- 熔盐法制备钽酸钠超细粉体及其光催化性能研究 贾全利, 闫 帅, 汪 涤, 刘新红 (2-82)
- $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体酸降解莲房中高聚体原花青素研究 陈卫航, 张 惠, 张 婕 (3-42)
- 重金属捕集剂 TDDP 的合成及性能研究 张 翔, 冯 修, 职红涛, 马楠楠, 韩双乔 (3-48)
- 磷酸插层氧化石墨烯强化膜质子传导特性研究 张 婕, 陈 闯, 周国莉, 王景涛, 郑梦欣 (3-52)
- 橡胶沥青黏度影响因素及黏流特性分析 丁 湛, 蒋修明, 赵浚凯, 栗培龙, 陈 冲 (3-57)
- 有序定构聚集态 β -iPP 薄膜的重结晶行为研究 刘忠柱, 秦 琦, 李睢水, 郑国强, 米立伟 (3-63)
- 超临界溶液快速膨胀法制备盐酸氟桂利嗪微粒的研究 胡国勤, 孙芳星, 刘景辉, 陈鹏丽 (6-57)
- 纳米 Al_2O_3 增韧 MoSi_2 复合陶瓷的性能及机理研究 李 斯, 张 宇, 周 颖, 马成良, 黄文江, 吉 辰 (6-62)

土木与交通工程

- 正交各向异性路基路面在移动荷载作用下的空间动力响应 王 博, 张春丽, 祝彦知 (1-50)
- 结构极值响应估计方法的有效性研究 黄孝帝, 顾 颖, 何 军 (1-55)
- 脱空排水管道高聚物修复前后力学特性分析 李 斌, 方宏远, 王复明 (1-62)
- 公路桥梁板式橡胶支座失效标准研究 邬晓光, 贺书磊, 郑 鹏, 殷 悦, 郭志强 (1-67)
- 陕西省连续箱梁桥底板实测竖向温度梯度研究 邬晓光, 贺 攀, 何启龙, 冯 宇 (3-68)
- 信号交叉口第一辆车到达分布及影响因素分析 张惠玲, 杨林玉, 敖谷昌 (3-73)
- 基于 EDEM 的沥青混合料搅拌机叶片参数匹配 赵利军, 申 岩, 邓 欣, 刘本学, 董 武, 李 耀 (3-79)
- 基于双侧非对称破坏模式的临坡地基极限承载力分析 蒋 洋, 郭建坤, 王晓谋, 侯超群 (3-85)
- 连续刚构桥单肢空心薄壁墩实心段计算长度分析 李艺林, 黄叙钦, 邬晓光 (3-92)

- 基于 Hansbo 渗流的未打穿砂井地基固结分析 时 刚, 康 一, 刘忠玉 (6-84)
- 地铁施工引发雨污管线灾变的试验研究与数值仿真 胡 愈, 姚爱军, 张剑涛 (6-90)

机械与动力工程

- 动车水箱疲劳振动试验及数值模拟研究 王建明, 李潇潇 (1-72)
- 绕管式换热器壳侧流动及传热模拟与实验研究 吴金星, 刘少林, 彭 旭 (1-77)
- 基于全矢稀疏编码的滚动轴承故障识别方法 郝 伟, 林辉翼, 郝旺身, 高亚娟, 董辛旻 (3-31)
- 缠绕螺纹管螺旋折流板换热器流动与传热数值分析
..... 王永庆, 王芳芳, 古 新, 王 丹, 熊晓朝 (4-92)
- 线接触弹流状态下摩擦副的刚度阻尼研究 夏伯乾, 徐梦霞 (6-68)
- 响应面法在磨机传动系统分层修正中的应用 陶 征, 毛松磊, 郭勤涛, 刘 旭 (6-73)
- 基于多特征融合的运动车辆阴影去除算法 吴国栋, 张爱梅, 黄 晓, 姚鹏威 (6-79)

敏感元件与传感器

- 基于碳纳米管-聚合物的柔性触觉传感器研究 ... 孙旭光, 王春凯, 刘 昶, 孙建海, 薛 宁 (6-1)
- 基于超磁致伸缩材料的光纤磁场传感器 马 瑞, 张文涛, 李 芳 (6-6)
- 基于离子迁移谱的恶臭污染物快速检测方法 于旺可, 何秀丽, 高晓光, 贾 建, 李建平 (6-11)
- 多孔状复合介质层电容式柔性触觉传感器研究
..... 刘彩霞, 朱文瑾, 王志强, 郭小辉, 刘 平, 黄 英 (6-16)
- LiMgPO₄:Tb 光致发光材料的制备及剂量学性能研究 ... 阙慧颖, 陈朝阳, 孔熙瑞, 何承发 (6-23)
- 多孔 SnO₂ 空心球材料的合成及甲醛气敏性能研究
..... 李 娜, 向 群, 程知萱, 王晓红, 徐甲强 (6-27)
- 基于甲烷氢呼气的人体胃肠道疾病检测电子鼻及诊断模型
..... 高 凡, 张旭升, 王 敏, 张钧煜, 王 平 (6-32)
- Pd 掺杂 ZnO 材料的制备及其对 NO₂ 气敏性能研究
..... 曹晨璐, 曹春梅, 郭美圆, 卢启芳, 詹自力, 高 健 (6-38)
- 用于硫化氢快速检测的声表面波传感器设计 刘雪莉, 张玉凤, 梁 勇, 李俊红, 王 文 (6-43)
- 石墨烯谐振式压力传感器敏感结构研究 樊尚春, 张 津, 朱黎明 (6-47)
- MOFs 薄膜的可控制备及在光波导气体传感器中的应用
..... 帕提曼·尼扎木丁, 玛日耶姆·图尔贡, 阿布力孜·伊米提 (6-53)

环境工程及其他

- 基于 LSDV 估计法的中国主要品种能源消费影响碳排放强度效应分析 魏 冉 (2-87)
- 环境湿度对 FAIMS 检测性能的影响
..... 杜 正, 王学峰, 左国民, 朱迎男, 高 适, 张立功, 张永谦, 刘海鹏 (2-92)
- 基于粒子群算法的水资源需求预测 龙志伟, 肖松毅, 王 晖, 周新宇, 李 伟 (4-32)
- 基于随机森林 MOPSO 的城市最优资本结构分析 李燕燕, 杨昊天, 曾珣璠 (4-80)
- 基于任务定价的空间众包绩效提升研究 邓少鸿, 李 玲, 桂 斌 (4-86)

《郑州大学学报(工学版)》征稿简则

1. 刊登内容

本刊主要刊登机械、电气、信息、水利、化工、土木、交通、材料、环境工程等学科领域的学术论文。

2. 投稿要求

(1) 原创性论文,有创新性,主题明确、结构完整、论据可靠、论证合理、层次分明、逻辑严密、文字精炼、可读性强。

(2) 投稿具有合法性,不存在抄袭、剽窃、侵权等不良行为;来稿未在任何正式出版物上公开发表过,不允许一稿多投。

(3) 请严格遵守国家有关保密规定,不泄漏国家机密。

(4) 稿件请用 Word 编辑排版,若系基金资助课题,请在首页地脚处注明(包括项目编号)。

(5) 文稿格式要求规范、项目齐全,按顺序给出:题目(一般不超过 20 字),作者(包括工作单位含二级机构、邮编),摘要(包括研究的目的、方法、结果和结论四要素,200~300 字,内容应具体、准确,切忌空洞和主观评价),关键词(3~8 个),中图分类号,正文(包括图、表,6000 字左右为宜),参考文献,英文信息(摘要与中文摘要一一对应,包括英文题目、作者姓名、单位、地址、邮编及关键词),并在首页地脚处注明第一作者和/或通信作者简介(包括出生年、性别、籍贯、职称、学位、研究方向、电子邮箱和电话)。

(6) 物理量的符号和法定计量单位必须符合国家标准、国际标准。例如,物理量的符号用斜体,单位要用正体;矩阵、向量、矢量、张量等,用黑斜体表示。

(7) 文中图、表只附必要的,图、表应有中、英文图题和表题,小图、表宽度不超过 75 mm,大图、表宽度 120~150 mm;插图的纵、横坐标的标目(物理量的符号和单位)要齐全;表格采用三线表。应按标准方式标注,如:时间的标注方式应为 t/s 或 t/min 或 t/h ,速度的标注方式应为 $v/(m \cdot s^{-1})$ 。

(8) 参考文献须在文中标引,并按在文中引用的次序排序;按照 GB/T 7714—2015 著录:

期 刊 [序号] 作者. 题名[J]. 刊名, 年, 卷(期): 起止页码.

专 著 [序号] 作者. 题名[M]. 出版地: 出版社, 出版年: 起止页码.

学位论文 [序号] 作者. 题名[D]. 保存地: 保存单位(包括二级学院/系), 年份.

论文集 [序号] 作者. 题名[C]. 出版地: 出版者, 出版年: 起止页码.

析出文献 [序号] 作者. 题名[C]//源文献. 出版地: 出版者, 出版年: 起止页码.

标 准 [序号] 起草单位. 标准编号 标准名称[S]. 出版地: 出版社, 出版年.

专 利 [序号] 专利所有者. 题名: 专利号[P]. 日期.

电子文献 [序号] 作者. 电子文献题名[J/OL]. 刊名, 年, 卷(期): 起止页码. 发表或更新日期/引用日期(任选). 电子文献的出版或可获得地址.

3. 投稿方法

请登录《郑州大学学报(工学版)》网站(<http://gxb.zzu.edu.cn/>)进行在线投稿(需要先注册)。同一篇稿件只需投稿一次,以免系统给出多个编号,如果要修改请登录按照提示提交修改稿。若需查询稿件处理状况,请通过“作者登录”进行查询。

4. 作者须知

本刊实行三审制,双盲式同行评议。一般审稿周期为 6 周左右,论文刊发以后给作者赠送当期样刊。本刊已经加入“中国知网”、“万方数据——数字化期刊群”等数据库和检索机构,所付作者稿酬中已包含其著作权使用费,不再另付。如作者不同意,请在来稿时说明,本刊将做适当处理。本刊编辑部使用“科技期刊学术不端文件检测系统”,请作者规范投稿,维护自身及期刊的良好声誉,如果造成“重复发表”,将择期发出撤消论文通告,并在今后 5 年内拒收来稿,通报作者单位,取消论文效用。

5. 联系地址

通信地址:(450001) 郑州市高新区科学大道 100 号郑州大学学报(工学版)编辑部

联系电话:0371—67781276 / 67781277, E-mail: gxb@zzu.edu.cn

本刊被下列数据库及文摘收录:

- 美国《化学文摘》(CA)
- 俄罗斯《文摘杂志》(AJ)
- 英国《科学文摘》(SA)
- 美国《数学评论》(MR)
- 美国《剑桥科学文摘》(CSA)
- 波兰《哥白尼索引》(IC)
- 《中国学术期刊(光盘版)》
- 《中国科技论文统计源》
- 《中文科技期刊数据库》
- 《中国期刊网》
- 《中国学术期刊综合评价数据库》
- 《万方数据系统》
- 《中国机械工程文摘》
- 《中国数学文摘》
- 《中国化学化工文摘》
- 《中国无机分析化学文摘》
- 《中国力学文摘》
- 《中国物理文摘》
- 《工程机械文摘》
- 《中国学术期刊文摘》
- 《电子科技文摘》

郑州大学学报(工学版)
Zhengzhou Daxue Xuebao (Gongxueban)
双月刊 (1980年创刊)
第40卷 第6期 总第168期 2019年11月10日

Journal of Zhengzhou University
(Engineering Science)
Bimonthly (Started in 1980)
Vol.40 No.6 Sum No.168 Nov.10, 2019

主管单位 河南省教育厅
主办单位 郑州大学
出版单位 《郑州大学学报》编辑部
电子信箱 gxb@zzu.edu.cn
地 址 河南省郑州市科学大道100号(450001)
电 话 (0371)67781276 67781277
主 编 李燕燕
副 主 编 梁 静
印刷单位 山西同方知网印刷有限公司
发行范围 国内外公开发行
征 订 处 全国各地邮政局
发行单位 河南省邮政发行局

Administrated by The Education Department
of Henan Province
Sponsored by Zhengzhou University
Edited & Published by Editorial Board of Journal of
Zhengzhou University
E-mail gxb@zzu.edu.cn
Address No.100 Science Avenue, Zhengzhou 450001, China
Telephone (0371)67781276 67781277
Chief Editor LI Yanyan
Executive Chief Editor LIANG Jing
Printed by Shanxi Tongfang Knowledge Network Printing Co.,Ltd
Distributed by Publishing Trading Corporation,
P.O.B.782, Beijing 100011, China

中国标准刊号: ISSN 1671-6833
CN 41-1339/T

定价: 20.00元

邮发代号: 36-232