



NANJING UNIVERSITY OF
AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS

南京航空航天大学



“**泉龙杯**”南京航空航天大学 第十二届研究生学术论坛



论文集

主办单位：南京航空航天大学研究生院
共青团南京航空航天大学委员会
南京航空航天大学科协

赞助单位：中航工业成都飞机设计研究所

承办单位：南京航空航天大学研究生会

2010年11月 江苏 南京

序

南京航空航天大学研究生学术论坛的前身是南京航空航天大学研究生学术会议。研究生学术论坛是由研究生院、校团委、校科协联合主办，南京航空航天大学研究生会承办，南京航空航天大学各学院研究生会协办，面向广大研究生的学术交流盛会，旨在营造浓厚的校园学术氛围，不断提高研究生的学术素养，增强研究生学术交流意识，培养良好的学术道德和科学精神。研究生学术论坛自1999年开办以来，已成功举办了十一届，以其鲜明的学术特色和严谨的学术风格赢得了全校广大师生的密切关注和积极参与，期间组织的主论坛与各学院分论坛包括“科创之星”、“科创新秀”评选、“科学·人生”院长论坛、专家报告、研究生学术沙龙等形式多样、内涵丰富的活动以及和其他合作院校的学术交流活动，已成为我校提高研究生学术水平、增进学术交流的重要平台，并在省内乃至全国具有了一定的影响。

第十二届研究生学术论坛的召开恰逢我校建校58周年校庆。论坛以“引领科技，创新思维”为主题，在继承往届传统的同时，在形式和内容上均做了精心的策划，力争为广大研究生同学提供更大的自我展示舞台，提供更多的学术交流机会。学术论坛期间，将举办开幕式、2010年度研究生“科创之星”、“科创新秀”评选活动、“科学·人生”院长论坛、专家报告、研究生学术沙龙、“科创之星（新秀）”论坛和闭幕式，各学院分论坛也将组织开展丰富多彩的各项学术交流活动。

第十二届研究生学术论坛也特别得到了中航工业成都飞机设计研究所的大力支持和赞助，并冠名“枭龙杯”；同时也得到了诸多兄弟院校研究生会的鼎力合作，切实反映了我校研究生学术论坛创新、开放、务实、多赢的论坛精神。

为反映我校广大研究生同学的优秀科研成果，我们选取了2010年度“科创之星”、“科创新秀”参评学生的部分学术论文结集成册，以期对大家的研究工作有参考和促进作用。由于作者和编者水平有限，疏漏和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

南京航空航天大学研究生会

二〇一〇年十一月

目 录

全文收录

SnO ₂ /MWCNTs 纳米复合材料的低热固相制备及其超电容特性研究	1
NDGM模型的性质及预测效果分析	9
一种改进的自适应故障诊断设计方法及其在飞控系统中的应用	18
Electrically controlled multifrequency ferroelectric cloak	27
Large magnetoelectric effect in negative magnetostrictive/piezoelectric/positive magnetostrictive laminate composites with two resonance frequencies	34
界面脱粘对脆性纤维增强陶瓷基复合材料疲劳迟滞回线的影响	40
大型民机双作动筒式前轮转弯机构多目标优化设计	51
中小企业成长性影响因素分析——基于中小板上市公司面板数据的实证研究	59
城乡二元结构下的社会分层因素和教育公平的相互影响	65
阴极调速法测定电解加工 η_{wi} 曲线特性的试验研究及应用	73

摘要收录

多相关子系统输入中输入的相干性分析	84
某小型发动机控制器热设计及仿真	84
Anti-plane electro-elastic fields in an infinite matrix with N coating piezoelectric inclusions	84
整体叶盘多通道电解加工工具运动轨迹及加工参数分析	85
Numerical and experimental investigations on the axial crushing response of composite tubes	85
Estimate Interface Frictional Coefficient of Ceramic Matrix Composites from Hysteresis Loops	86
Chatter Stability of Low-immersion Milling in Multi-frequency with Helix Angle	86
车辆半主动转向设计及防侧翻研究	87
Geometric Shape Effects of Surface Texture on the Generation of Hydrodynamic Pressure between Conformal Contacting Surfaces	87
大型民机双作动筒式前轮转弯机构多目标优化设计	88
Q460 高强度钢内螺纹挤压力的模型研究	88
整体叶轮电解加工工具电极的空间轨迹优化方法	88
一种复合材料结构冲击定位集成监测系统	89
MHD effects on the instability of thermocapillary convection in two-layer fluid system	89
不平衡碰摩- 松动耦合故障的转子动力学建模与盲分离研究	90
多跑道机场停机位分配仿真模型及算法	90
航空发动机双转子- 滚动轴承- 机匣耦合系统动力学分析	90
WAVELET PACKET TRANSFORM-BASED LEAST MEAN SQUARE BEAMFORMER WITH LOW COMPLEXITY	90
Local High Resolution Technique in FDTD Modeling of ELF Propagation in the Earth-ionosphere Cavity	91
基于灰色预测和混沌 PSO 的红外小目标检测	91
4-Component 2-D CFDFD with ESIBC Application for Coaxial Waveguide with Fractal-regular Rough Surfaces	92

Calibration algorithm of the n-port vector network analyzer using the general node equation	92
基于 DSP 的永磁同步电机无传感器矢量控制系统研究	92
基于航空交流电网的 BOOST/ 半桥组合式软开关谐振 PFC 变换器	93
基于自适应观测器的近空间飞行器执行器故障调节	93
A novel image denoising algorithm in wavelet domain using total variation and grey theory	93
Fault tolerant control for near space vehicle	94
Fast fault estimation and accommodation for dynamical systems	94
Large magnetoelectric effect in negative magnetostrictive/piezoelectric/positive magnetostrictive laminate composites with two resonance frequencies	95
Zr ₄₈ Cu ₄₅ Al ₇ 大块金属玻璃的原子结构研究	95
Electrically controlled multifrequency ferroelectric cloak	95
Electronic transport properties of metallic graphene nanoribbons with two vacancies	96
A class of conservative orthogonal spline collocation schemes for solving coupled Klein-Gordon-Schrodinger equations	96
Properties and microstructure of Sn-9Zn lead-free solder alloy bearing Pr	96
基于余热回收的半导体温差发电模型及数值模拟	97
低红外发射率复合涂层耐盐雾寿命预测	97
负磁致伸缩/压电/正磁致伸缩结构层状复合材料的磁电性能研究	97
快速制备多级孔道结构的 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 微球及其在高功率锂离子电池中的应用	98
以传统文化为基石的现代企业文化理念与实践——以江苏天一创业投资有限公司为例	98
NDGM 模型的性质及预测效果分析	98
两岸民用航空犯罪司法管辖权问题研究	99
初探“苗湖书会”艺人群体的江湖之道	99
中小企业成长性影响因素分析——基于中小板上市公司面板数据的实证研究	99
浅谈巫术与艺术	100
浅析我国利率市场化对经济体系的影响研究	100
新形势下对言论自由的保护和限制	100
肥皂剧和情景喜剧的边界研究	101
中国乡村研究范式超越之尝试——读阎云翔《私人生活的变革》	101
城乡二元结构下的社会分层与教育公平的相互影响	101

SnO₂/MWCNTs 纳米复合材料的低热固相制备及其超电容特性研究

申来法 张校刚 原长洲 傅清宾 张海军

摘要: 采用十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)辅助固相法制备 SnO₂/MWCNTs 纳米复合材料, X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)测试表明, SnO₂ 纳米颗粒均匀包裹在 MWCNTs 表面。循环伏安和恒流充放电测试表明, 与 SnO₂ 颗粒和纯 MWCNTs 相比, SnO₂/MWCNTs 纳米复合材料在 1.0 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中的电化学电容性质得到明显改善。当 SnO₂ 质量分数为 11 %时, 在电流密度为 0.2 A·g⁻¹ 时 SnO₂ 的电容值最大可达 217.3 F·g⁻¹。

关键词: SnO₂; 碳纳米管; 超级电容器; 低热固相反应

Preparation and Supercapacitive Properties of SnO₂/MWCNTs Nanocomposite by Low-heating Solid State Reaction

SHEN Lai-Fa ZHANG Xiao-Gang YUAN Chang-Zhou FU Qing-Bin

ZHANG Hai-Jun

Abstract: Tin dioxide-multiwalled carbon nanotubes composite (SnO₂ /MWCNTs) has been synthesized by using low-heating solid-state reaction with dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB) as surfactant. The structure and morphology of the obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). The results showed that SnO₂ nanodots could symmetrically grow on the surface of the MWCNTs. Electrochemical performance of these electrodes has been investigated using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge. Compared with bare SnO₂ nanodots and purity MWCNTs, SnO₂ nanodots uniformly dispersed on MWCNTs lead to a significantly improved capacitive performance in 1.0 mol·L⁻¹ Na₂SO₄. Galvanostatic charge-discharge studies show that SnO₂ has a maximum specific capacitance of 217.3 F·g⁻¹ at 0.2 A·g⁻¹ with 11 wt.% loading.

Key words: tin dioxide; carbon nanotube; supercapacitor; low-heating solid-state reaction

电化学电容器作为一种新型储能元件, 具有功率密度大、循环寿命长、可快速充放电以及对环境友好等优点, 在电动汽车、移动通讯以及计算机动力支持等领域都有着广阔的应用前景^[1-4]。碳纳米管以其窄孔径分布、高的有效比表面积、良好的导电性和化学稳定性等优点^[5,6], 成为超级电容器电极材料的研究热点。为了充分利用电化学电容器的两种储能机理, 提高整体性能, 将金属氧化物或导电聚合物与碳纳米管的复合材料用作电化学电容器的电极材料是一种有效方法。二氧化锡(SnO₂)作为一种环境友好的半导体材料^[7], 但是在电容器应用方面鲜有报道。Hu^[8]采用溶胶-凝胶法且在不同温度下处理制备SnO₂纳米颗粒, 在25 mV·s⁻¹扫速下, 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄电解液中, 电容值为0.6-5.3 F·g⁻¹。Wu^[9]采用阴极沉积法将SnO_x沉积到石墨电极上, 沉积厚度不一样, 电容值在95~265 F·g⁻¹之间。

低热固相反应合成法是近二十年来发展起来的一种全新的合成手段^[10], 由于该法具有工艺简单、便于操作控制、团聚少、不使用溶剂、高产率、污染少、成本低等优点, 受到人们的重视。十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)是一种常见的阳离子表面活性剂, 经常作为模板导向剂来制备具有特殊形貌的纳米材料, 其碳氢基团可降低纳米粒子的表面能、增加空间位阻、消除静电的作用, 从而阻止粒子的长大和团聚^[11-13]。本文选择DTAB为辅助剂和导向剂, 采用低热固相反应合成法成功制得 $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料, 利用循环伏安和恒流充放电研究其电化学电容性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

十二烷基三甲基溴化铵 ($\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}$)、氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸钠 (Na_2SO_4) 均为分析纯 (A.R.) 试剂。碳纳米管购自深圳纳米港公司, 水为二次水。

1.2 $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料的制备

MWCNTs使用前用65 %浓硝酸回流12 h, 在其表面引入丰富的羟基、羧基等酸性官能团^[14], 记为F-MWCNTs。

将0.1 g F-MWCNTs、0.846 g DTAB混合均匀研磨30 min, 加入0.013 g NaOH 继续研磨30 min, 再加入0.019 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 继续研磨30 min。然后把胶状物溶于去离子水中超声, 反复离心、洗涤, 70 °C下真空干燥12 h得样品, 记为S2

按照表1不同的试剂用量分别制备样品S1、S3, S4, F-MWCNTs记为S0。

表1 负载不同质量分数的 $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料样品

Table1 Samples of the $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ nanocomposites prepared with different reagent compositions.

sample $\text{SnO}_2\%$	F-MWCNTs (g)	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}$ (g)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	NaOH (g)
S0 (0%)	0.1	0	0	0
S1 (6%)	0.1	0.846	0.010	0.007
S2 (11%)	0.1	0.846	0.019	0.013
S3 (15%)	0.1	0.846	0.026	0.019
S4 (100%)	0	0	0.019	0.013

1.3 样品的表征与性能测试

XRD 由日本 Mac M18ce 型 X 射线粉末衍射仪测定, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围为 $0^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 TECNAI-20 透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌进行表征。电化学测试系统由上海辰华仪器公司生产的 CHI660C 电化学工作站完成, 采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 将所制备不同比例的 $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ 、 SnO_2 、MWCNTs 分别与乙炔黑、PTFE 以 8 : 1.5 : 0.5 的质量比混合成糊状, 均匀地涂到镍网上作为工作电极, 常温下干燥后压成面积为 1 cm^2 的电极。在 1.0 mol · L⁻¹ Na_2SO_4 溶液中, 于 -0.4 ~ 1.0 V 电位区间内进行循环伏安和恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 电极材料物性测试结果与讨论

2.1.1 电极材料 XRD 测试结果与讨论

图 1 是 F-MWCNTs 负载 11 %SnO₂ 和纯 F-MWCNTs 的 XRD 图谱。图 1(a)为 F-MWCNTs 的 XRD 图谱,在 25.7° 附近的强峰和 43.5° 处的弱峰分别对应于碳纳米管(002)和(100)晶面的衍射(JCPDS 41-1487)。图 1(b)为负载了 11 %的 SnO₂/F-MWCNTs 纳米复合材料的图谱,除了碳纳米管的两个特征峰外,还在 26.2°、33.7°、51.7°、64.9° 和 78° 各处出现了 5 个强度不等的衍射峰,经与 SnO₂ 的标准卡片(JCPDS 77-0452)对照,5 个衍射峰分别对应于 SnO₂ (110)、(101)、(211)、(112)和(321)晶面。说明最初加入的 Sn²⁺在有氧参与的条件最终生成纯 SnO₂。

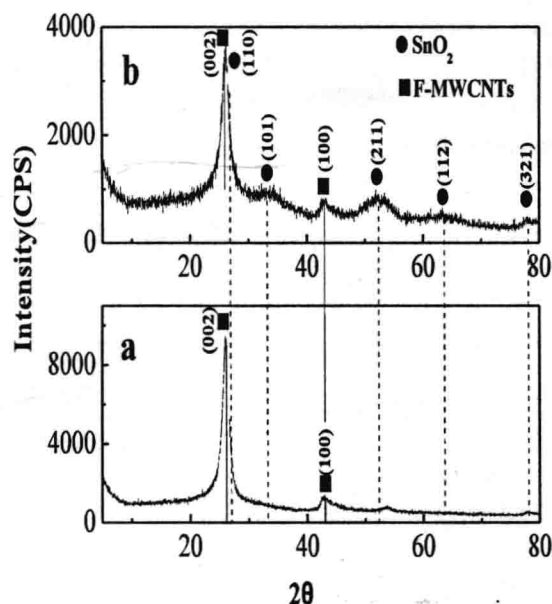


图 1(a) F-MWCNTs 的 X-射线衍射图谱; (b)样品 S2 的 X-射线衍射图谱

Fig. 1 (a)XRD patterns of the F-MWCNTs; (b) XRD patterns of the S2

2.1.2 电极材料 TEM 测试结果与讨论

图 2 是 F-MWCNTs 和负载了 11 %的 SnO₂/F-MWCNTs 纳米复合材料的透射电子显微镜照片(TEM)。从图 2(a)是中可以看出来, F-MWCNTs 管直径在 40-50 nm 之间, 管壁表面较光滑。从图 2(b)中可以看出, SnO₂ 纳米粒子完全包覆在 F-MWCNTs 表面, 未见脱离碳纳米管单独存在的 SnO₂ 颗粒。从局部放大图 2 (c)显示, SnO₂ 纳米粒子粒径非常小, 大约在 2-5 nm 左右, 且均匀的包覆在碳纳米管的表面, 分散性较好, 未见团聚的大颗粒。

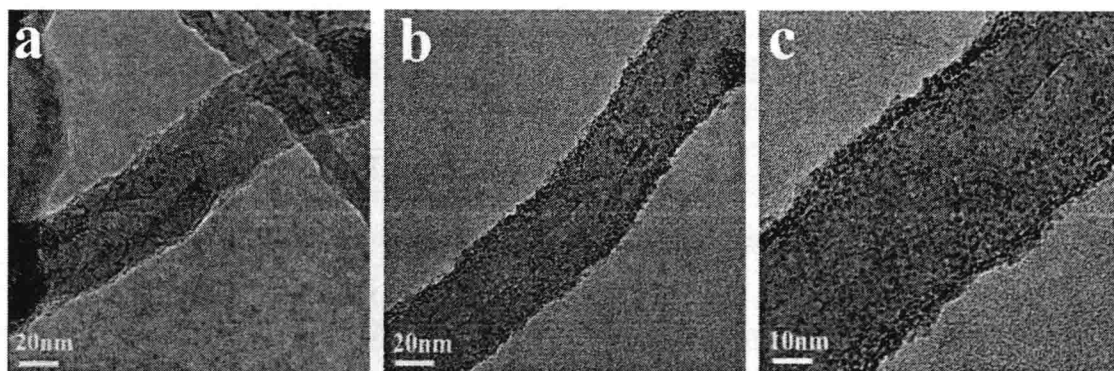


图 2 (a) F-MWCNTs 的透射电镜照片；(b)(c)样品 S2 的透射电镜照片

Fig.2 (a) TEM images of sample F-MWCNTs; (b)(c) TEM images of sample S2

SnO₂/F-MWCNTs 复合材料可能形成机理如图 3 所示。F-MWCNTs 表面含有丰富的羟基、羧基等酸性官能团，加入 DTAB 后，在研磨的外加作用下，发生冷熔融，通过静电吸引作用在 F-MWCNTs 表面均匀的吸附一层阳离子表面活性剂 DTAB。加入 NaOH 在不断研磨的外界作用下，由于氢键结合和静电吸引作用，在 F-MWCNTs 表面包覆一层的 DTA+ 周围被 OH⁻ 所包围。同时 NaOH 吸收空气中的水分，形成微量溶剂，可以进一步与化合物分子作用，形成一种介于溶液态和熔融态之间的临界状态，更有利于上述反应的发生。加入 SnCl₂ · 2H₂O 后，在研磨的作用下，发生冷溶熔，由于静电吸引作用，Sn²⁺ 在冷溶熔层中扩散与 OH⁻ 充分发生反应，该反应一旦发生，SnCl₂ · 2H₂O 中的结晶水释放出来形成微量溶剂，可进一步促使反应的发生，并且在氧气的参与下最终生成 SnO₂ 并均匀附着在 F-MWCNTs 表面[15,16]，这与 XRD 测试结果一致。

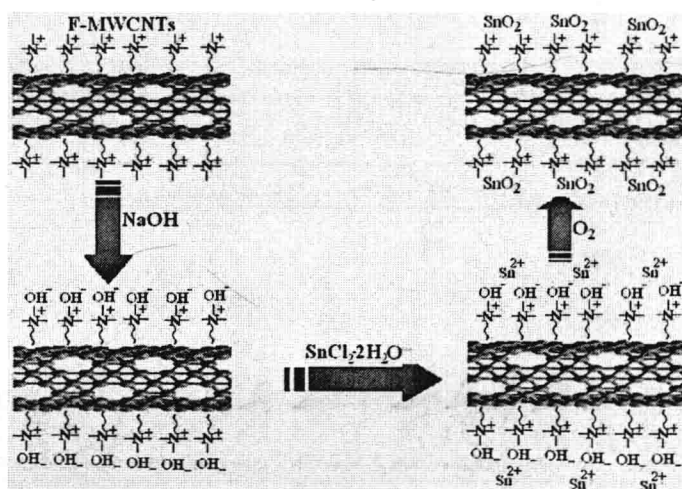


图 3 SnO₂/F-MWCNTs 纳米复合材料可能的制备机理图

Fig.3 Schematic illustration of the possible formation mechanism of the SnO₂/F-MWCNTs nanocomposite material.

2.2 电化学性能测试结果与讨论

图 4 为 SnO₂、F-MWCNTs 和负载了 11 % 的 SnO₂/F-MWCNTs 电极在 1.0 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中的循环伏安曲线，工作电位区间是从 -0.4 V 到 1.0 V。从图 4(a)可以看出，SnO₂/F-MWCNTs 复合电极的伏安特性曲线在 0.7~0.9 V 之间观察到 1 对氧化还原峰，对应

SnO₂在Na₂SO₄电解液中的氧化还原反应。基于表面吸附电解液阳离子的理论,可认为SnO₂在表面吸附 Na⁺, 同时在表面吸附的大量的 Na⁺嵌入体相发生氧化还原反应,可能的反应方程式如下[9]:

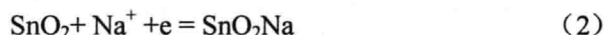


图 4(a)中 SnO₂ 电极电流响应值非常小,但是 SnO₂/F-MWCNTs 复合物电极的电流相应值增加非常显著,表明复合材料具有较好的电化学电容特性,这是由于中孔结构的 F-MWCNTs 交互缠绕形成的导电网状结构不仅增加了复合电极的导电性,而且增大了 SnO₂ 与电解液接触面积,使 SnO₂ 的活性反应点增多。图 4(b)是负载 11 %的 SnO₂/F-MWCNTs 纳米复合材料在不同扫速下的循环伏安曲线。由图可见,随着扫描速度的改变,电流发生快速响应,说明电极具有很好的动力学可逆性。另外,电极材料即使在 50 mV · s⁻¹、100 mV · s⁻¹ 的大扫描速度下仍然保持良好的矩形框图,说明该复合材料具有良好的比功率特性和电化学电容特性。

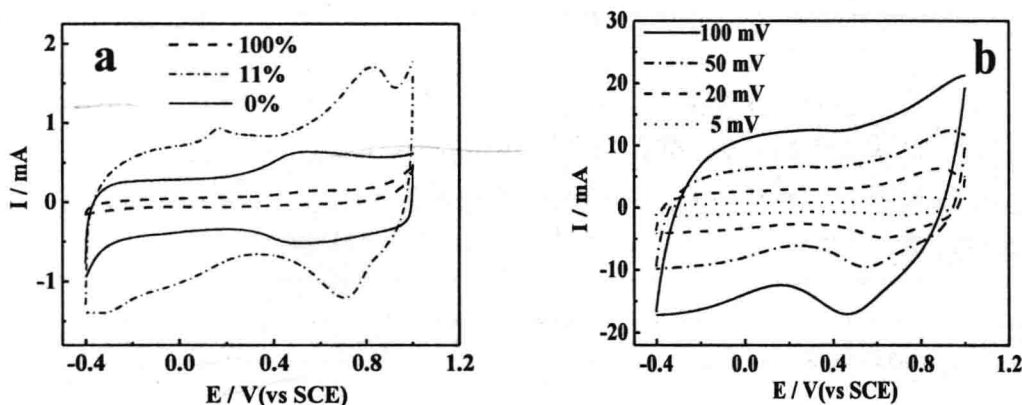


图4 (a) S0、S2、S4复合电极在5 mV·s⁻¹扫描速度下的循环伏安曲线;

(b) S2复合电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.4 (a) CV curves of S0、S2、S4 composites electrode at 5 mV·s⁻¹ scan rates;

(b) CV curves of S2 composites electrode at different scan rates

图 5 是负载不同质量分数的 SnO₂/F-MWCNTs 复合电极的充放电曲线,电解液为 1.0 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 的溶液,充放电电流密度为 0.2 A · g⁻¹。纯 F-MWCNTs 的充放电曲线呈三角形对称,而且不同质量分数的 SnO₂/F-MWCNTs 复合电极的充放电电压基本都随时间线性变化,说明制备的 SnO₂/F-MWCNTs 复合电极具有较好的电化学可逆性。

同时我们通过公式 (3) 可以计算出 SnO₂/F-MWCNTs 复合电极的电容 (CS, Composite)

$$C_{s, \text{Composite}} = \frac{C}{m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (3)$$

公式 (3) 中 ΔV 为放电电压范围, V; Δt 为放电时间, s; I 为充放电电流, A; m 为电极材料用量, g

通过公式 (4) 可以计算出 SnO₂/F-MWCNTs 复合电极材料中的 SnO₂ 电容 (CS, Sn) [17]

$$C_{s,Sn} = \frac{C_{s,Composite} - (1-w)C_{F-MWCNTs}}{w} \quad (4)$$

公式(4)中 $C_{F-MWCNTs}$ 表示F-MWCNTs的电容, $F \cdot g^{-1}$; w 表示SnO₂在复合材料中的质量分数, %。

表2 SnO₂/F-MWCNTs复合电极的总电容值SC ($C_{s, Composite}$), SnO₂的电容值SC ($C_{s, Sn}$)

Table2 The total SC ($C_{s, Composite}$) of the SnO₂/F-MWCNTs composites and the SC ($C_{s, Sn}$) of SnO₂

SnO ₂ (wt.%)	100	15	11	6	0
$C_{s, composite} (F \cdot g^{-1})$	1.3	22.7	37.9	22.5	15.8
$C_{s, Sn} (F \cdot g^{-1})$	1.3	61.6	217.3	127.6	

SnO₂/F-MWCNTs复合电极的总电容值SC($C_{s, Composite}$)随着SnO₂质量分数的增大呈现先增大后减小的趋势, 在SnO₂质量分数是11 %时复合电极的总电容值最大。上述现象说明SnO₂质量分数决定了复合材料的电容值。同样, 复合材料中SnO₂电容值也呈现类似趋势, 说明SnO₂电容值大小是影响复合材料电容值的主要因素。当在碳纳米管表面上负载过多的SnO₂时, 内部的SnO₂颗粒不能很好的与电解液接触, 相对减小了SnO₂的活性点, 降低了SnO₂的利用率, 从而导致SnO₂和SnO₂/F-MWCNTs复合材料的电容值减小。

当复合材料中SnO₂质量分数是11 %时, SnO₂电容值最大为217.3 $F \cdot g^{-1}$, 而相对纯SnO₂1.3 $F \cdot g^{-1}$ 而言, 其电容值提高了167倍。通过在F-MWCNTs表面上负载SnO₂, 提高了SnO₂颗粒的利用率。可见, 将金属氧化物和碳纳米管复合有利于提高材料的电化电容性能。

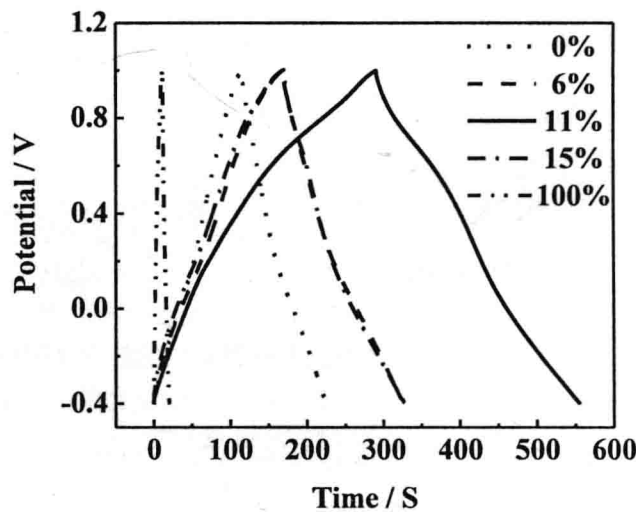


图5 不同比例 SnO₂/F-MWCNTs 电极在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下的恒流充放电曲线

Fig.5 Galvanostatic charge-discharge curves of the SnO₂/F-MWCNTs composites with different SnO₂ loadings as

indicated at an applied constant current of $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

图6是负载不同质量分数的 $\text{SnO}_2/\text{F-MWCNTs}$ 复合材料中的 SnO_2 电容值随充放电电流密度的变化曲线。从图中可以看出,复合材料中 SnO_2 质量分数为11 %时电容值最大,其次是6 %、15 %。 SnO_2 的电容值从 $217.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)下降到 $161.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),电容的保持率为74.3 %。当质量分数为6 %、15 %时,复合材料中 SnO_2 电容值分别从 $127.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)下降到 $30.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $61.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)下降到 $13 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$),电容保持率分别为24 %、21 %。所以当复合材料 SnO_2 负载量为11 %时,不仅电容值最大,而且电容保持率最高。

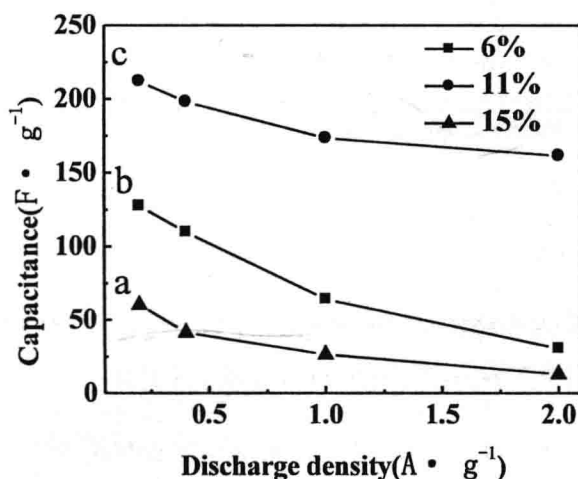


图6 SnO_2 在不同电流密度下的电容曲线 (a 15 wt.%; b 6 wt.%; c 11 wt.%)

Fig.6 The capacitance curves of SnO_2 at different current densities (a 15 wt.%; b 6 wt.%; c 11 wt.%)

3 结论

以DTAB为表面活性剂,采用低热固相反应合成法成功制得负载不同质量分数的 $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料。TEM、XRD表征证实 SnO_2 纳米颗粒均匀附着在碳纳米管表面上。电化学性能测试表明,在三维碳纳米管上负载 SnO_2 纳米颗粒能够有效增加电极材料表面活性点,提高 SnO_2 的利用率,增大复合材料的电容值,在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, SnO_2 质量分数是11 %时, SnO_2 的电容值最大达到 $217.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见,采用低热固相反应法制备的 $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ 纳米复合材料具有优良的电化学电容性能,同时也为制备碳纳米管复合材料提供了一种新的制备方法。

参考文献

- 1 Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**(6): 1539~1548
- 2 Portet C, Taberna P L, Simon P, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**,**50**(20): 4174~4187
- 3 Wang Q, Wen Z H, Li J H. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**(16):2141~2146

- 4 MI Hong-Yu(米红宇), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LU Xin-Mei(吕新美), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(1):159~163
- 5 Yuan C Z, Chen L, Gao B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**:246~252
- 6 ZHENG Yan-Zheng(郑言贞), ZHANG Mi-Lin(张密林), CHEN Ye(陈野). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):630~634
- 7 Gržeta B, Tkalčec E, Goebbert C, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2002**, **63**(5):765~772
- 8 Hu C C, Wang C C, Chang K H. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**(21): 2691~2700
- 9 Wu M Q, Zhang L P, Wang D M, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **175**(1): 669~674
- 10 YANG Yu(杨戡), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), XIN Xin-Quan(忻新泉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(8):881~888
- 11 Jorge P J, Luis M L M, Steven C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**(6):571~579
- 12 Esquivel J, Facundo I A, Trevino M E, et al. *J. Mater. Sci.*, **2007**, **42**:9015~9020
- 13 Bakshi M S, Kaura A, Kaur G, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2006**, **6**(3): 644~650
- 14 Tsang S C, Harris P J F, Green M L H. *Nature*, **1993**, **362**:520~552
- 15 Wen Z H, Wang Q, Li J H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**:2772~2778
- 16 TANG Xin-Cun(唐新村), HUANG Bo-Yun(黄伯云), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(7):795~800
- 17 Chou S L, Wang J Z, Chew S Y, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**:1724~1727

NDGM 模型的性质及预测效果分析

朱超余, 谢乃明

摘要: 在近似非齐次指数序列的离散灰色模型 (NDGM) 基础上研究了该模型的参数特性, 分析了仿射变换导致的模型参数变化特征, 结果表明变换前后所得预测值仍然具有仿射变换关系, 验证了 NDGM 模型对非齐次指数序列预测的无偏性。通过求解 NDGM 模型, 给出针对一般指数序列的完全拟合表达式, 并给出了求解近似指数序列最优拟合表达式的算法步骤, 最后以 1999-2008 年我国人均国内生产总值为例进行模拟和分析, 验证了该方法在离散灰色预测中的可行性。

关键词: 离散灰色模型; 灰色系统; 参数特征; 指数序列

Research on properties of non-homogenous discrete grey model and its predictive result

ZHU Chao-yu, XIE Nai-ming

Abstract: To study the properties of Non-homogenous Discrete Grey Model (NDGM), the variation characteristics of several model parameters pertaining to affine transformation are analyzed thoroughly. The predictive results from the series of analyses demonstrate the retaining affine property between carefully manipulated primary sequence and its affine sequence – the replica of each sequence was added to the original sequence. In addition, the analyses verify the fact that non-homogenous discrete grey model is competent and valid for perfect simulation on the non-homogenous sequence. The completely fitting expression of general exponential sequence and the optimized fitting expression of approximative exponential sequence are proposed by solving the non-homogenous discrete grey model. In this study, an algorithmic approach for non-homogenous discrete grey model is also suggested and briefly discussed. China's per-capita GDP from 1992 to 2008 is employed as an example to further explicate the algorithmic approach of the non-homogenous discrete grey model; As such, the approach is proven to be effective and feasible.

Keywords: Discrete grey model; Grey system; Parameters properties; Exponential sequence

0 引言

自邓聚龙提出灰色系统理论以来^[1], 经过近 30 年的发展, 灰色系统已基本建立起一套以系统分析评估^[2]、模型预测^[3]、决策控制^[4]为主体的技术体系。灰色预测作为灰色系统理论的重要组成部分不断得到发展和优化^[5-6]。GM(1,1)作为灰色预测理论的核心模型, 不断得到改进^[7], 同时有许多学者关注于该模型的精度优化^[8-9], 通过完善与发展该模型已被运用于众多领域^[10-11]。但 GM(1,1)模型的模拟和预测未至完美状态, 在模拟和预测时会出现不能完全拟合齐次指数序列的状况^[12]。离散灰色模型的提出使 GM(1,1)模型从离散形式到连续形

式的转变问题得以解决^[13],但离散灰色模型与经典 GM(1,1)模型一样,只能解决近似指数增长序列的问题,使用范围尚有局限性^[14]。姚天翔等人关注于该模型的优化研究,对模型参数的性质与优化问题进行了拓展^[15-16]。近似非齐次指数序列离散灰色模型的提出又将离散模型的适用范围拓展到近似非齐次指数序列^[16],增强了离散灰色模型的适用性。但为提高模型的拟合效果其参数矩阵也趋于复杂,拟合精度的提高以参数矩阵趋于复杂为代价,往往拟合精度有所上升但预测效果却并不理想。本文从齐次指数序列入手,研究近似非齐次离散灰色模型的参数特性,并分析仿射变换对模型参数造成的影响,根据模型参数与序列形式的内在联系,给出模型的直接拟合表达式。以 1999-2008 年我国人均国内生产总值为例,分别研究了 GM(1,1)、DGM 和 NDGM 模型的拟合预测效果。

1 NDGM 模型的参数特征研究

1.1 齐次指数序列的模型参数特性

定义 1^[16] 设 $X^{(0)}$ 为原始数据序列, $X^{(1)}$ 为其一次累加序列,即

$$\begin{aligned} X^{(0)} &= (x^{(0)}(1), x^{(0)}(2), \dots, x^{(0)}(n)), \\ x^{(1)}(k) &= \sum_{i=1}^k x^{(0)}(i), k=1, 2, \dots, n. \end{aligned}$$

称

$$\begin{cases} \hat{x}^{(1)}(k+1) = \beta_1 \hat{x}^{(1)}(k) + \beta_2 k + \beta_3 \\ \hat{x}^{(1)}(1) = x^{(1)}(1) + \beta_4 \end{cases} \quad (1)$$

为近似非齐次指数序列的离散灰色模型 (non-homogenous discrete grey model, NDGM)。其递推还原表达式为:

$$\hat{x}^{(1)}(k+1) = \beta_1^k \hat{x}^{(1)}(1) + \beta_2 \sum_{j=1}^k j \beta_1^{k-j} + \frac{1-\beta_1^k}{1-\beta_1} \beta_3 \quad (2)$$

根据文献[15]中 NDGM 模型三级参数包的定义,在最小二乘准则下 NDGM 模型一级参数包有矩阵算式

$$\begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{bmatrix} = (B^T B)^{-1} B^T Y$$

其中

$$B = \begin{pmatrix} x^{(1)}(1) & 1 & 1 \\ x^{(1)}(2) & 2 & 1 \\ \dots & \dots & \dots \\ x^{(1)}(n-1) & n-1 & 1 \end{pmatrix}, Y = \begin{bmatrix} x^{(1)}(2) \\ x^{(1)}(3) \\ \dots \\ x^{(1)}(n) \end{bmatrix}$$

命题 称 $(O, P, Q, R, S, T, U, V, W)$ 为二级参数包的中间参数包

$$\begin{aligned} O &= \sum_{k=1}^{n-1} kx^{(1)}(k); P = \sum_{k=1}^{n-1} k^2; Q = \sum_{k=1}^{n-1} k; \\ R &= \sum_{k=1}^{n-1} k^2; S = \sum_{k=1}^{n-1} k; T = n-1; \\ U &= \sum_{k=1}^{n-1} x^{(1)}(k)x^{(1)}(k+1); \\ V &= \sum_{k=1}^{n-1} kx^{(1)}(k+1); W = \sum_{k=1}^{n-1} x^{(1)}(k+1). \end{aligned}$$

则模型一级参数和二级参数包可写为:

$$\begin{aligned} P_1 &= (\beta_1, \beta_2, \beta_3)^T = \frac{1}{M} [M_1, M_2, M_3]^T \\ P_{II} &= (M, M_1, M_2, M_3) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} M &= ORT + 2PQS - Q^2R - OS^2 - P^2T; \\ M_1 &= URT + VQS + WPS - US^2 - UPT - WQR; \\ M_2 &= WPQ + UQS + VOT - VQ^2 - WOS - UPT; \\ M_3 &= UPS + VPQ + WOR - WP^2 - UQR - VOS. \end{aligned}$$

为研究模型的拟合预测精度, 模型的参数矩阵也趋于复杂, 本文先从较简单的齐次指数序列入手, 研究模型的参数特征。

定理 1 若原始序列为齐次指数序列, 即 $x^{(0)}(k) = a^k, a \neq 1, k = 1, 2, \dots, n$ 则 NDM 模型的还原值为 $\hat{x}^{(0)}(k) = a^k$, 其中 $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)^T = (a, 0, a)^T$ 。

证明 将 $x^{(0)}(k) = a^k, x^{(1)}(k) = a \frac{1-a^k}{1-a}$ 代入中间参数包得:

$$\begin{aligned} O &= \left(\frac{a}{1-a} \right)^2 \left[n-1 - \frac{2a(1-a^{n-1})}{1-a} + \frac{a^2(1-a^{2n-2})}{1-a^2} \right]; \\ P &= \left(\frac{\rho a}{1-a} \right) \left[\frac{n(n-1)}{2} - \frac{(n-1)a^n}{1-a} - \frac{a(1-a^{n-1})}{(1-a)^2} \right]; \\ Q &= \left(\frac{\rho a}{1-a} \right) \left[n-1 - \frac{a(1-a^{n-1})}{1-a} \right]; T = n-1; \\ R &= \frac{n(n-1)(2n-1)}{6}; S = \frac{n(n-1)}{2}. \end{aligned}$$

由此解得二级参数包:

$$\begin{aligned} M &= C [C_1 C_4 - 12 C_2^2 + 12 n C_2 C_3 - C_3^2 C_5]; \\ M_1 &= a C [C_1 C_4 - 12 C_2^2 + 12 n C_2 C_3 - C_3^2 C_5]; \\ M_2 &= 0; \\ M_3 &= a C [C_1 C_4 - 12 C_2^2 + 12 n C_2 C_3 - C_3^2 C_5]. \end{aligned}$$

由于表达式过长, 各解析式中相同的因子采用系数 $C, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ 表示, 其中

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{(n-1)a^2}{12(1-a)^2}; \\
 C_1 &= n-1 - \frac{2a(1-a^{n-1})}{1-a} + \frac{a^2(1-a^{2n-2})}{1-a^2}; \\
 C_2 &= \frac{n(n-1)}{2} + \frac{(n-1)a^n}{1-a} - \frac{a(1-a^{n-1})}{(1-a)^2}; \\
 C_3 &= n-1 - \frac{a(1-a^{n-1})}{1-a}; \\
 C_4 &= n(n-1)(n-2); \\
 C_5 &= 2n(2n-1).
 \end{aligned}$$

根据二级参数包容易求得一级参数包:

$$(\beta_1, \beta_2, \beta_3)^T = \frac{1}{M} [M_1, M_2, M_3]^T = (a, 0, a)^T$$

代入式 (2), 得 $\hat{x}^{(1)}(k+1) = \frac{a(1-a^{k+1})}{1-a}$, 则还原值: $\hat{x}^{(0)}(k) = \hat{x}^{(1)}(k) - \hat{x}^{(1)}(k-1)$

$$= \frac{a(1-a^k)}{1-a} - \frac{a(1-a^{k-1})}{1-a} = a^k \text{ 证毕.}$$

1.2 仿射变换对模型参数的影响

定理 2 对原始序列 $X^{(0)}$ 作仿射变换得序列 $Y^{(0)}$, 其中 $y^{(0)}(k) = \rho x^{(0)}(k) + \omega$, 变换前后模型参数分别为 $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)^T$ 和 $(\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3)^T$ 则有:

$$\begin{bmatrix} \beta'_1 \\ \beta'_2 \\ \beta'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \rho\beta_2 + (1-\beta_1)\omega \\ \rho\beta_3 + \omega \end{bmatrix} \quad (3)$$

证明 仿射变换下, 得到新的中间参数包: $(O', P', Q', R', S', T', U', V', W')$, 其中

$$\begin{aligned}
 O' &= \rho^2 O + 2\rho\omega P + \omega^2 R; \\
 P' &= \rho P + \omega R; Q' = \rho Q + \omega S; \\
 R' &= R; S' = S; T' = T; \\
 U' &= \rho^2 U + \rho\omega(P + Q + V) + \omega^2(R + S); \\
 V' &= \rho V + \omega(R + S); W' = \rho W + \omega(S + T).
 \end{aligned}$$

代入 (4) 式得仿射变换后的模型参数:

$$(\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3)^T = (\beta_1, \rho\beta_2 + (1-\beta_1)\omega, \rho\beta_3 + \omega)^T. \text{ 证毕.}$$

定理 3 设 $\hat{x}^{(0)}(k)$ 和 $\hat{y}^{(0)}(k)$ 分别为原始序列 $x^{(0)}(k)$ 和仿射变换序列 $y^{(0)}(k)$ 的 NDGM 模型拟合值, 则有:

$$\hat{y}^{(0)}(k) = \rho\hat{x}^{(0)}(k) + \omega. \quad (4)$$

证明 根据 (2) 式可求得模型还原值:

$$\begin{aligned}
 \hat{x}^{(0)}(k) &= \hat{x}^{(1)}(k) - \hat{x}^{(1)}(k-1) \\
 &= \left[\left(1 - \frac{1}{\beta_1}\right)\hat{x}^{(1)}(1) + \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} - \frac{\beta_2}{1-\beta_1}\right)\beta_1^{k-1} + \frac{\beta_2}{1-\beta_1} \right] \quad (5)
 \end{aligned}$$

由定理 2 可知仿射变化后有 (3) 式成立, 则变换后还原值:

$$\hat{y}^{(0)}(k) = \left[\left(1 - \frac{1}{\beta_1}\right) \hat{x}^{(1)}(1) + \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} - \frac{\beta_2 \beta_1}{1 - \beta_1}\right) \right] * \\ \beta_1^{k-1} + \frac{\beta_2}{1 - \beta_1} = \rho \hat{x}^{(0)}(k) + \omega.$$

证毕。

根据定理 1 及定理 2 可得推论: 对于非齐次指数序列 $x^{(0)}(k) = \rho a^k + \omega$, 则 NDGM 模型的还原值:

$$\hat{x}^{(0)}(k) = \rho a^k + \omega, k=1, 2, \dots, n. \quad (6)$$

由此可见, NDGM 模型对非齐次指数增长的序列是完全拟合的。

2 NDGM 模型求解及算法步骤

2.1 NDGM 模型解析表达式求解

定理 4 对任意一组序列 $X^{(0)}$, 经 NDGM 模型拟合后所得还原序列为一组指数序列。

证明 由于 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \hat{x}^{(1)}(1)$ 均为可测常数, 由 (5) 式可知还原序列为一底数为 β_1 的指数序列, 即 $\hat{x}^{(0)}(k) = \rho \beta_1^{k-1} + \omega$, 其中:

$$\rho = \left(1 - \frac{1}{\beta_1}\right) \hat{x}^{(1)}(1) + \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} - \frac{\beta_2}{1 - \beta_1}\right); \omega = \frac{\beta_2}{1 - \beta_1}.$$

证毕。

可见 NDGM 模型模拟预测的本质在于根据原始序列的特性给出一组最贴近原始序列的指数型离散序列, 原始序列的指数特征越明显, 拟合及预测效果越好。

定理 5 对于非齐次指数序列

$$x^{(0)}(k) = \rho a^k + \omega, k=1, 2, \dots, n$$

可以直接给出拟合序列的解析表达式:

$$\hat{x}^{(0)}(k) = \left[\beta_3 - \frac{\beta_2}{1 - \beta_1} \right] \beta_1^{k-1} + \frac{\beta_2}{1 - \beta_1} \quad (7)$$

证明 根据定理 1 和定理 2, 非齐次指数序列 $x^{(0)}(k) = \rho a^k + \omega, k=1, 2, \dots, n$ 其 NDGM 模型参数为:

$$\beta^T = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ (1-a)\omega \\ \rho a + \omega \end{bmatrix}$$

容易求得: