

文章编号: 1671-5896(2005)06-0664-06

基于第一原理的 Li 嵌入路径的计算机模拟

刘慧英¹, 蔡娜丽², 朱梓忠²

(1. 集美大学 应用物理系, 福建 厦门 361021; 2. 厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

摘要: 为了研究锂离子电池负极材料 InSb 的 Li 嵌入过程, 使用基于密度泛函理论的第一原理赝势法, 计算了 Li 离子电池非碳类负极材料 InSb 在 Li 嵌入时的 125 相不同情况下的总能量、平衡体积和各相间转换的 Li 嵌入形成能及相对体积变化等, 进而参考电压轮廓实验曲线, 筛选出了中间经历两相的最可能的反应路径为 $Li + In_4Sb_4 \rightarrow Li_1In_4Sb_4 \rightarrow 2Li + Li_1In_4Sb_4 \rightarrow Li_2In_4Sb_4 \rightarrow 9Li + Li_3In_4Sb_4 \rightarrow Li_{12}Sb_4 + 4In$; 中间经历三相的最可能的反应路径为 $Li + In_4Sb_4 \rightarrow Li_1In_4Sb_4 \rightarrow 2Li + Li_1In_4Sb_4 \rightarrow Li_2In_4Sb_4 \rightarrow 4Li + Li_3In_4Sb_4 \rightarrow Li_7In_3Sb_4 + In \rightarrow 5Li + Li_7In_3Sb_4 \rightarrow Li_{12}Sb_4 + 3In$ 。计算了 Li_3Sb 的晶格常数、总能量等, 讨论了其能带结构和电子态密度等性质。结果表明: 随着 Li 嵌入到 InSb 中并生成 Li_3Sb , 其体积略有膨胀, 材料发生了由半导体性到金属性又到半导体性的转变。

关键词: Li 嵌入路径; 铟化铋; 第一原理赝势法; 铟化锂; 计算机模拟

中图分类号: O646.54; TP391 **文献标识码:** A

Computer Simulation on Li-Insertion Routes Based on First-Principles

LIU Hui-ying¹, CAI Na-li², ZHU Zi-zhong²

(1. Department of Applied Physics, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to study the process of Li intercalations in InSb, an *Ab initio* method with the first-principles pseudo potentials based on the density functional theory was used to calculate the total energies, the equilibrium volumes of Li intercalations in InSb in 125 possible cases, the formation energies and the relative volume changes during the material changed from one phase to another. Comparing with the experimental voltage profile curve, we show that the most favored intercalation route for undergoing two intermediate phase is $Li + In_4Sb_4 \rightarrow Li_1In_4Sb_4 \rightarrow 2Li + Li_1In_4Sb_4 \rightarrow Li_2In_4Sb_4 \rightarrow 9Li + Li_3In_4Sb_4 \rightarrow Li_{12}Sb_4 + 4In$, and the most favored route for undergoing three intermediate is $Li + In_4Sb_4 \rightarrow Li_1In_4Sb_4 \rightarrow 2Li + Li_1In_4Sb_4 \rightarrow Li_2In_4Sb_4 \rightarrow 4Li + Li_3In_4Sb_4 \rightarrow Li_7In_3Sb_4 + In \rightarrow 5Li + Li_7In_3Sb_4 \rightarrow Li_{12}Sb_4 + 3In$. The lattice constant and total energy of Li_3Sb was also calculated. The band structures, electronic density of states for Li_3Sb were also discussed. The result shows that the volume slightly expands from InSb to Li_3Sb . The material changed from semiconducting to metallic then again to semiconducting.

Key words: routes of Li insertion; InSb; *Ab initio* calculation; Li_3Sb ; computer simulation

引言

开发新型的高容量、高循环稳定性和低首次不可逆容量损失的负极材料是近年来锂离子电池研究的热点之一^[1~3]。由于 InSb 质量比容量较大, 体积膨胀较小, 因此被认为是一种较好的锂离子电池候选

* 收稿日期: 2005-09-08

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目 (E0410025)

作者简介: 刘慧英 (1964—), 女, 黑龙江海伦人, 集美大学副教授, 理学硕士, 主要从事材料性能的计算机模拟研究, (Tel) 86-592-6182495 (E-mail) hwjia@jnu.edu.cn; 朱梓忠 (1963—), 男, 福建仙游人, 厦门大学教授, 博士生导师, 主要从事对材料、特别是各类新材料的物理性质进行理论计算以及计算机模拟研究, (Tel) 86-592-2182248 (E-mail) z Zhu@xmu.edu.cn

负极材料。实验对 InSb 已有比较仔细的研究,但几个研究小组对 Li 嵌入 InSb 中并生成 Li_3Sb , 却给出了不同的反应路径^[4~8]。因此寻求一种理论计算的方法,对实验结果进行解释,进而推测出 Li 嵌入的最可能的反应路径,对理解 InSb 负极材料的电化学性质,设计和改进负极材料的性能有重要意义。

笔者用第一原理赝势法计算了不同比例的锂嵌入闪锌矿结构 InSb 中时的 125 相的总能、结合能、体积;进而参考实验的电压轮廓曲线,计算了各相间转换的嵌入形成能及相对体积变化,筛选出若干条理论上可能的反应路径,并对其进行了讨论,从而推断出最可能的反应路径。至今为止,结合计算与实验反推其反应路径的方法尚不多见。为了对反应过程和材料性质有更进一步的认识,笔者通过计算讨论了 Li_3Sb 的能带结构、电子态密度等性质。

1 理论方法

基于局域密度泛函理论,采用第一原理赝势法^[9],交换关联势使用 Ceperley-Alder 给出的公式^[10],晶体波函数用平面波展开^[11],计算中平面波切断动能为 217.69 eV。自洽迭代过程使用了简约布里渊区中 $4 \times 4 \times 4$ 个 k 点,该切断动能和 k 点的数目都已经过优化。计算中,以闪锌矿结构的 InSb 化合物为锂电池的负极材料,无论是锂插入到 InSb 的间隙位置,还是锂替换了 InSb 中铟的位置,假设都没有改变 Sb 的面心立方框架结构。计算时使用超原胞为边长等于 a_0 的立方体 (In_4Sb_4), a_0 为 InSb 的晶格常数。锂插入、替位过程的反应为

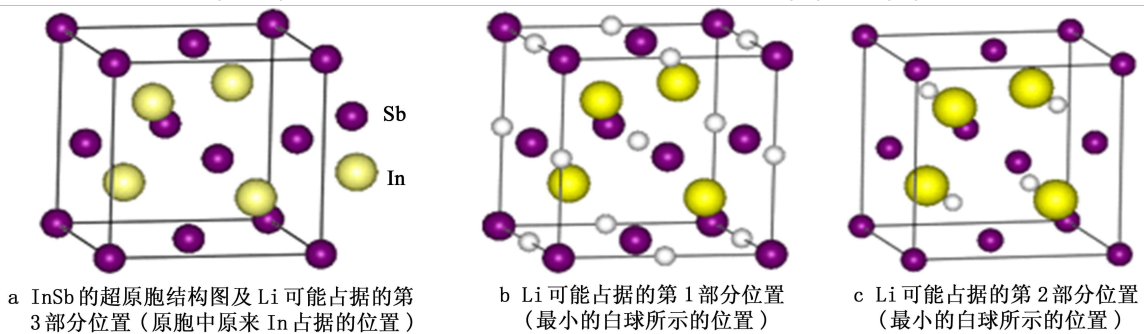
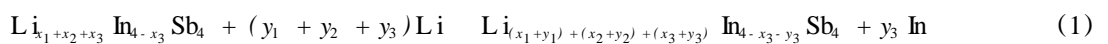


图 1 InSb 的超原胞结构图及该过程 Li 可能占据的 3 部分位置图

Fig. 1 Super cell of InSb and tree parts of positions that Li may be occupied

该过程锂可能占据的位置分为 3 部分: 1) 第 1 部分间隙位置, 图 1b 最小的白球所示的位置 ((0.5, 0.5, 0.5)、(0.5, 0.0, 0.0)、(0.0, 0.5, 0.0) 和 (0.0, 0.0, 0.5)); 2) 第 2 部分间隙位置, 图 1c 最小的白球所示的位置 ((0.75, 0.75, 0.75)、(0.75, 0.25, 0.25)、(0.25, 0.25, 0.75) 和 (0.25, 0.75, 0.25)); 3) 替位位置, 即原胞中原来铟占据的位置 (图 1a 最大的球所示的位置)。式 (1) 中 x_1 、 x_2 、 x_3 分别表示该反应前已经占据到 1)、2)、3) 位置锂的个数, y_1 、 y_2 、 y_3 则表示该反应过程中分别插入或替位到 1)、2)、3) 各位置上的锂的个数。嵌入形成能 E 可以定义为

$$E = \frac{1}{y_1 + y_2 + y_3} [E_{tot} (Li_{x_1+x_2+x_3} In_{4-x_3} Sb_4, V_0) + (y_1 + y_2 + y_3) E(Li) - E_{tot} (Li_{x_1+y_1+(x_2+y_2)+(x_3+y_3)} In_{4-x_3-y_3} Sb_4, V) - y_3 E(In)] \quad (2)$$

式 (2) 为锂插入前后体系总能量之差除以 $y_1 + y_2 + y_3$, 代表平均一个锂插入的形成能。其中 $E_{tot} (Li_{x_1+x_2+x_3} In_{4-x_3} Sb_4, V_0)$ 和 $E_{tot} (Li_{x_1+y_1+(x_2+y_2)+(x_3+y_3)} In_{4-x_3-y_3} Sb_4, V)$ 分别为锂插入之前 $Li_{x_1+x_2+x_3} In_{4-x_3} Sb_4$ 的总能量和锂插入后 $Li_{x_1+y_1+(x_2+y_2)+(x_3+y_3)} In_{4-x_3-y_3} Sb_4$ 的总能量; V_0 、 V 分别为锂插入前后二者的平衡体积 (即分别对应于各自体系总能量极小时的原胞体积); $E(Li)$ 和 $E(In)$ 分别表示单个 Li 原子和单个 In 原子的能量, 其值分别为 -5.27 eV 和 -52.60 eV (在本文中使用的赝势下)。由于锂的嵌入会导致主体材料的体积变化, 它可以作为判断电极材料性能的重要参数。相对体积变化定义为

$$\frac{V_0 - V}{V_0} \quad (3)$$

Courtney等人给出了一种计算平均电压的近似方法^[12],并已证明了该方法的理论计算结果与实验能很好地吻合。

$$V = - E / x \quad (4)$$

其中 E 是内能的变化, x 为 Li 迁移的数量。据此可以推断出形成能变化轮廓曲线。

2 分析讨论

2.1 Li 的嵌入路径

理论上,当 Li 插入到 In_4Sb_4 中直到生成 $\text{Li}_{i_2}\text{Sb}_4$ 时,根据锂插入到间隙位置的数量及位置不同、锂替位并挤出铟的数量及位置不同,可能经历的相有 125 个,从 In_4Sb_4 到 $\text{Li}_{i_2}\text{Sb}_4$ 可能的反应路径有成千上万条。下面探讨如何从中筛选出实际中最有可能的反应路径。图 2 为 Hewitt 等人通过实验得到的电压轮廓曲线^[6],Li 在嵌入过程中,电压为正值,且随着 Li 嵌入量的增加,电压跌落。对比式 (2) 和式 (4) 可知,在 Li 嵌入时本文中定义的形成能,应有与电压相似的变化曲线。因此实际中最可能发生的反应路径必须遵循以下两个原则: 1) 在反应过程中,3 部分位置上占据的锂的个数只能不变或增加; 2) 由图 2 可知,形成能在 Li 嵌入过程中也应为正值,且随着锂嵌入量的增加而减小。使用立方体的 In_4Sb_4 超元胞,分别计算了 Li 嵌入过程中 ($x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3$ 各自分别为 0, 1, 2, 3, 4 时) 由 In_4Sb_4 到 $\text{Li}_{i_2}\text{Sb}_4$ 的 125 相的体系平衡晶格常数 (或平衡体积)、总能量和结合能。在此基础上,用数据库语言编制软件,计算了每两相间的形成能,并根据以上两个原则对反应路径进行了筛选。筛选结果表明: 从 In_4Sb_4 到 $\text{Li}_{i_2}\text{Sb}_4$ 没有符合上述两项原则的中间经历 5 相及 5 相以上的反应路径。从图 2 可见,在 0.75 V 以前电压曲线较陡,0.75 ~ 0.65 V 电压曲线为较平缓的倾斜线 (在 0.65V 附近 Li_iSb 已经形成^[6])。因为两相混合时,电势将为常数,即出现电势平台,所以此平缓的倾斜线说明在这段时间发生的化学反应可能中间经历多个相。中间经历 4 相的反应路径已经讨论过^[13],下面分别讨论中间经历两相和中间经历 3 相这两种情况。

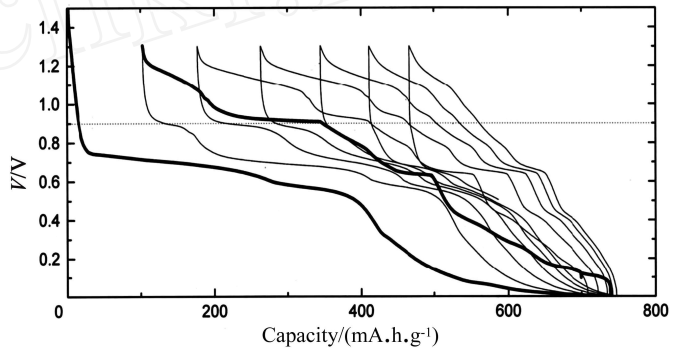


图 2 Li 插入到 InSb 中的电压-容量变化曲线

Fig. 2 The curve of voltage-capacity during Li inserts into InSb

表 1 中间经历两相的路径的形成能、体积变化、形成能总和

Tab. 1 The formation energies, the changes of unit cell volumes and the sum of the formation energies for the routes undergoing two intermediate phase

路径	1起始相 $X_1X_2X_3$	2中间相 $X_1X_2X_3$	3中间相 $X_1X_2X_3$	4终极相 $X_1X_2X_3$	E_{12} /eV	V_{12}	E_{23} /eV	V_{23}	E_{34} /eV	V_{34}	E_i /eV
1	0 0 0	0 1 0	2 1 0	4 4 4	2.04	0.05	2.00	0.08	1.85	- 0.18	5.89
2	0 0 0	0 1 0	0 4 1	4 4 4	2.04	0.05	1.95	0.05	1.83	- 0.16	5.82
3	0 0 0	0 1 0	1 1 0	4 4 4	2.04	0.05	1.90	0.04	1.87	- 0.15	5.81
4	0 0 0	0 1 0	3 2 1	4 4 4	2.04	0.05	1.88	0.08	1.87	- 0.18	5.79
5	0 0 0	0 2 0	0 4 1	4 4 4	2.06	0.09	1.90	0.01	1.83	- 0.16	5.79
6	0 0 0	0 1 0	4 2 1	4 4 4	2.04	0.05	1.94	0.11	1.80	- 0.20	5.78
7	0 0 0	0 2 0	4 2 1	4 4 4	2.06	0.09	1.91	0.06	1.80	- 0.20	5.77
8	0 0 0	0 1 0	3 3 1	4 4 4	2.04	0.05	1.98	0.11	1.74	- 0.21	5.76
9	0 0 0	0 2 0	3 3 1	4 4 4	2.06	0.09	1.96	0.06	1.74	- 0.21	5.76

理论上,若形成能较大,一旦能够生成,则生成的材料较稳定,就整个反应过程而言,形成能之和越大,反应越容易发生。符合上述两项原则的中间经历两相的可能路径约有 50 多条,表 1 中仅列出了形成能总和较大的 9 条路径。 X_1, X_2, X_3 分别表示图 1 中 3 部分间隙和替位位置上占据的 Li 的个数,

$E_{12}, V_{12}, E_{23}, V_{23}, E_{34}, V_{34}$ 分别表示由初始相顺次到终极相的相邻两相的形成能和相对的面积变化, E_i 为该路径的形成能总和。从表 1 可见, 第 1 条路径的形成能总和最大, 应为中间经历两相的最可能的路径。该路径的反应过程分为 3 步。

第 1 步在 InSb 的第 2 部分间隙位置插入一个 Li, $Li + In_4 Sb_4 \rightarrow Li_1 In_4 Sb_4$ 。

第 2 步在第 1 部分间隙位置插入两个 Li, $2Li + Li_1 In_4 Sb_4 \rightarrow Li_3 In_4 Sb_4$ 。

第 2 步插入、替位同时进行, 直到 Li 占满所有可能的位置, 形成 $Li_{12} Sb_4, 9Li + Li_3 In_4 Sb_4 \rightarrow Li_{12} Sb_4 + 4In$ 。

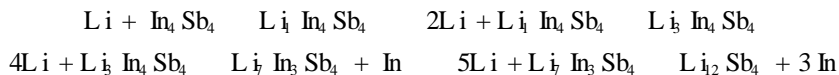
表 2 中间经历 3 相的路径的形成能、体积变化及形成能总和

Tab. 2 The formation energies, the changes of unit cell volumes and the sum of the formation energies for the routes undergoing three intermediate phase

路径	1 起始相	2 中间相	3 中间相	4 中间相	5 终极相
	$X_1 X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$
1	0 0 0	0 1 0	2 1 0	3 3 1	4 4 4
2	0 0 0	0 1 0	2 1 0	4 2 1	4 4 4
3	0 0 0	0 1 0	2 1 0	3 4 2	4 4 4
4	0 0 0	0 1 0	1 1 0	3 2 1	4 4 4
5	0 0 0	0 1 0	0 4 1	3 4 2	4 4 4

路径	E_i / eV	E_{12} / eV	V	E_{23} / eV	V	E_{34} / eV	$V / \%$	E_{45} / eV	V
1	7.76	2.04	0.05	2.00	0.08	1.98	0.03	1.74	- 0.21
2	7.75	2.04	0.05	2.00	0.08	1.91	0.03	1.80	- 0.20
3	7.70	2.04	0.05	2.00	0.08	1.87	- 0.01	1.79	- 0.17
4	7.69	2.04	0.05	1.90	0.04	1.88	0.04	1.87	- 0.18
5	7.64	2.04	0.05	1.95	0.05	1.86	0.01	1.79	- 0.17

符合上述两项原则中间经历 3 相的可能路径约有 20 多条, 表 2 中仅列出了形成能总和较大的 5 条路径。从表 2 可见: 每条路径都分 4 步完成, 而第 1 条和第 2 条路径的形成能总和较大, 但第 1 条路径的第 3 步的形成能 ($E_{34} = 1.98$) 比第 2 条路径 ($E_{34} = 1.91$) 大 0.07 eV。说明: 在第 2 步的基础上, 在图 1 的第 1 部分间隙位置插 1 个、在第 2 部分间隙位置插 2 个、在第 3 部分位置替位 1 个, 比在第 1 部分间隙位置插 2 个、在第 2 部分间隙位置插 1 个、在第 3 部分位置替位 1 个产生的材料更稳定。尽管第 2 条路径的第 4 步的形成能较大, 但第 3 步反应在先, 所以第 1 条路径应为更可能路径, 其反应过程为



2.2 $Li_3 Sb$ 的性质

$Li_3 Sb$ 为 BiF_3 型立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 该结构中 Sb 的面心立方框架得到保持, 即图 1 中所有小白球和大球的位置都被 Li 占据。对它的晶格常数的理论计算值为 0.657 nm, 说明 InSb 在一系列的 Li 插入、替位过程后, 体积略有膨胀。

图 3 给出了计算得到的 $Li_{12} Sb_4$ 能带结构和电子态密度 (DOS: Density Of

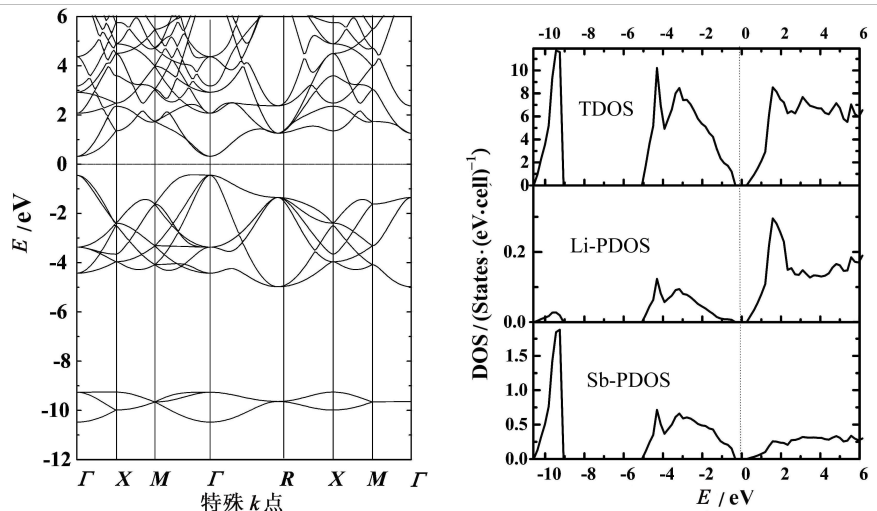


图 3 $Li_{12} Sb_4$ 的能带、总态密度 (TDOS) 和原子分态密度 (PDOS)

Fig. 3 The energy band structures, the total and partial states densities of $Li_{12} Sb_4$

State) 图 (包括 TDOS (Total Density Of State) 和 PDOS (Partial Density Of State)), 图中虚线表示费米能级位置)。从图 3 可见, 费米能级以下 $-11 \sim -9$ eV 之间的能带主要来自锑原子的 s 电子, 锂原子的贡献很小。在 $-5 \sim -0.5$ eV 的色散则主要来自锑原子的 p 电子, 锂原子的电子也有一点贡献。而且从能带图也可以看到 Li_xSb_4 的能级的简并度较大, 这是由其原胞有较高的对称性而导致的。从图 3 还可以得出, Li_xSb 是间接带隙的半导体材料。以往的研究表明, 半导体的 InSb 在 Li 插入到间隙位置^[14] 或者直接替位到 In 的位置^[15] 时, 皆显示出了金属性, 但 Li 嵌满所有可能的位置时, 却再次显示了半导体性, 即: InSb 材料随着 Li 嵌入量的增加发生了从半导体性到金属性再到半导体性的转化。材料的导电能力也发生了由低到高再到低的转化。对此可以用原子间的相互作用给出定性的解释: InSb 是典型的半导体材料, In-Sb 间存在较强的共价相互作用, 由于价电子的完全成键从而缺乏导电电子而呈现半导体性。随着 Li 嵌入量的增加, 一方面 Li 的存在使 In-Sb 间的共价相互作用减弱, 提高了电子的共有化程度; 另一方面由于 Li 的价电子参与导电, 从而使材料呈金属性。但是当 Li 的嵌入量增加到极限的情况时 (In 被完全剔除, Li 替位了所有的 In 并占满所有的间隙位置而生成 Li_3Sb), 如图 4 所示, 这时电子大都集中在 Sb 的周围, Li 的周围只有非常少量的电子, Li-Sb 间存在较强的离子性键合和部分的共价性键合, 材料再次因为缺乏导电电子而呈现半导体性。

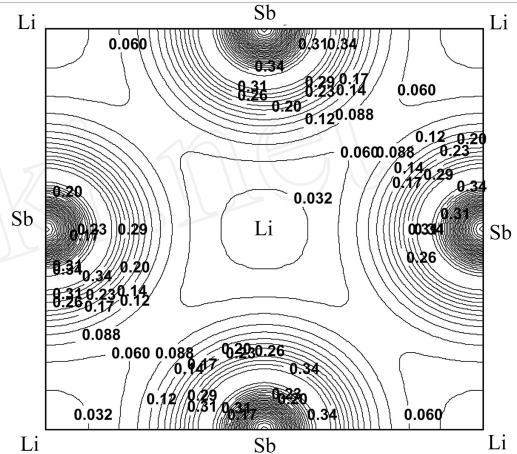


图 4 Li_3Sb (200) 面的电荷密度图

Fig. 4 The contour plot of charge densities of the (200) plane of Li_3Sb

3 结 语

使用基于平面波展开的第一原理赝势法, 计算了 Li 离子电池负极材料 InSb 的 Li 嵌入时的 125 相的总能、体积等参量, 讨论了 Li_xSb 的能带结构和电子态密度等性质。结果表明, 随着 Li 嵌入到 InSb 中并生成 Li_xSb 其体积略有膨胀, 材料发生了由半导体性到金属性又到半导体性的转变。笔者还计算了各相间转换的 Li 嵌入形成能及相对体积变化。进而参考电压轮廓实验曲线筛选并推测出中间经历两相或三相的理论上最可能的反应路径。

参考文献:

- [1] WOLFENSTINE J. CaSi_2 as An Anode for Lithium-In Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2003, 124 (1): 241—245.
- [2] HUANG Feng, YUAN Zheng-yong, ZHAN Hui, et al Synthesis and Electrochemical Performance of Nanosized Magnesium Tin Composite Oxides [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83 (1): 16—22.
- [3] SILVA D C C, CROSNIER O, OUVRARD G, et al Reversible Lithium Uptake by FeP_2 [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2003, 6 (8): A162—A165.
- [4] VAUGHEY J T, HARA J O, THACKERAY M M. Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of Li_xInSb ($0 < x < 3$) [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2000, 3 (1): 13—16.
- [5] KROPF A J, TOSTMANN H, JOHNSON C S, et al An In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study of InSb Electrodes in Li Batteries [J]. Electrochem Commun, 2001, 3 (5): 244—251.
- [6] HEWITT K C, BEAULIEU L Y, DAHN J R. Electrochemistry of InSb as a Li Insertion Host Problems and Prospects [J]. Electrochem Soc, 2001, 148 (5): A402—A410.
- [7] VAUGHEY J T, JOHNSON C S, KROPF A J, et al Structure and Mechanistic Features of Intermetallic Materials for Lithium Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 194—197.
- [8] BENEDEK R, VAUGHEY J T, THACKERAY M M, et al First-Principles Calculation for Li Insertion into InSb [J].

- Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 201—203.
- [9] HAMANN D R, SCHLUTER M, CHANG C. Norm-Conserving Pseudopotentials [J]. Phy Rev Lett, 1979, 43: 1494—1497.
- [10] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground State of the Electron Gas by A Stochastic Method [J]. Phys Rev Lett, 1980, 45 (7): 566—569.
- [11] LOU IE S G, HO KM, COHEN M L. Self-consistent Mixed-basis Approach to The Electronic Structures of Solids [J]. Phys Rev B, 1979, 19 (4): 1774—1782.
- [12] COURTNEY IA, TSE J S, MAO O, et al *Ab initio* Calculation of The Lithium-tin Voltage Profile [J]. Phys Rev B, 1998, 58 (23): 15583—15588.
- [13] 刘慧英, 侯柱锋, 朱梓忠, 等. InSb 的 Li 嵌入电压轮廓曲线从头计算 [J]. 物理学报, 2004, 53 (11): 2868—2872.
LU Hui-ying, HOU Zhu-feng, ZHU Zi-zhong, et al *Ab initio* Calculation of The Voltage Profile Curve of Li Insertions in InSb [J]. Acta Phys Sin, 2004, 53 (11): 2868—2872.
- [14] 刘慧英、侯柱锋、朱梓忠, 等. InSb 的锂嵌入形成能第一原理计算 [J]. 物理学报, 2003, 52 (7): 1732—1737.
LU Hui-ying, HOU Zhu-feng, ZHU Zi-zhong, et al First-Principles Calculation on The Formation Energies of Lithium Insertion in InSb [J]. Acta Phys Sin, 2003, 52 (7): 1732—1737.
- [15] 刘慧英, 侯柱锋, 朱梓忠, 等. InSb 的 Li 替位形成能的从头计算 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25 (8): 1521—1524.
LU Hui-ying, HOU Zhu-feng, ZHU Zi-zhong, et al *Ab initio* Calculation of the Formation Energies of Lithium Substitutions in InSb [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25 (8): 1521—1524. (Ed.: T)

·待发表文章预告·

基于反步法的 CSTR 神经网络非奇异自适应控制

王庆超, 于占东

(哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 针对一类连续搅拌釜式反应釜 (CSTR: Continues Stirred-Tank Reactors) 系统中的参数不确定性, 研究了一种基于反步 (Backstepping) 方法的神经网络自适应控制器。该控制器采用多层神经网络逼近系统的复杂非线性动态, 网络权值能在系统先验知识不多的情况下在线调整, 更新律用 Lyapunov 综合法在线获得; 同时通过构造类加权形式 Lyapunov 函数, 使控制器能有效处理自适应控制中可能的奇异性问题。系统仿真验证了方法的有效性和可行性, 其结果表明, 该控制器能保证闭环系统全局稳定, 并对系统参数的不确定性和有界干扰具有一定的鲁棒性。

关键词: 连续搅拌釜式反应釜; 反步法; 神经网络自适应控制; 非奇异