

基于神经网络算法的钒基镍氢电池 负极材料性能优化

王 红¹,王群群²

(1.广州工程技术职业学院机电工程学院 ,广东 广州 510075; 2.重庆理工大学材料科学与工程学院 ,重庆 400054)

摘 要: 采用 $6 \times 36 \times 12 \times 1$ 四层拓扑结构神经网络模型 ,以钛含量、镍含量、铝含量、铬含量、保温温度和保温时间为输入层参数 ,以充放电循环稳定性为输出层参数 ,构建了钒基镍氢电池负极材料性能优化神经网络模型。结果表明 ,模型具有较强预测能力和较高预测精度 ,平均相对训练误差 4.8%、平均相对预测误差 4.9%。与现有 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料相比 ,神经网络模型优化获得的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$ 材料在充放电循环 30 次后的放电容量衰减率从 61% 减小到 26%。

关键词: 钒基镍氢电池; 负极材料; $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$; 神经网络; 充放电循环稳定性

中图分类号: TF841.3 ,TM911 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020) 06-0060-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.012

开放科学(资源服务) 标识码(OSID) :



听语音
与作者互动
聊科研

Performance Optimization of Negative Electrode Material for Vanadium-based Nickel Metal Hydride Battery Based on Neural Network Algorithm

Wang Hong¹, Wang Qunqun²

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering ,Guangzhou Institute of Technology ,Guangzhou 510075 ,Guangdong ,China;
2.School of Materials Science and Engineering ,Chongqing University of Science and Technology ,Chongqing 400054 ,China)

Abstract: The neural network model with $6 \times 36 \times 12 \times 1$ four-layer topological structure was used to optimize the performances of the negative electrode material of vanadium based hydrogen storage battery. The input layer parameters were titanium content ,nickel content ,aluminum content ,chromium content ,holding temperature and holding time. The output layer parameters were charge and discharge cycle stability. The results show that the model has strong prediction ability and high prediction accuracy ,with an average relative training error of 4.8% and an average relative prediction error of 4.9%. Compared with the existing $V_3TiNi_{0.56}$ material ,the capacity decay rate of $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$ material optimized by neural network model after 30 charge-discharge cycles is reduced from 61% to 26%.

Key words: vanadium-based hydrogen storage battery ,cathode material , $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$,neural network ,charge and discharge cycle stability

0 引言

钒基储氢合金作为新一代极具应用价值的镍氢

电池负极材料 ,一直备受工程技术人员和科研工作者的关注 ,吸引了较多人员的研究兴趣^[1]。郑彬^[2]研究了铜模铸造钒基储氢合金的电化学性能。贺春

收稿日期: 2020-05-30

基金项目: 广东省教育厅 2017 年度科研平台和科研项目之特色创新项目(自然科学) (2017GKTSCX052) 。

作者简介: 王 红(1982—) ,女 ,汉族 ,江西九江人 ,硕士 ,讲师 ,主要研究方向: 汽车技术与材料研究 ,Email: wh19820228@163.com。

山^[3]采用超声搅拌辅助铸造方法制备了新型钒基固溶体贮氢材料。张利民和武昭好^[4]研究和分析了合金元素对钒基储氢合金腐蚀性能的影响。胡凡等^[5]进行了钒基储氢合金的公斤级熔炼工艺优化及性能改善研究。王西方和赵越^[6]研究了新型钒基新能源汽车电池合金的储氢性能与电化学性能。刘志兵等^[7]分析了金属钒对镁基合金储氢性能的影响。但是钒基储氢合金作为电池负极材料距离工业化应用还有较长的距离,主要是因为钒基储氢电池负极材料的充放电循环稳定性差,难以满足工业化应用。钒基储氢电池负极材料充放电循环稳定性的影响因素众多,如果单靠试验手段将耗费大量的人力、物力和财力,而且研究效率和研究质量较为低下。神经网络技术是一种随计算机进步而发展起来的新型人工智能技术,它在工艺优化、性能预测等方面得到了成功应用。涂伟沪^[8]基于 BP 神经网络进行了钒基储氢合金热处理工艺优化研究。张德军等^[9]基于 RBF 神经网络进行了 6005A 铝合金挤压在线淬火力学性能预测分析。周兰花和曾富洪^[10]基于 MIVM 神经网络模型对合金组元活度进行了预测研究。李帆等^[11]基于遗传算法优化 BP 神经网络的 YG8 硬质合金耐磨性预测模型。但是,目前基于神经网络技术的钒基储氢电池负极材料性能优化研究还鲜有报道。为此,笔者基于神经网络算法进行了钒基储氢电池负极材料充放电循环稳定性优化研究,以期钒基储氢合金在储氢电池负极材料上的应用提供有价值的试验数据和研究思路,促进钒基储氢电池负极材料的商业化应用。

1 构建神经网络优化模型

钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型由四层组成,分别为输入层、隐含层一、隐含层二和输出层。其中,输入层主要完成模型的参数输入工作,隐含层主要完成模型的内部运算,输出层主要完成模型计算结果的输出工作。以自蔓延高温合成法 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料为研究对象,以优化该材料充放电循环稳定性为目的,基于研究对象性能优化的多因素影响,为了提高模型的性能优化能力,选择了两个隐含层的 $6 \times 36 \times 12 \times 1$ 四层拓扑结构神经网络模型。钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型的结构,如图 1 所示。模型输入层参数有 6 个,分别是:合金元素钛含量、合金元素镍含量、合金元素铝含量、合金元素铬含量、保温温

度、保温时间。其中,合金元素钛含量(原子比)的取值范围为:Ti 0.5~2.0;合金元素镍含量(原子比)的取值范围为:Ni 0.45~0.65;合金元素铝含量(原子比)的取值范围为:Al 0.1~1.5;合金元素铬含量(原子比)的取值范围为:Cr 0.1~1.5;保温温度的取值范围为:200~500 °C;保温时间的取值范围为:10~120 min。输出层参数 1 个,即:充放电循环稳定性,以充放电循环 30 次后放电容量衰减率来表征。所述放电容量衰减率是指最大放电容量与充放电循环 30 次后放电容量之差与最大放电容量的百分比。模型输出层传递函数选用 purelin 函数,隐含层传递函数选用 tansig 函数,并采用归一法和归一法逆运算对输入层和输出层参数进行处理。

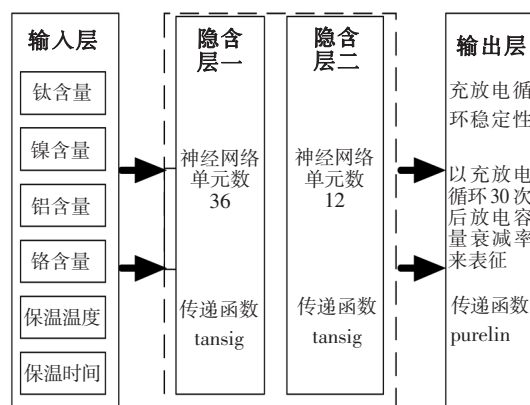


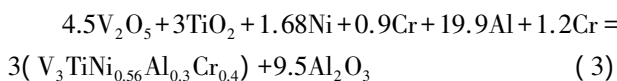
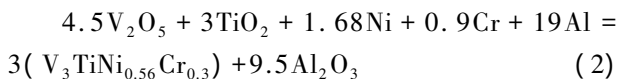
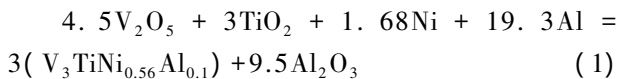
图 1 钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型结构
Fig.1 Structure of neural network model for performance optimization of anode materials in vanadium based hydrogen storage battery

2 试验材料与方法

试验所用的原料为:五氧化二钒、二氧化钛、镍粉、铝粉、铬粉和氟化钙。采用自蔓延高温合成法进行 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料试样的制备,首先在 200 °C 烘箱中烘烤除铝粉以外的所有原料 30 min 以除去水分;然后将其与铝粉混合均匀得到混合原料粉末,并在经 200 °C 预热 1 h 的刚玉坩埚底部铺 ~20 mm 厚的原料粉末;再用氯酸钾和金属镁作为点火剂,点燃后把剩余原料粉末倒入坩埚中进行自蔓延高温合成;最后将刚玉坩埚置于马弗炉中保温处理,最后破除熔渣并车去表面氧化物得到所需的 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料试样。试验时, $V_3TiNiAlCr$ 中钛含量、镍含量、铝含量、铬含量以及保温温度、保温时间从设定参数取值范

围中随机选取,获得24组试验数据。

$V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料的自蔓延高温合成,是一个复杂的伴有高放热的还原反应。以 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.1}$ 、 $V_3TiNi_{0.56}Cr_{0.3}$ 、 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$ 为例,其化学反应方程分别如式(1)~(3)所示。试验过程中添加氟化钙的主要作用是降低熔渣粘度,改善合金在熔渣中沉降,提高合金性能。



试样的充放电循环稳定性在 LK98BII 微机电化学分析系统上进行测试,用阶跃电流计时电位法进行恒电流充放电,以 120 mAh/g 充电 2 h,以 90 mAh/g 放电到截止电位 -0.4 V,电解液为 5 mol/L 氢氧化钾溶液。充放电循环 30 次后计算试样的放电容量衰减率。放电容量衰减率等于最大放电容量与充放电循环 30 次后放电容量的差与最大放电容量的百分比。充放电试验后用 JSM6510 型扫描电镜观察试样的表面形貌。此外,试样的显微组织在 PG18 型显微镜和 JSM6510 型扫描电镜下进行观察。

3 模型的训练、预测和验证

3.1 模型训练

钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型的主要训练参数选择为:训练速率 0.025、动量

因子 0.75、期望误差 1×10^{-5} 、训练函数选用 trainlm 函数,其它参数选用 Matlab 系统默认值。从 30 组试验数据中随机选取 16 组数据作为训练样本。模型经过 7 632 次迭代运算后收敛,模型的训练性能曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,模型训练性能曲线平滑,无明显的折皱或凸起,具有较好的训练效果。表 1 是训练样本数据及训练输出结果。表中所述相对训练误差是指模型训练值和实验值之差的绝对值与实验值的百分比。从表 1 可以看出,模型的相对训练误差介于 3.4%~6.6%,平均相对训练误差 4.8%,相对训练误差较小,能较好地反应模型各输入参数与输出参数之间的内在对应关系,能较为准确地反应合金元素钛含量、镍含量、铝含量、铬含量、保温温度和保温时间与自蔓延高温合成 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料充放电循环稳定性之间的联系。

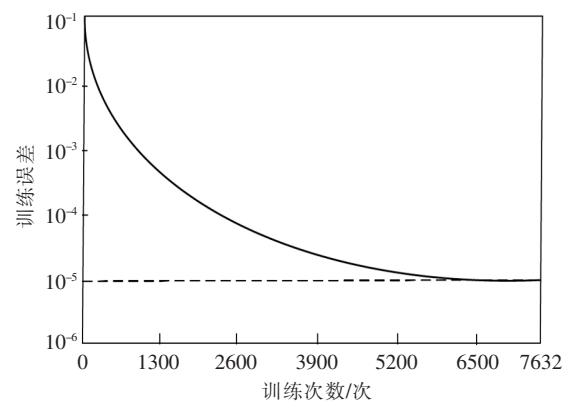


图2 模型训练结果

Fig.2 The training results of the model

表1 模型训练样本及训练输出结果
Table 1 Model training samples and training output data

试样 编号	钛含量 (原子比)	镍含量 (原子比)	铝含量 (原子比)	铬含量 (原子比)	保温温 度/℃	保温时 间/min	试验值/ %	训练值/ %	相对训练 误差/%
1	0.8	0.58	0.1	0.2	275	50	52	55	5.8
2	1.4	0.54	0.3	0.1	250	30	51	57	3.9
3	0.6	0.63	0.2	0.5	350	90	55	58	5.5
4	1.1	0.55	1.1	0.8	425	100	61	65	6.6
5	1.4	0.62	0.4	0.7	325	70	58	55	5.2
6	0.9	0.51	0.2	0.3	250	60	46	48	4.3
7	1.3	0.48	0.8	0.5	475	10	53	55	3.8
8	1.4	0.62	1.3	0.6	200	80	57	54	5.3
9	1.9	0.53	1.2	1.2	275	70	60	57	5.0
10	1.3	0.55	1.1	1.5	300	60	55	57	3.6
11	0.6	0.56	0.5	1.1	500	90	52	50	3.8
12	0.7	0.47	0.3	1.3	350	120	56	59	5.4
13	1.2	0.49	0.9	0.7	325	100	53	56	5.7
14	1.5	0.57	1.3	1.4	275	110	59	57	3.4
15	0.8	0.53	1.1	0.5	400	80	58	55	5.2
16	1.1	0.62	1.4	1.1	300	50	63	66	4.8

3.2 模型预测验证

钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型的验证样本为未经学习训练的 8 组试验数据。验证样本数据及预测输出结果,如表 2 所示。表 2 中所述相对预测误差是指模型预测值和试验值之差的绝对值与试验值的百分比。从表 2 可以看出,模型的相对预测误差介于 3.6%~5.7%,平均相对预测误差 4.9%,相对训练误差较小,能较好

地反应模型各输入参数与输出参数之间的内在对应关系,即较为准确地反应合金元素钛含量、合金元素镍含量、合金元素铝含量、合金元素铬含量、保温温度和保温时间与自蔓延高温合成 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料充放电循环稳定性之间的内在联系,模型预测精度较高、预测能力较强,可以用于自蔓延高温合成 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料性能优化预测。

表 2 模型验证样本及预测输出结果
Table 2 Model validation samples and prediction output results

试样 编号	钛含量 (原子比)	镍含量 (原子比)	铝含量 (原子比)	铬含量 (原子比)	保温温 度/℃	保温时 间/min	试验值/ %	训练值/ %	相对训练 误差/%
1	1	0.55	0.5	0.3	275	50	56	53	5.4
2	0.8	0.49	0.8	0.9	325	80	61	58	4.9
3	1.3	0.62	1.1	1.2	400	100	55	57	3.6
4	1.8	0.57	1.4	1.5	450	70	53	50	5.7
5	1.5	0.56	0.7	1.1	300	30	49	47	4.1
6	0.7	0.51	0.9	1.3	475	40	59	56	5.1
7	1.2	0.45	1.3	0.7	300	90	56	53	5.4
8	1.6	0.58	1.2	0.2	350	60	61	58	4.9

4 试验验证

钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型获得的最优充放电循环稳定性及对应的 $V_3TiNiAlCr$ 合金元素钛含量、镍含量、铝含量、铬含量、保温温度和保温时间,与目前现用的 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料进行实际配料试验,目前现用材料 $V_3TiNi_{0.56}$ 以及模型优化材料 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$ 的合金配料如表 3 所示。自蔓延高温合成的工艺参数如表 4 所示。从表 4 可以看出,与目前现用的 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料

相比,神经网络模型优化获得的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$ 材料在充放电循环 30 次后的放电容量衰减率从 61%减小到 26%,放电容量衰减率减小了 35 个百分点。由此可以看出,基于神经网络算法可以很好地实现钒基储氢电池负极材料性能优化,获得理想的充放电循环稳定性,促进钒基储氢电池负极材料的商业化应用。此外从表 4 可以看出,试样放电容量衰减率的预测值与试验值差异很小,两者吻合度高。图 3 是目前现用材料、对比材料和模型优化材料的显微组织照片。

表 3 试验材料配料
Table 3 List of the test materials

试样	V/g	Ti/g	Ni/g	Al/g	Cr/g	合计/g
目前现用材料 $V_3TiNi_{0.56}$	326.87	102.54	70.59	0	0	500
模型优化材料 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$	290.94	91.28	62.83	15.40	39.55	500

表 4 钒基储氢电池负极材料试验数据
Table 4 Model validation samples and prediction output results

试样	钛含量 (原子比)	镍含量 (原子比)	铝含量 (原子比)	铬含量 (原子比)	保温温 度/℃	保温时 间/min	放电容量衰减率/%	
							预测值	试验值
目前现用材料	1	0.56	0	0	300	90	59	61
对比材料	1	0.56	0	0	350	120	56	59
模型优化材料	1	0.56	0.3	0.4	350	120	25	26

从图 3 可以看出,与现用材料、对比材料相比,模型优化材料的晶粒明显细化,组织分布更为均匀。

图 4 是目前现用材料、对比材料和模型优化材料充放电循环 30 次后材料试样的表面形貌。从图 4 可

以看出,现用材料 and 对比材料在充放电循环 30 次后网状结构的晶界变得模糊不清,材料表面存在较多大小不一的腐蚀坑。与现用材料相比,对比材料的

腐蚀现象稍有减轻,模型优化材料的网状结构晶界还清晰可见,表面的腐蚀坑明显减少,腐蚀现象显著减轻。

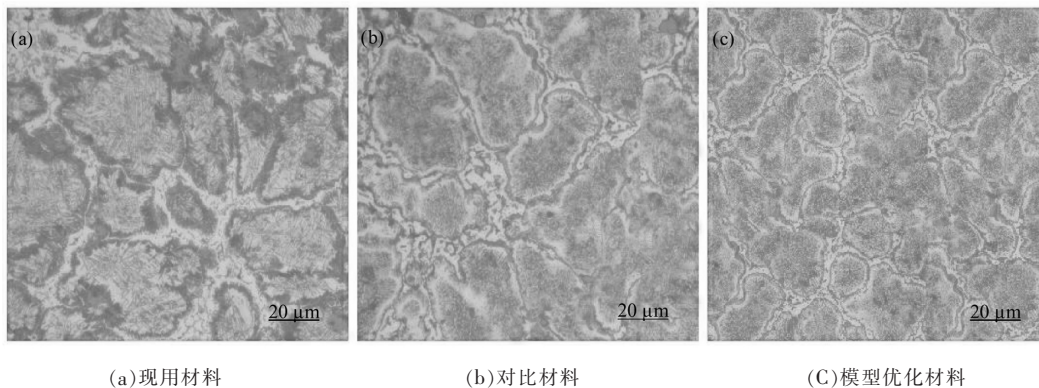


图 3 材料试样显微组织金相照片
Fig.3 Microstructure of the samples

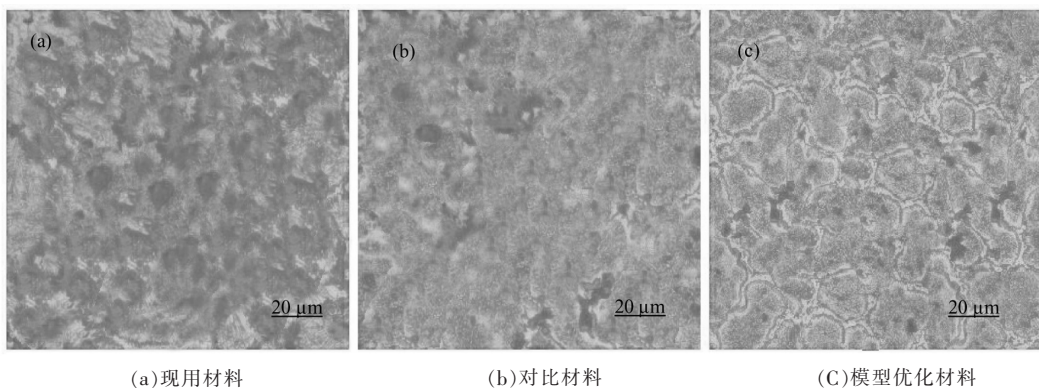


图 4 充放电循环 30 次后材料试样的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of material samples after 30 charge-discharge cycles

在 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料中,呈网状分布的晶界起到良好的催化和导电集流作用,为储氢电池中的氢原子和电子提供进出通道。 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料内部的晶界在物理、化学特性方面都与晶粒本身存在较大不同,该区域的原子排列紊乱且较为疏松,相对于晶粒来说晶界存在较大的活性;晶界与晶内的晶粒本身在电化学性质上存在显著的不均一性。当 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料与氢氧化钾溶液接触后,电极电位不同的晶界与晶粒本身在材料表面形成腐蚀微电池,导致材料在氢氧化钾溶液中发生晶间腐蚀,导致晶界中 V、Ti 的偏析及脱溶和氧化,使得晶界发生断裂。在充放电循环过程中,由于 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料的耐碱液腐蚀能力较差,导致网状分布的晶界断裂,阻断了氢原子和电子提供进出通道,导致材料的放电容量衰减率随着充放电循环次数的

增加显著下降,即材料的充放电循环稳定性较差,难以满足工业化应用的需要。当 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料添加适当的合金元素 Al 和 Cr 后,抑制了晶界中 V、Ti 的偏析及脱溶和氧化,阻碍了材料在充放电过程中的晶界断裂,使晶界的三维网络结构能够保持完好,从而促使多次充放电循环后仍能为氢原子和电子提供进出通道,从而明显改善了 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池的充放电循环稳定性。

本研究构建的钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型,经过预测验证和试验验证发现模型对于 $V_3TiNiAlCr$ 系钒基储氢电池负极材料充放电循环稳定性具有优异的预测能力和很高的预测精度。经过输入参数的调整和修正,模型也可以推广应用到其它储氢合金的充放电循环稳定性预测。

5 结论

1) 采用 $6 \times 36 \times 12 \times 1$ 四层拓扑结构神经网络模型,以合金元素钛含量、镍含量、铝含量、铬含量、保温温度和保温时间为输入层参数,以充放电循环稳定性为输出层参数,构建了具有较强预测能力和较高预测精度的钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型。

2) 钒基储氢电池负极材料性能优化神经网络模型的相对训练误差介于 $3.4\% \sim 6.6\%$,平均相对训练误差 4.8% ;相对预测误差介于 $3.6\% \sim 5.7\%$,平均相对预测误差 4.9% 。

3) 与现有 $V_3TiNi_{0.56}$ 材料相比,神经网络模型优化获得的 $V_3TiNi_{0.56}Al_{0.3}Cr_{0.4}$ 材料在充放电循环 30 次后的放电容量衰减率从 61% 减小到 26% ,放电容量衰减率减小了 35 个百分点。

参考文献

- [1] Luo Long, Wu Wenyuan, Bian Xue *et al.* Research progress of vanadium-based solid solution hydrogen storage alloys [J]. Chinese Journal of Rare Metals 2017 41(11): 1265–1272.
(罗龙, 吴文远, 边雪, 等. 钒基固溶体贮氢合金的研究进展 [J]. 稀有金属 2017 41(11): 1265–1272.)
- [2] Zheng Bin. Research on electrochemical properties of vanadium-based hydrogen storage alloy by casting with copper mould [J]. Hot Working Technology 2015 44(1): 66–68.
(郑彬. 铜模铸造钒基贮氢合金的电化学性能研究 [J]. 热加工工艺 2015 44(1): 66–68.)
- [3] He Chunshan. Preparation of new vanadium based solid solution hydrogen storage material by ultrasonic stirring assisted casting [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2014 35(5): 21–24.
(贺春山. 超声搅拌辅助铸造法制备新型钒基固溶体贮氢材料 [J]. 钢铁钒钛 2014 35(5): 21–24.)
- [4] Zhang Limin, Wu Zhaoshu. Influence of alloy element on corrosion behavior of vanadium-based hydrogen storage alloy [J]. Hot Working Technology 2013 42(12): 81–83.
(张利民, 武昭舒. 合金元素对钒基贮氢合金腐蚀性能的影响分析 [J]. 热加工工艺 2013 42(12): 81–83.)
- [5] Hu Fan, Chen Yungui, Wu Chaoling *et al.* Melting processes and performance improvement of kilogram-grade V-based BCC hydrogen storage alloy [J]. Journal of Functional Materials 2011 42(4): 708–710.
(胡凡, 陈云贵, 吴朝玲, 等. 钒基贮氢合金的公斤级熔炼工艺与性能改善 [J]. 功能材料 2011 42(4): 708–710.)
- [6] Wang Youfang, Zhao Yue. Hydrogen storage and electrochemical properties of cast vanadium based alloys for automotive batteries [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2019 40(1): 53–56.
(王酉方, 赵越. 新型钒基新能源汽车电池合金的储氢性能与电化学研究 [J]. 钢铁钒钛 2019 40(1): 53–56.)
- [7] Liu Zhibing, Zhu Yunfeng, Yang Yang *et al.* Influence of vanadium on hydrogen storage properties of Mg-based alloys [J]. Chinese Journal of Rare Metals 2010 34(6): 807–811.
(刘志兵, 朱云峰, 杨阳, 等. 金属钒对镁基合金储氢性能的影响 [J]. 稀有金属 2010 34(6): 807–811.)
- [8] Tu Weihua. Heat treatment process optimization of vanadium-based hydrogen storage alloy based on BP neural network [J]. Hot Working Technology 2018 47(12): 145–148, 152.
(涂伟沪. 基于 BP 神经网络的钒基储氢合金热处理工艺优化 [J]. 热加工工艺 2018 47(12): 145–148, 152.)
- [9] Zhang Dejun, Lin Chunmei, Sun Qiaoyan *et al.* Prediction of mechanical properties of 6005A aluminum alloy on-line extrusion quenching based on RBF neural network [J]. Light Alloy Fabrication Technology 2020 48(1): 32–35, 39.
(张德军, 林春梅, 孙巧妍, 等. 基于 RBF 神经网络的 6005A 铝合金挤压在线淬火力学性能预测 [J]. 轻合金加工技术, 2020 48(1): 32–35, 39.)
- [10] Zhou Lanhua, Zeng Fuhong. Prediction of component activity in alloys by neural network model based on MIVM [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition) 2019 42(12): 34–40.
(周兰花, 曾富洪. 基于 MIVM 神经网络模型对合金组元活度的预测 [J]. 重庆大学学报 2019 42(12): 34–40.)
- [11] Li Fan, Yan Xianguo, Chen Zhi *et al.* Prediction model of wear resistance of YG8 cemented carbide based on BP neural network optimized by genetic algorithm [J]. Heat Treatment of Metals 2019 44(12): 244–248.
(李帆, 闫献国, 陈峙, 等. 基于遗传算法优化 BP 神经网络的 YG8 硬质合金耐磨性预测模型 [J]. 金属热处理 2019 44(12): 244–248.)