

网络化的 ANN-GA 系统优化中空纤维镍基板 制备工艺参数 *

李 钊^{1,2)} 王习东¹⁾ 张登君²⁾ 张 梅¹⁾ 盖鑫磊¹⁾

1) 北京科技大学物理化学系, 北京 100083

2) 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080

摘 要 在实验室研究中空纤维镍基板的制备工艺的基础上, 采用自制的网络化的 ANN-GA 系统对 58 个样本进行了工艺参数优化和寻优, 得到的最佳工艺参数如下: 中空镍纤维含量为 97%; 烧结温度为 1275 K; 保温时间为 20 min; 造孔剂 PVB, PP 和 Ni(OH)₂ 的含量分别为 5%, 3.5% 和 1%。在最优工艺条件基础上, 获得了性能优异、孔率接近 87% 的基板材料。并用计算机分析和预报了各单因素的影响规律, 预测结果与文献报道的实验结果一致。

关键词 中空纤维镍基板, 网络化 ANN-GA 系统, 参数优化, 影响因素

中图法分类号 TM912.2, TG146.15 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)12-1293-05

OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS PREPARING HOLLOW FIBROUS NICKEL PLAQUE BY WEB-BASED ANN-GA SYSTEM

LI Fan^{1,2)}, WANG Xidong¹⁾, ZHANG Dengjun²⁾, ZHANG Mei¹⁾, GE Xinlei¹⁾

1) Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Institute of Process Engineering, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: LI Fan, lecturer, Tel: (010)62333949, E-mail: grsun1939@yahoo.com.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50425415)

Manuscript received 2005-04-07, in revised form 2005-06-22

ABSTRACT Based on the amount of preparation work of hollow fibrous nickel plaque in laboratory, ANN-GA programs on computer network which were designed by our group was used in optimizing the process parameters and looking for the optimized condition. The optimized condition was that the content of nickel fiber was 97%, sintering temperature 1275 K and holding time 20 min, PVB 5%, PP 3.5% and Ni(OH)₂ 1%. Under the optimized condition the satisfactory plaque with almost 87% porosity has been carried out and every single factor effect on the plaque porosity during preparing the plaque was analyzed and predicted with computer. These results coincided with those obtained by other researchers' experiments.

KEY WORDS hollow fibrous nickel plaque, ANN-GA program on computer network, optimization of parameter, influence factor

近年来, MH-Ni 充电电池发展迅速, 在军工、国防及高科技等领域日趋实用化。此外, MH-Ni 等充电电池作为电动汽车电源也颇具竞争力^[1]。因此, 电极材料的研究与制备具有重要的理论与实际意义。

由于纤维镍或中空纤维镍基板电极, 具有高比容、高充放电效率, 且电极稳定性好, 是密封二次 MH-Ni 电池

内部镍正极的关键材料。20 世纪 80 年代以来, 美国、法国、德国和日本等国先后开始了纤维镍电极的研究工作^[2-7], 我国张登君等^[8]提出了制备中空镍纤维的新方法。而研究中空纤维镍基板、电极的制备与应用则始于 20 世纪 90 年代, 前人研究了多孔镍基板, 如发泡镍基板、轻型含纤维镍基板^[7]等。纤维毡和泡沫镍电极存在内阻大, 高倍率放电电压降低, 以及纯镍粉烧结的电极孔率低, 从而活性物质载量低等缺点。中空纤维镍电极除能弥补这些不足外, 还富于弹性, 为在放电过程中活性物质体积收缩产生的应力释放提供了有利条件。因此, 本课题组开发研制了采用烧结法制备中空纤维镍基板的工艺, 以

* 国家自然科学基金资助项目 50425415

收到初稿日期: 2005-04-07, 收到修改稿日期: 2005-06-22

作者简介: 李 钊, 男, 1973 年生, 讲师, 博士生

往文献中的报道^[7],多通过研究单因素影响来选择基板制备的工艺参数.近年来出现了用统计模式识别优化工艺参数的研究^[9],使工艺优化从“炒菜式”发展到借助计算机优化.然而,采用统计模式识别技术只能找到目标优化区,不能预报最佳工艺条件.本课题组在2002年研究开发了网络化的神经网络—遗传算法(基于WEB的ANN-GA系统),用神经网络建模,以遗传算法预报最佳工艺参数^[10].

本工作在实验研究与制备中空纤维镍基板的基础上,用该系统程序优化了制备工艺条件,预报了最佳工艺参数和各单一因素的影响规律,并分别得到实验和文献中研究结果的验证.这大大减少了实验的工作量,并为扩大实验和规模化生产提供了科学依据.

1 中空纤维镍基板制备工艺

将镍粉和中空镍纤维^[8](见图1a)以及助剂和造孔剂等制成浆料,去除其中的气体后在穿孔电镀镍薄钢带上刮浆、干燥,再在1300 K左右氮裂解气氛下烧结20—30 min获得多孔镍基板(见图1b).SEM观测表明,中空镍纤维彼此穿插形成网络结构,镍颗粒填充在网络结构的间隙处,这种结构有利于提高基板的孔率.

孔率的高低是判断基板性能好坏的重要参数之一.影响中空纤维镍基板孔率的因素很多,如中空镍纤维的含量、造孔剂的种类及含量、浆料中氢氧化镍的含量、烧结

温度和时间等等.为研究各因数的影响及寻求最佳工艺条件,本工作进行了不同条件下的58组实验,检测了各种实验条件下所获得的多孔镍基板的孔率,并以这些实验数据为样本(见表1),采用本课题组编制的网络化ANN-GA程序优化工艺参数、建模,寻找最佳工艺条件,并分析、预报了各因素的影响规律.

2 优化中空纤维镍基板制备工艺参数及分析、预报各因素的影响规律

本课题组开发的基于WEB的ANN-GA系统可用于材料设计的网络化实时计算^[10].该系统包括3个模块:数据库维护模块、神经网络模块和遗传算法模块.其结构如图2所示.系统中的数据库维护模块用于管理用户的材料工艺数据;神经网络模块用于建立材料制备工艺的数学模型,以达到根据材料制备的工艺参数预测材料性能的目的;遗传算法模块则是利用神经网络建立的数学模型,以材料的最优性能为目的,寻找材料制备过程的最佳工艺条件.各模块间的关系如图3所示.

用ASP(active server pages,是一种基于IIS(internet information server)的服务器端的编程环境)技术实现数据库维护模块中对数据的添加、删除和修改等功能,借助MATLAB的WEB技术将所编程序网络化.

此系统程序在神经网络模块中,采用了批处理训练网络,并以具有二阶寻优速率的数值优化算法来完成网络的训练;采用提前结束训练和修改性能函数的方法以有效地防止“过拟合”的出现;在遗传算法模块中,以训练好的神经网络为目标函数,并将其转化为适应度函数,用遗传算法来完成寻优过程,即可找到材料最优性能及其对应的最佳工艺条件.

采用上述ANN-GA系统优化了中空纤维镍基板制备工艺.以中空镍纤维含量、造孔剂种类与添加量、骨架厚度、烧结温度和保温时间为网络输入,以基板孔率值为网络的期望输出,用表1中的实验数据对 $6 \times 5 \times 1$ 网络进行训练.训练成功后,神经网络输出值与实测基板孔率值对比的相关系数 $R=0.98$,方差 $s=0.63$.图4是训练成功后神经网络的输出值与实测值的对比图,可见训练效果令人满意.根据训练所建数学模型对未知实验条件进行预报,再据此进行实验及检测,并将实验检测结果与预报结果进行了比较(见表2).由表可见,预报与实验结果很好吻合.

另外,采用神经网络获得工艺过程的模型后,即可在给定工艺条件下,用神经网络预测该工艺条件下的材料性能.在此基础上用遗传算法进行寻优,以确定达到材料最佳性能的工艺条件.采用中空纤维镍基板制备工艺寻优结果如下:中空镍纤维含量(质量分数,下同)为97%;烧结温度为1275 K;保温时间为20 min;造孔剂PVB,PP和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的含量(均为质量分数,下同)分别为5%,

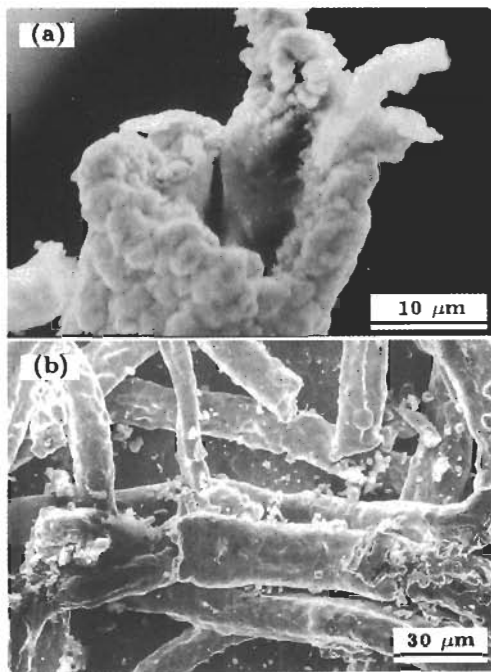


图1 中空镍纤维和100%中空纤维镍基板三维网络结构的SEM照片

Fig.1 SEM micrographs of hollow nickel fiber (a) and 3-dimensional network structure of 100% fibrous plaque, Ni particles filled between the fibrer networks (b)

表 1 实验样本

Table 1 Experimental data (w_{Ni_f} —mass fraction of Ni fiber, T_s —sintering temperature, t_s —sintering time, w_{PVB} —mass fraction of PVB (polyvinyl butyral), w_{PP} —mass fraction of PP (polypropylene), $w_{Ni(OH)_2}$ —mass fraction of Ni(OH)₂)

Sample No.	w_{Ni_f} %	T_s K	t_s min	w_{PVB} %	w_{PP} %	$w_{Ni(OH)_2}$ %	Plaque porosity, %	Sample No.	w_{Ni_f} %	T_s K	t_s min	w_{PVB} %	w_{PP} %	$w_{Ni(OH)_2}$ %	Plaque porosity, %
1	0	1323	30				75.0	30	100	1323	30		1		81.5
2	50	1323	30	2			80.0	31	100	1323	30		2		81.6
3	50	1323	30	4			80.5	32	100	1323	30		3		82.0
4	50	1323	30	6			80.8	33	100	1323	30		4		83.8
5	50	1323	30	8			80.9	34	100	1323	30			1.3	80.7
6	50	1323	30			3	77.6	35	100	1323	30			3.0	81.0
7	50	1323	30	2		3	78.0	36	100	1323	30			4.3	79.5
8	50	1323	30	4		3	77.5	37	100	1323	30			5.5	80.7
9	50	1323	30	6		3	78.2	38	100	1323	30	6	4		86.5
10	50	1323	30	8		3	77.6	39	50	1323	5				76.5
11	50	1323	30		1		78.0	40	50	1323	15				75.8
12	50	1323	30		2		79.0	41	50	1323	45				75.0
13	50	1323	30		3		80.0	42	50	1323	60				71.2
14	50	1323	30		4		84.0	43	100	1323	5				80.5
15	50	1323	30		1	1	77.8	44	100	1323	15				81.0
16	50	1323	30		2	1	77.5	45	100	1323	45				79.2
17	50	1323	30		3	1	77.0	46	100	1323	60				79.0
18	50	1323	30		4	1	76.9	47	50	1100	30				79.3
19	50	1323	30	6	4		82.4	48	50	1175	30				78.4
20	50	1323	30	6	4	4	82.0	49	50	1250	30				78.5
21	50	1323	30	6	4	8	82.3	50	50	1315	30				75.8
22	50	1323	30	6	4	12	80.5	51	50	1237	30	6	3		85.4
23	50	1323	30	3	4		81.2	52	50	1325	30	6	3		82.9
24	50	1323	30	3	2		79.0	53	50	1375	30	6	3		82.8
25	75	1323	30	6	4		85.3	54	100	1125	30	6			78.3
26	100	1323	30	2			80.9	55	100	1225	30	6			79.6
27	100	1323	30	4			82.5	56	100	1275	30	6			81.3
28	100	1323	30	6			82.3	57	100	1265	30	6	3		84.5
29	100	1323	30	8			83.3	58	100	1325	30	6	3		85.8

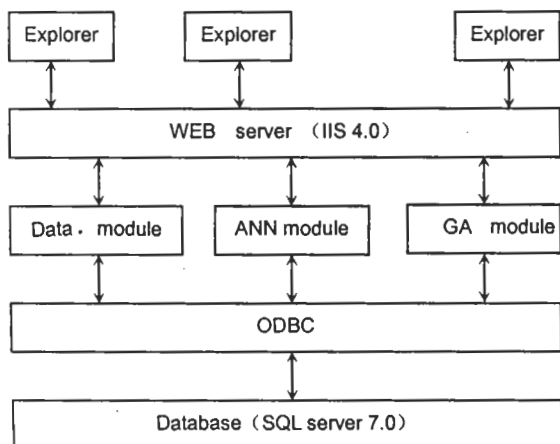


图 2 系统的基本结构

Fig.2 Structure of the system

3.5% 和 1%。本工作采用该优化工艺条件制备出性能优异的基板材料, 其孔率接近 87%。

为分析、预报各单因素对基板孔率的影响规律, 本工作采用在最优条件下做单因素分析 (即分别固定中空镍纤维的含量、烧结温度、保温时间、3 种不同造孔剂共 6 个因素), 考察各因素对基板孔率的影响, 计算机预报结果示于图 5。由图 5a 可见, 基板孔率随着中空镍纤维含量的增加而增加, 中空镍纤维对提高基板的孔率效果明显。中空镍纤维的含量超过 67%, 基板孔率大于 82%; 中空镍纤维的含量超过 90%, 基板孔率接近 85%。这与文献 [7] 的实验结果一致。

由图 5b 可以看出: 在本工作所研究的温度范围内, 随着烧结温度的升高基板孔率先是升高; 但当温度超过

1300 K 后, 基板孔率有所下降. 本文作者认为: 这是反应烧结使纤维与颗粒生成聚合体造成孔洞塌陷所致. 该规律与文献 [11] 的报道吻合. 由图 5c 可以看出, 实验开始阶段, 随着烧结时间的延长基板孔率略有提高, 这是由于有机添加剂的气化和逐步排出, 引起基板孔率增加; 但较长的保温时间 (超过 20 min) 则导致空隙封闭、气孔闭合, 使基板孔率明显下降. 由图 5d 可见, 基板孔率随着造孔

剂 PVB 含量的增加而增加, 且效果较明显. 但 PVB 含量不宜过高, 这是因为 PVB 含量超过 5% 则其不能完全

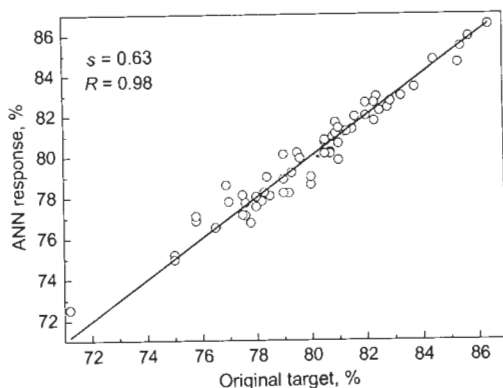


图 4 神经网络的输出值与实测基板孔率值对比

Fig.4 Comparison of ANN output and measured plaque porosities (s —variance, R —correlation coefficient)

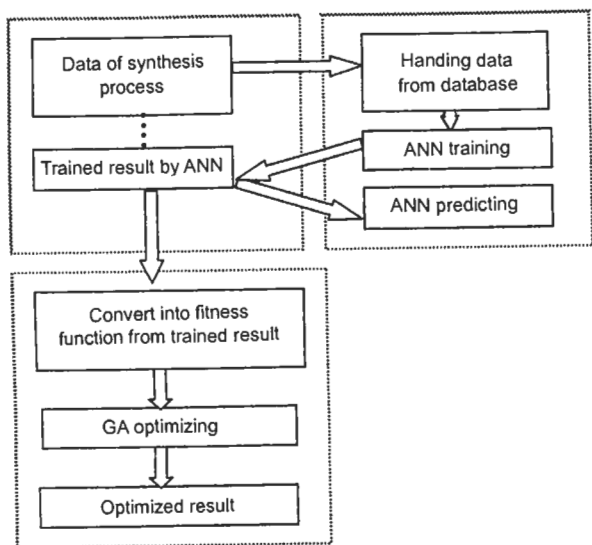


图 3 系统 3 大模块间的关系

Fig.3 The relationship of the three modules of the system

表 2 基板孔率实验结果与预报结果的比较

Table 2 Comparison of experimental and predicted porosities

No.	w_{Ni_f} %	Plaque porosity, %	
		Experimental	Predicted
1	25	77.5	77.5
2	50	80.0	79.5
3	80	83.0	82.9

Note: $T_s=1323$ K, $t_s=30$ min, $w_{PVB}=0$, $w_{PP}=0$, $w_{Ni(OH)_2}=0$

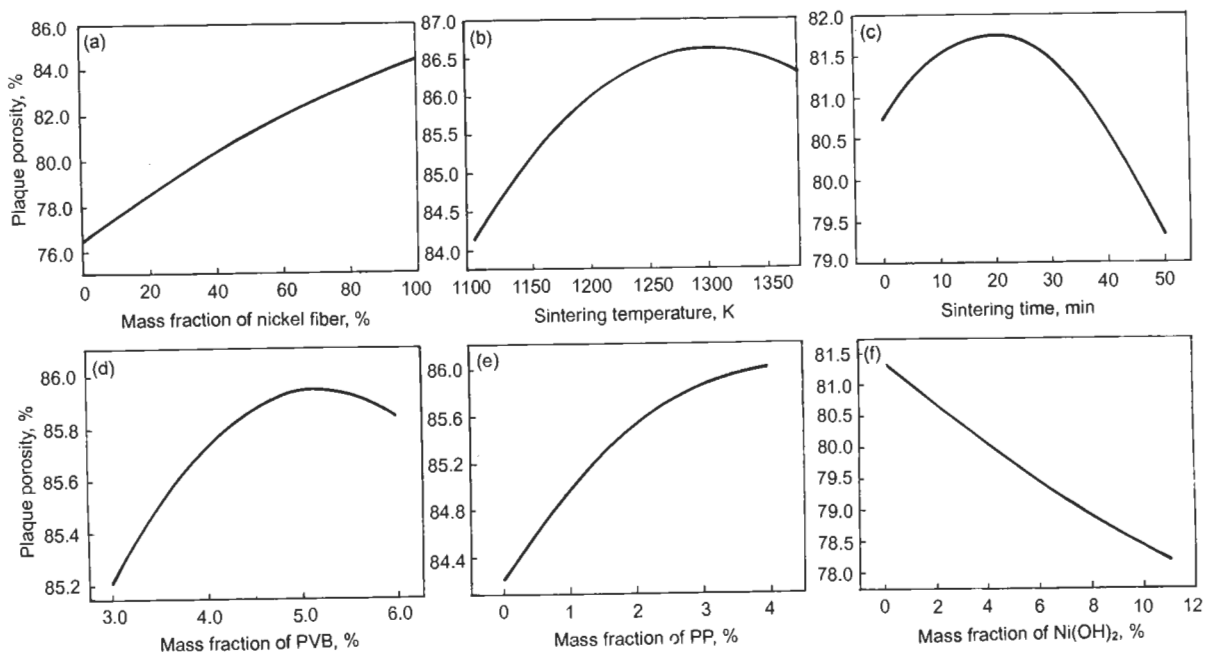


图 5 计算机预报各单一因素 (中空镍纤维含量、烧结温度、保温时间以及造孔剂 PVB, PP 和 $Ni(OH)_2$ 含量) 对基板孔率的影响规律

Fig.5 Predicted effect regularities of every single factor on the plaque porosity by computer

- (a) content of Ni fiber
- (b) sintering temperature
- (c) sintering time
- (d) content of PVB
- (e) content of PP
- (f) content of $Ni(OH)_2$

气化,致使在基板烧结过程中难以形成金属间的熔接点,基板孔率反而下降.这与 Zhu 等的实验结果^[11]吻合.由图 5e 可见,基板孔率随着造孔剂 PP 含量(在本工作所研究的范围内)的增加而明显增加,亦与文献[11]的结果一致.由图 5f 可以看出,基板孔率随着造孔剂 Ni(OH)₂ 含量的增加而减小,这是由于在烧结过程中 Ni(OH)₂ 被 H₂ 还原成金属 Ni,减少了基板 Ni 纤维的相对含量,并与纤维烧结;在一定程度上破坏了中空镍纤维的三维网络状结构,导致基板孔率下降.

综上所述,此系统可以用于中空纤维镍基板材料的工艺设计,从而避免了研制过程的盲目性,减少了实验的工作量,并为扩大实验和工业化提供了理论依据.

3 结论

(1) 利用 58 组实验数据,通过网络化的神经网络建立了制备中空纤维镍基板材料工艺过程的模型;并用遗传算法进行工艺寻优.得到的最佳工艺条件如下:中空镍纤维含量为 97%;烧结温度为 1275 K;保温时间为 20 min;造孔剂 PVB, PP 和 Ni(OH)₂ 的含量分别为 5%, 3.5% 和 1%.在该优化工艺条件下制备出性能优异的基板材料,其孔率接近 87%.

(2) 计算机预报了各单一因素(如中空纤维镍含量、烧结温度、保温时间以及 3 种造孔剂等)分别对中空纤维镍基板孔率的影响规律.预报结果与文献报道的实验测定结果吻合.

(3) 基于 WEB 的 ANN-GA 系统可以用于材料的

工艺设计和优化.

衷心感谢朱文化和张冠东给予本工作的支持与帮助.

参考文献

- [1] Dhar S K, Ovshinsky S R, Gifford P R, Corrigan D A. *J Power Source*, 1997; 65: 1
- [2] Ohms D, Kohlhase M, Benczúr-Ürmössy G, Schädlich G. *J Power Source*, 2002; 105: 127
- [3] Ilic D, Kilb M, Holl K, Praas H W, Pytlik E. *J Power Source*, 1999; 80: 112
- [4] Kim H S, Itoh T, Nishizama M, Mohamedi M, Umeda M, Uchida I. *Int J Hydrogen Energy*, 2002; 27: 295
- [5] Råde I, Andersson B A. *J Power Source*, 2001; 93: 55
- [6] Zhu W H, Durben P J, Tatarchuk B J. *J Power Source*, 2002; 111: 221
- [7] Zhu W H. *PhD Thesis*, Institute of Chemical Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 1996 (朱文化.中国科学院化工冶金研究所博士学位论文,北京,1996)
- [8] Zhang D J, Luo S M, Wang Z K. *Chin Pat, CN No.ZL1034880*, 1989 (张登君,罗世民,王志宽.中国专利, CN No.ZL1034880, 1989)
- [9] Li F, Zhang D J, Zhang H, Li B H, Tang Q, Zhang G D. *Chin J Power Source*, 1999; 23: 87 (李钊,张登君,张慧,李报厚,唐清,张冠东.电源技术, 1999; 23: 87)
- [10] Liu G H. *PhD Thesis*, University of Science and Technology Beijing, 2002 (刘国华.北京科技大学博士学位论文, 2002)
- [11] Zhu W H, Zhang D J, Zhang G D, Ke J J. *Mater Res Bull*, 1995; 30: 1133