

混合稀土对 Ni/MH合金电极性能影响的偏最小二乘法研究*

Partial Least Square Method Applied to the Analysis of Effect of Rare Earth Compositions on the Electrode Properties of Ni/MH Alloys

黄 珏 郭 进**
Huang Li Guo Jin

(广西师范大学化学化工系 桂林市育才路3号 541004)

(Dept. of Chem. and Chem. Engin., Guangxi Normal Univ., 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 利用模式识别的偏最小二乘法 (PLS) 研究混合稀土的组成对 Ni/MH合金电极容量、循环寿命的影响, 并得出了提高电极容量、循环寿命的判据。

关键词 电极容量 循环寿命 稀土金属 偏最小二乘法

中图分类号 T 331; O 241.2

Abstract The initial hydrogen capacities and capacity ratios after charge-discharge cycles for Ni/MH alloys with different atomic ratios in La, Ce, Pr and Nd are analyzed by the pattern recognition method, and some criteria for improving these electrode properties are obtained.

Key words electrode capacities, cycle lifetime, rare earth metals, partial least square method

AB型混合稀土-镍基贮氢多元合金是贮氢材料中研究得最多的一种, 在对 AB型贮氢合金的研究中进行得最多的是对 B侧组分变化的研究^[1]。Suzuki等^[2]曾研究过 A侧稀土对 Ni/MH电池 P-T曲线影响, 但主要是单个稀土元素的影响。在实际生产中, A的成分由混合稀土组成的, 由于原材料的产地和提炼方法的不同, 混合稀土组元 La, Ce, Pr, Nd成分波动大, 一般可分为富 La混合稀土金属、富 Ce混合稀土金属等。因此, 进行贮氢合金中稀土元素的综合优化研究, 是提高 AB型合金性能的一条途径^[3,4]。本文利用模式识别的偏最小二乘法研究混合稀土的组成对 Ni/MH合金电极容量、循环寿命的影响。

1 实验材料

合金材料按表1化学计量配比配制 Re (NiCoMnAl)₅合金, 所用金属纯度 (wt%) 为: La

Ce Pr Nd均不低于99%, Ni Co Mn和Al不低于99.5%。用非自耗真空电弧炉, 预抽真空 $\times 10^{-2}$ Pa后充氩气 (99.9%) 保护。三次翻身重熔以保证熔炼均匀。将熔炼好的合金粉碎至200目。用1g负极稀土合金, 用少许的3% PV A将粉末调成浆料, 涂于泡沫镍中, 经干燥后, 用一定的压力加压成型。正极用多孔烧结式氧化镍电极, 电解质为6 mol/L KOH水溶液。用开口式电池测定负极贮氢合金的容量和循环寿命。

2 原理和方法

偏最小二乘法 (PLS) 是近10年来发展起来的一种模式识别方法^[5], 并在分析化学、物理化学等领域得到应用, 详细论述见文献 [6]

设 X 为 n 个样本和 m 个特征的 $n \times m$ 矩阵, Y 为相应的目标矩阵, 将 X 和 Y 作双线性分解

$$X = TP' + E \quad (1)$$

$$Y = UQ' + F \quad (2)$$

式中 T U 分别为 X Y 的得分矩阵, P' Q' 分别为 X Y 的负载矩阵, E F 分别为运用偏最小二乘法去拟合 X 和 Y 所引入的误差。其中内部关系 $U = BT$, B 为 U T 内在关系的表征, 混合关系是 $Y = TSQ' + E$ 像

1997-09-22收稿, 1998-04-24修回

* 广西青年基金资助项目 (9643007)

** 广西大学物理系, 南宁市西乡塘路10号, 530004 (Dept. of Physics, Guangxi University, 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004)

主成分分析那样,为获得正交的 X 的得分矩阵,还需引入权重. 计算工作用自编程序在 586 微机上进行.

表 1 不同成分的混合稀土合金及电极性能

Table 1 Rare earth composition and experiment values of electrode properties

| No. | 原子比 Atomic ratios | | | | C_0 (mAh/g) | S_{200} (%) |
|-----|-------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|
| | La | Ce | Nd | Pr | | |
| 1 | 0.317 | 0.135 | 0.223 | 0.325 | 239.4 | 0.75 |
| 2 | 0.176 | 0.206 | 0.124 | 0.494 | 240.5 | 0.62 |
| 3 | 0.528 | 0.029 | 0.372 | 0.071 | 244.7 | 0.63 |
| 4 | 0.433 | 0.04 | 0.433 | 0.095 | 246.4 | 0.56 |
| 5 | 0.27 | 0.135 | 0.27 | 0.325 | 233.7 | 0.76 |
| 6 | 0.15 | 0.206 | 0.15 | 0.494 | 234.3 | 0.57 |
| 7 | 0.45 | 0.029 | 0.45 | 0.071 | 226.9 | 0.53 |
| 8 | 0.649 | 0.04 | 0.216 | 0.095 | 244.2 | 0.63 |
| 9 | 0.405 | 0.135 | 0.135 | 0.325 | 243.4 | 0.71 |
| 10 | 0.225 | 0.206 | 0.075 | 0.494 | 247.2 | 0.88 |
| 11 | 0.675 | 0.029 | 0.225 | 0.071 | 248.1 | 0.86 |
| 12 | 0.288 | 0.04 | 0.577 | 0.095 | 228 | 0.56 |
| 13 | 0.18 | 0.135 | 0.36 | 0.325 | 239.8 | 0.79 |
| 14 | 0.1 | 0.206 | 0.2 | 0.494 | 228.8 | 0.56 |
| 15 | 0.3 | 0.029 | 0.6 | 0.071 | 220.8 | 0.7 |
| 16 | 0.794 | 0.066 | 0.109 | 0.031 | 255.6 | 0.61 |
| 17 | 0.831 | 0.069 | 0.078 | 0.022 | 270.7 | 0.6 |
| 18 | 0.277 | 0.023 | 0.545 | 0.155 | 218.3 | 0.69 |
| 19 | 0.272 | 0.272 | 0.355 | 0.101 | 248.2 | 0.78 |
| 20 | 0.43 | 0.43 | 0.109 | 0.031 | 258 | 0.56 |
| 21 | 0.45 | 0.45 | 0.078 | 0.022 | 256.3 | 0.55 |
| 22 | 0.15 | 0.15 | 0.545 | 0.155 | 234.1 | 0.64 |
| 23 | 0.181 | 0.363 | 0.355 | 0.101 | 233.2 | 0.68 |
| 24 | 0.287 | 0.573 | 0.109 | 0.031 | 257.7 | 0.59 |
| 25 | 0.3 | 0.6 | 0.078 | 0.022 | 259.2 | 0.65 |
| 26 | 0.1 | 0.2 | 0.545 | 0.155 | 225.6 | 0.76 |
| 27 | 0.518 | 0.026 | 0.355 | 0.101 | 229.5 | 0.6 |
| 28 | 0.819 | 0.041 | 0.109 | 0.031 | 247.8 | 0.64 |
| 29 | 0.857 | 0.043 | 0.078 | 0.022 | 259 | 0.66 |
| 30 | 0.286 | 0.014 | 0.545 | 0.155 | 223.5 | 0.56 |

$S_{200} = C_{200} / C_0$; C_0 , C_{200} 分别为电极的初始容量和经 200 次充放电循环后的容量. C_0 is initial hydrogen capacity of electrode. C_{200} is hydrogen capacity after being run 200 cycles of charge-discharge.

3 结果与讨论

图 1 对 30 个样本数据以初始容量 C_0 为目标的偏最小二乘法 (PLS) 分类图, 以 $C_0 > 240 \text{ mAh/g}$ 为高容量, $C_0 < 240 \text{ mAh/g}$ 为低容量, 图中两类样本的界线很分明. 为简单起见, 其边界方程可近似表为

$$10.98C_{La} - 3.81C_{Ce} + 12.14C_{Nd} + 20.08C_{Pr} - 10.5 = 0 \quad (3)$$

从图 1 及边界方程 (3), 可得有关 $C_0 > 240 \text{ mAh/g}$ 的判别方程

$$10.98C_{La} - 3.81C_{Ce} + 12.14C_{Nd} + 20.08C_{Pr} - 10.5 > 0 \quad (4)$$

相应的约束条件为 $C_{La} + C_{Ce} + C_{Nd} + C_{Pr} = 1$

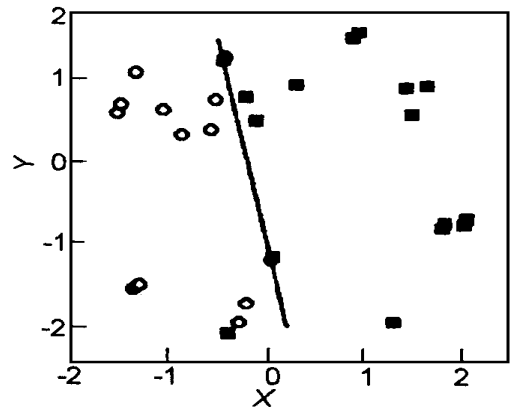


图 1 初始容量 (C_0) 分类图

Fig. 1 Classification of alloy samples with different initial hydrogen capacities

○: $C_0 < 240 \text{ mAh/g}$; ■: $C_0 > 240 \text{ mAh/g}$.

$$X = 2.68C_{La} - 1.75C_{Ce} + 1.94C_{Nd} + 3.81C_{Pr} - 1.96$$

$$Y = -1.64C_{La} + 4.43C_{Ce} + 3C_{Nd} + 2.13C_{Pr} - 1.27$$

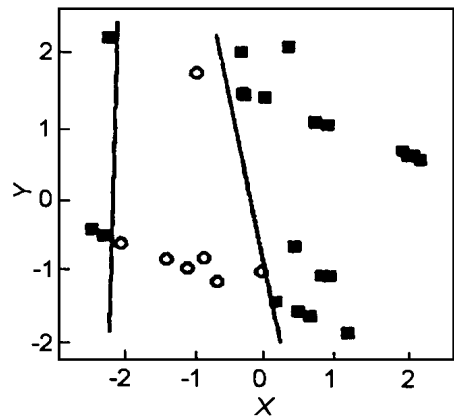


图 2 比容量 (S_{200}) 分类图

Fig. 2 Classification of alloy samples with different capacities ratios

○: $S_{200} > 70\%$; ■: $S_{200} < 70\%$;

$$X = 2.55C_{La} - 2.74C_{Ce} - 0.66C_{Nd} - 3.8C_{Pr} + 0.28$$

$$Y = -3.74C_{La} - 3.14C_{Ce} - 0.93C_{Nd} - 2.75C_{Pr} + 2.69$$

从图 1 和方程 (4) 看出, 适当增加 La, Nd, Pr, 减少 Ce 对提高 C_0 有利, C_0 受 La, Nd 和 Pr 的影响较为敏感, 特别是受 Pr 的影响更为明显.

由于电极的比容量 S 直接反映贮氢电极的循环寿命, 本文以比容量 S_{200} (电极经 200 次充放电循环后的容量与电极初始容量的比值) 作为贮氢电极循环寿命的一个指标, 比容量大相应的循环寿命也长. 图 2 为以比容量 S_{200} 为目标的 PLS 分类图, 以 $S_{200} > 70\%$ 为高比容量区, $S_{200} < 70\%$ 为低比容量区. 从图中可以看出, 高 S_{200} 区为一带状区, 两侧为低 S_{200} 区. 其边界方程为

$$2.55C_{La} - 2.74C_{Ce} - 0.66C_{Nd} - 3.8C_{Pr} + 2.38$$

$$= 0 \quad (5)$$

$$11.03C_{La} - 19.01C_{Ce} - 4.71C_{Nd} - 24.75C_{Pr} + 4.79 = 0 \quad (6)$$

由此, 可得到 $S_{200} > 70\%$ 区的判别方程

$$2.55C_{La} - 2.74C_{Ce} - 0.66C_{Nd} - 3.8C_{Pr} + 2.38 > 0 \quad (7)$$

$$11.03C_{La} - 19.01C_{Ce} - 4.71C_{Nd} - 24.75C_{Pr} + 4.79 < 0 \quad (8)$$

约束条件 $C_{La} + C_{Ce} + C_{Nd} + C_{Pr} = 1$

方程 (7) (8) 及约束条件给出选择适当稀土元素配比以改善比容量的条件。从 (7) (8) 看出在图 3 的边界线附近, La 与 Ce, Nd, Pr 对 S_{200} 的影响正好相反。

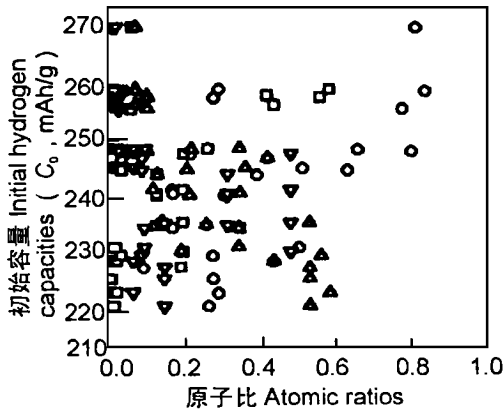


图3 稀土组成对 C_0 的影响

Fig. 3 Effect of rare earth compositions on the C_0

○: La; □: Ce; △: Nd; ◇: Pr.

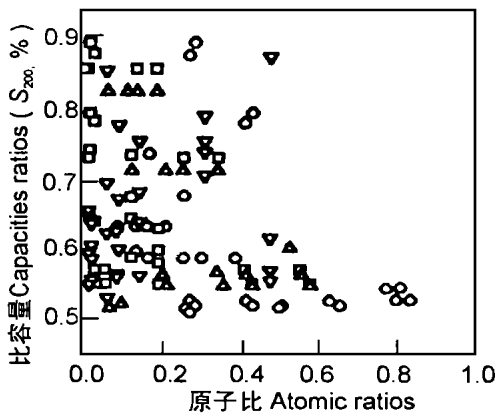


图4 稀土组成对 S_{200} 的影响

Fig. 4 Effect of rare earth compositions on the S_{200}

○: La; □: Ce; △: Nd; ◇: Pr.

对于富 La 的混合稀土, La 的含量太大, 对提高寿命是不利的。

图 3 图 4 分别为初始容量和比容量随 La, Ce, Nd, Pr 含量变化情况。图中同一平行横坐标线上的四个不同点表示构成一样本的四中成分。从图 4 可以看出在富 La 合金中, La 太大比容量也衰减快, La, Pr 同时太小 (< 0.04) 不利提高寿命, 适当增加 Nd 有利于延长寿命。 La, Ce 含量相差不大也有利于提高寿命。从图 3 可以看出 La, Ce, Nd, Pr 对初始容量的影响。富 La 利于提高 C_0 , 而 Nd 含量过高则使 C_0 下降, 低 Pr 有利于 C_0 提高。

4 结论

就混合稀土而言, 适当增加 La, Nd 和 Pr 的含量, 减少 Ce 的含量有利于提高初始容量。同时, 初始容量 (C_0) 受 La, Nd 和 Pr 的影响较为敏感, 特别是受 Pr 的影响更为明显。循环寿命 (S_{200}) 易受 La, Pr 和 Ce 组成变化的影响, 任何一种的含量过高或过低都会加快缩短循环寿命。

提高电极初始容量 ($C_0 > 240 \text{ mAh/g}$) 判据为:

$$10.98C_{La} - 3.81C_{Ce} + 12.14C_{Nd} + 20.08C_{Pr} - 10.5 > 0$$

提高电极循环寿命 ($S_{200} > 70\%$) 的判据为:

$$2.55C_{La} - 2.74C_{Ce} - 0.66C_{Nd} - 3.8C_{Pr} + 2.38 > 0$$

$$11.03C_{La} - 19.01C_{Ce} - 4.71C_{Nd} - 24.75C_{Pr} + 4.79 < 0$$

参考文献

- 1 Ogawa H, Ikoma M, Kawano H. Power sources, 1989, 12: 393.
- 2 Suzuki K, Yanagihara N, Kawano H. Effect of rare earth composition on the electrochemical properties of Mm ($Ni-Mn-Al-Co$) alloys. J Alloys and Comp, 1993, 192: 173.
- 3 于振涛, 林勤. Co, Al 对五元混合稀土镍基贮氢合金氢电极电化学性能的影响. 稀有金属, 1995, 1 (19): 46.
- 4 江建军, 雷永泉, 王启东. 稀土成分对贮氢合金 $RE(NiCoMnTi)_5$ 电化学性能的影响. 金属学报, 1995, 8 (31): 380.
- 5 Geladi P, Kowalaski B R. Partial least-squares regression: a tutorial. Anal Chemical Acta, 1986, 1: 185.
- 6 Hoskuldsson A. J Chemometrics, 1988, 2: 211.

(责任编辑: 黎贞崇 邓大玉)