



国家出版基金资助项目·“十二五”国家重点图书

航天科学与工程专著系列

ELECTRICAL ENERGY CONVERSION AND EQUALIZATION
TECHNIQUES FOR SERIES-CONNECTED ENERGY STORAGE SYSTEM

串联储能电源能量变换与均衡技术

● 杨世彦 刘晓芳 杨威 编著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目·“十二五”

航天科学与工程专著系列

ELECTRICAL ENERGY CONVERSION AND EQUALIZATION
TECHNIQUES FOR SERIES-CONNECTED ENERGY STORAGE SYSTEM

串联储能电源能量变换与均衡技术

● 杨世彦 刘晓芳 杨威 编著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容提要

根据电能存储技术的研究和应用现状,本书首先简要介绍各类储能电源,着重介绍目前广泛应用于电动车辆、不间断电源、分布式发电及其他电能存储技术相关领域的动力电池、超级电容和高压电容等电压源型储能元件的结构、原理、特性及描述方法;在此基础上,分析电压源型储能电源的充电模式与对能量转换效率的影响,讨论高效功率变换技术在充电电源中的应用;介绍无源、有源均衡技术的实现方法,以降低均衡损耗、提高均衡速度、简化均衡系统结构为目标,介绍均衡系统结构分析方法;为满足对储能系统的多重要求,分析混合储能系统的结构、能量配比,介绍功率变换优化设计和系统能量分配、功率流控制方法;最后,结合应用技术研究成果,通过多个实例介绍了上述内容的具体应用。

本书可供电气工程领域的教师、研究生和本科高年级学生使用,也可供相关研究人员及工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

串联储能电源能量变换与均衡技术/杨世彦,刘晓芳,杨威编著.

—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2014.1

国家出版基金资助项目·“十二五”国家重点图书·航天科学与工程专著系列

ISBN 978-7-5603-4119-4

I. ①串… II. ①杨… ②刘… ③杨… III. ①蓄电池组—
储能电容器—能量转换—研究 IV. ①TM912 ②TM531

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 130310 号

策划编辑 王桂芝

责任编辑 李长波 李子江

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 390 千字

版 次 2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4119-4

定 价 48.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

自人类开始应用电力,电能存储技术已有一百多年的历史。如今,电能存储技术已在电力系统稳定、新能源发电、分布式发电、电动汽车、不间断电源和后备电源等方面得到了广泛应用,但社会发展也对电能存储技术提出了越来越高的要求。例如,智能电网的构建将促进储能技术升级,推动储能需求尤其是大规模储能需求的快速增长,大规模储能技术已成为构建智能电网及实现目标不可或缺的关键技术之一。

电能的存储方式主要可分为机械储能、电磁储能、电化学储能和相变储能等。尽管各种储能方式的相关技术已取得了长足的进步,但目前还没有任何一项储能技术完全胜任各种应用领域的要求。无论哪种储能器件都不能完全兼顾安全性、高比功率、高比能量、长使用寿命、技术成熟以及工作温度范围宽等多方面的要求。相比之下,技术进步最快的是化学储能。化学储能种类比较多,技术发展水平和应用前景也各不相同。从 1860 年铅酸蓄电池诞生,各类蓄电池经历了百余年的发展。蓄电池储能成为目前最成熟、最可靠的储能技术。据预测,未来一二十年将是高比参数动力电池,尤其是高能密度的锂离子电池的高速发展阶段。超级电容器是 20 世纪 80 年代兴起的另一种新型储能器件,由于使用特殊材料制作电极和电解质,这种电容器的存储容量是普通电容器的 20~1 000 倍,同时又保持了传统电容器释放能量速度快的优点。但是,无论动力电池还是超级电容器,储能单体的电压都比较低,实际应用中通常会将几个甚至上百个单体串联构成电压合适的储能电源。在对现有储能技术进行创新,大力度开发新型储能器件的同时,现阶段采用两种或者更多种能源的复合储能技术,如超级电容器与锂离子电池构成的复合储能系统,可以使储能系统的整体性能得以提升。这类串联储能电源及其复合系统,由于所用储能器件的技术相对成熟,应用范围广,因而相关应用技术研究受到了广泛关注。

作者围绕承担和参加完成的国家自然科学基金、863 项目、黑龙江省科技攻关重大项目 and 台达电力电子科教发展基金计划及企业合作项目开展过一些研究工作,具体的项目支撑有:串联储能电源高效均衡系统结构及控制策略研究(项目编号 51207034)、多脉波整流系统直流侧谐波抑制方法研究(项目编号 51107019)、解放牌混合动力城市客车电机驱动及控制系统(项目编号 2001AA501513)、以超级电容为能源的电动公交客车(项目编号 GA02A201)、超级电容及电动汽车关键技术(项目编号 GA06A305)、串联储能电源高效均衡系统的研究(项目编号 DREG2008014)等。本书是作者围绕串联储能电源能量变换与均衡等相关内容所做的一些科研工作的总结。

全书共分5章:第1章简要介绍各类储能电源,着重介绍动力电池、超级电容和高压电容等电压源型储能元件的结构、原理、特性及描述方法;第2章分析电压源型储能电源的充电模式,介绍适用于动力电池和高压电容器充电的全桥开关变换电路及组合,并介绍具有网侧电流谐波抑制功能的整流技术,最后介绍无线电能传输技术的发展及此类充电技术的相关研究;第3章介绍无源、有源均衡技术的实现方法,以降低均衡损耗、提高均衡速度、简化均衡系统结构为研究目标,介绍均衡系统结构分析方法;第4章分析混合储能系统的结构、能量配比,介绍功率变换优化设计和系统能量分配、功率流控制方法;第5章通过总结从事过的科研工作,以超级电容电动公交客车直流驱动、锂离子动力电池组均衡系统和动力电池组充电电源及其控制为例,介绍储能电源变换技术应用方面的一些体会和经验。

本书第1、4章由刘晓芳撰写,第2、5章由杨威撰写,第3章由杨世彦撰写。博士研究生盖晓东、黄军、孟凡刚、于春来、于海芳参加了相关研究工作,陈洋、张智杰参加了本书的编辑和整理工作。

在编写本书的过程中,作者参考了国内外学者的著作和文章,在此对文献作者表示衷心的感谢!

限于时间和作者的学识水平,书中难免会有不妥或疏漏之处,敬请广大读者批评指正。

作 者
2013年8月

目 录

第 1 章 储能电源及其工作特性	1
1.1 电能存储技术的应用领域	1
1.2 电化学蓄电池	3
1.2.1 铅酸电池	3
1.2.2 镍基蓄电池	9
1.2.3 锂离子电池	13
1.2.4 钠硫电池	19
1.2.5 金属空气电池	21
1.2.6 液流储能电池	24
1.2.7 动力电池综述	27
1.3 电场能储能电源	28
1.3.1 超级电容器	28
1.3.2 高压电容器	32
1.4 磁场能与机械能储能电源	34
1.4.1 超导电感	34
1.4.2 超高速飞轮	36
1.5 电压源型储能电源特性的模型描述	40
1.5.1 电池的电化学机理模型	41
1.5.2 基于外特性等效电路的电化学电源建模方法	53
1.5.3 基于物理外特性等效电路的超级电容器建模方法	59
本章参考文献	72

第 2 章 电压源型储能电源的充电技术	81
2.1 动力型蓄电池的充电模式	81
2.1.1 铅酸电池的充电模式	81
2.1.2 镍氢蓄电池的充电模式	83
2.1.3 锂离子电池的充电模式	83
2.2 串联储能电源组的充电电源技术	86
2.2.1 充电功率电源的结构与类型	86
2.2.2 充电功率电源对电网的负面影响与抑制措施	87
2.2.3 隔离型移相全桥 DC/DC 软开关变换电路	100
2.3 串联组合结构的高压电容充电电源	106
2.3.1 串联负载谐振变换器的传输特性	106
2.3.2 串联负载谐振变换器的充电输出特性	109
2.3.3 串联负载谐振高压充电电源的组合结构	112
2.4 基于无线能量传输的无线充电技术概述	115
2.4.1 电磁感应式无线充电技术	115
2.4.2 电磁谐振式无线充电技术	121
2.4.3 电场耦合式无线充电技术	125
2.4.4 电磁辐射式无线充电技术	127
本章参考文献	129
第 3 章 串联储能电源组的均衡技术	132
3.1 储能均衡的目的与技术分类	132
3.2 串联储能电源组的无源均衡技术	134
3.2.1 高速开关电容网络均衡技术	135
3.2.2 飞渡电容式均衡技术	135
3.3 串联储能电源组的有源均衡技术	136
3.3.1 多输出绕组变压器集中式均衡技术	137
3.3.2 多输出绕组变压器分布式均衡技术	139
3.3.3 隔离式 DC/DC 变换器分布式均衡技术	140
3.3.4 双向隔离式 DC/DC 变换器集中式均衡技术	141

3.3.5 Buck—Boost 变换器集中式均衡技术	144
3.3.6 非隔离式 DC/DC 变换器分布式均衡技术	146
3.3.7 升降压电路衍生结构集中式均衡技术	147
3.3.8 升降压电路衍生结构分布式均衡技术	150
3.3.9 Cuk 电路的衍生结构均衡技术	150
3.3.10 基于谐振变换器的分布式均衡技术	151
3.3.11 三单体直接交互均衡技术	152
3.4 基于图论的均衡系统结构分析	156
3.4.1 图论在均衡电路拓扑中的引申和定义	156
3.4.2 基于有向图的均衡拓扑结构分析	158
3.4.3 理想均衡结构的图论表达与实现	164
3.4.4 多层树状结构均衡系统的能量流路径寻优	168
本章参考文献	172
第 4 章 复合储能系统及相关技术	177
4.1 复合储能系统的组合方式与结构	177
4.1.1 复合储能系统组合方式	177
4.1.2 复合储能系统的能量匹配	179
4.1.3 复合储能系统的典型结构	181
4.2 混合动力汽车复合储能系统的参数匹配	187
4.2.1 混合动力汽车整车性能需求及分析	188
4.2.2 基于循环工况的复合储能系统参数匹配	193
4.2.3 复合储能系统参数匹配优化方法	196
4.2.4 复合储能系统参数匹配的步骤	198
4.2.5 不同混合度 HEV 复合储能系统的参数匹配	199
4.3 复合储能系统的控制	202
4.3.1 能量流动模式分析	204
4.3.2 非线性比例因子分配控制策略	208
4.3.3 基于效率优化控制策略	213
本章参考文献	224

第 5 章 电压源型储能电源变换技术的应用	228
5.1 超级电容电动公交客车直流驱动系统	228
5.1.1 UCEB 直流驱动系统的功能与结构	228
5.1.2 馈能缓冲式软开关电流双象限驱动变换器	230
5.1.3 改善 UCEB 驱动系统性能的多重化直流变换技术	242
5.1.4 带耦合电感的交错并联电流双象限直流变换器	250
5.2 多层树状结构的锂离子动力电池组均衡系统	260
5.2.1 三单体直接均衡电路	260
5.2.2 基于三单体直接均衡电路的均衡系统	268
5.2.3 均衡系统的 CAN 总线控制	273
5.2.4 双层均衡系统实验	279
5.3 电动汽车车载充电电源	282
5.3.1 技术要求与电路结构	283
5.3.2 交错并联有源功率因数校正	284
5.3.3 改进型移相全桥 ZVS 软开关直流变换器	290
本章参考文献	306
名词索引	308

第 1 章 储能电源及其工作特性

储能电源通常需要将电能转化为其他类型的能量,在特定时间段内,将此种类型的能量再次反转为电能以用于生产生活所需。储能技术主要有化学储能(如铅酸电池、镍氢蓄电池、锂离子电池、液流储能电池等)、物理储能(如抽水蓄能、压缩空气储能、飞轮储能等)、电场储能(如超级电容器)和电磁储能(如超导电磁储能等)。目前技术进步最快的是化学储能,其中液流、锂离子及钠硫电池技术在安全性、能量转换效率和经济性等方面取得了重大突破,产业化应用的条件日趋成熟。本章介绍主要储能电源及其工作特性,重点阐述电压源型储能电源特性及其模型描述,为后续章节关于储能电源能量变换与均衡技术的讨论和研究奠定基础。

1.1 电能存储技术的应用领域

1. 电能存储技术在电力系统中的应用

(1) 负荷调平。为了增进电能的利用效率,使用合适的电能储存系统可以在不增加电网容量投资的基础上,满足负荷高峰时的需求。负荷情况可能每天、每小时或每季节都有不同的变化,必须有足够容量的设备提供高峰时的需求。理论上,发电和用电应该是相等的。发电设备必须能较快地实现投入和切除,比如,微型燃气轮机的反应时间较长,抽水蓄能电站的投入时间较短,然而,石化燃料电站及核电站均不适合频繁起停。此外,这些电站在固定于某个输出时才能达到较高的效率。因此,让大型电站处于连续运行状态,并通过寻找合适的电源方式以便在用电低谷时吸收电能,在用电高峰时发出电能以平抑需求和供给的差异的方式被认为是经济性和效率较高的一种方式。

(2) 提高电能质量。越来越多的电子型负荷对电压很敏感,特别是对电压骤降或短时的供电中断非常敏感。采用一些储能设备,如蓄电池、飞轮等,并与无功补偿设备相结合,可以通过快速的电能存取来响应负荷的波动,吸收多余的能量或补充缺额的能量,实现大功率的动态调节,很好地适应频率调节和电压与功率因数的校正,从而提高系统运行的稳定性。对于供电紧张的电力系统来说,分布式储能系统可以有三种方式实现可靠供电:

- ① 在关键时刻提供辅助电能;
- ② 将供电负荷需求从负荷峰值时刻转移到负荷低谷时刻;
- ③ 在强制停电或供电中断的情况下向用户提供电能。

另外,储能系统还可以通过快速的无功调节来稳定供电端的电压质量。

(3) 辅助可再生能源发电以获得稳定的电力输出。由于风能、太阳能等可再生能源的输出受环境影响因素较大,当容量较大的该类发电系统直接并网运行时会给电网带来不稳定问题,利用电池储能系统与新能源发电装置联合运行,对其进行稳定性干预,可使随机变化的输出能量转换为稳定的输出能量而解决上述问题。通常电力系统的运行人员调节发电机的输出功率以适应负荷的变化,但如果发电侧本身是间歇式的、不可调的,则运行人员无法实现有效的调节,此时,储能是最好的办法。在我国,往往通过 110 kV 以上等级的高压输电线将大容量的风电接入电力系统,此时需要大容量的储能设备。当一个电力系统中的风电比例较小时,通常利用其他常规发电技术(如煤电)与风电变化的输出相配合。常规的发电技术的热备用和冷备用也应有所增加,但当风电比例较大时,仅用常规手段难以满足调节需求。

2. 电能存储技术在新能源汽车中的应用

基于缓解能源危机和抑制环境污染的双重考虑,大力发展新能源汽车是实现能源安全、环境保护以及汽车工业实现跨越式、可持续发展的需要。新能源汽车是指采用非常规的车用燃料来作为动力源,或者使用常规的车用燃料,采用新型的动力装置,包括混合动力汽车(Hybrid Electric Vehicles, HEV)、纯电动汽车(Battery Electric Vehicle, BEV)、燃料电池电动汽车(Fuel Cell Electric Vehicles, FCEV)以及其他新能源汽车等。

各种新能源汽车中,混合动力汽车是目前新能源汽车的研究热点,已经实现小规模产业化生产。整个混合动力汽车行业产业链大致分为四个部分:金属原材料 → 电池材料 → 汽车用动力电池 → 混合动力汽车。产业化的技术制约主要是两点:汽车用动力电池和电池材料的产业化生产。车用动力蓄电池是混合动力汽车产业化的关键,具有极高的性能要求。发电机组 + 驱动电机 + 储能装置构成了汽车混合动力系统的基本技术平台,目前发电机组和驱动电机的研制均已实现技术上的突破,储能装置成为混合动力汽车实现产业化的重要“瓶颈”。

目前混合动力汽车使用各种蓄电池作为储能装置,车用动力蓄电池具有很强的性能要求:

- ① 高能量密度:至少与汽油相当, $100 \sim 1\,000 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ② 高功率密度: $300 \sim 1\,500 \text{ W/kg}$;

- ③ 长寿命:与车同寿命;
- ④ 宽工作温度范围: $-45 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- ⑤ 具有较高的安全性与可靠性;
- ⑥ 低成本;
- ⑦ 环保无污染。

尤其需要指出的是,作为车用动力储能设备,安全性能尤其需要重视。高能量密度的蓄电池、高功率密度的超级电容器等的发明,以及车用电动轮技术的开发和实用化等,促进了纯电动汽车的进一步发展。

3. 电能存储技术在不间断电源中的应用

不间断电源(Uninterruptible Power Supply, UPS)是一种能为负载提供连续电能的供电系统,作为计算机的重要外设,已从最初的提供后备时间的单一功能发展到今天提供后备时间及改善电网质量的双重功能。UPS具有供电可靠性高、供电质量高、效率高、损耗低及故障率低、容易维护等特点,在保护计算机数据、改善电网质量、防止停电和电网污染对用户造成危害等方面起着重要的作用。

1.2 电化学蓄电池

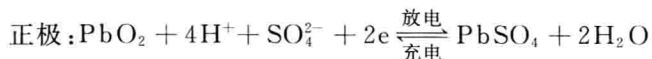
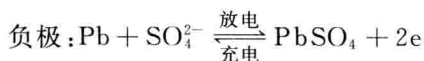
1.2.1 铅酸电池

铅酸电池是目前世界上广泛使用的一种动力电源,与其他动力电池相比有制造工艺简单、价格低廉、电压平稳、安全性好等特点。小型铅酸电池主要用于便携式家用电器,也大量用于计算机和小型不间断电源。中型铅酸电池多用于启动、照明、点火等。大型铅酸电池广泛用于邮电通信、瞬时备用电源、大型电源、太阳能和风力发电系统的配套能源,在负载调峰用电源方面也有较多应用。

1. 工作原理

铅酸蓄电池是由浸渍在电解液中的正极板(二氧化铅 PbO_2) 和负极板(海绵状纯铅 Pb) 组成的,电解液是硫酸(H_2SO_4) 的水溶液。当蓄电池和负载接通放电时,正极上的 PbO_2 和负极上的铅都发生电化学反应,正电极上的部分 PbO_2 转变为 PbSO_4 ,负电极上的一部分铅粉也转变为 PbSO_4 。其反应是遵循正负极都生成 PbSO_4 的所谓双极硫酸盐化理论。电池充电时正负极上的 PbSO_4 又分别转变成 PbO_2 和铅。电解液 H_2SO_4 的浓度在放电时逐渐下降,其密度减小;充电时 H_2SO_4 的浓度上升,其密度增加。其正负极的

反应分别为



当上述电化学反应方程式由左向右进行时,是铅酸蓄电池的放电反应;当上述电化学反应方程式由右向左进行时,是铅酸蓄电池的充电反应。在充电时,正极由硫酸铅(PbSO_4)转化为二氧化铅(PbO_2)后将电能转化为化学能储存在正极板中;负极由硫酸铅(PbSO_4)转化为海绵状铅(Pb)后将电能转化为化学能储存在负极板中。在放电时,正极由二氧化铅(PbO_2)变成硫酸铅(PbSO_4)而将化学能转换成电能向负载供电,负极由海绵状铅(Pb)变成硫酸铅(PbSO_4)而将化学能转换成电能向负载供电。

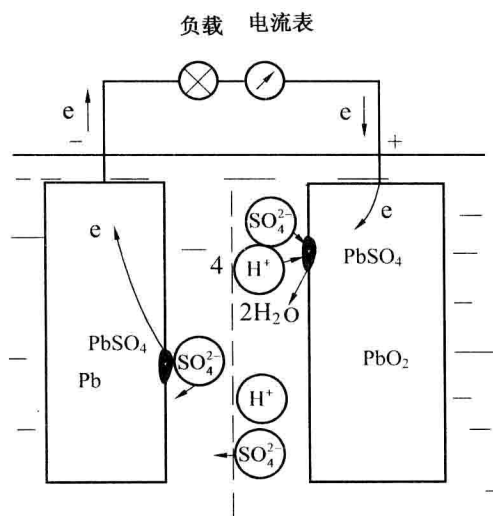
从反应式可知,充放电过程伴随着氧化还原反应,该反应可以一分为二,其一是铅原子失去两个电子,成为 Pb^{2+} ,并与 SO_4^{2-} 生成 PbSO_4 ;与此同时, PbO_2 得到电子发生还原反应,与 H^+ 和 SO_4^{2-} 一起生成 PbSO_4 和水。

化学电源是使氧化和还原两个过程分别在两个电极上进行,使电子从外电路上转移从而使化学能转化为电能的装置。图 1.1 就是铅酸蓄电池的放电示意图及结构示意图。在负极上铅原子发生氧化反应,放出电子。由于两极板间有隔板和硫酸溶液隔开,电子需经外电路通过负载转移到正极去。在溶液内 H_2SO_4 分子电离成 H^+ 和 SO_4^{2-} 离子。这些离子的外面都有水合膜,带电荷的离子在电场的作用下迁移导电,构成整个电流的回路。

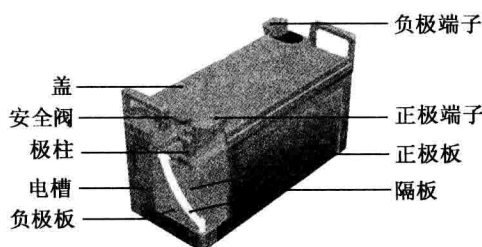
铅酸蓄电池在充放电过程中,正极和负极必须同时以同当量、同状态(如充电或放电)进行电化学反应才能实现上述充电或放电过程,任何情况下都不可能由正极或负极单独完成。铅酸蓄电池在充电时会有气体析出,因为在其完成正常充放电过程的同时,伴随着多种化学反应。电解液中含有 Pb^{2+} 、 H^+ 、 HO^- 、 SO_4^{2-} 等带电离子,在充电末期铅酸蓄电池正、负极分别还原为 PbO_2 和 Pb 时,部分 H^+ 和 HO^- 会在充电状态下产生 H_2 和 O_2 两种气体,其方程式如下:



铅酸蓄电池在充电过程中,正积极板的 PbSO_4 逐渐转化为 PbO_2 ,当持续充电一段时间之后,电池的端电压会出现急速上升的现象。铅酸蓄电池因为内部材料性质的关系,为保证安全有效地充电,在充电过程中,电池充电电流需配合电池本身温度做适当调整。一般,当温度上升时,需降低充电电流;当温度下降时,则需升高充电电流。电池在充电过程



(a) 放电示意图



(b) 结构示意图

图 1.1 铅酸蓄电池的放电示意图及结构示意图

中其温度在 $0 \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,基本上不需考虑温度的补偿效应,但当温度超过这个范围时,在充电过程中就需要考虑温度补偿。充电过程中,典型的铅酸蓄电池温度系数为 $-3.3\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ 。单体铅酸蓄电池的标称电压值为 2 V ,一般来说,单体铅酸蓄电池的放电终止电压为 1.75 V ,若超过放电终止电压继续进行深度放电,会对蓄电池内部结构造成永久性破坏,缩短电池的循环使用寿命。

铅酸蓄电池工作电压较平稳,既可以以小电流放电,也可以以很大的电流放电,工作温度范围宽,可在 $40 \sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围中工作,具有价格低廉、完全密封、不用补液、体积小、能量密度高、输出功率大、内阻极小、放电能力强、自放电慢、使用寿命长和不腐蚀设备、不污染环境等优点。其明显的缺点是质量大、质量比能量低、充电速度慢等。

2. 铅酸蓄电池的充放电特性

下面以单格(Cell)为例叙述铅酸蓄电池的充放电特性。

(1) 铅酸蓄电池的容量。铅酸蓄电池的容量有理论容量、实际容量和额定容量之分。理论容量是根据活性物质按一定的方法计算的最高值;实际容量是按一定条件放电能输出的电量,小于理论容量;额定容量也称为保证容量,是按国家颁布的标准,在一定放电条件下应该放出的最低限度的容量值。

容量一般用大写字母 C 及其下角标(放电率)表示,单位有安时($A \cdot h$)和瓦时($W \cdot h$)两种。电池外壳上一般标注的安时($A \cdot h$)数就是额定容量。容量必须标注放电率的原因是同一块电池在不同放电率条件下得出的容量是不同的。

影响电池实际容量的因素很多,归根结底是能参加电化学反应活性物质的多少以及相应条件。例如,电池中某个单格出现故障,即使仅是一个极(假设是阳极),则这块电池的实际容量取决于这个故障单格的容量。此外,电解液是否充足也会影响实际容量,极板的孔隙被堵塞,内部的活性物质接触不到电解液也会使实际容量减小。

(2) 铅酸蓄电池单格的电动势和端电压。电池电动势是指蓄电池在不充电也不放电状态下正、负极板之间的电位差,即开路电压——电动势 E_0 ,其大小与电解液的相对密度和温度有关,当相对密度在 $1.050 \sim 1.300$ 范围内时,可由经验公式计算其近似值,即

$$E_0 = 0.85 + d \quad (1.1)$$

式中, E_0 为电池电动势, V ; d 为极板孔隙内 $25^\circ C$ 时的电解液相对密度; 0.85 为铅酸电池常数。该电压具有负温度系数,温度每升高 $1^\circ C$,电压下降 4 mV 左右。

(3) 铅酸蓄电池的放电特性。电池向外电路输出电能的工作过程称为放电,放电电流的大小由外电路的负载大小决定,通常用“放电率”表示电池放电电流的大小。“放电率”指电池放电的速率,一般有“时率”和“倍率”两种表示法。时率是指以放电时间(h)表示的放电速率。这时的放电电流 I 等于额定容量 C 与放电时间的比值。倍率是指放电电流用额定容量 C 的倍数表示的放电速率。如额定容量 1 h 放电完毕,称为 $1C$ 放电; 5 h 放电完毕,则称为 $1/5 = 0.2C$ 放电。电极的结构不同,所适宜的放电电流范围也不同,分为低倍率放电类型、中倍率放电类型、高倍率放电类型和超高倍率放电类型等四种。

单格电池的放电特性采用端电压随放电时间的变化表示为

$$U \approx E_0 - \Delta U \quad (1.2)$$

式中, U 为端电压; E_0 为电动势; ΔU 为电池极化电压(可近似认为是电池内阻压降)。电池内阻很小,一般是毫欧姆级。单格电池按 $0.05C(20\text{ h 率})$ 连续放电时端电压放电曲线如图 1.2 所示。

该曲线共分四段,分析如下:

① A 段($2.11 \sim 2.0\text{ V}$)为开始放电段。该阶段首先消耗的是极板孔隙内的硫酸,这

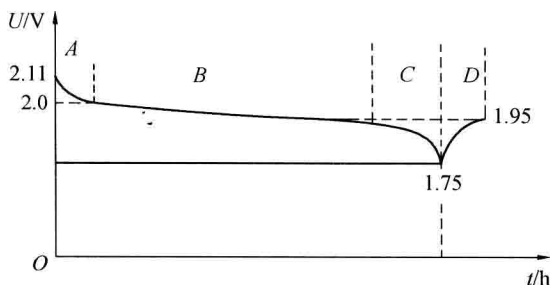


图 1.2 0.05C 电流放电特性

部分硫酸非常有限,所以极板孔隙内硫酸密度迅速下降,由前述经验公式可知,端电压随之迅速下降。

②B 段(2.0 ~ 1.85 V)为相对稳定段。随着极板孔内外硫酸浓度差的加大,孔外硫酸向孔内扩散随之加快,当孔内硫酸的消耗速度和孔外补充速度接近平衡时,孔隙内硫酸密度稳定,对外端电压趋于稳定。当然,极板孔隙内硫酸密度总的趋势还是下降的,只不过是降速缓慢,对应曲线较为平直。这个阶段是放电最佳阶段,这段曲线称为放电平台。

③C 段(1.85 ~ 1.75 V)为放电末段。曲线迅速下降,由以下几个原因造成:

a. 放电接近终了,极板孔隙外的硫酸密度大大降低,难以维持与孔内足够的密度差,离子向孔内扩散速度减慢;

b. 放电生成物硫酸铅 PbSO_4 增加,附着在极板表面,势必堵塞孔隙,阻碍孔外硫酸向内扩散;

c. 硫酸铅本身导电性能很差,蓄电池内阻迅速增加,内阻电压降随之增加,加剧端电压下降。

一般将 1.75 V 作为铅酸蓄电池的截止电压,继续放电称为过放电,过放电会缩短电池寿命。不同格数电池的截止电压 = 1.75 V × 格数,如标称 12 V 的电池 6 个格,截止电压为 10.5 V。

④D 段(1.75 ~ 1.95 V)为停止放电后反弹段。当放电达到截止电压 1.75 V 时,切断外电路停止放电,由于极板孔隙外的硫酸密度比孔内高,会慢慢向孔隙内部扩散,使得极板孔隙内硫酸密度上升,这时端电压就会反弹回升,回升值与电池有关,也与停止放电后时间有关。

(4) 铅酸蓄电池的充电特性。将外电路输入给电池的电能转化为化学能储存起来的过程称为充电。一般是把市电整流转变为直流电后作为充电电源。

图 1.3 所示是单格电池按 0.1C 恒流连续充电时端电压形成的曲线, $U = E_0 + \Delta U$ 。也按几段进行分析:

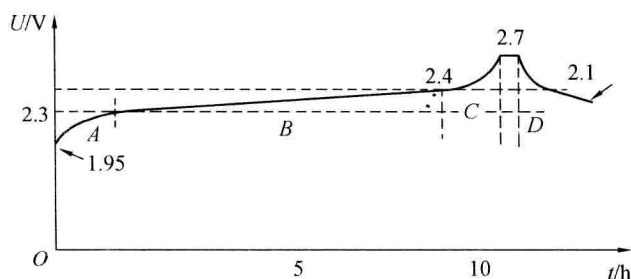


图 1.3 0.1C 电流充电特性

①A 段(1.95 ~ 2.3 V)为开始充电阶段。由于充电过程是 PbSO_4 转化为 PbO_2 和 Pb , 并有 H_2SO_4 生成, 开始接通充电电源时, 极板孔隙内硫酸迅速增多, 电解液密度增大, 电动势迅速上升。

②B 段(2.3 ~ 2.4 V)为相对稳定阶段。极板孔隙内硫酸密度大于孔隙外部, 就会向孔外扩散, 当生成硫酸的速率和扩散速率相等时, 由于扩散, 活性物质表面及微孔内的硫酸浓度不再急剧上升, 端电压的上升较为缓慢, 孔内电解液浓度将随着整个容器内的电解液密度上升, 这一过程持续时间较长。这一阶段, 充电电能主要转化为化学能, 即阳极的 PbSO_4 变为 PbO_2 , 阴极的 PbSO_4 变为绒状铅, 硫酸密度增加。

③C 段(2.4 ~ 2.7 V)为迅速上升阶段。这一阶段, 电池极板上可参加反应的活性物质 90% 都被还原为 PbO_2 和绒状铅了, 由于阳极开始析出 O_2 、阴极开始析出 H_2 , 极板和电解液接触面积减小, 内阻增大, 极化电压增加, 为了保持恒流, 端电压剧增。如继续用此电流充电, 电能的大部分将用于电解水, 会产生大量气泡, 严重时甚至呈现“沸腾现象”。其后果会引起失水, 以及气体冲刷导致活性物质脱落。

这个阶段的后期, 因两极上大量析出气体, 进行水的电解过程时, 端电压又达到一个新的稳定值, 其数值取决于氢和氧的过电位, 正常情况下该恒定值约为 2.6 V。

④D 段(2.7 ~ 2.1 V)为停止充电迅速跌落阶段。切断充电电源后, 电池开路电压因极化电压的消失而迅速降低, 极化电压中的欧姆极化立即消失, 浓差极化的消失因离子扩散到均匀需一定时间, 而电化学极化的消失是在毫秒级。

铅酸蓄电池充电终了的特征是:

- ① 蓄电池内产生大量气泡, 呈“沸腾”状;
- ② 电池端电压稳定在最高值或充电电流稳定在最低值, 并保持 2 h 以上不变;
- ③ 电解液的相对密度在规定环境下达到规定值, 且保持 2 h 不再上升。

实际应用中, 用得多的不是单格而是整块电池, 例如 12 V 电池由六个单格串联起来,