

Ni/MH 电池和电池组放电过程中剩余容量的估算*

陈永辉 魏进平 高峰 杨化滨 周伟 张允什 周作祥

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津, 300071)

摘 要

以 D 型镍氢电池或电池组在一定的工作电流范围内, 测出不同放电电流下的一组放电曲线, 结合 Peukert 公式的适当变化, 利用计算机程序实现了电池(或电池组)在任一工作电流下的放电曲线的模拟. 模拟得到的曲线与实际测量的曲线极其相近, 达到了对电池或电池组荷电状态及尚能继续工作时间的估算.

关键词: 镍氢电池; 拟合; 容量

中图分类号: O646.21

0 引 言

为了满足电动车辆或电动工具等的功率要求, 通常都是把一定容量的电池串联成适合用电器电压的电池组, 而在使用电池组时, 又不是把它所储存的能量一次全释放出来, 因此这里就有个如何估算经过一定时间工作的电池组尚存多少电量, 还能使电动车辆行使多远或使电动工具工作多长时间的问题. 我们曾用频谱响应分析仪, 研究单只 Cs 型 Ni/MH 电池在不同放电深度下的法拉第电阻 R_f , 发现电池的放电深度与 R_f 间有线性关系^[1]. 这个结果是就单只电池而言的, 而且测试仪器复杂, 很难适用于电动车和电动工具的电池组. 文献[2]考虑到电池组在放电过程中的放电特性是多变的, 很难用一般的模型来描述, 因此用“使用模型”的概念, 对潜水艇用蓄电池的放电过程进行了仿真研究.

现在可用于电动自行车的二次电池有: 铅酸电池组, 镉镍电池组, 镍-氢化物电池组和锂离子电池组. 按比能量大小的排列顺序是:

锂离子电池 > 镍氢电池 > 镉镍电池 > 铅酸电池

如果按单位瓦时价格的高低排列, 则是铅酸电池最低, 锂离子电池最高. 这里还应该说明的是, 铅酸电池和镉镍电池, 无论在生产还是失效回收或废弃都会造成环境污染; 而锂离子电池的价格又太昂贵, 目前尚难作为民用商品被用户接受. 而且锂离子电池的体积比能量并不比镍-氢化物电池高多少, 因此后者是目前较理想的可充电的动力电池.

本文研究用于电动助力自行车 7Ah 的 D 型 Ni/MH 电池及 24V 电池组. 考虑到电动助力自行车电动机功率为 150W 左右, 于是从 1.4A 到 14A 的电流范围内分别测试其不同电流时的放电曲线. 根据 Peukert 公式, 编制特定的计算机程序, 便可由电池或电池组的端电压估算出它们尚能继续工作的能力.

1 原 理

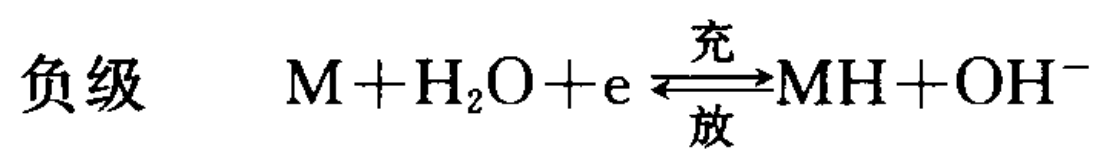
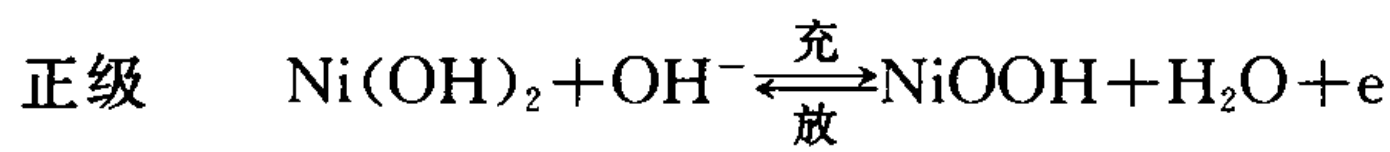
1.1 放电容量和放电电流的关系

Ni/MH 电池在作为商品使用时, 生产厂家都提供其放电特性曲线, 图 1 列出本文所用电池在不同电流时的放电曲线.

收稿日期: 2000-01-13

* 国家自然科学基金(59776038)资助项目

电池的电极反应如下:



放电开始前, 活性物质微孔中的碱液浓度与主体溶液浓度相同, 电池的开路电压与此浓度相对应. 放电一开始, 表面(包括孔内表面)的碱液不断消耗, 碱浓度立即下降, 而碱液由主体溶液向电极表面扩散是缓慢过程, 不能立即补偿所消耗的碱. 故碱浓度继续下降, 而决定电极电压数值的正是活性物质表面处的碱浓度, 结果导致电池端电压明显下降. 这一阶段表现为放电开始时的电压急剧下降. 随着活性物质表面处碱浓度的继续下降, 与主体溶液之间的浓度差加大, 促进了碱的扩散过程. 在一定的电流放电时, 某一段时间内, 单位时间内消耗的碱液可以得到补充, 这一阶段呈现在放电曲线中是一个放电平台. 随着放电的不断进行, 活性物质也在逐渐减少, 电极反应向活性物质深处扩展, 这使活性物质的孔隙率减低, 加剧了碱液向深处活性物质的扩散难度, 使得电池的端电压迅速降低, 达到规定的终止电压.

由上面的分析可知, 放电曲线基本由 3 部分组成: 放电开始短时间内端电压快速下降; 然后电压缓慢下降; 最后端电压在极短时间内迅速降低. 第二部分是电池稳定工作的阶段. 所以电池实际工作时的放电曲线只是第二平台段. 本文所有计算都是针对这段曲线而言的.

实际工作的放电曲线如图 2 所示. 由这几条给定的放电曲线, 根据 Peukert 方程^[3], 就可以得出任意工作电流下的电池放电曲线, 从而便能对电池在工作时的放电状态进行估算.

Peukert 提出, 在任意放电电流下, 放电电流与放电终止的时间有如下关系:

$$I^n t = k \tag{1}$$

式中 I 为放电电流(A), t 为电池放空的时间(h), n 为与蓄电池类型有关的常数, k 为与活性物质有关的常数.

为了求出两个常数 n, k , 用两种放电率进行放电可得

$$I_1^n t_1 = k$$

$$I_2^n t_2 = k$$

取对数得:

$$n \lg I_1 + \lg t_1 = \lg k$$

$$n \lg I_2 + \lg t_2 = \lg k$$

则

$$n = \frac{\lg t_2 - \lg t_1}{\lg I_1 - \lg I_2} \tag{2}$$

对两条已知恒定电流 I_1, I_2 放电到规定终止电压的时间分别为 t_1, t_2 的放电曲线, 便可求得 n ; 再把 n 代入(1)式即可求出 k , 有了 n, k 即可求出任意放电率下的容量.

根据 Ni/MH 电池的放电数据分析得出, Peukert 公式(1)中的 n 值只能在一定条件下近似为一常数, 实际上不同的电流值有不同的 n 值. 根据放电曲线, 由公式(2)可整理出不同放电电流 I 和 n 值的关系, D 型 Ni/MH 电池和 24V 电池组室温下的 $I \sim n$ 关系如图 3 所示.

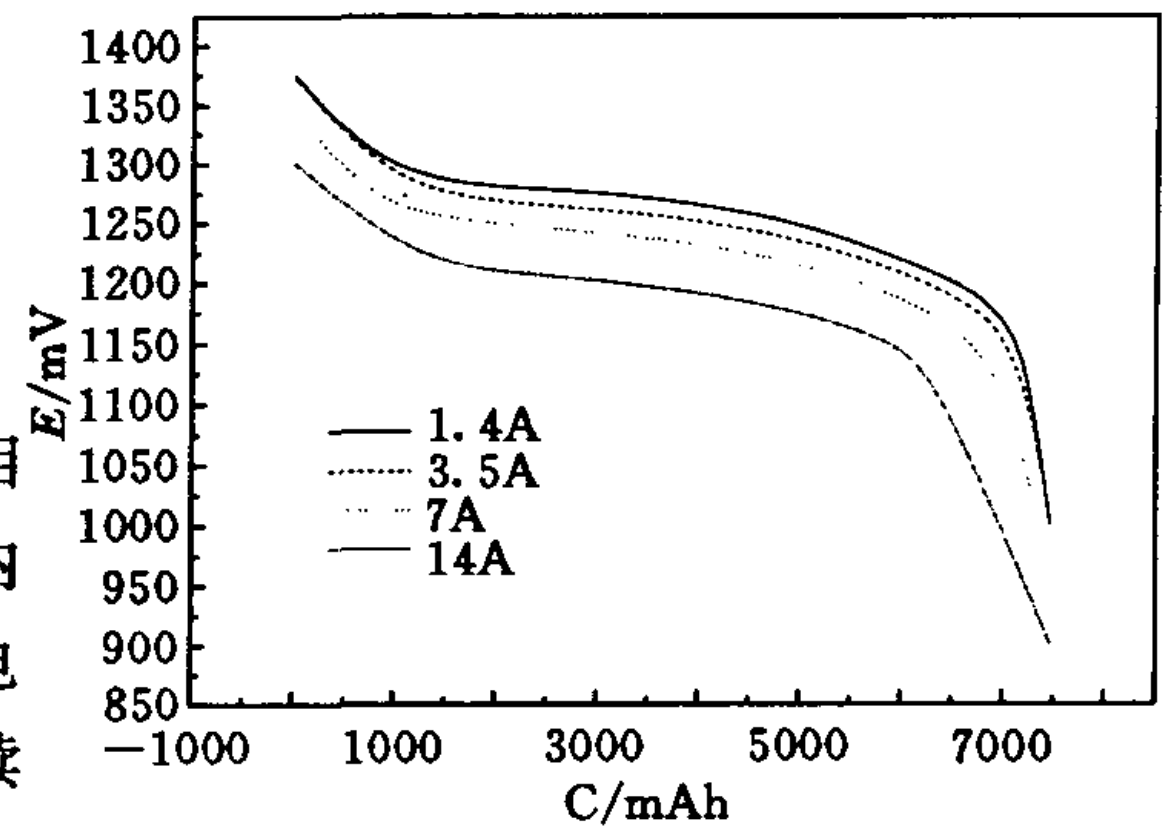


图 1 室温下 D 型 Ni/MH 电池放电曲线
Fig 1 Discharge curve of D size Ni/MH cell at room temperature

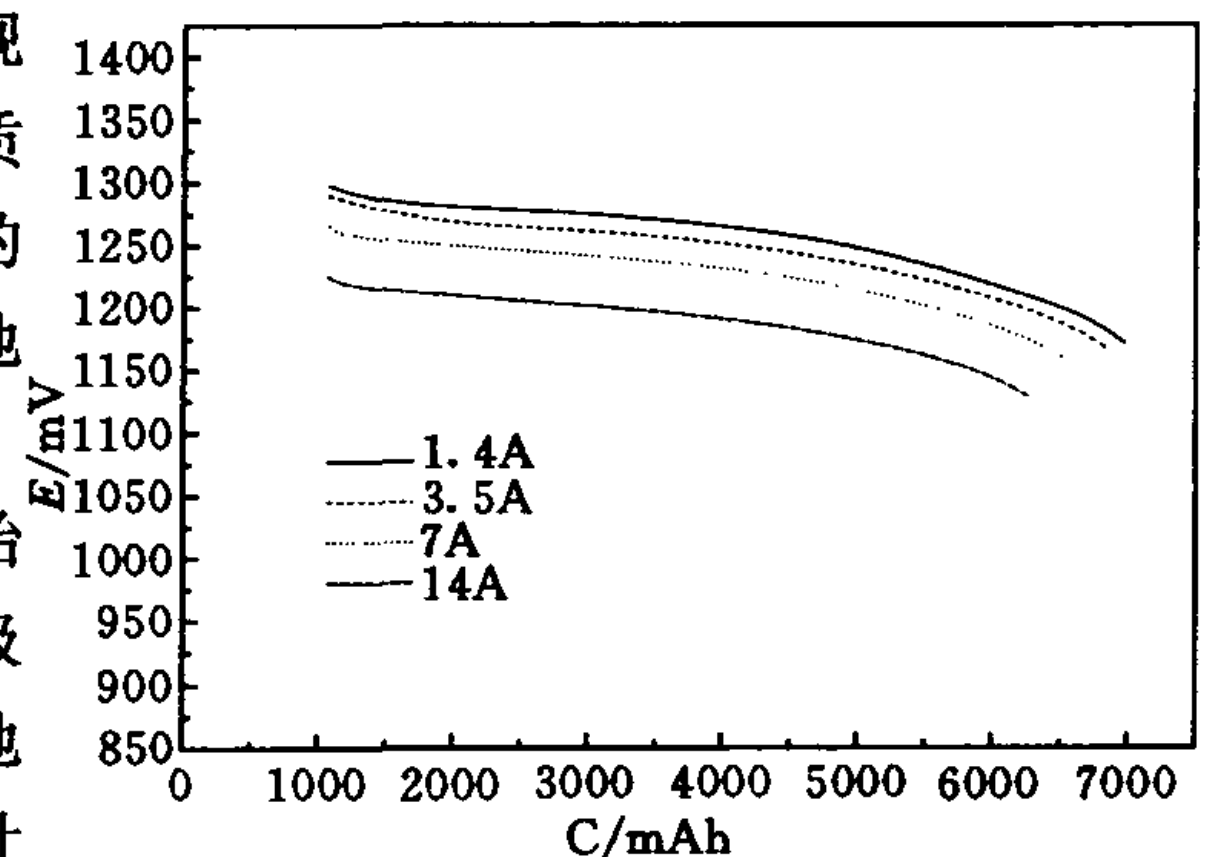


图 2 室温下 D 型 Ni/MH 电池工作曲线
Fig 2 Working curve of D size Ni/MH cell at room temperature

由图 3 可看出, 电池放电电流在 0.5c 以上, 2c 以下时, n 随电流 I 的变化较小, 当电池以较小电流和大电流放电时, n 的变化很明显.

不同温度下, 电池的 $I \sim n$ 关系曲线也略有不同, 在低温下(如 -30°C), 电池在电流较大时也不能正常正作. 所以只能给出 $0, -10, -20^{\circ}\text{C}$ 7A 以下的 $I \sim n$ 关系曲线(图 4).

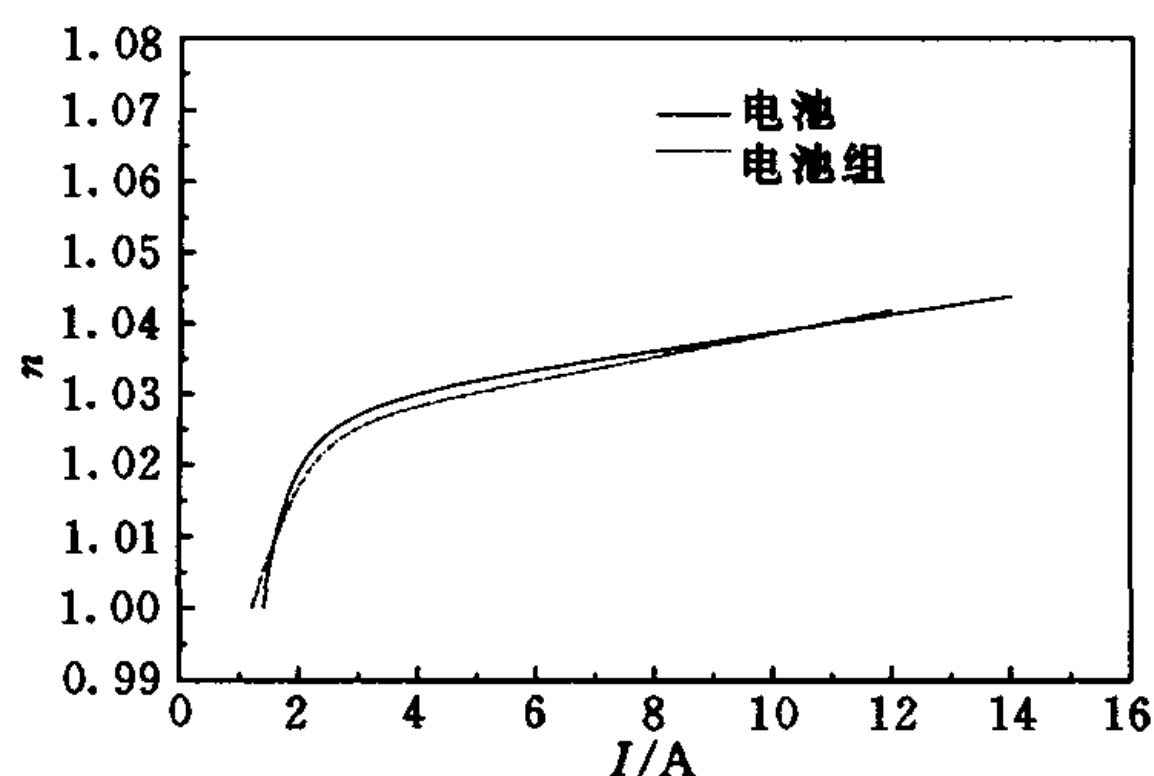


图 3 室温下 D 型 Ni/MH 电池和电池组的 $I-n$ 关系曲线
Fig 3 $I-n$ relationship curve of D-size Ni/MH cell and batteries at room temperature

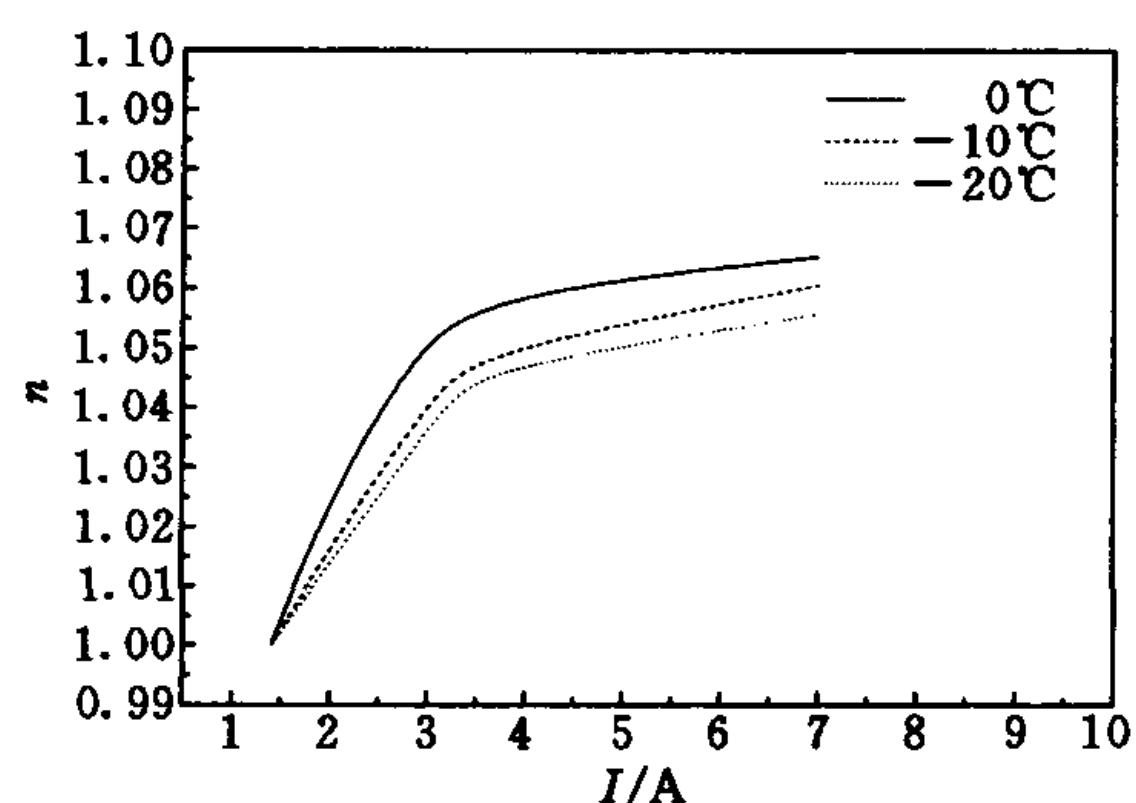


图 4 D 型 Ni/MH 电池的 $I-n$ 关系曲线
Fig 4 $I-n$ relationship curve of D-size Ni/MH cell

1.2 任意恒定电流下的放电曲线的内插值计算

计算电池或电池组在任一电流下工作的端电压可用内插值法. 首先测定电池在用电器工作的电流范围内, 不同电流的一组放电曲线(图 2); 其次任意电流下的放电曲线可用内插值法求出. 具体做法如下:

对三条不同电流的放电曲线, I_1, I_2 为已测定放电曲线的电流, I 为用电器的的工作电流, 假定 I_1, I, I_2 放电结束时间分别为 t_1, t, t_2 , 其中 t 可由关系式 $I_1^2 t_1 = I^2 t$ 求出. 再将 t_1, t, t_2 分别分成相等的等份(如 10 等份), 因为 t_1, t, t_2 不相等, 所以三条曲线所分成的等份长度并不相等. 各等分点之间有如下关系:

$$\frac{V - V_1}{I - I_1} = \frac{V_2 - V_1}{I_2 - I_1}$$

即:
$$V = (V_2 - V_1) \frac{I - I_1}{I_2 - I_1} + V_1 \tag{3}$$

其中 V_1, V_2, V 分别为电流按 I_1, I_2, I 放电至各等分点的端电压.

利用这种关系, 当可由两条已知曲线求出另一条曲线, 当已知两条放电曲线时, 可求出电流值介于 I_1, I_2 之间的任意电流的放电曲线.

2 实际计算过程及实例分析

2.1 曲线拟合

在实际测量中, 得到的数据都是间断不连续的, 要得到放电曲线上任一点的电压值, 必须对所有的数据进行拟合, 拟合成一条平滑曲线. 本程序采取 B 样条曲线拟合法^[4], 拟合所得到的曲线平滑且符合计算精度要求(图 5).

2.2 任意恒定电流下的放电曲线的内插值

读入两条已知放电电流 I_1, I_2 下的放电数据, 利用 B-样条曲线拟合法将所读入点拟合成一条平滑曲线. 再根据电池的 $n \sim I$ 曲线查出所求电流 I 下的 n 值, 利用公式(1)求出电流 I 下的放电时间 t . 将 t_1, t, t_2 分成相等的等份, 在程序中为使所得的结果和拟合的曲线与实际曲线更吻合, 所分的等份数可取 100 份, 利用公式(3)内插值求出所求放电曲线的各等分点的电压值, 拟合后即得到所求的放电曲线.

2.3 计算实例

按照上述计算方法, 我们编写了一个计算机程序, 可以方便地由已知的两条放电曲线求出其他任意电流下的放电曲线.

在计算之前,测量出电池的几条不同电流下的放电曲线,利用上述原理总结出 $I \sim n$ 关系曲线. 取其中的两条曲线,利用所编制程序进行模拟,将程序输出的曲线与测试所得曲线进行比较, D 型镍氢电池模拟结果如图 5. 其中曲线(1)、(2)分别为放电电流为 7A 时的测量曲线和拟合曲线.

由图 5 可以看出,对于单个电池的模拟结果与实际曲线基本吻合,符合测试的精度要求. 现在来看一下电池组的拟合情况. 假定电动助力自行车现在的工作电流是 6A,利用上面的程序对 24V 的 D 型 Ni/MH 电池组的放电曲线进行拟合并与实际测量的结果进行比较(图 6),可以看出,该计算方法也完全适合对电池组的拟合计算.

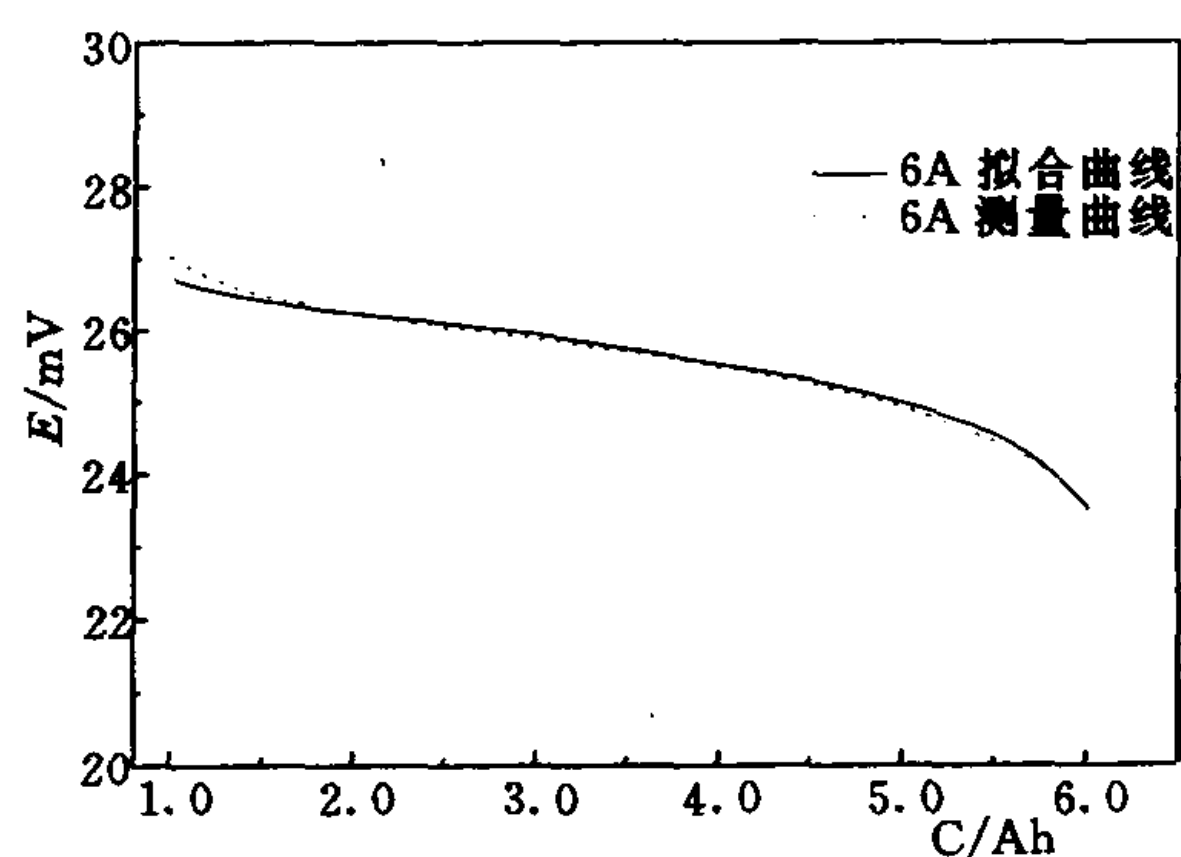
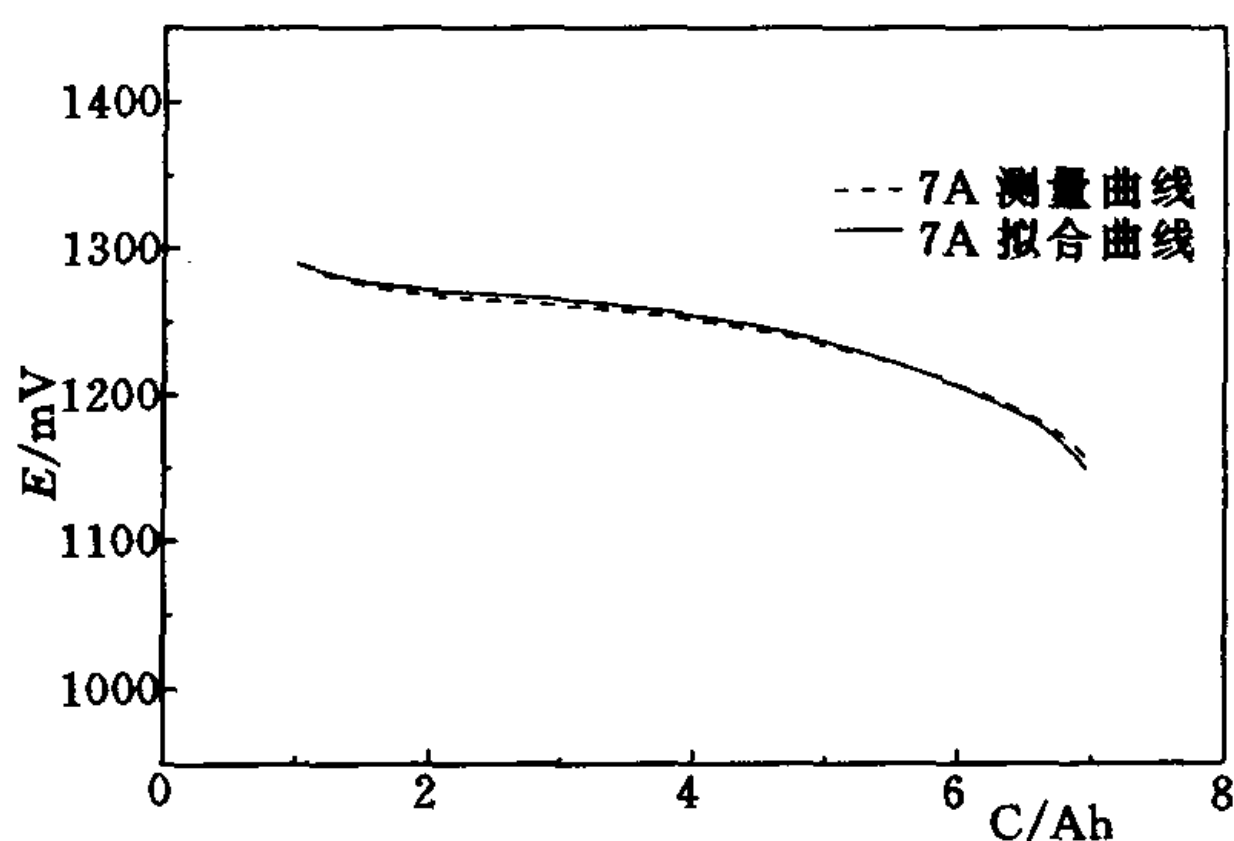


图 5 D 型镍氢电池放电曲线测量结果与计算结果比较
Fig 5 Comparison of simulating curve and measuring curve of D-Size Ni/MH cell (7A)

图 6 D 型镍氢电池组 6A 放电曲线测量结果与计算结果比较
Fig 6 Comparison of simulating curve and measuring curve of D-Size Ni/MH batteries (6A)

拟合得到放电曲线后,就可由电池工作的放电曲线中找出电池端电压所处的放电状态,从而对电池的已放电容量和继续工作的能力做出正确的判断.

2.4 程序说明

2.4.1 B 样条曲线简介: 程序使用了 B 样条曲线拟合方法. 设给定 $n + 1$ 个向量 $P_l (l = 0, 1, \dots, n)$, 把 n 次参数曲线段 $P(t) = \sum_{l=0}^n P_l F_{l,n}(t)$ 叫做 B 样条曲线段. 其中

$$F_{l,n} = \frac{1}{n!} \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^j C_{n+1}^j (t + n - 1 - j)^n \quad (4)$$

对于二次 B-样条曲线, $n = 2$, 则

$$F_{0,2}(t) = (1/2)(t - 1)^2, \quad F_{1,2}(t) = (1/2)(-2t^2 + 2t + 1)^2, \quad F_{2,2}(t) = (1/2)t^2$$

代入(4)式得: $P(t) = (1/2)(t - 1)^2 P_0 + (1/2)(-2t^2 + 2t + 1) P_1 + (1/2)t^2 P_2$

按降幂整理得 $P(t) = (1/2)[(P_0 - 2P_1 + P_2)t^2 + (-2P_0 + 2P_1)t + (P_0 + P_1)]$ (5)

当 $t = 0$ 时, $P(0) = (1/2)(P_0 + P_1)$, 当 $t = 1$ 时, $P(1) = (1/2)(P_1 + P_2)$, 这表明曲线的两端点是二次 B 特征二边形两边的中点.

对(5)式求导得:

$$P'(t) = (t - 1)P_0 + (-2t + 1)P_1 + tP_2$$

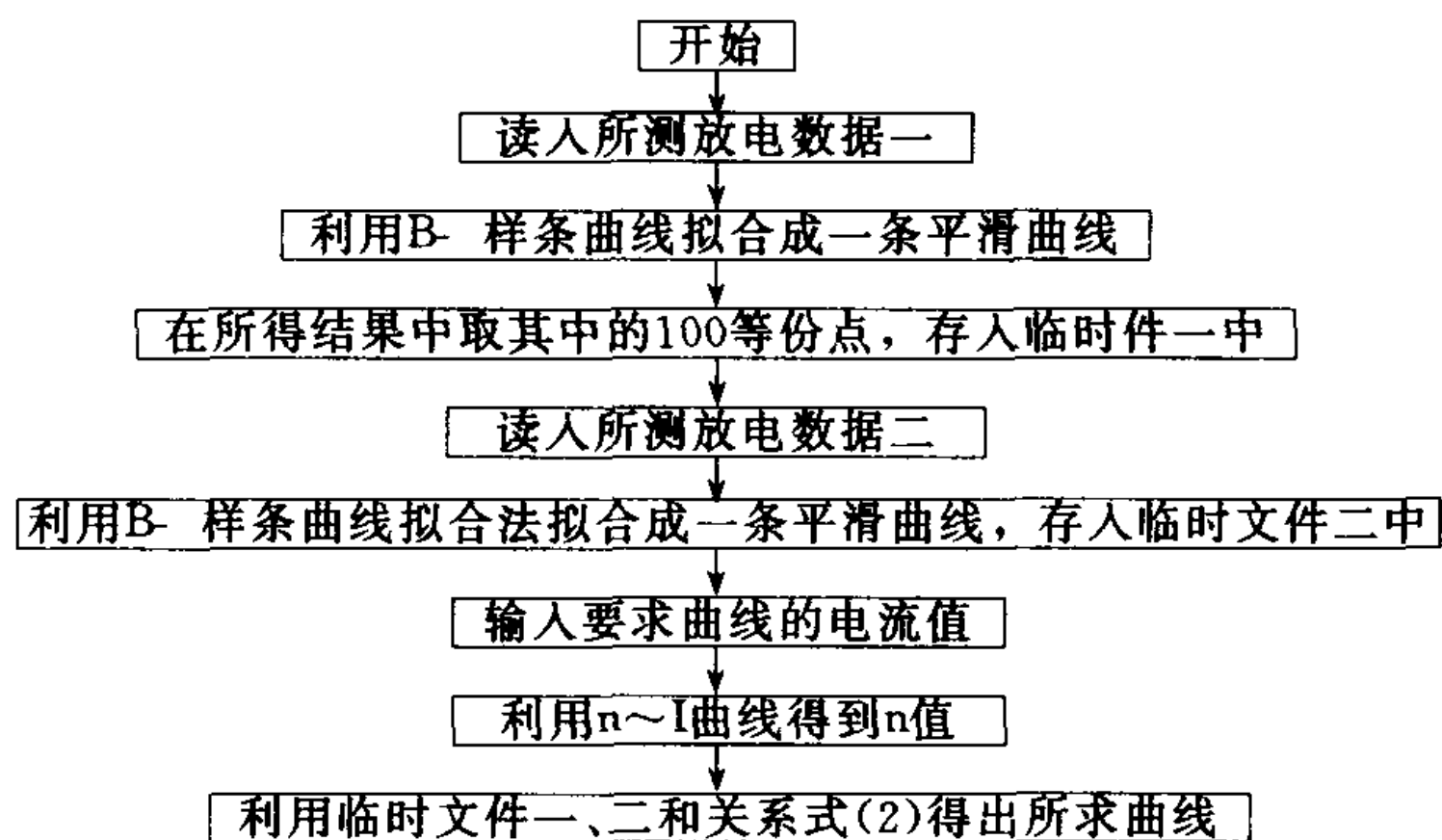
当 $t = 0$ 时, $P'(0) = P_1 - P_0$, 当 $t = 1$ 时, $P'(1) = P_2 - P_1$, 这表明曲线的两端点的切向量就是 B 特征二边形的两个边向量.

如果继 P_0, P_1, P_2 之后还有 P_3, P_4, \dots , 那么依次每取三点, 例如 $P_1, P_2, P_3, P_2, P_3, P_4, \dots$, 都可以得到一段二次 B 样条曲线段, 总和起来就得到二次 B 样条.

如希望曲线从 P_0 开始, 只需延长 $P_1 P_0$ 至 P_{-1} , 使 $P_0 P_{-1} = P_1 P_0$ 即可.

在本实验测试数据中, 使用本法拟合得到的曲线与实验曲线相吻合, 符合计算的精度要求.

2.4.2 程序设计: 程序设计的基本思路见下面的流程图.



3 结 论

D 型 Ni/MH 电池(或电池组)不同温度下各放电电流下的放电曲线之间具有很强的规律性. 对 Peukert 公式进行适当变化, 利用计算机程序可以很方便地求出不同电流下的放电曲线, 利用工作电流下的放电曲线, 即可由电池(或电池组)的端电压得出电池继续工作的能力. 用汇编语言即可在单片机上使用. 实验结果我们将另文报道.

参 考 文 献

- 1 魏进平, 曹学军, 杨化滨等. Cs 型圆柱密封 Ni/MH 电池的研究. 电源技术, 1994, 18(4): 11~20
- 2 许 健. 潜艇蓄电池放电过程的仿真研究. 电源技术, 1998, 22(2): 75~78
- 3 朱松然. 蓄电池手册. 天津: 天津大学出版社, 1998
- 4 卢传贤, 李睿谟. 实用计算机图形学. 峨眉山: 西南交通大学出版社, 1989

THE ESTIMATION OF THE REST CAPABILITY OF WORKING Ni/MH CELL AND BATTERIES IN DISCHARGE

Chen Yonghui, Wei Jinping, Gao Feng, Yang Huabin, Zhou Wei, Zhang Yunshi, Zhou Zuoxiang.
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract

Using computer program to simulate any work curve of D-Size Ni/MH cell or batteries from an array of discharge curves at different rate. Compared the curves achieved from imitation with those from practice, the result showed that this method was effective. From that, the rest capability of the battery (or batteries) and the time of continue working from the output voltage could be known.

Key words: Ni/MH battery; simulate; capacity