

# 铅酸蓄电池脉冲活化充电研究

周毅恒, 张海龙, 赵 阳

南京师范大学电气与自动化工程学院, 江苏 南京

收稿日期: 2022年3月21日; 录用日期: 2022年6月6日; 发布日期: 2022年6月13日

## 摘 要

铅酸蓄电池在使用过程中总是伴随着硫酸铅的沉积与溶解, 在长期的使用过程或者不正确的操作下, 会造成硫酸铅在极板表面的大量沉积, 影响其寿命和效能。采用脉冲电流充电是现在常用的充电方式, 能够有效缓解蓄电池的硫化问题。本文通过建立蓄电池电化学模型, 对蓄电池脉冲充电过程中内部结构变化的仿真分析设计能够有效修复硫化铅酸蓄电池的充电曲线, 同时设计充电电源电路拓扑。经过仿真实验分析, 结果表面, 本文所提出的充电方式能够有效去除电池极板表面硫酸铅, 达到活化效果。

## 关键词

铅酸蓄电池, 硫酸盐化, 电化学模型, 脉冲充电

# Research on Pulse Activation Charging of Lead-Acid Batteries

Yiheng Zhou, Hailong Zhang, Yang Zhao

School of Electrical and Automation Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing Jiangsu

Received: Mar. 21<sup>st</sup>, 2022; accepted: Jun. 6<sup>th</sup>, 2022; published: Jun. 13<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Lead-acid batteries are always accompanied by the deposition and dissolution of lead sulphate during use. Over a long period of time or under incorrect operation, this can result in the deposition of large amounts of lead sulphate on the surface of the pole plate, affecting its life and efficiency. The use of pulsed current charging is now a common charging method that can effectively alleviate the sulphation problem of batteries. In this paper, we design a charging curve that can

effectively repair sulphated lead-acid batteries by establishing an electrochemical model of the battery and simulating and analysing the internal structural changes during the pulse charging of the battery, as well as designing the charging power supply circuit topology. After simulation and experimental analysis, the results surface that the charging method proposed in this paper can effectively remove the lead sulphate from the surface of the battery pole plate and achieve the activation effect.

## Keywords

Lead-Acid Battery, Sulphation, Electrochemical Model, Pulse Charging

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

铅酸蓄电池自发明以来,因其价格低、安全性高、供电稳定等优点,被广泛应用在社会的各个领域,给人民的日常生活带来了极大的便利[1]。但是大量铅酸蓄电池在使用过程中往往会遇到硫化的问题,这也是造成铅酸蓄电池老化的主要原因。

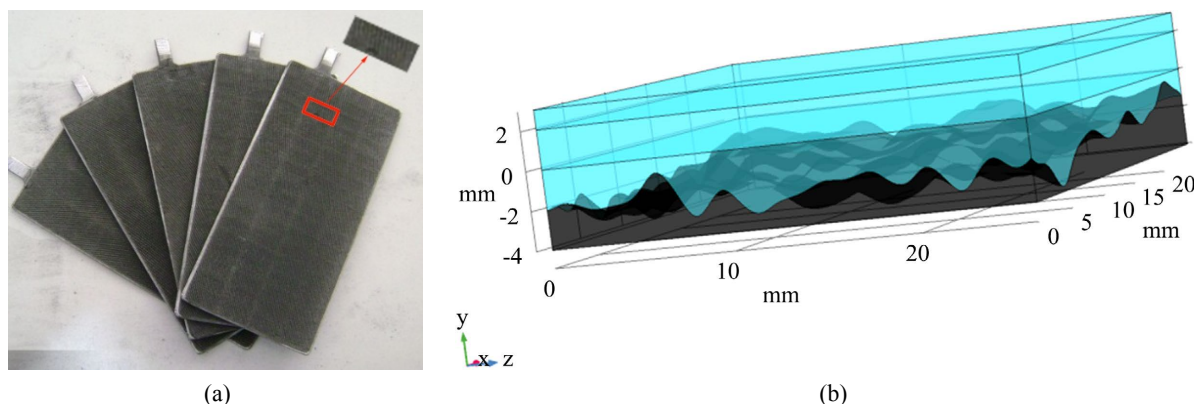
目前,国内外众多学者对解决铅酸蓄电池硫化问题展开了研究。在利用脉冲充电活化硫化铅酸蓄电池的过程中,根据马斯充电定律[2]因为有脉冲的负脉冲或者间歇的存在,使得蓄电池能够接受更大的充电电流,同时也能有效的防止蓄电池的析气失水等老化现象。文献[3]就是根据马斯三定律提出的带负脉冲形式的充电控制策略,在不影响铅酸蓄电池寿命的前提下,提升充电电流,实现快速充电。但如果对于已经硫化比较严重的电池来说,使用脉冲充电修复是一个很缓慢的过程,并且其效果对于不同老化程度的电池也是参差不齐。文献[4]提出在正负脉冲的基础上叠加高频修复波形,一定程度上加快了脉冲修复的过程,但由于提供的能量过低,修复的速度依旧存在提升空间。文献[5]中将扫频加入充电系统,利用扫频寻找铅酸蓄电池的共振频率,有针对性的利用特定频率充电,提升充电速度,但是扫频的过程结果容易受到电池本身的多方面因素影响,很难寻找最佳充电频率。

本文提出将蓄电池修复分为两个阶段:第一阶段利用高功率脉冲的能量,在不损伤蓄电池的前提下,用尽可能大的瞬时大电流脉冲“物理击碎”极板表面的硫酸铅;第二阶段,利用蓄电池内部硫酸铅溶解与沉积的原理,充电过程中加入负脉冲,使硫酸铅充分的发生化学反应,同时避免极化效应。

## 2. 脉冲碎铅仿真分析

### 2.1. 模型搭建

在铅酸蓄电池放电时,内部生成的硫酸铅结晶主要吸附在正负极板之上,图 1(a)展示了铅酸蓄电池的负极板。极板是蓄电池的核心部分,本文将主要针对极板上的一个小方格进行建模分析(图中红色方框标出来的部分)。图 1(b)是对铅酸蓄电池极板表面的硫酸铅结晶进行建模仿真,根据查阅极板的参数,将极板中矩形格的,几何模型设置为长度 26 mm,宽度 24.5 mm 的长方形,表面由使用具有正态分布系数的傅里叶级数在法线方向扰动形成的随机矩形来模拟铅酸蓄电池极板表面的硫酸铅的分布,其中比例因子设为 0.01,普指数设为 1.2,空间频率分辨率设为 10。



**Figure 1.** Physical and geometric model drawings of lead-acid battery plates

**图 1.** 铅酸电池极板实物与几何模型图

仿真过程主要是针对蓄电池内部浸泡于稀硫酸电解液中的硫酸铅在大电流脉冲下充电下的几何变化，因此需要定义电解液和硫酸铅的材料参数。

硫酸铅的材料参数，通过材料数据库查阅，可知硫酸铅的一些基本参数，如表 1 所示。

**Table 1.** Basic parameters of lead sulphate

**表 1.** 硫酸铅基本参数

属性	数值	单位
相对介电常数 $\epsilon_{PbSO_4}$	14.3	1
密度 $\rho_{PbSO_4}$	6.3	$g/cm^3$
分子量 $M_{PbSO_4}$	303.26	$g/mol$
电导率 $\sigma_{PbSO_4}$	80	$S/cm$

在图 1 的几何模型中，下方黑色区域代表极板表面的硫酸铅结晶分布，上方蓝色部分代表充满的电解液。仿真从硫酸铅底部对其施加充电电压，仿真其脉冲碎铅的过程。模型在静电场与力学场中研究，基于麦克斯韦定律来数值求解。

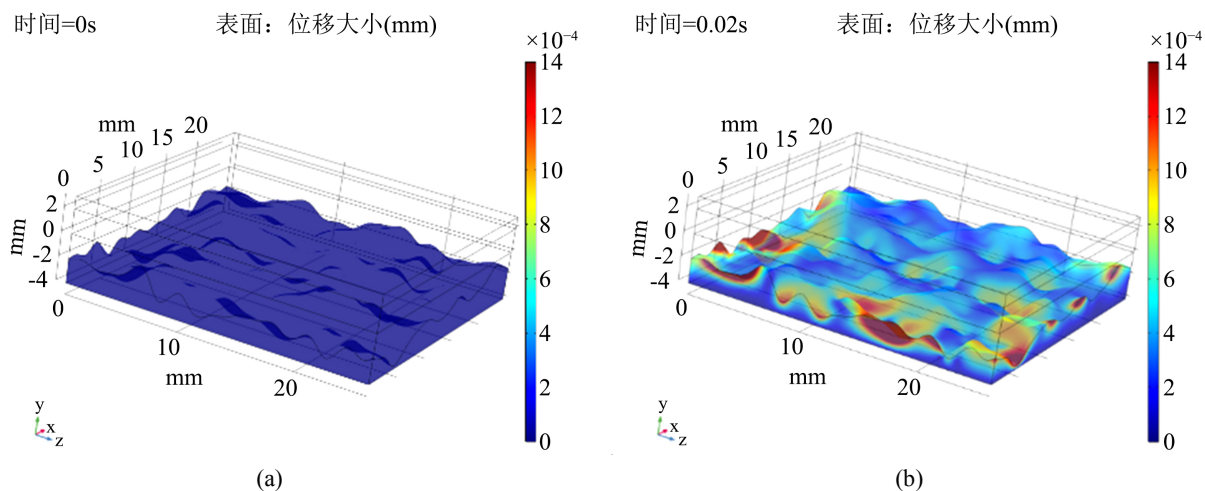
根据铅酸电池厂家规范，蓄电池能承受的最大电流为 1.5 C，对应于本文研究的 12 Ah 铅酸蓄电池，在仿真中充电波形的参数设置充电电流为 18 A，频率为 7000 Hz，占空比为 0.8，仿真时间设置为 0.02 s。

## 2.2. 仿真结果分析

仿真的结果主要是展示硫酸铅在充电过程中由于脉冲电流的冲击发生位移情况，位移的变化情况会通过表面的颜色显示。如图 2(a)所示，在施加脉冲电流充电前后，硫酸铅表面的位移变化图。

仿真过程中时间在 0.02 s 时，模型发生的位移图如图 2(b)所示，其中颜色的不同代表硫酸铅发生的位移程度不同。如下图所示，可以看到硫酸铅中间发生了不同程度的位移变化，其中在电极表面不均匀分布的硫酸铅中位置相对低一些的部分发生的位移较大，位置相对高的部分位移变化较小。

通过仿真在铅酸蓄电池内部脉冲电流作用下硫酸铅的位移变化，可以看到施加脉冲电流可以使表面的硫酸铅结晶发生形变，并且这种形变是从位置相对较低的部分发生的变化较大，也就是附着在极板上的硫酸铅距离极板较近的位置发生变化更大。

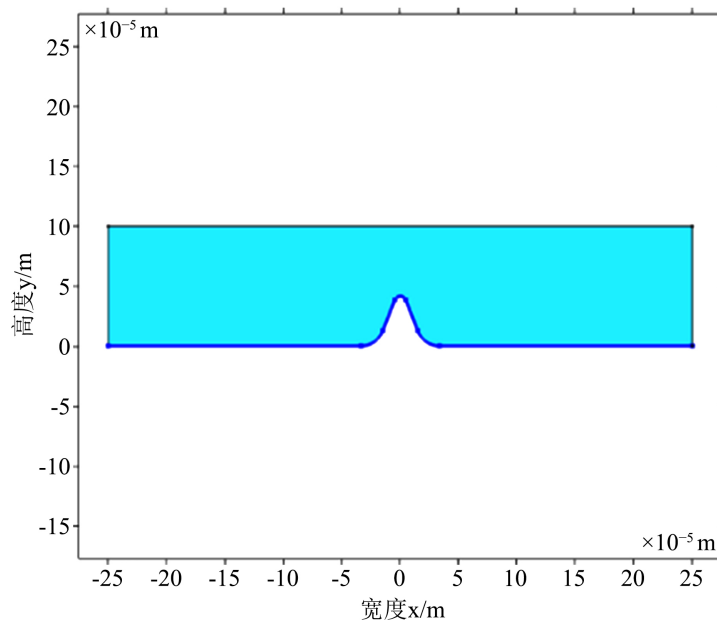


**Figure 2.** Three-dimensional displacement diagram of lead sulphate before and after charging  
**图 2.** 充电前后硫酸铅三维位移图

### 3. 硫酸铅溶解与沉积仿真模型

#### 3.1. 模型搭建

在仿真中以电池负极(Pb 极板)为例进行研究。在铅酸蓄电池的负极板上，充电的过程就是发生硫酸铅转换成铅的化学过程。如图 3 所示，通过二维模型，以表面上的山峰状突起来模拟铅极板上不平整的硫酸铅结晶表面，上面蓝色区域材料设置为稀硫酸溶液。



**Figure 3.** Geometric model diagram of lead sulphate crystallisation  
**图 3.** 硫酸铅结晶几何模型图

模型中硫酸铅与稀硫酸的材料参数在前文中已经定义，这里就不再赘述。这里再补充铅的参数定义如表 2 所示。

**Table 2.** Basic parameters of lead  
**表 2.** 铅基本参数

属性	数值	单位
密度 $\rho_{pb}$	11.34	$\text{g/cm}^3$
分子量 $M_{pb}$	207.2	$\text{g/mol}$
电导率 $\sigma_{pb}$	48,000	$\text{S/cm}$

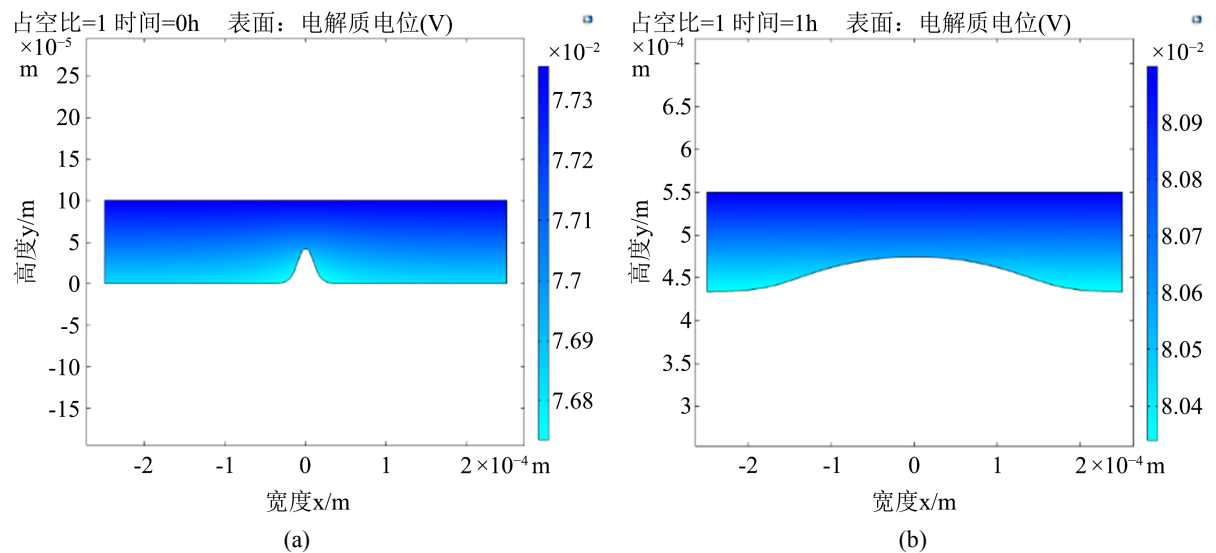
在二维硫酸铅的溶解沉积仿真中，利用二次电流分布效应分析活化过电位，利用一次电流分布效应分析硫酸铅的几何变换过程。在模型仿真中做出如下假设：忽略电极的欧姆损耗；电解液无浓度梯度，具有恒定的电导率。

在仿真中充电脉冲电流选择正负脉冲，设置充电电流为 2 A，频率为 7000 Hz，占空比为 0.8/0.85/0.9/1，仿真时间设置为 0.02 s，仿真时间设置为 1 小时。

### 3.2. 仿真结果分析

在图 4 中，分别展示了施加直流电，也就是占空比为 1 的电流充电前后的变化图，在图 4(a)中，可以看到在电解液的下边缘，硫酸铅有着明显的突起。

经过一小时的直流电充电后，如图 4(b)中所示，硫酸铅与负极板的铅发生反应，突起的曲率明显变大，但依旧比较明显。



**Figure 4.** DC charging lead sulphate variation diagram  
**图 4.** 直流充电硫酸铅变化图

随后施加加脉冲电流对其进行充电，如图 5 所示，(a)和(b)分别展示了脉冲充电前后的硫酸铅的变化。与图 4 的对比，可以很明显的看到硫酸铅在脉冲电流充电后，曲率变得恒大，表面更加平缓。

为了更好的观察不同占空比在充电过程中对硫酸铅化学反应的变化，在仿真过程中，还加入的占空比为 0.85、0.9 的脉冲波形，仿真的结果如图 6 所示。

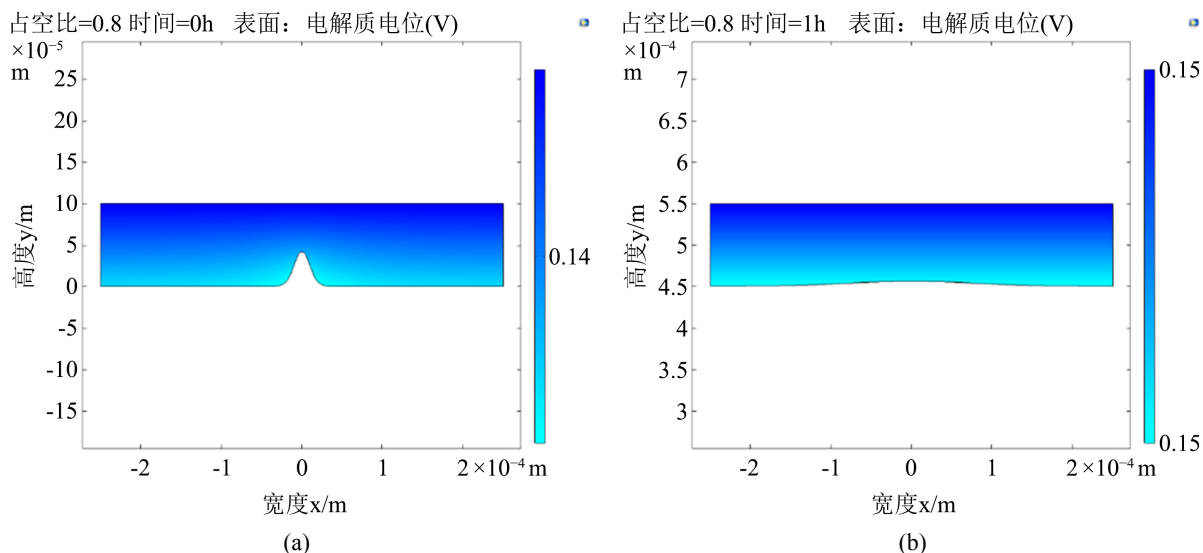


Figure 5. Pulse-charged lead sulphate variation diagram  
图 5. 脉冲充电硫酸铅变化图

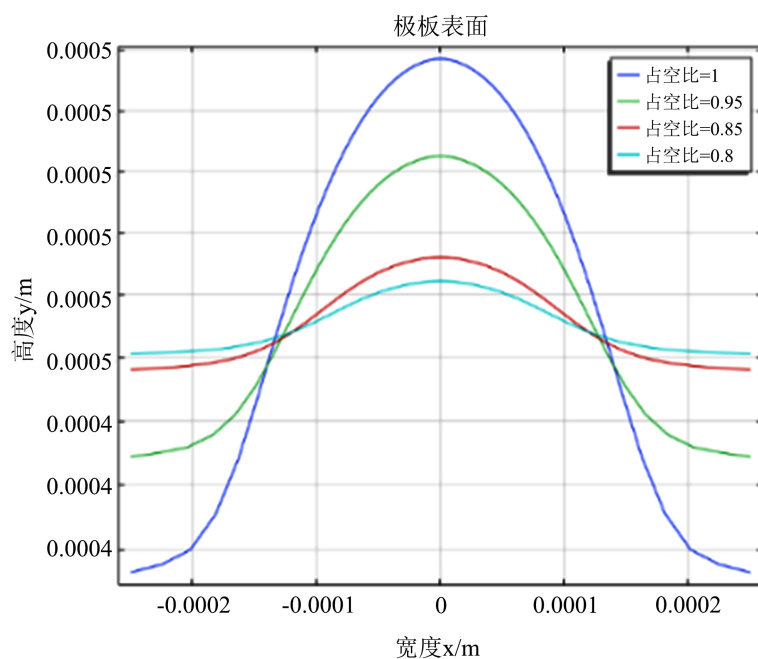


Figure 6. Surface view of the pole plate under different duty cycle charging pulses  
图 6. 不同占空比充电脉冲条件下极板表面图

通过纵向比较不同占空比条件下的脉冲充电，可以明显发现在对于在充电过程中占空比小，也就是负脉冲的比例越大，充电后硫酸铅的曲率就越大，极板内部硫酸铅结晶反应更加充分。

## 4. 充电电路设计

### 4.1. 充电策略制定

通过两个实验的研究，可以将脉冲碎铅与硫酸铅的溶解沉积进行配合来消除蓄电池内部的硫酸铅。

也就是先利用短暂的大电流脉冲在不伤害铅酸电池寿命的情况下使内部的硫酸铅发生位移，将内部聚集在一起的硫酸铅结晶分隔开。然后利用溶解与沉积的原理，加速其化学反应，使得蓄电池极板表面更加光滑，增加蓄电池的充电进程。另外，在对蓄电池充电初期，不适宜施加过大电流，因为此时并不知道蓄电池的放电历史及其老化程度，因此适合用较小的初始电流对其充电，配合负脉冲逐渐将其充电电流增大。

第一阶段：用  $0.1 C$  ( $1.2 A$ ) 脉冲电流对其充电，电流以每秒  $0.01 C$  ( $0.12 A$ ) 上升，升至  $1.5 C$  ( $18 A$ ) 后恒定电流脉冲充电。

第二阶段：当蓄电池 SOC 升至 20% 的时候，进行 0.1 s 的停充。停充后充电电流每 0.1 s 进行采集，根据 SOC 的变化结合马斯充电定律进行调整充电电流。

第三阶段：当蓄电池 SOC 达到 80% 后，采用  $0.1 C$  电流进行恒流充电，充至 SOC 达到 100% 后停止充电。

## 4.2. 充电电路拓扑

根据充电策略设计的自适应活化充电系统的主电路拓扑结构如图 7 所示，主电路由两部分组成，第一部采用 Buck 电路，由双闭环 Pi 控制，会实时根据蓄电池的荷电状态调整输出电流幅值的大小；第二部分为方波逆变器，将输出的电流进行逆变，输出脉冲电流给铅酸电池充电。该电路的脉冲电流能够严格按照前文种分析的充电波形对蓄电池进行充电。

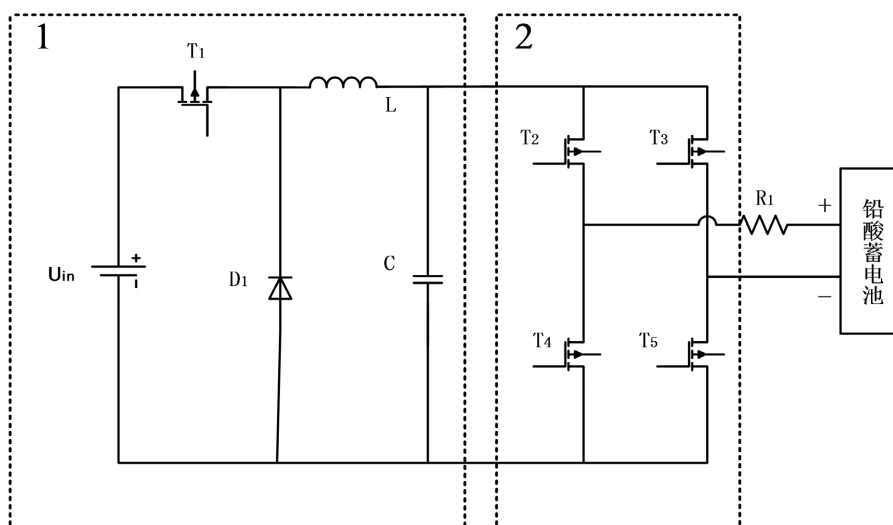


Figure 7. Charging circuit topology

图 7. 充电电路拓扑

通过第一部分的 Buck 电路控制开关  $T_1$  的占空比，实时调整输出幅值，可以满足充电策略中根据蓄电池 SOC 自适应调整充电幅值。

在第二部分的逆变电路中，通过控制开关管的导通与关断将第一阶段输出的直流电逆变成正负脉冲，当开关管  $T_2$  和  $T_3$  导通时，如图 8(a) 所示，逆变器会将 Buck 电路输出的幅值复合要求的直流电变成频率和占空比满足条件的脉冲电源给蓄电池充电。

当开关管  $T_3$  和  $T_4$  导通时，电路如图 8(b) 所示，逆变器反向导通，为铅酸蓄电池提供反向脉冲放电，其中为了防止充电电流过大，添加了电阻  $R_1$  起到限流作用，方便控制反向脉冲电流。

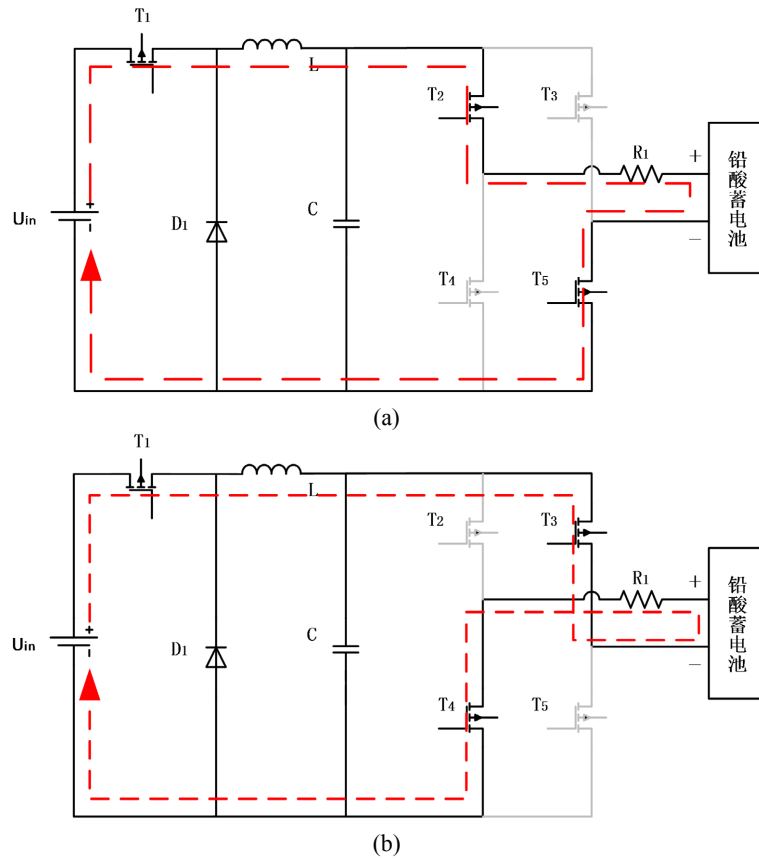


Figure 8. Positive and negative pulse currents  
图 8. 正负脉冲电流

### 4.3. 充电电路输出结果

为了显示输出波形的质量，首先对电路拓扑仿真了 10 s，脉冲电流的输出如图 9 所示，仿真结果显示，充电波形为占空比为 80% 的脉冲电流，在正负脉冲之间还加入了短暂的停充时间，能够输出稳定的充电电流幅值，同时脉冲波形能够做到更短的上升沿和下降沿。

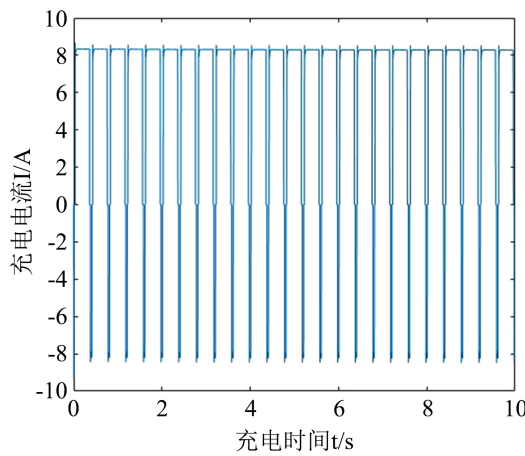


Figure 9. Output current waveform  
图 9. 输出电流波形



为了在仿真中实现本文的充电策略，仿真了充电的全过程，仿真的结果如图 10 所示。

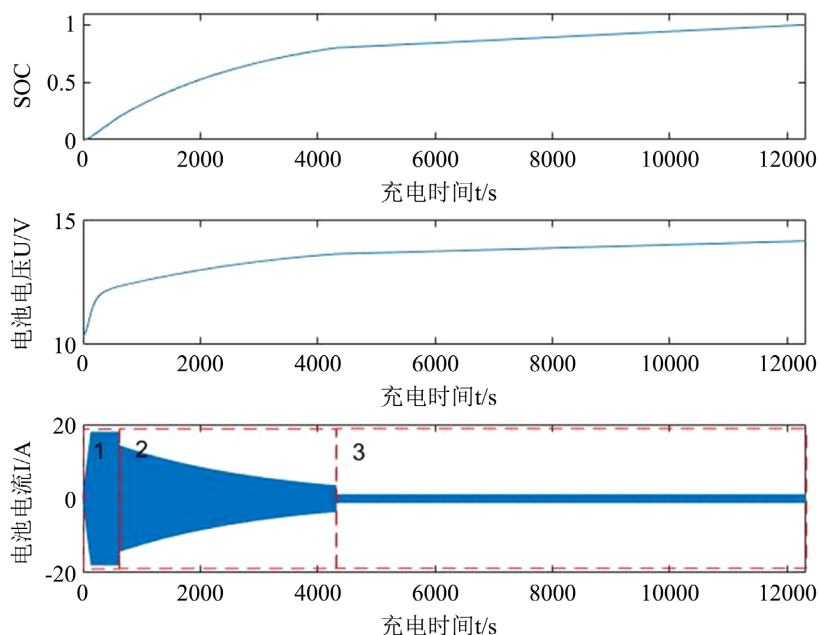


Figure 10. Charging process waveform

图 10. 充电过程波形

在充电波形图里，可以看到输出的充电电流脉冲实时按照充电策略随着蓄电池 SOC 的增大而改变，第一阶段进行利用逐渐增大的正负脉冲电流激活蓄电池，然后进行碎铅，第二阶段基于马斯充电曲线快速充电，第三阶段利用小电流充电将电池充满，完成整个充电过程。

## 5. 结论

本文通过建立铅酸蓄电池内部极板电化学仿真模型，研究了脉冲充电过程中蓄电池极板表面硫酸铅结晶的位移变化情况。通过仿真分析，发现脉冲电流充电可以使表面的硫酸铅结晶发生形变，并且这种形变是从位置相对较低的部分发生的变化较大，通过不停的施加脉冲电流，就可以将蓄电池表面聚集在一起的硫酸铅结晶一块一块地分开；同时在充电的时候施加负脉冲能够使得充电过后蓄电池极板表面更加平整，可以使内部硫酸铅结晶更加充分的发生化学反应。根据以上结论，制定了三阶段活化充电控制策略，设计了基于 Buck-逆变电路的主充电电路拓扑，通过仿真分析，该拓扑可以能够稳定输出幅值占空比和频率可调的修复充电电流。

## 参考文献

- [1] 张永锋, 俞越, 张宾, 等. 铅酸电池现状及发展[J]. 蓄电池, 2021, 58(1): 27-31.
- [2] 钱健. 快速充电——马斯三定律[J]. 蓄电池, 1979(2): 20-26.
- [3] 陈亚爱, 邱欢, 周京华, 等. 基于马斯曲线的铅酸电池快速充电控制策略[J]. 电池, 2020, 50(2): 157-161.
- [4] 吴艺明, 张亚南, 祖伟成, 等. 一种铅酸蓄电池复合修复系统的设计[J]. 电子设计工程, 2020, 28(4): 1-5.
- [5] Praisuwanna, N. and Khomfoi, S. (2013) A Seal Lead-Acid Battery Charger for Prolonging Battery Lifetime Using Superimposed Pulse Frequency Technique. 2013 *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, Denver, 15-19 September 2013, 1603-1609. <https://doi.org/10.1109/ECCE.2013.6646897>