

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目：热化学储能型电动汽车热泵的性能研究

学生姓名：张 宸

学生学号：516021910448

专 业：能源与动力工程

指导教师：王丽伟

学院(系)：机械与动力工程学院

上海交通大学

本科生毕业设计（论文）任务书

课题名称：热化学储能型电动汽车热泵的性能研究

执行时间：2019年12月至2020年6月

教师姓名：王丽伟 职称：教授

学生姓名：张宸 学号：516021910448

专业名称：机械动力类-能源与动力工程

学院(系)：机械与动力工程学院

毕业设计（论文）基本内容和要求：

热化学材料可以方便地实现工质的储存以及能量的转化。其中金属卤化物的反应过程可以用于传统柴油车的尾气 NO_x 净化、电动汽车的储能型空调，金属氢化物的反应过程可以用于氢能的储存。为此本论文计划从化学反应材料的传热传质强化以及反应容量提升出发，研究新型材料与热力循环在车辆节能环保技术中的应用。具体包括以下内容：

- (1) 热化学复合固态氨除 NO_x 技术的性能研究：采用金属卤化物的热化学反应过程，替代传统柴油车的尿素除 NO_x 的过程，搭建实验系统，对除 NO_x 的效果进行研究。
- (2) 热化学储能型电动汽车热泵的性能研究：采用金属卤化物的热化学反应，构建新型热力循环，用于电动汽车储能型热泵系统的研发，搭建实验系统，完成系统测试，有效提升电动汽车续航里程。
- (3) 新型热化学储氢材料的传热传质及储氢特性研究：研制新型储氢材料，完成材料的传热、传质以及反应性能测试，提出新型储氢方案，实现低压安全高效储氢。

通过以上研究，得到不同材料在不同热力循环应用过程中，传热传质的共性问题，及其对循环性能的影响，确定不同节能环保技术的性能优化策略。

该生主要负责第二部分热化学储能型电动汽车热泵的性能研究的相关工作。

毕业设计（论文）进度安排：

序号	毕业设计（论文）各阶段内容	时间安排	备注
1	文献查阅	2019.11	2019.12
2	电动汽车储能系统设计	2019.12	2020.2
3	电动汽车储能型热泵系统搭建	2020.2	2020.3
4	实验测试以及性能分析，同期启动并完成毕业论文撰写	2020.3	2020.6
5	毕业答辩	2020.6	2020.6

课题信息：

课题性质：设计 论文

课题来源*：国家级 省部级 校级 横向 预研

项目编号 2020005

其他 _____

指导教师签名： 张定

2019年12月19日

学院（系）意见：

组长： 胡海博

院长（系主任）签名： _____

2019年12月19日

学生签名： 张定

2019年12月19日

上海交通大学

毕业设计（论文）学术诚信声明

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文），是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：张宸

日期：2020年6月15日

上海交通大学

毕业设计（论文）版权使用授权书

本毕业设计（论文）作者同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本毕业设计（论文）的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本毕业设计（论文）。

保密，在___年解密后适用本授权书。

本论文属于

不保密。

（请在以上方框内打“√”）

作者签名：



指导教师签名：



日期：2020年 6月 15日

日期：2020年 6月 15日

热化学储能型电动汽车热泵的性能研究

摘要

现有的电动汽车续航里程有限，同时在空调系统和电池热管理系统中具有巨大的能耗。针对氨在不同卤化物中的络合和分解能力，利用反应过程中产生的冷和热，设计了热化学储能型电动汽车热泵，有效地利用了市政电力，充分地完成了车载热泵和电池热管理系统的能量存储的目的，并且避免了在为车载电池充电后空调系统使用能量过程中的能量损耗。由于减少了在能量转换中的能量浪费，因此减少了热泵中车载电池的消耗，并在行驶过程中实现了电动汽车的“零能耗”。同时，加热系统的 COP 为 0.94。此外，从理论计算中可以得出，热化学储能型电动汽车热泵在冬季可以使电动汽车的续航里程增加多达 63%，其单位载质量百公里电耗最多降低至 4.58-9.60 Wh/(100km×kg) 低于国家第 30 期免征车辆购置税的新能源汽车车型目录中的最低值，这是用相同质量的车载电池替换系统后电动汽车的续航里程的 4.8 倍，同时降低了电动汽车热泵的使用成本。热化学储能型电动汽车热泵改善了电动汽车的续航能力，降低了冬季取暖的能耗，提高了电动汽车的发展潜力，有利于其大规模的市场推广和应用。

关键词：电动汽车，热化学固体吸附，再吸附，能量密度，车辆续航能力，热泵

RESEARCH ON THE PERFORMANCE OF THERMOCHEMICAL ENERGY-STORAGE HEAT PUMP FOR ELECTRIC VEHICLES

ABSTRACT

The existing electric vehicles (EVs) have limited continue voyage course with colossal energy consumption in air conditioning systems (AC) and battery thermal management systems (BTM). According to the different sorption and desorption capacity of ammonia in different halide, using the cold and heat generated in the reaction process, a thermochemical energy-storage heat pump (TESHP) for EVs is designed, which effectively utilizes the municipal power completing the purpose of energy storage for the TESHP and the BTM, and avoids the energy loss in the process of using energy in the air conditioning system after charging the onboard battery. Since the energy waste in energy conversion is reduced, the consumption of onboard batteries for the heat pump is reduced, and the "zero energy consumption" of EVs is almost achieved during driving. At the same time, the *COP* of the heating system is 0.94. Besides, from the theoretical calculations, it can be concluded that the TESHP can increase the continue voyage course of the EVs by as much as 63% in winter. The power consumption per unit load mass per 100 kilometer can be reduced to 4.58-9.60 Wh/(100km×kg) is lower than the lowest value of the 30th Chinese catalog of new energy vehicle models exempted from vehicle purchase tax, which is 4.8 times the continue voyage course of EVs after replacing the system with onboard batteries of the same mass while reducing the cost of the heat pump for EVs. TESHP improves the continue voyage course of EVs, reduces energy consumption for heating in winter, increases the development potential of electric vehicles, and facilitates their large-scale market promotion and application.

Key words: electric vehicles, thermochemical solid sorption, resorption, energy density, continue voyage course, heat pump

符号说明

变量

A	换热表面积 m^2
c	比热容 $J/(kg \times K)$
c_b	电动汽车车载三元锂电池的最大储存电量 kWh
COP	标定循环热效率
COP'	实际循环热效率
CVC	电动汽车未启动传统压缩式热泵的续航里程 km
E_{CATL}	宁德时代公布的车用三元锂电池能量密度 kWh/kg
E_{sor}	每千克吸附剂的储能密度 kJ/kg
GWP	温室指数
h	表面换热系数 $kW/(m^2 \times K)$
IVC	增加的续航里程 km
m	质量 kg
M	摩尔质量 g/mol
M_a	安装本热泵后的电动汽车的总质量 kg
m_u	卤化物反应器单元管的平均重量 kg
n_{heat}	两种反应器中单元管根数的最小值 根
ODP	臭氧衰减指数
PVC	实际续航里程 km
Q	热化学反应过程中的换热量 kJ
Q_{heat}	电动汽车冬季运行时的总负荷 kJ
SOC	荷电状态
t	时间 s
T	温度 $^{\circ}C$
T_0	环境温度 $^{\circ}C$
V	热化学储能型电动汽车热泵的总体积 L
v_a	电动汽车定速续航里程测试速度 km/h
W	加热功率 kW
x	吸附量 mol/mol

希腊字母

\mathcal{E}_w	热化学储能型电动汽车热泵的重量系数
ΔH	反应焓 J/mol
ΔS	热化学再吸附循环的熵变 kJ/K
ΔS_f	热化学再吸附循环中换热量产生的总熵流 kJ/K
ΔS_g	热化学再吸附循环中的总熵产 kJ/K
ΔT	反应器换热温差 K
Δx	循环吸附量 mol/mol

η	充放电效率
λ	电动汽车单位载质量百公里电耗为 Wh/(100km×kg)
下标	
ad	吸附剂
amb	环境
bat	电池运行
c	传统压缩式热泵
CaCl ₂	氯化钙
cha	电池充电
des	解吸
dis	电池放电
H	高温卤化物氯化锰
heater	电加热棒
hp	热泵工况
in	吸热量
L	低温卤化物氯化钙
max	最大值
metal	金属（304 钢）
MnCl ₂	氯化锰
new	更新后模型
out	放热量
s	热化学储能型电动汽车热泵
sor	吸附
win	冬季

目 录

第一章 绪论	1
1.1 电动汽车市场调研	1
1.2 电动汽车市场调研	1
1.3 电动汽车电池热管理系统的研究背景和现状	2
1.4 本文主要工作	2
第二章 热化学储能型电动汽车热泵工作原理	4
2.1 热化学再吸附技术	4
2.2 热化学再吸附循环工作原理	5
2.3 热化学反应器单元管尺寸设计	6
2.4 热化学储能型电动汽车热泵的安装设计	8
2.5 热化学储能型电动汽车热泵的性能计算公式	9
2.6 热化学储能型电动汽车热泵热力学分析	10
2.7 本章小结	11
第三章 热化学储能型电动汽车热泵测试系统搭建与测试	12
3.1 热化学再吸附的吸附剂制作	12
3.2 热化学储能型电动汽车热泵的测试系统搭建	13
3.3 热化学储能型电动汽车热泵实验测试单元测试步骤	14
3.4 本章小结	14
第四章 实验性能分析	15
4.1 实验测试结果与性能分析	15
4.2 热化学储能型电动汽车热泵装车体积分析	16
4.3 与现有电动汽车制热系统的性能对比研究	17
4.4 电动汽车续航里程提升研究	17
4.4.1 基于热化学储能型电动汽车热泵系统	18
4.4.2 基于电动汽车车载三元锂电池	19
4.5 电动汽车电池热管理性能的研究	20
4.6 经济性分析	21
4.7 基于产品全寿命周期的分析	21
4.8 本章小结	22
第五章 总结与展望	23
5.1 实验测试结果与性能分析	23
5.2 创新点	23
5.3 研究展望	24
参考文献	25
谢辞	28
本科期间已撰写的论文、申请专利及所获奖励	29

第一章 绪论

1.1 电动汽车市场调研

汽车作为市场上最常见的一种交通工具，其工业产业链极大程度的推动了对石油工业的发展，全球石油总产量 1/3 以上被消费在了汽车燃料领域，这一数据并不包括汽车生产过程中产生的石油消费^[38]。随着经济发展和汽车销售的增长，许多国家的石油供应越来越依赖于从其他国家的进口。但是最近几年，石油安全问题和温室气体排放问题^[1]逐渐成为了燃油汽车发展的一个巨大阻碍。根据中国国家统计局的数据，2017 年中国进口了 4.9141 亿吨石油原油，占当年石油原油总消费量的近 83.7%，而在石油原油消费量当中交通运输业消耗占当年石油原油总消费量的 37.5%^[44]。根据《BP2018 年世界能源统计评论》，2017 年全球石油消费量为 2.393 亿吨石油原油，与 2016 年全球石油消耗量基本持平^[45]。

相比之下，动力电池驱动的电动汽车是环保的，也可以有效的减少对石油供应的依赖。同时，在国家的 863 项目的重点支持下，开展了一系列的新能源汽车项目研发工作，并通过发行了包括《锂电池产业发展白皮书》、《中国动力和储能电池产业发展白皮书》和《中国汽车动力电池回收拆解及梯次利用行业发展白皮书》在内的一系列文件，为电动汽车的核心车载电池的发展提供了充足的政策支持。根据摩根大通于 2015 年发布的预测显示中国地区电动汽车保有量将在 2040 年达到峰值 5.2 亿量。

1.2 电动汽车市场调研

对于电动汽车，不可避免的是在其运行过程中电动汽车空调系统大量消耗了车载电池的电量，在某些极端情况下驱动空调系统的功率相当于驱动中型汽车^[2]所需的发动机功率，这给电动汽车的行驶里程带来了额外且艰巨的挑战。而根据 J.D. Power（君迪）公司的市场用户调研报告，七成以上的消费者（77%）希望电动汽车续航里程达到 200 km 以上，其中有 38%的消费者希望可用达到 300 km 以上^[39]。同时该报告还指出在电动汽车普及过程中，75.63%的中国消费者顾及其续航里程受限还有一半的消费者顾及于车辆动力不足和技术不够成熟。

对于燃油汽车，车载空调系统在夏季由发动机驱动压缩机来制冷，在冬季则通过回收车辆尾气中的热量来制热。然而，对于缺乏燃油发动机的电动汽车，空调系统冬季由蒸汽压缩热泵^[3]或正温度系数半导体（PTC, Positive Temperature Coefficient）^[4]来进行制热。但是，无论是蒸汽压缩热泵还是 PTC 加热系统都会消耗大量的车载动力电池的电力，这会很大程度的导致驱动功率不足，并降低电动汽车的续航历程。

在 Nakane S.^[5]和 Smith W.J.^[6]的研究中，现有的车载压缩空调系统在标准驾驶试验条件下运行时，会导致电动汽车的续航航程减少 40%-60%，而在冬季这样的低温环境下，系统的能耗会更大，续航里程缩短更加严重。尽管 Miranda Á.G.^[7]和 Suh I.S.^[8]分别为电动汽车设计了新的空调系统以提高效率，但这些系统仍然消耗了车载电池的电量，限制了车辆的行驶距离。Pan L.^[9]提出了一种利用再循环空气的电动汽车空调负荷减少策略，通过这种策略，电动汽车可以将继续航行的航程有限地延长 11-30%。Wang Z.^[10]开发了用于电动汽车的集成空调/热泵系统，该系统显著降低了功耗，但系统性能受到环境温度的限制，系统无法在低温下正常运行。Jingchun T.^[40]等人通过优化电动汽车空调涡旋压缩机的结构，确定了 R134a

制冷剂在制冷循环系统中的最佳补气压力,将其改进成为了准双级压缩循环,具有一定的节能效果,但是对本设计中的压缩机的优化依旧对车载动力电池的电量有着一定程度上的消耗,仍然使车辆续航里程有衰减。因此,如何减少空调系统的能源消耗成为了一个核心问题。

吸附式空调系统用于电动汽车空调被认为是一种新的解决方案。例如 Shankar Narayanan^[11]提出了一个通用的理论框架体系来确定使用基于 NaX 沸石-水吸附的热电池可达到的最大制热和制冷性能的吸附式热电池系统。本系统的确可以延长续航里程,但是它具有解吸温度高的缺点,因此不可避免的会有大量的显热损失,而且高温对于电动汽车车载电池也提出了更高要求。

因此,在确保安全和适应电动汽车特殊工况的基础上,以最大可能提高效率和增加行驶里程为目标,一种以热驱动的卤化物-氨热化学再吸附技术由于其较强的抗颠簸能力和简单的结构,而被认为是最佳解决方案。Wang L.W.^[12-15]证明,在电动汽车的应用工况中,热化学再吸附式系统比吸附式系统具有更高的能量密度和 COP (Coefficient Of Performance)。Jiang L.^[13]分析并计算了电动汽车中再吸附式空调系统的能量密度,能量效率,系统附加质量和提升的续航里程。An G^[14]研究了在不同工作温度区域内再吸附式车载空调工作对的最佳选择策略,并可以减少冬季的采暖能耗,从而在电动汽车行驶过程中实现“零能耗”。

但是,现有的研究主要是在理论上通过对工作对的吸附/解吸特性来分析热化学再吸附系统的预期性能,而关于热化学再吸附热泵的实验测试工作的研究很少。

1.3 电动汽车电池热管理系统的研究背景和现状

电动汽车的大多数动力电池都是三元锂电池。根据 J.D. Power (君迪)公司的市场调研报告,电池的性能衰减、频繁的长时间充电、不完善的质保和高更换/维护成本是消费者对现有电池技术不信任的主要因素^[39]。

三元锂电池属于对温度比较敏感的化学体系电源,虽然在最适温度条件下锂电池具有高功率密度,但是在低温条件下其电荷量会明显减少。在反复的充放电循环中, SOC (State Of Charge, 荷电状态) 迅速衰减,特别是在低温条件下的充放电过程^[16]。一些三元锂电池的第一次充放电循环容量只能达到最大容量的 70%^[17]。另外,根据 Fan Q 的研究^[18],某些三元锂电池在 0.1 C 和 1 C 的速率下可实现 1350 mAh/g 和 900 mAh/g 的可逆比容量。在超过 500 个循环中,每个循环的容量衰减约为 0.009%。相关研究表明,对于 25 kW 的输出功率,在 -30°C 时电池只能提供 5 kW,同时低温会损坏电池的材料^[19-23],加速金属锂析出,形成锂枝晶,最终导致短路^[24]。宫闪闪等人^[25]通过实车测试确定了电动汽车在低温下续航里程减少主要原因是低温电池容量下降和空调系统效率低下。因此,需要为电动汽车车载三元锂电池配套一套可靠的低能耗的电池热管理系统。

但是,现有的动力电池热管理均需要消耗车载三元锂电池有限的电量,所以需要设计一个独立于车载动力电池的电池热管理系统,来确保电动汽车动力电池的更好性能^[26-27]。热驱动的热化学再吸附技术可以利用系统储能过程中产生的余热对电池仓进行加热,整个热管理的过程无需耗费多余的能量,可以有效地减少能量的损耗,并保证车辆的安全,延长电池组寿命。

1.4 本文主要工作

以往针对热化学再吸附反应的研究主要集中在原理计算方面,而对于实际的应用比较少,而且这也是吸附式制冷循环的一个主要困境。本文从热化学反应材料的传热传质以及反应容量提升的角度出发,研究热化学反应在储能型电动汽车热泵当中的具体应用。具体主要包括以下内容:

- (1) 对热化学储能型电动汽车热泵所采用的氯化锰/氯化钙工质对,画出了其平衡状态

下的 Clapeyron 图，并在热化学再吸附反应原理分析的基础上得到了氯化锰/氯化钙工质对的再吸附反应循环图与热力学分析。

(2) 基于吸附剂填充体积与密度，对两种卤化物反应器单元管的尺寸进行了计算与多维度的优选，并通过理论计算得到每根卤化物反应器单元管包括热泵性能、电池仓预热性能和电池仓辅助冷却性能的各项指标。

(3) 对热化学储能型电动汽车热泵实验测试单元进行了系统设计与实际的加工搭建，并提出了一套基于本实验测试单元的实验测试方案。

(4) 针对热化学储能型电动汽车热泵实验测试单元得到的各项数据指标进行了计算与讨论，对比了现有的电动汽车冬季制热系统的性能，着重分析了本系统实际装车后的体积大小、对车辆续航里程提升的能力和对三元锂电池性能提升的影响。

(5) 针对热化学储能型电动汽车热泵的具体市场应用前景进行了研究，分析了本系统的相关经济性能与节能环保的效果。此外，从可持续发展的角度看，利用全寿命周期的概念，对本系统的可持续发展能力进行了分析。

第二章 热化学储能型电动汽车热泵工作原理

2.1 热化学再吸附技术

如图 2-1 所示，热化学再吸附反应由两种可与氨发生络合反应的金属卤化物组成，分别是一种高温卤化物和一种低温卤化物且由电磁氨阀连接在一起。此外，为了实现热化学再吸附循环，高温卤化物会被一个电热棒加热，以提供足够的活化能使得高温卤化物的氨络合物可以顺利发生解吸反应。热化学再吸附循环与传统吸附循环相比，有着绝大部分氨存在于两种不同的卤化物的氨络合物中的优势，因此系统当中的气态氨的质量会大幅减少，同时系统的压力也会极大程度的降低，有利于提升系统的稳定性和安全性，也更有利于适应电动汽车运行当中不可避免的无规律的颠簸环境。

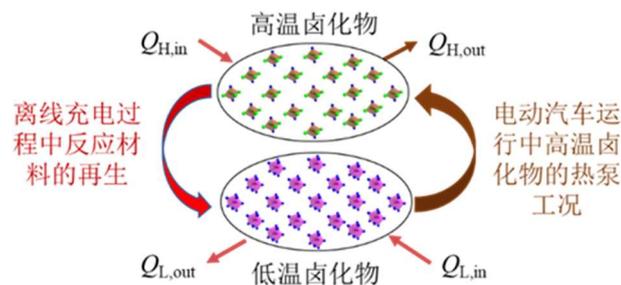


图 2-1 热化学再吸附技术

从原理上看，本系统所采用的热化学再吸附循环可以分为如下两个相互独立、交替工作的模式：

(1) 高温卤化物分解再生反应模式：

在此模式下，当电动汽车的车载动力电池接入市政电力网络系统进行离线充电时，高温卤化物被由市政电力网络系统驱动的电热棒加热并进行反应物的分解再生。氨在高温卤化物的络合物中发生分解反应，并流经管路，进入低温卤化物中发生络合反应。此过程中，高温卤化物吸收了电加热棒由于接入市政电力网络系统所产生的热量，同时低温卤化物将其络合反应的反应焓释放到电动汽车电池仓中，并用于提升并维持电动汽车车载电池的温度，以提升其充电效率。反应完成之后，关闭电磁氨阀，并将高温卤化物和低温卤化物自然冷却降温到室温。

(2) 热泵络合反应模式：

在此模式下，由于高温卤化物和低温卤化物之间的压力差的作用，当电磁氨阀接通的时候，氨被低温卤化物的络合物分解，并流入高温卤化物中重新发生络合反应。此过程中，氨的低温卤化物络合物的分解反应为吸热反应，可以吸收环境中的热量，并可以在此时将低温卤化物与车载电池仓换热进行动力电池的辅助冷却。同时，高温卤化物的络合反应为放热反应，其反应焓会释放到电动汽车车厢内，并在冬季起到热泵的作用。

因此，应用本原理的热化学储能型电动汽车热泵在行驶途中几乎可认为是“0 能耗”（仅小部分电力用于电磁阀的控制，即阀门开度调整）。同时，从理论上讲，本系统的循环吸附

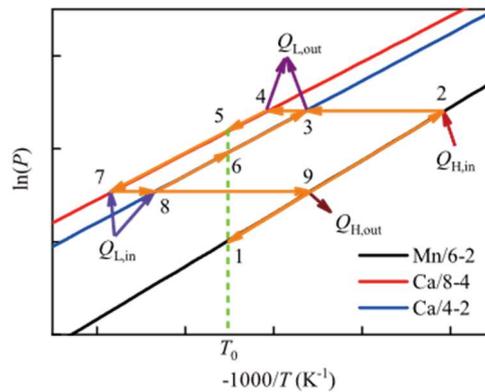
能力不会像锂电池的循环 SOC 那样持续下降，而是可以认为是一个固定的常数不存在随着使用过程的衰减，这也可以更好的适应电动汽车可能出现的长期持续性的储能。

2.2 热化学再吸附循环工作原理

为确保热化学再吸附反应中的两种卤化物在同一温度下存在较大的压力差，以驱动上述热泵络合反应模式的顺利快速进行，热化学再吸附的工质对一般由两种不同类型的卤化物组成。一般而言，常用的卤化物可以相对的分以下三种不同类型的卤化物^[28]：

- (1) 高温卤化物：主要包括了氯化锰等。
- (2) 中温卤化物：主要包括了氯化钙和氯化锶等。
- (3) 低温卤化物：主要包括了氯化铵、溴化钠和氯化钡等。

由于氯化锰/氯化钙工质对所具有的高稳定性、良好的对环境的适应能力和其适宜产业化的较低的成本，而被优选为本热泵的工质对^[29]，在此组工质对中，氯化锰为相对的高温卤化物，氯化钙为相对的低温卤化物。针对氯化锰/氯化钙工质对的 Clapeyron 图如图 2-2 所示。



1,5,6:环境温度下的状态点; 2: $MnCl_2$ 分解再生状态点;

3,4: $CaCl_2$ 络合状态点; 7,8: $CaCl_2$ 分解状态点; 9: $MnCl_2$ 络合状态点

图 2-2 $MnCl_2/CaCl_2$ 工质对的 Clapeyron 图

在图 2-2 中，高温卤化物氯化锰对应于名为 $MnCl_2/6-2$ 的线，其中 6-2 表示了 1 mol 的氯化锰的最小和最大配合氨的摩尔数为 2 mol 和 6 mol。低温卤化物氯化钙的解吸过程可以分为两个阶段，分别显示为 $CaCl_2/8-4$ 的线和 $CaCl_2/4-2$ 的线，8-4 和 4-2 分别表示了 1 mol 的氯化钙两个解吸阶段内的最小和最大配合氨的摩尔数分别为 4 mol 和 8 mol 以及 2 mol 和 4 mol。在图 2-2 中， $Q_{H,in}$ 是高温卤化物氯化锰的氨络合物分解反应的吸热量（由电动汽车充电时市政电力系统驱动电加热棒产生的加热量提供）， $Q_{L,out}$ 是低温卤化物氯化钙络合反应的放热量（用于冬季电动汽车充电时预热车载动力电池）， $Q_{L,in}$ 是低温卤化物氯化钙的氨络合物分解反应的吸热量（用于冬季电动汽车运行时辅助电池降温的热量）， $Q_{H,out}$ 是高温卤化物氯化锰络合反应的放热量（用于冬季电动汽车运行时车厢内的采暖升温）。本系统的具体的工作流程如下所述：

- (1) 高温卤化物分解再生反应模式：

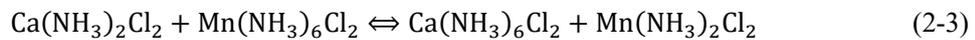
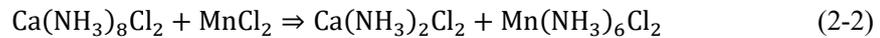
用电加热器将高温卤化物反应器从温度 T_0 的点 1 加热到点 2，此时氨和氯化锰的氨络合物在高温卤化物反应器中发生分解反应，氨在压力驱动下进入低温卤化物反应器中与氯化钙进行络合反应。低温卤化物反应器温度会从 T_0 的点 6 升高到点 3，此过程中释放出的热量并将其用于电动汽车动力电池充电时的预热。随着反应的持续进行，低温卤化物反应器将

达到络合反应的饱和状态（即处于点 4 处），此时可认为络合反应完成。之后，停止加热电加热棒，关闭电磁氨阀，分离两个反应器，将两个反应器的温度均通过自然对流降至 T_0 。

(2) 热泵络合反应模式：

车辆运行途中，打开电磁氨阀，接通两个反应器，由于点 5 和点 1 之间的压力差的存在，氨和氯化钙的氨络合物在低温卤化物反应床中发生分解反应，并在高温卤化物反应床中与氯化锰发生络合反应。在此过程中，氯化钙的氨络合物的分解反应的反应焓会导致低温卤化物反应床温度降低，产生制冷效果（点 7 和点 8），并用于辅助冷却电动汽车运行时持续发热升温的车载动力电池。同时，高温卤化物反应器中氨和氯化锰的络合反应的反应焓会使得高温卤化物反应器温度升高，产生热泵效果（点 9）。

氯化锰/氯化钙工质对的络合反应/分解反应方程式如式 2-1 到式 2-3 所示。式 2-1 用于初始的低温卤化物反应器的充氨过程，式 2-2 用于初始的低温卤化物反应器向高温卤化物反应器的氨的转移过程，式 2-3 用于高温卤化物反应器与低温卤化物反应器的热化学再吸附循环过程。



可以看出，如式 2-1 和式 2-3 所示的 8 mol 氨分子中只有 4 mol 可以参与到热化学再吸附循环中，即本反应的循环吸附量为 4 mol/mol。两种卤化物的最佳质量比关系由系统初始充氨过程决定，即可以由式 2-2 推出，其中由氯化钙分解的氨分子被氯化锰完全络合，从而得到式 2-4。

$$\frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} \times (8 - 2) = \frac{m_{\text{MnCl}_2}}{M_{\text{MnCl}_2}} \times (6 - 0) \Rightarrow \frac{m_{\text{MnCl}_2}}{m_{\text{CaCl}_2}} = 1.13 \quad (2-4)$$

2.3 热化学反应器单元管尺寸设计

基于热化学再吸附原理的反应器设计中，最重要的就是优化两个卤化物反应器的反应匹配性与相互协调性，即上述高温卤化物反应器和低温卤化物反应器当中的卤化物填充质量比。由于卤化物反应器是由一系列相同的模块化设计的卤化物反应器单元管组成，因此两种反应器单元管之间的卤化物质量比就显得尤为重要，并可以将其视为热化学反应器单元管尺寸设计的核心参数。

为了防止高温卤化物反应器单元管中的电加热过程中产生的大量不可避免的漏热量，也为了优化系统与空气之间的换热性能，本设计放弃了最常使用的缠绕在高温卤化物反应器单元管外壁的伴热带作为加热源，而是采用了可以放置于高温卤化物反应器单元管的中心位置的电加热棒作为加热源。同时，基于卤化物与氨气的络合反应与分解反应的传质方面的考虑，可以得到高温卤化物反应器单元管和低温卤化物反应器单元管详细的基本设计要求指标参数，如表 2-1 所示。

表 2-1 高温卤化物反应器单元管和低温卤化物反应器单元管的设计要求详述

反应器单元管名称	工质	电加热棒	传质通道位置	理论质量比
高温卤化物反应器单元管	MnCl ₂	有	中层三个	113
低温卤化物反应器单元管	CaCl ₂	无	中心一个	100

设计所采用的电加热棒为贝斯特五金公司所生产的某款最大加热功率为 1 kW（+0.05 kW，-0.1 kW）的单头电加热棒，其直径为 12 mm（+0 mm，-0.2 mm），长度为 350 mm（+2 mm，-2 mm），最高加热温度为 300°C。每根高温卤化物反应器单元管中心处均放置有内径

为 12 mm，外径为 16 mm 的无缝钢管作为电加热棒与高温卤化物的换热管，换热管内放置上述电加热棒（其外部均匀涂上导热系数大于 4.15 W/(m×K) 的青梅银硅脂导热膏）。为综合优化高温卤化物反应器单元管的传热传质效果，由于吸附剂中心处需要安装电加热棒的换热管，同时兼顾高温卤化物反应器单元管外部与空气的换热情况，故三根传质通道需要均匀等分的放置于吸附剂中心夹层处，具体布置如图 2-3a 所示。低温卤化物反应器采用低温卤化物反应器单元管，综合考量整体设计的成本与传热传质需求，而且不存在中心处的电加热棒换热管，因此这里采用较为简洁的设计方案，即其中心处直接放置单根传质通道，如图 2-3b 所示。

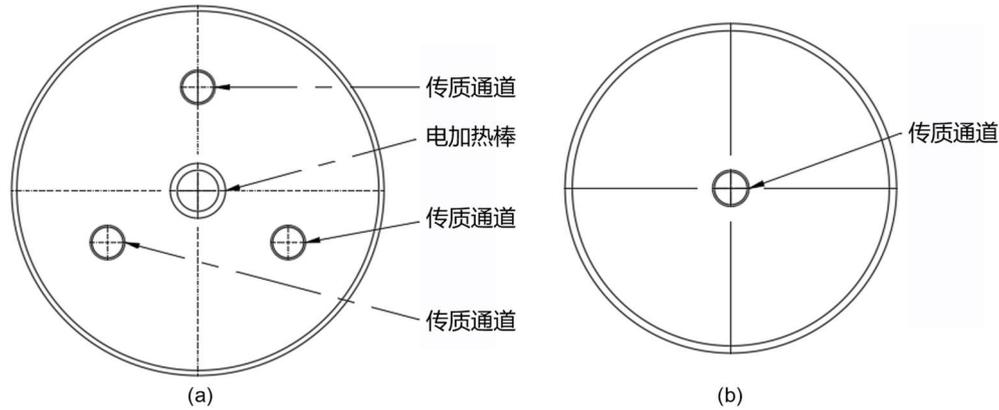


图 2-3 反应器单元管结构 (a)高温卤化物反应器 (b)低温卤化物反应器

根据前期研究成果，为提高吸附剂单位质量/体积的储能密度，卤化物与硫化膨胀石墨的质量比优选为 6:1。同时，高温卤化物反应器单元管中吸附剂的填充密度为 600 kg/m³，低温卤化物反应器单元管的填充密度为 800 kg/m³。基于加工厂家提供的 304 无缝钢管的相关参数，可分别得到针对高温卤化物反应器单元管与低温卤化物反应器单元管的设计计算结果分别如表 2-2 和表 2-3 所示。

表 2-2 高温卤化物反应器单元管设计参数

型号	管长 370 mm，吸附剂高度 350 mm，加热棒壁面 12 mm， 加热棒换热管壁厚 2 mm，传质通道外径 10 mm，传质通道内径 9 mm			
	外径/mm	壁厚/mm	金属质量/kg	吸附剂质量/kg
H1	68	1.5	1.42	0.60
H2	76	1.5	1.56	0.79
H3	89	2	2.19	1.10
H4	95	2	2.33	1.27
H5	108	1.5	2.15	1.73

表 2-3 低温卤化物反应器单元管设计参数

型号	管长 370 mm，吸附剂高度 350 mm，传质通道外径 10 mm， 传质通道内径 9 mm			
	外径/mm	壁厚/mm	金属质量/kg	吸附剂质量/kg
L1	68	1.5	1.08	0.91
L2	76	1.5	1.22	1.15

型号	管长 370 mm, 吸附剂高度 350 mm, 传质通道外径 10 mm, 传质通道内径 9 mm			
	外径/mm	壁厚/mm	金属质量/kg	吸附剂质量/kg
L3	89	2	1.84	1.57
L4	95	2	1.98	1.80
L5	108	1.5	1.81	2.40

基于表 2-2 和表 2-3 中的数据, 可以求得高温卤化物反应器单元管中吸附剂与低温卤化物反应器单元管中吸附剂的质量比。由于两种卤化物与膨胀硫化石墨的质量比均为 6:1, 故此吸附剂质量比等于吸附剂内部所含卤化物的质量比, 可得表 2-4。

表 2-4 高温卤化物反应器单元管与低温卤化物反应器单元管组合质量比

型号	H1	H2	H3	H4	H5
L1	0.67	0.87	1.21	1.40	1.90
L2	0.53	0.68	0.96	1.11	1.50
L3	0.39	0.50	0.70	0.81	1.10
L4	0.34	0.44	0.61	0.71	0.96
L5	0.25	0.33	0.46	0.53	0.72

根据表 2-4 和式 2-4 的计算结果, H3 与 L1 的组合、H4 与 L2 的组合和 H5 与 L3 的组合是具有相当大的优势的, 针对于两种卤化物反应器单元管的进一步优选如表 2-5 所示。

表 2-5 H3 与 L1 的组合、H4 与 L2 的组合和 H5 与 L3 的组合对比

型号	金属总质量/kg	吸附剂总质量/kg	吸附剂质量/金属质量
H3 和 L1	3.27	2.01	0.61
H4 和 L2	3.54	2.42	0.68
H5 和 L3	4.00	3.29	0.82

在金属总质量方面, H5 与 L3 的组合比 H3 与 L1 的组合和 H4 与 L2 的组合分别高了 22.28% 和 12.72%。在吸附剂质量方面, H5 和 L3 的组合比 H3 和 L1 的组合和 H4 和 L2 的组合分别高了 64.10% 和 35.87%。从吸附剂质量和金属质量之比的角度可见, H5 和 L3 的组合比 H3 与 L1 的组合和 H4 与 L2 的组合分别高了 20.54% 和 34.20%。综合考虑电动汽车的大规模储能的需求和金属热容量的消耗, 优选了 H5 与 L3 的卤化物反应器单元管的组合, 继续进行后续设计研究。

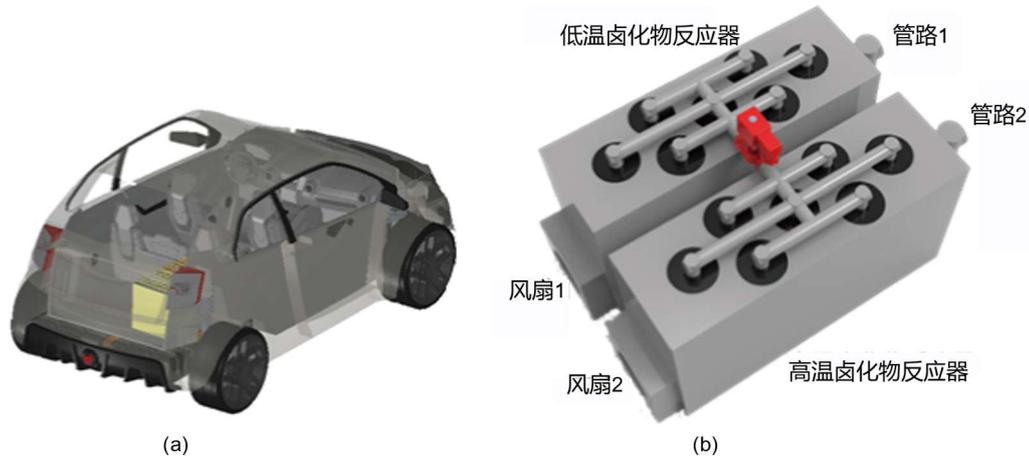
2.4 热化学储能型电动汽车热泵的安装设计

针对电动汽车的特殊工况, 并参考了包括电动汽车车载电池和燃油汽车车载压缩天然气瓶在内的一些车载储能单元的安装位置, 本文分析并且对比了两种可能的热化学储能型电动汽车热泵的潜在安装位置。

第一个位置是包括电动汽车动力电池在内的车载储能单元常用的电动汽车底盘下方的位置。但是, 对于小型车此处空间极其有限, 也不可避免的会在电动汽车行驶途中与路面凸起处在颠簸的情况下产生碰撞, 从而极易导致管道当中的氨气大规模泄漏, 使得本热泵由于

制冷剂不足而且内部混入空气等不溶性气体而导致系统各项性能衰减。同时，出于车载动力电池的安全性的考虑，电动汽车底盘位置已经安装了对热量及其敏感的电动汽车的车载动力电池，从而不宜近距离安装可以达到甚至超过 100°C 的本系统，以防导致动力电池的热失衡引发动力电池性能衰减，甚至动力电池自燃对车上人员的人身安全和财物安全造成极大的威胁。

第二个位置则是燃油汽车车载压缩天然气瓶常用安装位置，即电动汽车的后备箱中。对于小型电动汽车而言，其体积通常为 400-600 L 足以容纳与车辆匹配的热化学储能型电动汽车热泵。同时，由于本热泵的耐热性远好于车载压缩天然气瓶，而且体积也与之相当。因此，借鉴车载压缩天然气瓶的安装与市场应用经验，本热泵在此位置下的安装位置如图 2-4a 所示。



管路一连接至电动汽车电池仓热管理系统；管路二连接至传统电动汽车空调系统供风管路
图 2-4 热化学储能型电动汽车热泵 (a)车辆安装示意图 (b)系统设计图

如图 2-4b 所示的系统设计图，两个卤化物反应器的进气口通过空气净化装置与风扇和环境空气相连。高温卤化物反应器的出风口与传统电动汽车空调系统供风管路相连，而低温卤化物反应器的出风口与与电动汽车电池热管理系统相连接，并可以随时和车辆尾气管的排气系统进行切换。

2.5 热化学储能型电动汽车热泵的性能计算公式

对于电动汽车使用市政电力系统充电的过程中的低温卤化物反应器，可用于预热电动汽车车载三元锂电池的热量主要为除去金属与吸附剂的显热后的低温卤化物与氨的络合反应释放的热量，如式 2-5 所示。

$$Q_{L,out} = \frac{m_{CaCl_2}}{M_{CaCl_2}} \Delta x_{CaCl_2} \Delta H_{CaCl_2,sor} - (m_{L,metal} c_{metal} + m_{L,ad} c_{ad})(T_{cha} - T_{amb}) \quad (2-5)$$

式中 m_{CaCl_2} 是每根低温卤化物反应器单元管中氯化钙质量（取值为 1342.4 g）； M_{CaCl_2} 是氯化钙的摩尔质量（取值为 111 g/mol）； Δx_{CaCl_2} 是氯化钙的摩尔循环吸附量（取值为 4 mol/mol）； $\Delta H_{CaCl_2,sor}$ 是氯化钙与氨吸附过程的反应焓（取值为 41013 J/mol）； $m_{L,metal}$ 和 $m_{L,ad}$ 分别是每根低温卤化物反应器单元管的金属质量与其中的吸附剂质量（分别取值为 1.84 kg 和 1.57 kg）； c_{metal} 和 c_{ad} 分别是金属比热容（304 钢）与吸附剂比热容（分别取值为 500 J/(kg×K) 和 579 J/(kg×K)）； T_{cha} 是电动汽车车载三元锂电池充电时最佳温度（15-35°C，取值为 25°C）^[30]； T_{amb} 是环境温度（取值为 5°C）。

车辆运行中的低温卤化物反应器的冷量输出主要为减去金属与吸附剂的显热的影响后的低温卤化物的氨络合物的分解反应吸收的热量，如式 2-6 所示。

$$Q_{L,in} = \frac{m_{CaCl_2}}{M_{CaCl_2}} \Delta x_{CaCl_2} \Delta H_{CaCl_2,des} - (m_{L,metal} c_{metal} + m_{L,ad} c_{ad})(T_{bat} - T_{amb}) \quad (2-6)$$

式中 $\Delta H_{CaCl_2,des}$ 是氯化钙与氨解吸过程的反应焓（取值为 41013 J/mol）； T_{bat} 是电动汽车车载三元锂电池的最佳运行温度（15-35°C，取值为 25°C）^[30]。

同时，对于电动汽车运行中的高温卤化物反应器的热量输出主要为减去金属与吸附剂的显热的影响后的高温卤化物与氨的络合反应释放的热量，如式 2-7 所示。

$$Q_{H,out} = \frac{m_{MnCl_2}}{M_{MnCl_2}} \Delta x_{MnCl_2} \Delta H_{MnCl_2,sor} - (m_{H,metal} c_{metal} + m_{H,ad} c_{ad})(T_{hp} - T_{amb}) \quad (2-7)$$

式中 m_{MnCl_2} 是每根高温卤化物反应器单元管中氯化锰质量（取值为 1479.3 g）； M_{MnCl_2} 是氯化锰的摩尔质量（取值为 125.84 g/mol）； Δx_{MnCl_2} 是氯化锰的摩尔循环吸附量（取值为 4 mol/mol）； $\Delta H_{MnCl_2,sor}$ 是氯化锰与氨的反应焓（取值为 47416 J/mol）； $m_{H,metal}$ 和 $m_{H,ad}$ 分别是每根高温卤化物反应器单元管的金属质量与其中的吸附剂质量（分别取值为 2.15 kg 和 1.73 kg）； T_{hp} 是热化学储能型电动汽车热泵的制热温度（取值为 40°C）。

此外，系统的实际输入能量 $Q_{H,in}$ 可以根据电加热棒的加热时间与加热功率来计算，由此可以算得不同加热时间条件下的各模式的 COP，如式 2-8 所示。

$$COP = \frac{\int (hA) \Delta T dt}{W_{heater} t_{heater}} \quad (2-8)$$

式中 h 是表面换热系数（kW/(m²×K)）； A 是反应器的换热表面积（m²）； ΔT 是反应器的换热温差（K）； t 是系统各模式下运行的时间（s）； W_{heater} 是电加热棒的加热功率（kW）； t_{heater} 是电加热棒的加热时间（s）。

基于前述分析，本反应的循环吸附量为 4 mol/mol。由此可以分别针对高温卤化物反应器和低温卤化物反应器进行分析。低温卤化物反应器由一系列型号 L3（内径为 85 mm，外径为 89 mm）的单元管组成，而高温卤化物反应器则由一系列型号 H5（内径为 105 mm，外径为 108 mm）而内部有一个 1 kW 的电加热棒的单元管组成。

对于充电过程，每个高温卤化物反应器单元管（设定电加热棒的加热温度 T_{heater} 为 160°C）的显热为 322 kJ，解吸热为 2230 kJ，显热占比 12.6%。对于所使用的 1 kW 的电加热棒，大约需要 42 分钟就可以为高温卤化物反应器单元管提供足够的热量进行解吸，这一时间与现有的电动汽车快速充电时间（40~45 分钟）相匹配。同时对于此过程中的每个低温卤化物反应器单元管的显热为 37 kJ，吸附热为 1984 kJ，显热占比 1.8%。

对于车辆运行过程，每个高温卤化物反应器单元管显热为 73 kJ，解吸热为 2230 kJ，显热占比 3.3%，每个低温卤化物反应器单元管显热为 37 kJ，解吸热为 1984 kJ，显热占比 1.8%。

假设 1 小时的热泵制热量的输出是均匀的，在不产生热量损失的情况下，可达到 599 W。同样的假设条件下，电动汽车电池预热的功率可达到 541 W，而电动汽车运行时电池仓辅助冷却功率可达到 541 W。若本系统中的单元管数量以并联的方式安装并成套增加，由于其是相互独立反应的，则系统的热泵功率以及工作时间都将成倍数增加。

2.6 热化学储能型电动汽车热泵热力学分析

作为基于热化学再吸附循环的热泵，其循环热力学性能也是一个重要的参考指标。在热力学分析中，忽略管路的换热量与金属的热容量，仅仅考虑本热泵循环，故根据热力学第二定律有：

$$\Delta S_g = \Delta S - \Delta S_f \quad (2-9)$$

$$\Delta S_f = \frac{Q_{H,in}}{T_{heater}} - \frac{Q_{L,out}}{T_{cha}} + \frac{Q_{L,in}}{T_{bat}} - \frac{Q_{H,out}}{T_{hp}} \quad (2-10)$$

式中 ΔS 为热化学再吸附循环的熵变（由于本热泵循环为稳定的，而且熵为状态函数与过程无关，故取值为 0 kJ/K ）； ΔS_f 为热化学再吸附循环中换热量产生的总熵流（ kJ/K ）； ΔS_g 为热化学再吸附循环中的总熵产（ kJ/K ）。

由式 2-9 和式 2-10 不难得到本热泵循环过程当中的熵产为 0.998 kJ/K ，熵损失为 277.6 kJ ，占总熵量的 4.6% 。

2.7 本章小结

本章从热化学再吸附技术的角度，详细的拆解了热化学再吸附技术的两种相互交替的工作模式（高温卤化物分解再生反应模式和热泵络合反应模式），并将其与本系统所使用的两种卤化物（氯化锰和氯化钙）相结合，利用了 Clapeyron 图在理论上从其各项性能的角度分析了氯化锰/氯化钙工质对的应用优势。

在此基础上，结合加工厂家提供的 304 钢的无缝钢管在内的各项材料参数与两种卤化物与氨的热化学反应方程式，得到了最优的热化学再吸附反应的卤化物反应器单元管设计方案（H5 和 L3 型号的卤化物反应器单元管组合），并以此为基础在理论上着重分析了在两种工作模式下，高温卤化物反应器单元管和低温卤化物反应器单元管在反应过程中，所吸收或者所释放的热量、其显热和有效换热量，并提出了本热泵三种工作模式下的热效率（ COP ）的计算方法。此外，本章也从热力学第二定律的角度考虑了本热泵在热泵循环中的熵产和熵损失。

第三章 热化学储能型电动汽车热泵测试系统搭建与测试

3.1 热化学再吸附的吸附剂制作

根据前期研究，固化复合吸附剂的结合了化学吸附剂吸附解吸量大的优点，并很大程度的提高了化学吸附剂的传热传质特性^[41]。因此，热化学储能型电动汽车热泵采用了基于氯化锰或者氯化钙的固化复合吸附剂。这两种吸附剂的详细制备过程（以氯化锰为例），如图 3-1 所示。

首先，将称重后的对应卤化物均匀溶解在适量水中，制成卤化物水溶液。之后，将膨胀石墨（ENG-TSA, Expanded Nature Graphite Treated with Sulfuric Acid）添加到溶液中，并均匀混合。根据之前的研究成果^[41]，为提高吸附剂单位质量/体积的储能密度，卤化物与硫化膨胀石墨的最优质量比为 6: 1。均匀混合之后，将物料放入恒温电烘箱中以 160°C 的温度恒温烘干 12 小时。然后，将其放入设计好的吸附剂压制模具中，并放置于液压机中加压成型。最后将固化复合吸附剂脱模后转移至对应的卤化物反应器中。其中，高温卤化物反应器中固化复合吸附剂的填充密度为 600 kg/m³，高温卤化物反应器中固化复合吸附剂的填充密度为 800 kg/m³。

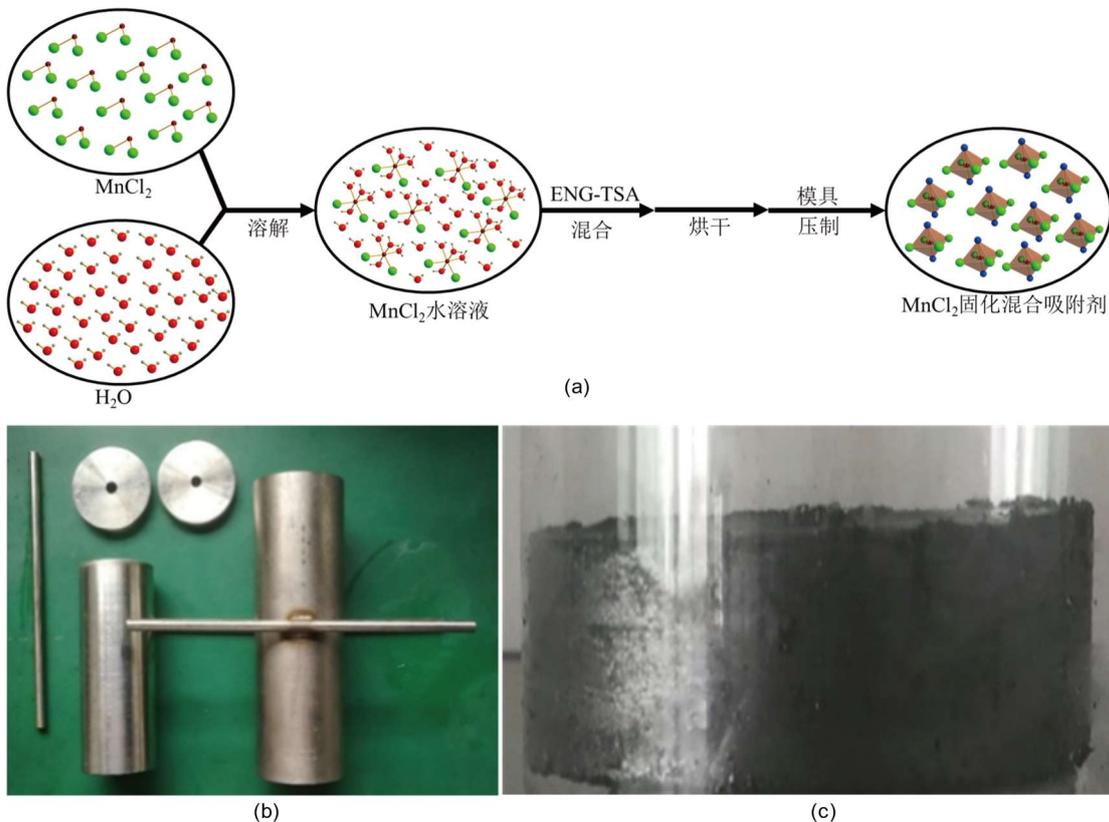


图 3-1 固化复合吸附的制备 (a)以氯化锰为例的制备过程 (b)压制模具 (c)制成的固化复合吸附剂

3.2 热化学储能型电动汽车热泵的测试系统搭建

为测试热化学储能型电动汽车热泵所采用的氯化锰/氯化钙工质对的工作性能，本文设计并搭建了一个热化学储能型电动汽车热泵的测试系统，如图 3-2 所示。



图 3-2 热化学储能型电动汽车热泵的实验测试单元 (a)理论图 (b)实际图

该测试系统的主要组成部分包括：两个绝热的温度控制箱，一个高温卤化物反应器单元管，一个低温卤化物反应器单元管以及连接两种卤化物反应器单元管的一套适用管路。该管路中主要包括了两个氨用阀门，两个量程为 0-1.6 MPa，精度等级为 0.5%FS 的压力传感器，一个量程为 0-1.6 MPa 压力表和一个充氨接口。其中压力表用于直观的显示实验测试单元管路内的压力情况，压力传感器 1 可用于记录高温卤化物反应器单元管内的压力，压力传感器 2 可用于记录低温卤化物反应器单元管内的压力，两个卤化物反应器单元管和两个绝热的温度控制箱内分别安装有热电偶传感器用于记录该处温度信号。此外，充氨口可用于对实验测试单元进行抽真空操作和充注氨气的操作。

3.3 热化学储能型电动汽车热泵实验测试单元测试步骤

在实验保压测试之后，打开针阀，将两个卤化物反应器单元管一并从充氨口处接真空泵抽为真空状态，之后关闭针阀并从充氨口处向低温卤化物反应器单元管中充入足量的氨，充氨完成之后关闭充氨口球阀。此后的具体实验步骤如下所述：

(1) 保持球阀处于关闭状态，并打开针阀，以进行氨从低温卤化物反应器单元管到高温卤化物反应器单元管的热化学再吸附过程，并用于车辆运行时电动汽车电池仓的降温和热泵热量输出。在此阶段，通过调节针阀的开度，让低温卤化物反应器单元管的制冷量和高温卤化物反应器单元管的制热量尽可能平稳均匀输出。

(2) 打开电加热棒和针阀，以进行加热高温卤化物反应器单元管进行吸附剂的分解再生过程。氨在高温卤化物反应器单元管中被氯化锰完全分解并与低温卤化物反应器单元管中的氯化钙完成络合反应之后，然后关闭电加热棒和针阀，从而完成本阶段。两个卤化物反应器单元管通过逐渐自然降温至环境温度下。

(3) 在不同的实验工况条件下重复上述两个实验步骤，并使用数据采集卡进行数据采集。

3.4 本章小结

本章主要针对热化学储能型电动汽车热泵的实验台加工和具体的实验方案进行了详细、完整的阐述，主要包括以下几个方面：

(1) 提出了完善的、可行的热化学储能型电动汽车热泵所使用的固化复合吸附剂的制备方案与流程，优化了两种卤化物反应器中吸附剂的卤化物与硫化膨胀石墨的质量比和吸附剂的密度。

(2) 利用三维建模的方式完成了热化学储能型电动汽车热泵的系统设计，完成了整个实验测试单元的压力传感器和压力表选型，并完成了实验测试单元的加工。

(3) 基于热化学储能型电动汽车热泵的实验测试单元进行了与之配套的实验流程设计，并将其用于测试并验证热化学储能型电动汽车热泵的各项性能。

第四章 实验性能分析

4.1 实验测试结果与性能分析

高温卤化物反应器单元管内的电加热棒的加热电压通过 3 kW 额定功率的可调压电源设定为 110 V，此时其加热功率为 250 W。为了确保数据的准确性和可靠性，分别选择了 70 min，90 min，110 min 和 130 min 的加热时间进行了等时间间隔的重复实验。具体的实验数据结果如图 4-1 所示。根据实验数据，模拟热泵模式下低温卤化物反应器的反应温度为 20-26°C，可以满足模拟电池仓冷却与热泵联供工况的实验要求。

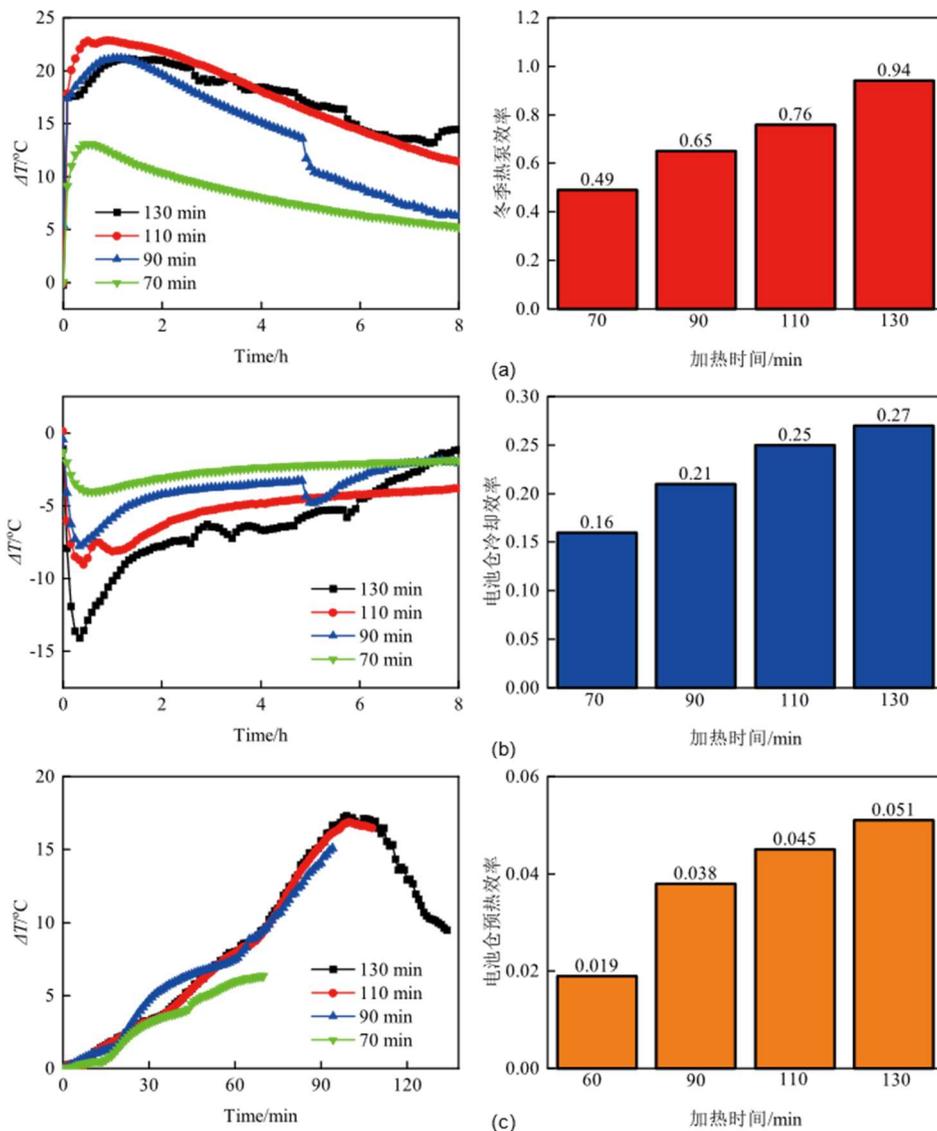


图 4-1 在 250 W 的加热功率下不同加热时间下电动汽车各应用情况下的输出温差与 COP (a)热泵工况 (b)电池仓运行降温工况 (c)电池仓充电预热工况

如图 4-1 所示, 电加热棒加热时间为 130 min 时, 整个系统的热泵工况的 COP 最高, 在此条件下高温卤化物反应器单元管中与氯化锰络合的氨可以完全分解, 并进入低温卤化物反应器单元管中与氯化钙完成络合反应。如果加热时间小于 130 min, 则由于氨的分解反应不能完全进行, 从而导致实际的循环吸附量达不到设计的 4 mol/mol, 则这三种加热时间 (70 min, 90 min 和 110 min) 的工况下的可利用的反应热量减少, 从而使得各项 COP 均减小。

实验数据表明, 热泵效果要远好于电池仓冷却效果和电池仓预热效果。原因主要是在循环吸附量相同的情况下, 由于热泵制热量式通过高温卤化物的反应焓来输出的, 而电池仓冷却的制冷量和电池仓预热的制热量则是通过低温卤化物的反应焓来输出的。而这两种卤化物的反应焓之比为:

$$\frac{\Delta H_{\text{MnCl}_2, \text{sor}}}{\Delta H_{\text{CaCl}_2, \text{des}}} \approx 1.16 > 1 \quad (4-1)$$

式中 $\Delta H_{\text{MnCl}_2, \text{sor}}$ 是氯化锰的反应焓为 47416 J/mol; $\Delta H_{\text{CaCl}_2, \text{sor}}$ 是氯化钙的反应焓为 47416 J/mol。由于氯化锰的反应焓比氯化钙的反应焓要大, 热泵效果毫无疑问的会好于电池仓冷却效果和电池仓预热效果。

另一方面, 由于电池预热过程中会有温度极高的来自于电加热后的高温卤化物反应器单元管的氨气的显热的影响, 电池预热过程当中低温卤化物反应器单元管的变化温差会略高于电池仓冷却过程当中低温卤化物反应器单元管的变化温差。但是, 由于电池预热过程与反应材料的分解再生反应同步开始和终止的特点, 导致了电池预热过程的热量不能完全被使用, 使得电池仓预热效果会明显低于电池仓冷却的效果。此外, 随着反应的持续进行, 反应速度逐渐下降, 也由于温度升高使得显热量和漏热量逐渐增大, 从而导致电池仓预热过程中温差在充电的中后期逐渐下降。

4.2 热化学储能型电动汽车热泵装车体积分析

如前文所述, 热化学储能型电动汽车热泵放置于电动汽车的后备箱之中。低温卤化物反应器络合反应所放出的反应热与从高温卤化物反应器中流入的氨所带来的热量用于电动汽车充电时的电池仓预热, 分解反应所吸收的反应热用于电动汽车运行时的电池仓辅助冷却, 而高温卤化物反应器络合反应所放出的反应热用于电动汽车的车厢内制热。

以亚热带地区为例, 对本系统的相关应用性能进行了分析, 冬季亚热带地区的平均气温一般为 2°C。热泵总制热量与单元管数量之间的具体关系如式 4-2 所示。

$$Q_{\text{heat}} \leq 0.5 \times n_{\text{heat}} \times t_{\text{heater, max}} \times W \times COP_{\text{win, max}} \quad (4-2)$$

式中 Q_{heat} 是电动汽车冬季运行时的总负荷 (kJ); n_{heat} 是满足热泵工况条件下高温卤化物反应器与低温卤化物反应器中单元管根数之和的最小值 (根); $t_{\text{heater, max}}$ 是电加热棒的最大加热时间 (s); W 是电加热棒的加热功率 (kW); $COP_{\text{win, max}}$ 是热化学储能型电动汽车热泵的最大 COP (取值为 0.94)。

考虑到卤化物反应器的自身体积和与之配套的换热空间和管路空间, 平均每根卤化物反应器单元管的所占的空间约为 4 L。由此可得, 热化学储能型电动汽车热泵的总体积与单元管总管数的关系, 如式 4-3 和图 4-2 所示。

$$V = 4 \times n_{\text{heat}} \quad (4-3)$$

式中 V 是考虑换热空间后的热化学储能型电动汽车热泵的总体积 (L)。

此外, 热化学储能型电动汽车热泵的制热能力、电池热管理能力与单元管总管数之间的关系, 也如图 4-2 所示。

以上海地区的冬季温度情况为背景, 结合电动汽车平均车速 60 km/h 为例, 针对选取的某 116 马力的纯电动汽车进行本热泵的安装匹配, 其所需的的热泵功率约为 3176 W^[31], 为保证本系统的可靠性和对极端情况的适应性, 设计匹配的热泵功率选定为 3.5 kW。对于该

车辆 300 km 的续航里程，该车辆的常规行驶时间约为 5 小时。因此，所需的总制热量为 17.5 kW。根据图 4-1、图 4-2、式 4-2 和式 4-3，冬季热泵系统最少需要 70 根单元管，体积为 280 L。

受限于电动汽车尾箱的容积大小，单元管的总管数必须少于 150 根（与之相对应的热化学储能型电动汽车热泵的体积约为 600 L）。因此，冬季热泵系统的尺寸设计是可行的。

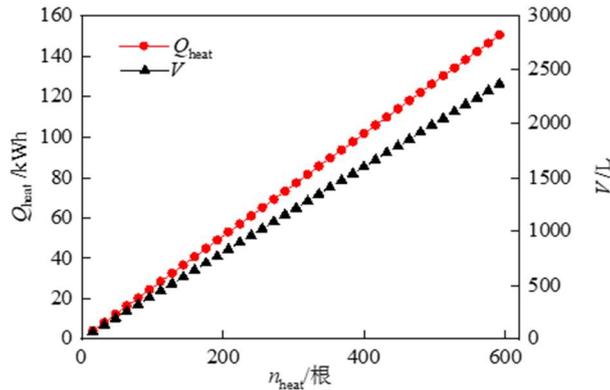


图 4-2 热泵制热能力、单元管总管数与体积的关系

4.3 与现有电动汽车制热系统的性能对比研究

由于热化学储能型电动汽车热泵可以代替现有的电动汽车压缩式热泵，因此它们之间的性能比较就显得尤为重要了。对于现有的电动汽车压缩式热泵而言，其效率主要受两部分因素的影响，一是车载电池的充放电效率，二是压缩式热泵自身的热效率。通常而言，电动汽车车载动力电池为三元锂电池，其充放电时，三元锂电池的最终平均充放电效率为 85%。因此，根据式 4-4 计算了传统压缩式电动汽车热泵的实际循环热效率。

$$COP' = COP \cdot \eta_{\text{cha}} \cdot \eta_{\text{dis}} \quad (4-4)$$

式中 COP' 是电动汽车传统压缩式热泵的实际循环热效率； COP 是电动汽车传统压缩式热泵的理论标定循环热效率； η_{cha} 是电动汽车车载三元锂电池的平均充电效率（取值为 85%）； η_{dis} 是电动汽车车载三元锂电池的平均放电效率（取值为 85%）。

当前的电动汽车加热系统主要是蒸汽压缩式空调系统^[3,32]。对于此系统， COP 为 0.8-1.2，由式 4-4 计算的 COP' 为 0.578-0.867。此外，在冬季热泵运行时，某些工况下需要正温度系数半导体（PTC, Positive Temperature Coefficient）辅助加热，即热电制冷系统，由于其不可逆程度较高，其循环热效率远远低于蒸汽压缩式热泵系统^[33]，这将进一步降低传统电动汽车冬季热泵的实际循环热效率。

对于热化学储能型电动汽车热泵而言，由于在行驶过程中除了少量的氨用电磁针阀的调节耗电之外系统的功耗几乎为零，因此可以忽略车载三元锂电池的耗电量及其充电和放电过程中产生的不可逆的能量损失。因此，冬季的热泵热效率（ COP ）可以达到 0.94，与现有的压缩式热泵相比，提升幅度可达 8.4% 到 62.6%，而且可以在恶劣的环境中稳定地而且均匀地输出制热量，并可以有效地增加电动汽车的续航里程。

4.4 电动汽车续航里程提升研究

本热泵对于电动汽车的续航里程提升有着极大的帮助，可以很大程度上提升车辆在冬季的实用性，有助于其大规模的市场推广。在此部分的讨论中，忽略电动汽车电池性能由于包

括温度在内的各项因素导致的衰减，即认为其 SOC 恒为 100%。

4.4.1 基于热化学储能型电动汽车热泵系统

为了更好的从市场的角度出发分析热化学储能型电动汽车热泵对车辆续航里程的影响，本文调查了国内市场上销量较高的几款纯电动汽车，包括北汽新能源 EU260、吉利帝豪 EV300、荣威 EXR5、比亚迪 E6、特斯拉 Model S。仅以处于亚热带地区的上海地区为例，通过 An G^[14]的电动汽车续航里程理论计算模型（式 4-5 到 4-9）可以得到关于以上五款市场上热销的纯电动汽车的一系列数据。

$$PVC_c = v_a \frac{COP' c_b CVC}{v_a COP' c_b + Q_{c,max} CVC} \quad (4-5)$$

$$PVC_s = v_a \frac{c_b CVC}{v_a c_b + \varepsilon_w v_a m_s CVC} \quad (4-6)$$

$$m_s = \frac{Q_{c,max} PVC_s}{E_{sor} v_a} \quad (4-7)$$

$$M_a = m_s + m_0 \quad (4-8)$$

$$IVC = PVC_s - PVC_c \quad (4-9)$$

式中 v_a 是电动汽车定速续航里程测试速度（取值为 60 km/h）； c_b 是电动汽车车载三元锂电池的最大储存电量（kWh）； CVC 是电动汽车未启动传统压缩式热泵的续航里程（km）； $Q_{c,max}$ 是电动汽车冬季最大热负荷（kJ）； ε_w 是热化学储能型电动汽车热泵的重量系数； m_s 是热化学储能型电动汽车热泵的总质量（kg）； m_0 是电动汽车出厂时自身的总质量（kg）； M_a 是安装本热泵后的电动汽车的总质量（kg）； E_{sor} 是每千克吸附剂的储能密度（kJ/kg）； PVC_c 是电动汽车在传统压缩式热泵最大负荷工作下的续航里程（km）； PVC_s 是电动汽车在本热泵最大负荷工作下的续航里程（km）； IVC 是应用本热泵后电动汽车增加的续航里程（km）。

表 4-1 显示了传统压缩式热泵和热化学储能型电动汽车热泵对车辆冬季续航里程提升的比较。

表 4-1 亚热带地区压缩式热泵与热化学储能型电动汽车热泵续航里程的比较
(以上海为例)

车型	c_b/kWh	M/kg	PVC_c/km	PVC_s/km	IVC/km
A	41.4	1692	165.1~187.9	254.8	66.8~89.7
B	41.0	1723	179.6~207.4	292.1	84.7~112.5
C	48.3	1860	199.2~227.8	311.9	84.1~112.8
D	91.0	2481	309.7~345.6	437.9	92.2~128.2
E	90.0	2337	355.5~404.3	534.3	130.1~178.8

A: 北汽新能源 EU260; B: 吉利帝豪 EV300; C: 荣威 ERX5; D: 比亚迪 E6;
E: 特斯拉 Model S

从上表可以看出，本热泵可以将冬季电动汽车续航里程增加 66.8-178.8 km 不等，增加幅度可达 27%-63%。同时，在此基础上，可以测算得到电动汽车的单位载质量百公里电耗 λ ，如式 4-10 所示。

$$\lambda = \frac{100c_b}{PVC \times M} \quad (4-10)$$

将表 4-1 的数据带入上式可以得知，冬季使用传统压缩式热泵的电动汽车单位载质量百公里电耗为 6.47-15.84 Wh/(100km×kg)，而使用此热泵的电动汽车单位载质量百公里电耗为

4.58-9.60 Wh/(100km×kg), 比使用传统压缩式热泵的电动汽车单位载质量百公里电耗降低了26%-42%。此外, 根据2020年3月12日国家工业和信息化部和国家税务总局发布的《免征车辆购置税的新能源汽车车型目录》(第三十批), 可以用式4-10测算得到的纯电动汽车(乘用车)车型的单位载质量百公里平均电耗为8.81 Wh/(100km×kg), 其中最低值为海马汽车有限公司的HMA7000EBBEV型号纯电动汽车(通用名称:P7)的6.00 Wh/(100km×kg), 最高值为北京汽车制造厂有限公司的BJ7000UL41BEV型号纯电动汽车(通用名称:小猫)的15.43 Wh/(100km×kg)。由此可见, 本系统可以通过对于热泵系统的改进使得已经处于《免征车辆购置税的新能源汽车车型目录》中的车型的电动汽车单位载质量百公里电耗进一步降低, 可见本系统对于能耗降低的水平已经达国内领先水平。

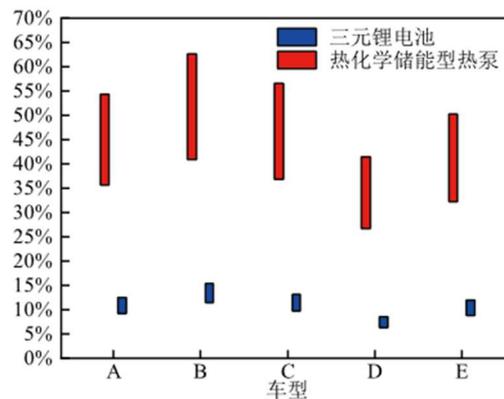
4.4.2 基于电动汽车车载三元锂电池

由于热化学储能型电动汽车热泵在车辆运行期间几乎不消耗车载三元锂电池的电能, 因此它可以很大程度的提升车辆续航里程。同样的, 如果采用具有与本热泵相同质量的车载三元锂电池来代替本热泵, 也可以一定程度上增加电动汽车的续航里程。为了比较热化学储能型电动汽车热泵和与之等重的三元锂电池对电动汽车续航里程性能提升程度, 本文使用了An G^[14]提出的电动汽车续航里程理论计算模型(如式4-5至4-9所示), 计算了之前选取的几款纯电动汽车的续航里程。此外, 利用宁德时代公布的三元锂电池的能量密度的数据, 更新了与本热泵等重的三元锂电池的能量计算方法, 如式4-11所示。

$$c_{b,new} = n \times m_u \times E_{CATL} + c_b \quad (4-11)$$

式中 $c_{b,new}$ 是三元锂电池的总电量(kWh); m_u 是每根高温卤化物反应器单元管和每根低温卤化物反应器单元管的平均重量(取值为1.76 kg); E_{CATL} 是宁德时代^[34]公布的车用三元锂电池(ELE8A3)的能量密度(取值为0.166 kWh/kg)。

因此, 上述计算模型中用 $c_{b,new}$ 代替 c_b 的结果如图4-3所示。



A: 北汽新能源 EU260; B: 吉利帝豪 EV300; C: 荣威 ERX5;
D: 比亚迪 E6; E: 特斯拉 Model S

图 4-3 冬季亚热带地区电动汽车续航里程提升比例 (以上海为例)

根据图4-3所示, 在电动汽车车辆总质量相同的条件下, 热化学储能型电动汽车热泵对电动汽车续航里程的提升比例远高于等重的三元锂电池对电动汽车续航里程的提升比例。在冬季, 本热泵提升电动汽车的续航里程是等重三元锂电池的3.6至4.8倍。

此外, 在考虑车辆长期运行所导致的反复多次的充放电循环后, 三元锂电池的SOC会不可避免的迅速衰减^[17-18], 特别是在低温充放电过程中^[16]。但是与之相反的是, 热化学储能型电动汽车热泵的循环吸附量不会下降并可以认为是一个常数, 因此其各项性能都是一个恒

定值，这是本热泵的另一优势。

4.5 电动汽车电池热管理性能的研究

电池热管理性能也是热化学储能型电动汽车热泵的一个重要的性能测试指标。三元锂电池是电动汽车上的三大核心技术（电池、电机、电控）之首，要求其有高密度、高功率密度。但是，其成本较高占整车成本的一半以上，并且国家政策补贴只针对电动汽车整车销售而三元锂电池单体并不享受政策上的价格补贴。因此，电动汽车车载三元锂电池的维护与更换式电动汽车制造的一大主要困境，为防止其老化并保证其性能的电动汽车电池热管理系统便有着重要的研究意义。针对电动汽车所采用的三元锂电池在低温下充电过程中 *SOC* 衰减问题，引入了朱志成^[35]通过实验数据拟合所提出的 *SOC* 随充电温度和充电市场变化的数学模型，如式 4-12 和 4-13 和图 4-4 所示：

$$SOC(T_{bat,cha}) = \frac{1336T_{bat,cha}+4379}{T_{bat,cha}^2+1279T_{bat,cha}+4477} \quad (4-12)$$

$$SOC(t_{cha}) = -3.26 \times 10^{-9}t_{cha}^2 + 6.868 \times 10^{-5}t_{cha} + 0.6362 \quad (4-13)$$

式中 *SOC* 为电动汽车三元锂电池当前剩余可用容量或电量与其额定容量或电量的百分比；*T*_{bat,cha} 为电动汽车充电时电池仓温度（℃）；*t*_{cha} 为电动汽车车载三元锂电池以 1/3 C 的恒定倍率充电的充电时长（s）。

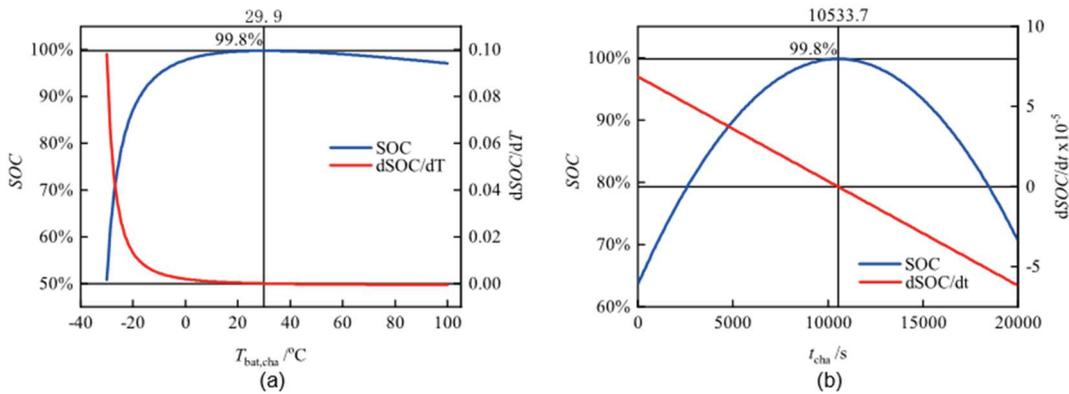


图 4-4 电动汽车三元锂电池 *SOC* 数学模型 (a)温度关系 (b)时间关系

因此，可以定义电动汽车车载三元锂电池的充放电效率的均值为 η ，并联立式 4-12 和式 4-13 可得具体计算公式，如式 4-14、式 4-15 与图 4-4、图 4-5 所示。

$$\eta = \frac{SOC}{\frac{t_{cha} \times \frac{1}{3}}{3600}} = 10800 \times \frac{1336T_{bat,cha}+4379}{T_{bat,cha}^2+1279T_{bat,cha}+4477} \div t_{cha}(T_{bat,cha}) \quad (4-14)$$

$$t_{cha}(T_{bat,cha}) = \frac{6.868 + \sqrt{(6.868)^2 - 1.304 \times 10^2 \left(\frac{1336T_{bat,cha}+43790}{T_{bat,cha}^2+1279T_{bat,cha}+4477} - 0.6362 \right)}}{6.52 \times 10^{-4}} \quad (4-15)$$

从图 4-4 和图 4-5 中可以发现，在本数学模型中，电动汽车的车载三元锂电池的最佳温度为 29.9℃，而在低温下充电时，电池的 *SOC* 所能达到的值十分有限，这极大程度的限制了电动汽车的续航里程。而本系统的预热功能可以有效地快速提高电动汽车车载三元锂电池的充电温度，并通过调节鼓风量从而调节低温卤化物反应器与电池仓的换热量，使电池仓温度维持在 30℃，以通过提升电池的整体 *SOC* 来提高电动汽车的续航里程。同时，本预热系

统采用的是热化学储能型电动汽车热泵在充电储能过程中产生的废热，更有利于节能减排。

而在车辆运行过程中，电动汽车车载三元锂电池的温度会由于接触电阻产热，焦耳热和电化学反应焓而快速上升^[36-37]，其温度过高会带来严重的安全隐患。因此，本系统可以在不额外耗能的基础上对电动汽车电池仓进行辅助冷却降温对电动汽车热管理系统有着重要意义。

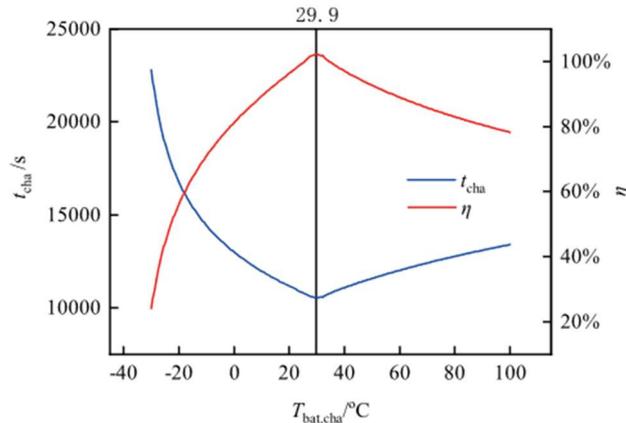


图 4-5 电动汽车三元锂电池充放电效率数学模型

4.6 经济性分析

从采用本系统可达到的长远效应来看，耗电量的节省可达到节能减排的生态效应，与此同时，配置此热泵可惠及拥有电动汽车的市民，从而达到一定的经济效益。

由 2019 年 1 月 31 日上海市经信委发布的数据显示，截至 2018 年底，上海电动汽车保有量达到 239784 辆。以上述 116 马力的电动汽车为标准计算，每台车装载各由 35 根高温卤化物反应器单元管和低温卤化物反应器单元管分别组成的高温卤化物反应器和低温卤化物反应器，每根高温卤化物反应器单元管加热耗费市政电力 0.54 kWh，35 根高温卤化物反应器单元管组成的高温卤化物反应器总耗电 18.9 kWh，而采用原有压缩式电动汽车空调系统达到上述设计的热化学储能型电动汽车热泵的制热量，按 COP 的平均值（取值为 0.7225）测算，平均每天耗电 24.22 kWh。若上海市电动汽车全部采用本系统，则上海市居民耗电量冬季平均每天可以减少 1275651 kWh，相当于冬季每天节省了 156.8 吨标准煤。

从汽车拥有者角度来看，由于电动汽车充电时间一般为夜间，故本系统耗费市政电能的时间也主要为夜间，而上海市民用夜间电价（22:00-次日 6:00）为 0.307 元/度。若仅以夜间充电计算电价，原有压缩式电动汽车空调系统冬季每日耗电 24.22 kWh，则平均每天总花费 7.44 元，平均每台车每日比使用本系统（5.80 元）贵了 1.63 元。按此测算，每位车主一个冬季（90 天）可节省 146.99 元，上海市所有电动汽车车主冬季总共可节省 3524.62 万元。

4.7 基于产品全寿命周期的分析

最近几年，随着资源的消耗，可持续发展与全寿命周期逐渐成为了影响工业设计的重要因素。从产品全寿命周期的角度来看，本产品有极大的优势，主要体现在以下三个方面：

（1）模块化的结构：热化学储能型电动汽车热泵主要可分为两个可拆卸的卤化物反应器模块、管路模块和电路模块。而且卤化物反应器模块是由一系列可拆卸可相互替换的卤化物反应器单元管组成，其连接方式简单易于维护替换，也有助于降低生成与维修的成本。在管路模块方面，主要有两个组成部分，空气换热模块和制冷剂管路模块。空气换热模块对于

同一车型可以实现在该车型内的通用化的设计方案,方便维护和替换。而在制冷剂管路模块方面,其结构为相同内径和外径的无缝钢管与氨用电磁阀焊接而成,两端为通用的活接接口与卤化物反应器相连接。最后在电路模块,针对不同电动汽车的热泵系统的电路和控制方面的硬件设施为相同的,有助于降低成本。

(2) 便捷的再制造:热化学储能型电动汽车热泵的再制造主要为卤化物反应器单元管的回收利用。由于系统内部在充注制冷剂(氨)之前进行了抽真空的操作,故内部不存在氧气、水蒸气和空气,而且管路选取为氨不易腐蚀的304钢,因此不会发生对卤化物反应器单元管钢材和氨用管路模块所用钢材的腐蚀作用。由于是纯氨环境,而且氨作为制冷剂不会被本热泵所消耗,因此制冷剂(氨)也可以被直接回收再利用。此外,两个卤化物反应器内部的主要由氯化锰和氯化钙组成的固化复合吸附剂也可以回收再利用。

(3) 环保的工质对:热化学储能型电动汽车热泵的工质主要为氯化锰/氯化钙与氨(R717)。氨作为清洁环保的制冷剂,其臭氧衰减指数(*ODP*, Ozone Depletion Potential)为0,温室指数(*GWP*, Global Warming Potential)为1,而现有的电动汽车热泵的常用制冷剂为三氟乙烷(R143a)和二氧化碳(R744)^[42,43],其*ODP*分别为0和0,*GWP*分别为756和1。这意味着氨和二氧化碳对温室效应的影响远比R134a对温室效应的影响要小。而且由于氨气有着特殊气味,如发生制冷剂泄漏,可以快速发现,并迅速做出处理。

4.8 本章小结

本章内容从热化学储能型电动汽车热泵测试系统的实验测试所得到的温差数据和各项*COP*的角度出发,针对本热泵市场化实际应用中的几个关键部分进行了系统的理论分析与计算。

(1) 热化学储能型电动汽车热泵在考虑管路体积和系统换热体积后的理论装车体积的核算。每根卤化物反应器单元管在考虑自身体积和管路体积的影响之后所占空间约为4L,而针对某116马力的电动汽车所需装车体积约为280L,可以满足该车辆的安装需求。

(2) 在考虑电动汽车车载三元锂电池充放电效率后的热效率的比较。本热泵的冬季的热泵热效率(*COP*)可以达到0.94,比现用压缩式热泵系统提高了8.4%到62.6%,而且具有更好的环境适应性,可以在恶劣的环境中稳定地而且均匀地输出制热量。

(3) 本热泵对于电动汽车续航里程提升的影响。在电动汽车续航里程提升的影响方面,主要考虑了有无装载本热泵造成的影响和装载本热泵和与本热泵等重的三元锂电池造成影响。装载本热泵可以使得电动汽车续航里程提升27%-63%,同时电动汽车单位载质量百公里电耗比使用传统压缩式热泵的电动汽车单位载质量百公里电耗降低了26%-42%,而且远低于《免征车辆购置税的新能源汽车车型目录》中的车型。而装载本热泵的电动汽车续航里程提升比例是装载等重三元锂电池的电动汽车续航里程提升比例的3.6至4.8倍。

(4) 电动汽车电池热管理性能的分析。电动汽车车载三元锂电池的效率对温度极其敏感,易受到温度的影响,而本热泵可以有效的利用废热对电池热管理系统供能。

此外,在此基础上还从经济的角度探究了本热泵的优势。若上海市电动汽车全部采用本系统,则上海市居民耗电量冬季平均每天可以减少1275651 kWh,相当于冬季每天节省了156.8吨标准煤,而针对每位车主一个冬季(90天)可节省146.99元。

在可持续发展的角度,本热泵也有着极大的优势。本热泵具备模块化的结构,便捷的再制造和环保的工质对等三大核心优势。

第五章 总结与展望

5.1 实验测试结果与性能分析

热化学储能型电动汽车热泵可以显著提高电动汽车的续航里程,并为电动汽车提供冬季的供暖能力,并得出以下结论:

(1) 根据上述实验,针对不同的 250 W 的电加热棒加热功率条件,选取了不同的加热时间条件对使用氯化锰/氯化钙工质对的热泵性能和电池热管理性能进行了实际实验台的测试,并得到热泵工况和电池热管理工况的温度变化数据和循环热效率(COP)。

(2) 在冬季,本热泵的实际制热效率可以达到 0.94,与现有压缩式热泵与 PTC 辅助加热系统相比提高了 8.4%到 62.6%,并且其对环境的良好适应性使得其可以在恶劣环境中稳定均匀的输出制热量。从而,实现最大程度的降低车辆运行中对车载动力电池的电能消耗,以大幅度提升车辆续航里程。而且,使用本系统所产生的续航里程提升比例在所选取的五款车型当中最高可达 63%,最多可达同等重量下的车载三元锂电池所提供的续航里程提升比例的 4.8 倍,电动汽车单位载质量百公里电耗最多可降低 42%使其远低于《免征车辆购置税的新能源汽车车型目录》中的车型。

(3) 本热泵系统可以在冬季时预热电动汽车车载三元锂电池,提升其整体温度,避免低温下充电导致的效率低下;本系统也可以在车辆运行过程中,辅助冷却车载三元锂电池防止其过热。本热泵有效的利用了废热资源,极大可能的实现了节能环保的目标。

(4) 本热泵可以极大程度的节约能源,合理的利用市政电力系统的峰谷电压,有助于电动汽车的市场推广。从经济的角度来探究本热泵的优势可知,若上海市电动汽车全部采用本系统,则上海市居民耗电量冬季平均每天可以减少 1275651 kWh,相当于冬季每天节省了 156.8 吨标准煤,而针对每位车主一个冬季(90 天)可节省 146.99 元。从可持续发展的角度,本热泵也有着极大的优势。本热泵具备模块化的结构,便捷的再制造和环保的工质对等三大核心优势。

5.2 创新点

在热化学储能型电动汽车热泵中,主要有三个核心创新点:

(1) 材料创新:制备了高卤化物含量、低硫化膨胀石墨含量的固化复合吸附剂,实现了两种小体积卤化物反应器单元管的大规模储能,使其足够支撑电动汽车整个续航时间内的热泵需求。

(2) 结构创新:两种卤化物反应器单元管的设计兼顾考虑了热化学再吸附过程当中传热传质需求,并针对两种卤化物反应器单元管的不同结构特征进行了针对性的设计,充分满足了热化学储能型电动汽车热泵的各项性能要求,而且实现了各个模块内部的可相互替换的组装。

(3) 系统创新:首次将市政电力直接用于电动汽车车载热泵中进行长时间高频率大规模的储能,并在车辆行驶过程中为车辆提供制热能力并对车辆运行中的电动汽车电池仓进行辅助冷却,消除了充电后再由三元锂电池驱动热泵运行过程中所产生的电量消耗,延长了车辆的续航里程。

5.3 研究展望

如何提升电动汽车冬季的续航里程与空调制热效果差一直是局限电动汽车市场推广中的关键。有关的下一步研究主要分为以下几个方面：

(1) 本文提出了一种新型的基于热化学原理的储能型电动汽车热泵，然而制成的热泵对空气的换热性能有待提升。针对这一情况，在接下来的研究中将改进高温卤化物反应器和低温卤化物反应器的传热性能，并对其换热性能进行仿真。

(2) 本文针对热化学储能型电动汽车热泵的电池热管理性能进行了验证，并利用模拟仿真计算了电动汽车三元锂电池的充放电效率。但是，对于实际应用中的具体情况还有待于进一步探究。

(3) 本文针对热化学储能型电动汽车热泵的研究主要集中在搭建的实验台上性能测试，并且在实验台的基础上结合理论计算得到了各项性能。但是对于车辆运行当中实际的运行测试和市场准入的标准测试方面还有待于进一步的测试。

参考文献

- [1] Dunn S. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:235–64.
- [2] Farrington R, Rugh J. *Impact of vehicle air-conditioning on fuel economy, tailpipe emissions, and electric vehicle range*, Washington, DC; 2000.
- [3] Hosoz M, Direk M. *Performance evaluation of an integrated automotive air conditioning and heat pump system*[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(5):545-559.
- [4] Jin X, Li J Q, Zhang C N, et al. *Researches on Modeling and Experiment of Li-ion Battery PTC Self-heating in Electric Vehicles*[J]. *Energy Procedia*, 2016, 104:62-67.
- [5] Nakane S., Kadoi M., Seto H., Umezu K., *Air Conditioning System for Electric Vehicle*. SAE Automotive Refrigerant & System Efficiency Symposium, 2010:64.
- [6] Smith W.J., *Can EV (electric vehicles) address Ireland's CO₂ emissions from transport?* *Energy*, 2010, 35:4514-21.
- [7] Miranda Á.G., Chen T.S., Hong C.W., *Feasibility study of a green energy powered thermoelectric chip based air conditioner for electric vehicles*. *Energy*, 2013, 59:633-41.
- [8] Suh I.S., Lee M., Kim J., Sang T.O., Won J.P., *Design and experimental analysis of an efficient HVAC (heating, ventilation, air-conditioning) system on an electric bus with dynamic on-road wireless charging*. *Energy*, 2015, 81:262-73.
- [9] Pan L, Liu C, Zhang Z, et al. *Energy-saving Effect of Utilizing Recirculated Air in Electric Vehicle Air Conditioning System*[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019.
- [10] Wang Z, Wei M, Peng F, et al. *Experimental evaluation of an integrated electric vehicle AC/HP system operating with R134a and R407C*[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 100:1179-1188.
- [11] Shankar Narayanan, Xiansen Li, Sungwoo Yang, Hyunho Kim, Ari Umans, Ian S. McKay, Evelyn N. Wang, *Thermal battery for portable climate control*, *Applied Energy*, 149 (2015) 104–116
- [12] Wang L.W., Jiang L., Gao J., Gao P., Wang R.Z., *Analysis of resorption working pairs for air conditioners of electric vehicles*. *Applied Energy*, 2017.
- [13] Jiang L., Wang R.Z., Li J.B., Wang L.W., Roskilly AP. *Performance analysis on a novel sorption air conditioner for electric vehicles*. *Energy Conversion & Management*, 2018, 156:156,515-24.
- [14] An G, Wang L, Wang Z, et al. *Study on Working Pairs of Sorption Type Air Conditioner for Electric Vehicles under Different Temperature Zones*[J]. *Journal of Thermal Science*, 2019(5).
- [15] 王丽伟, 王紫璇, 安国亮, et al. *吸附储能型空调系统及其控制方法*·
- [16] Luo M, Guo Y, Kang J, et al. *Ternary-material lithium-ion battery SOC estimation under various ambient temperature*[J]. *Ionics*, 2018, 24(9):1-11.
- [17] J.Hassoun, S.Panero, G.Mulas, B.Scrosati, *An electrochemical investigation of a Sn–Co–C ternary alloy as a negative electrode in Li-ion batteries* *Journal of Power Sources* Volume 171, Issue 2, 27 September 2007, Pages 928-931
- [18] Fan Q, Liu W, Weng Z, et al. *A Ternary Hybrid Material for High Performance Lithium-Sulfur*

- Battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015:150917140403009.
- [19] A.N. Jansen, D.W. Dees, D.P. Abraham, K. Amine, G.L. Henriksen Low-temperature study of lithium-ion cells using a Li_ySn micro-reference electrode *J. Power Sources*, 174 (2) (2007), pp. 373-379
- [20] P. Nelson, D. Dees, K. Amine, G. Henriksen Modeling thermal management of lithium-ion PNGV batteries *J. Power Sources*, 110 (2) (2002), pp. 349-356
- [21] Soheil Shahidinejad, Eric Bibeau, Shaahin Filizadeh Design and Simulation of a Thermal Management System for Plug-in Electric Vehicles in Cold Climates SAE Paper 2012-01-0118 (2012)
- [22] Christopher Lampton Preheating and Cooling Electric Vehicles Post Article, How Stuff Works (2011-12-06)
- [23] Zhang Zhijie, Maode Li Effect of internal resistance on temperature rising of lithium-ion battery *J. Power Technol.*, 134 (2) (2010), pp. 128-130
- [24] T Waldmann, BI Hogg, M Wohlfahrt-Mehrens Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review *J Power Sources*, 384 (2018), pp. 107-124
- [25] 宫闪闪, 刘洪思, 贾宁. 冬季暖车对纯电动汽车低温续驶里程影响研究[J]. *农业装备与车辆工程*, 2018, 56(12):99-100.
- [26] J-H Seo, MS Patil, C-P Cho, M-Y Lee Heat transfer characteristics of the integrated heating system for cabin and battery of an electric vehicle under cold weather conditions *Int J Heat Mass Transf*, 117 (2018), pp. 80-94
- [27] Xiaosong Hu, Yusheng Zheng, David A. Howey, Hector Perez, Aoife Foley, Michael Pecht, Battery warm-up methodologies at subzero temperatures for automotive applications: Recent advances and perspectives, *Progress in Energy and Combustion Science* Volume 77, March 2020, 100806
- [28] Wang R , Wang L , Wu J . Adsorption Refrigeration Technology (Theory and Application) || *Adsorption Working Pairs*[J]. 2014, 10.1002/9781118197448:23-45.
- [29] Gao P , Wang L W , Wang R Z , et al. Optimization and performance experiments of a MnCl₂/CaCl₂-NH₃ two-stage solid sorption freezing system for a refrigerated truck[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016:S0140700716302559.
- [30] Comsol, <http://cn.comsol.com/blogs/why-car-batteries-perform-poorly-in-cold-weather>
- [31] 张伟, 李红旗, 程睿, et al. 电动汽车空调热负荷特性研究[J]. *制冷与空调*, 2016(11).
- [32] Zhuo X, Amp C J . On the Design of Heat Pump Air Conditioning System for Electric Vehicles[J]. *Automotive Engineering*, 2006, 28(8):763-765.
- [33] 吴业正. 制冷原理及设备[M]. 西安交通大学出版社, 2015.
- [34] Sohu, http://www.sohu.com/a/323062960_100044558, 2019
- [35] 朱志成, 郑岳久. Prediction Method of Rechargeable Electricity of Vehicle Battery at Different Temperature%车载电池在不同温度下可充电电量的预测方法[J]. *农业装备与车辆工程*, 2017, 055(008):1-5.
- [36] Smith K , Wang C Y . Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1):662-673.
- [37] Bernardi, D. A General Energy Balance for Battery Systems[J]. 1985, 132(1):5-0.
- [38] 杨国丰, 周庆凡, 侯明扬, et al. 中国电动汽车发展前景预测与分析[J]. *国际石油经济*, 2017(4).
- [39] 忻文. J.D.Power: 中国消费者迫切期待新能源汽车电池技术改进[J]. *汽车与配件*, 2018.

- [40] Jingchun T, Chengji Z. Structural Analysis of Heat Pump Scroll Compressor for Electric Automobile Air-conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2014.
- [41] 王如竹, 王丽伟, 吴静怡. 吸附式制冷理论与应用[M]. 科学出版社, 2007.
- [42] 杨雨燊. 纯电动汽车用热泵空调系统的开发与仿真研究[D]. 2019.
- [43] 俞彬彬, 王丹东, 向伟,等. 跨临界 CO₂ 电动汽车空调系统性能分析[J]. 上海交通大学学报, 2019, 053(007):866-872.
- [44] 国家统计局. 中国统计年鉴 2019[J]. 2019.
- [45] BP Statistical Review of World Energy 2018; 2018

谢辞

岁月如梭，时间匆匆而逝，转眼之间大学生活已经接近了尾声，在交大的四年里有着太多需要铭记的事，需要感谢的人。

首先，衷心的感谢我毕业论文的指导老师王丽伟老师。从毕业设计的选题开题到实验测试单元的设计与具体的测试，再到后期的数据处理和论文写作，都充满了王老师的辛勤付出。特别是您在紧张繁忙的工作中每周都抽出大量时间指导我的毕业设计，并提出很多珍贵的修改意见，并替我考虑后期研究生阶段的研究方向。

其次，要感谢王老师课题组里面的几位师兄师姐给予我的支持与帮助。其中，特别要感谢的是安国亮师兄在我做设计和实验方案的途中不断地给予我指导与帮助，教会我作图和数据处理的方法，也要特别感谢张博师兄和蔡爱峰老师在我做实验的过程当中帮我一起检测实验测试单元的漏气情况。

之后，要感谢我在交大的这四年中给予我帮助的所有同学老师，感谢交大老师们对我的教导，感谢班主任黄亦翔老师，思政王国锋老师、戴雨吟老师，教务处吴静怡老师对我的关心帮助，感谢工科平台 F1602115 班和 F1602108 班同学们对我的帮助，感谢上海交通大学篮球协会的伙伴们和指导老师吴敏华老师、朱凤军老师对我的鼓励与认可，感谢舍友们在我迷茫时的鼓励。

最后，要感谢父母家人对我的鼓励与支持，也要感谢广州高山文化培训学校校长张惠老师、班主任邓飞文老师和广州市第二中学的黄玉芳老师、李丽君老师、唐玉燕老师在我第一年高考失利之后复读期间给予我的支持与鼓励。

我希望在之后的几年里能在王丽伟老师的指导下顺利完成博士学业，为祖国的发展贡献自己的一份力量。

本科期间已撰写的论文、申请专利及所获奖励

发表论文

- [1] C. ZHANG, G.L. AN, L.W. WANG, Analysis of a novel thermochemical De-NO_x cycle with composite multi-halide sorbent [C]. World Renewable Energy Congress – 20. Lisbon, 13-18 September 2020, 录用

申请专利

- [1] 张禄勤, 张永清, 张红苕, **张宸**. 一种新型冷凝式燃气壁挂炉. 实用新型专利, 公开号: CN 208186832 U
- [2] 张禄勤, 吉毅松, 成琳国, **张宸**. 全自动壁挂炉电性能气密性检测设备. 实用新型专利, 公开号: CN 208125831 U

本科期间所获奖励

- [1] 2019.08 首钢京唐杯第十二届全国大学生节能减排社会实践与科技竞赛**特等奖**
- [2] 2020.05 上海交通大学**优秀毕业生**
- [3] 2019.12 “**榜样的力量**”上海交通大学 2019 年度优秀学生表彰
- [4] 2018.10 上海交通大学 2017-2018 年度“**三好学生**”
- [5] 2019.05 上海交通大学 2018-2019 年度**五四优秀团员**
- [6] 2017.10 “行万里路, 知中国情”上海交通大学暑期社会实践**校优胜奖**
- [7] 2017 上海交通大学**优秀奖学金**
- [8] 2017.11 上海交通大学机械与动力学院“**三好学生**”

RESEARCH ON THE PERFORMANCE OF THERMOCHEMICAL ENERGY-STORAGE HEAT PUMP FOR ELECTRIC VEHICLES

Automobiles are the most common means of transportation in the market, and their industrial chain has much promoted the development of the petroleum industry. More than one-third of the total global oil production is consumed in the automotive fuel field, which is calculated ignoring the oil consumption produced in the automobile production process. Nevertheless, in recent years, oil safety issues and greenhouse gas emissions have gradually become an enormous obstacle to the development of fuel-powered vehicles. In contrast, electric vehicles are powered by ternary lithium batteries, which are environmentally friendly and can effectively reduce dependence on oil supply. At the same time, a series of documents provide sufficient policy support for the development of the core vehicle battery of electric vehicles. According to a forecast released by JP Morgan in 2015, the number of electric vehicles in China will reach a peak of 520 million by 2040.

For electric vehicles, the electric vehicle air conditioning system inevitably consumes a lot of onboard battery power during its operation. In some extreme cases, the power to drive the air conditioning system is equivalent to the engine power required to drive a medium-sized car. This brings additional and difficult challenges to the continue voyage course of electric vehicles. According to J.D. Power's market user research report, 77% of consumers want the continue voyage course of electric vehicles to reach more than 200 km, of which 38% of consumers want to drive more than 300 km. At the same time, the report also pointed out that in the process of popularization of electric vehicles, 75.63% of Chinese consumers take into account their limited continue voyage course, and half of the consumers take into account the lack of power and immature technology.

For fuel-powered vehicles, the air conditioning system is heated by recovering the heat from the vehicle exhaust in the winter. However, for electric vehicles lacking a fuel engine, the air conditioning system is heated by a vapor compression heat pump or a positive temperature coefficient semiconductor (PTC) in winter. However, whether it is a vapor compression heat pump or a PTC heating system consumes a large amount of power from the onboard battery, which will mostly result in insufficient driving power and reduce the battery's life. Based on ensuring safety and adapting to the unique working conditions of electric vehicles, to maximize efficiency and increase the continue voyage course, a thermally driven thermochemical halide-ammonia resorption technology, due to its strong vibration resistance and the simple structure, is considered to be the best solution. However, the existing research is mainly to theoretically analyze the expected performance of the thermochemical resorption system through the sorption/desorption characteristics of the working pairs, and there is little research on the experimental test work of the thermochemical resorption heat pump.

On the other hand, most onboard batteries for electric vehicles are ternary lithium batteries. According to JD Power's market research report, battery performance degradation, frequent long-term charging, imperfect warranty, and high replacement/maintenance costs are the main factors that consumers distrust of existing battery technologies. The ternary lithium battery belongs to a chemical system power supply that is sensitive to temperature. Although the lithium battery has a high power density under the optimal temperature condition, its charge amount will be significantly reduced under low-temperature conditions. Therefore, it is necessary to provide a reliable, low-energy battery thermal management system for electric vehicle ternary lithium batteries. Since the existing battery thermal management needs to consume the limited power of the vehicle ternary lithium battery, it is necessary to design a novel battery thermal management system independent of the onboard battery to ensure better performance of the onboard battery. Thermally driven thermochemical halide-ammonia resorption technology can use the residual heat generated in the system energy storage process to heat the battery compartment. The entire thermal management process does not need to consume excess energy, which can effectively reduce energy loss, ensure the safety of the vehicle, and enhance battery pack life.

The previous research on thermochemical resorption reaction mainly focused on the principle calculation, but practical application is relatively small, and this is also a significant dilemma of the sorption cycle. This paper studies the specific application of thermochemical energy-storage heat pumps (TESHP) from the perspective of heat and mass transfer and the improvement of reaction capacity. The details include the following:

- (1) For the manganese chloride/calcium chloride working pair used in the TESHP, the Clapeyron diagram in its equilibrium state is drawn, and the cycle diagram and thermodynamic analysis is obtained based on the principle of thermochemical resorption reaction.
- (2) Based on the adsorbent filling volume and density, the sizes of the two kinds of halide reactor unit tubes were calculated and optimized, and the performance indicators of each unit tube were obtained through theoretical calculation.
- (3) The system design, actual testing process, and construction of the thermochemical energy-storage heat pump experimental test unit were carried out, and a set of experimental test schemes based on this experimental test unit were proposed.
- (4) Based on the calculation and discussion of various data obtained by the thermochemical energy-storage heat pump experimental test unit, the performance of the existing electric vehicle heating system in winter is compared, and the volume of the system after actual loading is analyzed. Besides, the ability to improve the continue voyage course of electric vehicles and the impact on the performance of ternary lithium batteries. Also, this article carried out the detailed economic analysis and product analysis of the whole life cycle.

Before conducting the experimental test, the two halide reactor unit tubes need to be simultaneously evacuated from the ammonia filling port. Then the needle valve is closed to fill the low-temperature halide reactor unit tube with sufficient ammonia. The specific experimental steps after that are as follows:

- (1) Keep the ball valve in the closed state and open the needle valve to perform the thermochemical resorption process of ammonia from the low-temperature halide reactor unit tube to the high-temperature halide reactor unit tube, whose reaction

heating is used to cool the battery compartment of the electric vehicle and heat the carriage. At this stage, by adjusting the opening degree of the needle valve, the cooling capacity of the low-temperature halide reactor unit tube and the heating capacity of the high-temperature halide reactor unit tube are output as smoothly and evenly as possible.

- (2) Open the electric heater and needle valve to heat the high-temperature halide reactor unit tube to perform the regeneration process of the adsorbent. After ammonia is entirely desorption by manganese chloride in the high-temperature halide reactor unit tube, the electric heater and needle valve are closed to complete this stage. The unit tubes of the two halide reactors are gradually cooled naturally to ambient temperature.
- (3) Repeat the above two steps under different conditions.

From the theoretical calculations, it can be concluded that the TESHP can increase the continue voyage course of the EVs by as much as 63% in winter. The power consumption per unit load mass per 100 kilometers can be reduced to 4.58-9.60 Wh/(100km×kg) is lower than the lowest value of the 30th Chinese catalog of new energy vehicle models exempted from vehicle purchase tax, which is 4.8 times the continue voyage course of EVs after replacing the system with onboard batteries of the same mass while reducing the cost of the heat pump for EVs. TESHP improves the continue voyage course of EVs, reduces energy consumption for heating in winter, increases the development potential of electric vehicles, and facilitates their large-scale market promotion and application.

The thermochemical energy-storage heat pump can significantly improve the continue voyage course of electric vehicles, provide electric vehicles with heating capacity in winter and battery thermal management capacity, and draw the following conclusions:

- (1) According to the above experiments, the heat pump performance and battery thermal management performance of the manganese chloride/calcium chloride working pair were tested on the test unit for a different heating time of the electric heater under 250 W.
- (2) In winter, the heating efficiency of TESHP is much higher than the existing system, which can significantly improve the continue voyage course of the electric vehicles. Moreover, the increase in the continue voyage course is higher than that provided by the ternary lithium battery on the same weight.
- (3) The TESHP can preheat the ternary lithium battery of the electric vehicles in winter to increase its overall temperature and avoid the inefficiency caused by charging at low temperatures; the system can also assist in cooling the ternary lithium battery of the vehicle to prevent it overheating.
- (4) The heat pump can save energy to a great extent, use the peak and valley voltages reasonably, and help the market promotion of electric vehicles.