

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.02.017

郭冠伦, 王钊昕, 田峰, 等. $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器电动汽车动力系统应用仿真 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(2): 170-182.

$\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器 电动汽车动力系统应用仿真

郭冠伦¹, 王钊昕¹, 田峰², 黄斌¹

1. 武汉理工大学 现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070;

2. 中国人民解放军第七四三五工厂, 武汉 430070

摘要: 将制备的 NiCo_2O_4 电极进行电化学性能测试, 结果表明, NiCo_2O_4 电极活性材料通过准可逆的氧化还原反应进行储能, 表现出良好的电化学性能. 进而使用 Simulink 仿真模拟了非对称超级电容器单体的放电过程, 并使用 AVL CRUISE 仿真计算了超级电容器-锂离子电池复合储能系统的电动汽车行驶过程. 结果表明, 汽车在 WLTC 循环工况下的最大电池功率为 38.0 kW, 行驶时间为 4.9 h, 续航里程为 224.4 km, 相比单独的锂离子电池储能系统最大电池功率减小了 31.3%, 续航里程提高了 11.4%. 超级电容器对复合储能系统的电动汽车起到了平衡电池功率和提高续航里程的作用.

关键词: 非对称超级电容器; 钴酸镍; 电化学测试; 电动汽车;

储能; 剩余电池容量

中图分类号: TQ035; U469.72

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2024)02-0170-13

Application Simulation of Power System of $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ Asymmetric Supercapacitor Electric Vehicle

GUO Guanlun¹, WANG Zhaoxin¹, TIAN Feng², HUANG Bin¹

1. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. The 7435 Factory of the People's Liberation Army of China, Wuhan 430070, China

Abstract: The electrochemical performance of NiCo_2O_4 electrode was tested. The results show that the ac-

收稿日期: 2023-05-19

基金项目: 高等学校学科创新引智计划项目(B17034); 教育部创新团队发展计划项目(IRT_17R83).

作者简介: 郭冠伦, 博士, 副教授, 主要从事动力电池性能衰减与安全研究.

tive material of NiCo_2O_4 electrode is stored by quasi-reversible redox reaction and has good electrochemical performance. Then, the discharge process of asymmetric supercapacitor was simulated by Simulink, and the driving process of electric vehicle with supercapacitor and lithium-ion battery compound energy storage system was simulated by AVL CRUISE. The results show that the maximum battery power is 38.0 kW, the driving time is 4.9 h, and the driving range is 224.4 km under the WLTC cycle condition. Compared with the single lithium-ion battery energy storage system, the maximum battery power is reduced by 31.3%, and the driving range is increased by 11.4%. Supercapacitors play a role in balancing battery power and improving driving range in electric vehicles with compound energy storage system.

Key words: asymmetric supercapacitor; nickel cobaltate; electrochemical test; electric vehicle; energy storage; remaining battery capacity

国外电动汽车超级电容器的相关研究可追溯到上世纪 90 年代, 随后国内超级电容器公交车辆于 2010 年首次在上海世博会正式投入使用^[1]. 然而超级电容器能量密度低的特性使其仅能在城市公交等短距离行驶车辆上作为主动力源使用. 超级电容器更多时候是与锂离子电池或燃料电池组成复合储能系统, 在汽车启动、加速、爬坡和制动等高功率需求工况下充分发挥其使用特性, 而在匀速行驶等低功率需求工况下避免使用, 减轻锂离子电池或燃料电池功率压力, 提高汽车动力性和经济性. 超级电容器—电池复合储能系统中超级电容器与电池并联接入直流母线有 3 种连接方式^[2]: ① 直接并联. 两者的端电压强制相等, 结构简单, 成本低, 但超级电容器的功率输出能力受限, 能源利用效率低. ② 通过电感器并联. 电感器具有降低电流纹波, 减少内部发热和能量损耗, 优化电池放电过程的作用, 但超级电容器功率同样受限, 能源利用率低. ③ 通过 DC/DC 转换器并联. DC/DC 转换器起变流作用, 控制电池放电电流, 使电池的效率提高, 同时充分发挥超级电容器的性能.

无论是超级电容器还是电池, 都需要实时监测其工作状态和荷电状态(State of Charge, SOC), 使动力电池系统工作于最佳状态并避免过充过放. 动力电池 SOC 普遍依据容量进行定义, 即动力电池在特定放电倍率下, 剩余电池容量与同样放电环境下释放出的额定容量之比^[3], 定义公式如下:

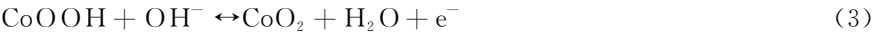
$$S_{oc} = \frac{C_{remain}}{C_{rated}} \quad (1)$$

式中: C_{remain} 为动力电池当前时刻的剩余电池容量; C_{rated} 为完全充电状态下的额定容量; S_{oc} 为动力电池 SOC 当前时刻的瞬时值, 上下界限为 0~1, 动力电池完全放电时为 0, 完全充电时为 1.

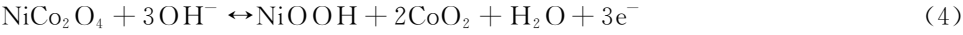
本文以 NiCo_2O_4 电极为正极, 氧化石墨烯电极为负极, 组成 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器, 进行了在 10 A/g 电流密度下循环充放电 3000 次的循环测试. 通过循环伏安测试、恒流充放电测试和电化学阻抗测试对循环后 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器的电极及全电池的电化学性能进行了分析, 将测得的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器的各项性能指标作为输入参数, 基于 Simulink 对超级电容器单体进行 SOC 估算仿真. 然后使用 AVL CRUISE 建立整车模型, 将超级电容器单体扩展为超级电容器电池组, 作为辅助动力加入储能系统, 以平衡电池功率并回收制动能. 最后进行循环工况仿真, 并将仿真结果与单独锂离子电池储能系统的结果相比较, 分析复合储能系统的优势.

1 NiCo_2O_4 电极的电化学性能分析

通过循环伏安测试对 NiCo_2O_4 电极充放电过程中的赝电容行为进行分析. 图 1(a)为 NiCo_2O_4 电极在 0~0.55 V 的电位窗口下扫描速率为 10~50 mV/s 的循环伏安曲线. 可以看到曲线有明显的氧化还原峰, 表明了 NiCo_2O_4 电极材料的赝电容储能特性, 氧化还原反应式如下^[4-5]:



曲线只有 1 对氧化还原峰, 认为充放电过程中 Ni 和 Co 元素的氧化还原反应电位大致相等, 则总反应式如下:



在 10 mV/s 的扫描速率下, 氧化峰和还原峰分别位于 0.412 V 和 0.241 V, 氧化峰的电流密度为 16.1 A/g, 还原峰的电流密度为 9.5 A/g. 随着扫描速率增大, 氧化峰电位增大, 还原峰电位减小, 峰电流密度也增大. 当扫描速率增大到 50 mV/s 时, 氧化峰和还原峰分别位于 0.512 V 和 0.193 V, 氧化峰的电流密度为 41.2 A/g, 还原峰的电流密度为 15.1 A/g. 循环伏安曲线中氧化峰和还原峰的峰高和对称性反映了电极表面反应的可逆程度. 对于可逆反应, 氧化峰和还原峰存在如下关系^[6]:

$$i_{p,O} = i_{p,R} \tag{5}$$

$$\Delta E_p = E_{p,O} - E_{p,R} = \frac{0.059}{z} \tag{6}$$

式中: $i_{p,O}$ 和 $i_{p,R}$ 分别为氧化峰电流密度和还原峰电流密度; ΔE_p 为氧化峰和还原峰的电位差; $E_{p,O}$ 为氧化峰电位; $E_{p,R}$ 为还原峰电位; z 为反应转移电子数.

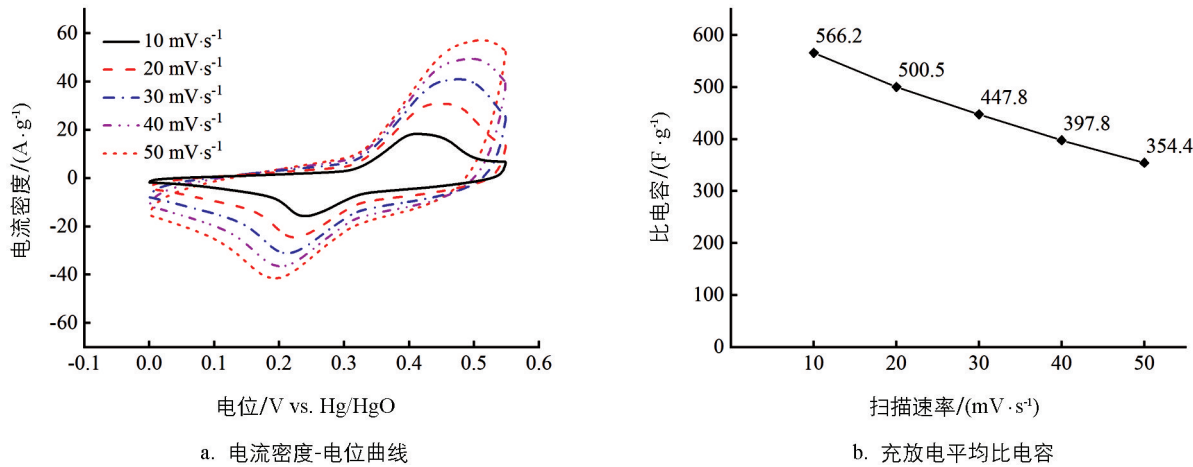


图 1 NiCo₂O₄ 电极循环伏安测试结果

可逆反应的峰电位应与扫描速率无关, 即随着扫描速率增大, 曲线的氧化还原峰仅峰值增大而峰位保持不变. 而图 1(a)的测试结果表明, 在 10 mV/s 的扫描速率下 $\Delta E_p = 0.171 \text{ V} > 0.020 \text{ V}$, 并随着扫描速率的增大而增大, 因此 NiCo_2O_4 在充放电过程中发生的氧化还原反应为准可逆反应, 即反应过程介于可逆反应与完全不可逆反应之间但更接近于可逆反应. NiCo_2O_4 电极在 10、20、30、40、50 mV/s 扫描速率下的比电容分别为 566.2、500.5、447.8、397.8、354.4 F/g, 如图 1(b)所示. 随着扫描速率增大, 电极比电容减小, 这表明超级电容器电极材料表现出类似于电池的倍率性能, 即随着充放电电流增大, 能够储存和放出的电量减少.

通过恒流充放电测试, 对 NiCo_2O_4 电极的比电容和倍率性能进行分析. 图 2(a)为 NiCo_2O_4 电极在 0~0.55 V 的电位窗口下电流密度取 1、2、5、10、15、20 A/g 测得的恒流充放电曲线. 观察到充电过程曲线呈现先快速上升, 然后缓慢上升, 然后又快速上升的形状; 放电过程曲线则呈现先快速下降, 然后缓慢下降, 然后又快速下降的形状. 这是由于 NiCo_2O_4 电极的充放电过程由双电层电容和赝电容 2 种储能原理控制. 双电层电容覆盖整个充放电过程但比电容较低; 赝电容的氧化还原反应则在一定电位下才会发生, 反应速率越大, 比电容的瞬时值越大, 储存电荷的能力越强. 如果电位窗口设定的截止电位高于终

止电位, 曲线会在终止电位处变为水平, 此时电极的储存电量已达最大, 即使继续充电, 放电量也不再增大, 库伦效率将快速下降. 为了避免出现这种现象, 截止电位必须小于终止电位, 但同时截止电位又要接近终止电位以充分发挥电极容量. 根据图 1(a) NiCo_2O_4 电极的循环伏安曲线, 氧化还原反应速率在氧化峰和还原峰的电位附近先增大后减小, 储存电荷的能力先增强后减弱. 充电到电位窗口的上截止电位时曲线同样呈现减缓趋势, 表明电位接近终止电位无法继续升高. 由此测试结果图像确定 NiCo_2O_4 电极合适的电位窗口为 $0\sim 0.55\text{ V}$.

随着电流密度增大, 双电层的静电吸附脱附速率和赝电容的氧化还原反应速率均有增大, 电位快速变化段和缓慢变化段的持续时间同步缩短, 充放电时间缩短. 图 2(b)显示了计算的 NiCo_2O_4 电极在 1、2、5、10、15、20 A/g 电流密度下的放电比电容, 分别为 694.2、659.1、589.6、519.8、476.5、441.0 F/g . 曲线反映了 NiCo_2O_4 电极的倍率性能, 电流密度从 1 A/g 增大到 20 A/g 时, 比电容保持率达 63.5%, 且随着电流密度增大, 比电容的下降趋势减缓. 相比多孔球形纳米结构 NiCo_2O_4 在 1 A/g 电流密度下 432.7 F/g 的比电容以及 10 A/g 电流密度下 73.4% 的保持率^[7], 制备的 NiCo_2O_4 纳米颗粒具有更优异的比电容和倍率性能; 而相比海胆状 NiCo_2O_4 微球在 1 A/g 电流密度下 914.3 F/g 的比电容以及 5 A/g 电流密度下 65.5% 的保持率^[8], 制备的 NiCo_2O_4 纳米颗粒在倍率性能方面具有更优异的表现.

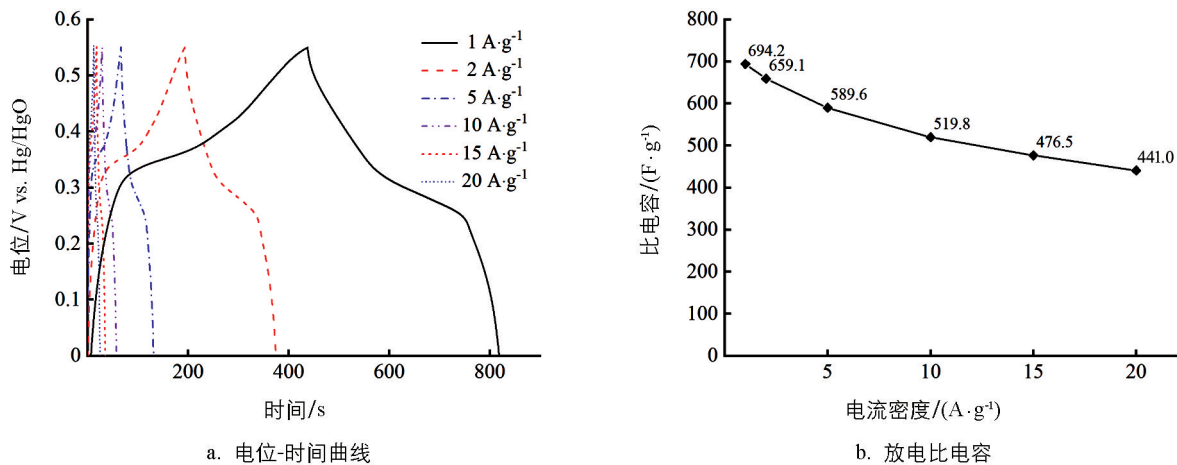


图 2 NiCo_2O_4 电极恒流充放电测试结果

图 3 为 NiCo_2O_4 电极在 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ 频率范围内采用振幅为 5 mV 的正弦交流电压信号测得的阻抗谱. 图中右上角为电极等效电路, 右下角为原点处局部放大的复平面图. NiCo_2O_4 电极赝电容过程的总阻抗可抽象为 3 种电学元件从而以等效电路来描述. 其中 R_Ω 为电解液和电极在电荷扩散传递过程中产生的内阻, C_d 为双电层电容, Z_f 为法拉第阻抗, 即氧化还原反应产生的阻抗, 由电荷转移电阻 R_{ct} 和 Warburg 阻抗 Z_w 组成. 阻抗谱与实轴(横轴)的交点即为内阻值, 得 R_Ω 的值为 1.0 Ω . 双电层电容使得阻抗具有虚部, 且虚部阻抗还与法拉第阻抗有关. 法拉第阻抗分为 2 部分是因为其值根据信号频率的不同而受不同过程主导. 在高频区, 信号变化很快, 电荷转移过程随信号变化产生而物质转移过程则不会产生, 表明物质转移过程的 Warburg 阻抗作用消失, 阻抗谱也因此表现为半圆形, 半圆形直径即为电荷转移阻抗值, 得 R_{ct} 的值为 0.3 Ω . 在低频区, Warburg 阻抗随频率减小而增大并主导法拉第阻抗, 阻抗谱因此表现为斜直线. 从全频率阻抗谱可以看到, NiCo_2O_4 电极的内阻和电荷转移电阻都很小, 阻抗主要由物质转移过程中的 Warburg 阻抗决定.

循环稳定性测试通过数千次的恒流充放电过程实现, 计算每次循环的放电比电容, 绘制比电容—循环次数曲线. 图 4 为 NiCo_2O_4 电极在 $0\sim 0.55\text{ V}$ 的电位窗口, 10 A/g 的电流密度下循环充放电 3 000 次测得的循环稳定性曲线. NiCo_2O_4 电极的比电容在前 250 次循环中基本保持不变, 250 次循环后开始缓

慢下降, 3 000 次循环后比电容从最初的 519.2 F/g 下降至 481.7 F/g, 比电容的保持率为 92.8%, 表明 NiCo_2O_4 电极相比海胆状 NiCo_2O_4 微球(电流密度 5 A/g 下循环 5 000 次后电容保持率 81.6%)具有更优异的循环稳定性. NiCo_2O_4 电极的循环衰退源于赝电容材料固有的不稳定性. 一方面, 无论是本征的还是非本征的, 赝电容材料都有其固有的结构不稳定性^[9]. 类似于电池型材料, 由客体物质的吸收和释放引起材料的膨胀与收缩, 产生的内部渗透应力会使材料破裂、粉碎或分离. 因此, 很少有赝电容材料呈现出与 EDLC 中的碳材料一样的高稳定性. 另一方面, 在充放电过程中发生的氧化还原反应是准可逆反应, 活性材料被氧化后不能完全被还原, 因而有部分活性材料被永久性消耗, 使得比电容下降. 准可逆反应的可逆程度与扫速有关, 扫速越小, 越接近可逆, 扫速越大, 越接近不可逆, 可以适当降低扫速使反应更接近可逆. 本文所选电极材料 NiCo_2O_4 坚固的晶体结构使其不易出现材料结构破坏, 表现出优异的循环稳定性, 具有实际应用潜力.

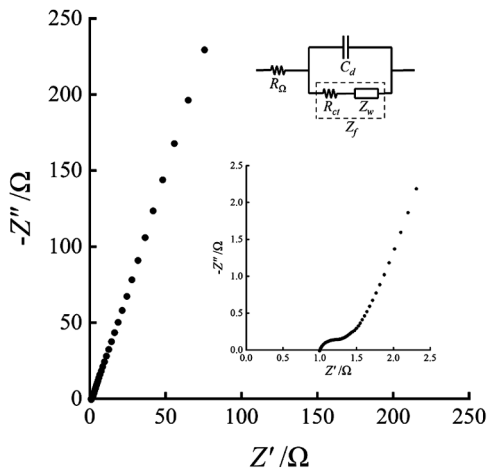


图 3 NiCo_2O_4 电极的阻抗谱

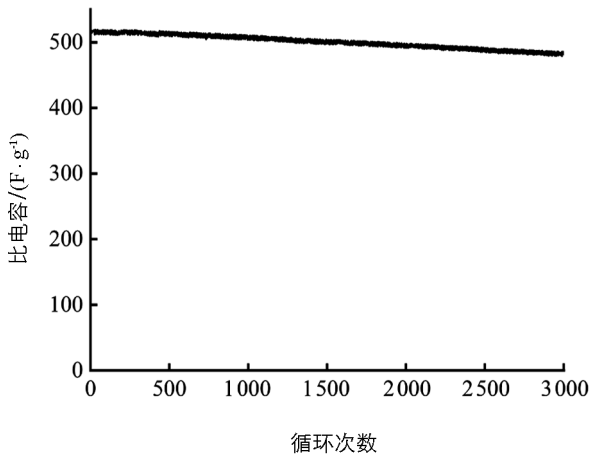


图 4 NiCo_2O_4 电极的循环稳定性曲线

2 NiCo_2O_4 //GO 非对称超级电容器单体 SOC 估算

按照商用规格设计 NiCo_2O_4 //GO 非对称超级电容器单体, 使用安时积分法进行 SOC 估算. 参考奥威科技生产的应用于混合动力车辆的 UCR27V3000B 超级电容器单体, 假设单体质量为 550 g. 锂离子电池单体中正负电极质量约占总质量的 80%, 活性材料质量约占正负电极质量的 10%, 则单体中活性材料质量约为 50 g. 根据活性材料质量计算的比电容为 75.2 F/g, 设计的超级电容器单体标称容量为 3 760 F, 额定电压为 1.7 V.

2.1 安时积分法估算模型

基于电流实时监测估算的安时积分法因其简单且易于实现, 是实际工程项目常用的 SOC 估算方法. 安时积分法通过计算单位步长时间内消耗的电量, 积分计算总电量变化, 并与额定容量相比得到电量的百分比变化值, 再根据初始时刻 SOC 估算当前时刻 SOC, 估算公式如下:

$$S_{oc} = S_{oc0} - \int_0^t \frac{kI}{Q} dt$$

(7)

式中: S_{oc} 为 SOC 当前时刻的瞬时值, 即剩余电量百分比; S_{oc0} 为充放电初始时刻的电量百分比; k 为修正因子; I 为充放电电流; Q 为电池的额定容量.

将一定标准下充满电的电池以标准电流完全放电的最大放电量定义为额定容量 Q , 然后再以不同的放电电流对外放电, 测得完全放电的最大放电量 Q_1 , Q_1 与 Q 的比值即为倍率修正因子 η_i . 安时积分法估算 SOC 是通过修正因子 k 把非标准条件下消耗电量等效到标准条件下消耗电量来计算电量变化百分比. 如

果忽略温度影响, 则 $k=1/\eta_i$. 以 1 A/g 电流密度下 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器充满的电量为额定电量, 然后在不同电流密度下放电得到最大放电量, 计算倍率修正因子 η_i 和修正因子 k . 按照单体规格计算, η_i 和 k 与电流 I 的关系如图 5(a) 所示. 使用安时积分法进行 SOC 估算时, 还需知道初始时刻的电量百分比, 一般根据开路电压(OCV)与 SOC 之间的关系来确定, 如图 5(b) 所示.

根据式(7)和图 5, 在 Matlab 的 Simulink 模块中建立单体放电过程的 SOC 估算模型, 如图 6 所示. 模型的输入参数为开路电压 OCV 和充放电电流 I , 首先根据 OCV 的值查询 OCV-SOC 关系表确定 S_{oc0} , 然后根据 I 的值查询 $k-I$ 关系表确定 k , 积分计算后实时输出剩余电量 SOC, 绘制 SOC-时间曲线.

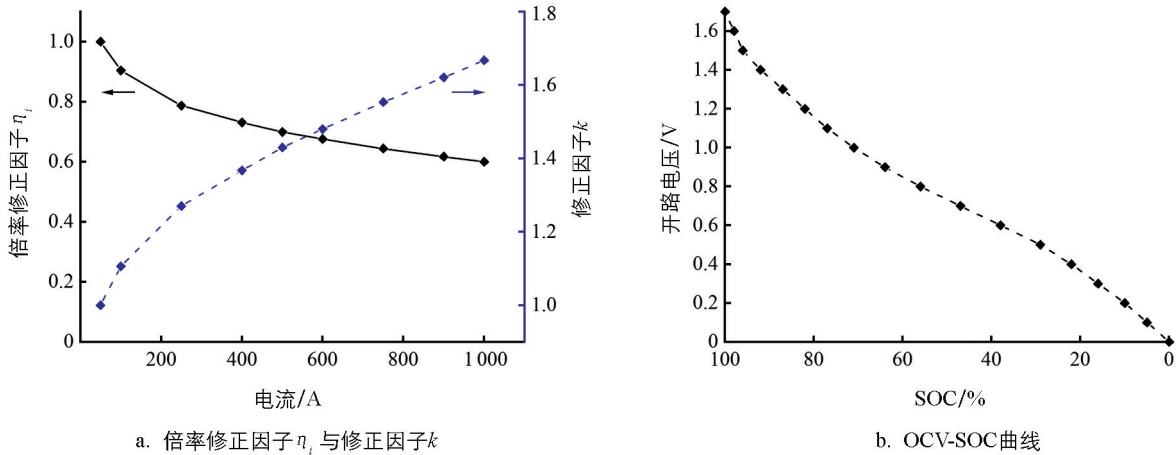


图 5 安时积分法估算模型参数

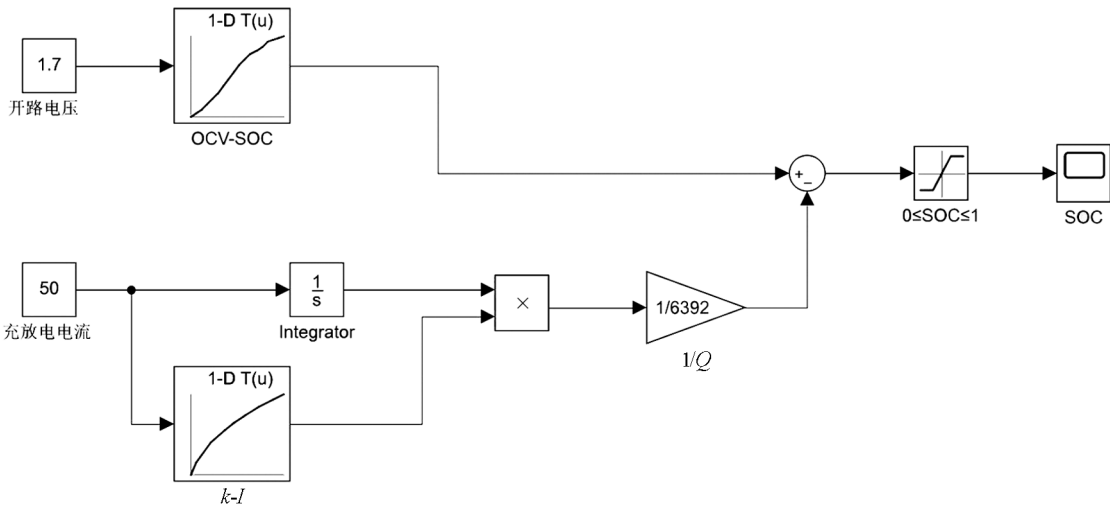


图 6 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器单体 SOC 估算模型

2.2 结果分析

首先输入开路电压为额定电压 1.7 V , 电流值为 50 A , 运行模型得到 SOC-时间曲线结果如图 7(a) 所示, 恒电流放电过程的 SOC 与时间呈线性关系, 完全放电的时间在 128.4 s 左右, 与实验中工作电压 1.7 V , 放电电流密度为 1 A/g 时测得的放电时间 128.4 s 完全吻合. 然后输入开路电压仍为 1.7 V , 电流值为 500 A , SOC-时间曲线结果如图 7(b) 所示, 同样为一条斜向下的直线, 完全放电的时间在 8.9 s 左右, 与实验中工作电压 1.7 V , 放电电流密度为 10 A/g 时测得的放电时间 9 s 吻合程度也很高, 误差仅有 1.1% .

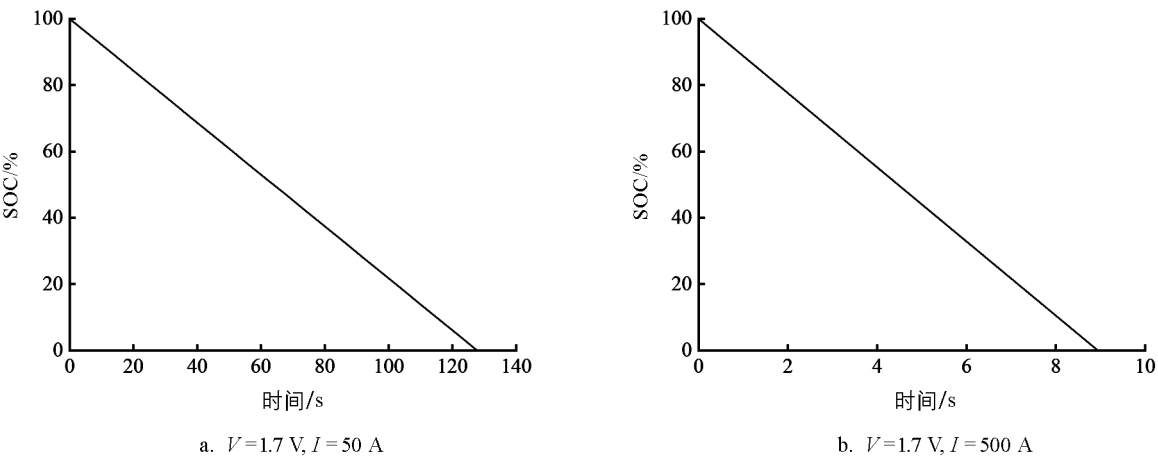


图 7 NiCo₂O₄//GO 非对称超级电容器单体 SOC 估算结果

3 超级电容器—电池复合储能系统仿真

根据最快加速过程对某一电动汽车动力匹配后，将设计的 NiCo₂O₄//GO 非对称超级电容器单体混联构成超级电容器组，通过 DC/DC 转换器与锂离子电池并联组成复合储能系统，建立整车模型，仿真计算电动汽车在 WLTC 循环工况下的续航里程。

3.1 电动汽车动力匹配

本文研究的电动汽车为高速电动轿车，主要参数如表 1 所示。

表 1 某电动汽车的基本参数^[10]

参数	数值	参数	数值
整车满载总质量/kg	1 600	传动系统总效率 η_T	0.92
迎风面积 A/m^2	1.955	电动机及其控制器效率 η_{mc}	0.90
空气阻力系数 C_D	0.29	最高车速 $u_a/(\text{km} \cdot \text{h}^{-1})$	120
滚动阻力系数 f	0.015	电池额定电压/V	320
车轮滚动半径 R_r/m	0.283	电池额定容量/Ah	150
旋转质量换算系数 δ	1.29		

曾小华等^[11]提出的无变速器电动汽车加速曲线分段拟合的方法符合永磁同步电机低速恒转矩、高速恒功率的外特性，可以获得较准确合理的加速曲线。根据最高车速和加速时间要求，电动汽车的加速段速度公式如下：

$$u_a = \begin{cases} 60 \times t/12 & t \leq 12 \\ \sqrt{\frac{120^2 - 60^2}{30 - 12} \cdot (t - 12) + 60^2} & t > 12 \end{cases} \tag{8}$$

汽车行驶过程中驱动力与行驶阻力相互平衡，可由下式表示：

$$F_t = F_f + F_w + F_i + F_j \tag{9}$$

式中： F_t 为驱动力； F_f 为滚动阻力； F_w 为空气阻力； F_i 为坡度阻力； F_j 为加速阻力。驱动力公式^[12]为：

$$\frac{Mi_g i_0 \eta_T}{R_r} = Gf \cos \alpha + \frac{C_D A u_a^2}{21.15} + G \sin \alpha + \frac{\delta G}{g} \frac{du_a}{dt} \tag{10}$$

式中： M 为电机转矩； i_g 为变速器传动比； i_0 为主减速器传动比； η_T 为机械效率； R_r 为车轮滚动半径； G 为汽车质量， $G = mg$ ； f 为滚动阻力系数； α 为坡度角，定义坡度 $i = \tan \alpha = \frac{h}{s}$ ，即坡度为垂直高度与水平

路程的比值; C_D 为空气阻力系数; A 为迎风面积; u_a 为行驶车速; δ 为旋转质量换算系数; $\frac{du_a}{dt}$ 为汽车的加速度标量值. 电机输出功率 P_o 的公式为:

$$P_o = F_t u_a \quad (11)$$

则驱动力与行驶阻力相互平衡的同时电机输出功率与行驶阻力功率也相互平衡, 可得:

$$P_m \eta_T = \left(\frac{Gf \cos \alpha}{3\,600} + \frac{C_D A u_a^2}{76\,140} + \frac{G \sin \alpha}{3\,600} + \frac{\delta G}{3\,600 g} \frac{du_a}{dt} \right) u_a \quad (12)$$

式中: P_m 为电机额定功率.

根据式(12)建立电动汽车拟定行驶过程的动力匹配模型, 如图 8 所示. 电动汽车前 60 s 的行驶速度、行驶里程和电机功率与时间的关系如图 9 所示. 由图 9(a)可得电动汽车在第 10 s 加速到 50 km/h 并在第 30 s 加速到最大速度 120 km/h, 随后保持最大速度 120 km/h 匀速行驶. 由图 9(b)可得电动汽车加速段行驶里程约为 0.6 km. 由图 9(c)可得电机输出功率在第 30 s 达到最大值 74.5 kW, 且额定功率必须大于电动汽车以最大速度匀速行驶的输出功率 22.5 kW. 综上, 选择额定电压 320 V, 额定功率 24 kW, 最大功率 78 kW, 额定转速 4 500 r/min 的永磁同步电机以满足动力匹配需求.

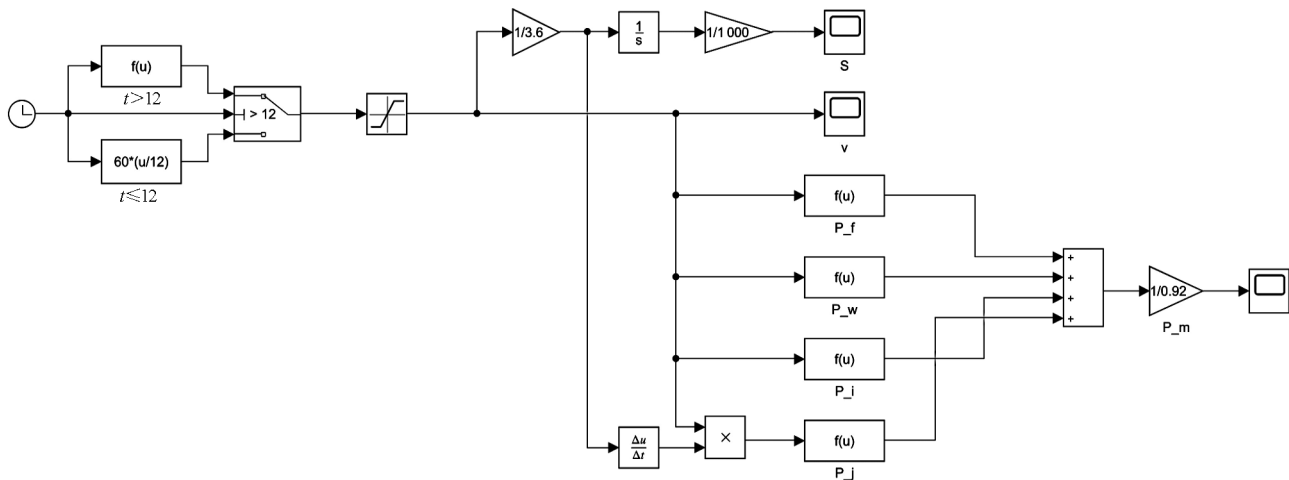


图 8 电动汽车行驶过程的动力匹配模型

3.2 电动汽车复合储能系统模型

超级电容器单体作为一种储能元件, 串联能使电压增大, 并联则使容量增大. 假设所有单体性能一致, 电池组电压即为串联的单体个数与单体电压之积, 容量即为并联的串数与单体容量之积, 并且保证每串的单体个数相同, 从而保证电池组的一致性. 根据电压需求和容量需求, 超级电容器组中串联数为 200, 并联数为 2, 单体总个数为 400 个, 总质量为 220 kg, 加装超级电容器组会一定程度影响电动汽车总质量.

在复合电源中, 能量控制策略能充分发挥锂离子电池和超级电容器各自优势, 互相弥补对方不足, 保证电动汽车在行驶过程中具有较好的动力性能和更高的续航里程. 采用基于逻辑门限值的控制策略来管理复合电源能量分配是一种简单且可靠的方法^[13]. 将驱动电机的需求功率和超级电容器的 SOC 作为工作模式转换区分元素, 使超级电容器在一定的 SOC 区间内不断的放电和充电以平衡电池输出功率和回收制动能, 起到保护锂离子电池并提高续航里程的作用. 具体的能量控制策略可分为以下几种情况:

3.2.1 复合电源输出工况

当汽车处于启动和加速等高功率工况并且超级电容器 SOC 高于下限值时, 由超级电容器与锂离子电池共同向驱动电机输出功率.

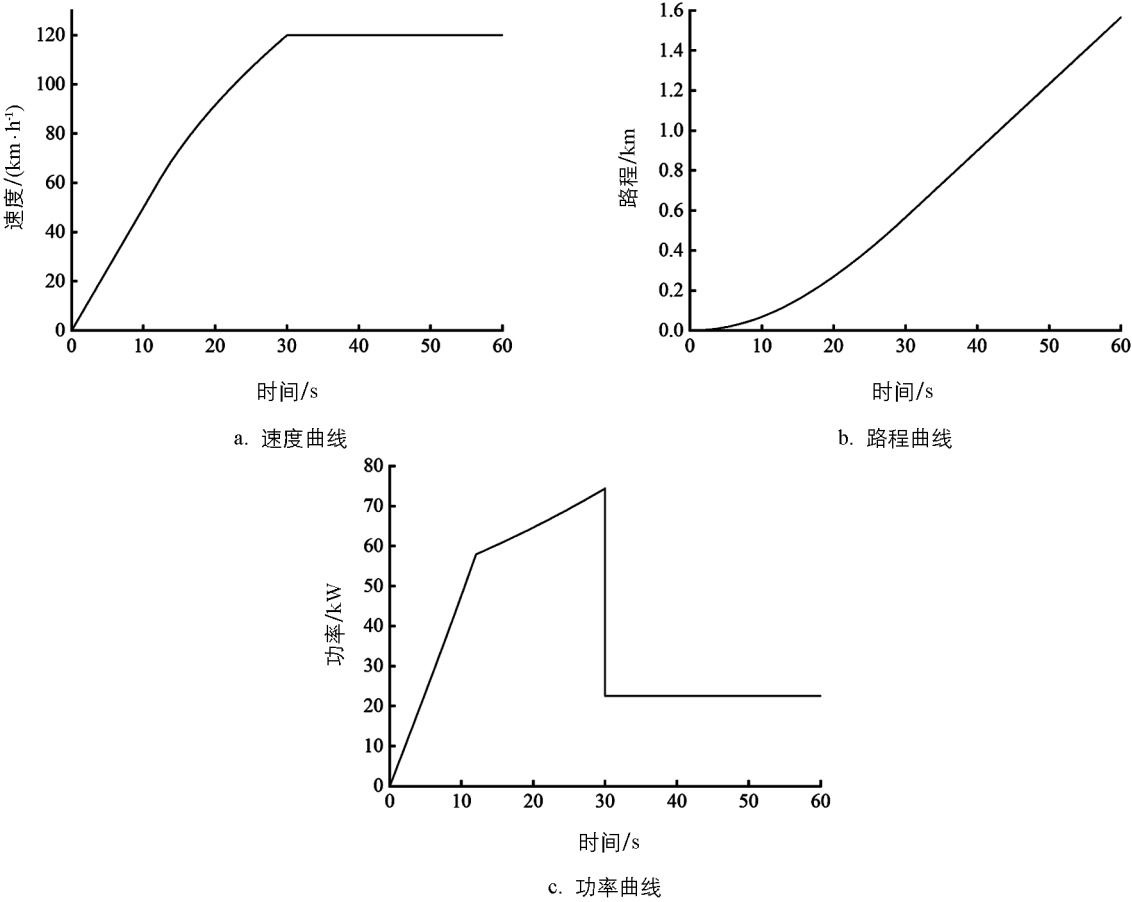


图 9 电动汽车行驶过程的动力匹配结果

3.2.2 锂离子电池单独输出工况

当汽车处于巡航等低功率工况或超级电容器 SOC 低于下限时,由锂离子电池单独向驱动电机输出功率.

3.2.3 制动能回收工况

当汽车处于减速制动工况并且超级电容器 SOC 低于上限值时,超级电容器具有比锂离子电池更高的吸收效率,因此优先将电机制动能回馈至超级电容器.

使用 AVL CRUISE 建立如图 10 所示的整车仿真模型,包括车身、车轮、制动器、传动系统、电机、复合储能系统和驾驶室等模块,以完成对指定工况下汽车动力传动系统的仿真分析,验证复合储能系统的优势.

3.3 结果分析

采用如图 11 所示的 WLTC 循环工况进行仿真. WLTC 循环工况设置有低速、中速、高速与超高速 4 个循环,分别模拟城市、城郊、乡村和高速公路 4 种不同路况,并且在每种路况都设置有加速、制动和停车等不同操作,是相比 NEDC 循环工况更接近车辆日常行驶状态的循环工况,也是我国正在推行的新标准.

单独锂离子电池储能系统的电动汽车满载质量为 1 600 kg,而复合储能系统的电动汽车满载质量为 1 820 kg. 首先进行单循环仿真比较 2 种储能系统电动汽车的功率特性. 图 12 为 2 种储能系统的单循环电机需求功率曲线,取输入为正值. 相比单电池储能系统电动汽车的总质量,复合储能系统电动汽车的总质量增加,其电机需求功率也相应增大,最大需求功率从 52.3 kW 增大到 58.7 kW.

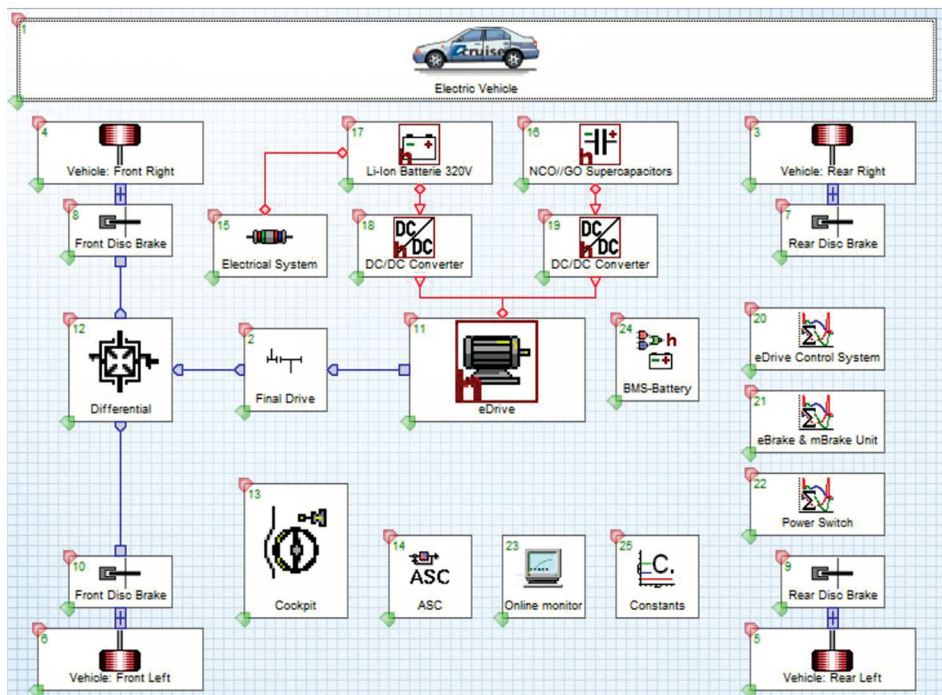


图 10 电动汽车整车仿真模型

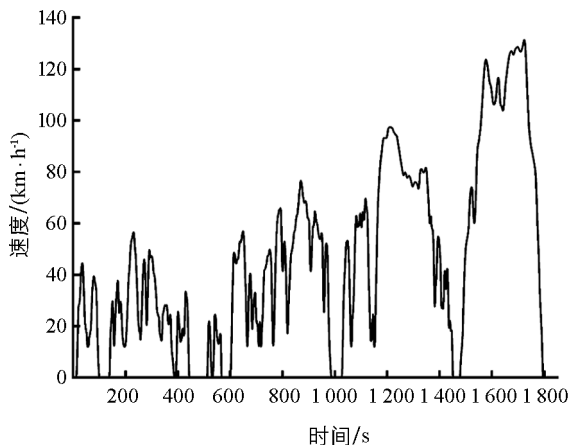
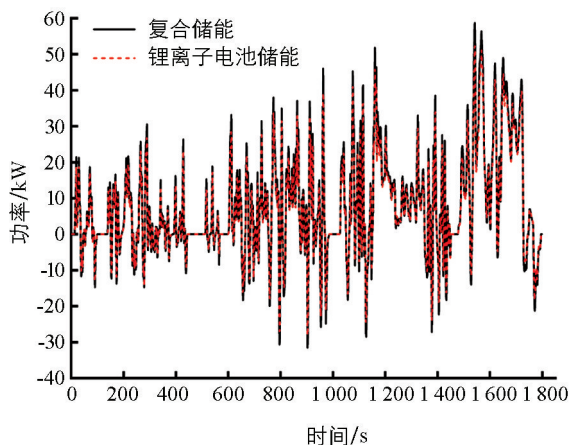
图 11 WLTC 循环工况曲线^[14]

图 12 电机需求功率曲线

图 13(a)为 2 种储能系统的锂离子电池功率曲线, 取输出为正值; 图 13(b)为 2 种储能系统的锂离子电池 SOC 曲线. 图 13(c)为复合储能系统的超级电容器功率曲线, 取输出为正值; 图 13(d)为复合储能系统的超级电容器 SOC 曲线. 电池在电动汽车行驶过程中仅有输出功率而无输入功率, 即单电池储能系统的电动汽车没有制动能回收过程. 而超级电容器则既有输出功率也有输入功率, 具有制动能回收功能. 在电机需求功率增大的情况下, 由于超级电容器平衡功率的作用, 复合储能系统的电动汽车电池功率减小, 如果正常启动并没有明显降低效率时, 最大电池功率降低是不可避免的. 比如, 在碱金属离子电池的电极材料中引入电容行为可以有效地改善其循环稳定性、倍率性能等电化学性能. 然而, 值得注意的是, 有许多文献报道, 在 0.1 或 0.2 mV/s 时, 电池材料中的电容贡献接近甚至超过 80%^[15-17], 这就产生了一个问题: 电池材料中的电容贡献除了给系统带来出色的循环稳定性、倍率性能和高 P (功率密度) 外, 是否对电池系统有负面影响, 特别是对 ϵ (能量密度) 有负面影响? 在实际应用中, 为了设计一个合理的电容行为比例范围, 还必须考虑由于电容行为的引入而引起的电池 ϵ 的变化. He 等^[18]结合电化学原理、热力学过程和

Nernst 方程,运用数学思维得到了电池材料 ϵ 和 P 随电容贡献变化的趋势.随着电容行为的引入,电池(材料)的 P 显著增加,但这种方法反过来导致 ϵ 的损失.在电机需求功率增大的情况下,由于超级电容器平衡功率的作用,复合储能系统的电动汽车电池功率减小,一般到原始容量 50%时可以考虑更换,降低过多会影响电池的正常使用.最大电池功率从 55.3 kW 减小到 38.0 kW,减小了 31.3%.2 种储能系统的电池 SOC 在低、中速段没有明显差异,而到高速和超高速段复合储能系统 SOC 有明显提高,最终 SOC 从 91.0%提高到 92.0%.这是由于在低、中速段电机需求功率较小,超级电容器输出功率小,平衡电池功率效果不明显,主要发挥制动能回收功能;而在高速和超高速段电机需求功率的增大使超级电容器输出功率相应增大,主要发挥平衡电池功率的功能.超级电容器 SOC 曲线显示在低、中速段超级电容器主要是充电过程,放电时间短,放电量大, SOC 逐渐增大;而在高速和超高速段超级电容器放电时间长,放电量大, SOC 快速减小.

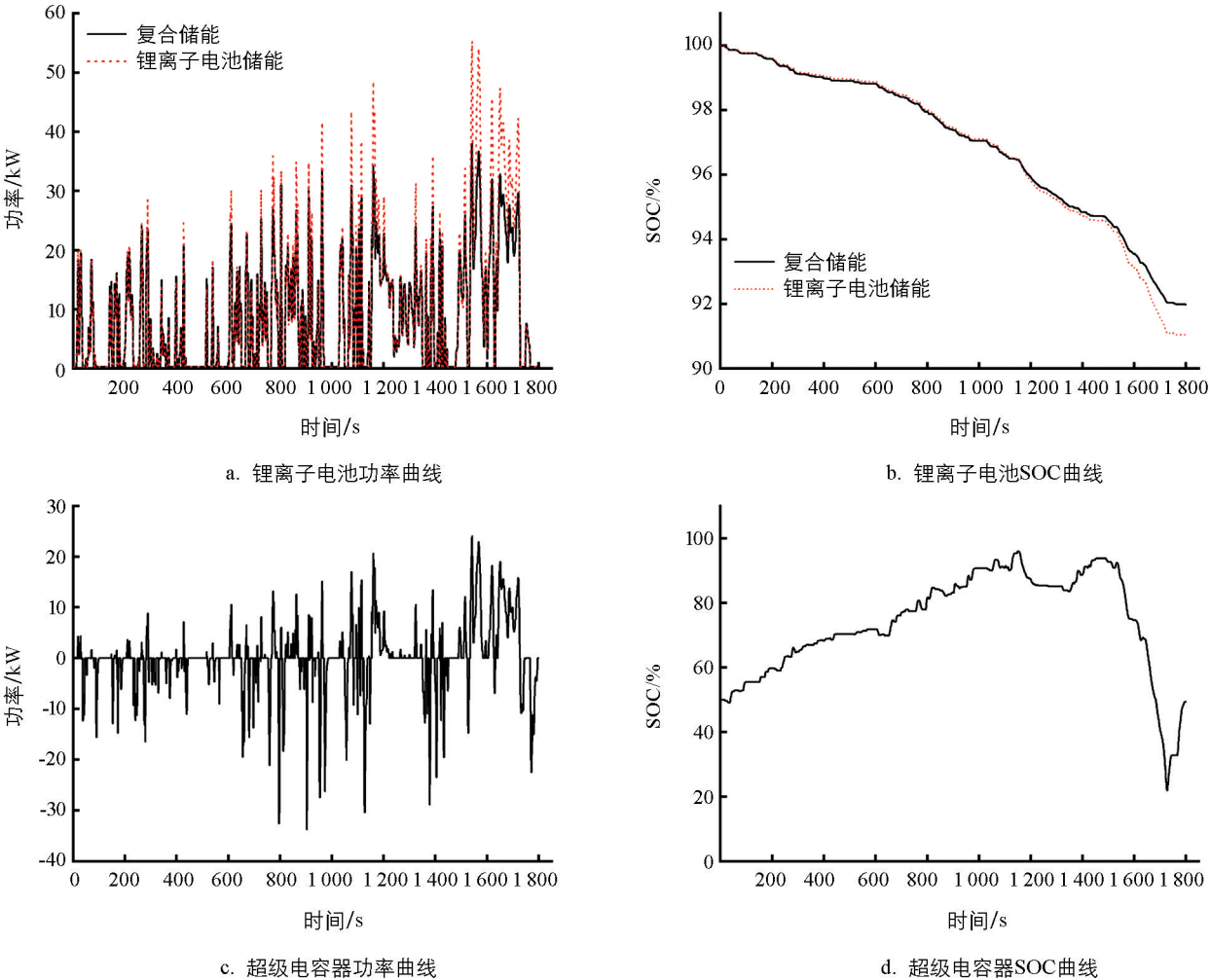


图 13 储能系统功率和 SOC 仿真结果

然后设置锂离子电池放电深度为 0.8,进行多循环仿真比较 2 种储能系统电动汽车的续航里程.为充分发挥超级电容器的性能,设置超级电容器初始 SOC 为 60%.图 14(a)和(b)分别为 2 种储能系统的锂离子电池 SOC 曲线和电动汽车行驶里程曲线.1 个 WLTC 循环工况的时间为 0.5 h,单电池储能系统电动汽车的行驶时间为 4.4 h,而复合储能系统电动汽车的行驶时间则提高到 4.9 h,提高了近 1 个循环.复合储能系统电动汽车的续航里程相比单电池储能系统电动汽车的续航里程从 201.5 km 提高到 224.4 km,提高了 11.4%,复合储能系统的制动能回收功能使得电动汽车的续航里程较单独的锂离子储能系统显著提高.

此外,理论上相比单独的锂离子储能系统,超级电容器—锂离子电池复合储能系统电动汽车的使用寿命也会得到一定程度提高. Dong 等^[19]提出混合动力系统内的电池寿命,与相同容量的电池组在精确的总充电电流下相比,通过微调电阻的方法可以在 2.75 C 下延长电池寿命 8.2%,在 3.75 C 下延长 14.2%. 超级电容器单体作为一种储能元件,串联能使电压增大,并联则使容量增大. 假设所有单体性能一致的情况,电池组电压即为串联的单体个数与单体电压之积,容量即为并联的串数与单体容量之积,符合复合电源能量控制策略的要求.

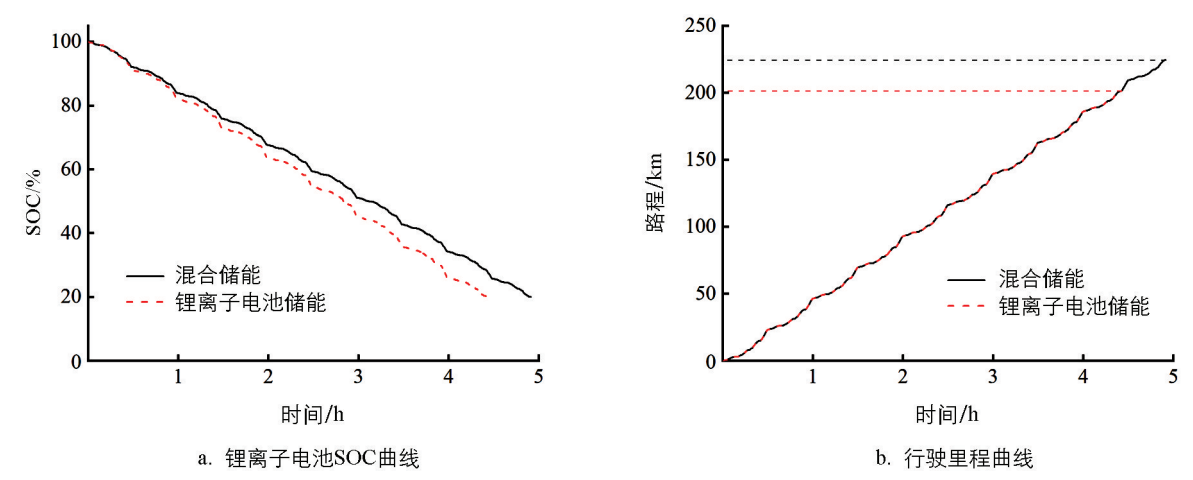


图 14 电动汽车续航仿真结果

4 结论

本文首先按照商用规格设计了 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器单体,以测得的全电池电化学性能来计算单体参数,基于 Simulink 对其进行了 SOC 估算仿真. 将超级电容器单体扩展为超级电容器电池组,与某款电动汽车原有的锂离子电池构成复合储能系统,进行了动力系统匹配,使用 AVL CRUISE 软件仿真模拟了复合储能系统对电动汽车动力系统的提升效果. 具体结论如下:

- 1) 设计了总质量为 550 g、活性材料质量为 50 g、标称容量为 3 760 F、额定电压为 1.7 V 的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4//\text{GO}$ 非对称超级电容器单体. 使用安时积分法和开路电压法,建立了超级电容器单体的 SOC 估算模型,模型在恒电流放电的条件下能和实验结果很好符合.
- 2) 匹配设计的超级电容器组串联数为 200,并联数为 2,包含 400 个单体,总质量为 220 kg. 超级电容器—锂离子电池复合储能系统相比单独的锂离子储能系统,电动汽车的最大电池功率从 55.3 kW 减小到 38.0 kW,减小了 31.3%;行驶时间从 4.4 h 提高到 4.9 h,续航里程从 201.5 km 提高到 224.4 km,续航里程提高了 11.4%. 超级电容器平衡电池功率的功能对保护锂离子电池具有积极意义,制动能回收功能则起到了提高电动汽车续航里程的作用.

参考文献:

[1] 刘春娜. 超级电容器及其在新能源汽车中的应用 [J]. 电源技术, 2010, 34(12): 1223-1225.

[2] 张俊超, 孟丽囡, 孙福明, 等. 基于超级电容器和蓄电池的复合电源研究 [J]. 电源技术, 2018, 42(11): 1726-1728.

[3] 陈秋谨. 基于 Simulink 的电动汽车 SOC 估计及续航里程研究 [D]. 西安: 长安大学, 2018.

[4] LIU X Y, ZHANG Y Q, XIA X H, et al. Self-Assembled Porous NiCo_2O_4 Hetero-Structure Array for Electrochemical Capacitor [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 157-163.

[5] GAO S N, LIAO F, MA S Z, et al. Network-Like Mesoporous NiCo_2O_4 Grown on Carbon Cloth for High-Performance

Pseudocapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(32): 16520-16527.

[6] FUJISHIMA A. Electrochemical Method: Various Chemical Sensors [J]. Bulletin of the Society of Sea Water Science Japan, 1989, 43(4): 200-207.

[7] LI C Y, LIU Y, LI G J, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Nanostructured Porous Spherical NiCo₂O₄ Materials [J]. RSC Advances, 2020, 10(16): 9438-9443.

[8] YAN S X, LUO S H, SUN M Z, et al. Facile Hydrothermal Synthesis of Urchin-Like NiCo₂O₄ as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(14): 20186-20198.

[9] LIU T Y, LI Y. Addressing the Achilles' Heel of Pseudocapacitive Materials: Long-term Stability [J]. InfoMat, 2020, 2(5): 807-842.

[10] 王峰, 方宗德, 祝小元. 纯电动汽车新型动力传动装置的匹配仿真与优化 [J]. 汽车工程, 2011, 33(9): 805-808.

[11] 曾小华, 纪人桓, 宋大风, 等. 无变速器电动汽车加速曲线拟合法 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2020, 50(3): 804-811.

[12] 余志生. 汽车理论 [M]. 6 版. 北京: 机械工业出版社, 2019.

[13] 周美兰, 严文森, 郭金梅. 复合电源纯电动汽车整车控制器设计 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2019, 24(2): 73-80.

[14] 梁岩岩. 基于工况预测的电动汽车能量管理策略研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2019.

[15] ZHANG W, WU Y L, XU Z M, et al. Rationally Designed Sodium Chromium Vanadium Phosphate Cathodes with Multi-Electron Reaction for Fast-Charging Sodium-Ion Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(25): 2201065.

[16] YANG J L, JU Z C, JIANG Y, et al. Enhanced Capacity and Rate Capability of Nitrogen/Oxygen Dual-Doped Hard Carbon in Capacitive Potassium-Ion Storage [J]. Advanced Materials, 2018, 30(4): 1700104.

[17] XU Y, ZHANG C L, ZHOU M, et al. Highly Nitrogen Doped Carbon Nanofibers with Superior Rate Capability and Cyclability for Potassium Ion Batteries [J]. Nature Communications, 2018, 9: 1720.

[18] HE T Q, KANG X Y, WANG F J, et al. Capacitive Contribution Matters in Facilitating High Power Battery Materials Toward Fast-Charging Alkali Metal Ion Batteries [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2023, 154: 100737.

[19] DONG A, MA R F, DENG Y L. Optimization on Charging of the Direct Hybrid Lithium-Ion Battery and Supercapacitor for High Power Application through Resistance Balancing [J]. Energy, 2023, 273: 127233.

责任编辑 汤振金
柳剑