

学校编码: 10384
学号: 19820141152950

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

弱耗散热力学循环和熔融碳酸盐燃料电池
耦合系统的性能特性研究

Investigation on the Performance Characteristics of Low-
dissipative Thermodynamic Cycles and Molten Carbonate
Fuel Cell Hybrid System

黄 传 昆

指 导 教 师: 陈 金 灿 教 授

专 业 名 称: 理 论 物 理

论 文 提 交 日 期: 2017 年 月

论 文 答 辩 日 期: 2017 年 月

学 位 授 予 日 期: 2017 年 月

答 辩 委 员 会 主 席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

自然过程都是不可逆过程,有限时间热力学是研究包含不可逆过程热力学系统性能的一个重要理论。人们基于该理论,可以构建更为实际的热力学模型,探究其中各种热力学参数在有限时间或有限尺度约束下的变化规律,导出更有应用价值的理论结果。有限时间热力学理论所特有的分析方法对研究各类能量转换系统的性能特性,优化设计系统相关参数也有着重要帮助。因此,有限时间热力学成为了现代热力学的一个重要理论分支,被广泛应用于国防、经济、能源技术、工农业生产、化工等研究领域。另一方面,随着科学技术的不断革新与人类社会的迅猛发展,能源问题和环境污染日趋严峻。人们为了解决这些问题提出了各种各样的方法,其中最关键的一点便是提高能源的利用率。所以,寻找更高效的能量转换系统、探索减少能量损失的可能途径、发现性能更好的材料等也成为了目前各研究领域的热点课题。

本论文将应用有限时间热力学理论的分析方法开展进一步的研究,探究弱耗散广义卡诺循环和熔融碳酸盐燃料电池耦合系统这两个能量转换系统在不可逆过程影响下的热力学性能,优化分析它们的性能参数,并得到具体的优化准则,建立相应的优化理论。主要的研究内容可分为以下两个部分:

第一部分是基于弱耗散假设的广义卡诺循环的性能研究。通过考虑高、低势能库间的能量漏损失,得到该循环的功率输出和效率的理论表达式。应用拉格朗日不定乘子法,推导出功率输出和效率间的优化关系,由此作图分析循环的性能特性,确定其最佳工作区间与性能极限。在一些极限情况下,可进一步得到循环功率输出和效率在最大功率输出点和最大效率点的解析表达式。利用该广义模型得到的结论不但可包括之前的研究成果,还可直接用于讨论其他类型弱耗散模型的优化性能。

第二部分是耦合真空热离子发电器的新型熔融碳酸盐燃料电池系统的性能研究。通过考虑系统的传热不可逆损失,由能量平衡方程推导出熔融碳酸盐燃料电池的电流密度、真空热离子的输出电压和子系统间面积匹配的关系式,讨论这些参数对耦合系统功率输出和效率的影响,确定相关参数的最佳取值范围以及系统的最佳工作区间。结果表明,这种新型的熔融碳酸盐燃料电池耦合系统对单个

电池的最大功率输出百分比提升可达 33%，其性能优于现有文献中报告的其他熔融碳酸盐燃料电池耦合系统。

本论文的研究内容不但丰富了有限时间热力学理论，而且构建了新的燃料电池耦合模型。所得的结论可指导相关实际系统的优化设计与最佳运行。对于提高能量利用率及开发新型低碳、环保的能量转换装置也有理论指导意义。

关键词：弱耗散热力学循环；燃料电池耦合系统；性能优化分析

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

All natural processes are irreversible. Finite-time thermodynamics is an important theory to investigate the performance of thermodynamic systems that contain irreversible processes. Based on this theory, people can construct more actual thermodynamic models, explore change rules of various thermodynamic parameters under finite-time or finite-size constraint, and derive theory results with more application value. In addition, the special analytical method included in finite-time thermodynamics is very helpful to study the performance characteristics of different energy conversion systems and optimally design the corresponding parameters. Therefore, finite-time thermodynamics becomes an important subfield of the modern thermodynamics and is widely used in many research fields including national defense, economy, energy technology, industrial and agricultural production, chemical industry, etc. On the other hand, with the continual innovation of science technology and rapid development of human society, energy issue and environment pollution are getting worse and worse. There have been all sorts of solutions proposed by people. Among them, the most critical part is increasing energy utilization rate, which leads to some hot research subjects like searching more effective energy conversion systems, seeking possible ways to reduce energy losses and finding more suitable materials.

This dissertation will use the analytical method of finite-time thermodynamics to carry out some studies. The thermodynamic performance of two energy conversion models involving low-dissipative generalized Carnot cycles and a molten carbonate fuel cell hybrid system under irreversible process effects will be investigated and their characteristic parameters will be optimally analyzed, which may bring some optimum design criteria and specific optimization theories. Main research contents are divided into two parts below.

The first part is focus on investigating the performance of low-dissipative generalized Carnot cycles. By considering the energy leakage losses between two potential energy reservoirs, theoretical expressions of the power output and efficiency are obtained. With the help of Lagrangian function, optimal relations between the power

output and efficiency can be further derived. The figures are drawn to analyze the performance characteristics of these cycles. The optimal working regions and the performance limits are also determined. In some extreme conditions, the analytical expressions of the power output and efficiency at maximum power output and efficiency can be further derived. The results obtained here not only include previous conclusions, but also can be directly applied to discuss the performance characteristics of other low-dissipative models.

The second part is focus on investigating the performance of a new hybrid system constructed by a thermionic generator and a molten carbonate fuel cell. By considering the irreversible heat transfer losses, the energy equilibrium equation can deduce the relations among the current density of molten carbonate fuel cell, the voltage output of thermionic generator, and the area ratio of two subsystems. The effects of these parameters on power output and efficiency are also discussed, from which some optimal ranges of corresponding parameter values and optimal working regions of the system can be determined. The results show that the maximum power output of this new hybrid system can be increased by 33% compared to that of a single fuel cell, and is larger than those of other molten carbonate fuel cell hybrid systems reported in literatures.

The research in this dissertation not only enriches the theory of finite-time thermodynamics, but also constructs a new fuel cell hybrid system. The results obtained here can guide the optimal design and operation of practical systems. It is also significant to the theoretical guidance of improving the energy utilization rate and developing new energy conversion devices with low-carbon and environment protection.

Keywords: Low-dissipative thermodynamic cycles; Fuel cell hybrid system; Performance optimum analysis

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 有限时间热力学与弱耗散假设	1
1.1.1 有限时间热力学理论.....	1
1.1.2 弱耗散假设.....	2
1.2 熔融碳酸盐燃料电池	4
1.2.1 燃料电池的技术特点.....	4
1.2.2 熔融碳酸盐燃料电池的原理及其优势.....	4
1.2.3 熔融碳酸盐燃料电池技术的发展现状.....	5
1.3 本论文的研究内容和安排	7
参考文献	8
第二章 弱耗散广义卡诺循环	18
2.1 广义卡诺循环.....	18
2.2 统一的循环模型.....	19
2.3 功率输出和效率间的优化关系.....	22
2.4 最大功率输出时的效率.....	25
2.5 最大效率时的功率输出.....	28
2.6 讨论.....	30
2.7 本章小结.....	32
参考文献	33
第三章 熔融碳酸盐燃料电池耦合系统	37
3.1 内重整熔融碳酸盐燃料电池与真空热离子发电器耦合系统	37
3.1.1 内重整熔融碳酸盐燃料电池模型.....	38
3.1.2 真空热离子发电器模型.....	41
3.1.3 耦合系统的功率输出和效率.....	41
3.1.4 能量平衡方程.....	42

3.2 耦合系统的性能特性.....	45
3.3 讨论.....	51
3.4 本章小结.....	52
参考文献.....	53
第四章 总结与展望.....	59
4.1 总结.....	59
4.2 展望.....	60
附 录.....	61
致 谢.....	63

厦门大学博硕士学位论文摘要

CONTENTS

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Finite-time thermodynamics and low-dissipation assumption	1
1.1.1 Theory of finite-time thermodynamics	1
1.1.2 Low-dissipation assumption	2
1.2 Molten carbonate fuel cell	4
1.2.1 Technical features of fuel cells.....	4
1.2.2 Basic principles and advantages of molten carbonate fuel cell	4
1.2.3 Development status of molten carbonate fuel cell technology	5
1.3 Research contents and arrangement of the thesis.....	7
References	8
Chapter 2 Low-dissipative generalized Carnot cycles	18
2.1 Generalized Carnot cycles.....	18
2.2 Unified cycle model.....	19
2.3 Optimal relations between power output and efficiency	22
2.4 Efficiency at maximum power output.....	25
2.5 Power output at maximum efficiency	28
2.6 Discussion	30
2.7 Conclusions.....	32
References	33
Chapter 3 Molten carbonate fuel cell hybrid system	37
3.1 The hybrid system consisting of an internal reforming molten carbonate fuel cell and a vacuum thermionic generator	37
3.1.1 Model description of an internal reforming molten carbonate fuel cell	38
3.1.2 Model description of a vacuum thermionic generator	41
3.1.3 Power output and efficiency of the hybrid system.....	41

3.1.4 An energy equilibrium equation.....	42
3.2 Performance characteristics	45
3.3 Discussion	51
3.4 Conclutions	52
References	53
Chapter 4 Summary and prospects.....	59
4.1 Summary.....	59
4.2 Prospects	60
Appendix.....	61
Acknowledgements	63

厦门大学博硕士学位论文摘要

第一章 绪 论

当今世界面临着人口过剩、能源短缺、环境污染等问题，为了人类社会的可持续发展，进行产业结构的升级、新能源的开发利用已刻不容缓[1-4]。如何更好地利用现有能源，如何构建更低碳、环保的能量转换系统成为了解决这个问题的关键。现代热力学以能量传输与转换过程的基本规律为研究内容，以能量的利用率和经济性为研究目标，可以分析能量转换系统的性能特性，优化设计不同的系统参量，最终达到节能、高效的目的[5]。这为解决上述难题提供了一个重要的理论指导。

当前，现代热力学的理论研究已经深入前沿科学的不同领域，如磁制冷系统[6-11]、热离子器件[12-14]、太阳能电池[15-18]、半导体热电器件[19-25]、燃料电池[26-29]、量子点能量转换器件[30-34]等，也取得了丰富的理论成果。人们发现能量传输与转换过程中各类不可逆损失会显著地降低能量的利用率，影响整个系统的性能。为了进一步探究这些不可逆过程，近几十年来，学者们做了大量的工作，发展出非平衡态热力学[35]、有限时间热力学[36-38]等现代热力学理论。这些理论大大促进了人们对不可逆现象的理解，更是被广泛应用于各种能量转换系统的优化分析与设计中。

1.1 有限时间热力学与弱耗散假设

1.1.1 有限时间热力学理论

发轫于第一次工业革命的热力学，是一门研究物质宏观热运动和规律的科学。通过对热现象的大量观察和实验发现，人们总结归纳出四条热力学定律，构建起热力学的理论大厦。经典的热力学理论中，由两个等温和两个绝热过程构成的可逆循环被称之为卡诺循环，这个循环所能达到的效率为卡诺效率

$$\eta_r = 1 - \frac{T_C}{T_H}, \quad (1.1)$$

其中， T_H 和 T_C 分别是高温热源与低温热源的温度。卡诺定理证明了在给定高、低温热源的情况下，卡诺效率是工作在这两个热源之间的任何热机所能达到的效率极限。在理论上，卡诺效率常被作为衡量热力学系统性能的一个重要准则，得到

大量应用。然而，卡诺效率是远离实际情况的。因为一个工作于卡诺效率下的热力学系统做功所需的时间将趋于无限长，此时系统的功率输出将趋近于零。很明显，一个功率输出为零的系统在实际生活中没有意义的。所以，卡诺效率的理论价值远高于其实际意义[37, 39]。为了解决这个问题，Cuzon 和 Ahlborn 在 1975 年提出了一种新的理论模型——内可逆卡诺循环[40]。通过假设卡诺循环中工质与热源间存在热阻损失且传热时间有限，他们推得内可逆卡诺循环在最大功率时的效率为

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{1 - \eta_r}, \quad (1.2)$$

也就是 CA 效率。进一步分析表明，CA 效率同许多实际系统的最优效率相符，可以作为评估热力学系统性能的一个新准则。这一结论引起人们极大的兴趣，并吸引了一大批来自不同学科的专家学者进入这个领域进行研究，取得了丰硕的研究成果，最终催生了现代热力学理论的一个新分支——有限时间热力学[36, 37]。

在几十年的发展历程里，有限时间热力学逐渐建立起一套完善的理论体系。通过将时间引入传统热力学理论，利用最优控制方法，有限时间热力学可以分析非平衡系统中各种能流、熵流在给定时间内的传输规律，得到更为实际的理论结果。作为研究不可逆过程的一个重要理论，有限时间热力学的发展更加深了人们对不可逆现象的理解，对理论研究和实际应用都有着重要的帮助。

1.1.2 弱耗散假设

近几十年来，能量转换系统在最大功率输出时的效率一直是有限时间热力学研究的一个热点问题，研究人员也围绕着这个课题做了大量的工作[41-47]。人们发现 CA 效率虽然同卡诺效率一样，是一个只与高、低温热源温度有关的简单表达式，但这只是内可逆卡诺循环在牛顿传热率下的结果。在其他的传热规律下，内可逆卡诺循环的优化效率将不仅仅是温度的函数，还会与工质和热源间的热传递系数等参数有关[48-51]，这引发了人们对 CA 效率能否作为一个普适结论的争论[52-54]。另一方面，Van de Broeck 在文献[44]中利用昂萨格关系证明在线性范围内，热机最大功率输出时的效率为 $\eta_{linear} \leq \eta_r/2$ ，其中，等号在热机与热库强耦合的情况时成立。之后，Gomez-Marín 发现布朗热运动模型也具有强耦合的性质，在最大功率输出下效率的最大概率值对应的正是 CA 效率[55]。对于其他的强耦

合系统 [56-62]，Schmiedl[58] 推得随机热机最大功率输出时的效率为 $\eta_{stochastic} = 2\eta_r / (4 - \eta_r)$ ；Tu[60] 推导出费曼棘轮热机最大功率输出时的效率为 $\eta_{ratchet} = \eta_r^2 / [\eta_r - (1 - \eta_r) \ln(1 - \eta_r)]$ ，并指出 $\eta_{stochastic}$ 、 $\eta_{ratchet}$ 和 η_{CA} 都可以关于卡诺效率展开为 $\eta_{expansion} = \eta_r / 2 + \eta_r^2 / 8 + O(\eta_r^3)$ ， $\eta_{Tu} = \eta_r / 2 + \eta_r^2 / 8$ 应该是小温差情况下最大功率输出时效率的一个普适结论。Esposito 与 Van de Broeck 的相关研究中进一步验证了这个结果，即 η_{Tu} 的二阶项对应的是强耦合系统参数对称耦合的情况 [63-67]。

为了进一步探究这个问题，Esposito 等学者在近期的研究中提出了弱耗散假设，并构造出一种新的理论模型——弱耗散卡诺热机[46]。他们通过计算发现，对于不同的耗散极限，弱耗散卡诺热机在最大功率输出时的效率存在关系 $\eta_c / 2 \equiv \eta_- \leq \eta \leq \eta_+ \equiv \eta_c / (2 - \eta_c)$ ；在对称耗散情况下，该热机最大功率输出时的效率对应的正是 CA 值。相比传统的内可逆热机模型，弱耗散卡诺热机是一个更为抽象的理论模型。它不仅不需要考虑具体的传热规律，而且通过将各种不可逆因素包含在一个不可逆参数内，假设系统的不可逆性只由时间反比不可逆参数的项描述，使模型得到极大的简化。由弱耗散卡诺热机得到的效率区间不但能包括之前的理论值，还与许多实验观测结果相一致。因此，弱耗散假设一经提出就引起了学界的热议讨论，不少学者更是将该假设推广到其他的热力学系统中，也得到了丰富的研究成果[68-76]。例如，Tomas 和 Wang 等学者通过对弱耗散卡诺制冷机的研究，得出了类似弱耗散热机的优化效率区间[68, 69]；Guo 在文献[72, 73] 中研究了弱耗散化学机和二能级弱耗散量子卡诺热机的性能特性，得到了对应效率在最大功率输出点的上、下限。基于弱耗散卡诺热机，有的学者还进一步引入不同的目标函数对其功率输出和效率进行优化分析，并深入讨论与比较了不同的优化结果[77, 78]。可以说，弱耗散假设为热力学系统的理论研究提供了一个全新的视角，而如何更好地推广该假设，得到更具有一般性、普遍性的理论结果也成为了今后研究的一个重要课题。

1.2 熔融碳酸盐燃料电池

1.2.1 燃料电池的技术特点

燃料电池的发展与应用是能源技术历史上的一次重大革新[79-81]。不同于传统的热力学系统，燃料电池不受卡诺定理所限，其电效率高于一工作在相同温差下的热机效率。不同于资源有限的化石燃料，燃料电池可以使用来源丰富的气体，如纯氢、各种气态或气化的碳氢化合物作为燃料发电。同时，电池内部的电化学反应所产生的污染物也远远少于燃烧煤炭、石油、天然气等化石燃料的燃烧过程。不同于现有的各类发电装置，燃料电池的堆叠结构可以很容易地模块化，满足不同规模、不同情况下的供电需求。再加上高可靠性、高稳定性、低噪音等优点，燃料电池技术在军事、空间、发电厂、商业等领域都有着很好的应用前景，受到了人们的大量关注[82, 83]。

根据工作温度的高低，燃料电池可大致分为两类[79, 84]，一类是低温燃料电池，包括碱性燃料电池、质子交换膜燃料电池和磷酸燃料电池；另一类是高温燃料电池，有熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池。在这些燃料电池技术中，熔融碳酸盐燃料电池能够稳定地输出电能与热能，最为适合构建热电耦合系统[85]。

1.2.2 熔融碳酸盐燃料电池的原理及其优势

熔融碳酸盐燃料电池由阳极、阴极和介于两电极之间的电介质三个部分构成[86-89]。电池电极的厚度通常只有几百毫米，其中，构成阳极的是多孔镍基合金材料，构成阴极的是锂化的镍氧化物材料。这些材料在电池工作时也作为催化剂参与电池内部的电化学反应。电池的电介质由熔融钾和锂的碳酸盐混合物构成，它们在600–800℃的工作温度下将变为液态，并在毛细压力的作用下充满铝合金（如 LiAlO_2 ）多孔基底，构成电池的电介质层。电介质层的厚度接近电极层厚度，其可以作为碳酸根离子的良导体将碳酸根离子由阴极传输至阳极。对于不带电荷的分子，如氢分子和氧分子，电介质层将成为绝缘体阻止它们通过。熔融碳酸盐燃料电池工作时，阳极通入氢气与碳酸根离子反应生成二氧化碳、水与电子，即



阴极通入氧气和二氧化碳同电子反应生成碳酸根离子，即



这些电化学反应会释放大量的能量，其中一部分转化为电能向外输出，另一部分则以热能的形式传输出去。

在传统的熔融碳酸盐燃料电池中，电化学反应产生的高温热能通常会随着废气一起排出。这部分高温废热不但可以满足各种工业高能耗设备与过程的使用，如吸收式制冷机、注入蒸汽制冷装置、加压热水生产、干燥过程、杀菌过程等，还能进一步供给下游发电装置，如涡轮机[90-95]、热机[96, 97]等产电，这在大规模部署燃料电池的情况下较为实用。

同其他类型的燃料电池相比，熔融碳酸盐燃料电池还使得内重整技术的应用成为可能[98-104]。内重整技术指的是在高温燃料电池模块内，气态或气化的碳氢化合物在催化剂的作用下与水反应生成氢气、二氧化碳、一氧化碳等燃料气体供给电池进行电化学反应。与此同时，电池电化学反应所释放的高温热能又提供了足够的热量使得重整反应可以不断进行。通常情况下，重整反应会产生一定量的二氧化碳。对于其他类型的燃料电池，这些二氧化碳是一种催化剂毒物，过量的积累将显著地降低电池的工作性能；而在熔融碳酸盐燃料电池中，二氧化碳却可以作为燃料气体与阳极的碳酸根离子反应生成二氧化碳并向外排出，避免了过量积累对催化剂的毒化作用。

此外，由于熔融碳酸盐燃料电池的工作温度高达600–800℃，电池内部的电化学反应不需要任何贵金属催化剂，电极中的金属镍就能够满足燃料电池反应的催化需求；而600–800℃对于大部分金属又是一个较低的温度，各类传统的金属材料都可以用于制造熔融碳酸盐燃料电池及其辅助设备。若应用内重整技术，整个燃料电池系统的结构还将得到进一步地简化。考虑到这些因素，熔融碳酸盐燃料电池最终的制造与运行成本将不会太高，这为今后大规模的商业化应用奠定了良好的基础[105-107]。

1.2.3 熔融碳酸盐燃料电池技术的发展现状

目前，熔融碳酸盐燃料电池的主要技术难题都已经被攻克，美国、日本、韩国、欧洲等国家和地区相继研制出多种熔融碳酸盐燃料电池发电装置，千瓦级到

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库