一类普适电化学反应系统的最优电流路径

夏少军¹, 陈林根^{2,3*}, 王超¹

1. 海军工程大学动力工程学院, 武汉 430033;

2. 武汉工程大学热科学与动力工程研究所, 武汉 430205;

3. 武汉工程大学机电工程学院, 武汉 430205

* E-mail: lingenchen@hotmail.com; lgchenna@yahoo.com

收稿日期: 2020-03-04; 接受日期: 2020-05-28; 网络版发表日期: 2020-09-16

国家自然科学基金(批准号: 51976235)资助项目

摘要 本文研究了一类普适反应类型($aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$)下有限时间与非零反应速率的电化学系统, 考虑活化过电位、欧姆过电位和浓度过电位等各种内部不可逆性损失, 应用有限时间热力学和最优控制理论分别导出了理想搅拌式和耗散流两类燃料电池最大输出功与最大利润时最优电流路径. 结果表明: 对于理想搅拌式燃料电池, 无论是以最大输出功还是以最大利润为优化目标, 其最优电流均随时间保持为常数, 与过电位损失大小无关; 对于耗散流燃料电池, 其最大输出功时电压-电流特性曲线呈类抛物线规律变化, 最大输出功时电流随时间呈现前半段急剧减小而后半段变化量较小的变化规律, 而最大利润时电流随时间呈现前半段急剧减小而后半段急剧增加的变化规律, 两种不同目标下电流最优路径间存在显著不同; 反应级数的变化对不同目标下的优化结果也有显著影响, 简单反应($A + B \rightleftharpoons X + Y$)电化学系统下最大输出功时电流随电压的增加为典型的抛物线关系, 而复杂反应($A + 2B \rightleftharpoons 2X + Y$)电化学系统下最大输出功时电流随电压的增加在多数情形下呈近似的单调增加. 本文研究结果对实际电化学系统的最优设计与运行具有一定的理论指导意义.

关键词 电化学系统, 最大输出功, 最大利润, 最优控制, 有限时间热力学, 广义热力学优化

1 前言

自20世纪70年代中期以来, 有限时间热力学(FTT)理论^[1~8]被应用到各类能量系统的性能优化中, 取得了重要研究进展, 研究对象包括斯特林循环^[9~11]、复杂热经济系统^[12]、传热^[13,14]和传质^[15]过程、广义传递过程^[16]、有限势库化学机^[17,18]、有限势库广义机^[19]、微型能量转换系统^[20~22]、热电装置^[23~26]、内

燃机^[27~30]、有机朗肯循环^[31]、Kalina循环^[32]、化学反应过程^[33~36]、动态过程^[37]和循环^[38,39].

Watowich和Berry^[40]首先将FTT理论和最优控制理论相结合, 导出了一类简单电化学反应系统最大输出功和最大利润时最优电流路径. Vaudrey等人^[41]以及Wagner和Hoffmann^[42]基于FTT理论, 对内可逆燃料电池和内可逆热机性能进行了比较研究, 并分析了不同热阻模型对内可逆燃料电池性能的影响. Petrescu等

引用格式: 夏少军, 陈林根, 王超. 一类普适电化学反应系统的最优电流路径. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 1025–1039

Xia S J, Chen L G, Wang C. Optimal current paths for a class of generalized electrochemical reaction systems (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 1025–1039, doi: [10.1360/SST-2020-0074](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0074)

人^[43]则在有限速度热力学框架内, 对燃料电池与热机性能进行了比较研究. Lin等人^[44]基于一类燃料电池的普适物理模型, 应用电化学和热力学理论导出了系统熵产率表达式, 并研究了其功率-效率最优运行区间及负载特性. Zhao等人^[45]研究了一类稳态条件下存在有限速率电化学反应、电阻及系统与环境间有限温差传热等不可逆性的氢氧燃料电池最优性能, 分析了不同操作条件和设计参数对其最优性能的影响. 基于文献^[45]类似的研究方法, Zhang等人^[46-48]进一步研究了质子交换膜燃料电池^[46]、碱性燃料电池^[47]、熔融碳酸盐燃料电池^[48]的最优性能. 文献^[41-48]研究的燃料电池均为稳态系统, Sieniutycz^[49-51]建立了多级非稳态燃料电池系统的物理模型, 并分析了各种不可逆损失对系统最优性能影响. 虽然燃料电池单体系统的发电效率显著高于传统的发电方式, 但由于还存在高品质余热, 因而具有进一步提升系统能量利用效率的潜力. 一些学者应用FTT理论分别研究了燃料电池-热机^[52-54]、燃料电池-制冷机^[55,56]、燃料电池-热泵^[57]、燃料电池-热电发电机^[58,59]、燃料电池-真空热离子混合系统^[60]、光子增强热离子发电机^[61,62]和量子点热机^[63]各种系统的最优性能.

在上述研究中, 文献^[40]属于求解给定优化目标下的最优热力过程路径即动态优化问题^[64-67], 是FTT理论研究的前沿. 然而, 文献^[40]的研究对象针对的是一类简单化学反应 $A+B \rightleftharpoons X+Y$ (其中A和B为反应物, X和Y为生成物)下的电化学系统, 未考虑不同类型的电化学反应即化学反应级数的影响. Schön和Andresen^[68]在给定时间约束下, 对间歇反应器中的 $nA \rightleftharpoons mB$ 型化学反应进行了产率最大化研究, 得到了最优的反应体积和温度最优构型. Bak等人^[69]和Chen等人^[70]以反应温度为控制变量, 分别对简单的连续化学反应 $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ ^[69]和考虑反应级数影响的一般连续化学反应 $x A \rightleftharpoons y B \rightleftharpoons z C$ ^[70]进行了动态优化, 得到了中间产物B产率最大时对应的最优反应过程路径. Wang等人^[71]使用非线性规划数值方法对连续化学反应过程 $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ 进行了熵产生最小优化, 得到了最优浓度构型. 已有相关研究^[68-71]表明, 化学反应级数对热化学反应过程的最优路径有显著影响. 本文将在文献^[40,68-71]的基础上, 进一步对一类普适反应($aA+bB \rightleftharpoons xX+yY$)下电化学系统进行研究, 应用最优控制理论导出有限时间非零流率工作时的理想搅拌和耗散流燃

料电池的性能界限, 获得其最大输出功和最大利润输出时的电流路径和最优末态浓度, 并揭示化学反应级数对优化结果的影响规律.

2 物理模型

考虑图1所示的电化学系统. 电池由电解质、半透膜、阳极和阴极组成. 半透膜是分隔阳极和阴极的屏障, 只允许一些特定类型的离子通过, 而电子只能经由外部电路从阳极向阴极运动从而产生电流. 阴极和阳极均为与电解液接触的惰性电极, 外部电路由一个负载和可变电阻串连而成. 可变电阻主要用于控制工作电流的幅度, 从而采用不同的电流控制策略实现不同的优化目标. 负载用于实现功率输出, 此时电化学系统以燃料电池方式运行. 本文的燃料电池研究所采用的假设主要有: (1) 电流密度空间分布均匀. (2) 电池内部的温度和压力也分布均匀且保持为常数, 这个条件同时还假定了反应熵为零, 无相变和混合的影响, 系统的热容恒定, 搅拌和电功产生的耗散热均忽略不计. 如果系统的热容和体积很大, 欧姆损失热产生的温度变化也可以忽略不计, 同时不考虑半透膜和电池壁面的传热. 当然, 也可以释放以上约束, 电池与一个热库等温接触, 此时电池和热库间的传热造成的熵产可以计入总熵产生优化中. (3) 不考虑副反应和电极反应(如腐蚀等), 阳极和阴极反应分别如下.

燃料电池的总反应为

图1 电化学系统模型

Figure 1 Model of an electrochemical system.

式中, a , b , x 和 y 分别为相应物质的化学计量系数, n_e 为反应传递的电子数, 各参与反应物质的初始浓度分别为 c_{A0} , c_{B0} , c_{X0} 和 c_{Y0} . 根据法拉第定律, 电化学反应的速率 dc_A/dt 依赖于电流 I ^[64-66]:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{aI}{n_e F}, \quad (4)$$

式中, $F=96485 \text{ C/mol}$ 为法拉第常数. 由质量守恒定律, 参与反应各物质浓度必然满足如下等式^[72,73]:

$$\frac{c_{A0}-c_A}{a} = \frac{c_{B0}-c_B}{b} = \frac{c_{X0}-c_X}{x} = \frac{c_{Y0}-c_Y}{y}, \quad (5)$$

式中, c_A , c_B , c_X 和 c_Y 为反应过程相应物质的浓度.

2.1 燃料电池的平衡电动势

在热力学平衡条件下, 电池的可逆电势表达式为^[40,72,73]

$$E = -\frac{\Delta g(T, c)}{n_e F}, \quad (6)$$

式中, $\Delta g(T, c)$ 为摩尔吉布斯自由能变, T 为反应物所处的温度. $\Delta g(T, c)$ 取决于温度 T 和反应物的浓度 c , 即

$$\Delta g(T, c) = \Delta g^0(T) - RT \ln \left(\frac{c_X^x c_Y^y}{c_A^a c_B^b} \right), \quad (7)$$

式中, R 为普适气体常数, $\Delta g^0(T)$ 为标准摩尔吉布斯自由能变, 它同样依赖于温度, 而 c_X , c_Y , c_A 和 c_B 分别为反应物 X , Y , A 和 B 的浓度, 假定电池内部每个分隔间的体积为相同的定值. 由式(4)~(6)可得, 能斯特方程如下^[40,72,73]:

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{c_X^x c_Y^y}{c_A^a c_B^b} \right), \quad (8)$$

式中, E^0 为燃料电池的标准电动势.

2.2 燃料电池内部各种损失

电池内部的不可逆损失包括三个主要来源: 活化过电位(V_{act})、欧姆过电位(V_{ohm})以及浓度过电位(V_{conc}).

2.2.1 活化过电位

在实际电池中, 活化损失是多步复杂表面电化学反应步骤的结果, 每一步有其自身的反应速率和活化能, 在一些特殊情形下通常是由其中的一个或者多个

反应速率限制控制着整个活化损失造成的电压降. 然而, 在电化学过电位压降 $V_{act} \geq 50 \sim 100 \text{ mV}$ 时, 可由半经验公式即塔菲尔方程估计活化损失造成的压降, 具体如下^[72,73]:

$$\begin{aligned} V_{act,a} &= \frac{RT}{\alpha_a n_e F} \ln \left(\frac{I}{A_a i_{0,a}} \right), \\ V_{act,c} &= \frac{RT}{\alpha_c n_e F} \ln \left(\frac{I}{A_c i_{0,c}} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

式中, 下标 a 和 c 分别代表电池的阳极和阴极, α_a 和 α_c 为相应侧电子传输系数, A_a 和 A_c 为相应侧电极的表面积, $i_{0,a}$ 和 $i_{0,c}$ 为相应侧交换电流密度.

2.2.2 欧姆过电位

由于电解质和燃料电池电极均遵循欧姆定律, 因此欧姆损失造成的电压降 V_{ohm} 可由下式表示^[72,73]:

$$V_{ohm} = IR_{ohm}, \quad (10)$$

式中, R_{ohm} 为电池的总内阻, 包括离子、电子和接触等各种因素造成的电阻.

2.2.3 浓度过电位

在本文的分析中, 同时考虑了阳极和阴极的浓度过电位, 并用一种基于Fick定律的简单方法来计算浓度差造成的电压降 V_{conc} ^[72,73]:

$$\begin{aligned} V_{conc,a} &= -\frac{RT}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{I}{A_a i_{L,a}} \right), \\ V_{conc,c} &= -\frac{RT}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{I}{A_c i_{L,c}} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

式中, $i_{L,a}$ 和 $i_{L,c}$ 分别是阳极和阴极的极限电流密度.

进而, 燃料电池的有效输出电压可以通过计算活化、浓差和欧姆过电位这三种主要损失来计算:

$$V = E_r - V_{act,a} - V_{act,c} - V_{ohm} - V_{conc,a} - V_{conc,c}. \quad (12)$$

将式(8)~(11)代入式(12)可得

$$\begin{aligned} V &= E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{c_X^x c_Y^y}{c_A^a c_B^b} \right) - \frac{RT}{\alpha_a n_e F} \ln \left(\frac{I}{A_a i_{0,a}} \right) \\ &\quad - \frac{RT}{\alpha_c n_e F} \ln \left(\frac{I}{A_c i_{0,c}} \right) + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{I}{A_a i_{L,a}} \right) \\ &\quad + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(1 - \frac{I}{A_c i_{L,c}} \right) - IR_{ohm}. \end{aligned} \quad (13)$$

2.3 耗散流燃料电池

为便于分析与计算, 对相关常数和变量进行了无量纲化, 详见附录. 本节将进一步研究非零耗散流率对于电化学反应系统特性的影响. 为简化, 忽略活化过电位和浓度过电位损失, 仅考虑欧姆过电位损失, 可得燃料电池的有效输出电压为

$$\gamma = 1 - \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4(a\beta_2 + x\zeta)^{x+y}}{(1-\zeta)^{a+b}} \right] - \beta_3 v. \quad (14)$$

假定电极浸入到无限势容的化学势库. 图1中隔腔1内物质A的浓度始终为 c_{A0} ; 如果电路中无电流, 那么隔腔1内各点的浓度 c_A 均接近于 c_{A0} . 根据文献[40,74~76], 假定耗散正比于电极表面和池内物质的浓度差, 那么隔腔1内物质A的浓度随时间的变化规律为

$$\dot{\zeta} = av - \delta\zeta, \quad (15)$$

式中, δ 为无量纲扩散系数. 由式(23)可得稳态电流为

$$v_s = \delta\zeta_s / a. \quad (16)$$

稳态时的功率输出 Φ_s 为

$$\Phi_s = \gamma_s v_s. \quad (17)$$

将式(14)和(16)代入式(17), 由极值条件 $d\Phi_s/d\zeta_s=0$ 进一步可得

$$\begin{aligned} & 1 - \frac{2\beta_3\delta\zeta_s}{a} \\ & - \frac{\beta_1\zeta_s[x(x+y)(1-\zeta_s) + (a+b)\zeta_s(a\beta_2 + x\zeta_s)]}{(a\beta_2 + x\zeta_s)(1-\zeta_s)} \\ & = \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4(a\beta_2 + x\zeta_s)^{x+y}}{(1-\zeta_s)^{a+b}} \right], \end{aligned} \quad (18)$$

式中, ζ_s 为电极表面的最佳稳态浓度.

3 优化过程

3.1 搅拌式燃料电池的最优控制

3.1.1 最大功率输出

本节将确定使搅拌式燃料电池在有限时间内输出功最大的最佳电流路径和最佳末态浓度, 并且证明电流路径的形式对于过电位损失仅为电流函数的燃料电池均是相同的. 最大输出功的表达式为

$$\Gamma = \int_{\theta_i}^{\theta_f} \gamma v d\theta. \quad (19)$$

积分区间为 $\theta_i=0$ 和 $\theta_f=1$. 输出功的形式为 $\Gamma=W/\beta_0$, 其中 $\beta_0 = E^0 c_{A0} n_e F$. 优化问题为附录中状态变量 ζ 的微分约束(式(A4))的约束下求性能泛函(式(19))的极大值, 根据最优控制理论中的庞特里亚金极小值原理^[77], 控制系统的哈密顿函数为

$$H = \gamma v + \lambda av. \quad (20)$$

由控制方程 $\partial H / \partial v = 0$ 可得关于变量 v 的方程:

$$1 - \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4(a\beta_2 + x\zeta)^{x+y}}{(1-\zeta)^{a+b}} \right] - 2\beta_3 v + \lambda a = 0. \quad (21)$$

拉格朗日乘子 λ 随时间的变化规律为

$$\dot{\lambda} = -\frac{\partial H}{\partial \zeta} = \frac{\beta_1 v [x(x+y)(1-\zeta) + (a+b)(a\beta_2 + x\zeta)]}{(a\beta_2 + x\zeta)(1-\zeta)}. \quad (22)$$

由式(A4)和(22)可进一步得

$$\lambda = \frac{\beta_1}{a} \ln \left[\frac{(a\beta_2 + x\zeta)^{x+y}}{(1-\zeta)^{a+b}} \right] + C_0, \quad (23)$$

式中, C_0 为待定常数. 将式(20)代入(21)可得

$$v = \frac{1 - \beta_1 \ln \beta_4 + a C_0}{2\beta_3}. \quad (24)$$

由式(24)可见, 燃料电池最大输出功时电池电流为常数. 由式(A4)可解得

$$\zeta = \frac{a(1 - \beta_1 \ln \beta_4 + a C_0)}{2\beta_3} \theta. \quad (25)$$

若过程末态为 $\zeta(1) = \zeta_1$, 由式(25)可解得 $C_0 = (2\beta_3 \zeta_1 - a + a\beta_1 \ln \beta_4) / a^2$. 已知燃料电池最优电流路径, 由式(19)可进一步得过程的最大输出功.

$$\begin{aligned} \Gamma_{\max} &= (1 - \beta_1 \ln \beta_4) \zeta_1 \\ & - \beta_1 \left[\begin{aligned} & (1+y/x)(a\beta_2 + x\zeta_1) \ln(a\beta_2 + x\zeta_1) \\ & + (a+b)(1-\zeta_1) \ln(1-\zeta_1) \\ & - (x+y-a-b)\zeta_1 - (1+y/x)a\beta_2 \ln(a\beta_2) \end{aligned} \right] \\ & - \beta_3 \zeta_1^2. \end{aligned} \quad (26)$$

式(26)为搅拌式燃料电池在有限时间内从状态 $\zeta(0)=0$ 到状态 $\zeta(1)=\zeta_1$ 所能输出的最大功. 由于末态浓度不受约束, 可得到优化问题的必要条件为: 在末态时刻 $\theta_f=1$ 时 $\lambda(1)=0$. 在给定的边界条件下可得最优末

态浓度 ξ_{opt} 满足如下方程:

$$1 - \beta_1 \ln \beta_4 - 2\beta_3 \xi_{\text{opt}} / a = \beta_1 \ln \left[\frac{(a\beta_2 + x\xi_{\text{opt}})^{x+y}}{(1 - \xi_{\text{opt}})^{a+b}} \right]. \quad (27)$$

通过数值求解式(27)可得 ξ_{opt} . 由式(A8)和(27)可得最优浓度 ξ_{opt} 和平衡浓度 ξ_{eq} 的关系式为

$$\left[\frac{(a\beta_2 + x\xi_{\text{eq}})^{x+y}}{(1 - \xi_{\text{eq}})^{a+b}} \right] / \left[\frac{(a\beta_2 + x\xi_{\text{opt}})^{x+y}}{(1 - \xi_{\text{opt}})^{a+b}} \right] = \exp \left(\frac{2\beta_3 \xi_{\text{opt}}}{a\beta_1} \right). \quad (28)$$

当考虑额外的电流相关损失(也就是过电位损失)时, 不会改变燃料电池最大输出功时的最优路径. 此时电池的有效输出电压变为式(A5), 优化问题的哈密顿函数为式(20). 相应地, 控制变量 v 应满足的方程为

$$f(\xi) + g(v) + v \frac{dg(v)}{dv} + \lambda a = 0. \quad (29)$$

拉格朗日乘子 λ 随时间的变化规律为

$$\dot{\lambda} = -v \frac{df(\xi)}{d\xi}. \quad (30)$$

由式(A4)和(30)可得

$$\lambda = -\frac{f(\xi)}{a} + C_1, \quad (31)$$

$$g(v) + v \frac{dg(v)}{dv} + aC_1 = 0, \quad (32)$$

式中, C_1 为积分常数. 由式(32)和边界条件 $\lambda(1) = 0$ 可进一步得

$$g(v) + v \frac{dg(v)}{dv} + f(\xi_1) = 0. \quad (33)$$

由式(33)可看出, 由于函数 $g(v)$ 为无量纲电流 v 的单值函数, 式(33)在数学本质上为无量纲电流 v 的代数方程, 可见考虑过电位损失的搅拌燃料电池最大输出功时最优电流路径保持为常数, 其值大小与末态浓度 ξ_1 大小有关.

3.1.2 最大利润输出

给定初始反应物的数量, 优化问题为在有限时间内使燃料电池获得最大利润输出. 利润函数为投资与回报之差, 对于完全反应的系统有^[40]:

$$P = R - C = p_0 \Gamma_{\text{Net}} - p_i (A_0 - A), \quad (34)$$

式中, R 为总回报, C 为总耗费, p_i 和 p_0 分别为单位输入

物质和单位输出功的价格, 假定其在完全竞争的市场模型中为常数, 总耗费与输入反应物的数量成正比. 这个模型忽略了维持设备运行、折旧和资金投入等长期耗费的影响. 短期运行优化在运行周期内假定系统参数为常数. 对式(34)进行无量纲化后可得

$$\Pi = \int_0^1 (\beta_{10} \gamma v - av) d\theta, \quad (35)$$

式中, $\Pi = P / (c_{A0} p_i)$, $\beta_{10} = p_0 E^0 n_e F / p_i$, γ 如式(14)所示. 本问题属于最优控制问题, 建立哈密顿函数如下:

$$H = (\gamma - 1 / \beta_{10}) \beta_{10} \gamma v + \lambda v. \quad (36)$$

由式(36)可看出, 这种形式的哈密顿函数可作为存在过电位损失的特殊情形, 过电位损失的电位差由一个常数项取代, 与电流无关. 最优电流路径为恒常数, 最优反应程度函数 ξ_{opt} 满足如下等式:

$$1 - \frac{1}{\beta_{10}} - 2\beta_3 \xi_{\text{opt}} / a = \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4 (a\beta_2 + x\xi_{\text{opt}})^{x+y}}{(1 - \xi_{\text{opt}})^{a+b}} \right]. \quad (37)$$

当 $p_0 \gg p_i$ 时, 最大利润解趋近于最大输出功的解. 另一方面, 当 $\xi_{\text{opt}} \leq 0$ 时, 表明燃料电池即使按最优路径运行时也无利润输出. 这个无利润输出条件为

$$\beta_{10} \leq \frac{1}{1 - \beta_1 \ln [\beta_4 (a\beta_2)^{x+y}]}. \quad (38)$$

3.2 耗散流燃料电池的最优控制

3.2.1 最大功率输出

优化问题的目标函数为式(19), 微分方程约束为式(15), 相应的哈密顿函数为

$$H = \gamma v + \lambda (av - \delta \xi). \quad (39)$$

由于此处模型的损失机理为欧姆损失, 电池电极的输出电压为式(14)所示. 可得拉格朗日乘子随时间的变化规律为

$$\begin{aligned} \dot{\lambda} &= -\frac{\partial H}{\partial \xi} \\ &= \frac{\beta_1 v [x(x+y)(1-\xi) + (a+b)(a\beta_2 + x\xi)]}{(a\beta_2 + x\xi)(1-\xi)} + \delta \lambda. \end{aligned} \quad (40)$$

由控制方程 $\partial H / \partial v = 0$ 可得关于变量 v 的方程为

$$v = \frac{1}{2\beta_3} \left\{ 1 - \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4 (a\beta_2 + x\xi)^{x+y}}{(1-\xi)^{a+b}} \right] + \lambda a \right\}. \quad (41)$$

将式(41)代入式(18)和(40)得两个耦合的非线性微

分方程组, 其边界条件为 $\zeta(0) = 0$ 和 $\lambda(1) = 0$.

3.2.2 最大利润输出

对于耗散流燃料电池, 以最大利润输出为优化目标, 此时目标函数式依然为式(34), 微分方程约束为式(15), 相应的哈密顿函数为

$$H = (\gamma - 1 / \beta_{10}) \beta_{10} v + \lambda (a v - \delta \zeta). \quad (42)$$

由控制方程 $\partial H / \partial v = 0$ 可得关于变量 v 的方程为

$$v = \frac{1}{2\beta_3\beta_{10}} \left\{ \beta_{10} - 1 - \beta_1 \beta_{10} \ln \left[\frac{\beta_4(a\beta_2 + x\zeta)^{x+y}}{(1-\zeta)^{a+b}} \right] + \lambda a \right\}. \quad (43)$$

拉格朗日乘子随时间的变化规律为

$$\dot{\lambda} = \frac{\beta_1 \beta_{10} v [x(x+y)(1-\zeta) + (a+b)(a\beta_2 + x\zeta)]}{(a\beta_2 + x\zeta)(1-\zeta)} + \delta \lambda. \quad (44)$$

现在的问题变为联立求解耦合微分方程式(15)和(44), 与前述一样, 相应的边界条件为 $\zeta(0)=0$ 和 $\lambda(1)=0$.

4 数值算例与讨论

4.1 搅拌式燃料电池下的数值算例

此时令化学计量系数为 $a=y=1$, $b=x=2$, $\beta_4=1$. 图2为 (β_1, β_2) 参数空间平衡浓度的等高线图, 可以将其与相应的有限时间热力学优化结果进行比较. 虚线表示 ζ_{eq} 的负值, 表示式(3)的反应逆向进行. 由图2可见, 随着 β_1 的增加 ζ_{eq} 减少, 这表明由于标准电动势形成的驱动力减小导致化学反应平衡向左移动; 随着 β_2 的增加 ζ_{eq} 减少, 这表明由于初始浓度梯度的降低使反应驱动力减小, 从而导致化学反应平衡也向左移动.

图3和4分别为 (β_1, β_2) 参数空间输出功最大时最优浓度 ζ_{opt} 和相应最大输出功 Γ_{max} 的等高线图, 最优末态浓度 ζ_{opt} 通过数值求解式(23)得到. 由图3和4可见, 随着 β_3 增加, 等高线均向左下方移动. 较高的欧姆电阻 R_{ohm} 或者较低的时间间隔 θ_f , 改变了最优末态浓度使输出功降低, 在降低了流过电路的电流的同时也减少了欧姆损失. 在 β_3 取值较小时, 最优末态浓度 ζ_{opt} 及相应的输出功 Γ_{max} 也随着 β_1 和 β_2 的增加而减少, 与前述可逆燃料电池的结果不同. 然而, 随着 β_3 增加, 参数空间 (β_1, β_2) 分化为两个区域. 在 β_2 较小时有 $(\partial \Gamma / \partial \beta_1)_{\beta_2} > 0$, 在 β_2 较大时有 $(\partial \Gamma / \partial \beta_1)_{\beta_2} < 0$. 前者称为顺功域, 后者称为逆功

图2 (β_1, β_2) 参数空间平衡浓度 ζ_{eq} 的等高线图

Figure 2 Contour map of equilibrium concentration ζ_{eq} in parameter space.

域. 图5为 (β_1, β_2) 参数空间利润率最大时最优浓度 ζ_{opt} 的等高线图. 随着 β_3 的减少和 β_{10} 的增加, 最优 ζ_{opt} 等高线向右上方移动. 也就是说随着单位输出功价格与单位输入反应物价格的比值增加, 相同的利润最优值需要消耗更多的输入反应物和更多的输出功. 随着 β_{10} 的增加, 参数空间 (β_1, β_2) 同样分化为两个区域.

对于搅拌式燃料电池, 无论是以最大输出功为目标还是以最大利润率为目标, 其最优电流路径均随时间保持恒定, 并且此结论对于存在与否电流相关的过电位损失均成立. 对于搅拌式燃料电池, 不同优化目标下的最优电流路径仅存在量的差别, 最大输出功的最优末态浓度 ζ_{opt} 可作为最大利润输出时的最优末态浓度固有界限. 当 β_3 较小和 β_{10} 较大时, 最大输出功和最大利润时的浓度 ζ_{opt} 在 (β_1, β_2) 参数空间的变化规律接近于平衡浓度 ζ_{eq} . 最大输出功和最大利润时的浓度 ζ_{opt} 要小于平衡浓度 ζ_{eq} . 这表明燃料电池燃料并未完全耗尽. 最大输出功时 (β_1, β_2) 参数空间的浓度 ζ_{opt} 的梯度比同等条件下的平衡浓度 ζ_{eq} 更为陡峭; 当 β_3 较小时, 浓度 ζ_{opt} 和 ζ_{eq} 均随着 β_1 和 β_2 的增加而减少, 这是因为从标准电池电动势或浓差电动势得到的驱动力变小, 从而使相应的末态浓度 ζ_1 和输出功 Γ 减少; 当 β_3 较大时, 最大输出功和最大利润时末态浓度 ζ_1 和输出功 Γ 在参数空间 (β_1, β_2) 出现分叉, 对于恒定的 β_2 , 在 β_2 较小的区域内, 末态浓度 ζ_1 和输出功 Γ 随着 β_1 的增加而增加, 因此可通过减少反应电解质的标准电动势从而在参数空间 (β_1, β_2) 得到一个顺功域使输出功 Γ 和利润 Π 均增加, 当 β_1 值较

图 3 (β_1, β_2) 参数空间输出功最大时最优浓度 ξ_{opt} 的等高线图. (a) $\beta_3=0.5$; (b) $\beta_3=2$

Figure 3 Contour map of optimal concentration ξ_{opt} for the maximum work output in parameter space (β_1, β_2) . (a) $\beta_3=0.5$; (b) $\beta_3=2$.

图 4 (β_1, β_2) 参数空间最大输出功 Γ_{max} 的等高线图. (a) $\beta_3=0.5$; (b) $\beta_3=2$

Figure 4 Contour map of the maximum work output Γ_{max} in parameter space (β_1, β_2) . (a) $\beta_3=0.5$; (b) $\beta_3=2$.

图 5 (β_1, β_2) 参数空间利润率最大时最优浓度 ξ_{opt} 的等高线图. (a) $\beta_{10}=0.5$; (b) $\beta_{10}=2$

Figure 5 Contour map of optimal concentration ξ_{opt} for the maximum profit in parameter space (β_1, β_2) . (a) $\beta_{10}=0.5$; (b) $\beta_{10}=2$.

图6 (β_1, β_2) 参数空间最优平衡浓度 ξ_s (a) 和输出功率 Φ_s (b) 的等高线图

Figure 6 Contour maps of optimal equilibrium concentration ξ_s (a) and power output Φ_s (b) in parameter space (β_1, β_2) .

大时, 这个影响作用更为明显. 当 β_{10} 较小时, 以输出利润最大为优化目标浓度 ξ_{opt} 在参数空间 (β_1, β_2) 上同样出现了分叉, 分为顺功域和逆功域, 在顺功域随着 β_1 的增加, 末态浓度 ξ_{opt} 和利润 Π 均增加, 特别在 β_3 和 β_{10} 较小时, 即与单位输出价格相比, 单位输出占据主导地位时, 这种趋势更为明显. 在顺功域, 可以通过减少标准电池电动势和浓差电势从而使最大利润保持不变.

4.2 耗散流燃料电池下的数值算例

图6为耗散流燃料电池最优平衡浓度 ξ_s 和相应功率 Φ_s 在参数空间 (β_1, β_2) 的等高线图, 其中 $\beta_3=0.5$ 和 $\delta=1.0$. 随着 β_3 或者 δ 的增加, 等高线增加并向右移动, 这表明 ξ_s 和 Φ_s 均在减少, 然而在图6中 $\xi_s=0$ 依然不变, 减少在 $\beta_2=\exp(1/2\beta_1)$ 处的参数空间, 与 β_3 和 δ 的取值无关.

对于耗散流燃料电池, 最大输出功和最大利润均不存在解析解, 只能采用数值方法进行计算. 取 $\beta_1=0.25$ 和 $\beta_2=0.15$, 图7为耗散流燃料电池最大输出功时最优浓度 ξ_{opt} 和电流 v 随时间 θ 的最优变化规律, 其中实线代表电流 v , 虚线代表浓度 ξ_{opt} . 由图7可见, 耗散流燃料电池最大输出功时最优电流路径不再为常数, 相反, 随着 β_1 、 β_3 或 δ 的减少或 β_3 的增加, 最优电流路径接近为常数. 最大输出功时最优电流路径的一般形式为向上凹的抛物线. 与搅拌式燃料电池输出功随着 β_3 的增加而减少, 耗散流燃料电池输出功随着 δ 的增加而减少. 耗散流燃料电池的最大输出功约为稳态流燃料电池输出功的两倍, 此结果指明了燃料电池最大输

图7 最大输出功时最优浓度 ξ_{opt} 和电流 v 随时间 θ 的最优变化规律

Figure 7 Optimal concentration ξ_{opt} and current v versus time θ for the maximum work output.

出功优化设计的方向. 例如, 当反应物价格不是很昂贵时, 可以让燃料电池沿最优电流路径运行, 然后在过程的末态灌入新的燃料, 如此循环工作, 耗散流燃料电池将比其稳态工作时获得更多的输出功或更大的平均功率.

图8为耗散流燃料电池最大输出功时最优末态浓度 ξ_1 随参数 δ 的变化规律. 图9为耗散流燃料电池最大输出功 Γ_{max} 和相应效率 η 随参数 δ 的变化规律, 其中实线代表输出功 Γ_{max} , 虚线代表效率 η . 由图8可见, 最优末态浓度 ξ_1 随着参数 δ 的增加而减少, 相同的参数 δ , 末态浓度 ξ_1 随着参数 β_3 的增加而减少. 由图9可见, 最大输出功 Γ_{max} 随着参数 δ 的增加而增加, 这主要是因为反

图 8 最大输出功时最优末态浓度 ξ_1 随参数 δ 的变化规律
Figure 8 Optimal final concentration ξ_1 versus parameter δ for the maximum work output.

应物末态浓度 ξ_1 随着参数 δ 的增加而降低, 系统的最大输出功增加; 而效率 η 随着参数 δ 的增加而减少, 这是因为虽然系统的实际最大输出功在增加, 但同时系统的可逆输出功也在增加, 可逆输出功的相对增加量大于实际最大输出功。

图10为复杂反应耗散流燃料电池最大利润时最优浓度 ξ_{opt} 和电流 v 随时间 θ 的最优变化规律, 其中实线代表电流 v , 虚线代表浓度 ξ_{opt} 。由图10可见, 最大利润输出时最优浓度 ξ_{opt} 随着时间的增加呈非线性规律增加, 而电流 v 随着时间先减少后增加存在一个最小值, 呈类抛物线关系变化。对比图7和10可见, 最大输出功时电流随时间呈现前半段急剧减小而后半段变化量较小的变化规律, 而最大利润时电流随时间呈现前半段急剧减小而后半段急剧增加的变化规律, 两种不同目标下电流最优路径间存在显著不同。随着价格比 β_{10} 的增加, 浓度 ξ_{opt} 和电流 v 均增加, 这是因为与反应物的消耗相比, 更多的输出功可以使系统的输出功率增加。

4.3 不同类型电化学反应下优化结果的比较

文献[40]研究了简单反应类型($X + Y \rightleftharpoons A + B$)下的燃料电池优化问题, 本文则研究了更为普适的反应($aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$)下燃料电池优化问题, 本文的优化结果可以与文献[40]的研究结果相比较。取 $\beta_1 = 0.25$ 和 $\beta_2 = 0.15$, 图11(a)为简单反应 $X + Y \rightleftharpoons A + B$ 下耗散流燃料电池最大输出功时输出电压 γ 随电流 v 的最优变化规律, 图11(b)为复杂反应 $A + 2B \rightleftharpoons 2X + Y$ 下耗散流燃料电池最大输出功时输出电压 γ 随电流 v 的最优变化规

图 9 最大输出功 Γ_{max} 和相应效率 η 随参数 δ 的变化规律
Figure 9 Maximum work output Γ_{max} and the corresponding efficiency η versus parameter δ .

图 10 最大利润时最优浓度 ξ_{opt} 和电流 v 随时间 θ 的最优变化规律
Figure 10 Optimal concentration ξ_{opt} and current v versus time θ for the maximum profit.

律。对比图11(a)和(b)可见, 在图11(a)中电流 v 均随电压 γ 的增大先减少后增大, 为典型的类抛物线关系, 而在图11(b)中电流 v 随电压 γ 的增大单调增加(第1种情形除外), 可见, 化学反应级数对燃料电池最大输出功时电流最优构型有显著的影响。

5 结论

在文献[40,68~71]基础上, 本文进一步研究了一类普适反应($aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$)下有限时间内非零反应速率的电化学系统, 考虑活化过电位、欧姆过电位和

图 11 反应耗散流燃料电池最大输出功时输出电压 γ 随电流 ν 的最优变化规律. (a) 简单反应; (b) 复杂反应

Figure 11 Optimal voltage output γ versus current ν for the maximum work output of the fuel cell with chemical reactions and diffusive flows. (a) Simple chemical reaction; (b) complex chemical reaction.

浓度过电位等各种内部不可逆损失, 应用有限时间热力学和最优控制理论分别导出了理想搅拌式和耗散流燃料电池最大输出功和最大利润时电流随时间变化最优路径. 结果表明, 无论是以最大输出功还是最大利润为优化目标, 理想搅拌式燃料电池的最优电流路径为随时间保持为常数, 与过电位损失大小无关; 对于耗散流燃料电池, 其最大输出功时电压-电流特性曲线呈类抛物线规律变化, 最大输出功时电流随时间呈现前半段急剧减小而后半段变化量较小的变化规律, 而最大利润时电流随时间呈现前半段急剧减小而后半段急剧增加的变化规律, 两种不同目标下电流最优路径间存在显著不同; 化学反应级数对燃料电池最大输出功时电流最优构型有显著影响, 简单反应($X + Y \rightleftharpoons A + B$)电化学系统下最大输出功时电流随电压的增加为典型的抛物线关系, 而复杂反应($A + 2B \rightleftharpoons 2X + Y$)电化学系统下最大输出功时电流随电压的增加在多数情形下呈近似的单调增加. 在工程上, 可以通过一个可变电阻 (如图1中所示的可变电阻器), 经计算机自动控制程序调节可变电阻器的电阻值大小, 使燃料电池沿着最优电流路径运行. 同时本文得到的优化结果可以与实际优化的燃料电池性能相比较, 以此衡量本文模型对于实际燃料电池的真实性和适用性. 此外, 本文对于搅拌式燃料电池顺功域相关研究有助于实际电化学系统的顺功域确定. 与已有文献[40]的研究相比, 本文研究的化学反应类型更具有普适性, 研究结果对实际电化学系统^[66,67]的最优设计与运行具有一定的理论指导意义.

附录

为便于分析与计算, 令 $A_c = A_a = A$ 和 $i_{L,a} = i_{L,c} = i_L$, 定义如下无量纲常数和变量:

$$\beta_1 = \frac{RT}{n_c F E^0}, \quad \beta_2 = \frac{c_{X0}}{c_{A0}}, \quad \beta_3 = \frac{R_c c_{A0} n_c F}{E^0 \tau}, \quad (A1)$$

$$\beta_5 = \frac{RT}{\alpha_a F E^0}, \quad \beta_6 = \frac{RT}{\alpha_c F E^0}, \quad \beta_7 = \frac{c_{A0} n_c F}{\tau A i_{0,a}},$$

$$\beta_8 = \frac{c_{A0} n_c F}{\tau A i_{0,c}}, \quad \beta_9 = \frac{c_{A0} n_c F}{\tau A i_L}, \quad \xi = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}, \quad (A2)$$

$$\gamma = \frac{V}{E^0}, \quad \theta = \frac{t}{\tau}, \quad \nu = \frac{I \tau}{c_{A0} n_c F}.$$

假定反应初态各物质的初始浓度满足关系式 $c_{A0}/a = c_{B0}/b$ 和 $c_{X0}/x = c_{Y0}/y$, 由式(5), (A1)和(A2)进一步可得

$$c_A = c_{A0}(1 - \xi), \quad c_B = \frac{b c_{A0}(1 - \xi)}{a}, \quad (A3)$$

$$c_X = \frac{(x\xi + a\beta_2)c_{A0}}{a}, \quad c_Y = \frac{(x\xi + a\beta_2)y c_{A0}}{ax}.$$

将式(A1)~(A3)分别代入式(4)和(13)可得

$$\dot{\xi} = a\nu, \quad (A4)$$

$$\gamma = 1 - \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4 (a\beta_2 + x\xi)^{x+y}}{(1 - \xi)^{a+b}} \right] - \beta_3 \nu - \beta_5 \ln(\beta_7 \nu) - \beta_6 \ln(\beta_8 \nu) + 2\beta_1 \ln(1 - \beta_9 \nu), \quad (A5)$$

式中, 常数为 $\beta_4 = (y/x)^y c_{A0}^{x+y-a-b} / (a^{x+y-b} b^b)$, 参数上带点表示对时间的导数. 式(A4)的初始条件为: 当 $t = 0$ 时, 有 $\xi = 0$. 在式(A5)中有效输出电压仅为反应进度 ξ 和电流 ν 的函数, 可以表示为

$$\gamma = Z(\xi, v) = f(\xi) + g(v). \quad (\text{A6})$$

文献[40]研究表明, 过电位损失(不包括欧姆过电

位)不影响搅拌式燃料电池的最优电流路径. 当过程的路径可逆时, 理想搅拌式燃料电池的最大输出功为

$$\begin{aligned} I_{\text{rev}} &= \int_0^{\xi_1} \left\{ 1 - \beta_1 \ln \left[\frac{\beta_4 (a\beta_2 + x\xi)^{x+y}}{(1-\xi)^{a+b}} \right] \right\} d\xi \\ &= (1 - \beta_1 \ln \beta_4) \xi_1 - \beta_1 \left[\frac{(1+y/x)(a\beta_2 + x\xi_1) \ln(a\beta_2 + x\xi_1) + (a+b)(1-\xi_1) \ln(1-\xi_1)}{-(x+y-a-b)\xi_1 - (1+y/x)a\beta_2 \ln(a\beta_2)} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

由极值条件 $dI_{\text{rev}}/d\xi_1 = 0$ 可得过程的平衡浓度 ξ_{eq} 所满足的方程为

$$1 - \beta_1 \ln \beta_4 - \beta_1 [(x+y) \ln(a\beta_2 + x\xi_{\text{eq}}) - (a+b) \ln(1-\xi_{\text{eq}})] = 0. \quad (\text{A8})$$

式(A8)仅在极少数情况下存在解析解, 对于其他大多数情形需要采用数值方法进行计算.

致谢 两位审稿人对本文提出了细心、无私和充满建设性的意见, 在此致以诚挚的谢意!

参考文献

- Andresen B, Berry R S, Nitzan A, et al. Thermodynamics in finite time. I. The step-Carnot cycle. *Phys Rev A*, 1977, 15: 2086–2093
- Bejan A. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1191–1218
- Chen L, Wu C, Sun F. Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 1999, 24: 327–359
- Wu C, Chen L G, Chen J C. Recent Advances in Finite Time Thermodynamics. New York: Nova Science Publishers, 1999
- Hoffmann K H, Burzler J, Fischer A, et al. Optimal process paths for endoreversible systems. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 2003, 28: 233–268
- Chen L G, Sun F R. Advances in Finite Time Thermodynamics: Analysis and Optimization. New York: Nova Science Publishers, 2004
- Chen L G. Finite-Time Thermodynamic Analysis of Irreversible Processes and Cycles (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2005 [陈林根. 不可逆过程和循环的有限时间热力学分析. 北京: 高等教育出版社, 2005]
- Chen L G, Li J. Thermodynamic Optimization Theory for Two-Heat-Reservoir Cycles (in Chinese). Beijing: Science Press, 2020 [陈林根, 李俊. 两热源循环热力学优化理论. 北京: 科学出版社, 2020]
- Wu F, Chen L G, Sun F R, et al. Finite Time Thermodynamic Optimization for Stirling Machines (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2008 [吴锋, 陈林根, 孙丰瑞, 等. 斯特林机的有限时间热力学优化. 北京: 化学工业出版社, 2008]
- Zhou B, Cheng X T, Liang X G. Power output analyses and optimizations of the Stirling cycle. *Sci China Tech Sci*, 2013, 56: 228–236 [周兵, 程雪涛, 梁新刚. 斯特林循环输出功率优化分析. 中国科学: 技术科学, 2013, 43: 97–105]
- Wu Y Q, Cai L, Wu X L. Analyses of entropy generation and entransy for a Stirling cycle system based on generalized heat transfer law (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 627–640 [吴艳秋, 蔡黎, 伍习丽. 基于广义传热定律的斯特林循环熵产分析和㶲分析. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 627–640]
- Sieniutycz S. Complexity and Complex Thermo-Economic Systems. London: Elsevier, 2020
- Xia S J, Chen L G, Xie Z H, et al. Entransy dissipation minimization for generalized heat exchange processes. *Sci China Tech Sci*, 2016, 59: 1507–1516
- Cheng X T, Wang W H, Liang X G. Optimization of heat transfer and heat-work conversion based on generalized heat transfer law (in Chinese).

- [Sci China Tech Sci](#), 2012, 55: 2847–2855 [程雪涛, 王文华, 梁新刚. 基于广义传热定律的传热与热功转换优化. 中国科学: 技术科学, 2012, 42: 1179–1187]
- 15 Xia S J, Chen L G, Sun F R. Optimization of equimolar reverse constant-temperature mass-diffusion process for minimum entransy dissipation. [Sci China Tech Sci](#), 2016, 59: 1867–1873
- 16 Xia S J, Chen L G. Generalized dissipation minimization for generalized flow transfer processes (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2019, 49: 501–517 [夏少军, 陈林根. 广义流传递过程的广义耗散最小化. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 501–517]
- 17 Xia S, Chen L, Sun F. Maximum power configuration for multireservoir chemical engines. [J Appl Phys](#), 2009, 105: 124905
- 18 Xia S J, Chen L G, Sun F R. Maximum work configurations of finite potential capacity reservoir chemical engines (in Chinese). [Sci China Chem](#), 2010, 53: 1168–1176 [夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 有限势库化学机最大输出功时循环最优构型. 中国科学B辑: 化学, 2010, 40: 492–500]
- 19 Xia S J, Chen L G, Feng H J. Optimal configurations for maximizing generalized output of two-finite-potential-reservoir endoreversible generalized engine cycles (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2020, 50: 276–286 [夏少军, 陈林根, 冯辉君. 两有限势库内可逆广义机最大广义输出的最优构型. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 276–286]
- 20 Ding Z M, Chen L G, Wang W H, et al. Progress in study on finite time thermodynamic performance optimization for three kinds of microscopic energy conversion systems (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2015, 45: 889–918 [丁泽民, 陈林根, 王文华, 等. 三类型能量转换系统有限时间热力学性能优化的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 889–918]
- 21 Ding Z M, Chen L G, Ge Y L, et al. Optimal performance regions of an irreversible energy selective electron heat engine with double resonances. [Sci China Tech Sci](#), 2019, 62: 397–405
- 22 Chen L G, Ding Z M, Zhou J L. Thermodynamic Optimization for Irreversible Microscopic Energy Conversion Systems (in Chinese). Beijing: Science Press, 2021 [陈林根, 丁泽民, 周俊乐. 不可逆微型能量转换系统的热力学优化. 北京: 科学出版社, 2021]
- 23 Chen L G, Meng F K, Sun F R. Thermodynamic analyses and optimization for thermoelectric devices: The state of the arts. [Sci China Tech Sci](#), 2016, 59: 442–455
- 24 Xiong B, Chen L G, Meng F K, et al. Thermodynamic analysis and optimization for a two-stage thermoelectric generator device with cylindrical tubes driven by sintering flue gas heat (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2016, 46: 293–301 [熊兵, 陈林根, 孟凡凯, 等. 烧结烟气余热驱动圆筒式两级热电发电装置热力学分析与优化. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 293–301]
- 25 Feng Y L, Chen L G, Meng F K, et al. Influences of external heat transfer and Thomson effect on the performance of TEG-TEC combined thermoelectric device. [Sci China Tech Sci](#), 2018, 61: 1600–1610
- 26 Chen L G, Meng F K, Ge Y L, et al. Performance optimization of a class of combined thermoelectric heating devices. [Sci China Tech Sci](#), 2020, doi: 10.1007/s11431-019-1518-x
- 27 Ge Y, Chen L, Sun F. Progress in finite time thermodynamic studies for internal combustion engine cycles. [Entropy](#), 2016, 18: 139
- 28 Wu Y Q. Analyses of thermodynamic performance for the endoreversible Otto cycle with the concepts of entropy generation and entransy. [Sci China Tech Sci](#), 2017, 60: 692–700
- 29 You J, Chen L G, Wu Z X, et al. Thermodynamic performance of Dual-Miller cycle (DMC) with polytropic processes based on power output, thermal efficiency and ecological function. [Sci China Tech Sci](#), 2018, 61: 453–463
- 30 Chen L G, Ge Y L. Thermodynamic Optimization Theory for Internal Combustion Engine Cycles (in Chinese). Beijing: Science Press, 2021 [陈林根, 戈延林. 内燃机循环热力学优化理论. 北京: 科学出版社, 2021]
- 31 Li X G, Wang J Y, Wu X S. Shift-characteristics and bounds of thermal performance of organic Rankine cycle based on trapezoidal model. [Sci China Tech Sci](#), 2018, 61: 1802–1813
- 32 Feng H, Qin W, Chen L, et al. Power output, thermal efficiency and exergy-based ecological performance optimizations of an irreversible KCS-34 coupled to variable temperature heat reservoirs. [Energy Convers Manage](#), 2020, 205: 112424
- 33 Wang C, Chen L, Xia S, et al. Maximum production rate optimization for sulphuric acid decomposition process in tubular plug-flow reactor. [Energy](#), 2016, 99: 152–158
- 34 Zhang L, Chen L G, Sun F R. Finite-time thermodynamic analysis for a chemically driven heat engine based on probability theory (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2016, 46: 535–546 [张磊, 陈林根, 孙丰瑞. 基于概率方法的化学反应驱动热机有限时间热力学分析. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 535–546]
- 35 Ao C Y, Xia S J, Song H J, et al. Entropy generation minimization of steam methane reforming reactor with linear phenomenological heat transfer law (in Chinese). [Sci Sin Tech](#), 2018, 48: 25–38 [敖晨阳, 夏少军, 宋汉江, 等. 线性维象传热条件下甲烷蒸汽重整反应器熵产生最小

化. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 25–38]

- 36 Kong R, Chen L G, Xia S J, et al. Entropy generation rate minimization in hydrogen iodide decomposition reactor (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, doi: 10.1360/SST-2020-0008 [孔锐, 陈林根, 夏少军, 等. 碘化氢分解反应器熵产生率最小化. 中国科学: 技术科学, 2020, doi: 10.1360/SST-2020-0008]
- 37 Chen L G, Xia S J. Generalized Thermodynamic Dynamic-Optimization for Irreversible Processes (in Chinese). Beijing: Science Press, 2017 [陈林根, 夏少军. 不可逆过程的广义热力学动态优化. 北京: 科学出版社, 2017]
- 38 Chen L G, Xia S J. Generalized Thermodynamic Dynamic-Optimization for Irreversible Cycles—Thermodynamic and Chemical Theoretical Cycles (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [陈林根, 夏少军. 不可逆循环的广义热力学动态优化—热力与化学理论循环. 北京: 科学出版社, 2018]
- 39 Chen L G, Xia S J. Generalized Thermodynamic Dynamic-Optimization for Irreversible Cycles—Engineering Thermodynamic Plants and Generalized Engine Cycles (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [陈林根, 夏少军. 不可逆循环的广义热力学动态优化—工程热力装置与广义机循环. 北京: 科学出版社, 2018]
- 40 Watowich S J, Berry R S. Optimal current paths for model electrochemical systems. *J Phys Chem*, 1986, 90: 4624–4631
- 41 Vaudrey A, Baucour P, Lanzetta F, et al. Detailed analysis of an endoreversible fuel cell: Maximum power and optimal operating temperature determination. *Front Heat Mass Transfer*, 2012, 3: 033001
- 42 Wagner K, Hoffmann K H. Endoreversible modeling of a PEM fuel cell. *J Non-Equilib Thermodyn*, 2015, 40: 283–294
- 43 Petrescu S, Costea M, Maris V. Comparison between thermal machines and fuel cell treatment in the framework of thermodynamics with finite speed. *Termotehnica*, 2011, 1: 12–23
- 44 Lin T, Zhao Y, Chen J. Expressions for entropy production rate of fuel cells. *Chin J Chem Phys*, 2008, 21: 361–366
- 45 Zhao Y, Ou C, Chen J. A new analytical approach to model and evaluate the performance of a class of irreversible fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 4161–4170
- 46 Zhang X, Guo J, Chen J. The parametric optimum analysis of a proton exchange membrane (PEM) fuel cell and its load matching. *Energy*, 2010, 35: 5294–5299
- 47 Zhang H, Lin G, Chen J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell. *Energy*, 2011, 36: 4327–4332
- 48 Zhang H, Lin G, Chen J. Performance analysis and multi-objective optimization of a new molten carbonate fuel cell system. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 4015–4021
- 49 Sieniutycz S. Optimization of multistage electrochemical systems of fuel cell type by dynamic programming. *WSEAS Trans Math*, 2003, 2: 228–232
- 50 Sieniutycz S. Thermodynamics of power production in fuel cells. *Chem Proc Eng*, 2010, 31: 81–105
- 51 Sieniutycz S. Thermodynamic basis of thermo-chemical energy systems and fuel cells. *Strojarsvo*, 2013, 55: 57–72
- 52 Zhang X, Chen J. Performance analysis and parametric optimum criteria of a class of irreversible fuel cell/heat engine hybrid systems. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 284–293
- 53 Zhang X, Liu H, Ni M, et al. Performance evaluation and parametric optimum design of a syngas molten carbonate fuel cell and gas turbine hybrid system. *Renew Energy*, 2015, 80: 407–414
- 54 Liao T J, Yang Z M, Lin B H. Performance optimization of a solid oxide fuel cell-stirling heat engine hybrid power system (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 822–832 [廖天军, 杨智敏, 林比宏. 固体氧化物燃料电池-斯特林热机混合动力系统的性能优化. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 822–832]
- 55 Zhang X, Chen X, Lin B, et al. Maximum equivalent efficiency and power output of a PEM fuel cell/refrigeration cycle hybrid system. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 2190–2196
- 56 Yang P, Zhang H. Parametric analysis of an irreversible proton exchange membrane fuel cell/absorption refrigerator hybrid system. *Energy*, 2015, 85: 458–467
- 57 Zhang X, Chen J. Performance evaluation and parametric optimization of a proton exchange membrane fuel cell/heat-driven heat pump hybrid system. *Fuel Cells*, 2012, 12: 313–319
- 58 Liao T J, Lin B H, Lin J, et al. Performance study on a dye-sensitized solar cell and thermoelectric hybrid power system (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 917–925 [廖天军, 林比宏, 林健, 等. 染料敏化电池-温差热电混合发电系统的性能研究. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 917–925]

- 59 Chen X, Wang Y, Cai L, et al. Maximum power output and load matching of a phosphoric acid fuel cell-thermoelectric generator hybrid system. *J Power Sources*, 2015, 294: 430–436
- 60 Yang Z M, Liao T J, Lin B H. Performance characteristics and optimal analysis of a fuel cell-vacuum thermionic generator hybrid system (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2014, 44: 1173–1184 [杨智敏, 廖天军, 林比宏. 燃料电池-真空热离子混合系统的性能特性和优化分析. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1173–1184]
- 61 Lin J, Yang Z M, Lin B H, et al. Parametric optimum design of an irreversible photon-enhanced thermionic emission solar cell hybrid system (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 225–234 [林健, 杨智敏, 林比宏, 等. 光子增强热离子发射太阳能电池混合功率系统参数的优化设计. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 225–234]
- 62 Liao T J, Lin B H. Investigation on the performance of a photon-enhanced thermionic emission solar cell (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 873–879 [廖天军, 林比宏. 光子增强热离子太阳能电池的性能研究. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 873–879]
- 63 Su H, Wang J W, Zhao Q Y, et al. A three-terminal quantum dot heat engine based on ideal resonant tunneling (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 1296–1302 [苏豪, 王家伟, 赵沁园, 等. 基于理想共振隧穿的三端量子点热机. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 1296–1302]
- 64 Chen L G, Xia S J. Progresses in generalized thermodynamic dynamic-optimization of irreversible processes (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 981–1022 [陈林根, 夏少军. 不可逆过程广义热力学动态优化研究进展. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 981–1022]
- 65 Chen L G, Xia S J, Feng H J. Progress in generalized thermodynamic dynamic-optimization of irreversible cycles (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 1223–1267 [陈林根, 夏少军, 冯辉君. 不可逆循环广义热力学动态优化研究进展. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1223–1267]
- 66 Chen L G, Wang C, Zhang L, et al. Progress in thermodynamic analyses and optimizations for key component units in sea-based fuel synthesis system (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, doi: 10.1360/SST-2020-0067 [陈林根, 王超, 张磊, 等. 海基合成燃油系统关键单元的热力学分析与优化研究进展. 中国科学: 技术科学, 2020, doi: 10.1360/SST-2020-0067]
- 67 Chen L G, Wang C, Zhang L, et al. Thermodynamic Optimization Theory for Key Component Units in Sea-Based Fuel Synthesis System (in Chinese). Beijing: Science Press, 2021 [陈林根, 王超, 张磊, 等. 海基合成燃油系统关键单元的热力学优化理论. 北京: 科学出版社, 2021]
- 68 Schön J C, Andresen B. Finite-time optimization of chemical reactions: $nA \rightleftharpoons mB$. *J Phys Chem*, 1996, 100: 8843–8853
- 69 Bak T A, Salamon P, Andresen B. Optimal behavior of consecutive chemical reactions $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 10961–10964
- 70 Chen L, Song H, Sun F. Optimal path of the consecutive chemical reactions $xA \rightleftharpoons yB \rightleftharpoons zC$. *Phys Scr*, 2009, 79: 055802
- 71 Wang C, Chen L, Xia S, et al. Optimal concentration configuration of consecutive chemical reaction $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ for minimum entropy generation. *J Non-Equilib Thermodyn*, 2016, 41: 313–326
- 72 Sammes N. Fuel Cell Technology. London: Springer-Verlag, 2006
- 73 O'Hayre R P, Cha S W, Colella W, et al. Fuel Cell Fundamentals. New York: Wiley, 2006
- 74 Yiotis A G, Stubos A K, Boudouvis A G, et al. A 2-D pore-network model of the drying of single-component liquids in porous media. *Adv Water Resour*, 2001, 24: 439–460
- 75 Weber A, Darling R, Meyers J, et al. Mass transfer at two-phase and three phase interfaces. In: Vielstich W, Lamn A, Gastiger H A, eds. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications. Volume 1, Chapter 7. New York: Wiley & Sons, 2003. 47–69
- 76 Médiçi E F, Allen J S. Evaporation, two phase flow, and thermal transport in porous media with application to low-temperature fuel cells. *Int J Heat Mass Transfer*, 2013, 65: 779–788
- 77 Hu S S, Wang Z Q, Hu W L. Optimal Control Theory and System (3rd ed) (in Chinese). Beijing: Science Press, 2017 [胡寿松, 王执铨, 胡维礼. 最优控制理论与系统(第3版). 北京: 科学出版社, 2017]

Optimal current paths for a class of generalized electrochemical reaction systems

XIA ShaoJun¹, CHEN LinGen^{2,3} & WANG Chao¹

¹ College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

² Institute of Thermal Science and Power Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

³ School of Mechanical & Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

This work investigates a class of finite-time nonzero-rate electrochemical systems with the generalized reaction type ($aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$) and considers various internal irreversibility losses, including activation overpotential, ohmic overpotential, and concentration overpotential. By applying finite time thermodynamics and optimal control theory, the optimal currents for the maximum work output and the maximum profit of both the well-stirred and the diffusive flow fuel cells are derived. Results show that for the well-stirred fuel cell, the optimal current always remains constant versus the time, irrespective of whether the maximum work output or the maximum profit is chosen as the optimization objective, which is independent of various overpotential losses. The optimal voltage-current profile of a diffusive flow fuel cell corresponding to the maximum work output is a parabolic curve. The current versus time profile of the maximum work output decreases sharply in the first half and changes slightly in the second half, whereas that of the maximum profit decreases sharply in the first half and increases sharply in the second half. The optimal current paths for these two optimization objectives are significantly different from each other. The change in the reaction order significantly affects the optimization results for different optimization objectives. In general, the current versus voltage profile of the maximum work output of the electrochemical system with the simple reaction ($A + B \rightleftharpoons X + Y$) is a typical parabolic curve, whereas that of the complex reaction ($A + 2B \rightleftharpoons 2X + Y$) is a monotonic increasing curve. The results can provide some theoretical guidelines for the optimum designs and operations of electrochemical systems.

electrochemical system, maximum work output, maximum profit, optimal control, finite time thermodynamics, generalized thermodynamic optimization

doi: [10.1360/SST-2020-0074](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0074)