

氢气燃料的燃料电池系统最大发电效率

杨建新, 林子敬

(中国科学技术大学物理学院物理系, 安徽合肥 230026)

摘要:从发电效率的定义出发,基于热力学基本原理,并利用最高发电效率时电池电压的特点和燃料及氧化剂气体需要加热至工作温度的要求,推导出了燃料电池最高发电效率的理论表达式.具体计算了氢气燃料的最大发电效率数值,分析了最大发电效率与工作温度、燃料利用率及水蒸气组分的关系.

关键词:焓;能斯特电动势;工作温度;能量平衡;燃料利用率;燃料组分

中图分类号:O414.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2016.12.005

引用格式:杨建新,林子敬. 氢气燃料的燃料电池系统最大发电效率[J]. 中国科学技术大学学报, 2016, 46(12): 993-998.

YANG Jianxin, LIN Zijing. The maximum electricity efficiency of hydrogen fueled fuel cell system[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016, 46(12): 993-998.

The maximum electricity efficiency of hydrogen fueled fuel cell system

YANG Jianxin, LIN Zijing

(Department of Physics, School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Based on the fundamental definition of the electrical efficiency and the thermodynamics principle, a theoretical expression for the maximum electricity efficiency of a fuel cell system was derived. The characteristics of cell voltage operating at the maximum electrical efficiency and the energy required for heating the fuel and air were considered in deriving the maximum electricity efficiency expression. The values of the maximum electricity efficiency for hydrogen fuel at different operating temperatures were presented. The relationships between the maximum electricity efficiency and the working temperature, fuel utilization and the fuel steam content were analyzed.

Key words: enthalpy; Nernst electromotive force; working temperature; energy balance; fuel utilization; fuel composition

0 引言

长期以来,热机(如蒸气轮机、内燃机等)发电是将化学能转化为电能的主流技术^[1-2]. 热机的发电过

程比较复杂,需要经过化学能转化为热能,热能经热力学过程(如卡诺循环)转化为机械能,再通过机械能与电能的转化而对外发电. 即热机是通过化学能-热能-机械能-电能的步骤来进行发电的^[3]. 仅考虑

收稿日期:2016-05-24;修回日期:2016-09-10

基金项目:国家重点基础研究发展(973)计划(2012CB215400),国家自然科学基金(11374272,11574284)资助.

作者简介:杨建新,男,1990年生,硕士. 研究方向:燃料电池的理论及模拟. E-mail: yang3969@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:林子敬,博士/教授. E-mail: zjlin@ustc.edu.cn

热能-机械能转化过程,热机的最大效率受限于卡诺定理^[4]. 由于实际热机过程很难达到卡诺循环所要求的准静态条件,现实热机的效率远低于理想的卡诺效率. 但是,卡诺定理也指明了提高热机效率的重要途径:①热力学过程中的低温热源与高温热源的工作温度比,②热力学过程接近准静态的程度. 这两条提高热机效率的理论途径成为热机技术发展的努力方向,有效地推动了实际热机发电效率的提高^[5]. 因此,卡诺定理不仅给出了热机效率的上限,具有重要的科学意义,而且对提高热机效率的技术发展提供了有效的理论指导,具有重大的现实意义.

燃料电池(fuel cell, FC)^[6-8]是一种将燃料中的化学能直接转化为电能的能量转化装置. 由于 FC 发电省略了热机发电的诸多中间过程,FC 的发电效率不受卡诺循环限制,原则上可以具有很高的发电效率. 利用 FC 取代热机发电,可以节省能源和减少大气污染物的排放. 因此,FC 是一种清洁高效节能减排的发电技术,成为当今各国竞相发展的研发热点^[9-10]. 值得注意的是,尽管 FC 发电效率高广为人知,但具体多高却尚未有人给出明确结果,目前盛行的主要是含糊的“效率高”标签. 由于缺乏确切的理论,使得人们对 FC 发电效率的认识处于含糊不清、迷茫甚至混乱的状态,使用的 FC 发电效率说法和定义也五花八门、杂乱无章^[11]. 有些 FC 研究的工作者和推动者甚至使用不恰当的效率概念,虽然出自好意,但增加了人们认识的误区,也助长了人们对 FC 发电效率不切实际的高预期. 因此,建立 FC 最高发电效率的理论模型并给出明确具体的数值,不但可以帮助人们对 FC 这一发电新技术的效率建立起明晰的概念和正确的理解,而且可以使人们对 FC 发电效率产生合理的预期,并对促进 FC 技术研究和开发的理性发展具有重要意义. 此外,FC 理想发电效率与卡诺定理结合,可以使 FC 和热机技术优劣性的比较更直接更理性化. 与卡诺定理相似,FC 发电的理想效率理论将对 FC 技术的发展具有重要的指导作用.

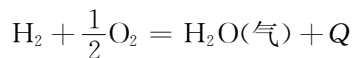
与热机理想效率和工作物质无关不同的是,FC 的最大可能发电输出依赖于燃料的自由能,最大可能发电效率也受限于燃料自由能与其焓值之比^[12]. 因此,FC 不可能存在与卡诺定理对应的普适理想发电效率理论,而需要对不同燃料建立相应的理想效率理论. 这一局限性使得 FC 理想发电效率理论的科学意义与卡诺定理相比不可同日而语,但对使

用相应的燃料的 FC 技术发展仍具有重要意义.

本文是尝试建立 FC 发电理想效率理论的一个努力. 首先,本文将给出一个明确且符合能源界主流概念的发电效率定义. 在此定义的基础上,本文将给出一个尽可能普适的理论推导,并明确指出推导所蕴含的假设或近似. 然后,本文给出针对氢气燃料的理想效率具体计算方法. 氢气是适用于各种不同 FC (固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池、碱性燃料电池等等)的通用燃料. 氢气的来源也具有广泛性,可以来源于直接矿藏,或是通过化石能源或生物质能的重整合成,或来自水的电解分离,也可以是经由 FC 的逆运行即电解池(electrolyzer cell, EC)获得. 特别是 EC 可以将可再生能源(太阳能、风能等)以氢气化学能形式储存^[13-14],是欧美目前积极发展的技术. 因此,氢气是最具有代表性的 FC 燃料. 对 FC 氢气燃料的最大效率讨论,可为其他燃料最高效率的讨论奠定良好基础,并可为 FC 的燃料选择提供有益的参考. 在结果与讨论中,文章给出了不同工作温度下氢气的最高发电效率的具体数值,并讨论了燃料利用率、工作电压等相关物理量,以及不同燃料水汽组分对效率的影响.

1 理论与计算方法

燃料电池系统是指由燃料电池(堆)为核心所组成的能够自维持的完整的发电装置,包括燃料和氧气配给、加热、尾气处理及含碳燃料的外重整等等辅助设施. FC 发电效率定义为 FC 输出的电能与 FC 系统所使用的燃烧焓值之比. 由于 FC 的燃气与氧化剂(空气)均为气相工作物质,燃料焓值以气相反应热值度量,即通常所指的低位热值(LHV)^[15]. 例如,氢气燃料的焓值定义为反应



所释放的热量 Q . 同时,由于燃料一般于常温存放,故取标准室温 $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C} = 298.16\text{ K}$ 为参考温度,并记相应的燃料焓值为 H_0 . 由于考虑的是燃料电池系统最大的发电效率,即燃料电池系统所发的电能(IV_t)与输入的燃料焓值($H(T)$, T 为 FC 的工作温度)之比的最大值. 其中 $H(T)$ 分为两部分:用于发电的燃料焓值 H_0 和加热燃料及空气至工作温度所需焓值 $H_1(T)$. 即 FC 发电效率定义为

$$\eta = \frac{IV_t}{H} = \frac{IV_t}{H_0 + H_1(T)} \quad (1)$$

1.1 FC 最大发电效率理论推导

假定电流为 I , 则在 t 时间通过的电量为 It , 参与电化学反应的燃料摩尔量为 $It/(n_1F)$. 这里 F 是法拉第常数, n_1 为燃料分子可发电电子数 (对于氢气 $n_1=2$, 甲烷 $n_1=8$). 如果 FC 的燃料利用率, 即用来产生电流的那部分燃料和提供给燃料电池的总燃料的比值为 η_1 , 则得所需燃料摩尔量为: $N_{H_2} = \frac{It}{n_1F\eta_1}$.

相应所需的氧气摩尔量为 $N_{O_2} = \frac{It}{n_2F\eta_2}$, η_2 为氧气利用率, $n_2=4$. 于是, FC 的发电效率为

$$\eta = \frac{IVt}{H_0 + H_1(T)} = \frac{IVt}{(It/(n_1F\eta_1))h_0(T_0) + H_1(T)} \quad (2)$$

式中, $h_0(T_0)$ 为室温时纯燃料的摩尔焓值 (对氢气 $h_0(T_0)=241.813 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

加热燃料气所需热量 ($H_{11}(T)$) 和加热空气所需热量 ($H_{12}(T)$) 分别为

$$H_{11}(T) = \frac{It}{n_1F\eta_1} (h_{01}(T) - h_{01}(T_0)) = \frac{It\Delta h_{01}(T, T_0)}{n_1F\eta_1} \quad (3)$$

$$H_{12}(T) = \frac{It}{n_2F\eta_2} (h_{02}(T) - h_{02}(T_0)) = \frac{It\Delta h_{02}(T, T_0)}{n_2F\eta_2} \quad (4)$$

式中, $\Delta h_{01(2)}(T, T_0)$ 为加热 1 mol 纯燃料 (氧气) 的燃料 (空气) 至工作温度所需的热量. 例如, 燃料由 H_2 和 H_2O 组成, 摩尔组分为 α_1 和 $(1-\alpha_1)$, 则 1 mol H_2 对应于 $(1-\alpha_1)/\alpha_1$ mol 的 H_2O . 加热这部分水汽所需的热量要记入 $\Delta h_{01}(T, T_0)$.

加热燃料气和空气的热量可由 FC 发电过程所发热量 (H_{FC})、尾气中燃料的燃烧值 (H_e) 及额外燃料燃烧所提供. FC 所发热量和尾气燃料燃烧值分别为

$$H_{FC} = \frac{It}{nF} h_0(T) - IVt \quad (5)$$

$$H_e = \frac{It}{nF} h_0(T) \left(\frac{1}{\eta_1} - 1 \right) \quad (6)$$

式中, $h_0(T)$ 为工作温度 T 时的纯燃料摩尔焓值, 即 $h_0(T_0)$ 与摩尔燃料升温至 T 所吸收热量之和. 由于 T 高于 T_0 , 原则上可通过热交换部分利用尾气非燃料成分的热值加热输入燃料或空气. 但该可利用热值远小于 $H_{FC} + H_e$, 这里暂且忽略不计. FC 发热与尾气燃烧值之和为

$$H_{FC} + H_e = \frac{It}{nF\eta_1} h_0(T) - IVt \quad (7)$$

假定燃烧与热交换加热的效率为 100%, 则需要额外提供的热量 H_1 为

$$H_1 = \max(0, H_{11} + H_{12} - H_{FC} - H_e) \quad (8)$$

由式(1)可知, 使用发电和自维持所需的尽可能少的燃料有利于发电效率的提高. 由于 FC 发电的效率低于 100%, 即低于燃烧与热交换加热的效率, 充分利用 H_{FC} 和 H_e 以减少 H_1 所需额外燃料有利于提高 FC 的发电效率. 当电堆产热和尾气燃烧的热量与燃料和空气加热所需热量平衡时, 对应的 FC 发电效率最大, 即有最大发电效率条件:

$$H_{11} + H_{12} = H_{FC} + H_e \quad (9)$$

结合式(3)、(4)、(7)和(9), 得

$$V = \frac{h_0(T) - \Delta h_{01}(T, T_0)}{n_1F\eta_1} - \frac{\Delta h_{02}(T, T_0)}{n_2F\eta_2} \quad (10)$$

对应的 FC 系统发电效率为

$$\eta = \frac{n_1F\eta_1V}{h_0(T_0)} = \frac{h_0(T) - \Delta h_{01}(T, T_0) - \frac{n_1\eta_1}{n_2\eta_2} \Delta h_{02}(T, T_0)}{h_0(T_0)} \quad (11)$$

由式(10)知, 输出电压 V 随 η_1 的减小和 η_2 的增加而增大. 根据发电状态的要求, V 必然在 0 和最低能斯特电动势之间. 由于发电效率随 V 的升高而升高 (式(1)), 最高发电效率应发生在 V 取极大值时, 即 V 值等于最低能斯特电动势. 这时 FC 系统将燃料能量中尽可能多的部分用于发电而尽可能少地用于发热, 且 FC 所发热量与尾气燃料焓值刚好可以将气流加热到工作温度. 此外, 热力学平衡时各燃料组分对应的能斯特电动势相同, 此时的最低能斯特电动势为最大值. 由于各燃料组分对应的能斯特电动势相同, 只需考虑氢气氧化电化学反应对应的能斯特电动势^[16]. 输出口能斯特电动势, 即最低能斯特电动势为

$$V_{\max} = \frac{-\Delta G(T)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{\text{out}} P_{O_2}^{\text{out}/2}}{P_{H_2O}^{\text{out}}} = E_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{\text{out}} P_{H_2O}^{\text{in}} (1 - \eta_2)^{1/2}}{P_{H_2}^{\text{in}} P_{H_2O}^{\text{out}}} \quad (12)$$

式中, $E_0(T) = \frac{-\Delta G(T)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{\text{in}} P_{O_2}^{\text{in}/2}}{P_{H_2O}^{\text{in}}}$ 为 FC 入口处的能斯特电动势, $\Delta G(T)$ 是温度为 T 时 $H_2 +$

$\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{气})$ 反应的自由能变化. 上式右边与燃料利用率有对应关系, 但对不同燃料其对应关系有所不同, 需要具体分析才能确定. 确定出式(12)与 η_1 的关系后, 与式(10)联立, 可得出 η_1 和 η_2 的对应关系. 根据式(11), 可以由 η_1 和 η_2 对应关系中 η_1/η_2 的最小值得出 FC 系统发电的最高效率.

1.2 氢气燃料的最大发电效率

对氢气燃料,

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2}^{\text{out}} &= (1 - \eta_1)P_{\text{H}_2}^{\text{in}}, \\ P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} &= P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \eta_1 P_{\text{H}_2}^{\text{in}} = \\ &P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(1 + \eta_1 P_{\text{H}_2}^{\text{in}}/P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}), \end{aligned}$$

于是有

$$\begin{aligned} E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(1 - \eta_1)(1 - \eta_2)^{1/2}}{1 + \eta_1 P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ \frac{h_0(T_0) - \Delta h_{01}(T, T_0)}{2F\eta_1} - \frac{\Delta h_{02}(T, T_0)}{4F\eta_2} \end{aligned} \quad (13)$$

和

$$\eta = \frac{h_0(T) - \Delta h_{01}(T, T_0) - \frac{\eta_1}{2\eta_2} \Delta h_{02}(T, T_0)}{h_0(T_0)} \quad (14)$$

由于 $\Delta h_{01}(T, T_0)$ 含有水汽升温所需燃料, $h_0(T)$ 随温度的升高总是慢于 $\Delta h_{01}(T, T_0)$. 因此, η 一般随温度升高而降低. 下面讨论 $h_0(T)$ 和 $\Delta h_{01(2)}(T, T_0)$ 的具体计算.

设氢气、输入燃料和空气的摩尔等压热容分别为 $C_0(T')$ 、 $C_1(T')$ 和 $C_2(T')$. 一般 $C_i (i=0, 1, 2)$ 可精确地表示为^[16]

$$C_i(T') = \sum_{m=0}^3 A_{im} T'^m \quad (15)$$

$$\begin{aligned} h_0(T) &= h_0(T_0) + \int_{T_0}^T dT' C_0(T') = \\ &h_0(T_0) + \sum_{m=0}^3 \frac{A_{0m}}{m+1} (T^{m+1} - T_0^{m+1}) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{0i}(T, T_0) &= \int_{T_0}^T dT' C_i(T')/\alpha_i = \\ &\frac{1}{\alpha_i} \sum_{m=0}^3 \frac{A_{im} (T^{m+1} - T_0^{m+1})}{m+1} \end{aligned} \quad (17)$$

式(17)中, α_1 是燃料中氢气的摩尔组分子, α_2 是氧化剂(空气)中氧气的摩尔组分子. 计算热容和焓变所需的系数 A_m 来自对实验比热数据的拟合^[16], 与使用氢气燃料相关的数据如表 1 所列.

表 1 空气、氢气和水的标准摩尔等压气体热容级数展开系数 A_m (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-m}$)

Tab. 1 Expansion coefficients A_m (unit: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-m}$) for the standard molar specific heat of air, H_2 and H_2O

m	0	1	2	3
空气	27.408 36	4.237 30E-3	3.885 34E-6	-2.441 74E-9
H_2	28.656 81	7.474 02E-4	1.884 09E-7	6.410 69E-10
H_2O	32.401 87	4.262 18E-4	1.293 71E-5	-4.393 13E-9

2 数值结果与分析

最大发电效率的计算(式(14))依赖于满足式(13)的氢气与氧气利用率比值最小值的获得. 作为例子, 图 1 给出了 $T=800^\circ\text{C}$ 和燃料的氢水摩尔比为 97:3 时 η_1/η_2 随 η_1 变化的情况. 由图 1 可见, η_1/η_2 的极小值出现在 $\eta_1=0.94$ 附近. 对不同工作温度和不同氢水比, η_1/η_2 的极小值可类似的求出. 氢水摩尔比为 97:3 是容易获得和常用的氢气燃料, 下面以该氢水比作为基准情况. 此外, 由于工作温度低于 100°C 时, 应将水作为蒸气还是液态水计算尚有不同看法^[17], 故下面的讨论局限于工作温度高于 100°C 的情况.

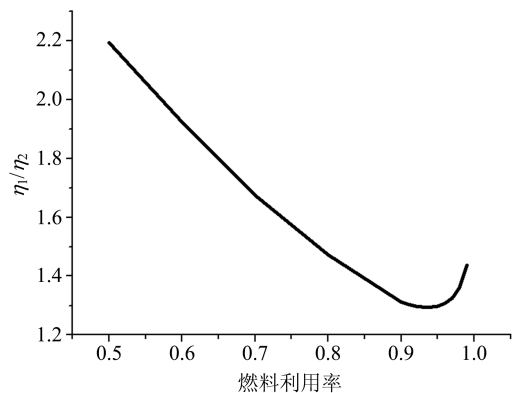


图 1 燃料利用率与氧气利用率的比值 η_1/η_2

Fig. 1 Ratio of fuel and oxygen utilization ratio, η_1/η_2 , as a function of fuel utilization ratio

表 2 给出了氢水摩尔比为 97:3 和 $100^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ 时氢气燃料电池的最高发电效率及相关物理量. 从表 2 可以看出: ① 随着工作温度的增加, 燃料利用率下降, 而空气利用率上升. 这初步可归结于加热需要的热量增加, 一方面需要通过直接燃烧更多氢气才能满足其需求; 另一方面需要提高空气利用率以减少加热空气所需热量. ② 最高发电效率随温度升高线性下降. 工作温度每升高 100K , 发电效率下降 3.8%. 降低工作温度对提升氢气燃

料的发电效率具有重要意义。③ 电池最高工作电压随温度升高而下降,这与氢气氧化所能释放的自由能随温度下降直接相关(对应于式(12)中 E_0 随温度升高的下降);也与相似氢气利用率下最低能斯特电动势的下降随温度升高而增大相关(对应于式(12)右边第二项)。④ 电池发电过程伴随的发热相当可观,其占燃料焓值比随温度升高而升高。这与氢气自由能随温度升高而下降及最低能斯特电动势随温度升高下降加速相对应。其实,表 2 显示,FC 的发热是尾气氢气燃烧值的数倍。例如, $T=800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,FC 发热占燃料焓值 34%,而尾气仅占 7%。

表 2 373~1 273 K 温度时氢气燃料电池系统的最大发电效率及一些相关量

Tab. 2 Maximum electricity efficiency and related information about hydrogen fueled fuel cell system for operating temperature from 373 K to 1 273 K

T/K	η_1	η_2	η_1/η_2	V_{\max}/V	H_{FC}/h_0	η
373	0.98	0.16	6.16	1.091	0.127	0.853
473	0.98	0.32	3.10	1.043	0.165	0.815
573	0.98	0.43	2.27	0.994	0.203	0.777
673	0.97	0.52	1.88	0.956	0.231	0.739
773	0.96	0.58	1.64	0.915	0.259	0.701
873	0.95	0.64	1.49	0.875	0.287	0.663
973	0.94	0.68	1.38	0.833	0.315	0.625
1 073	0.93	0.72	1.29	0.791	0.343	0.587
1 173	0.92	0.75	1.23	0.749	0.371	0.549
1 273	0.91	0.78	1.17	0.707	0.397	0.513

值得注意的是,当 $T=1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氢气 FC 的最高效率仅 51%,并不比柴油机实际效率的 40%^[18] 和汽油机实际效率的 35%^[19] 有非常大的优势。可以预期这种工作温度时,氢气 FC 的实际发电效率并不会比热机有明显优势。但随着工作温度的降低,FC 发电效率显著提高。 $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ 时氢气 FC 的理想效率逾 70%,实际效率高于 55% 是可合理预期的。可见低工作温度时,FC 比热机具有明显的发电效率优势。由于碳氢燃料如甲烷的自由能与焓值之比并不随温度升高而下降,含碳燃料 FC 系统的发电效率基本不随温度升高而下降。因此,FC 在高工作温度时也会具有高于热机效率的优势,只是这种情况下 FC 的合适燃料是含碳燃料,而非氢气。

虽然组分比 97% $\text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}$ 是常用的氢气燃料组分,对碳氢燃料,水的含量则可能有很大的选择范围。理解燃料水含量对电池发电效率的影响程度对工作参数的选取具有实际意义。作为对燃料水

含量对发电效率影响的初步了解,图 2 给出了不同工作温度时 FC 理想发电效率随水含量的变化情况。由图 2 可以看出,FC 效率随水含量的增加而下降。由于加热水至工作温度需要消耗能量,该结果是容易预期的。同理,工作温度越高,加热需要的热量越多,给定水含量对 FC 效率的影响随温度的越高而愈加显著,正如图 2 所示。由于相同水含量加热所需热量对氢气或含碳燃料是相同的,可以预期水含量的增加对含碳燃料具有相似大小的影响。因此,尽管含碳燃料热力学效率(自由能与焓之比)本身受温度影响较小,但是会由于要避免积碳而提高含水量而相应对总体发电效率产生比较大的影响。所以,除非能找到避免低水含碳燃料积碳的工作方式或电池设计,降低工作温度对提高含碳燃料的总体发电效率也是有益的。当然,含碳燃料的重整与氧气的还原活性都与温度密切相关。为保持具有适当的重整活性与避免使用贵金属作为氧还原的催化剂,若使用含碳燃料的 FC 能工作于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右温度是比较理想的;此时燃料重整与氧气还原反应活性尚可接受,而水含量对 FC 效率的负面影响由图 2 可知是比较有限的。

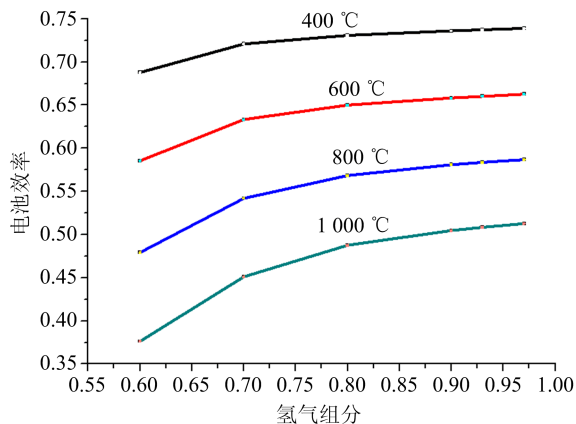


图 2 电池发电效率与燃料中氢气摩尔分数的关系
Fig. 2 Relationship between the maximum electricity efficiency and hydrogen molar fraction in the fuel

由上讨论可知,选择较低的工作温度对 FC 技术的发展与应用具有重要意义。降低工作温度不仅可拓宽 FC 的材料选择、降低制作成本,降低运行成本和提高 FC 寿命,还可显著提高 FC 氢气燃料发电的理想效率,也对含碳燃料的发电效率有益。

3 结论

本文的结论如下:

(I) 基于热力学基本原理, 根据最高发电效率时工作电压等于最低能斯特电动势和电池发热与尾气燃料热值等于加热工作气体至工作温度所需热量需求的关系, 推导出了燃料电池最高发电效率的理论表达式。

(II) 针对氢气燃料和空气氧化剂情况, 计算给出了不同工作温度时燃料电池的最高发电效率。在氢气燃料含 3% 水蒸气情况下, 工作温度在 100~1 000 °C 的最大发电效率在 51%~85% 之间, 且发电效率随温度的升高线性下降。该结果使人们对氢气燃料电池的效率有了清晰的认识。

(III) 给出了最高发电效率状态对应的电池工作电压和燃料利用率等物理量, 讨论了燃料组分的最佳发电效率的影响。该结果对非氢气燃料及工作参数选择以提高发电效率具有启示作用。

参考文献(References)

- [1] FIELDS G M, METZNER R G. Hybrid car with electric and heat engine: U. S. Patent 4,351,405[P]. 1982-9-28.
- [2] BACKHAUS S, SWIFT G W. A thermoacoustic Stirling heat engine[J]. *Nature*, 1999, 399(6734): 335-338.
- [3] CEPERLEY P H. Gain and efficiency of a short traveling wave heat engine[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1985, 77(3): 1 239-1 244.
- [4] 严子浚. 卡诺热机的最佳效率与功率间的关系[J]. *工程热物理学报*, 1985, 6(1): 1-5.
YAN Zijun. The relation between optimal efficiency and power of a Carnot heat engine[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 1985, 6(1): 1-5.
- [5] MCGINNIS R L, MCCUTCHEON J R, ELIMELECH M. A novel ammonia-carbon dioxide osmotic heat engine for power generation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 305(1): 13-19.
- [6] CHA S W, COLELLA W, PRINZ F B. *Fuel Cell Fundamentals*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006: 231-233.
- [7] LARMINIE J, DICKS A, MCDONALD M S. *Fuel Cell Systems Explained*[M]. New York: Wiley, 2003: 5-6.
- [8] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 345-352.
- [9] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望[J]. *电化学*, 2011, 18(1): 1-13.
HOU Ming, YI Baolian. Progress and perspective of fuel cell technology[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011, 18(1): 1-13.
- [10] LIN R, LI B, HOU Y P, et al. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2 369-2 376.
- [11] 于兴文, 黄学杰, 陈立泉. 固体氧化物燃料电池研究进展[J]. *电池*, 2002, 32(2): 110-112.
YUXingwen, HUANG Xuejie, CHEN Liquan. Development of solid oxide fuel cells [J]. *Battery Bimonthly*, 2002, 32(2): 110-112.
- [12] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2 337-2 354.
- [13] SCHILLER G, ANSAR A, LANG M, et al. High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC)[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(2): 293-301.
- [14] 娄马宝. 低热值气体燃料(包括高炉煤气)的利用[J]. *燃气轮机技术*, 2000, 13(3): 16-18.
- [15] 王宝轩. 碳基固体氧化物燃料电池理论与多物理场模拟[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [16] WOOD D L, JUNG S Y, NGUYEN T V. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(24): 3 795-3 809.
- [17] 姚春德, 夏琦, 陈绪平, 等. 柴油在甲醇氛围中高效清洁燃烧机理[J]. *天津大学学报*, 2011, 44(8): 671-676.
YAO Chunde, XIA Qi, CHEN Xuping, et al. Mechanism of diesel fuel burning in methanol mixture with high efficiency and low emission[J]. *Journal of Tianjin University*, 2011, 44(8): 671-676.
- [18] VANCOILLIE J, DEMUYNCK J, SILEGHEM L, et al. Comparison of the renewable transportation fuels, hydrogen and methanol formed from hydrogen, with gasoline-engine efficiency study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(12): 9 914-9 924.