DOI: 10.3901/JME.2020.12.222

基于温差发电的磷酸盐燃料电池余热利用*

郑 壮 黄跃武

(东华大学环境工程与科学学院 上海 201620)

摘要: 现有燃料电池与半导体耦合系统的研究中, 为了方便计算, 通常会忽略汤姆逊效应的存在, 影响结果的精确性。以磷酸盐燃料电池(Phosphoric acid fuel cell, PAFC)与双级半导体热电发电器耦合的系统为研究对象, 综合考虑汤姆逊效应、PAFC以及半导体的主要不可逆损失, 推导出混合系统的功率、能量效率和㊦效率表达式, 探究燃料电池的工作温度、工作压力和热电元件对数对混合系统性能的影响, 分析汤姆逊效应对混合系统性能的影响。结果表明, 汤姆逊效应降低了混合系统的最大功率密度及其对应的能量效率和㊦效率, 降低比例分别是 5.04%、1.21%和 1.37%。考虑汤姆逊效应所得结果可为进一步探究 PAFC 与半导体热电发电器的混合系统性能提供理论依据。

关键词: 磷酸盐燃料电池; 双级半导体; 混合系统; 汤姆逊效应; ㊦效率

中图分类号: TM911

Waste Heat Recovery of Phosphoric Acid Fuel Cell Based on Thermoelectric Generator

ZHENG Zhuang HUANG Yuewu

(School of Environment Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: In the present researches about fuel cell-thermoelectric generator hybrid systems, Thomson effect is usually neglected for simple calculation, which results in a degree of imprecision. Thus, taking an integrated phosphoric acid fuel cell (PAFC) and two-stage semiconductor thermoelectric generator (TTEG) system as the objectives, Thomson effect and main irreversible losses from PAFC and TTEG are considered comprehensively to derive the formulas for power output, energy efficiency and exergy efficiency of the hybrid system. The effects of operating temperature, operating pressure and the number of the thermoelectric element on the performance characteristics of the hybrid system are investigated. The influence of Thomson effect on the hybrid system performance is analyzed. The results show that Thomson effect has negative impacts on the maximum power density as well as the corresponding energy and exergy efficiency of the hybrid system, and the reduction ratios are 5.04%, 1.21% and 1.37%, respectively. With Thomson effect taken into consideration, the results obtained can provide some theoretical bases for further exploring the performance of hybrid systems consisting of PAFC and semiconductor thermoelectric generators

Key words: phosphoric acid fuel cell; two-stage semiconductor; hybrid system; Thomson effect; exergy efficiency

0 前言

燃料电池是一种通过电化学反应直接将化学能转化为电能的装置, 与传统的能源技术相比, 燃料电池因其系统效率高、能源密度高、生态友好等优点, 已逐渐成为交通运输、便携式电子产品和住宅发电机等各种应用的潜在替代能源^[1-2]。其中磷酸燃料电池(Phosphoric acid fuel cell, PAFC)由于结构简单, 对

材料的高温性能没有特殊要求, 被认为是最有发展前景的燃料电池之一^[3-5]。

为了提高 PAFC 的输出功率, 科学家进行了广泛而深入的研究, 包括 PAFC 材料、几何结构、工作条件等^[6-7]。利用加热、冷却或发电设备回收燃料电池余热作为一种能够有效提高输出功率的方法被广泛采用^[4, 8-11]。其中, 半导体热电发生器(Thermoelectric generator, TEG)是一种可以直接将热能转化为电能的装置^[12-14], 将其与燃料电池相结合是有效利用燃料电池余热的一种简单可行的方法, 这样可以有效地提高混合系统输出功率^[15-18]。研究者在研究燃料电池与半导体耦合的混合系统时, 为

* 国家自然科学基金资助项目(51078068)。20190915 收到初稿, 20200107 收到修改稿

为了方便建模与计算, 都会忽略半导体的汤姆逊效应和混合系统的焓效率, 有部分研究者在研究单独的热电元件时, 考虑了汤姆逊效应, KAUSHIK 等^[19-22]研究汤姆逊效应对环型 TEG 性能的影响, 发现汤姆逊效应降低了 TEG 的功率和效率。FENG 等^[23]研究汤姆逊效应在 TEG 和热电热泵中的影响, 发现因汤姆逊效应的影响, 混合系统的热负荷、最大加热温差、COP 和焓效率从 24.11 W、53.22 K、0.133 和 3.656% 降到了 12.47 W、43.64 K、0.075 和 2.035%。以上研究表明, 汤姆逊效应对热电器件的性能有显著影响。因此, 在研究燃料电池与半导体耦合的混合系统时考虑汤姆逊效应是有意义的。

本文建立了一个利用双级热电发生器(Two-stage semiconductor thermoelectric generator, TTEG)回收 PAFC 余热的混合系统模型。通过能量分析和焓分析的方法研究了汤姆逊效应对磷酸盐燃料电池-双级热电发生器(PAFC-TTEG)混合系统性能影响, 并分析了燃料电池的工作温度、工作压力、热电元件数目、TTEG 上层热电对数对混合系统性能的影响。

1 PAFC-TTEG

1.1 系统描述

混合系统包括 PAFC、TTEG 和回热器, 如图 1 所示, T_H 和 T_C 分别是燃料电池工作温度和低温热源温度。PAFC 将化学能转化为电能和热能, 其中电能被传递到外部荷载, 一部分余热 Q_R 用于补偿回热器的回热损失, 一部分余热 Q_L 直接从 PAFC 传递到低温热源, 剩余的余热 Q_{H1} 用于驱动 TTEG 产生电能。TTEG 上层由 n 对热电元件组成, 冷热结温度分别为 T_m 和 T_1 , 冷热结处热流分别为 Q_{C1} 和 Q_{H1} , 下层由 m 对热电元件组成, 冷热结温度分别为 T_2 和 T_m , 冷热结处热流分别为 Q_{C2} 和 Q_{H2} 。

图 1 PAFC-TTEG 混合系统示意图

为了简化研究, 采用以下合理假设。

(1) PAFC 和 TTEG 均在稳定条件下运行。

(2) PAFC 中压力和温度均匀、恒定。

(3) 热电元件内部材料是均匀的, 且电臂侧面绝热, 与外界无热交换。

(4) PAFC 和 TTEG 紧密贴合, 忽略 TTEG 与外部热源的不可逆损失。

(5) 顶层 TEG 冷端温度与底层 TEG 热端温度相等。

(6) 低温热源温度与环境温度相等。

1.2 PAFC

磷酸盐燃料电池的总反应可以概括为: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{电} + \text{热}$ 。PAFC 的电化学性能因存在活化过电势(V_{act})、浓差过电势(V_{con})、欧姆过电势(V_{ohm})而产生损失, 其各项损失如下式所示

$$V_{act} = \frac{RT_H}{\beta n_e F} \ln \frac{j}{j_0} \quad (1)$$

$$V_{con} = M \exp(Nj) \quad (2)$$

$$V_{ohm} = j \frac{t_{ele}}{\sigma_{ele}} \quad (3)$$

式中, R 为通用气体常数; T_H 为 PAFC 工作温度; n_e 为转移电荷; B 为电荷转移系数; j 为 PAFC 工作电流密度; j_0 为交换电流密; F 为法拉第常数; M 和 N 均为与电流密度无关的常数; t_{ele} 和 σ_{ele} 分别为电解质的厚度和电导率。

PAFC 理论最大电势为可逆电势, 用 Nernst 方程表示

$$E = -\frac{\Delta g^0}{n_e F} + \frac{RT}{n_e F} \ln \left[\frac{p_{H_2} (p_{O_2})^{0.5}}{p_{H_2O}} \right] \quad (4)$$

式中, Δg^0 为标准状况下反应的吉布斯自由能变化; p_i 为反应气体(i 为 H_2 、 O_2 或 H_2O)在阴极或阳极的分压力。

由式(1)~(4)可以得出 PAFC 实际输出电压

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{con} - V_{ohm} \quad (5)$$

则 PAFC 输出功率和能量效率为

$$P_{cell} = jAV_{cell} \quad (6)$$

$$\eta_{cell} = \frac{P_{cell}}{-\Delta H} \quad (7)$$

$$-\Delta H = -\frac{jA\Delta h}{n_e F} \quad (8)$$

式中, P_{cell} 为燃料电池功率; η_{cell} 为燃料电池能量效率; $-\Delta H$ 为反应焓变; $-\Delta h$ 为反应摩尔焓变; A 为燃料电池有效极板面积。

1.3 回热器

图 1 中的回热器作为系统中的逆流换热器, 将进入燃料电池的反应物进行预热。由于回热过程会有损失, 回热损失的表达式如下所示

$$Q_R = K_{re} A_{re} (1 - \xi) (T_H - T_C) \quad (9)$$

式中, K_{re} 、 A_{re} 、 ξ 分别为换热器的热传递系数, 热传递面积和回热效率。

1.4 TTEG

图 1 中 TTEG 是利用燃料电池余热发电的装置。整个热电装置的热电对数为 $m+n$, 每对热电元件都是由 P 型和 N 型半导体组成。其中半导体的塞贝克系数和汤姆逊系数表达式如下所示

$$\alpha = [\alpha_p - (-\alpha_n)] = 2 \times (22 \ 224.0 + 930.6T - 0.990 \ 5T^2) \times 10^{-9} \quad (10)$$

$$\tau = [\tau_p - (-\tau_n)] = 2 \times (930.6T - 1.981T^2) \times 10^{-9} \quad (11)$$

根据热力学第一定律, TTEG 的热平衡方程如下所示

$$Q_{H1} = n \left[\alpha_1 J T_1 - \frac{J^2 R_g}{2} + K(T_1 - T_m) - \frac{\tau J(T_1 - T_m)}{2} \right] \quad (12)$$

$$Q_{C1} = n \left[\alpha_m J T_m + \frac{J^2 R_g}{2} + K(T_1 - T_m) + \frac{\tau J(T_1 - T_m)}{2} \right] \quad (13)$$

$$Q_{H2} = m \left[\alpha_m J T_m - \frac{J^2 R_g}{2} + K(T_m - T_2) - \frac{\tau J(T_m - T_2)}{2} \right] \quad (14)$$

$$Q_{C2} = m \left[\alpha_2 J T_2 + \frac{J^2 R_g}{2} + K(T_m - T_2) + \frac{\tau J(T_m - T_2)}{2} \right] \quad (15)$$

式中, α_1 、 α_2 分别为上层 TEG 热端和下层冷端塞贝克系数; α_m 为上层 TEG 冷端和下层 TEG 热端塞贝克系数; J 为 TTEG 回路中的电流; R_g 是热电元件的内部电阻; K 是热电元件的热传导系数。

根据式(13)和式(14)算出中间温度, 表达式为

$$T_m = \frac{0.5J^2 R_g (n+m) + k(mT_2 + nT_1) + 0.5\tau J(nT_1 - mT_2)}{\alpha_m J(m-n) + K(m+n) + 0.5\tau J(n-m)} \quad (16)$$

根据式(12)~(15)得到 TTEG 输出功率和能量效率表达式为

$$P_{TTEG} = (Q_{H1} - Q_{C1}) + (Q_{H2} - Q_{C2}) = J \{ [n(\alpha_1 T_1 - \alpha_m T_m) + m(\alpha_m T_m - \alpha_2 T_2)] - \tau [n(T_1 - T_m) + m(T_m - T_2)] \} - J^2 R(n+m) \quad (17)$$

$$\eta_{TTEG} = \frac{P_{TTEG}}{Q_{H1}} \quad (18)$$

1.5 混合系统性能分析

由图 1 可知燃料电池有一部分余热直接释放到低温热源, 这部分释放的热量可以表示为

$$Q_L = K_L A_L (T_H - T_C) \quad (19)$$

式中, K_L 为热漏系数; A_L 为热漏有效面积。

由热力学第一定律可知, PAFC 传递到 TTEG 热量可以表示为

$$Q_{H1} = -\Delta H - p_{cell} - Q_R - Q_L = -\frac{A\Delta h}{n_e F} \left[(1 - \eta_{cell}) j - \frac{n_e F (T_H - T_C)}{-\Delta h} (c_1 + c_2) \right] \quad (20)$$

式中, $c_1 = K_{re} A_{re} (1 - \xi) / A$ 和 $c_2 = K_L A_L / A$ 是与温度无关的综合参数。

考虑到 TTEG 内部的热传导损失, 只有满足下列条件时, TTEG 才能正常工作

$$-\Delta H - P_{cell} > Q_R + Q_L + nK(T_1 - T_m) \quad (21)$$

假设 PAFC 与 TTEG 紧密相贴, 忽略两者之间的传热热阻, 则 $T_H = T_1$, 假设 TTEG 下层半导体冷端温度与低温热源温度相等, 即 $T_2 = T_C$ 。由式(20)、(21)得

$$j > j_b = \left[\frac{n_e F}{-\Delta h (1 - \eta_{cell})} \right] \left[(c_1 + c_2) (T_H - T_C) + \frac{nK(T_H - T_m)}{A} \right] \quad (22)$$

TTEG 正常工作时, PAFC 的最小工作电流密度为 j_b 。当 $j > j_b$ 时, 结合式(12)和(20)能推出 TTEG 的电流 J 和 PAFC 工作的电流密度 j 之间关系式为

$$\alpha_1 J T_H - \frac{J^2 R_g}{2} + K(T_H - T_m) - \frac{\tau J(T_H - T_m)}{2} = -\frac{A\Delta h}{mn_e F} \left[(1 - \eta_{cell}) j - \frac{n_e F (T_H - T_C)}{-\Delta h} (c_1 + c_2) \right] \quad (23)$$

结合条件 $P_{TTEG} > 0$ 和式(23), 可以计算出 TTEG 运行时 PAFC 最大工作电流密度 j_m 。因此, TTEG 正常工作时, PAFC 的电流密度区间

$$j_b < j < j_m \quad (24)$$

PAFC-TTEG 混合系统的输出功率和能量效率可分别表示为

$$P = \begin{cases} P_{cell} + P_{TTEG} & (j_b < j < j_m) \\ P_{cell} & (j < j_b \text{ 或 } j > j_m) \end{cases} \quad (25)$$

$$\eta = \begin{cases} \frac{P_{cell} + P_{TTEG}}{-\Delta H} & (j_b < j < j_m) \\ \frac{P_{cell}}{-\Delta H} & (j \leq j_b \text{ 或 } j \geq j_m) \end{cases} \quad (26)$$

根据热力学第二定律, 图 1 中混合系统的熵平衡可以表示为

$$S_{gen} = S_{cell} + S_{TTEG} \quad (27)$$

$$S_{cell} = \frac{-\Delta G - P_{cell} - Q_{H1}}{T_C} + \frac{Q_{H1}}{T_H} \quad (28)$$

当 $j_b < j < j_m$ 时

$$S_{TTEG} = \left(-\frac{Q_{H1}}{T_H} + \frac{Q_{C1}}{T_m} \right) + \left(-\frac{Q_{H2}}{T_m} + \frac{Q_{C2}}{T_C} \right) \quad (29)$$

当 $j < j_b$ 或 $j > j_m$ 时

$$S_{TTEG} = -\frac{Q_{H1}}{T_H} + \frac{Q_{H1}}{T_C} \quad (30)$$

$$\Delta g(T, p) = \Delta g_f^0 - (T - 298.15) \Delta s + RT \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} (p_{O_2})^{0.5}} \right) \quad (31)$$

$$-\Delta G = -\frac{jA}{n_e F} \Delta g(T, p) \quad (32)$$

式中, S_{gen} 表示混合系统的熵变; S_{cell} 表示 PAFC 的熵变; S_{TTEG} 表示 TTEG 的熵变; Δg_f^0 表示常温常压下标准摩尔吉布斯自由能; Δs 标准摩尔熵变。

混合系统中的焓平衡可以表示为

$$E_{\chi_{\text{in}}} = E_{\chi_{\text{out}}} + Irr \quad (33)$$

$$Irr = T_C S_{\text{gen}} \quad (34)$$

式中, $E_{\chi_{\text{in}}}$ 表示混合系统的输入焓; $E_{\chi_{\text{out}}}$ 表示混合系统的输出焓; Irr 表示混合系统的不可逆焓损失。

混合系统的焓效率 $\eta_{\text{exo.g}}$ 可以表示为

$$\eta_{\text{exo.g}} = \frac{-\Delta G - Irr}{-\Delta G} = \begin{cases} \frac{P_{\text{cell}} + P_{\text{TTEG}}}{-\Delta G} & j_b < j < j_m \\ \frac{P_{\text{cell}}}{-\Delta G} & j < j_b \text{ 或 } j > j_m \end{cases} \quad (35)$$

2 性能特性和比较

利用表 1 中所给的混合系统参数^[9, 22], 进行数值求解, 可以绘出考虑汤姆逊效 ($\tau > 0$) 和不考虑汤姆逊效应 ($\tau = 0$) 两种情况下的 PAFC、TTEG 以及混合系统的功率密度、能量效率和焓效率随 PAFC 电流密度变化的曲线。由图 2 可知 PAFC 和混合系统的功率密度随燃料电池电流密度增大先增大后减

表 1 模型中用到的参数

参数	数值
法拉第常数 $F/(\text{C/mol})$	96 485
转移电荷数 n_e	2
理想气体常数 $R/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	8.314
燃料电池工作 T_H/K	450
综合参数 $c_1, c_2/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.1, 0.1
上层热电对数 n	15
下层热电对数 m	15
低温热源温度 T_c/K	300

图 2 PAFC、TTEG 以及混合系统输出功率密度、能量效率和焓效率随 PAFC 电流密度变化的曲线

小, PAFC 的能量效率和焓效率随电流的增大单调递减, 混合系统能量效率和焓效率随电流增大先减小后略微增大再减小。由于 TTEG 工作使混合系统能量效率和焓效率得到有效提升, 随着电流密度进一步增大, TTEG 带来的性能提升无法弥补高电流密度时 PAFC 的性能下降。 $\tau=0$ 时混合系统的最大功率密度 $P_{\max}=5.947 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 此时能量效率和焓效率分别为 0.497、0.584。PAFC 单独运行最大功率密度 $P_{\text{PAFC}}=5.053 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 此时能量效率和焓效率分别为 0.455、0.534。当 $\tau>0$ 时混合系统的最大功率密度 $P_{\max}=5.647 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 此时能量效率和焓效率分别为 0.491、0.576。 $\tau=0$ 时混合系统最大功率密度比 PAFC 单独运行时的最大功率密度提高 17.69%, 对应的能量效率和焓效率分别提高 9.23%、9.36%。 $\tau=0$ 时混合系统最大功率密度要比 $\tau>0$ 时提高 5.31%, 相应的能量效率和焓效率分别提高 1.22%、1.39%。

3 结果与比较

3.1 工作温度的影响

工作温度不仅影响 PAFC 和 TTEG 的性能, 还影响 PAFC 传递到 TTEG 的热量, 图 3 可以看出混合系统功率密度、能量效率和焓效率都随温度升高而增大, 而且在 TTEG 正常工作的电流区间内这种效应更显著。由于燃料电池工作温度的升高使电解质中离子的电导率提高, 导致较小的过电位损耗和更高的电池电压, 从而提高了 PAFC 的性能。此外, 较高的温度带来冷热两端更大的温差, 这也改善了 TTEG 的性能。由式(9)、(19)可知, 较高的温度也会导致较大的热损失, 减少了 PAFC 传递给 TTEG 的热量。由工作温度提高引起的混合系统性能的增强比热力学损失导致的性能降低更明显, 因此优先

图3 PAFC 工作温度 T 对混合系统功率密度、能量效率和焓效率的影响

选取更高的工作温度, 然而工作温度的提高, 可能导致系统成本的增加, 这也是实际运用中需要考虑的问题。在 TTEG 正常工作的电流区间内, $\tau=0$ 时混合系统的功率密度、能量效率和烟效率都比 $\tau>0$ 时大, 且由图 3 可知工作温度为 430 K 时汤姆逊效应对混合系统性能的影响比 470 K 时更加显著。这是由于随着燃料电池工作温度的增加, 汤姆逊系数逐渐减小。

3.2 工作压力的影响

PAFC 的工作压力作为另一个重要的参数, 在

影响 PAFC 性能的同时还会影响传递给 TTEG 的热量。由图 4 可知, 混合系统的输出功率密度、能量效率、烟效率都随工作压力的升高而增大, 这是由于氧气分压力的升高会加速传质过程, 减少阴极浓差极化, 同时降低氧还原活化极化, 从而提高电池输出电压, 提升混合系统整体性能。然而在较高的压力工况下, 需要消耗更多的电能来压缩入口燃料及氧化物, 增加成本。 $\tau=0$ 时混合系统的输出功率密度、能量效率、烟效率都比 $\tau>0$ 时要大, 这是因为汤姆逊效应的存在降低了热电元件的性能。

图 4 工作压力 p 对混合系统功率密度、能量效率和烟效率的影响

3.3 热电元件总对数的影响

研究 PAFC-TTEG 组成的混合系统的性能时, 随着热电对数的增加 TTEG 的功率、能量效率和烟效率都随之增加, 但混合系统的性能并不是随着热电对数的增加而增大。如图 5 所示, $\tau=0$ 时, 随热电数目的增加, 半导体的工作电流区间向右移动, 使混合系统功率密度、能量效率和烟效率的最大值都随热电对数增加而减小。因此, 并不是热电对数

越多混合系统性能越好, 在选取热电对数时应根据需求合理选择。 $\tau=0$ 时, 混合系统功率密度、能量效率、烟效率在 $j < j_h$ 时随热电元件数目增加而减小, 在 $j > j_h$ 时随热电元件数目增加而增大。 $\tau>0$ 时, 混合系统功率密度、能量效率、烟效率在 $j < j_f$ 时随热电元件增加而减小, 在 $j > j_f$ 时随热电元件数目增加而增大。通过对比可知, 汤姆逊效应降低了混合系统的性能, 且使图 5 中的电流密度 j_h 减小到 j_f 。

图5 热电对数对混合系统功率密度、能量效率和烟效率的影响

3.4 上层热电对数 n 的影响

图6给出了热电元件总数一定时,混合系统功率密度、能量效率和烟效率随 n 的变化关系。当 $\tau=0$ 时混合系统的功率密度随 n 的增加先增大后减小,能量效率和烟效率随 n 的增加一直减小。 $\tau>0$ 时混

合系统的功率密度、能量效率和烟效率都随 n 的增加先减小后增大。 $\tau=0$ 时混合系统的功率密度,能量效率和烟效率都比 $\tau>0$ 时要大。由图6可知,汤姆逊效应缩小了燃料电池与 n 的匹配范围,降低了混合系统的功率密度、能量效率和烟效率。

图 6 上层热电对数对混合系统功率密度、能量效率和烟效率的影响

4 结论

以 PAFC-TTEG 混合系统为研究对象, 考虑汤姆逊效应, 对其性能进行研究并得出下列结论。

(1) 混合系统的功率密度、能量效率和烟效率高于单独工作的 PAFC。

(2) 混合系统的烟效率高于能量效率, 在混合系统最大功率密度下, 不考虑汤姆逊时的能量效率和烟效率分别为 0.497、0.584, 考虑汤姆逊效应时的能量效率和烟效率分别为 0.491、0.576。

(3) 汤姆逊效应缩小了热电元件与燃料电池的匹配范围, 降低了热电元件的最佳性能和混合系统的功率密度、能量效率和烟效率。

(4) 燃料电池工作温度的增加既提升混合系统的功率密度、能量效率和烟效率, 也降低了汤姆逊效应对混合系统性能的影响。

参 考 文 献

- [1] WANG H S, CHANG C P, HUANG Y J, et al. A high-yield and ultra-low-temperature methanol reformer integratable with phosphoric acid fuel cell (PAFC)[J]. Energy, 2017, 133: 1142-1152.
- [2] SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 32(5): 810-853.
- [3] HE Q, SHYAM B, NISHIJIMA M, et al. Mitigating phosphate anion poisoning of cathodic Pt/C catalysts in phosphoric acid fuel cells[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(10): 4877-87.
- [4] CHEN Xiaohang, WANG Yuan, ZHAO Yingru, et al. A

study of double functions and load matching of a phosphoric acid fuel cell/heat-driven refrigerator hybrid system[J]. Energy, 2016, 101: 359-365.

- [5] ANSARI Y, TUCKER T G, ANGELL C A, et al. A novel, easily synthesized, anhydrous derivative of phosphoric acid for use in electrolyte with phosphoric acid-based fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 237(237): 47-51.
- [6] GRUZD A S, TROFIMCHUK E S, NIKONOROVA N I, et al. Novel polyolefin/silicon dioxide/H₃PO₄ composite membranes with spatially heterogeneous structure for phosphoric acid fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(10): 4132-4143.
- [7] AHMAD F, SHEHA E. Preparation and physical properties of (PVA) 0.7 (NaBr) 0.3 (H₃PO₄) x M solid acid membrane for phosphoric acid: Fuel cells[J]. Journal of Advanced Research, 2013, 4(2): 155-161.
- [8] WU Mengmeng, ZHANG Houcheng, ZHAO Jiapi, et al. Performance analyses of an integrated phosphoric acid fuel cell and thermoelectric device system for power and cooling cogeneration[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 89: 61-69.
- [9] CHEN Xiaohang, WANG Yuan, CAI Ling, et al. Maximum power output and load matching of a phosphoric acid fuel cell-thermoelectric generator hybrid system[J]. Journal of Power Sources, 2015, 294: 430-436.
- [10] 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[J]. 中国科学: 技术科学, 2014(9): 917-925.
- LIAO Tianjun, LIN Bihong, LIN Jian, et al. Research on the performance of dye-sensitized battery-thermoelectric hybrid power generation system[J]. Science China:

- Technical Sciences, 2014 (9): 917-925.
- [11] ZHANG Houcheng, CHEN Bin, XU Haoran, et al. Thermodynamic assessment of an integrated molten carbonate fuel cell and absorption refrigerator hybrid system for combined power and cooling applications[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 70: 1-12.
- [12] ZHANG Houcheng, XU Haoran, CHEN Bin, et al. Two-stage thermoelectric generators for waste heat recovery from solid oxide fuel cells[J]. Energy, 2017, 132: 280-288.
- [13] 李保德, 隆瑞, 刘伟, 等. 废热温差发电器驱动的电化学制冷系统研究[J]. 工程热物理学报, 2017(12): 2515-2521.
- LI Baode, LONG Rui, LIU Wei, et al. Research on electrochemical refrigeration system driven by waste heat temperature difference generator[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2017 (12): 2515-2521.
- [14] LIANG Xingyu, SUN Xiuxiu, TIAN Hua, et al. Comparison and parameter optimization of a two-stage thermoelectric generator using high temperature exhaust of internal combustion engine[J]. Applied Energy, 2014, 130(5): 190-199.
- [15] WU Mengmeng, ZHANG Houcheng, ZHAO Jiapi, et al. Performance analyzes of an integrated phosphoric acid fuel cell and thermoelectric device system for power and cooling cogeneration[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 89: 61-69.
- [16] KWAN T H, YAO Q. Exergetic and temperature analysis of a fuel cell-thermoelectric device hybrid system for the combined heat and power application[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 173: 1-14.
- [17] EBRAHIMI M, DERA KHSHAN E. Design and evaluation of a micro combined cooling, heating, and power system based on polymer exchange membrane fuel cell and thermoelectric cooler[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 171: 507-517.
- [18] HASANI M, RAHBAR N. Application of thermoelectric cooler as a power generator in waste heat recovery from a PEM fuel cell: An experimental study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(43): 15040-15051.
- [19] KAUSHIK S C, MANIKANDAN S. The influence of Thomson effect in the energy and exergy efficiency of an annular thermoelectric generator[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 103: 200-207.
- [20] MANIKANDAN S, KAUSHIK S C. Energy and exergy analysis of solar heat pipe based annular thermoelectric generator system[J]. Solar Energy, 2016, 135: 569-577.
- [21] MANIKANDAN S, KAUSHIK S C. Energy and exergy analysis of an annular thermoelectric cooler[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 106(7): 804-814.
- [22] KAUSHIK S C, MANIKANDAN S. The influence of Thomson effect in the performance optimization of a two stage thermoelectric cooler[J]. Cryogenics, 2015, 72(3): 57-64.
- [23] FENG Yuanli, CHEN Lingen, MENG Fankai, et al. Influences of external heat transfer and Thomson effect on the performance of TEG-TEC combined thermoelectric device[J]. Science China Technological Sciences, 2018, 61(10): 1-11.

作者简介: 黄跃武(通信作者), 男, 1972 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为热力系统优化及非平衡态热力学。

E-mail: 2171449@mail.dhu.edu.cn