不可逆热容热电转换装置性能的优化分析

林比宏, 黄志福*

华侨大学信息科学与工程学院, 厦门 361021

* E-mail: zfhuang@hqu.edu.cn

收稿日期: 2019-11-28; 接受日期: 2019-12-31; 网络版发表日期: 2020-04-26

国家自然科学基金(批准号: 11675132, 11775084, 51874064)和福建省自然科学基金(编号: 2016J01021)资助项目

摘要 基于超级电容的古伊-查普曼-斯特恩(CGS)双电层模型, 本文建立一类不可逆热容热电转换装置循环的新模型. 应用热力学理论和系统的能量平衡方程, 导出该热容循环的回热量、输出功率和能量效率的表达式. 通过数值计算, 揭示热容循环的一般性能特性, 分析循环的电量比、充电截止电压、回热过程的时间、双层距离、电解液浓度等重要性能参数对热容热电转换系统优化性能的影响. 对于一些给定的参数, 确定系统运行于最大功率下循环的电量比、双层距离、充放电过程的温度的优化值, 给出循环的一些重要性能参数的优化范围. 结果表明, 为了获得循环的最优性能, 采用CGS模型除了对充放电过程的温度和循环的电量比进行优化外, 还可对电容的多孔电极的孔径进行优化, 当充电截止电压为2 V时, 优化的最大功率密度约为4.9 kW/m², 相应的效率可达18.5%. 本文所获得的结果可为实际热容热电转换装置优化设计和运行提供理论依据.

关键词 超级电容, 静电势, 容性热电转换, 有限时间热力学, 性能特性, 优化分析

1 引言

随着全球经济的不断发展, 化石燃料的消耗以及环境污染的不断增加, 人们不仅迫切需要高效、清洁和可持续的能源, 而且还需要与能源转换和存储相关的新技术^[1,2]. 低品位废热预计将成为可持续、清洁和最有前途的能源之一^[3~9]. 特别是可穿戴和柔性电子产品的快速发展促使研究人员对从人体或耗电设备中收集散发的热量感兴趣^[10]. 众所周知, 热-电能转换利用塞贝克效应^[11], 但也可以使用热驱动离子扩散^[12]、离子/电子混合扩散^[13]或温度相关的电化学氧化还原电

势来实现^[14].

基于温度梯度(塞贝克效应)的电子扩散的常规热电装置已经被深入研究, 并且热电性能已经取得了重大进展. 然而, 它们的实际应用受到很小的塞贝克系数的限制(通常约为10~100 $\mu\text{V/K}$). 而利用液体电解质中氧化铁材料(如铁氰化物/亚铁氰化物)电化学势的温度依赖性的热电化学电池已报道了具有较高的输出电压($\approx 1.4 \text{ mV/K}$)^[13]. 在回热式电化学循环(thermally regenerative electrochemical cycle, TREC)中, 利用氧化还原材料静电势的温度依赖性建立热电转换系统, 用于将低品位废热转换成电能^[15,16]. 热电流效应也已经被

引用格式: 林比宏, 黄志福. 不可逆热容热电转换装置性能的优化分析. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 551–561

Lin B H, Huang Z F. Optimization of irreversible capacitive thermoelectric conversion device performance (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 551–561, doi: 10.1360/SST-2019-0409

用于回热式电化学循环^[15], 在循环中, 热电转换装置交替地与两个热源中的一个相连接. 在直接热到电流的转换方法中, Lee等人^[15]报道了在不进行热回收的情况下, 使用Cu/Cu²⁺作为负电极和CuHCF作为正电极的TREC装置在10℃和60℃之间循环时的热电转换效率为3.7%. Wang等人^[17]为了解决功率输出不连续的问题, 提出一种由多个TREC组成的电化学装置的新模型. Long等人^[16,18,19]基于电极电位和热电效应的温度依赖性, 研究了TREC的性能. 结果表明, TREC非常适合收集低品位的余热, 例如热容量小的废气.

近年来, 在直接热到电流的转换装置(heat-to-current conversion device, HCCD)方面, 研究人员呈现了利用内表面积超过41000 m²/g的纳米多孔碳电极的两种全新的HCCD设计方法^[20-22]. 在第一种设计中, 涂有离子交换膜的超级电容器利用了所谓的热膜电势, 即跨离子交换膜的电压受温度梯度的影响^[20,21], 构建HCCD系统; 第二种设计使用热驱动蒸馏器在两种溶液之间产生盐浓度差异, 然后将其送入由超级电容构成的容性混合热机^[22], 形成HCCD系统. 这样的电容性的设备执行充电/放电循环, 以收集所涉及溶液在不同浓度下的混合自由能. 此外, 静电势也随温度显示出近乎线性的增加, 因为温度上升导致离子的热运动增加, 在固定的电极电荷下, 离子的热运动又必须通过增加的电池电势来补偿. 这种热电压升高(thermal voltage rise, TVR)可以显著提高容性混合的性能^[23,24]. 有趣的是, 可以将TVR隔离以创建用于电容性热能提取的新HCCD. 与TREC相似, 新的HCCD在热容性充电-加热-放电-冷却循环中利用静电势的温度依赖性直接将热量转换为电能^[25,26]. Härtel等人^[25]利用热电容充电-加热-放电-冷却循环中静电势随温度变化的特性, 构建

了超级电容热容循环模型, 并实验评估了该热容循环的可行性和性能. 结果表明, 该装置可有效地将低品位的热量转换为电能. Lin等人^[26]建立了热容回热式类斯特林循环模型, 基于修正的亥姆霍兹超级电容模型, 分析和讨论了类斯特林热容热机的性能和优化性能. 结果表明, 该热容热机在最大功率下的效率可达12.8%. 然而, 超级电容的亥姆霍兹模型不能较准确地描述超级电容的电双层特性. 目前, 古伊-查普曼-斯特恩(Gouy-Chapman-Stern, GCS)电双层模型可准确地描述超级电容的性能特性^[27]. 因此, 有必要继续深入讨论不可逆回热式类斯特林热容热电转换循环的性能及优化性能特性.

本文将基于超级电容的GCS模型, 建立新的HCCD不可逆类斯特林循环的热力学模型, 导出该循环的回热量、输出功率和效率的表达式, 分析循环的一般优化性能和循环的重要性能参数对最大输出功率的影响, 获得一些重要性能参数的优化范围.

2 不可逆类斯特林热容热机模型

由超级电容、充电电源、负载、高温热源、低温热源和回热器组成热容热机, 其中超级电容是由两个多孔碳电极所构成, 它是在乙腈(CAN)中溶剂化的四乙基铵四氟硼酸盐(TEA-BF₄), 其浓度为1 mol/L^[25]. 热容热机的工作原理和循环示意图如图1所示. 它类似于由两个等温过程和两个等容过程所组成的不可逆斯特林热机循环, 不可逆热容热机循环由两个等温和两个等电量过程组成^[28-30], 如图1(b)所示. 在温度为 T_2 等温过程中(A到B过程), 外接电源对超级电容充电(图1(a)中的A态), 外界对系统做功. 当等温充电过程结束时

图1 热容热机工作原理(a)和热容循环(b)示意图

Figure 1 The schematic diagram of (a) the working principle and (b) the cycle of a thermocapacitive heat engine.

(图1(a)中的B态), 极板电量从 q_L 增大到 q_H , 而极板间的电压则从 V_A 提升到 V_B , V_B 为电源充电截止电压. 同时, 在该等温过程中, 温度为 T_2 的电解液向温度为 T_L 的低温热源放热, 放热量为 Q_{AB} , 电容系统的熵减小. 当充电结束后, 超级电容与外接电源断开处于开路状态, 则循环进入电量为 q_H 的等电量过程(B到C过程). 在此过程, 电容中的电解液从回热器吸收热量 Q_{BC} , 电容系统的熵增加, 电解液温度从 T_2 增加到 T_1 , 由于热容效应所引起的热电压提升, 因此, 该等电量过程极板电压从 V_B 增大到 V_C (图1(a)中的C态), 这时超级电容与外接负载相联接, 向负载输出电能, 循环进入温度为 T_1 的等温过程(C到D过程). 在此过程, 电容中的电解液从高温热源吸收热量 Q_{CD} , 系统对外做功, 电容系统的熵增加. 当等温充电过程结束时(图1(a)中的D态), 极板电压从 V_C 减少到 V_D , 极板电量从 q_H 减小到 q_L . 当放电结束后, 超级电容与负载断开, 处于开路状态, 则循环进入电量为 q_L 的等电量过程(D到A过程). 在此过程, 电容中的电解液放出热量 Q_{DA} 到回热器, 电容系统的熵减小, 电解液温度从 T_1 减小到 T_2 , 由于热容效应所引起的热电压降低, 因此, 等电量过程极板电压从 V_D 减小到 V_A (图1(a)中的A态), 循环回到初态, 完成一次循环过程.

对于上述所描述的超级电容中的电解液, 其相对介电常数可表示为^[25]

$$\varepsilon_r(T) = a_0 - a_1 T + a_2 T^2, \quad (1)$$

其中, $a_0=113.28$, $a_1=0.367014 \text{ K}^{-1}$, $a_2=3.606 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 而 T 是超级电容电解液的温度. 基于双电层(electric double layer, EDL)超级电容的GCS模型, 对于具有恒定相对介电常数的二元对称电解液, 双电层(腹层和扩散层)电容器单位面积的电容可由下式给出^[31].

$$C = \frac{4zeN_A c_m \varepsilon_0 \varepsilon_r \lambda_d \sinh\left(\frac{ze\phi_d}{2k_B T}\right)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \phi_d + 4zeN_A c_m H \lambda_d \sinh\left(\frac{ze\phi_d}{2k_B T}\right)}, \quad (2)$$

其中, σ 是电容极板电荷面密度, V 是两极板间的电势差, z 是电解质的化合价, e 是基本电荷, N_A 是阿伏伽德罗常数, c_m 是电解液的体积摩尔浓度, ε_0 是真空中介电常数, ε_r 是电解液的相对介电常数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 为电解液的温度, H 为亥姆霍兹双电层超级电容模型所描述的双层距离, ϕ_d 是扩散层的电势, 对于对称

结构 $\phi_d=V/2$, 而 λ_d 是德拜长度, 它可表示为

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2ze^2 N_A c_m}}. \quad (3)$$

对于具有单价离子对的电解液, GCS理论给出了表面电荷密度与表面电荷势之间的解析关系^[28,29]:

$$V = \frac{2k_B T}{e} \sinh^{-1} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{8N_A c_m \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}} \right) + \frac{H\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \\ \approx \frac{\sigma}{e} \sqrt{\frac{k_B T}{2c_m N_A \varepsilon_0 \varepsilon_r}} + \frac{H\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (4)$$

对于热电容系统, 应用其热力学第一定律 $dU=Vdq+TdS$, 自由能 $dF=Vdq-SdT$ 和吉布斯自由能 $dG=-q dV-SdT$, 可得两个重要的微分关系:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_q = -\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

利用式(1)~(4)和上述微分关系, 可得图1所示的类斯特林循环的两个等温和两个等电量过程的热量

$$Q_{CD} = \int_{S_C}^{S_D} T dS = -T_1 \int_{q_H}^{q_L} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_q dq = -T_1 A \int_{\sigma_H}^{\sigma_L} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\sigma d\sigma \\ = \frac{1}{2} T_1 F(T_1) (q_H^2 - q_L^2), \quad (5)$$

$$Q_{AB} = \int_{S_A}^{S_B} T dS = -T_2 \int_{q_L}^{q_H} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_q dq = -T_2 A \int_{\sigma_L}^{\sigma_H} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\sigma d\sigma \\ = -\frac{1}{2} T_2 F(T_2) (q_H^2 - q_L^2), \quad (6)$$

$$Q_{BC} = \int_{S_B}^{S_C} T dS = \int_{U_B}^{U_C} dU - \int_{q_B}^{q_C} V dq \\ = \int_{U_B}^{U_C} dU = \frac{q_H^2 C_B(T_2) - C_C(T_1)}{2 C_B(T_2) C_C(T_1)}, \quad (7)$$

$$Q_{DA} = \int_{S_D}^{S_A} T dS = \int_{U_D}^{U_A} dU - \int_{q_D}^{q_A} V dq \\ = \int_{U_D}^{U_A} dU = -\frac{q_L^2 C_A(T_2) - C_D(T_1)}{2 C_A(T_2) C_D(T_1)}, \quad (8)$$

其中,

$$F(T) = \left[B_1 (a_0 - a_2 T^2) + 2B_2 (a_1 - 2a_2 T) \sqrt{T \varepsilon_r^{-1}(T)} \right] \\ / \left[2A \varepsilon_r^2(T) \sqrt{T \varepsilon_r^{-1}(T)} \right],$$

$$F(T_2) = \left[B_1(a_0 - a_2 T_2^2) + 2B_2(a_1 - 2a_2 T_2) \sqrt{T_2 \varepsilon_r^{-1}(T_2)} \right] / 2A \varepsilon_r^2(T_2) \sqrt{T_2 \varepsilon_r^{-1}(T_2)},$$

A 是电容的极板面积, $B_1 = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{k_B}{2N_A C_m \varepsilon_0}}$ 是与电解液浓度 C_m 相关的参数, $B_2 = H/\varepsilon_0$ 为约化双层距离, C_i 是超级电容在状态 i 时的电容量。

通常超级电容的内阻是不可忽略的, 因此, 电容的充放电过程必然存在能量损失。假设等温充电和放电过程的电流和内阻是恒定的, 则每次循环的能量损失量可表示为^[16,31]

$$E_{\text{loss}} = \frac{(q_H - q_L)^2}{t_{\text{CD}}} R_i + \frac{(q_H - q_L)^2}{t_{\text{AB}}} R_i, \quad (9)$$

其中, R_i 是超级电容的内阻, t_{AB} 和 t_{CD} 分别是等温充电和等温放电过程的时间。

3 循环的回热特性和性能参数

对于斯特林动力循环, 在等容吸热过程和等容放热过程中常引入回热器以提高循环效率。类斯特林循环, 在热容热电循环的两个等电量过程中也可引入回热器提高该类循环的效率。由方程(7)和(8)可得两等电量过程超级电容中电解液和回热器之间净交换的热量

$$\Delta Q = Q_{\text{BC}} + Q_{\text{DA}} = \frac{q_H^2 C_B(T_2) - C_D(T_1)}{2 C_B(T_2) C_D(T_1)} - \frac{q_L^2 C_A(T_2) - C_D(T_1)}{2 C_A(T_2) C_D(T_1)} > 0. \quad (10)$$

可见, 由于循环电解液存在固有回热损失。在等电量过程中, 电解液从回热器吸收的热量大于电解液排放在回热器的热量。因此, 回热器需从高温热源吸收热量 ΔQ 来保障回热器的热平衡, 使之能正常工作。这样每经过一次循环, 电解液从高温热源吸收的热量为

$$Q_H = Q_{\text{CD}} + \Delta Q = \frac{1}{2} T_1 F(T_1) (q_H^2 - q_L^2) + \frac{1}{2} \frac{C_B(T_2) - C_D(T_1)}{C_B(T_2) C_D(T_1)} (q_H^2 - q_L^2). \quad (11)$$

图1中所示的热容热机在等温充电-等电量加热-等温放电-等电量冷却4个过程以恒定的周期循环。在等温充电和等温放电过程中, 超级电容的电解液TEA-BF4分别与温度为 T_H 的高温热源和温度为 T_L 的低温热源相耦合, 从而从高温热源吸收热量和对低温热源释放热量。假设电解液与热源之间的热传递服从牛顿线性传热律, 则电解液从高温热源吸收的热量 Q_{CD} 和放给低温热源的热量 Q_{AB} 可分别表示为

$$Q_{\text{CD}} = \kappa_H (T_H - T_1) t_{\text{CD}}, \quad (12)$$

$$Q_{\text{AB}} = \kappa_L (T_L - T_2) t_{\text{AB}}, \quad (13)$$

其中, κ_H 和 κ_L 分别是超级电容和高低温热源之间的热传递系数, 而 t_{CD} 和 t_{AB} 分别是温度为 T_1 的等温放电过程和温度为 T_2 的等温充电过程所经历的时间。应用方程(5)、(6)、(12)和(13), 可得两等温过程的时间可分别表示为

$$t_{\text{CD}} = \frac{T_1 F(T_1) (q_H^2 - q_L^2)}{2 \kappa_H (T_H - T_1)}, \quad (14)$$

$$t_{\text{AB}} = \frac{T_2 F(T_2) (q_H^2 - q_L^2)}{2 \kappa_L (T_2 - T_L)}. \quad (15)$$

通常两个等电量回热过程所花费的时间与等温过程的时间相比不可忽略。假设该过程所花费的时间正比于电解液的温差^[15], 则等电量回热过程的时间可表示为

$$t_{\text{re}} = \beta_H (T_2 - T_1) + \beta_L (T_2 - T_1) = \beta (T_2 - T_1), \quad (16)$$

其中, β_H 和 β_L 分别是高电量和低电量等电量过程的比例常数, 不依赖于温差, 但依赖于回热器回热材料的性质, 而 $\beta = \beta_H + \beta_L$ 。因此, 图1所示的类斯特林热容热电循环周期可表示为

$$\tau = \frac{T_1 F(T_1) (q_H^2 - q_L^2)}{2 \kappa_H (T_H - T_1)} + \frac{T_2 F(T_2) (q_H^2 - q_L^2)}{2 \kappa_L (T_2 - T_L)} + \beta (T_2 - T_1). \quad (17)$$

热容热电循环的热效率和输出功率是循环的两个重要性能参数, 利用式(5)-(11)和(17), 则循环的效率和输出功率可表示为

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_1 F(T_1) - T_2 F(T_2) + C_{\text{BC}} - \frac{4 \kappa R_i}{V^2 C_{\text{B}}^2 (1+r_q)^2} \left(\frac{T_H - T_1}{T_1 F(T_1)} + \frac{T_2 - T_L}{T_2 F(T_2)} \right)}{T_1 F(T_1) + C_{\text{BC}}}, \quad (18)$$

$$P = \frac{W}{\tau} = \frac{T_1 F(T_1) - T_2 F(T_2) + C_{BC} - \frac{4\kappa R_i}{V^2 C_B^2 (1+r_q)^2} \left(\frac{T_H - T_1}{T_1 F(T_1)} + \frac{T_2 - T_L}{T_2 F(T_2)} \right)}{\frac{T_1 F(T_1)}{\kappa(T_H - T_1)} + \frac{T_2 F(T_2)}{\kappa(T_2 - T_L)} + \frac{2\beta(T_2 - T_1)}{V^2 C_B^2 (1-r_q^2)}}, \quad (19)$$

其中, $C_{BC}=(C_B-C_C)/C_B C_C$, $V \equiv V_B=q_H/C_B(T_2)$, $r_q=q_L/q_H$ 和 $\kappa_H=\kappa_L=\kappa$.

4 性能特性分析和优化

4.1 一般性能特性

基于以上分析, 利用式(18)和(19)及上述关联方程所得的关联函数, 对于给定的一些热容热机的参数, 通过数值求解可得热容热电转换装置的输出功率和热电转换效率随等温充电过程的温度 T_1 和等温放电过程的温度 T_2 变化的三维关系图. 如图2所示, 其中给定的参数值与相关文献相同^[16,25], 具体为: $T_H=400$ K, T_L

$=300$ K, $A=6.0 \times 10^{-3}$ m², $R_i=0.01$ Ω , $c_m=1.0$ mol/L, $\beta=0.05$ s/K, $H=2.0 \times 10^{-9}$ m, $\kappa=70.0$ W/K^[16,28,32], $V_B=2.0$ V, $r_q=0.5$ (图2(a)和(b))和 $r_q=0.8$ (图2(c)和(d)).

图2显示了一些给定的参数, 热容热机的输出功率随 T_1 和 T_2 均先增后减, 存在局域最大输出功率和相应的最优工质温度; 热容热机的效率随 T_1 和 T_2 的变化是单调的, 它随 T_1 单调递增, 而随 T_2 单调递减. 从图2还可看出, 当 $r_q=0.5$ 时, 热机可在电解液温度 T_1 和 T_2 的较大范围内都获得较佳的性能. 例如, 当 T_1 的范围为 368~396 K, 而 T_2 的范围为 302~318 K 时, 热机较佳的输出功率和效率的范围分别为 14~19.9 W 和 0.1~0.2; 另外, 当 $r_q=0.8$ 时, 热机只能在较小的温度范围内获得

图2 输出功率和效率随 T_1 和 T_2 变化的三维平面图. (a) $r_q=0.5$, 输出功率; (b) $r_q=0.5$, 效率; (c) $r_q=0.8$, 输出功率; (d) $r_q=0.8$, 效率. Figure 2 Three-dimensional plan of output power and efficiency as a function of T_1 and T_2 . (a) $r_q=0.5$, output power; (b) $r_q=0.5$, efficiency; (c) $r_q=0.8$, output power; (d) $r_q=0.8$, efficiency.

相对较佳的性能, 例如, 当等温放电解液的温度在 386~398 K 范围内, 而等温充电电解液的温度在 301~306 K 范围内, 此时较佳的输出功率和效率的范围分别为 1.6~2.4 W 和 0.05~0.07. 当 r_q 较大时, 循环的输出功率和效率都变小. 其物理图像是: 从图 1 所示的热容循环图可知, q_H 与 q_L 相差较小时, 循环所围面积变小, 则输出功变小; 一方面, 若循环工作于相同的高温 and 低温热源之间, 从式 (16) 可知, 回热时间变化不大, 因此, 输出功率变小; 另一方面, 由于考虑内阻对热容热电转换装置的影响且当 $a < 1$ 时, $(1-a)^2 < (1-a^2)$, 由式 (5)~(9) 可知, 输出功 W 的减小速率比 Q_H 大, 因此, 循环效率也变小.

当选用与文献 [25] 相同的基本参数时, 本文的结果包含了该文献的实验结果, 如图 2(d) 所示, 其中星号为文献 [25] 在相同温差下的热容循环的效率, 其效率只有 0.7%~0.9% 之间. 由于文献 [25] 的实验装置只是验证热容循环的可行性, 没有对实验装置进行优化, 因此, 能量转换效率较低. 本文在相同的参数下, 理论效率可达 7.2%. 可见, 与文献 [26] 相比, 采用 GCS 模型能

更好地揭示热容循环的性能特性.

由图 2 可知, 充电和放电等温过程热容循环工质的温度是可优化的. 应用方程 (19) 和极值条件 $\partial P / \partial T_1 = 0$ 与 $\partial P / \partial T_2 = 0$, 对于一些给定的参数, 利用数值求解可得热容热电转换循环输出功率的局域优化值 P_m 和局域最大输出功率下效率 η_m , 以及充电电解液温度 T_{2m} 和放电电解液温度 T_{1m} 的优化值随电量比 r_q 的变化曲线, 如图 3~6 所示, 其中一些给定的参数与图 2 给定的参数值相同, 而 $R_f = 0.005 \Omega$ [16]. 图 3~6 给出了在一些给定参数取不同给定值时热容热电转换循环的优化性能特性. 分析图 3~6, 可获得循环的一些重要性能参数的优化区间.

4.2 电量比和充电截止电压对优化性能的影响

图 3 显示了一些给定的充电截止电压 (V_B), P_m , η_m , T_{1m} 和 T_{2m} 随 r_q 的变化关系. 由图中的曲线可见, P_m 和 η_m 随 r_q 的变化均先增加后减小, 存在最大输出功率 P_{max} 和最大效率 η_{max} 以及最大输出功率下 r_q 的优化值 r_{qmP} 和最大效率下 r_q 的优化值 $r_{qm\eta}$, 并且 $r_{qmP} > r_{qm\eta}$. 因此, 循环电量比的优化范围应为

图 3 (网络版彩图) 对于不同给定的充电截止电压, P_m (a) 和 η_m (b) 以及 T_{1m} (c) 和 T_{2m} (d) 随 r_q 变化的特征曲线

Figure 3 (Color online) Variation of the P_m (a), η_m (b), T_{1m} (c) and T_{2m} (d) for different charging cutoff voltage and ratio of charge.

$$r_{qm\eta} < r_q < r_{qmP}. \quad (20)$$

由式(20)和图3可知, 循环的输出功率、效率、放电过程温度和充电过程温度的优化区间为

$$P_{m\eta} < P_m < P_{max}, \quad (21)$$

$$\eta_{mP} < \eta_m < \eta_{max}, \quad (22)$$

$$T_{1mP} < T_{1m} < T_{1m\eta}, \quad (23)$$

$$T_{2m\eta} < T_{2m} < T_{2mP}, \quad (24)$$

其中, $P_{m\eta}$ 是最大优化效率下所对应的输出功率, η_{mP} 是最大输出功率下所对应的效率, $T_{1mP}(T_{2mP})$ 是最大输出功率下放电(充电)过程的温度, $T_{1m\eta}(T_{2m\eta})$ 是最大效率下所对应的放电(充电)过程的温度.

从图3(a)可以看出, 输出功率随 V_B 的增大而增加. 然而, V_B 的最大值受限于超级电容电解液的耐压. 图3(b)显示局域最大功率所对应的效率不是 V_B 单调函数, 随 V_B 变化先减后增. 从式(11)和(18)可知, V_B 刚增大时, Q_H 的增大斜率大于 W 的增大斜率, 随 V_B 的增加, 经

过 Q_H 和 W 的交叉点后 Q_H 的增大斜率小于 W 的增大斜率, 故 η_m 先减后增, 存在最大的 η_m 为 η_{max} .

4.3 回热过程时间对优化性能的影响

图4中的曲线显示了回热过程的时间对循环优化性能的影响. 循环的回热时间常数越大, 输出功率越小, 而效率则越大, 即输出功率是回热时间常数的单调减函数, 而效率则是单调增函数. 这是因为回热时间常数越大, 循环周期越大, 由式(19)可知输出功率将变小. 另外, 回热时间常数越大, 由图3和式(18)可以发现, 充电过程电解液的温度与低温热源之差以及放电过程高温热源温度与电解液的温度之差都变小, 在这种情况下, 输出功将增大, 而 Q_H 变化较小, 减小率明显小于增大率, 可见效率将增大. 回热时间常数与回热器的热传递材料有关, 因此, 需要在输出功率和效率之间进行折中以便合理选择回热器的导热材料.

由图4可知, 对于给定的充电截止电压, 循环存在一个非负功率的最大电量比 $(r_q)_{max}$. 这是因为模型考虑

图4 (网络版彩图)对于不同给定的回热时间常数, P_m (a)和 η_m (b)以及 T_{1m} (c)和 T_{2m} (d)随 r_q 变化的特征曲线

Figure 4 (Color online) Variation of the P_m (a), η_m (b), T_{1m} (c), T_{2m} (d) for different regenerative time constant and ratio of charge.

图5 (网络版彩图)对于不同给定的EDL双层距离, P_m (a)和 η_m (b)以及 T_{1m} (c)和 T_{2m} (d)随 r_q 变化的特征曲线

Figure 5 (Color online) Variation of the P_m (a), η_m (b), T_{1m} (c), T_{2m} (d) for different double layer distance and ratio of charge.

内阻的影响, 当 r_q 较大时, 高电量 q_H 与低电量 q_L 差值较小, 不足与内阻耗损, 故将造成负功, 对于循环而言, 输出功率和效率都将为零. 另外, 一些重要性能参数的优化区间与4.2节讨论的相同.

4.4 EDL亥姆霍兹双层距离对优化性能的影响

图5显示了对于给定不同的亥姆霍兹电双层超级电容模型所描述的双层距离 H 时, P_m , η_m , T_{1m} 和 T_{2m} 随 r_q 变化的关系曲线. 从图5(a)和(b)可以看出, r_{qmP} 和 $r_{qm\eta}$ 随 H 的增大而增大, 而 P_m 随 H 的增大先增后减, 可见 P_m 存在一个最大值及相应的 H 的优化值 H_m . 对于图2和3所给定的相关参数^[25,26,32], 通过数值计算, 当 $H_m = 2.26$ nm, $r_{qmP} = 0.198$, $T_{1mP} = 289.3$ K, $T_{2mP} = 305.8$ K时, $(P_m)_{\max} = 29.49$ W, 或最大功率密度为 4.9 W/m², 对应的最大功率下的效率在不考虑电容电解液自由能时, 大约为18.5%, 而考虑电容电解液自由能时, 大约为12.3%. 这一结果与文献[32]利用经典密度函数理论讨论 H 对EDL性能的影响所获得的结论是一致的. H 的调

节可通过改变多孔碳电极的孔径($H = (d_{\text{pore}} - d_{\text{ion}})/2$)^[31,33], 其中 d_{pore} 是孔径, d_{ion} 是电解液离子直径)实现. 图5(b)中的曲线表明, η_m 随 H 的增大而提高. 这是因为 H 增大将导致 C_{BC} , C_B 和 R_i 减小, 然而 C_{BC} 和 C_B 随 H 的减小率远小于 R_i 的减小率, 因此, 由式(18)可知当 H 增大时, η_m 也增大. 由以上分析可知, H 的优化范围为

$$H > H_m. \quad (25)$$

从图5还可看出, 由于内阻的影响, 非零功率的 r_q 最大值随 H 的增大而增大, T_{1mP} 和 $T_{1m\eta}$ 也是随 H 的增大而升高, 而 T_{2mP} 和 $T_{2m\eta}$ 则随 H 的增大而降低.

4.5 电解液浓度对优化性能的影响

图6给出了3种不同电解液浓度下, 热容热电转换循环的优化性能特性. 图6(a)和(b)显示了 P_m 和 η_m 随浓度 c_m 的增加而增大, 而 r_{qmP} 和 $r_{qm\eta}$ 也随 c_m 的增加而增大, 表明因为电量比的增大, 优化的充电时间缩短, 这有利于热容热电循环的操作. 图6(c)和(d)中的曲线显示

图 6 (网络版彩图)对于不同给定的电解液浓度, P_m (a)和 η_m (b)以及 T_{lm} (c)和 T_{2m} (d)随 r_q 变化的特征曲线
Figure 6 (Color online) Variation of the P_m (a), η_m (b), T_{lm} (c), T_{2m} (d) for different electrolyte concentration and ratio of charge.

了 T_{lm} 随 c_m 的增加而降低, 而 T_{2m} 随 c_m 的增加而升高. 显然, 这对电解液与高低温热源的耦合的导热材料的选择有益, 同时热源温度与工质温度之间的差值变大, 等温充放电的时间可缩短.

5 结论

本文建立了考虑超级电容双电层特性的热容热电转换类斯特林循环的新模型, 基于超级电容的CGS模型、热力学理论和能量平衡方程, 导出该循环的回热量、输出功率和效率的表达式, 分析了循环的回热特征, 利用数值计算和最优控制理论方法, 研究热容热电转换的优化性能特性, 确定了循环的电量比、充放电过程电解液的温度、EDL双层距离、输出功率和效

率等重要性能参数的优化范围. 在热容热电转换装置的设计方面侧重于分析材料选用和结构设计对系统优化性能的影响. 研究表明, 相比文献[26]的结果, 本文所揭示的热容热电转换循环的性能特性更加接近文献[25]的实验结果; 本模型对热容热电转换循环输出功率的优化结果与文献[32]利用经典密度函数理论对基于超级电容的蓝色能量转换装置的输出功率的优化结果是一致的. 优化的输出功率可达29.49 W, 相对应的效率在不考虑电容电解液自由能时可达18.5%, 若考虑电解液自由能, 则循环的理论效率为12.3%. 因此, 利用本文的模型能更好地揭示热容热电转换装置的性能和优化性能. 本文所获得的结果可为利用超级电容的热容热电转换装置的设计及低品位热能的利用提供理论参考.

参考文献

- 1 Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303

- 2 Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828
- 3 Kim S L, Choi K, Tazebay A, et al. Flexible power fabrics made of carbon nanotubes for harvesting thermoelectricity. *ACS Nano*, 2014, 8: 2377–2386
- 4 Yu C, Murali A, Choi K, et al. Air-stable fabric thermoelectric modules made of N- and P-type carbon nanotubes. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9481–9486
- 5 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
- 6 Feng L J, Yin E S, Li Q. Optimization of the photovoltaic-thermoelectric hybrid system with and without optical concentrator (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1943–1952 [冯利佳, 殷二帅, 李强. 聚光和非聚光光伏-热电耦合系统的优化. 科学通报, 2019, 64: 1943–1952]
- 7 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]
- 8 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]
- 9 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]
- 10 Kim S L, Lin H T, Yu C. Thermally chargeable solid-state supercapacitor. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600546
- 11 Yu C, Kim Y S, Kim D, et al. Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites. *Nano Lett*, 2008, 8: 4428–4432
- 12 Zhao D, Wang H, Khan Z U, et al. Ionic thermoelectric supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1450–1457
- 13 Wang H, Ail U, Gabrielsson R, et al. Ionic Seebeck effect in conducting polymers. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500044
- 14 Hu R, Cola B A, Haram N, et al. Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell. *Nano Lett*, 2010, 10: 838–846
- 15 Lee S W, Yang Y, Lee H W, et al. An electrochemical system for efficiently harvesting low-grade heat energy. *Nat Commun*, 2014, 5: 3942
- 16 Long R, Li B, Liu Z, et al. Performance analysis of a thermally regenerative electrochemical cycle for harvesting waste heat. *Energy*, 2015, 87: 463–469
- 17 Wang Y, Cai L, Peng W, et al. Maximal continuous power output and parametric optimum design of an electrochemical system driven by low-grade heat. *Energy Convers Manage*, 2017, 138: 156–161
- 18 Long R, Li B D, Liu Z C, et al. Performance analysis of a dual loop thermally regenerative electrochemical cycle for waste heat recovery. *Energy*, 2016, 107: 388–395
- 19 Long R, Li B D, Liu Z C, et al. A hybrid system using a regenerative electrochemical cycle to harvest waste heat from the proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 2015, 93: 2079–2086
- 20 Reynard D, Dennison C R, Battistel A, et al. Efficiency improvement of an all-vanadium redox flow battery by harvesting low-grade heat. *J Power Sources*, 2018, 390: 30–37
- 21 Sales B B, Burheim O S, Porada S, et al. Extraction of energy from small thermal differences near room temperature using capacitive membrane technology. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1: 356–360
- 22 Marino M, Misuri L, Carati A, et al. Proof-of-concept of a zinc-silver battery for the extraction of energy from a concentration difference. *Energies*, 2014, 7: 3664–3683
- 23 Janssen M, Härtel A, van Roij R. Boosting capacitive blue-energy and desalination devices with waste heat. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 268501
- 24 Ahualli S, Fernández M M, Iglesias G, et al. Temperature effects on energy production by salinity exchange. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 12378–12385
- 25 Härtel A, Janssen M, Weingarth D, et al. Heat-to-current conversion of low-grade heat from a thermocapacitive cycle by supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2396–2401
- 26 Lin J, Zhang Z, Zhu X, et al. Performance evaluation and parametric optimization strategy of a thermocapacitive heat engine to harvest low-grade heat. *Energy Convers Manage*, 2019, 184: 40–47

- 27 Simoncelli M, Ganfoud N, Sene A, et al. Blue energy and desalination with nanoporous carbon electrodes: Capacitance from molecular simulations to continuous models. *Phys Rev X*, 2018, 8: 021024
- 28 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. 三类微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]
- 29 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]
- 30 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. 不可逆循环的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]
- 31 Burt R, Birkett G, Zhao X S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 6519–6538
- 32 Kong X, Gallegos A, Lu D, et al. A molecular theory for optimal blue energy extraction by electrical double layer expansion. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 23970–23976
- 33 Rica R A, Ziano R, Salerno D, et al. Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 304–314

Optimization of irreversible capacitive thermoelectric conversion device performance

LIN BiHong & HUANG ZhiFu

College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

Based on the super-capacitor Guy-Chapman-Stern (CGS) electric double-layer model, an updated cyclic model of an irreversible capacitive thermoelectric conversion device is established in which certain irreversible losses are considered. Applying the thermodynamics theory and energy balance equation of the system, expressions for the regeneration, output power, and energy efficiency of the thermo-capacitive cycle are derived. Through numerical calculation, the general performance characteristics of the cycle are revealed, and the influence of important performance parameters such as cyclic charge ratio, charging cut-off voltage, regenerative process duration, double-layer distance, and electrolyte concentration on the optimal performance of the thermo-capacitive thermoelectric conversion system is analyzed. For the given parameters, the optimized cyclic charge ratio, double-layer distance, and temperatures during charging and discharging at the maximum output power of the system are determined, and the optimized ranges of important performance parameters of the cycle are given. The results show that in addition to the temperature and the charge ratio of the circulation, the CGS model can be used to optimize the pore diameter of the porous electrode of the capacitor to obtain the optimal performance of the circulation. When the charging endpoint voltage of the cycle is 2 V, the maximum power density is above 4.9 kW/m² and corresponding efficiency can reach 18.5%. The results presented in this paper provide a theoretical basis for the optimal design and operation of actual thermo-capacitive thermoelectric conversion devices.

super-capacitor, electrostatic potential, capacitive thermoelectric conversion, finite time thermodynamics, performance characteristic, optimum analysis

doi: [10.1360/SST-2019-0409](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0409)