



基于热电转换的超级电容器性能及应用研究进展

连通通¹, 董晓坤¹, 高江姍^{1,2,3*}, 何燕^{1,2,3*}

1. 青岛科技大学机电工程学院, 青岛 266061;

2. 山东省高性能碳材料制备及应用工程实验室, 青岛 266061;

3. 山东省智能绿色制造技术与装备协同创新中心, 青岛 266061

* 联系人, E-mail: gaojs@qust.edu.cn; heyang@qust.edu.cn

2021-12-10 收稿, 2022-03-02 修回, 2022-03-02 接受, 2022-03-04 网络版发表

国家自然科学基金(52176076, 51676103)、山东省泰山学者特聘专家工程经费(ts20190937)、山东省自然科学基金(ZR2021QE007)和山东省智能绿色制造技术与装备协同创新中心开放基金(IGCD-2020-010)资助

摘要 超级电容器是一种具有良好应用前景的储能器件, 因具有优良的电化学性能以及可进行便捷的热电转换而被广泛应用于电子产品、汽车制造等领域. 本文基于超级电容器热电转换功能, 简要介绍了超级电容器的种类及工作过程中发生的热诱导效应, 综述了在热电转换时超级电容器性能的研究进展. 最后, 总结了超级电容器在热电转换方面的应用并对其发展方向进行了展望.

关键词 热电转换, 超级电容器, 转化效率, 温度系数, 温度梯度

我国能源总体的利用率不到40%, 未被利用的能量大部分以热能的形式存在. 热能的利用不仅可以提高相关过程的能源和燃料效率, 还可以防止过热引起的机械部件故障, 从而降低其运行成本. 这些热能大部分为低品位余热(<100°C), 无法通过传统的热能利用装置如省煤器、热交换器等回收. 热电转换技术的出现为低品位余热的回收提供了一个简单环保的解决方案, 是目前实现余热循环利用的有效途径^[1,2].

目前, 可用于热电转换的装置主要包括基于有机朗肯循环的热机(工质为有机流体)、热电发动机、基于热电转换的超级电容器^[3]. 热机是热能转换为电能最常用的装置, 通过有机朗肯循环将热能转换为机械能, 进而转换为电能. 热电发动机的工作原理基于塞贝克效应, 涉及热电材料电子和声子之间的热能传输与交换. 然而, 这两种热电转换装置制备工艺复杂、成本较高、发电量低, 限制了其进一步发展. 相比之下, 超级电容器具有无运动部件、无噪声、零排放、运行平

稳、寿命长、可小型化等优点, 备受研究者的青睐. 据报道, 超级电容器可在-40~70°C下正常工作, 很好地对低品位热进行回收利用^[4~6]. 在不同工作环境下, 进行热电转换的超级电容器会发生不同的热效应, 主要有热毛细现象和Soret效应. 本文在分析国内外热电转换技术研究进展的基础上, 简单介绍了超级电容器的种类及其工作过程中发生的热诱导效应, 并对其热电性能表征参数进行了列举, 着重对在有/无温差下超级电容器性能的研究进展进行了综述; 介绍了未来基于热电转换的超级电容器在电子产品、汽车等领域的应用, 并对超级电容器在热电转换方面的发展进行了展望.

1 超级电容器简介

超级电容器具有充放电速度快、循环稳定性好、功率密度高等优越的电化学特性, 是一种极具吸引力的电子器件. 超级电容器的组成与可充电电池相似, 主

引用格式: 连通通, 董晓坤, 高江姍, 等. 基于热电转换的超级电容器性能及应用研究进展. 科学通报, 2022, 67: 1567–1578

Lian T T, Dong X K, Gao J S, et al. Progress on the performances and applications of supercapacitors for thermoelectric conversion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1567–1578, doi: [10.1360/TB-2021-1282](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1282)

要组成有电极材料、电解液、隔膜、集流体以及外壳等^[7]。

1.1 分类及特点

超级电容器的电能存储是基于电极-电解液界面的充放电机理,其原理与传统电容器相似,但其充放电过程要比传统电容器快得多^[8]。超级电容器根据电荷存储机制及转化机理不同,可以分为三类(图S1)^[9]。(1) 双电层超级电容器。电极材料以碳材料为主,利用双层电极通过非法拉第相互作用(静电)存储电荷。Luo等人^[10]使用氮掺杂水热碳包覆石墨烯电极材料制备出一种具有较好循环稳定性及倍率性能的双电层电容器。(2) 赝电容超级电容器。电极材料以金属化合物或者导电聚合物为主,通过电极与电解液界面发生的法拉第反应来储存电荷。Wang等人^[11]通过煅烧钴基碳酸盐前驱体,制备出一种三维纳米中空结构的 Co_3O_4 电极材料,可用于高比电容的法拉第超级电容器。(3) 混合型超级电容器。正负电极由两个不同工作电压的电极材料组成,两种电极的电荷存储机制不同,其存储原理是基于所用材料的法拉第反应和非法拉第反应。Gao等人^[12]通过水热法制备纳米羽毛状的 NiCo_2O_4 ,并将其与活性炭组装成混合型超级电容器。表1比较了3种超级电容器的优缺点。

根据工作环境中的温度场不同,本文将超级电容器分为两类:一种是有温差的超级电容器,其工作原理基于Soret效应;另一种是无温差的超级电容器,其工作原理基于热再生电化学循环。有温差的超级电容器适用场景广泛,但温度梯度波动大,难以维持一个恒定的差值。而无温差的超级电容器依靠局部放热间歇式产生电能,但是工作过程需要温度场均匀变化(升温 and 降温交替进行)。

1.2 超级电容器热电转换发生的热诱导效应

在电化学系统中,温度的变化会引起电极/电解质界面上离子电荷密度的变化,从而在两极产生电位差,

热能转换为电能。其原理是温度的改变会导致超级电容器的固-液界面上发生不同的热诱导效应——热毛细效应和Soret效应。其中,由温度梯度引起的表面张力局部变化的特殊情况称为热毛细效应,表面张力的局部变化会导致界面处孔径发生变化,进而影响系统对离子的吸附。由温度场不均匀导致的流体混合物组分发生分离的现象称为Soret效应^[13],该效应通过使电解液中的离子发生迁移而产生电位差。

1.3 超级电容器热电转换性能与温度变化的关系

超级电容器的电荷储存机制不仅与电势有关,还与工作环境的温度变化有关。温度的变化不仅会影响离子载流子的吸附,而且也影响溶质与溶剂之间的相互作用,使离子运动阻力发生变化^[14,15]。超级电容器两电极置于不同温度场,电极表面离子浓度发生变化。由于热扩散系数以及电解液组分的温度依赖性,系统热端吸附能力降低,存储电解液离子的能力降低,冷端处离子的输运受到限制,两电极之间会存在浓度差。而且,温度梯度越大,两电极间浓度差越大,两电极产生的电压也越大,热电性能越好。超级电容器两电极同时置于均匀变化的温度场,在较高温度下,电极表面的热诱导动力学增强,吸附能力降低,电解质离子的吸附/解吸或氧化还原反应速率增快,更多的电荷参与反应,热电性能得到提高。温度降低时,电解液离子的输运受到限制,保障加热过程中产生的电势储存在系统中。综上,温度发生变化会影响超级电容器储能性能进而对其热电性能产生影响。升高温度,超级电容器热电性能得到提高,反之,热电性能降低。

1.4 性能表征

超级电容器属于储能器件,其电荷的储存和传递都会受到电极材料的电化学性能的影响。利用电化学工作站,通过循环伏安测试、恒流充放电测试以及交流阻抗测试来表征超级电容器电化学性能,相关电化学性能主要包括比电容、能量密度、功率密度、循环

表 1 3种超级电容器的特点

Table 1 Characteristics of three types of supercapacitors

种类	优点	缺点
双电层超级电容器	良好的倍率性能、良好的循环稳定性	低比电容
赝电容超级电容器	高比电容、高能量密度	循环稳定性较差
混合型超级电容器	高比电容、高能量密度、良好的循环稳定性	成本较高

稳定性、充放电倍率以及内阻大小,具体公式不再赘述.对超级电容器热电性能的表征是在以上电化学测试的基础上,通过调节温度得到相关数据,进而计算出性能表征参数^[16,17].具体参数如下所示.

根据电极反应,温度系数的定义式为

$$\alpha = \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\Delta S}{nF}, \quad (1)$$

超级电容器的热电转换效率可表示为

$$\eta = \frac{W_c}{Q} = \frac{\Delta T \Delta S - I(R_H + R_L)nF}{T \Delta S + Q_{HX}}, \quad (2)$$

式中, α 为温度系数, V 为电极电位, n 为参与反应的电子数, F 为法拉第常数,数值为96487 C/mol, ΔS 为反应过程中的熵变. η 为热电转换效率, W_c 为反应过程中转换成的电能, Q 为吸收的热量, R_H 与 R_L 分别为高温和低温时系统的内阻, Q_{HX} 代表维持系统温度所需要的能量, I 为充电或放电过程中的电流.

2 超级电容器热电转换性能的研究进展

在超级电容器中进行热电转换主要有两种方式:一是在超级电容器两个电极之间增加温差,从而在其边界处产生热响应差异,一般用于温差下的热电转换;二是超级电容器的两个边界特性不同,在升高相同的温度后,也可能得到热响应差异,一般用于无温差下的热电转换.然而,在热电转换过程中,超级电容器的温度系数及热电转换效率相对较低,制约了其在回收低品位热方面的大规模应用.为了获得较高的温度系数及热电转换效率,研究人员在超级电容器结构设计方面做了大量的工作.因此,本文从两种热电转换方式出发综述超级电容器结构设计对热电转换性能的影响.

2.1 有温差下的热电转换

在超级电容器两电极之间施加稳定温差就能产生稳定的电流,其原理是^[18]:当电化学系统存在温度梯度时,电解液中的离子会发生迁移,产生浓度梯度,超级电容器通过对电解质离子吸附/解吸或者其上的电化学反应物质进行氧化还原反应,从而产生一个电位差,进而将热能转换为电能.

自1964年Wartanowicz^[19]对热电发动机进行理论分析以来,其他进行热电转换的系统也被开发出来,功率密度和热电转换效率不断提升.Mua和Quickenden^[20]设计了一个垂直结构的热电设备,热电极在冷电极上

方,电极为镶嵌在聚四氟乙烯中的铂盘,电解液为铁氰化物/亚铁氰化物.当两电极间距为10 cm时,其功率密度只有0.0036 W/m²,热电效率仅为卡诺循环效率的0.6%.之后,Hu等人^[21]采用相同的铁氰化物/亚铁氰化物氧化还原电偶为电解液,制备了多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)巴基纸电极的超级电容器.如图1所示,面积功率密度可达1.36 W/m²,相对于卡诺循环效率提升至1.4%,是铂电极的2.3倍.其原因在于,碳纳米管的使用极大提高了电极材料的比表面积,增强了电极的导电性.为了比较不同碳材料的热电转换性能,Kang等人^[22]制备以Fe(CN)₆⁴⁻/Fe(CN)₆³⁻水溶液为电解质的纳米碳基超级电容器,性能参数示意图(图S2)表明,纯化后的单壁碳纳米管(single walled carbon nanotubes, SWNTs)电极优于未纯化的SWNTs以及纯化后的MWNTs,温度系数达到1.43 mV/K,质量功率密度高达6.8 W/kg.同时测得还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)电极的质量功率密度为3.87 W/kg,为纯化后的SWNTs电极功率密度的57%.这表明,纯化后的SWNTs比表面积更大,电阻相应降低,电化学性能得到提高,表现出优异的高温特性.为进一步提高热电性能,Lim等人^[23]选择功函数较高的金属镍镀在纳米多孔碳表面作为电极,测得温度系数高达4 mV/K,每次热力学循环过程中,每克物质释放出的能量可以达到1.8 mJ.大比表面积的纳米多孔碳与高功函数的镍层结合,会使超级电容器在温度变化很小的情况下仍然输出较大电压,产生大量电能,有利于废热的回收再利用.Yang等人^[24]选择同样具有大比表面积的纳米多孔石墨烯作为电极,KCl作为电解质,测得温度系数高达4.54 mV/K.这归功于纳米多孔石墨烯均匀的孔隙分布以及紧密的输运网络和良好的导电性能.

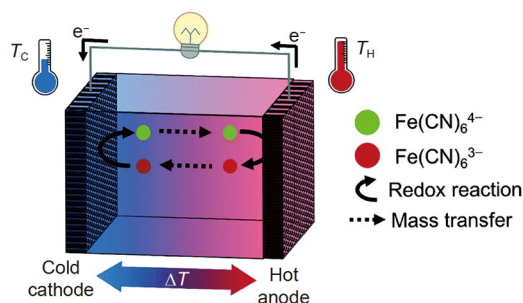


图1 (网络版彩色)含铁氰化物/亚铁氰化物电解质的热电设备示意图^[21]

Figure 1 (Color online) Schematic of a piece of thermoelectric equipment with ferri/ferrocyanide electrolytes^[21]

材料尤其是碳基材料(多壁碳纳米管、石墨烯和纳米多孔碳等)具有较高的比表面积、良好的孔隙率、较高的电导率和导热系数,以及较高的热稳定性和机械稳定性.碳基材料的多孔结构和导电性使其在相应电极表面积累电解质离子的能力更高,吸附/解吸速度更快,提高了超级电容器的热电转换效率,而高热稳定性对于超级电容器在多次热诱导充放电循环中保持性能至关重要.表S1总结了温差下超级电容器的热电转换性能.

液体型超级电容器本身离子的电导率和迁移率相对较低,热电转换时功率密度达不到理想的要求,因此研究人员针对存在问题,主要从离子浓度、阳离子/阴离子大小、电解质溶液添加纳米粒子等方面进行研究.Lim等人^[25]制备了电解质离子浓度分别为0.1、1、4 mol/L的超级电容器.如图2(a)所示,测得温度系数分别为0.86、0.75、0.88 mV/K,表明超级电容器热电转换性能不随离子浓度的增加而单调递增,为选择适当离子浓度的电解质提供了参考.Chen等人^[26]基于合适的阳离子/阴离子大小,采用各种中性电解质对超级电容器性能进行优化.在三电极体系中,以YP-80F碳为电极,如图2(b)所示,当电流密度为1 A/g时,比电容可达220.8 F/g.采用KNO₃电解质组装的对称超级电容器,能量密度为13.1 W h/kg,功率密度为461.2 W/kg,温度系数可达1.21 mV/K,表现出优异的电化学性能和较高的热电转换效率,为热电转换领域高性能器件的构建开辟了道路.Meng和Xuan^[27]通过在电解质中加入纳米粒子来增强离子迁移.如图2(c)所示,在50 K的温差下,超级电容器的热致开路电压为265 mV,温度系数为5.3 mV/K,功率密度为4.2 W/m²,优于其他使用液体电解质的超级电容器系统,为超级电容器热电转换的

改进提供了一个新的方向.

液体电解质成本低、制备简单,但其在工作过程中易受热对流影响,难以保持温度梯度,而且易泄漏.为解决此问题, Kim等人^[28]利用热驱动离子扩散技术,将聚苯乙烯磺酸作为固体电解质,并将聚苯胺沉积到载有石墨烯/碳纳米管薄膜的聚四氟乙烯板上作为夹层,制备成固态超级电容器.在温差为5 K时,超级电容器能产生38 mV的电压,面积电容高达1200 F/m².这为小温差下热能利用提供了示例,开拓了热能收集的新领域. Horike等人^[29]制备的咪唑氯盐离子水凝胶具有优异的温度系数,可达10 mV/K.离子水凝胶具有较高的离子导电性和极低的热电性,在热回收系统中具有良好的应用潜力. Zhao等人^[30]基于Soret效应,制备了一种由NaOH处理过的聚氧化乙烯聚合物电解质结合负载有碳纳米管的金片电极的超级电容器,其具有优良的热电性能,温度系数高达11.1 mV/K,当温差达到10 K时,能量密度可达9.4 W h/kg. Kundu和Fisher^[31]采用廉价的碳布电极和铁/亚铁氰化钾凝胶电解质制备了一种全固态、质量小、灵活多变的柔性超级电容器.如图3所示,实验测得其温度系数为1.21 mV/K,相比同种的液体电解质成本降低,应用领域极大拓宽. Kim等人^[32]采用一种简便、可扩展的激光辐照技术,将硫酸盐离子嵌入氧化石墨烯薄膜(sulfate ions intercalate in graphene oxide films, SGO)中来控制游离质子的迁移率和浓度.单个超级电容器在温度梯度为10.5 K时,可以产生58 mV的热诱导电压.此外,将8个超级电容器串联起来输出电压可达2.1 V,表明该装置可以低成本、大批量制造,利用无处不在的热能来提供较大电压. Wu等人^[33]合成了一种独特的共轭导电聚合物,该聚合物在三电极系统中表现出优异的电化学性能,其用作进

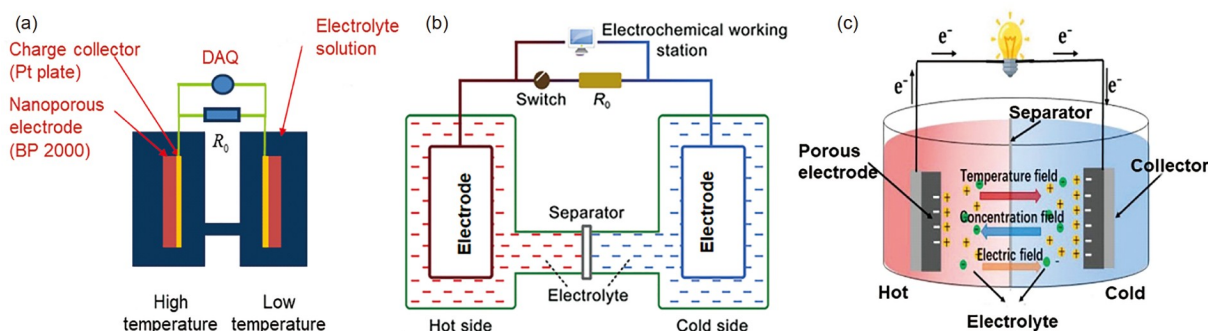


图2 (网络版彩色)基于热电转换的液体型超级电容器示意图. (a) 离子浓度^[25]; (b) 电解质离子^[26]; (c) 加入纳米粒子^[27]
Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the liquid supercapacitor based on thermoelectric conversion. (a) Ions concentration^[25]; (b) electrolyte ions^[26]; (c) adding nanoparticles^[27]

行热电转换的超级电容器电极时也表现出优良的性能, 温度系数可达 6.67 mV/K , 是导电聚合物电极材料可应用于热电转换的典型示例。Pires等人^[34]制备了一种用于热电转换的双电层超级电容器, 以碳纳米管为电极材料, 掺杂 H_3PO_4 的聚乙烯醇作为固体凝胶电解质, 温度系数可达 2.35 mV/K , 功率密度为 1.21 W/cm^3 , 能量密度达 1.05 mW h/cm^3 。其高灵活性、高能源效率以及具有成本效益的生产工艺, 使大规模生产成为可能。

2.2 无温差下的热电转换

由于非对称型超级电容器的两个电极具有不同的特性, 当受到相同的温度作用时, 界面处的热响应会存在差异^[3]。当系统所处环境的温度发生变化, 电极材料与电解液之间发生电荷转移, 电极电位发生改变, 具体表现为氧化还原反应过程中熵的变化, 而该电化学电位变化产生的电压与熵变成正比。将超级电容器置于均匀变化的温度场进行热电转换, 这种不需温度梯度的设计具有很大的优势, 精简了系统的结构, 降低了维护成本。

超级电容器在无温差下进行热电转换采用的是热再生电化学循环(thermally regenerative electrochemical cycle, TREC)。TREC的概念由Case^[35]于1886年首次报道, 于19世纪70年代应用于中高温热源。作为有机朗肯循环在热能利用方面的良好补充, 其卡诺效率可达40%~50%^[36]。近几年来, TREC被证明可以在低温下运行, 原因是电极材料, 特别是普鲁士蓝类似物, 被发现具有高电荷容量且可以在低温下快速转移电荷。超级电容器工作过程大致可以概括为加热-充电-冷却-放电, 其原理类似于斯特林循环, 如图4所示。超级电容器经过一个热力学循环, 产生的净能量可以通过图4(a)或(b)的面积计算得到^[37]。

2.2.1 无温差下有外加电源的热电转换

Mu等人^[38]制备出以氧化石墨烯为正极、聚苯胺为负极、 1 mol/L KCl 溶液作为电解质的超级电容器, 测试装置如图5(a)所示。通过水浴锅加热, 使用温度表和万用表测量参数。分析数据可知, 温度系数为 4.1 mV/K , 热电转换效率为3.32%, 而当温度为 70°C 时, 热电转换效率相当于卡诺效率的25.3%, 优于现有的热能收集方

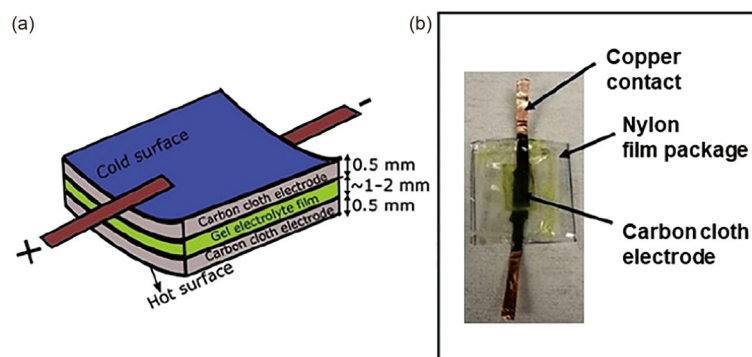


图3 (网络版彩色) 固态超级电容器的示意图(a)和实际装置图(b)^[31]
Figure 3 (Color online) Schematic diagram (a) and actual installation diagram (b) of the solid supercapacitor^[31]

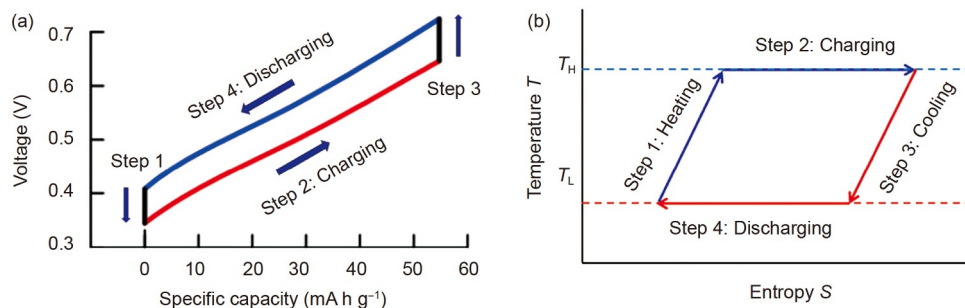


图4 (网络版彩色) TREC原理图^[37]。(a) 电压-比容量图; (b) 温熵(T - S)图
Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the TREC^[37]。(a) Voltage-specific capacity diagram; (b) temperature-entropy (T - S) diagram

法,展示了一种极具前景的低品位热回收利用的新技术. Liu等人^[39]制备的超级电容器的正极材料为锂锰氧化物,负极材料是铜基普鲁士蓝类似物,电解液为 KNO_3 和 LiNO_3 混合溶液,通过充电、升温、放电、降温将热能转换为电能(图5(b)). 超级电容器的温度系数为 1.061 mV/K , 热电转换效率为 1.8% , 相对卡诺循环效率为 18.8% , 展示了正温度系数的材料在低品位热收集方面的潜力, 为将电池正极材料应用于超级电容器的电极材料进行热电转换提供了参照与启发. Lee等人^[37]以铜基普鲁士蓝类似物为正极, 铜为负极, 在水系电解质中, 热电转换效率高达 5.7% . 由于铜基普鲁士蓝类似物和铜离子之间会产生不良的副反应, 因此超级电容器中需要添加阴离子交换膜, 这无疑增加了成本. 针对阴离子交换膜成本较高的问题, Yang等人^[40]在此基础上改用镍基普鲁士蓝类似物和银/氯化银电极, 以硝酸镍溶液为电解质制备出一种无离子交换膜的超级电容器, 其热电效率可达 3.5% , 与有离子交换膜的超级电容器相比, 具有更好的循环性能, 且其结构得到简化, 成本降低. Cheng等人^[41]建立了一个以镍基普鲁士蓝类

似物和金属锌为电极的热再生电化学循环体系, 该体系具有较高的温度系数, 能够达到 1.575 mV/K , 热电转换效率可达 2.41% , 具有很强的工业应用前景.

通过优化电极材料的结构, 特别是制备复合电极材料, 利用不同材料本身的优点, 可进一步提高超级电容器的热电转换效率. Jiang等人^[42]进一步将螺旋碳纳米管与钴基普鲁士蓝类似物进行复合, 形成多孔的网状结构, 增大了比表面积, 使得复合材料与纯钴基普鲁士蓝类似物相比具有更高的温度系数、比电容以及更低的比热、电阻, 大大提高了超级电容器的热电转换性能.

2.2.2 无温差下无外加电源的热电转换

大部分超级电容器的充电过程需要外部电力, 导致系统结构复杂, 限制了其应用. 但有一些超级电容器的充电过程却可以利用热能来完成, 不需外部电能的输入. Yang等人^[43]将铁氰化钾/亚铁氰化钾和普鲁士蓝类似物颗粒分别负载到碳布电极上, 制备出一种不需外部电力充电的超级电容器. 如图6(a)所示, 热电效率可达 2.0% , 这为以后低品位热量的利用提供了一种有

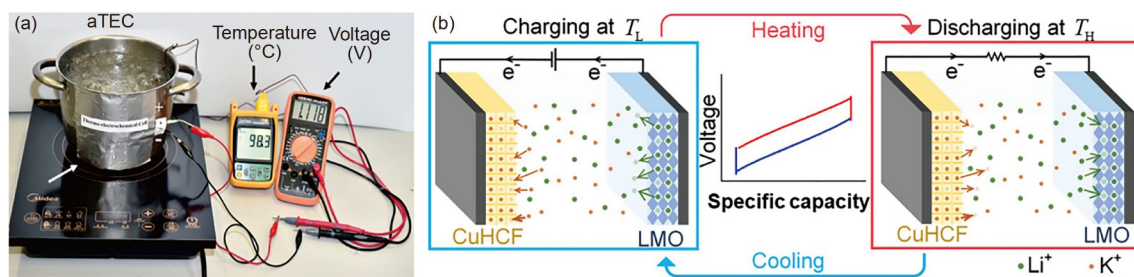


图5 (网络版彩色)无温差下需外加电源的系统示意图. (a) 用热锅充电的超级电容器^[38]; (b) 超级电容器热电转换过程^[39]
Figure 5 (Color online) Schematic diagram of the system that requires an external power supply without temperature differences. (a) Supercapacitor charged by a hot pot^[38]; (b) process of thermoelectric conversion in a supercapacitor^[39]

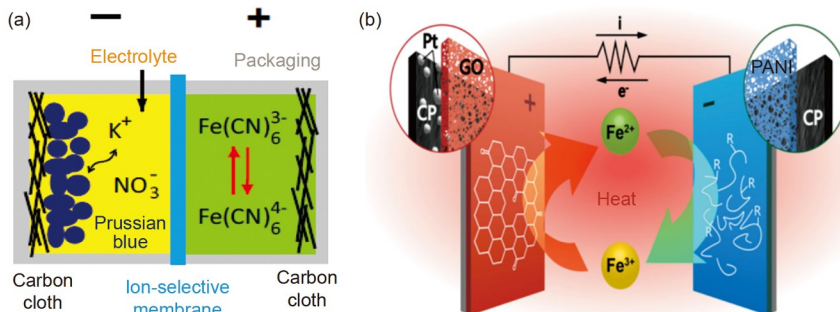


图6 (网络版彩色)无温差下不需外加电源的系统示意图. (a) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 氧化还原对和固体普鲁士蓝粒子作为两个电极的活性材料^[43]; (b) 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电解液中的氧化石墨烯/铂纳米粒子阴极和聚苯胺阳极^[44]
Figure 6 (Color online) Schematic diagram of the system without an external power supply under no temperature differences. (a) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redox pair and solid Prussian blue particles as active materials for the two electrodes^[43]; (b) a graphene oxide/platinum nanoparticles cathode and a polyaniline anode in the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox electrolyte^[44]

效的途径,特别是对于电网结构不完善的偏远地区,其简单的系统设计减少了成本预算和安装难度. Wang等人^[44]以氧化石墨烯/铂纳米粒子为正极,聚苯胺为负极, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为电解质组成混合型超级电容器,如图6(b)所示. 仪器测得温度系数为5.0 mV/K,在70°C时热电转换效率为2.8%,相对卡诺效率为21.4%,在90°C时热电转换效率提升至3.52%,相对卡诺效率为19.7%. 这主要是因为随着温度的升高,氧化石墨烯的法拉第反应得到增强,温度系数变大,热电性能优于其他电化学系统. Lim等人^[45]分别以镀镍的MWNTs和镀镍的纳米多孔碳作为电极,醋酸钠甲酰胺溶液为电解液制备超级电容器. 在均匀温度场下测得多壁碳纳米管电极的温度系数为3.6 mV/K,而镀镍的纳米碳电极仅为2 mV/K,这可能是因为纳米多孔碳的孔隙分布不均匀或有杂质残留. 表S2总结了无温差下超级电容器的热电转换性能.

3 应用

在超级电容器服役过程中,不可避免会出现发热状况,这在许多情况下是有害的,而利用其反过来进行热电转换具有很大的发展前景^[46~48]. 经过几十年的研究和发展,基于热电转换的超级电容器的制作工艺逐渐成熟,应用领域逐渐扩大,涉及各大行业,比如可穿戴电子产品、电子元器件冷却、动力电池等.

3.1 可穿戴电子产品

在电子产品领域,超级电容器因优越的电性能和热性能而广泛应用于可穿戴与柔性电子设备. 利用人体热量对电子产品进行充电,可延长使用时间,极大方便人们生活.

Yang等人^[49]以聚乙烯醇为凝胶溶液,加入氯化铁/氯化亚铁或铁氰化钾/亚铁氰化钾制备成凝胶电解质,设计出一种柔性、可穿戴的电子设备. 该电子设备利用人体热量可产生约0.7 V的电压和约2 μA 的短路电流,最大输出功率约为0.3 μW . 如图7所示,凝胶电解质表现出良好的抗拉伸性能和模塑性、较强的机械强度以及优良的热电性能,无疑可以被应用于一种收集人体体热的超级电容器,为可穿戴技术的发展开辟新领域. Mageeth等人^[50]将SGO作为电解质和隔膜,还原SGO层作为电极,构建了平面型超级电容器. 该平面设备的温度系数可达4.53 mV/K,高于常规的电极材料. 他们模拟了安装在前臂上的超级电容器的温度分布情况,证明可以在4 K的温差下输出20 mV的电压,这可为

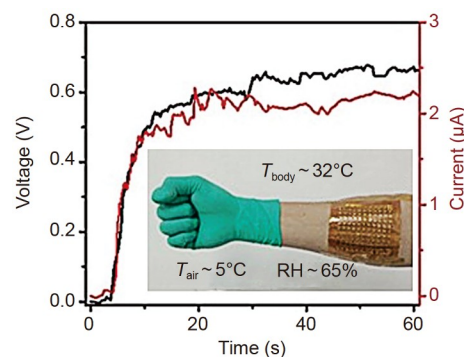


图7 (网络版彩色)可穿戴电子设备的电压与电流^[49]. 插图可为穿戴设备在手臂上的照片

Figure 7 (Color online) The voltage and current of a wearable electronic device^[49]. The illustration is a photo of the wearable device on the arm

在没有有效散热片的情形下获得较大输出电压的可穿戴电子设备的设计提供思路. Van Toan等人^[51]研究出一种采用含有10 nm氧化铝纳米通道的电极材料来进行热电转换的新方法,功率密度可达2.55 W/m². 该设备不需要复杂的外部架设,只要在较低温热源下就可充电,造价低廉、原材料广泛、功率密度较高,可广泛应用于可穿戴的电子设备上.

3.2 电子元器件冷却

超级电容器可以有针对性地改善局部区域的传热,响应速度快,且结构紧凑,广泛应用于电子元器件冷却领域^[52]. 在快速启动阶段,它们在混合型热管理系统中作为辅助设备,以增强局部传热能力,从而增加热均匀性和整体热性能. 图8为耦合了强制对流的混合型电池热管理系统示意图^[53].

Lyu等人^[54]将超级电容器与主动冷却方法相结合,将热量从冷凝器侧转移,强制空气(风扇)协助将热量转移到外层空间. 结果表明,电池表面温度从55°C下降到12°C. 超级电容器与空冷和液冷结合,既可以在高充电率或高热量产生的情况下工作,又可以提高散热效果,减小能耗,降低成本.

目前的热管理设备大多使用相变材料,但其导热系数相对较低,在大输出功率工作时会产生大量的热,无法及时散出,进而导致器件温度急剧上升、性能恶化,最终发生热失控^[55~57]. 为解决这一问题, Ling等人^[58]提出基于相变材料的热管理系统结合主动冷却方式,如热电冷却,极大提高了相变材料的蓄热能力,节约能源. 而Song等人^[59]设计了一个相变材料与热电冷

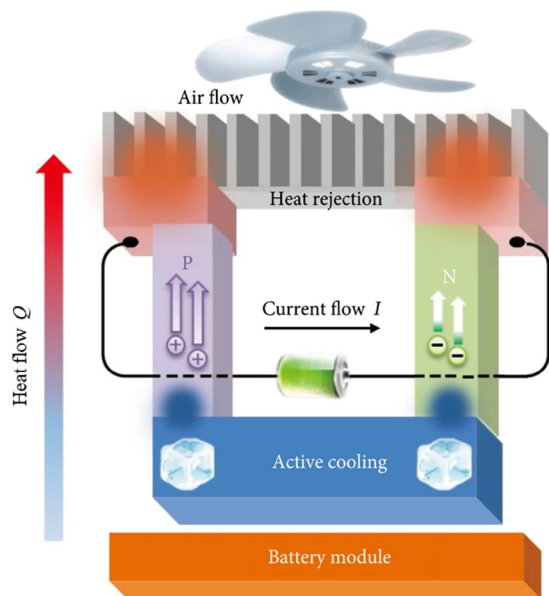


图8 (网络版彩色)耦合强制对流的热电冷却器示意图^[53]
Figure 8 (Color online) Schematic diagram of the thermoelectric cooler coupled with forced convection^[53]

却器组成的混合型电池热管理系统。仿真结果表明,当环境温度为323 K时,电池模块冷却过程时间浮动在14 h左右,保温过程时间长达4.15 d,表明主动冷却方式可以强化被动冷却方式的传热过程。

尽管如此,超级电容器热电转换效率较低的问题不应忽略,其应用在混合型热管理系统中,需要昂贵、难于合成及高纯度的材料作为组成部件,这显然会增加成本,目前仅限于小范围应用。

3.3 动力电池

在动力电池领域,超级电容器使用寿命长,安全指数较高,成本相对其他二次电池较低,常用于有轨电车的主电源或混合动力汽车中的辅助电源^[60,61]。混合储能器件是实现不同储能器件功能互补的重要应用方式。超级电容器组件能进行余热回收,如超级电容器和电池混合器件,主要利用电极电位对温度的依赖性来构建一个热电转换的热力学循环,包括等温充放电和等压加热/冷却过程。超级电容器组件利用动力电池工作时产生的余热进行热电转换,能一定程度上减少能源的消耗,还能提高电池的电性能,同时也能在高频快速充放电的过程中保护电池。利用超级电容器进行热电转换不仅提高了能源的使用效率,还能防止机械部件因温度过高而损坏,降低了运营成本,更是提供了一种利用额外、丰富的能源的方法,以减少化石能源的消耗。

Long等人^[62,63]基于有限时间分析方法,研究了不同准则下TREC回收余热的性能,分析了电池材料和热交换器对系统最大功率及效率的影响。结果表明,等温系数、比充放电容量越大、内阻越小的材料,最大生态目标函数越大,最大功率越大。由此,Long等人^[64]提出一种由质子交换膜燃料电池子系统和超级电容器子系统组成的新型混合系统(图S3(a))。该混合系统存在最优电流密度,从而使混合系统的输出功率达到最大,比子系统的输出功率大6.85%~20.59%,总电效率得到提高,有助于更有效、充分地利用燃料能量。Long等人^[65]进一步提出了一种双回路热再生电化学循环系统,采用遗传算法对系统进行了优化分析。结果表明,系统的最大输出功率可达50.11%,电效率提高了13.31%,大大高于传统的热再生电化学循环装置。Zhang等人^[66,67]则建立了两种混合系统:一种是由质子交换膜燃料电池和N个热再生电化学循环组成的混合系统;另一种是碱性燃料电池和N个热再生电化学循环组成的混合系统(图S3(b), (c)),并推导了混合动力系统的输出功率和效率表达式。研究结果表明,该混合系统的最大输出功率较燃料电池高出10%以上,优于单个热再生电化学循环组成的混合系统。Abdollahipour和Sayyaadi^[68]设计了一种熔融碳酸盐燃料电池与超级电容器结合的新型混合体系,功率密度比单独熔融碳酸盐燃料电池高出6.4倍,对混合动力系统的设计和优化以提高系统的电效率具有一定的指导意义。

4 总结与展望

超级电容器热电转换反应是Soret效应、焦耳热效应、傅里叶热传导效应和电传导效应的多物理耦合现象。本文系统总结了不同类型超级电容器的储能原理以及其进行热电转换时电极/电解质界面发生的热诱导效应和性能表征参数,在有/无温差存在的温度场下,对进行热电转换的超级电容器性能的研究进展作了概述。目前,有/无温差条件下超级电容器热电转换性能虽有进步,但整体水平较低,主要是低品位热条件下,卡诺循环效率较低。伴随着高电荷量及具有氧化还原特性材料的发现,热电转换性能仍有巨大的提升空间。在存在温度梯度的条件下,基于热电转换的超级电容器从液体电解质发展到固体电解质、凝胶电解质,逐步向柔性可穿戴方向转变。在无温差条件下,超级电容器进行热电转换,其结构逐步简化,成本降低,向去除交换膜和不需施加外部电力的方向发展。最后,本文介绍了

基于热电转换的超级电容器在电子产品、元器件、汽车动力电池等领域的应用。

从目前的研究状况来看, 基于热电转换的超级电容器虽然有进步, 但是仍然可以从以下几个方面进一步深入研究: (1) 超级电容器热电转换技术未来将更多地应用于可穿戴发电设备, 利用人体热量为低功率密度的小型便携式电子设备供电和电子芯片等小型元件散热, 而在大规模发电领域占比较小。 (2) 由超级电容

器组件进行余热回收并驱动冷却模块进行冷却的组合式热电装置具有光明的前景, 不仅可以提高能量转换效率, 还可以简化混合系统, 具有极大的应用前景。由此, 超级电容器不仅实现了能源的收集与存储, 还具有自充电的特性, 具有高度的集成化。 (3) 基于热电转换的超级电容器应向成本降低的方向发展, 如减少使用价格昂贵的离子交换膜、选用相对便宜的多孔隔膜、无黏结剂电极的研发等。

参考文献

- 1 Kishore R A, Priya S. A review on low-grade thermal energy harvesting: Materials, methods and devices. *Materials*, 2018, 11: 1433
- 2 Luan W L, Tu S D. Research progress of thermoelectricity technology (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2004, 49: 1011–1019 [栾伟玲, 涂善东. 温差电技术的研究进展. 科学通报, 2004, 49: 1011–1019]
- 3 Al-zubaidi A, Ji X, Yu J. Thermal charging of supercapacitors: A perspective. *Sustain Energy Fuels*, 2017, 1: 1457–1474
- 4 Ji C C, Mi H Y, Yang S C. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 9–34 [季辰辰, 米红宇, 杨生春. 超级电容器在器件设计以及材料合成的研究进展. 科学通报, 2019, 64: 9–34]
- 5 Tang L, Yang Z, Duan F, et al. Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite for enhanced supercapacitor properties. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2017, 520: 184–192
- 6 Forouzandeh P, Kumaravel V, Pillai S C. Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances. *Catalysts*, 2020, 10: 969
- 7 Poonam, Sharma K, Arora A, et al. Review of supercapacitors: Materials and devices. *J Energy Storage*, 2019, 21: 801–825
- 8 Gao J S, Li S, Wang H, et al. Carbon nanotubes aerogels dispersed by thermal excitation on Ni foam@NiCo₂O₄ nanoneedles with enhanced properties for supercapacitor. *J Alloy Compd*, 2021, 861: 157963
- 9 Pang J, Mendes R G, Bachmatiuk A, et al. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 72–133
- 10 Luo H, Liu Z, Chao L, et al. Synthesis of hierarchical porous N-doped sandwich-type carbon composites as high-performance supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3667–3675
- 11 Wang Y, Lei Y, Li J, et al. Synthesis of 3D-nanonet hollow structured Co₃O₄ for high capacity supercapacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 6739–6747
- 12 Gao J S, Liu Z, Lin Y, et al. NiCo₂O₄ nanofeathers derived from Prussian blue analogues with enhanced electrochemical performance for supercapacitor. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124368
- 13 Wang J, Lou Q, Xu H T, et al. Lattice Boltzmann simulation of double diffusive natural convection in an enclosure with Soret and Dufour effects (in Chinese). *Chin J Comput Phys*, 2018, 35: 405–412 [王俊, 娄钦, 徐洪涛, 等. 考虑Soret和Dufour效应的方腔内双扩散自然对流格子Boltzmann模拟. 计算物理, 2018, 35: 405–412]
- 14 Wang J, Feng S P, Yang Y, et al. “Thermal charging” phenomenon in electrical double layer capacitors. *Nano Lett*, 2015, 15: 5784–5790
- 15 Teixeira J S, Costa R S, Pires A L, et al. Hybrid dual-function thermal energy harvesting and storage technologies: Towards self-chargeable flexible/wearable devices. *Dalton Trans*, 2021, 50: 9983–10013
- 16 Wu S, Jiang J, Liang Y, et al. Chemical precipitation synthesis and thermoelectric properties of copper sulfide. *J Electron Mater*, 2017, 46: 2432–2437
- 17 Zeng Q, Tian H, Jiang J, et al. High-purity helical carbon nanotubes with enhanced electrochemical properties for supercapacitors. *RSC Adv*, 2017, 7: 7375–7381
- 18 Rahimi M, Straub A P, Zhang F, et al. Emerging electrochemical and membrane-based systems to convert low-grade heat to electricity. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 276–285
- 19 Wartanowicz T. The theoretical analysis of a molten salt thermocell as a thermoelectric generator. *Adv Energy Convers*, 1964, 4: 149–158
- 20 Mua Y, Quickenden T I. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2558–2564
- 21 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
- 22 Kang T J, Fang S, Kozlov M E, et al. Electrical power from nanotube and graphene electrochemical thermal energy harvesters. *Adv Funct Mater*,

- 2012, 22: 477–489
- 23 Lim H, Shi Y, Qiao Y. Thermally chargeable supercapacitor based on nickel-coated nanoporous carbon. *Int J Green Energy*, 2018, 15: 53–56
- 24 Yang Z, Dang F, Zhang C, et al. Harvesting low-grade heat via thermal-induced electric double layer redistribution of nanoporous graphene films. *Langmuir*, 2019, 35: 7713–7719
- 25 Lim H, Lu W, Chen X, et al. Effects of ion concentration on thermally-chargeable double-layer supercapacitors. *Nanotechnology*, 2013, 24: 465401
- 26 Chen D, Li Z, Jiang J, et al. Influence of electrolyte ions on rechargeable supercapacitor for high value-added conversion of low-grade waste heat. *J Power Sources*, 2020, 465: 228263
- 27 Meng T, Xuan Y. Enhancing conversion efficiency and storage capacity of a thermally self-chargeable supercapacitor. *Adv Mater Interfaces*, 2020, 7: 2000934
- 28 Kim S L, Lin H T, Yu C. Thermally chargeable solid-state supercapacitor. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600546
- 29 Horike S, Wei Q, Kirihaara K, et al. Outstanding electrode-dependent seebeck coefficients in ionic hydrogels for thermally chargeable supercapacitor near room temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 43674–43683
- 30 Zhao D, Wang H, Khan Z U, et al. Ionic thermoelectric supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1450–1457
- 31 Kundu A, Fisher T S. Harnessing the thermogalvanic effect of the ferro/ferricyanide redox couple in a thermally chargeable supercapacitor. *Electrochim Acta*, 2018, 281: 357–369
- 32 Kim S L, Hsu J H, Yu C. Intercalated graphene oxide for flexible and practically large thermoelectric voltage generation and simultaneous energy storage. *Nano Energy*, 2018, 48: 582–589
- 33 Wu X, Huang B, Wang Q, et al. Thermally chargeable supercapacitor using a conjugated conducting polymer: Insight into the mechanism of charge-discharge cycle. *Chem Eng J*, 2019, 373: 493–500
- 34 Pires A L, Costa R S, Pereira C, et al. An interdigital planar energy harvesting/storage device based on an ionic solid-gel polymer. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 3: 696–703
- 35 Case W E. Apparatus for converting heat energy into electrical energy. US Patent, US374173, 1887-12-06
- 36 Dai X Y, An Q S, Qian W Z, et al. Research progress of the organic rankine cycle working fluids thermal stability (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2016, 37: 1167–1172 [戴晓业, 安青松, 蹇伟中, 等. 有机朗肯循环工质热稳定性研究进展. *工程热物理学报*, 2016, 37: 1167–1172]
- 37 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
- 38 Mu K Y, Wang X, Li K H, et al. Asymmetric thermoelectrochemical cell for harvesting low-grade heat under isothermal operation. *J Vis Exp*, 2020, 156: e60768
- 39 Liu Y, Gao C, Sim S, et al. Lithium manganese oxide in an aqueous electrochemical system for low-grade thermal energy harvesting. *Chem Mater*, 2019, 31: 4379–4384
- 40 Yang Y, Loomis J, Ghasemi H, et al. Membrane-free battery for harvesting low-grade thermal energy. *Nano Lett*, 2014, 14: 6578–6583
- 41 Cheng C, Wang S, Tan P, et al. Insights into the thermopower of thermally regenerative electrochemical cycle for low grade heat harvesting. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 329–336
- 42 Jiang J, Tian H, He X, et al. A CoHCF system with enhanced energy conversion efficiency for low-grade heat harvesting. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 23862–23867
- 43 Yang Y, Lee S W, Ghasemi H, et al. Charging-free electrochemical system for harvesting low-grade thermal energy. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 17011–17016
- 44 Wang X, Huang Y T, Liu C, et al. Direct thermal charging cell for converting low-grade heat to electricity. *Nat Commun*, 2019, 10: 4151
- 45 Lim H, Shi Y, Qiao Y. Thermally chargeable supercapacitor working in a homogeneous, changing temperature field. *Appl Phys A*, 2016, 122: 443
- 46 Gao Y W, Meng J H, Liu H B, et al. Transient supercooling behaviors of a novel two-stage peltier cooler. *Appl Therm Eng*, 2018, 143: 248–256
- 47 Liu H B, Meng J H, Wang X D, et al. A new design of solar thermoelectric generator with combination of segmented materials and asymmetrical legs. *Energy Conv Manag*, 2018, 175: 11–20
- 48 Meng J H, Wu H C, Wang T H. Optimization of two-stage combined thermoelectric devices by a three-dimensional multi-physics model and multi-objective genetic algorithm. *Energies*, 2019, 12: 2832
- 49 Yang P, Liu K, Chen Q, et al. Wearable thermocells based on gel electrolytes for the utilization of body heat. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55: 12050–12053
- 50 Mageeth A M A, Park S J, Jeong M, et al. Planar-type thermally chargeable supercapacitor without an effective heat sink and performance variations with layer thickness and operation conditions. *Appl Energy*, 2020, 268: 114975
- 51 Van Toan N, Hasnan M M I M, Udagawa D, et al. Thermoelectric power battery using Al₂O₃ nanochannels of 10 nm diameter for energy harvesting of low-grade waste heat. *Energy Conv Manag*, 2019, 199: 111979
- 52 Zhao C, Zhang B, Zheng Y, et al. Hybrid battery thermal management system in electrical vehicles: A review. *Energies*, 2020, 13: 6257
- 53 Li X X, Zhong Z D, Luo J H, et al. Experimental investigation on a thermoelectric cooler for thermal management of a lithium-ion battery module.

- Int J Photoenergy, 2019, 2019: 3725364
- 54 Lyu Y, Siddique A R M, Majid S H, et al. Electric vehicle battery thermal management system with thermoelectric cooling. *Energy Rep*, 2019, 5: 822–827
 - 55 Yang T R, Sun Q, Wennersten R, et al. Review of phase change materials for cold thermal energy storage (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2018, 39: 567–573 [杨天润, 孙隰, Wennersten R, 等. 相变蓄冷材料的研究进展. *工程热物理学报*, 2018, 39: 567–573]
 - 56 Zhang L, Zhao X W, Li B, et al. Brief talk on application research progress of phase change materials (in Chinese). *Chem Propell Poly Mater*, 2021, 19: 24–30 [张莉, 赵修文, 李博, 等. 浅谈相变材料的应用研究进展. *化学推进剂与高分子材料*, 2021, 19: 24–30]
 - 57 Zhao Y, Zou B, Li C, et al. Active cooling based battery thermal management using composite phase change materials. *Energy Procedia*, 2019, 158: 4933–4940
 - 58 Ling Z, Zhang Z, Shi G, et al. Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-Ion batteries and photovoltaic modules. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 31: 427–438
 - 59 Song W, Bai F, Chen M, et al. Thermal management of standby battery for outdoor base station based on the semiconductor thermoelectric device and phase change materials. *Appl Therm Eng*, 2018, 137: 203–217
 - 60 Chen H B, Dai C H, Fu X T, et al. Tram supercapacitor thermal management study using a new PCM (in Chinese). *J Power Sources*, 2019, 43: 1482–1487 [陈化博, 戴朝华, 傅雪婷, 等. 有轨电车超级电容器新型相变材料热管理研究. *电源技术*, 2019, 43: 1482–1487]
 - 61 Fu X T, Yu B X, Chen H B, et al. Survey on supercapacitor thermal management system for rail transit (in Chinese). *J Power Sources*, 2019, 43: 1403–1406 [傅雪婷, 于博轩, 陈化博, 等. 轨道车辆用超级电容热管理系统研究综述. *电源技术*, 2019, 43: 1403–1406]
 - 62 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
 - 63 Long R, Li B, Liu Z, et al. Ecological analysis of a thermally regenerative electrochemical cycle. *Energy*, 2016, 107: 95–102
 - 64 Long R, Li B, Liu Z, 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
 - 65 Long R, Li B, Liu Z, et al. Performance analysis of a dual loop thermally regenerative electrochemical cycle for waste heat recovery. *Energy*, 2016, 107: 388–395
 - 66 Zhang X, Pan Y, Cai L, et al. Using electrochemical cycles to efficiently exploit the waste heat from a proton exchange membrane fuel cell. *Energy Conv Manag*, 2017, 144: 217–223
 - 67 Zhang X, Cai L, Liao T, et al. Exploiting the waste heat from an alkaline fuel cell via electrochemical cycles. *Energy*, 2018, 142: 983–990
 - 68 Abdollahipour A, Sayyaadi H. Thermal energy recovery of molten carbonate fuel cells by thermally regenerative electrochemical cycles. *Energy*, 2021, 227: 120489

补充材料

图S1 3种超级电容器的示意图

图S2 纳米碳基电极性能参数

图S3 燃料电池与TREC组成的混合系统示意图

表S1 温差下超级电容器热电转换性能的总结

表S2 无温差下超级电容器热电转换性能的总结

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于热电转换的超级电容器性能及应用研究进展”

Progress on the performances and applications of supercapacitors for thermoelectric conversion

Tongtong Lian¹, Xiaokun Dong¹, Jiangshan Gao^{1,2,3*} & Yan He^{1,2,3*}¹ College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China;² Shandong Laboratory for Preparation and Application of High-performance Carbon Materials, Qingdao 266061, China;³ Shandong Collaborative Innovation Center of Intelligent Green Manufacturing Technology and Equipment, Qingdao 266061, China* Corresponding authors, E-mail: gaojs@qust.edu.cn; heyang@qust.edu.cn

The comprehensive utilization rate of energy in China is less than 40%, and most of the unused energy is lost in the form of heat energy. Improving the utilization rate of heat energy has become one of the urgent problems in the world. In the past few decades, immense efforts have been made to explore and develop alternative technologies to capture low-grade heat. Thermoelectric technology, as an effective way to realize low-grade heat recycling, provides a simple and environmentally friendly solution for the direct conversion of low-grade heat to electric energy. Among them, supercapacitors are favored by researchers because of their excellent electrochemical performances and convenient functions of thermoelectric conversion. Therefore, this paper summarizes the latest progress on the performances and applications of supercapacitors for thermoelectric conversion. First, based on the analysis of the research progress for thermoelectric conversion technology at home and abroad, we discuss the composition and types of supercapacitors, including the electrical double-layer capacitors, pseudocapacitors, and asymmetric hybrid capacitors. When thermoelectric conversion is carried out in supercapacitors, thermally-induced effects including thermocapillary effect and Soret effect will occur at the solid-liquid interface. The thermocapillary effect will change the pore size at the interface, which will affect the adsorption of ions. The occurrence of the Soret effect will cause migration of ions in the electrolyte, resulting in a potential difference. As for the characterization of the performance of the supercapacitor for thermoelectric conversion, related evaluation metrics are obtained by changing the temperature of electrochemical environments on the basis of other characterization parameters. Second, we introduce the progress of the performance of supercapacitors in thermoelectric conversion. The power density of the supercapacitors with thermoelectric conversion under temperature differences does not meet the ideal requirements, and the liquid type supercapacitors have the problem of easy leakage. In recent years, a large amount of research has been conducted to improve the electrode material and electrolyte. The electrolyte types are mainly based on ion concentration, cation/anion size and the addition of nanoparticles in electrolyte solution, while the selection of electrode materials is mainly based on metal materials with high work function and carbon materials with a large specific surface area. At the same time, major improvements have been made in selecting the appropriate electrolyte (solid electrolyte or gel electrolyte) to construct supercapacitors with high thermoelectric conversion performance. Afterwards, we review the progress on supercapacitors for thermoelectric conversion without temperature differences, which mainly starts from the presence or absence of external power sources. Moreover, the relationships between structural design and economic cost are highlighted through a comprehensive analysis of the literature. On one hand, the cost can be reduced by reducing occurrence of side reactions and removing the ion exchange membrane while the external power supply is connected. On the other hand, the external power supply can be removed to simplify the structure and reduce the cost. Third, we introduce the latest developments in the application of supercapacitors based on thermoelectric conversion in various fields. In the field of wearable electronic products, supercapacitors can be charged by using the body heat to extend the use time. In terms of cooling of electronic components, supercapacitors can be used as auxiliary equipment of other thermal management systems to enhance local heat transfer capabilities. As for power batteries, supercapacitors use the waste heat generated by the power system to perform thermoelectric conversion, which improves the electrical performance of the car to a certain extent and prevents a large amount of waste heat from accumulating and burning the battery. Finally, we discuss the major challenges faced by supercapacitors based on thermoelectric conversion, along with future prospects.

thermoelectric conversion, supercapacitor, conversion efficiency, temperature coefficient, temperature gradientdoi: [10.1360/TB-2021-1282](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1282)