



## 论文

# 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

林健<sup>①②</sup>, 杨智敏<sup>①②</sup>, 林比宏<sup>①\*</sup>, 黄志福<sup>①</sup>

① 华侨大学信息科学与工程学院, 厦门 361021;

② 厦门大学物理系, 厦门 361005

\* E-mail: bhlin@hqu.edu.cn

收稿日期: 2015-10-06; 接受日期: 2015-11-27; 网络出版日期: 2016-02-25

国家自然科学基金(批准号: 11175148, 11305064)、福建省自然科学基金(批准号: 2011J01012)和华侨大学引进人才科研启动资金(编号: 09BS510)资助项目

**摘要** 考虑实际系统中存在的多种传热损失, 本文建立一类不可逆光子增强热离子发射太阳能电池与温差热电发电器组合而成的混发电系统模型. 基于太阳能电池与温差热电发电器之间的能量平衡方程, 导出该混合系统输出功率和效率的表达式. 通过数值计算, 详细分析了光增热离子太阳能电池的面积、阴极半导体材料的禁带宽度、电子亲和势以及温差热电发电器的无量纲电流对混合系统优化性能的影响, 确定混合发电系统运行于最大效率下光子增强热离子太阳能电池阴极材料的禁带宽度, 电子亲和势, 电池面积和温差热电发电器的无量纲电流的优化值. 结果表明, 采用混合发电系统, 太阳能转换效率与工作于相同条件下的单一光增热离子太阳能电池的效率相比可提高约 10%, 而光增热离子太阳能电池阴极半导体材料禁带宽度在最大效率下的优化值则比单一光增热离子太阳能电池的小. 本文所得结果可为实际光子增强热离子太阳能电池混合发电系统的设计和优化运行提供理论依据.

**关键词** 光子增强热离子太阳能电池, 温差热电发电器, 混合系统, 性能特性, 优化分析

## 1 引言

太阳能是人类的最主要能源来源之一, 是洁净且无污染的绿色能源. 人类利用太阳能的主要方式有光热转换、光电转换、光生物利用和光化学利用等 4 种途径, 其中光电转换是人类利用太阳能的最主要方式之一. 太阳能电池是一种可将太阳辐射转换成

电能的光电转换器件, 它具有永久性、清洁性和灵活性三大优点. 近年来, 太阳能电池技术发展迅速, 已由最初的硅太阳能电池发展到兼具薄膜化、材料丰富且无毒和具有更高的光电转化效率的第三代太阳能电池<sup>[1~7]</sup>. 因此, 太阳能电池有望成为未来人类的主要电力来源之一. 然而, 研究人员对太阳能电池器件性能的优化以及对新材料和新结构电池的探索从没

**引用格式:** 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  
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, doi: 10.1360/N092015-00299

有停止过, 并且一直受到人们的热切关注. 2010 年斯坦福大学的 Schwede 及其团队<sup>[3,4]</sup>提出了一种新的太阳能电池模型, 即光子增强热离子发射太阳能电池 (PETSC), 其光电转换效率理论上最大可达 40%.

对于太阳能电池, 最重要的参数之一是光电转换效率. 太阳能电池的理论效率虽高, 但因种种因素制约, 其实际效率都比理论效率低得多. 造成太阳能电池光电效率降低的主要因素有: 热损失、复合损失和接触电压损失. 对于普通 p-n 结太阳能电池, 当太阳光中, 若光子入射能量低于半导体带隙宽度, 则其能量不足以激发电子-空穴对, 这属于非吸收损失; 而对于能量大于带隙宽度入射光子, 虽有足够的能量产生电子-空穴对, 但其过多的能量将使得电子-空穴对被激发到更高的能态. 为了回到半导体热平衡状态, 电子以及空穴便会以热损失方式释放声子, 造成额外的热损耗, 且无法有效地转化成电能, 这属于晶格热振动损失<sup>[3]</sup>. Shockley 和 Queisser<sup>[8]</sup>给出了单结太阳能电池的极限转换效率, 热载流子冷却造成的能量损失是限制单结电池效率的一个重要因素. 热载流子太阳能电池能则可减小这部分能量损失<sup>[9]</sup>, 而 PETSC 把光伏效应和热离子效应整合成一个物理过程, 同时对太阳能光谱进行光电转换和热电转换, 可充分利用由于非吸收损失和晶格热振动损失的这部分能量, 相对于常规光伏器件, 它可显著地增大能量转换效率, 且有望突破传统 p-n 结太阳能电池的理论极限, 与较复杂的多结叠层太阳能电池的光电转化效率相匹敌<sup>[3]</sup>. 同时, 由于 PETSC 的阳极具有较高的温度, 它可作为热源驱动其他热力循环<sup>[3,10]</sup>, 使系统整体光电转换效率进一步提高. Segev 等人<sup>[10,11]</sup>对光子增强热离子太阳能电池的性能进行了进一步的研究, 研究表明, 其效率可达 30%~40%, 若进一步利用阳极的余热, 则系统效率可提升至 40%~50%. Varpula 和 Prunnila<sup>[12]</sup>建立了考虑器件内部电子扩散、不均匀光生和表面复合等因素的 PETSC 模型, 分析了其性能特性, 发现在聚光度为  $1000 \text{ W/m}^2$  且电极温度为 800 K 时, 表面复合将使效率减低 10%. Reck 和 Hansen<sup>[13]</sup>建立了一类 PETSC 热力学模型用以评价 PETSC 的效率和熵产. Su 等人<sup>[14]</sup>以及 Ito 和 Cappelli<sup>[15]</sup>依据朗缪尔电荷效应, 讨论了空间电荷效应对 PETSC 性能的影响, 结果发现, 当两个电极之间的间隙宽度为几微米或者更大时, 空间电荷效应则显得尤为重要. Su 等人<sup>[16]</sup>建立了不考虑传热不可逆损失的 PETSC 与

温差热电耦合而成的混合系统, 给出了系统重要的参数优化策略. 然而, 实际的热力学过程总是存在各种不可逆损失, 对考虑各种能量损失的 PETSC 与半导体温差热电发电器 (TEG) 耦合的混合发电系统优化性能的研究鲜有报道. 因此, 对于一类不可逆 PETSC-TEG 混合发电系统优化性能的研究是有意义的.

本文将在文献[3,16]基础上, 建立一类考虑各种传热损失的不可逆 PETSC-TEG 混合发电系统的热力学模型, 基于混合系统中各子系统之间的能量守恒关系, 导出混合发电系统的输出功率和效率的表达式, 分析系统的性能特性, 探讨各子系统的重要性能参数对混合系统的性能和优化性能的影响, 确定这些重要性能参数的优化值和优化区间, 寻求可改善耦合系统性能的新途径, 为光增太阳能电池耦合系统的可行性和优化设计等提供新方案.

## 2 不可逆 PETSC-TEG 混合系统热力学模型

图 1 是一类不可逆 PETSC-TEG 混合发电系统的示意图. 该系统由聚光器, PETSC, TEG, 散热器和负载 (Load) 组成, 其中  $T_C$ ,  $T_A$ ,  $T_H$ ,  $T_L$  和  $T_0$  分别为 PETSC 的阴极温度、PETSC 的阳极温度、TEG 的高温端温度、TEG 的低温端温度和环境温度,  $R_{L1}$  和  $R_{L2}$  分别是 PETSC 和 TEG 的负载, TEG 的高温端通过绝缘导热胶与太阳能电池紧贴, 吸收 PETSC 阳极所释放的热量, 而 TEG 的低温端则通过散热器与环境相接触. 考虑混合系统中各部间的有限速率热传递, 则系统各层的温度应满足的关系为:  $T_C > T_A > T_H > T_L > T_0$ . 混合发电系统中的各种传热损失主要有: (1) 由于 PETSC 阴极板的温度较高, PETSC 与环境及 PETSC 与其阳极板热损失主要来源于辐射热损失, 对流和热传导是次要的且与辐射热损失相比可忽略不计; (2) PETSC 的阳极板、TEG 和散热器的工作温度为中、低温, 热损失主要来源于对流和热传导, 辐射热损失是次要的且与对流和热传导相比可忽略不计; (3) PETSC 的阳极板与 TEG 高温端之间和 TEG 低温端与散热器之间存在由有限温差引起的不可逆传热损失; (4) TEG 的内部存在传导热损失和由于电阻引起的焦耳热损失.

### 2.1 PETSC 的输出功率与效率

光子增强热离子太阳能电池的阴极采用 p 型半

导体材料, 而它的阳极则由金属构成, 两电极板形成一个平行板结构, 中间间隙为真空, 其结构示意图如图 1 所示. 阴极半导体选用低毒、耐高温(>600 K)、具有高的电子发射效率、低的电子亲和势、且能大规模应用的材料, 其禁带宽度在 1.5 eV 左右. 选择性太阳能光热吸收涂层附着于阴极表面, 使得能量小于阴极半导体能隙  $E_g$  的光子被吸收转化成热, 从而使阴极温度升高, 极板表面光子发射和吸收表面积等于其电子发射和吸收的面积<sup>[3]</sup>. 阳极作为集电极可有效吸收从阴极发射出的电子, 达到稳态后, 通过外部负载形成电流. 图 2 为 PETSC 的能带示意图, 图中  $\phi_A$ ,  $\chi$  和  $\phi_C$  分别为阳极功函数、阴极电子亲和势和阴极功函数,  $E_{vac}$ ,  $E_C$  和  $E_V$  分别为真空能级、导带能级和价带能级;  $E_F$  和  $E_{F,n}$  为费米能级和准费米能级,  $E_{out}$  为输出能量. PETSC 工作的主要基本过程为: (1) 当太阳光照到 PETSC 表面后, 光子能量大于禁带宽度的光子被吸收激发到导带; (2) 电子扩散到阴极表面, 然后电子被热激发克服势垒  $\chi$  发射到真空中; (3) 电子在阳极被收集<sup>[3,17]</sup>.

当 PETSC 处于稳定工作时, 其阴极半导体光子激发电子的几率  $R_s$ , 光子增强电子空穴对复合的几率  $R_r$  和热电子发射的几率  $R_p$  满足如下细致平衡方程<sup>[18]</sup>:

$$R_s - R_p - (2 - \Gamma)R_r = 0, \quad (1)$$

式中,  $\Gamma$  为反射系数, 它的取值范围为  $0 \leq \Gamma \leq 1$ . 当阳极和阴极的内表面完全反射并忽略电极之间的辐射时,

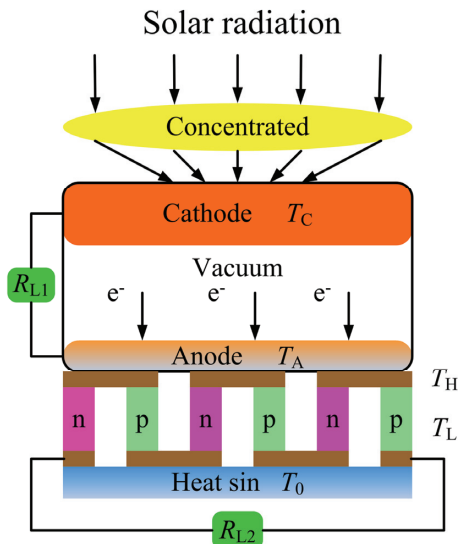


图 1 (网络版彩图)混合系统示意图

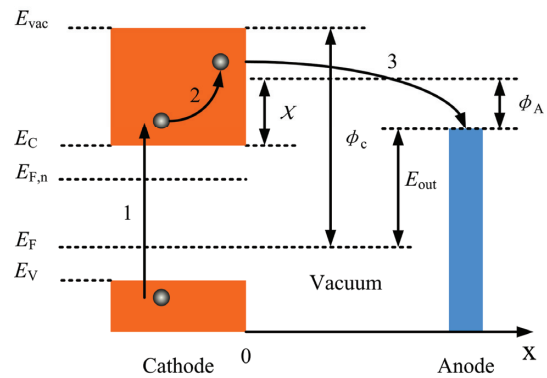


图 2 (网络版彩图)PETSC 能带示意图

$\Gamma=1$ ; 当阳极和阴极的内表面完全无反射时,  $\Gamma=0$ ; 而阳极和阴极的内表面部分反射时,  $0 < \Gamma < 1$ . 三种几率  $R_s$ ,  $R_r$  和  $R_p$  可分别由以下公式计算<sup>[3,18]</sup>:

$$R_s = \int_0^{\lambda_g} \Phi(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

$$R_r = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_g}^{\infty} \frac{E^2}{\exp[E/kT_C] - 1} dE \left( \frac{np}{n_{eq} p_{eq}} - 1 \right), \quad (3)$$

$$R_p = n \sqrt{\frac{kT_C}{2\pi m_n}} \exp\left[-\frac{\chi}{kT_C}\right], \quad (4)$$

式中,  $\Phi(\lambda)$  为太阳光谱光子流分布,  $\lambda_g$  为能量为  $E_g$  的光子所对应的波长,  $E=h\nu$  为入射光子能量,  $h$  为普朗克常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T_C$  为阴极板温度,  $n$  和  $p$  分别为电子和空穴在非平衡状态下的浓度,  $\chi$  为电子亲和势,  $m_n$  为电子的有效质量,  $n_{eq}$  和  $p_{eq}$  分别为热平衡状态下的电子和空穴的浓度. 发射极材料的过剩电子浓度  $\delta n$  (与平衡对比的浓度差) 和过剩空穴浓度  $\delta p$  相等. 因此, 光激发后和无光照条件下, 它们可表示为

$$\delta n = \delta p = n - n_{eq} = p - p_{eq}. \quad (5)$$

假设导带电子浓度分布服从玻尔兹曼分布, 将 (5) 式代入 (1) 式中, 可求出导带电子浓度  $n$ , 从而可进一步得到离开 PETSC 阴极 (发射极) 的电流密度为<sup>[3,16]</sup>

$$J_C = en\sqrt{kT_C}/(2\pi m_e) e^{-\chi/kT_C}. \quad (6)$$

根据 Richardson 方程, PETSC 阳极极板 (集电极) 的发射电子流密度为<sup>[3,16]</sup>

$$J_A = A_T T_A^2 e^{-\phi_A/kT_A}, \quad (7)$$

式中,  $A_T=120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$  为集电极的 Richardson 常数,

$T_A$  为集电极温度,  $\varphi_A$  为阳极金属材料的功函数,  $\varphi_C = E_g + \chi - E_F$  为阴极的功函数, 而  $\varphi_C - \varphi_A$  为平带电压, 若忽略极板之间的偏压对电流的影响, 则它也等于输出电压, 即:

$$V = \varphi_C - \varphi_A. \quad (8)$$

由(6)和(7)式可得, PETSC 输出的电流密度为

$$J = J_C - J_A. \quad (9)$$

因此, PETSC 的输出功率与效率可表示为<sup>[11]</sup>

$$P_{PV} = (J_C - J_A)(\phi_C - \phi_A)A_S = (JA_S)^2 R_{L1}, \quad (10)$$

$$\eta_{PV} = \frac{(J_C - J_A)(\phi_C - \phi_A)A_S}{P_{sun}A_S} = \frac{J^2 A_S R_{L1}}{P_{sun}}, \quad (11)$$

式中,  $P_{sun}$  为 AM1.5 标准光照条件下, 单位面积 PETSC 的输入能流,  $A_S$  为电池的有效表面积.

### 2.2 不可逆 TEG 的输出功率与效率

TEG 温差发电模块由  $N$  对  $p$  型和  $n$  型半导体元件串联组成, 如图 1 所示. 电池产生的热量  $Q_1$  传递给 TEG 的高温端. 在 TEG 内部存在三种主要热流: 第一种是由帕尔帖效应所引起的, 每单位时间从高温热源吸收和释放给低温热源的帕尔帖热量分别为  $\alpha I_g T_H$  和  $\alpha I_g T_L$ , 其中  $I_g$  为 TEG 的工作电流; 第二种是由于温度梯度所引起的热流, 一般满足牛顿传热律, 高温端每单位时间向低温端传递的热量为  $K(T_H - T_L)$ ; 第三种是由 TEG 内部电阻引起的焦耳热, 每单位时间产生的焦耳热为  $I_g^2 R$ , 而焦耳热可认为等量地传到 TEG 的冷热两端<sup>[19-24]</sup>. 根据能量守恒, TEG 的输出功率和效率可分别表示为<sup>[25-27]</sup>

$$P_{TEG} = Q_1 - Q_2 = KT_L [(T_H/T_L - 1)i - i^2/(ZT_L)] \quad (12)$$

$$\eta_{TEG} = \frac{P_{TEG}}{Q_1} = \frac{Z(T_H - T_L)i - i^2}{Z(T_H - T_L) + ZT_H i - i^2/2}, \quad (13)$$

式中,  $Q_1$  为 TEG 模块每单位时间从高温热源吸收的热量,  $Q_2$  为 TEG 模块每单位时间释放给低温热源的热量,  $i = \alpha I_g / K$  是 TEG 模块的无量纲电流,  $Z = \alpha^2 / KR$  为 TEG 模块半导体材料的优质系数,  $\alpha$ ,  $R$  和  $K$  分别是 TEG 模块半导体材料的塞贝克系数、电阻和热传导系数. 它们可分别表示为

$$\alpha = (\alpha_p - \alpha_n)N, \quad (14)$$

$$R = (\rho_p l_p / S_p + \rho_n l_n / S_n)N, \quad (15)$$

$$K = (\kappa_p S_p / l_p + \kappa_n S_n / l_n)N, \quad (16)$$

式中,  $\alpha_p, \rho_p, l_p, A_p$  和  $k_p$  分别为  $p$  型半导体材料的塞贝克系数、电阻率、长度、横截面积和热传导系数;  $\alpha_n, \rho_n, l_n, A_n$  和  $k_n$  分别为  $n$  型半导体材料的塞贝克系数、电阻率、长度、横截面积和热传导系数,  $N$  为  $p$  型  $n$  型半导体单元的个数. 可以证明, 当半导体材料的参数给定、结构参量满足  $(l_n / S_n) / (l_p / S_p) = \sqrt{\kappa_n \rho_n / (\kappa_p \rho_p)}$  时, 温差发电器的优值系数  $Z$  达到最大. 这时  $R$  和  $K$  可分别表示为

$$R = [\rho_p + \sqrt{\kappa_n \rho_n \rho_p / \kappa_p}] N l_p / S_p, \quad (17)$$

$$K = [\kappa_p + \sqrt{\kappa_n \kappa_p \rho_n / \rho_p}] N S_p / l_p. \quad (18)$$

由(12)和(13)式可以证明, 当  $0 < i < Z(T_H - T_L)$  时, 有  $\eta_{TEG} > 0$  和  $P_{TEG} > 0$ . 因此, TEG 的无量纲电流的上限为  $i_{max} = Z(T_H - T_L)$ .

### 3 混合系统的效率和输出功率

考虑 PETSC 与周围环境之间和 PETSC 阴极与阳极之间的不可逆传热损失, 根据图 1 和热力学第一定律, 阴极与阳极的能流平衡方程可分别表示为

$$P_{sun} - (2 - \Gamma)P_r - (\varphi_C + 2kT_C)J_C + (\varphi_A + 2kT_A)J_A - (1 - \Gamma)\sigma(T_C^4 - T_A^4) - \sigma(T_C^4 - T_0^4) = 0, \quad (19)$$

$$(\varphi_C + 2kT_C)J_C A_S - (\varphi_A + 2kT_A)J_A A_S + (1 - \Gamma)\sigma(T_C^4 - T_A^4)A_S + (1 - \Gamma)P_r A_S = Q_1, \quad (20)$$

式中,  $\sigma$  为 Stefan-Boltzmann 常数,  $P_r$  为光子增强辐射的能流损失. 发射极单位面积的辐射能流损失, 可表示为<sup>[13]</sup>

$$P_r = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_g}^{\infty} \frac{E^3}{\exp[E/kT_C] - 1} dE \left( \frac{np}{n_{eq} p_{eq}} - 1 \right). \quad (21)$$

假设 PETSC 与温差热电高温端之间的传热以及温差热电低温端与散热器之间的传热都服从牛顿线性传热定律, 则有

$$Q_1 = U_H A_H (T_A - T_H), \quad (22)$$

$$Q_2 = U_L A_L (T_L - T_0). \quad (23)$$

根据(22), (23)式和能量守恒律, 温差热电高温

端温度  $T_H$  和低温端温度  $T_L$  可分别表示为

$$T_H = \frac{U_H A_H U_L A_L T_A + K(U_H A_H T_A + U_L A_L T_0) - \alpha I_g U_H A_H T_A + I_g^2 R(K + \frac{1}{2} U_L A_L) - \frac{1}{2} \alpha R I_g^3}{U_H A_H U_L A_L + K(U_H A_H + U_L A_L) + \alpha I_g (U_L A_L - U_H A_H) - \alpha^2 I_g^2}, \quad (24)$$

$$T_L = \frac{U_H A_H U_L A_L T_0 + K(U_H A_H T_A + U_L A_L T_0) + \alpha I_g U_L A_L T_0 + I_g^2 R(K + \frac{1}{2} U_H A_H) + \frac{1}{2} \alpha R I_g^3}{U_H A_H U_L A_L + K(U_H A_H + U_L A_L) + \alpha I_g (U_L A_L - U_H A_H) - \alpha^2 I_g^2}, \quad (25)$$

式中,  $U_H$  和  $U_L$  分别为温差热电发电机热端和冷端的传热系数,  $A_H$  和  $A_L$  分别为温差热电热端和冷端的传热面积. 由(24)和(25)式可知, TEG 的温度  $T_H$  和  $T_L$  的大小不仅仅依赖于 TEG 的参数, 还依赖于 PETSC 的阳极温度  $T_A$ . 而由(19)和(20)式可知,  $T_A$  的大小则依赖于 PETSC 的阴极板的材料参数, 如能隙  $E_g$  和电子亲和势  $\chi$ , 以及 TEG 的无量纲电流  $i$  和 TEG 的半导体材料参数. 这表明混合系统中 2 个子系统的热力学性能互相依赖.

应用(10)~(13)式, 混合系统的输出功率与效率可表示为

$$P = P_{PV} + P_{TEG} = (J_C - J_A)(\varphi_C - \varphi_A) A_S + K T_L [(T_H/T_L - 1)i - i^2/(Z T_L)], \quad (26)$$

$$\eta = \frac{P}{P_{sun} A_S} = \frac{(J_C - J_A)(\varphi_C - \varphi_A) A_S + K T_L [(T_H/T_L - 1)i - i^2/(Z T_L)]}{P_{sun} A_S}. \quad (27)$$

由(26)和(27)式可以看出混合系统的效率不仅取决于 PETSC 阴极的电子亲和势和禁带宽度, 还取决于 TEG 的热导系数、优质系数、几何参数、以及电流和高温端与低温端的温度等参数. 显然, 当入射光能量给定时, 混合系统的能量效率正比于输出功率. 因此, 下面只对混合系统的效率进行分析和讨论.

## 4 混合系统的性能评估和参数优化

### 4.1 混合系统的一般性能特性

利用(19)~(26)和(27)式, 通过数值计算, 可获得 PETSC 效率和混合系统效率随禁带宽度和电子亲和势变化的关系曲面, 如图 3 所示, 其中混合系统的参数取值如下: 聚光度  $C=1000$ , 反射系数  $\Gamma=1$ , PETSC 阳极功函数  $\varphi_A=0.9$  eV, 环境温度  $T_0=300$  K, 高温端

热导率  $U_H A_H=100$  W/K, 低温端热导率  $U_L A_L=10$  W/K, 输入的太阳光谱为 AM1.5 的标准光谱, 这些参数在没有特别说明的情况下保持不变. 从图 3 可以看出, PETSC 效率和混合系统效率两者都随阴极禁带宽度和电子亲和势的增加, 先增后减. 这表明它们均存在最大值, 但 PETSC 和混合系统在最大效率处所对应的最优禁带宽度  $E_g$  与电子亲和势  $\chi$  值是不同的. 混合系统的最优  $E_g$  和  $\chi$  都比 PETSC 单独运行时的最优值小. 显然, 构建混合系统时, PETSC 阴极材料的选取要注意到这一特点.

同理, 利用(19)~(26)和(27)式, 以及极值条件  $\partial \eta / \partial \chi = 0$  和  $\partial \eta / \partial i = 0$ , 可获得 PETSC 和混合系统效率的局域优化值及与其对应的 PETSC 高温端的温度和 TEG 高温端的温度随其禁带宽度的变化曲线, 如图 4 所示. 由图 4(a)可知, 混合系统效率的最大值大于混合系统中的 PETSC 效率的最大值, 并且混合系统效率最大时所对应的 PETSC 阴极材料的禁带宽度值  $(E_g)_{opt}$  小于 PETSC 的效率最大时所对应禁带宽度值  $(E_g)_{opt,PE}$  值, 即  $(E_g)_{opt} < (E_g)_{opt,PE}$ . 显然, 对于较小的禁带宽度的半导体材料, 则将有更多的本征光吸收, 从而 PETSC 可获得更高的光电转换效率. 与可逆的 PETSC-TEG 模型<sup>[12]</sup>的相比,  $(E_g)_{opt}$  大于可逆模型的最优禁带宽度  $(E_g)_{opt,reversible}$ . 其原因是对于不可逆 PETSC-TEG 模型, 由于 PETSC 与 TEG 之间的传热存在热损失, 因此需光子能量来补充热损失, 从而造成最优能隙变大. 综上所述, PETSC 阴极半导体材料的禁带宽度的优化取值范围为

$$(E_g)_{opt,reversible} \leq E_g \leq (E_g)_{opt,PE}. \quad (28)$$

此外, 从图 4(b)可以看出混合系统效率的局域最大值所对应的 PETSC 阴极的温度随着它的禁带宽度的增加而单调增加, 而 TEG 高温端的温度则随着禁带宽度的增加而单调减小. 这是因为随着禁带宽度的增加, PETSC 阴极本征光子吸收减少, 非本征吸收光子数增多, 这部分光子转成热, 使得 PETSC 高温

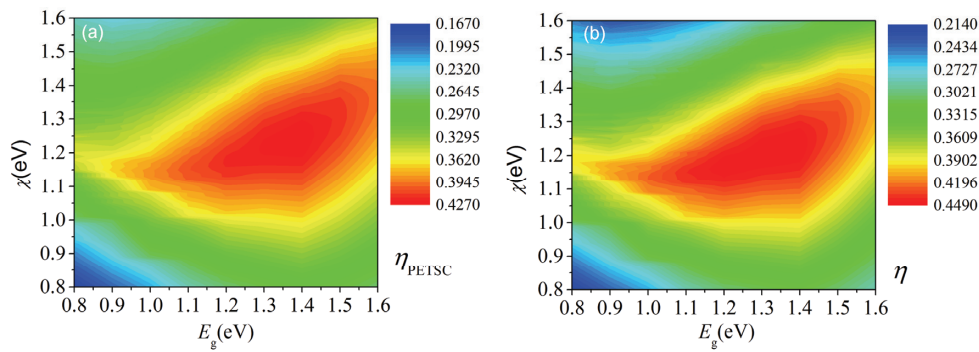


图3 (网络版彩图)PETSC 效率、混合系统效率随阴极电子亲和势和禁带宽度变化的平面三维图  
(a) PETSC 效率; (b) 混合系统效率;  $i=0.2$ ;  $A_S=12.5 \text{ cm}^2$ ;  $S/l=0.296 \text{ cm}$

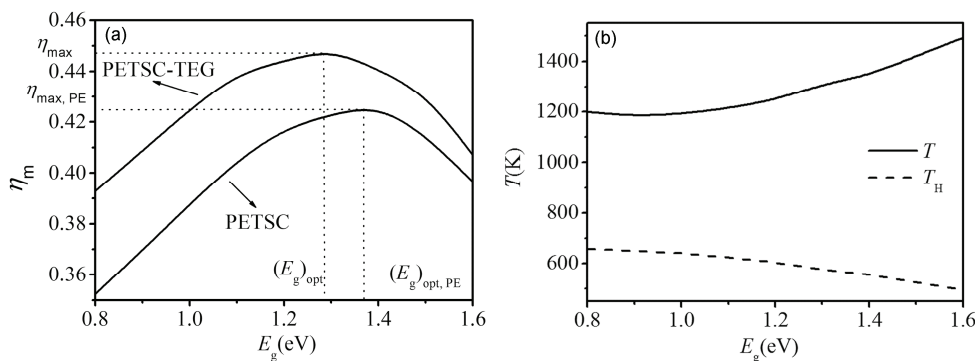


图4 混合系统局域最大效率以及对应的温度随禁带宽度的变化曲线  
(a) 最大效率; (b) 最大效率对应的温度

端温度升高,这也使得从阴极发射离子减少,从而导致阳极的温度降低,进而导致传递到 TEG 高温端能量减少,造成 TEG 高温端的温度降低.另外,图 3(b)也显示了能隙和电子亲和势在一定宽度的范围内,可提高太阳能的转化效率.例如,若能隙选用在文献 [3,4]中 PETSC 阴极材料的能隙  $E_g=1.0 \text{ eV}$ ,则混合系统效率的优化值为  $\eta_m=0.423$ ,而单一 PETSC 效率的优化值为  $0.382$ .可见,混合系统的太阳能转换效率较单一 PETSC 提高约  $10.7\%$ .在最优能隙  $(E_g)_{opt}=1.28 \text{ eV}$  处,混合系统的效率的最大值  $\eta_{max}=0.449$ ,而对应的 PETSC 的效率值为  $\eta_m=0.419$ .在此工作点,混合系统的太阳能转换效率较单一 PETSC 提高约  $7.2\%$ .

#### 4.2 一些重要性能参数对混合系统最优效率的影响

应用(26)和(27)式及相关方程和极值条件,在给定某些参数的条件下,可以获得混合系统效率的局

域最优值及其所对应的最优电子亲和势随 PETSC 阳极功函数, TEG 无量纲电流, PETSC 面积和 TEG 结构参数的变化曲线,如图 5 所示.图中  $\eta_{max}=0.468$ ,  $\phi_m=0.6 \text{ eV}$ ,  $i_m=0.2$ ,  $(A_S)_m=10.5 \text{ cm}^2$  和  $(S/l)_m=0.296 \text{ cm}$  分别为混合系统在给定相关参数条件下,混合系统的最大效率及其所对应的最优功函数,最优的 TEG 无量纲电流,最优的 PETSC 面积和最优的 TEG 的结构参数值.从图 5 可以看出,随着 PETSC 阳极功函数、TEG 无量纲电流、PETSC 面积和 TEG 结构参数的增加,混合系统的优化效率先增加后减小,均存在条件最大值和相应参数的优化值.因此,  $(E_g)_{opt}$ ,  $\chi_m$ ,  $\phi_m$ ,  $i_m$ ,  $(A_S)_m$  和  $(S/l)_m$  是混合系统在材料选择和构型优化设计方面的 6 个重要的优化参数.此外,从图 4, 5(a)和(b)还可以看出,优化的电子亲和势随着 PETSC 阳极功函数、TEG 无量纲电流、PETSC 面积和 TEG 结构参数先减小后增加,均存在最小值.根据材料的特性和图 5,可得参数  $\chi_m$ ,  $\phi$ ,  $i$ ,  $A_S$  和  $S/l$  的优

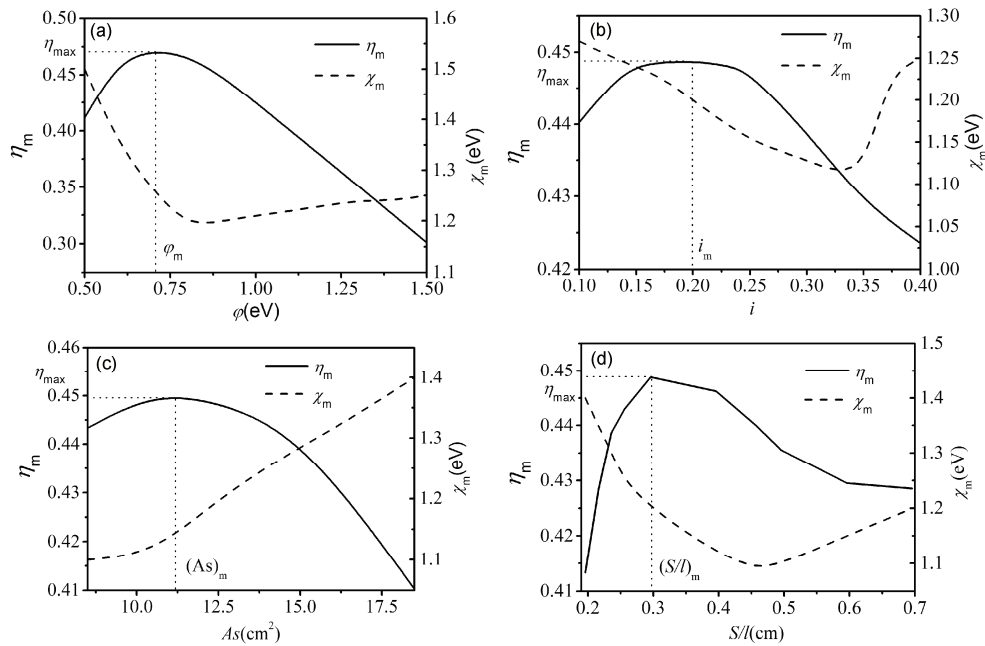


图5 混合系统的局域最大效率与电子亲和势的变化曲线

(a) 随 PETSC 阴极的功函数变化的曲线,  $i=0.2, A_s=12.5 \text{ cm}^2, S/l=0.296 \text{ cm}$ ; (b) 随 TEG 无量纲电流变化的曲线,  $\phi=0.9, A_s=12.5 \text{ cm}^2, S/l=0.296 \text{ cm}$ ; (c) 随 PETSC 面积变化的曲线,  $\phi=0.9, i=0.2, S/l=0.296 \text{ cm}$ ; (d) TEG 结构参数变化的曲线,  $\phi=0.9, i=0.2, A_s=12.5 \text{ cm}^2$

化取值范围如下:

$$(\chi_m)_{\min} \leq \chi_m \leq (\chi_m)_{\text{opt}}; \quad (29)$$

$$\phi_m \leq \phi \leq (\phi)_{(\chi_m)_{\min}}; \quad (30)$$

$$i_m \leq i \leq i_{(\chi_m)_{\min}}; \quad (31)$$

$$(A_s)_{(\chi_m)_{\min}} \leq A_s \leq (A_s)_m; \quad (32)$$

$$(S/l)_m \leq (S/l) \leq (S/l)_{(\chi_m)_{\min}}. \quad (33)$$

显然, (28)~(33)式提供了混合系统 6 个重要的优化判据, 利用它们选取相关参数, 可使混合太阳能发电系统运行于最佳区域, 从而获得较高的太阳能转换效率.

应用图 3(b)中的数据, 可以得到在不同高温端传热率下, 混合系统的最优效率随着低温端传热率的变化曲线, 如图 6 所示. 从图可以看出混合系统的最优效率随着高温端的传热率和低温端的传热率的增加而单调递增.

### 4.3 TEG 材料对 PETSC 阴极和阳极材料选择的影响

在混合能量系统中, 各子系统材料的合理选择对于混合系统效率的提高是至关重要的. 选定组成

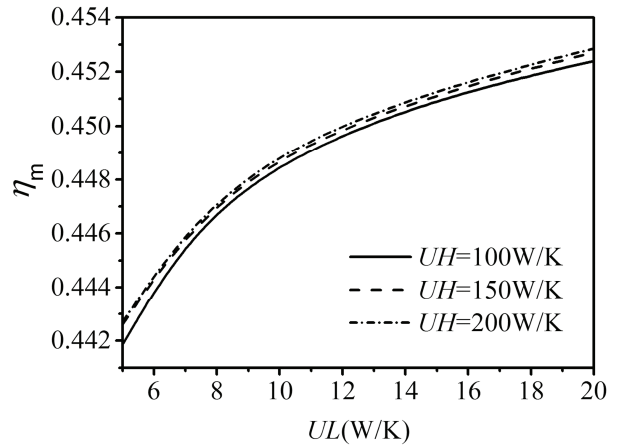


图6 混合效率最优值在不同高温传热率下随低温端传热率变化的曲线

$i=0.2; A_s=12.5 \text{ cm}^2; S/l=0.296 \text{ cm}$

TEG 的 p 型和 n 型半导体材料, 为使混合混合系统的能量转换效率最优, 则 PETSC 的阴极和阳极材料必须通过能量平衡方程关联与之相匹配, 反之亦然. 例如, 若 TEG 选择 3 种常用的半导体材料: (1) 材料 1, n 型和 p 型分别为  $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$  和  $\text{PbTe}:\text{Na}/\text{Ag}_2\text{Te}$ ; (2) 材料 2, n 型和 p 型分别为  $\text{Ag}_{0.86}\text{Pb}_{19+x}\text{SbTe}_{20}$  和  $\text{Ag}_{0.9}\text{Pb}_9\text{Sn}_9$

$Sb_{0.6}Te_{20}$ : (3) 材料 3, n 型和 p 型分别为 PbTe nano-composite 和 PbTe nano-composite. 应用(27)和(19)~(26)式, 通过数值计算, 可得对应于 3 种常用的不同 TEG 半导体材料, 混合系统的局域最优效率和对应的阴极最佳电子亲和势及最佳能隙随 PETSC 阳极功函数的变化曲线(图 7 和 8), 文献[14]中给出了 3 种常用 TEG 材料的塞贝克系数, 热传导率和电导率.

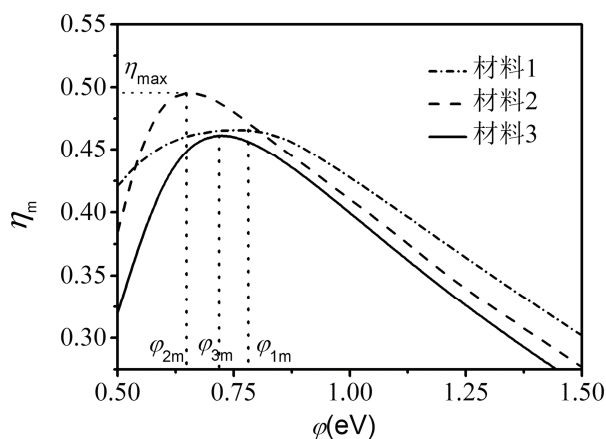


图 7 不同热电材料混合系统的局域优化效率随 PETSC 阳极功函数变化的曲线

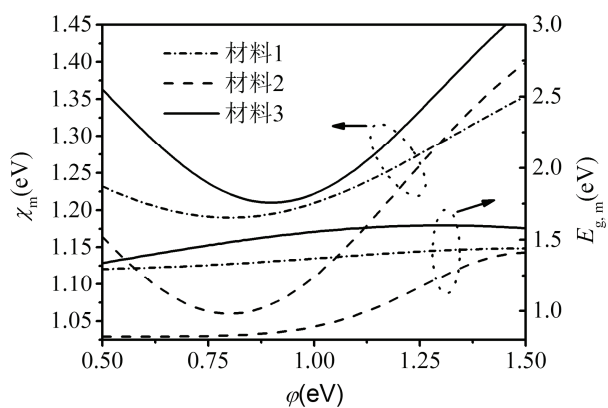


图 8 不同热电材料 PETSC 的最优阴极电子亲和势和能隙随阳极功函数变化的曲线

从图 7 可知, 对于 3 种不同的热电材料, 混合系统的优化效率随阳极功函数的增加均先增后减, 存在最大效率. 材料 2 的最大效率高于材料 1 和 3, 可达 49.1%. 与光增强热离子太阳能电池的最大效率相比, 混合系统的最大太阳能转换效率单一光增强热离子太阳能电池的效率相比可提高约 15%. 但材料 2 最大效率所对应的阳极功函数及最佳的电子亲和势和能隙均小于另外两种材料(图 8). 图 7 显示了 3 种常用热电材料所对应的 PETSC 阳极的最佳功函数均小于 1, 这表明为了获得较高的混合发电系统能量转换效率, 则应尽可能降低 PETSC 阳极材料的功函数. 对于一般金属材料, 其功函数都大于 1.5 eV, 因此, 选择材料 1 的热电材料, 混合系统可获得比其他两种材料高的能量转换效率.

## 5 结论

本文建立了一类包含多种热损失的 PETSC 与温差热发电器耦合而成的不可逆混合发电系统模型, 基于非平衡态热力学理论和各子系统之间的能量平衡方程, 导出了混合发电系统效率和功率的表达式及其关联方程, 以数值模拟和最优控制理论为手段, 研究混合发电系统性能的优化特性, 确定了混合发电系统的一些诸如能隙、电子亲和势、功函数、结构参数、器件面积等重要性能参数的优化区域. 在混合发电系统设计方面侧重于分析和研究材料选用和结构设计对系统优化性能的影响, 而对于混合发电系统工作运行方面则主要关注系统性能参数优化配置对混合发电系统太阳能转换效率的影响. 研究结果表明, 应用混合发电系统可有效提高太阳能转换效率, 同时光子增强热离子发射型太阳能电池阳极和阴极材料可供选择的范围更宽. 本文所得的结果可为光子增强热离子太阳能电池阴极和阳极材料的选择及废热的利用提供理论参考.

## 参考文献

- 魏静, 赵清, 李恒, 等. 钙钛矿太阳能电池: 光伏领域的新期望. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 801-821
- 赵杰, 曾一平. 新型高效太阳能电池研究进展. 物理, 2011, 40: 233-240
- Schwede J W, Bargatin I, Riley D C, et al. Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems. Nat Mater, 2010, 9: 762-767
- Schwede J W, Sarmiento T, Narasimhan V K, et al. Photon-enhanced thermionic emission from heterostructures with low interface recombination. Nat Commun, 2013, 4: 67-88



- 5 孟祥悦, 蒋礼, 舒春英, 等. 聚合物太阳能电池中富勒烯受体材料研究进展. 科学通报, 2012, 57: 3437–3449
- 6 袁育杰, 张楷亮, 魏臻, 等. n-i-p 微晶硅太阳能电池中 p 型掺杂层对其性能的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40: 1410–1415
- 7 艾斌, 张勇慧, 邓幼俊, 等. 外延晶体硅薄膜太阳能电池的器件模拟及性能优化的研究. 中国科学: 技术科学, 2012, 42: 1318–1329
- 8 Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells. *J Appl Phys*, 32: 510–519
- 9 Konig D, Casalenuovo K, Takeda Y, et al. Hot carrier solar cells: Principles, materials and design. *Physica E*, 2010, 42: 2862–2864
- 10 Segev G, Kribus A, Rosenwaks Y, et al. High performance isothermal photo-thermionic solar converters. *Sol Energ Mat Sol C*, 2013, 113: 114–123
- 11 Segev G, Rosenwaks Y, Kribus A. Efficiency of photon enhanced thermionic emission solar converters. *Sol Energ Mat Sol C*, 2012, 107: 125–130
- 12 Varpula A, Prunnila M. Diffusion-emission theory of photon enhanced thermionic emission solar energy harvesters. *J Appl Phys*, 2012, 112: 044506
- 13 Reck K, Hansen O. Thermodynamics of photon-enhanced thermionic emission solar cells. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 023902-4
- 14 Su S, Wang Y, Liu T, et al. Space charge effects on the maximum efficiency and parametric design of a photon-enhanced thermionic solar cell. *Sol Energ Mat Sol C*, 2014, 121: 137–143
- 15 Ito T, Cappelli M A. Optically pumped cesium plasma neutralization of space charge in photon-enhanced thermionic energy converters. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 213901
- 16 Su S, Wang Y, Wang J, et al. Material optimum choices and parametric design strategies of a photon-enhanced solar cell hybrid system. *Sol Energ Mat Sol C*, 2014, 128: 112–118
- 17 Segev G, Rosenwaks Y, Kribus A. Loss mechanisms and back surface field effect in photon enhanced thermionic emission converters. *J Appl Phys*, 2013, 114: 044505
- 18 Su S, Zhang H, Chen X, et al. Parametric optimum design of a photon-enhanced thermionic solar cell. *Sol Energ Mat Sol C*, 2013, 117: 219–224
- 19 Li J, Liu W, Zhao L, et al. High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Mater*, 2010, 2: 152–158
- 20 杨智敏, 廖天军, 林比宏. 固体氧化物燃料电池-温差热电混合系统的性能优化. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 569–580
- 21 Goldsmid H J, Giutronich J E, Kaila M M. Solar thermoelectric generation using bismuth telluride alloys. *Sol Energy*, 1980, 24: 435–440
- 22 Chen J, Yan Z, Wu L. The influence of Thomson effect on the maximum power output and maximum efficiency of a thermoelectric generator. *J Appl Phys*, 1996, 79: 8823–8828
- 23 Chen J, Schouten J A. Comment on “A new approach to optimum design in thermoelectric cooling systems”. *J Appl Phys*, 1997, 82: 6368–6369
- 24 Chen G. Theoretical efficiency of solar thermoelectric energy generators. *J Appl Phys*, 2011, 109: 104908
- 25 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
- 26 林比宏, 陈晓航, 陈金灿. 太阳能驱动半导体温差发电器性能参数的优化设计. 太阳能学报, 2006, 27: 1021–1026
- 27 Liao T, Lin B, Yang Z. Performance characteristics of a low concentrated photovoltaic-thermoelectric hybrid power generation device. *Int J Therm Sci*, 2014, 77: 158–164

## Parametric optimum design of an irreversible photon-enhanced thermionic emission solar cell hybrid system

LIN Jian<sup>1,2</sup>, YANG ZhiMin<sup>1,2</sup>, LIN BiHong<sup>1</sup> & HUANG ZhiFu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

<sup>2</sup> Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China

A class of an irreversible thermodynamic model of the hybrid power system consisting of a photon-enhanced thermionic emission solar cell (PETSC) and a thermoelectric generator (TEG) is established, in which some main irreversible losses existing real hybrid systems are taken into account. Based on equations of the energy balance between the solar cell and thermoelectric generator,

expressions for the power output and efficiency of the hybrid system are derived. By using the numerical calculation, influences of the cell area, the energy band gap and electron affinity of the cathode semiconductor materials, and the dimensionless current of the generator on the optimal performance of the hybrid system are analyzed in detail. Under the operating condition of maximum efficiency, the optimal values of some important performance parameters of the hybrid system, such as the energy band gap, electron affinity, area and dimensionless current, are given. The results obtained in this paper show that by using the hybrid system, the solar energy conversion efficiency can be increased by about 10% and the optimal value of the energy band gap for the PESTC of the hybrid system at maximum efficiency is smaller than that of the energy band gap for alone operating PESTC. All the results obtained in this article will provide some theoretical basis for the design and optimal operation of practical PETSC hybrid system.

**photon-enhanced thermionic solar cell, thermoelectric generator, hybrid system, performance characteristic, optimum analysis**

doi: 10.1360/N092015-00299