

DOI:10.19344/j.cnki.issn1671-5276.2026.03.027

热充电超级电容器异构电极数值仿真与结构设计

卞时刚

(南京航空航天大学 能源与动力学院,江苏 南京 210016)

摘要:采用多物理场数值仿真方法并结合恒流充放电测试原理,构建热充电超级电容器单粒径异构电极模型和梯度粒径异构电极模型,给出电场、浓度场、温度场分布结果,并进一步研究粒径大小、排布方式对离子传热传质过程和放电性能的影响。结果表明:随着电极有效物质颗粒粒径由 $15\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时,电极的倍率性能改善,放电容量提高;异构电极的排布方式对离子输运过程产生较大影响,当电极厚度相同时,梯度粒径设计比均匀粒径设计更有利于离子输运。

关键词:超级电容器;异构电极模型;结构设计;数值模拟

中图分类号:TP391.9 **文献标志码:**B **文章编号:**1671-5276(2026)03-0139-05

Numerical Simulation and Structural Design of Heterogeneous Electrodes for Thermal-Charging Supercapacitors

BIAN Shigang

(College of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Based on multiphysics numerical simulation and the principle of constant-current charge-discharge testing, a single-particle-size heterogeneous electrode model and a graded-particle-size heterogeneous electrode model for thermal-charging supercapacitors were established. The distributions of the electric field, concentration field, and temperature field were obtained. Furthermore, the effects of particle size and arrangement on ion heat/mass transfer and discharge performance were investigated. The results show that when the particle size of the active material in the electrode decreases from $15\text{ }\mu\text{m}$ to $5\text{ }\mu\text{m}$, the rate performance improves and the discharge capacity increases. The arrangement of the heterogeneous electrodes significantly influences ion transport. For the same electrode thickness, the graded-particle-size design is more favorable for ion transport than the uniform-particle-size design.

Keywords: supercapacitor; heterogeneous electrode model; structural design; numerical simulation

0 引言

随着化石能源的供给乏力,如何有效利用低品位余热资源成为改善能源问题的策略之一^[1]。最常见的余热利用方式是余热发电技术。其中,热充电超级电容器因具有良好的充放电速率、循环性能和稳定性而成为研究的热点。ZHAO 等^[2]利用双电层电容器的热充电性能获取了高达 10 mV/K 的电压,功率密度为 33.8 J/g 。BONETTI 等^[3]采用离子液体作为电解液,多孔碳作为电极,实现了 7 mV/K 的输出电位。KIM 等^[4]研究了一种平面型热电转换装置,其温度系数可达 9 mV/K 。

热充电超级电容器的主要组成包括正极、负极、电解质、隔膜、集流体和外接电路等,其利用热致离子迁移扩散来实现热电的转换,称为 Soret 效应。工作时,将阴极和阳极分别放置在两个不同

温度的电解液域中,随着温度的升高,阳离子由热端向冷端迁移,因此产生浓度差,浓度差的存在又抑制了阳离子的移动,最终在电场、温度场和浓度场的控制下形成平衡,并由于两侧表面电荷密度的差异产生电势差。热充电超级电容器是一种新型的热电转换装置,可以实现高效稳定的能源供给,因而其具有良好的应用前景。

多孔电极结构是影响热充电超级电容器内部传热传质和热电转换的关键。由于多孔电极具有复杂的孔隙分布和曲折的传质通道,热充电超级电容器中多孔电极的真实结构往往很难在建模中被完整还原。因此,近年来的许多研究都将异构电极进行均质化处理,并利用等效参数法分析了微观尺度下异构电极内部的传热传质过程。然而,文献中很少报道描述微观尺度下多孔电极在真实结构中的离子输运和能量转换。为了克服这

作者简介:卞时刚(1998—),男,江苏无锡人,硕士研究生,研究方向为热电转换,biانشigang@nuaa.edu.cn。

一难题,本文通过建立异构电极数值理论模型,分析不同均质化电极几何结构(单粒径、梯度粒径)中的离子传质过程,进而总结出粒径尺寸、粒径分布对离子传热传质和电化学性能的影响规律。

1 研究对象和数值方法

1.1 模型描述

图 1 显示了超级电容器的单粒径异构电极(single particle-size heterogeneous electrode, SPS)几何三维结构单元模型。由文献[5]可知,异构电极有效颗粒的半径范围为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。在相邻球体交接处,出现的点接触可能会导致无法求解的问题,常用的解决方法包括将相切点视作球体直径 $16\% \sim 20\%$ 短柱棒或相邻球体间局部重叠等^[6]。为了避免出现上述问题,本文在建模时取两球相切时大球直径的 10% 作为重叠部分。其中,记最靠近集流体的有效电极颗粒层的半径均为 R_{p_1} ,记远离集流体的颗粒层半径分别为 R_{p_2} 、 $R_{p_3} \cdots R_{p_12}$ 。

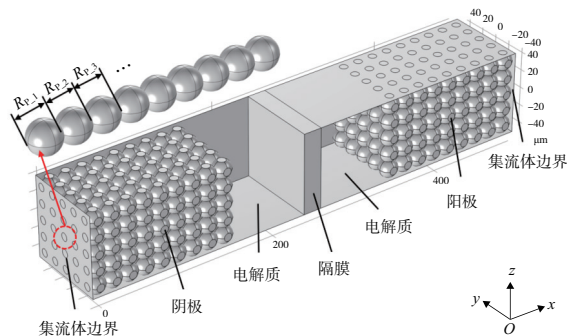


图 1 超级电容器单粒径异构电极 (SPS) 几何结构单元

根据表 1 数据,通过改变有效电极颗粒层的半径大小和梯度变化方向,由 SPS 模型衍生出的 2 种梯度粒径异构电极模型,分别记为 GPS-I、GPS-II。其中 GPS-I 粒径采用了公差为 $0.5 \mu\text{m}$ 的等差数列变化,GPS-II 则采用与 GPS-I 模型相反的梯度变化方向。

表 1 电极颗粒层的半径大小和梯度变化方向 单位: μm

颗粒半径	模型		
	SPS	GPS-I	GPS-II
Rp_1	10	10.0	4.5
Rp_2	10	9.5	5.0
Rp_3	10	9.0	5.5

续表 1

颗粒半径	模型		
	SPS	GPS-I	GPS-II
Rp_4	10	8.5	6.0
Rp_5	10	8.0	6.5
Rp_6	10	7.5	7.0
Rp_7	10	7.0	7.5
Rp_8	10	6.5	8.0
Rp_9	10	6.0	8.5
Rp_10	-	5.5	9.0
Rp_11	-	5.0	9.5
Rp_12	-	4.5	10.0

1.2 控制方程与边界条件

为求解热充电超级电容器异构电极模型单元的浓度、电势和温度场分布,本文由 Soret 效应修正后的 Nernst-Planck 方程、Fick 扩散定律方程、能量守恒方程和电荷守恒方程耦合控制^[7]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla N_i = 0 \quad (1)$$

$$N_i = -D_i \nabla c_i + \frac{i_l t_+}{F} - \frac{F}{RT} z_i c_i D_i \nabla \varphi_l - \frac{2D_i \alpha_i c_i}{T} \nabla T \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_{i,s}}{\partial t} = \nabla (D_{i,s} \nabla c_{i,s}) \quad (3)$$

$$\nabla (-\sigma \nabla \varphi) = 0 \quad (4)$$

$$\nabla (-k \nabla T) = 0 \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (6)$$

式中: D_i 为液相求解域内离子 i 的自扩散系数; c_i 为液相求解域内离子 i 的浓度; z_i 为离子 i 的电荷; R 为理想气体常数,其值为 $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; α_i 为离子 i 的 Soret 系数; T 为工作温度;下标 s 表示固相求解域。

除上述控制方程外,图 2 显示了热充电超级电容器异构电极模型不考虑来自相邻特征单元的影响,在电化学、化学物质传递、传热模块中分别设置为绝缘、无通量、热绝缘边界条件。在阴极和集流体处分别设置接地和高温壁面边界,在阳极和集流体处分别设置电位和低温壁面边界。

1.3 模型参数

表 2 显示了数值计算中所涉及的模型参数。

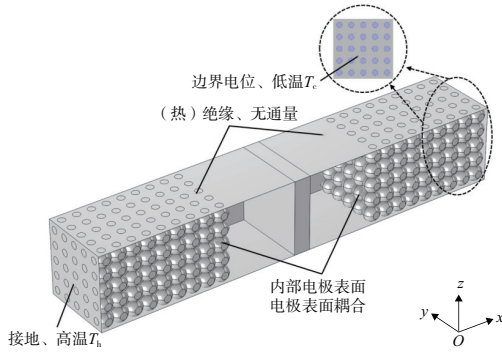


图2 热充电超级电容器模型单元的边界条件

表2 数值模型仿真参数

参数	数值
单元高度 $H/\mu\text{m}$	90
单元厚度 $D/\mu\text{m}$	90
单元宽度 $W/\mu\text{m}$	506
隔膜宽度 $W_s/\mu\text{m}$	20
初始浓度 $c_{\text{init}}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	1 000
双电层电容 $C_{\text{dl}}/(\text{F}/\text{m}^2)$	0.2
1C 充电电流 i_{1C}/A	$2.859\ 4\times 10^{-8}$
放电倍率 C	2
液相导热系数 $k_l/(\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	0.4
液相恒压热容 $c/(\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}))$	1 810
电解液密度 $\rho/(\text{kg}/\text{m}^3)$	1 006
高温壁面 T_h/K	348.15
低温壁面 T_c/K	298.15

2 网格独立性分析和模型验证

本文利用软件 COMSOL6.1 对上述控制方程和定解条件进行求解,选取 6 种不同尺寸的网格进行网格独立性分析,其中 Mesh-1—Mesh-6 的最大网格单元参数分别设置为 96.1、75.9、50.6、40.5、27.8 和 17.7。图 3 显示了不同网格参数配置对负极表面平均固态锂浓度和温度的影响规律。当采用 Mesh-4 时,负极表面锂浓度和温度的

数值变化已经不再明显。因此,选择 Mesh-4 作为网格求解设置,单元总数为 298 109。

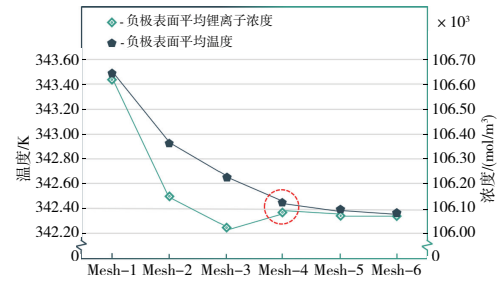


图3 不同网格负极表面平均固态锂浓度和温度

图 4 显示了本文使用的数值模拟模型与已发表文献的数据对比。在相同条件下,将本文算例与文献[8]实验结果、文献[9]仿真结果的放电曲线进行比较,结果表明本文模型有较高的适用性和可靠性。

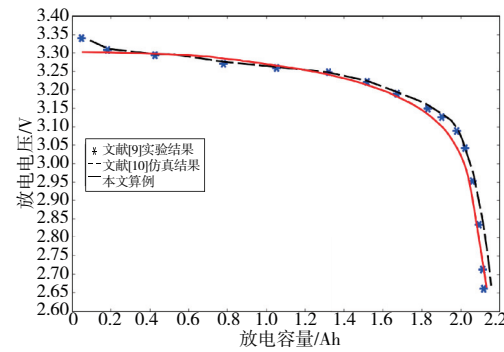


图4 本文使用的数值模拟与已发表文献的数据对比

3 结果与讨论

3.1 电场、浓度场、温度场分布特性

本文选取 LiPF_6 作为电解液、 Li_xC_6 作为阴极有效颗粒材料、 LiMn_2O_4 (LMO) 作为阳极有效颗粒材料进行求解。图 5(a)、图 5(b)、图 5(c) 分别显示了求解单元的温度场分布、锂盐浓度分布和电位分布。

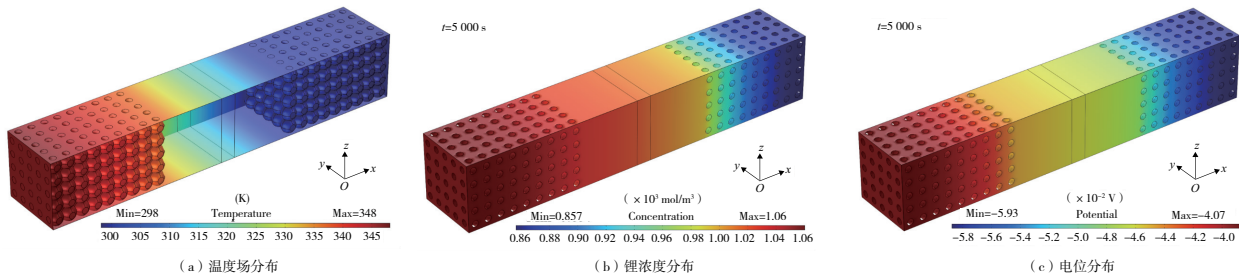


图5 超级电容器温度场、锂盐浓度、电位分布

图 5(a) 表明负极域内存在温度梯度而正极域内的温度保持一致。图 5(b) 显示了固液两相域内浓度梯度, 这是因为该区域内存在双电层电容、电极反应等电化学过程。图 5(c) 显示了电位分布: 电势由负极侧向正极侧降低, 固液界面处由于双电层电容、电极反应作用明显而存在较大的电位差, 近集流体处保持稳定的电位分布。在微观上可以解释为阴离子由于阳离子和电极固态锂的吸引而产生稳定浓度分布。

不同时刻电极域内固态锂浓度分布变化如图 6 所示。

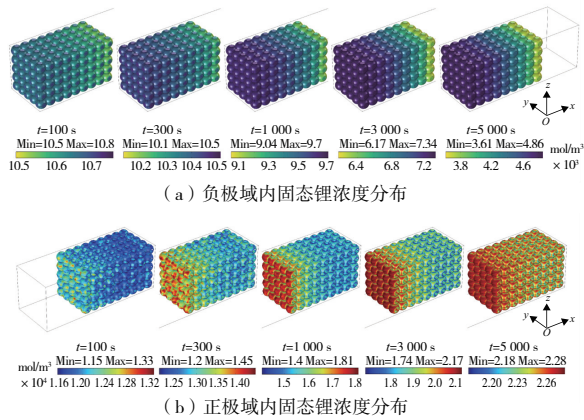


图 6 不同时刻电极域内固态锂浓度分布变化

图 6(a)、图 6(b) 分别显示了不同时刻电域内固态锂浓度分布变化情况。图 6 表明: 在某一时刻, 负极固态锂浓度由负极向正极逐渐减小, 靠近电解质域的锂离子在温度场的作用下更容易向正极发生扩散、电迁移和热致扩散。同一时刻, 正极域内固态锂浓度变化较大, 当 $t=100$ s 时, 固态锂浓度分布比较均匀; $t=300$ s 时, 正极固液界面的锂离子浓度逐渐增加。从整个放电过程来看, 负极域内固态锂浓度随时间逐渐减小, 通过传质流失的锂离子在正极固液界面处聚集堆积, 并逐渐向正极内部扩散。

3.2 电极粒径大小对放电性能的影响

图 7 显示了电极颗粒层的半径大小分别取 $5\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ 和 $20\ \mu\text{m}$ 时, 单粒径异构电极 (SPS) 模型的恒流放电曲线。当粒径由 $15\ \mu\text{m}$ 减小到 $5\ \mu\text{m}$ 时, 电极的倍率性能增大, 放电容量越高。这是由于电极-电解质界面处能够给双电层的提供更大的接触表面, 促进了电荷转移。当粒径为 $20\ \mu\text{m}$ 时, 较大的电极颗粒间隙也可以提供更小的传质阻力。

图 8 显示了粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 时电解质、电极锂浓

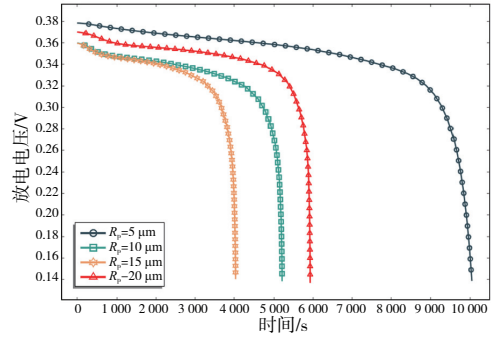


图 7 不同粒径异构电极 (SPS) 模型恒流放电曲线

度切面分布情况。电极内部的固态锂浓度由表面沿着径向递减, 有着明显的浓度梯度。随着电荷转移, 电解质中锂离子逐步嵌入固相电极中, 使得 $t=4000$ s 时比初始时刻的固相锂浓度更高, 但由于传质阻力增大, 故电解质锂离子只有在更小粒径模型中才能嵌入电极内部, 从而达到更佳的倍率性能。

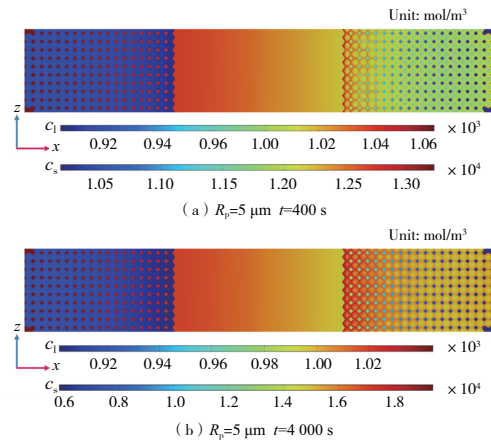
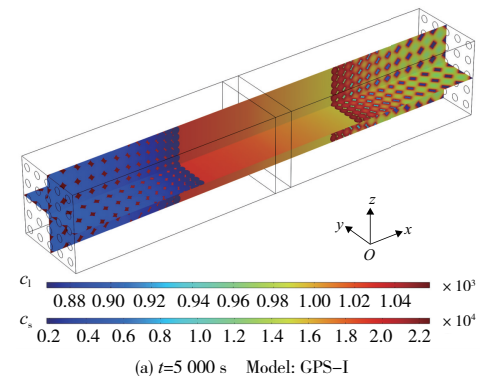


图 8 电解质、电极锂浓度分布随时间的变化

3.3 梯度粒径异构电极排布方式优化设计

为了进一步探究更有利于锂离子传质过程的异构电极排布方式, 图 9 显示了梯度粒径异构电极模型 (GPS-I、GPS-II) 的液相、固相锂浓度分布。



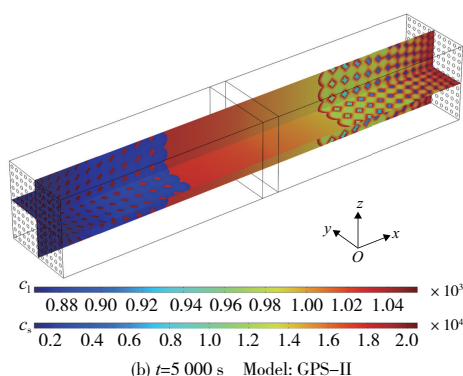


图9 梯度粒径异构模型中的液相、固相锂浓度分布

由图9可知,采用GPS-I模型时,正极锂离子嵌入程度有了明显的加深,这体现在两方面:1)电解质液相锂离子不仅仅聚集在正极-电解质界面处,而且沿着 x 轴向集流体处发生输运;2)对于每个电极颗粒而言,大颗粒内部固相锂浓度总是小于同一位置处较小颗粒,靠近正极-电解质界面处的颗粒几乎被完全嵌入。原因是电极粒径沿着 x 轴递减,此时电解质液相锂离子更容易在传质距离短、阻力小的小电极颗粒中发生嵌入/脱出;另外不同大小的颗粒比均匀颗粒提供更大的孔道也是促进扩散的重要原因。采用GPS-II模型时,正极高浓度区由近隔膜侧向集流体侧发生转移,离子浓度分布也更加趋于均匀。

4 结语

本文围绕热充电超级电容器异构电极数值模型进行了电极结构设计与优化,具体结论如下:

1)随着电极粒径由 $15\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $5\text{ }\mu\text{m}$ 时,电极的倍率性能增大,放电容量越高;当电极粒径大小为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时,过大的电极颗粒间隙也可以在空间尺度上为电荷转移提供更小的传质阻力。合理的设计电极粒径并优化排布方式是改善倍率性能的重要策略。

2)当采用梯度粒径异构电极GPS-I时,同一时刻正极处的锂离子嵌入程度有了明显的加深;在GPS-II模型中,整个求解域内的离子浓度分布更加区域均匀。当电极厚度相同时,梯度粒径设计比均匀粒径设计更有利于离子输运。

参考文献:

- [1] 王克武,何乃昌. 一种新型高效旋膜除氧器及余热循环利用技术的研发[J]. 机械制造与自动化,2012,41(5):182-183.
- [2] ZHAO D, WANG H, KHAN Z U, et al. Ionic thermoelectric supercapacitors [J]. Energy & Environmental Science,2016,9(4):1450-1457.
- [3] BONETTI M, NAKAMAE S, ROGER M, et al. Huge Seebeck coefficients in nonaqueous electrolytes[J]. The Journal of Chemical Physics,2011,134(11):114513.
- [4] KIM S L, HSU J H, YU C. Intercalated graphene oxide for flexible and practically large thermoelectric voltage generation and simultaneous energy storage [J]. Nano Energy,2018,48:582-589.
- [5] 李妮檉,胡广地,李雨生. 电池热管理系统散热结构的设计和仿真[J]. 机械制造与自动化,2020,49(3):90-93,97.
- [6] BU S S, YANG J, ZHOU M, et al. On contact point modifications for forced convective heat transfer analysis in a structured packed bed of spheres [J]. Nuclear Engineering and Design,2014,270:21-33.
- [7] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 3版. 北京:科学出版社,2002.
- [8] YE Y H, SHI Y X, TAY A A O. Electro-thermal cycle life model for lithium iron phosphate battery[J]. Journal of Power Sources,2012,217:509-518.
- [9] 许于,陈怡沁,周静红,等. LiFePO_4 锂离子电池的数值模拟:正极材料颗粒粒径的影响[J]. 化工学报,2020,71(2):821-830.

收稿日期:2024-02-26