مجله مهندسی مکانیک مدرس، دی 1395، دوره 16، شماره 10، ص‌ص 384-392

ماهنامه علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir

بررسی تاثیر ضخامت و تخلخل الکترودها بر روی عملکرد ابرخازن الکتروشیمیایی

علی قربانی کشکولی[1]، قاسم اکبری[2*]

1- مربی، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین، قزوین
2- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین، قزوین
* قزوین، صندوق پستی 34185-1416، g.akbari@qiau.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل
دریافت: 22 خرداد 1395
پذیرش: 04 شهریور 1395
ارائه در سایت: 01 آبان 1395

کلید واژگان:
مدل‌سازی ابرخازن دولایه
ظرفیت مخصوص
انرژی مخصوص
توان مخصوص
تخلخل

چکیده

ابرخازن‌های الکتروشیمیایی انرژی را در میدان الکتریکی تشکیل شده در دو لایه الکتروشیمیایی در مرز الکترود-الکترولیت ذخیره می‌کنند. استفاده از الکترودهای با سطح تماس بالا در ابرخازن، منجر به افزایش بسیار زیاد ظرفیت ذخیره انرژی آن‌ها در مقایسه با خازن معمولی می‌شود. مطالعه حاضر یک مدل ریاضی به‌منظور بررسی اثر ضخامت و تخلخل الکترودها بر روی عملکرد ابرخازن دولایه ارائه می‌نماید. این مدل برمبنای معادلات بقای اجزا برای گونه‌های محلول و بقای بار الکتریکی در الکتروشیمی ابرخازن می‌باشد و فرضیات معمول مانند غلظت یکنواخت در طول سلول و ظرفیت مخصوص مستقل از ولتاژ در مدل حاضر در نظر گرفته نشده است. مدل حاضر قادر به پیش‌بینی با دقت منحنی ولتاژ دشارژ ابرخازن در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد و قابلیت به‌کارگیری در بررسی اثر پارمترهای ساختاری بر روی عملکرد ابرخازن را دارد. نتایج به‌دست آمده برای شرایط کارکرد در نظر گرفته شده در مطالعه حاضر نشان می‌دهد که استفاده از الکترود با ضخامت بیشتر در محدوده 45 تا 70 میکرومتر، باعث افزایش ظرفیت مخصوص ابرخازن می‌شود، در صورتی‌که افزایش ضخامت الکترود بیش از 70 میکرومتر، موجب کاهش ظرفیت مخصوص می‌گردد. استفاده از الکترودهای با تخلخل بیشتر نیز موجب افزایش ظرفیت مخصوص ابرخازن می‌شود، به صورتی که اگر تخلخل الکترود دو برابر شود، ظرفیت مخصوص تقریبا 5 درصد افزایش می‌یابد.

Effect of electrode thickness and porosity on the performance of double-layer supercapacitor

Ali Ghorbani Kashkooli, Ghasem Akbari*

Mechanical Engineering Department, Qazvin Branch Islamic Azad University, Qazvin, Iran
* P.O.B. 34185-1416, Qazvin, Iran, g.akbari@qiau.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 11 June 2016
Accepted 25 August 2016
Available Online 22 October 2016

Keywords:
Double-layer supercapacitor modeling
specific capacitance
specific energy
specific power
porosity

ABSTRACT

Electrochemical supercapacitors store energy in the electric field formed at the interface of electrode/electrolyte in the electrochemical double layer. Compared to conventional capacitors, using high surface area electrodes results in the extremely large capacitance in supercapacitors. A mathematical model has been developed to investigate the effect of electrode thickness and porosity on the performance of double-layer supercapacitor. The model is based on the conservation of species and charge governing equations. This model drops the common simplifying assumptions of concentrations uniformity and capacitance independence of voltage in supercapacitors models. The model can predict the experimental data of cell voltage with high accuracy and is used to examine the effect of utilizing different electrode thicknesses and porosities on the performance. In the design and operation condition of supercapacitor considered here, specific capacitance increases as electrode thickness increases for electrode thicknesses from 70 to 90 micrometer and decreases as electrode thickness exceeds 90 micrometer. Employing more porous electrodes enhances specific capacitance. The amount of increment is such that if the electrode porosity is doubled, specific capacitance increases by approximately 5%.

1- مقدمه

وجود خاصیت‌هایی مانند فراهم نمودن توان بالا و همچنین طول عمر زیاد ابرخازن‌های دولایه[1] (به دلیل ذات برگشت‌پذیر مکانیزم ذخیره انرژی در آن‌ها) باعث شده است که این تکنولوژی در پژوهش‌های اخیر مورد توجه خاصی قرار گیرد [2,1]. از جمله کاربرد ابرخازن‌ها می‌توان به تامین توان لازم در سیستم‌های شروع- پایان[2] سریع، سیستم‌های توان پشتیبان در کامپیوترها و باز کردن سریع درب‌های خروج اضطراری در هواپیماها اشاره نمود. اما مهمترین کاربرد ابرخازن‌ها در حال حاضر در خودروهای هیبریدی بوده که توان لازم برای شتاب گرفتن سریع خودرو و امکان بازیابی انرژی را از سیستم‌های بازیاب ترمز خودرو فراهم می‌نماید [3].

[1] Double-layer Supercapacitors

[2] Start-Stop

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:
A. Ghorbani Kashkooli, Gh. Akbari, Effect of electrode thickness and porosity on the performance of double-layer supercapacitor, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 10, pp. 384-392, 2016 (in Persian)

به‌منظور شبیه‌سازی عملکرد ابرخازن‌ها، مدل ریاضی مناسبی نیاز است که بتواند خصوصیات الکتروشمیایی آن‌ها را طی شارژ/دشارژ توصیف نماید. بسیاری از مدل‌هایی که به منظور توصیف عملکرد ابرخازن‌ها پیشنهاد شده‌اند، مدل مدار معادل الکتریکی می‌باشند [5,4]. اجزای مدار الکتریکی معادل (مقاومت‌ها و خازن‌ها) معمولا از طریق برازش داده‌های آزمایشگاهی تعیین می‌شوند [4]. اگرچه انرژی و توان مخصوص ابرخازن‌ها توسط این مدل‌ها به درستی پیش‌بینی می‌شوند، اما آن‌ها عموما توانایی ارتباط دادن ویژگی‌های مدار معادل به خواص فیزیکی خازن الکتروشیمیایی را ندارند. دسته دیگری از مدل‌ها با وارد نمودن ساختار غیرهمگن الکترودها در مدل‌سازی خازن الکتروشیمیایی، به حل معادله اصلاح شده پواسون-بولتزمن[1] برای پتانسیل الکتریکی در الکترولیت می‌پردازند [7,6]. در این مدل‌ها فرض می‌شود که پتانسیل الکتریکی و غلظت یون‌ها به وضعیت تعادل رسیده است و حالت پایدار در ابرخازن برقرار است [9,8]. با استفاده از این دسته از مدل‌ها، امکان بررسی تاثیر ساختارهای بسیار ریز الکترود نظیر شکل و ساختار هندسی[2] حفره‌ها بر روی سطح ذخیره بار الکتریکی و ظرفیت الکترودها به وجود می‌آید [10]. اگرچه این دسته از مدل‌ها قابلیت پیش‌بینی صحیح ظرفیت خازن را دارند؛ اما همانند مدار معادل، نمی‌توانند فرآیندهای الکتروشیمیایی انتقال جرم و تشکیل/اضمحلال خازن دولایه (که در طول زمان شارژ/دشارژ در الکترودهای ابرخازن اتفاق می‌افتد) را شبیه‌سازی کنند. بدین منظور، دسته سوم از مدل‌ها که بر اساس معادلات انتقال جرم و پایستاری بار الکتریکی می‌باشند، مورد استفاده قرار می‌گیرند [12,11]. این مدل‌ها قابلیت شبیه‌سازی پدیده‌های انتقال نظیر نفوذ[3] و مهاجرت[4] یون‌ها در محیط متخلخل و ذخیره بار الکتریکی در دو لایه الکتریکی در مرز الکترود/الکترولیت را دارند [13]. به علاوه، این مدل‌ها قادر به پیش‌بینی عملکرد ابرخازن‌ها بر اساس انرژی مخصوص و توان مخصوص هستند و برای کنکاش در خصوص استفاده از پارامترهای ساختاری مختلف بر روی عملکرد ابرخازن‌ها، مناسب می‌باشند [14] .

اولین مدل برای جذب یون‌های موجود در الکترولیت به سمت محیط متخلخل الکترود توسط جانسون و نیومن ارائه شد [15]. با فرض غلظت یکنواخت در طول سلول و صرفنظر از وابستگی ظرفیت خازن به پتانسیل الکتریکی، دان و نیومن [16] یک جواب تحلیلی برای آن معادلات در طول زمان شارژ خازن الکتروشیمیایی استخراج کردند. به علاوه، آن‌ها بیشینه انرژی مخصوص موجود در ابرخازن را با بهینه نمودن ضخامت الکترود، تخلخل[5] و ولتاژ نهایی برای دشارژ (در حالت جریان ثابت و توان ثابت) ارائه نمودند. اسرینیواسان و ویدنر [17] نیز با بدست آوردن حل تحلیلی معادلات دیفرانسیل حاکم، در مورد اهمیت مقاومت الکتریکی و یونی در طراحی ابرخازن مطالعه نمودند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که با تغییر پارامترهای ساختاری طراحی نظیر ضخامت الکترودها، رابطه معکوسی میان دانسیته انرژی و دانسیته توان وجود دارد که با زیاد شدن یکی از آن‌ها، دیگری کاهش می‌یابد. حل تحلیلی این محققین همچنین برای مطالعه تاثیر پارامترهای ساختاری بر حرارت تولید شده در ابرخازن در چرخه شارژ و دشارژ مورد استفاده قرار گرفته است. لین و همکاران [18] تاثیر ترکیب مواد الکترود و ساختار حفره‌ها را بر عملکرد ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. در مدل آن‌ها برای اولین بار فرض غلظت غیریکنواخت در طول سلول در نظر گرفته شده است و در نتیجه معادلات دیفرانسیل مشتقات جزئی حاکم به معادلات دیفرانسیل معمولی قابل کاهش نبوده و حل آن‌ها نیازمند روش‌های عددی می‌باشد. نتایج بدست آمده توسط این محققین نشان می‌دهد که تاثیر غلظت متغیر بر صحت پروفیل ولتاژ سلول برای الکترودهای حاوی هیدروس اکسیدروتنیوم ($RuO_2\,xH_2O$) تا 25 درصد می‌باشد. این مدل همچنین برای مقایسه عملکرد خازن‌هایی با الکترود ساخته شده از کربن‌های فعال و تاثیر تغییر مقدار کربن موجود بر روی عملکرد خازن‌های الکتروشیمیایی نیز مورد استفاده قرار گرفته است. ماداباتولا و گوپتا [19] مدل ابرخازن خود را بر اساس معادلات انتقال کاتیون‌ها و آنیون‌ها و براساس غلظت متغیر یون‌ها و الکترولیت بیان نمودند. نتایج آن‌ها با عملکرد ابرخازن آزمایشگاهی طی فرایند دشارژ و استراحت سلول انطباق کامل را نشان می‌دهد. به علاوه، آن‌ها با استفاده از مدل خود ضرورت استفاده از مدل دو بعدی را مورد تحقیق قرار داده‌اند. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که برای خازن الکتروشیمیایی، ضرورتی برای به‌کارگیری مدل دو بعدی وجود ندارد و استفاده از مدل یک بعدی جهت پیش‌بینی عملکرد سلول کافی است.

در مطالعه حاضر، فیزیک حاکم بر الکتروشیمی ابرخازن (با غلظت متغیر در طول سلول) براساس معادلات انتقال جرم و پایستاری بار الکتریکی برای ابرخازن الکتریکی دولایه ارائه شده‌اند. مدل پیشنهاد شده امکان مطالعه ولتاژ سلول، غلظت الکترولیت و اضمحلال خازن الکتروشیمیایی را در طول فرایند دشارژ (برای دانسیته‌های مختلف جریان) فراهم می‌نماید. به‌علاوه با به‌کارگیری این مدل، ولتاژ سلول و انرژی و توان مخصوص با دقت بالایی در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی پیش‌بینی می‌شوند. جهت حل معادلات حاکم از نرم‌افزار کامسول مالتی فیزیکز[6] ویرایش 5 استفاده شده است. تاثیر پارامترهای ساختاری مختلف همچون ضخامت و تخلخل الکترود بر روی عملکرد ابرخازن مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج حاصل شده می‌تواند در طراحی بهینه ابرخازن برای کاربردهای عملی مورد استفاده قرار گیرد.

2- معادلات حاکم جهت شبیه‌سازی ابرخازن دولایه

معادلات ریاضی مورد استفاده برای شبیه‌سازی ابرخازن الکتریکی دو لایه در ادامه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای این منظور، معادلات انتقال جرم و پایستاری بار الکتریکی برای هر یک از اجزای تشکیل دهنده سلول ابرخازن بیان می‌شوند. این اجزا در "شکل 1" نشان داده شده‌اند و عبارتند از دو

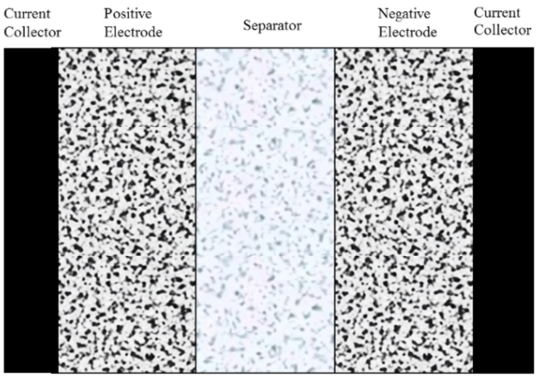


Fig. 1 Different parts of a supercapacitor; white and black spots in the electrode represent pores and activated carbon, respectively

شکل 1 اجزای مختلف یک ابرخازن؛ نقاط سفید و سیاه در الکترودها به ترتیب حفره‌ها و کربن فعال شده را نشان می‌دهند.

[1] modified Poissan-Boltzman
[2] morphology
[3] diffusion
[4] migration
[5] porosity
[6] Comsol Multiphysics®

الکترود متخلخل از جنس کربن فعال شده و یک جداکننده[1] که یون‌ها را از خود عبور می‌دهد، ولی اجازه عبور الکترون را نمی‌دهد. الکترولیت‌ها با توجه به تعداد یون‌هایی که در نتیجه تجزیه آنها در حلال ایجاد می‌شوند، به دو دسته متقارن[2] و نامتقارن[3] تقسیم می‌شوند. الکترولیت‌هایی با تعداد برابر کاتیون و آنیون، الکترولیت متقارن نامیده می‌شوند. در مدل‌سازی مطالعه حاضر فرض شده است که الکترولیت محلول غلیظ نامتقارن از اسید سولفوریک بوده که در آب به دو پروتون H^+ و یک یون منفی سولفات SO_4^{2-} تجزیه می‌شود[19]. از مقاومت الکتریکی جمع‌کننده جریان[4] نیز به‌دلیل ضریب هدایت الکتریکی بالای آن صرف‌نظر شده است.

2-1- قانون بقای اجزا

معادله بقای اجزا برای گونه j (بار مثبت یا منفی- کاتیون یا آنیون) حل شده در یک محلول بصورت زیر بیان می‌شود [20]:

$$\frac{\partial(\varepsilon c_j)}{\partial t} = -\frac{\partial(\dot{N}''_{x,j})}{\partial x} + R_j \tag{1}$$

که $\dot{N}''_{x,j}$ فلاکس انتقال جرم گونه j شامل نفوذ، جابجایی و مهاجرت بوده و R_j نیز جمله مربوط به خازن دولایه می‌باشد. با صرف‌نظر از انتقال جرم جابجایی، فلاکس مربوط به گونه j عبارتست از:

$$\dot{N}''_{x,j} = -D_{\text{eff}}\frac{\partial c_j}{\partial x} + \frac{t_j^0}{z_j F} i_2 \quad \text{(برای بار مثبت یا منفی)} \tag{2}$$

$$\dot{N}''_{x,0} = -D_{\text{eff}}\frac{\partial c_0}{\partial x} \quad \text{(برای حلال)} \tag{3}$$

با استفاده از روابط بین غلظت الکترولیت، یون‌ها و حلال $\left(c = \frac{c_+}{\nu_+} = \frac{c_-}{\nu_-}\right)$، معادله بقای جرم بصورت زیر قابل بیان است:

$$\varepsilon\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\text{eff}}\frac{\partial c}{\partial x}\right) = -\left(\frac{t_j^0}{\upsilon_j z_j F}\right)\frac{\partial i_2}{\partial x} \tag{4}$$

که ν_j ضریب تجزیه گونه j بوده و z_j نیز تعداد بار یون jام می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد، در مطالعه حاضر اسید سولفوریک بعنوان الکترولیت نامتقارن در نظر گرفته شده است. الکترولیت نامتقارن (یا الکترولیت 2-1) هنگام تجزیه به دو کاتیون و یک آنیون تجزیه می‌شود $(\upsilon_+ = 2, \upsilon_- = 1)$ [19]، در صورتی که الکترولیت متقارن (یا الکترولیت 1-1) به یک کاتیون و یک آنیون تجزیه می‌گردد. ضریب پخش[5] گونه‌های مختلف در محیط‌های متخلخل تابعی از تخلخل الکترودها و جداکننده بوده و به‌صورت زیر بیان می‌شود [21,20]:

$$D_j = D_{j0}\varepsilon^{1.5} \quad \text{(برای بار مثبت یا منفی در الکترود)}$$
$$D_j = D_{j0}\varepsilon_{\text{sep}}^{1.5} \quad \text{(برای بار مثبت یا منفی در جداکننده)} \tag{5}$$

که زیرنویس 0 مربوط به ضریب پخش هر گونه در حلال فاقد تخلخل می‌باشد. ضریب انتقال کاتیون‌ها نیز از رابطه (6) به‌دست می‌آید:

$$t_+ = 1 - t_- = \frac{z_+ D_+}{z_+ D_+ - z_- D_-} \tag{6}$$

با استفاده از تئوری محلول‌های غلیظ [19,16]، ضریب پخش الکترولیت در حجم محلول عبارتست از:

$$D_0 = \frac{D_{+0}D_{-0}(z_+ - z_-)}{z_+ D_{+0} - z_- D_{-0}} \tag{7}$$

و در نتیجه ضریب پخش الکترولیت در الکترودها و جداکننده نیز از روابط زیر بدست می‌آید:

$$D_{\text{eff}} = D_0\varepsilon^{1.5} \quad \text{(در الکترود)}$$
$$D_{\text{sep}} = D_0\varepsilon_{\text{sep}}^{1.5} \quad \text{(در جداکننده)} \tag{8}$$

2-2- قانون بقای بار الکتریکی

دانسیته جریان در الکترولیت نامتقارن را می‌توان با استفاده از تئوری محلول‌های غلیظ به‌صورت زیر بیان نمود (قانون اهم برای محلول) [19,16]:

$$i_2 = -k\frac{\partial\phi_2}{\partial x} - \upsilon_+ z_+ F\varepsilon(D_+ - D_-)\frac{\partial c}{\partial x} \tag{9}$$

هدایت‌پذیری الکترولیت در حجم محلول با استفاده از ضرایب پخش گونه‌ها قابل محاسبه است [20]:

$$\kappa_0 = \frac{F^2 c\,(z_+{}^2\nu_+ D_{+0} + z_-{}^2\nu_- D_{-0})}{RT} \tag{10}$$

که این کمیت در محیط‌های متخلخل نیز توسط روابط زیر محاسبه می‌شود:

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa_0\varepsilon^{1.5} \quad \text{(در الکترود)}$$
$$\kappa_{\text{sep}} = \kappa_0\varepsilon_{\text{sep}}^{1.5} \quad \text{(در جداکننده)} \tag{11}$$

قانون اهم در محیط جامد را نیز می‌توان به‌صورت زیر بیان نمود:

$$i_1 = -\sigma\frac{\partial\phi_1}{\partial x} \tag{12}$$

که σ هدایت‌پذیری الکترود جامد می‌باشد.

در الکتروشیمی فرض بر این است که بار الکتریکی کلی محلول در هر نقطه خنثی است. با استفاده از این فرضیه، قانون بقای جرم به‌صورت زیر بیان می‌شود [16, 19, 22]:

$$\frac{\partial i_1}{\partial x} + \frac{\partial i_2}{\partial x} = 0 \tag{13}$$

که در الکترودهای متخلخل رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{\partial i_2}{\partial x} = S_{\text{d}}C_{\text{d}}\frac{\partial(\phi_1 - \phi_2)}{\partial t} \tag{14}$$

سمت راست معادله بالا نشان‌دهنده میزان بار الکتریکی ذخیره شده در خازن دولایه با ظرفیت C_{d} و سطح تبادل بار مرزی S_{d} می‌باشد.

2-3- شرایط مرزی و اولیه

با حل چهار معادله بقای جرم (معادله 4) ، قانون اهم در محلول (معادله 9)، قانون اهم در الکترود جامد (معادله 12) و قانون پایستاری بار الکتریکی (معادله 14) می‌توان چهار مجهول موجود در این معادلات، یعنی غلظت الکترولیت c، پتانسیل الکتریکی در محیط جامد ϕ_1، پتانسیل الکتریکی در محلول ϕ_2 و دانسیته جریان در محلول i_2 را محاسبه نمود. این معادلات برای قسمت‌های مختلف یک ابرخازن شامل الکترودهای مثبت و منفی و جداکننده در جدول 1 خلاصه شده‌اند. همچنین، شرایط مرزی و اولیه لازم برای حل معادلات جدول 1، در جدول 2 ارائه شده‌اند.

لازم به ذکر است شرایط مرزی بین نواحی برای غلظت الکترولیت و پتانسیل الکتریکی در الکترولیت به‌صورت پیوسته در نظر گرفته می‌شود، که با توجه به عدم تغییر ناگهانی آن‌ها در مرز، فرض مناسبی است:

$$\varepsilon\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=l_{\text{pos}}^-} = \left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=l_{\text{pos}}^+}, \varepsilon\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right|_{x=l_{\text{pos}}^-} = \left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right|_{x=l_{\text{pos}}^+} \tag{15}$$

شرط مرزی برای پتانسیل الکتریکی در فاز جامد بصورت:

$$\left.\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\right|_{x=l_{\text{pos}}} = 0 \tag{16}$$

در نظر گرفته شده است، زیرا در مرز بین الکترود و جداکننده، دانسیته جریان کاملا از طریق حرکت یون‌ها تامین می‌شود، که در این شرایط $i_2 = I$ است. با توجه به برقراری رابطه زیر، شرط مرزی (16) برای فاز جامد بدست

[1] separator
[2] symmetric
[3] asymmetric
[4] current collector
[5] diffusivity

Table 1 Governing equations for simulation of supercapacitor

جدول 1 معادلات حاکم برای شبیه‌سازی یک ابرخازن الکتریکی دولایه

اجزای سلول	معادلات حاکم
الکترود مثبت	$\varepsilon\frac{\partial c}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon D\frac{\partial c}{\partial x}\right)=-\left(\frac{t_+^0}{\upsilon_+ z_+ F}\right)\frac{\partial i_2}{\partial x}$ $i_2=-\kappa\frac{\partial\phi_2}{\partial x}-\upsilon_+ z_+ F\varepsilon(D_+-D_-)\frac{\partial c}{\partial x}$ $i_2-\sigma\frac{\partial\phi_1}{\partial x}-I=0$ $\frac{\partial i_2}{\partial x}=S_{\mathrm{d}}C_{\mathrm{d}}\frac{\partial(\phi_1-\phi_2)}{\partial t}$
جداکننده	$\varepsilon\frac{\partial c}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon D\frac{\partial c}{\partial x}\right)=0$ $i_2=-\kappa\frac{\partial\phi_2}{\partial x}-\upsilon_+ z_+ F\varepsilon(D_+-D_-)\frac{\partial c}{\partial x}$ $\phi_1=0$ $i_2=I$
الکترود منفی	$\varepsilon\frac{\partial c}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon D\frac{\partial c}{\partial x}\right)=-\left(\frac{t_-^0}{\upsilon_- z_- F}\right)\frac{\partial i_2}{\partial x}$ $i_2=-\kappa\frac{\partial\phi_2}{\partial x}-\upsilon_+ z_+ F\varepsilon(D_+-D_-)\frac{\partial c}{\partial x}$ $i_2-\sigma\frac{\partial\phi_1}{\partial x}-I=0$ $\frac{\partial i_2}{\partial x}=S_{\mathrm{d}}C_{\mathrm{d}}\frac{\partial(\phi_1-\phi_2)}{\partial t}$

می‌آید.

$$i_2-\sigma\frac{\partial\phi_1}{\partial x}-I=0 \tag{17}$$

بحث بالا در مورد مرز بین الکترود منفی و جداکننده نیز صدق می‌کند.

3- نتایج

معادلات حاکم بر مدل ارائه شده در جدول 1 با استفاده از ماژول ریاضی[1] (برای حل معادلات دیفرانسیل مشتقات جزیی) در نرم‌افزار کامسول مالتی فیزیکز[2] حل شده‌اند و از یک مدل یک بعدی بدین منظور استفاده شده است. کامسول یک نرم‌افزار شبیه‌سازی برای مسایل دارای چند فیزیک مختلف براساس روش المان محدود می‌باشد. کامسول دارای سه الگوریتم برای حل مسائل غیر دائم می‌باشد: پاردیسو[3]، مامپس[4] و اسپولز[5]. تمامی این حلگرها بر مبنای روش جداسازی بالامثلثی، پایین مثلثی[6] می‌باشند و به جواب یکسانی برای یک مسئله المان محدود خوش‌رفتار می‌رسند. لذا از نظر دقت حل برای چنین مسائلی، تفاوتی مابین آن‌ها وجود ندارد. تنها تفاوت بین حلگرهای ذکر شده مربوط به سرعت رسیدن به جواب نهایی می‌باشد، که پاردیسو سریع‌ترین و اسپولز کندترین می‌باشد. با توجه به محدودیت سرعت پردازش موجود، در شبیه‌سازی حاضر از حلگر پاردیسو به‌دلیل سرعت بالاتر استفاده شده است. آستانه خطای نسبی[7]، 10^{-5}و آستانه خطای مطلق[8]، 10^{-4} در نظر گرفته شده است. اندازه سلول‌های محاسباتی ایجاد شده در نرم‌افزار کامسول براساس حالت بسیار ریز[9] به تعداد 102 المان در یک بعد می‌باشد.

پارامترهای فیزیکی به‌کار رفته برای حل معادلات حاکم در جدول 3

[1] PDE module
[2] Comsol Multiphysics®
[3] Parallel Direct Sparse Solver Interface (PARDISO)
[4] Multifrontal Massively Parallel Sparse direct Solver (MUMPS)
[5] Sparse Object Oriented Linear Equations Solver (SPOOLS)
[6] LU decomposition
[7] Relative tolerance
[8] Absolute tolerance
[9] Extremely fine

Table 2 Initial and boundary conditions for equations presented in table 1

جدول 2 شرایط اولیه و مرزی مربوط به معادلات ارائه شده در جدول 1

اجزای سلول	شرایط مرزی	شرایط اولیه
الکترود مثبت	$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right\|_{x=0}=0$ $\varepsilon\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}^-}=\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}^+}$ $\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right\|_{x=0}=0$ $\varepsilon\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}^-}=\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}^+}$ $\left.\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}}=0$ $\left.\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\right\|_{x=0}=-\frac{I}{\sigma}$	$c\|_{t=0}=c_{\mathrm{init}}$ $\phi_1=0.7$ $\phi_2=0$
جداکننده	$\varepsilon\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}+l_{\mathrm{sep}}^-}=\varepsilon\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}+l_{\mathrm{sep}}^+}$ $\varepsilon\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}+l_{\mathrm{sep}}^-}=\varepsilon\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}+l_{\mathrm{sep}}^+}$	$c\|_{t=0}=c_{\mathrm{init}}$ $\phi_2=0$
الکترود منفی	$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right\|_{x=l}=0,\quad \phi_1\|_{x=l}=0$ $\left.\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\right\|_{x=l_{\mathrm{pos}}+l_{\mathrm{sep}}}=0$ $\left.\frac{\partial\phi_1}{\partial x}\right\|_{x=l}=\frac{I}{\sigma}$ $\left.\frac{\partial\phi_2}{\partial x}\right\|_{x=l}=0$	$c\|_{t=0}=c_{\mathrm{init}}$ $\phi_1=0$ $\phi_2=0$

معرفی شده‌اند. در شبیه‌سازی انجام شده فرض شده است که سلول ابرخازن دولایه دارای ولتاژ اولیه 0.7 ولت است و سپس ابرخازن تا صفر ولت دشارژ می‌شود. به منظور تایید صحت مدل موجود و حل انجام شده، ولتاژ بدست آمده از حل عددی برای ابرخازن با نتایج آزمایشگاهی ارائه شده توسط یون و همکاران [24] مقایسه شده است و نتیجه این مقایسه در "شکل 2" قابل مشاهده می‌باشد. همان‌طور که مشخص است، در طول دشارژ ابرخازن، میانگین خطای نسبی بین بین ولتاژ محاسبه شده برمبنای معادلات حاکم و داده‌های آزمایشگاهی برابر 2 درصد می‌باشد. بیشترین مقدار خطای نسبی در حدود 8 درصد به‌دست آمده است.

"شکل 3" پروفیل‌های مختلف دشارژ گالوانی سلول ابرخازن را برای دانسیته‌های مختلف جریان نشان می‌دهد. پروفیل ولتاژ یک ابرخازن دارای دو رفتار خازنی و اهمی می‌باشد. افت ناگهانی ولتاژ در ابتدای دشارژ ابرخازن نشان دهنده رفتار خازنی است که با افزایش دانسیته جریان دشارژ، تاثیر شدیدتری بر روی شیب نمودار ولتاژ در ابتدای زمان دشارژ می‌گذارد (بخش (ب) شکل 3). دنباله رفتار خازنی نمودار ولتاژ بیان‌گر قسمت اهمی پروفیل ولتاژ است که در آن ولتاژ سلول بصورت خطی در طول زمان دشارژ کاهش می‌یابد. این کاهش در اثر تغییرات مقاومت الکتریکی الکترولیت ایجاد می‌شود. همان‌گونه که در "شکل 3" مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان مود خازنی رفتار جریان قوی‌تر از مود مقاومتی آن می‌شود.

"شکل 4" تغییرات غلظت الکترولیت در طول سلول ابرخازن را در زمان‌های مختلف فرایند دشارژ برای I=2 A/cm^2 نشان می‌دهد. بخش (الف)

Table 3 List of parameters used in the model

جدول 3 فهرست پارامترهای به‌کار رفته در مدل

پارامتر	واحد	الکترود منفی	جداکننده	الکترود مثبت
		بخش/ مقدار		
ε	–	0.25 [14]	–	0.25 [14]
ε_{sep}	–	–	0.7 [23]	–
S_d	cm^2/cm^3	2.1×10^7 [24]	–	2.1×10^7 [24]
C_{dl}	F/cm^2	9.3×10^{-6} [مفروض]	–	9.3×10^{-6} [مفروض]
I	A/cm^2	-	–	0.05 [24]
L	µm	45 [24]	[مفروض] 45	45 [24]
ρ_{etd}	g/cm^3	1.47 [24]		1.47 [24]
ρ_e	g/cm^3	1.19 [مفروض]		
ρ_{PbSO_4}	g/cm^3	6.3		
σ	S/cm	0.59 [24]		
C_{init}	mol/m^3	2000 [24]		
D_{+0}	cm^2/s	9.312×10^{-5} [20]		
D_{-0}	cm^2/s	1.065×10^{-5} [20]		
t_+^0	–	0.81 [محاسبه شده]		
T	K	298.15 [19]		

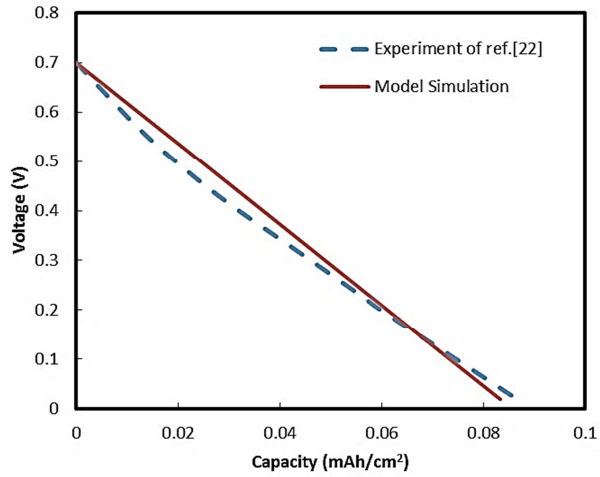
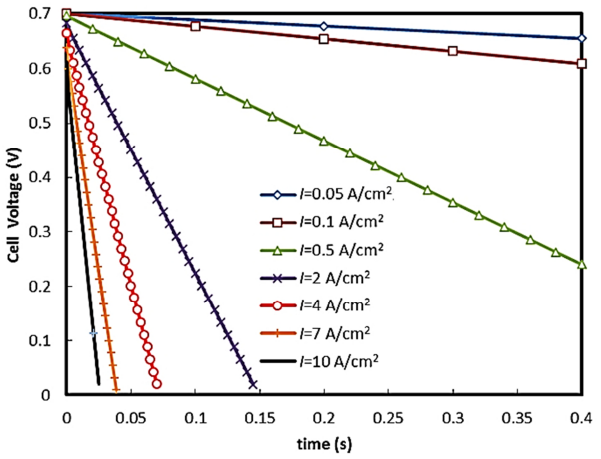


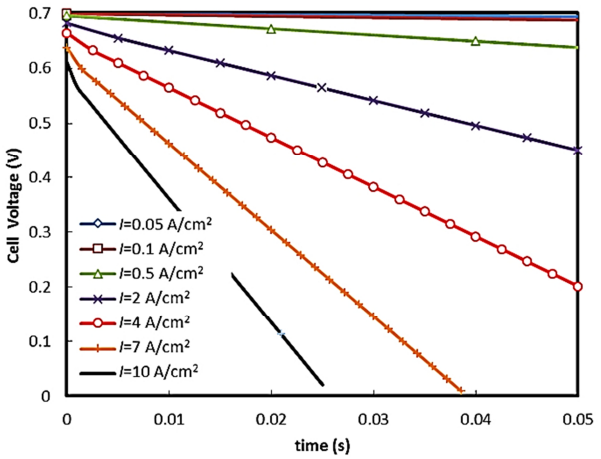
Fig 2 Comparison of the model simulation and experimental data during supercapacitor discharge at I=0.05 A/cm^2

شکل 2 مقایسه پروفیل ولتاژ محاسبه شده از حل عددی معادلات حاکم با نتایج آزمایشگاهی در طول دشارژ ابرخازن در I=0.05 A/cm^2

مربوط به زمان دشارژ و بخش (ب) مربوط به وضعیت استراحت بعد از دشارژ می‌باشد. مقدار حداکثر غلظت در الکترود مثبت حداقل 10 درصد بیشتر از این مقدار در الکترود منفی است. این اختلاف به دلیل بیشتر بودن ضریب پخش کاتیون هیدروژن مثبت ($D_{H^+} = 9.312 \times 10^{-5}\,cm^2/s$) در مقایسه با ضریب پخش آنیون سولفات ($D_{SO_4^{2-}} = 1.065 \times 10^{-5}\,cm^2/s$) می‌باشد [20]. در هر نقطه از محلول، شرایط خنثی بودن بار الکتریکی برقرار است و برای برقراری این وضعیت لازم است کاتیون‌های H^+ آزاد شده در قطب منفی به سمت الکترود مثبت و آنیون‌های SO_4^{2-} آزاد شده در قطب مثبت به سمت الکترود منفی حرکت کنند. با توجه به ضرایب پخش ذکر شده، کاتیون هیدروژن مثبت در حال حرکت به سمت الکترود مثبت نسبت به آنیون SO_4^{2-} آزاد شده در حال حرکت به سمت الکترود منفی، سریع‌تر مهاجرت می‌کند. در نتیجه، مقدار بیشینه نمودار غلظت اسید سولفوریک در



(a) (الف)



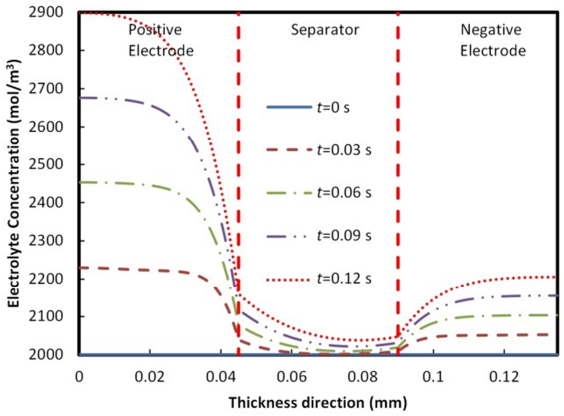
(b) (ب)

Fig 3 Discharge profile of supercapacitor at different rates during (a) total discharge time (b) first 0.05 seconds of discharge time

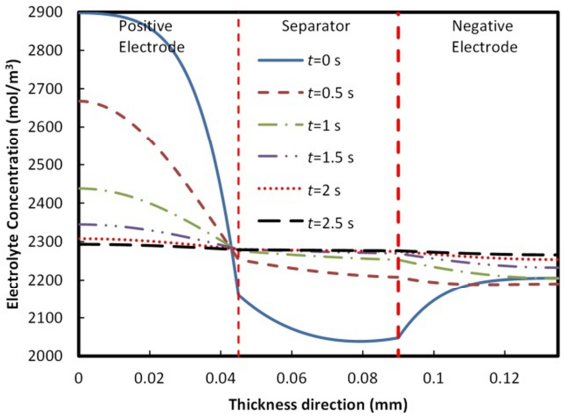
شکل 3 منحنی دشارژ ابرخازن برای دانسیته‌های مختلف جریان در طول (الف) زمان دشارژ؛ (ب) 0.05 ثانیه اول زمان دشارژ

قطب مثبت بالاتر از این مقدار در قطب منفی می‌باشد. نکته دیگری که با توجه به بخش (الف) "شکل 4" مشخص می‌شود، افزایش میانگین غلظت الکترولیت در طول زمان دشارژ ابرخازن می‌باشد. دلیل این امر اضافه شدن یون‌های ذخیره شده در الکترودهای شارژ شده اولیه در طول دشارژ به کل محلول است. در حالت اولیه، ابرخازن دارای شارژ اولیه 0.7 ولت است که این مقدار معادل بار الکتریکی ذخیره شده در دو لایه الکتریکی مجاور هر الکترود می‌باشد (H^+ در الکترود منفی و SO_4^{2-} در الکترود مثبت). با شروع فرایند دشارژ، این بارهای الکتریکی از دو لایه مجاور هر الکترود خارج شده و وارد حجم محلول می‌شوند. اثر این فرایند، افزایش غلظت الکترولیت با گذشت زمان می‌باشد. اگر بعد از رسیدن ولتاژ سلول به صفر ولت، ابرخازن در حالت استراحت رها شود، الکترولیت در نتیجه نفوذ یون‌ها به حالت تعادل باز می‌گردد و غلظت میانگین حاصل برابر 2.278 مول بر لیتر خواهد بود (بخش (ب) از شکل 4).

غلظت الکترولیت در زمان دشارژ کامل (ولتاژ صفر) در دانسیته‌های مختلف جریان در "شکل 5" نشان داده شده است. همانطور که مشخص است با افزایش دانسیته جریان، گرادیان غلظت الکترولیت در طول سلول ابرخازن افزایش می‌یابد. بنابراین، فرض غلظت یکنواخت در دانسیته‌های



(a) (الف)



(b) (ب)

Fig 4 Electrolyte concentration across the supercapacitor at I=2 A/cm^2 during (a) discharge time (b) at rest after discharging

شکل 4 غلظت الکترولیت در قسمت‌های مختلف ابرخازن برای I=2 A/cm^2: الف) درطول زمان دشارژ؛ ب) در حالت استراحت بعد از دشارژ

بالای جریان می‌تواند باعث ایجاد خطای قابل ملاحظه‌ای در شبیه‌سازی شود و لازم است معادلات انتقال جرم (جدول 1) بدون لحاظ نمودن این فرض حل شوند. در شرایط دشارژهای طولانی‌تر، که با دانسیته‌های کمتر جریان متناظر هستند، فرض غلظت یکنواخت صحیح می‌باشد و می‌توان از حل‌های تحلیلی ارائه شده با دقت مناسبی استفاده نمود [14].

مدل ارائه شده برای ابرخازن قابلیت پیش‌بینی عملکرد سلول را برای دانسیته‌های مختلف جریان دارد. در بخش‌های بعدی از مدل ارائه شده به منظور تعیین اثر پارامترهای ساختاری مختلف بر روی عملکرد ابرخازن استفاده شده است. این پارامترها شامل ضخامت و تخلخل الکترودها می‌باشند. در تمام شبیه‌سازی‌های بعدی فرض شده است که ابرخازن از 0.7 ولت تا صفر ولت دشارژ شده است.

3-1- اثر ضخامت الکترود

"شکل 6" ظرفیت مخصوص را به ازای واحد سطح و نیز واحد جرم سلول ابرخازن برای ضخامت‌های مختلف الکترود و دانسیته‌های متفاوت جریان نشان می‌دهد. همان‌گونه که در بخش (الف) شکل نشان داده شده است، با افزایش ضخامت الکترود، ظرفیت مخصوص بر واحد سطح سلول افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع، وجود الکترولیت بیشتر در حفره‌های الکترودهای

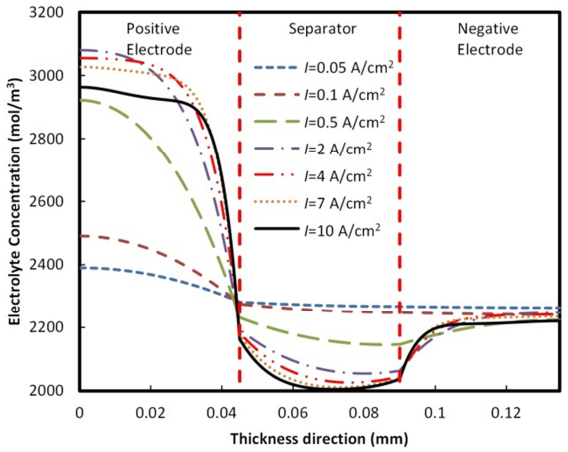


Fig. 5 Electrolyte concentration variations across the supercapacitor during discharge at various rates

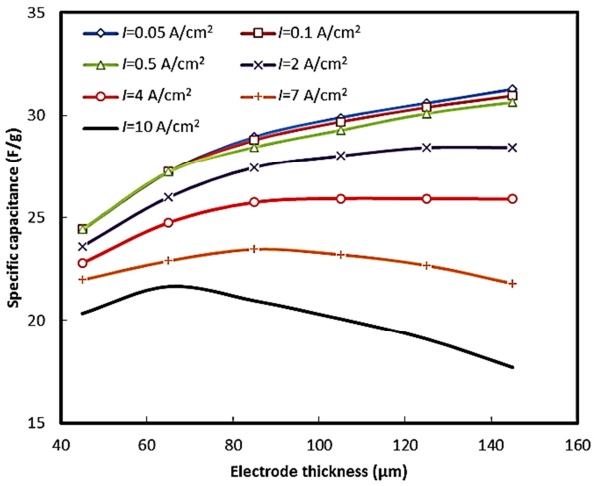
شکل 5 تغییرات غلظت الکترولیت در قسمت‌های مختلف ابرخازن در فرایند دشارژ کامل با نرخ‌های مختلف دشارژ

ضخیم‌تر با تخلخل یکسان می‌باشد. در نتیجه توانایی ذخیره بار الکتریکی در دو لایه مجاور الکترودها بالا می‌رود. به علاوه، بخش (الف) "شکل 6" نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت الکترود در دانسیته‌های پایین جریان، میانگین ظرفیت مخصوص با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. به عنوان مثال در شرایطی که دانسیته جریان برابر I=0.5 A/cm^2 است، اگر ضخامت الکترود دو برابر شود (از 60 میکرومتر تا 120 میکرومتر)، ظرفیت مخصوص بر واحد سطح نیز دو برابر می‌شود. در حالی که در شرایط دانسیته I=10 A/cm^2، دو برابر نمودن ضخامت الکترود باعث افزایش 50 درصدی ظرفیت مخصوص بر واحد سطح می‌شود.

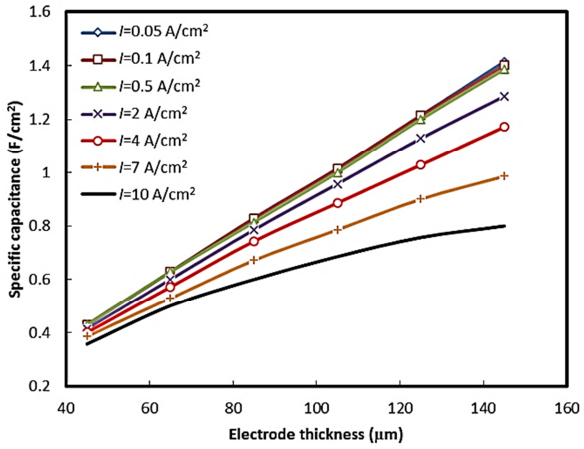
بخش (ب) "شکل 6" نشان می‌دهد که افزایش ضخامت الکترود در شرایط دانسیته پایین جریان باعث افزایش ظرفیت مخصوص بر واحد جرم می‌شود. به‌عنوان مثال اگر ضخامت الکترود دو برابر شود (از 45 میکرومتر تا 90 میکرومتر)، ظرفیت مخصوص بر واحد جرم 18 درصد افزایش می‌یابد. در شرایط دانسیته بالای جریان، تغییرات ظرفیت مخصوص با ضخامت الکترود یکنوا نیست. بطوری که برای ضخامت‌های کمتر از 70 تا 90 میکرومتر، با افزایش ضخامت الکترود ظرفیت مخصوص واحد جرم افزایش می‌یابد، اما برای ضخامت‌های بالاتر از این محدوده، افزایش ضخامت باعث کاهش ظرفیت مخصوص می‌شود. این تغییر رفتار و کاهش ظرفیت به واسطه دشارژ ناموثر و غیریکنواخت ابرخازن می‌باشد. البته دشارژ ناموثر در تمام مقادیر دانسیته جریان اتفاق می‌افتد، اما تاثیر شدیدتر آن در دانسیته‌های بالا باعث ایجاد رفتار معکوس میان ضخامت الکترود و ظرفیت ابرخازن می‌شود [17].

3-2- اثر تخلخل الکترود

"شکل 7" ظرفیت مخصوص ابرخازن را بر واحد سطح و جرم برای الکترودهایی با تخلخل متفاوت و در دانسیته‌های مختلف جریان نشان می‌دهد. سایر پارامترهای ساختاری همچون قبل ثابت نگه داشته شده‌اند. برای دشارژهای آهسته و یا دانسیته‌های جریان کمتر از I=0.5 A/cm^2، ظرفیت مخصوص به‌صورت مستقل از دانسیته جریان رفتار می‌کند (منحنی‌های مربوط به این موارد بر منحنی‌های مربوط به I=0.5 A/cm^2 منطبقند و در نتیجه در "شکل 7" نشان داده نشده‌اند). با توجه به بخش (الف) "شکل 7" مشخص است که با تغییر تخلخل در دانسیته ثابت جریان،



(a) (الف)



(b) (ب)

Fig 6 Specific capacity per (a) unit area (b) per unit mass for different electrode thicknesses at various discharge rates

شکل 6 ظرفیت مخصوص به ازای الف) واحد سطح ب) واحد جرم سلول ابرخازن برای ضخامت‌های مختلف الکترود و دانسیته‌های متفاوت جریان

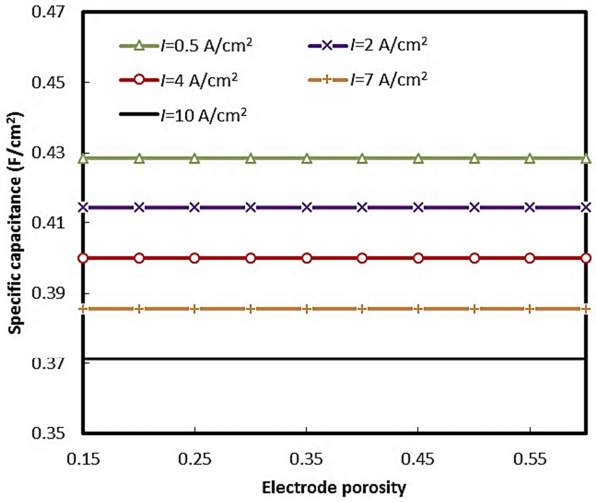
ظرفیت مخصوص بر واحد سطح تغییر نمی‌کند. در مقابل بخش (ب) شکل نشان می‌دهد که با افزایش تخلخل در دانسیته ثابت جریان، ظرفیت مخصوص بر واحد جرم افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع را می‌توان افزایش حجم حفره‌های حاوی الکترولیت و دانسیته کمتر الکترولیت نسبت به کربن فاز جامد دانست که به تبع آن جرم سلول به ازای واحد سطح کاهش و ظرفیت مخصوص افزایش می‌یابد.

"شکل 8" تغییرات غلظت الکترولیت را برای بخش‌های مختلف ابرخازن در لحظه دشارژ کامل نشان می‌دهد. منحنی‌های ارائه شده مربوط به دانسیته جریان I=2 A/cm^2 و تخلخل‌های مختلف الکترود می‌باشند. براساس نتایج بدست آمده، الکترودهای با تخلخل کمتر دارای الکترولیت غلیظ‌تری در لحظه دشارژ کامل هستند. دلیل این امر این است که الکترودهای دارای تخلخل کمتر، حفره‌های کمتری در سطح برای تشکیل دو لایه الکتریکی دارند، لذا به بار الکتریکی بیشتری برای تامین شرط اولیه ولتاژ شارژ 0.7 ولت نیاز دارند. در این شرایط، بار الکتریکی اضافی بیشتری در طول زمان دشارژ به حجم محلول اضافه شده و باعث افزایش میانگین غلظت در سلول می‌شود. اگر الکترودها بعد از دشارژ به حالت استراحت رها شوند، مقدار غلظت میانگین آن‌ها برای تخلخل‌های 0.15 و 0.45 به ترتیب برابر 2.64 و 2.21 مول بر لیتر می‌شود. اختلاف 0.43 مول بر لیتر موجود به دلیل بیشتر بودن یون‌های مثبت و منفی لازم در الکترودهای دارای تخلخل 0.15 برای شروع فرایند دشارژ می‌باشد.

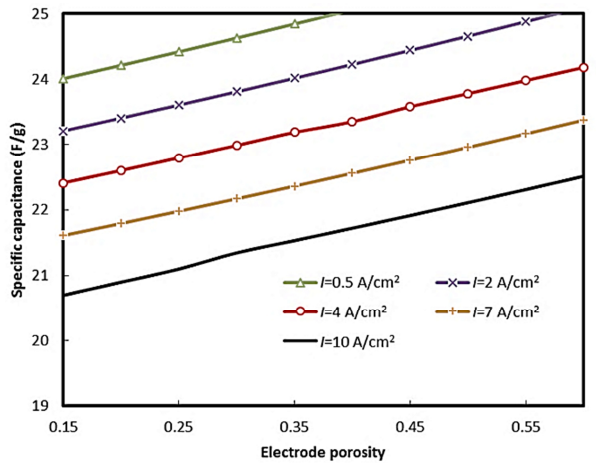
4- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، یک مدل ریاضی به منظور پیش‌بینی عملکرد ابرخازن‌ها معرفی گردید. در این مدل، فرض متداول و ساده‌کننده یکنواختی غلظت الکترولیت در طول سلول در نظر گرفته نشده و شبیه‌سازی انجام شده برمبنای معادله انتقال جرم برای غلظت الکترولیت می‌باشد. مقایسه منحنی ولتاژ سلول محاسبه شده در مقایسه با داده‌های تجربی بیان‌گر صحت شبیه‌سازی انجام شده است. به‌منظور بررسی عملکرد ابرخازن‌ها و تعیین شرایط بهینه آن، تاثیر پارامترهای مختلف ساختاری بر عملکرد سلول مورد مطالعه قرار گرفته است.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در شرایط دانسیته پایین جریان، استفاده از الکترودهای ضخیم‌تر باعث افزایش ظرفیت مخصوص بر واحد جرم می‌شود، در حالی که در دانسیته‌های بالای جریان، یک رفتار دوگانه ایجاد



(a) (الف)



(b) (ب)

Fig. 7 Specific capacity per (a) unit area (b) per unit mass for different electrode porosities at various discharge rates

شکل 7 ظرفیت مخصوص به ازای الف) واحد سطح، ب) واحد جرم سلول ابرخازن برای تخلخل‌های مختلف الکترود و دانسیته‌های مختلف جریان

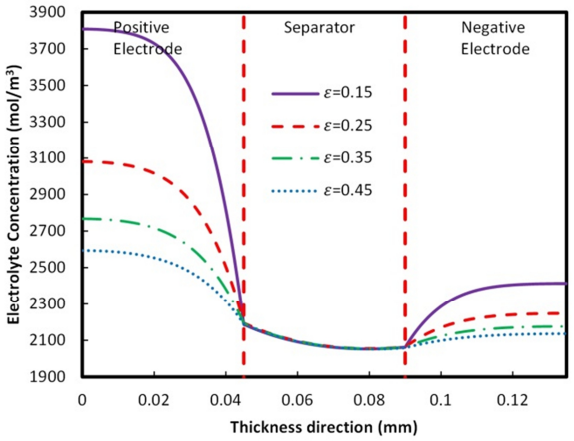


Fig. 8 Electrolyte concentration variations across the supercapacitor during discharge at various rates at the end of discharge

شکل 8 تغییرات غلظت الکترولیت در قسمت‌های مختلف ابرخازن در زمان دشارژ کامل به ازای مقادیر مختلف تخلخل

می‌شود. در این حالت چنانچه ضخامت الکترود کمتر از 70 تا 90 میکرومتر باشد، استفاده از الکترودهای ضخیم‌تر به افزایش ظرفیت منجر می‌شود، اما برای ضخامت‌های بیشتر از این محدوده، استفاده از الکترودهای ضخیم‌تر باعث کاهش ظرفیت مخصوص می‌شود. از سوی دیگر به دلیل کمتر بودن مقدار جرم بر واحد سطح در الکترود متخلخل‌تر، افزایش تخلخل منجر به افزایش ظرفیت مخصوص بر واحد جرم سلول می‌شود.

5- فهرست علائم

c	غلظت الکترولیت ($mol\ m^{-3}$)
Cd	ظرفیت دولایه الکتریکی ($F\ m^{-2}$)
D	ضریب نفوذ ($m^2\ s^{-1}$)
E	انرژی مخصوص ($Wh\ kg^{-1}$)
F	ثابت فارادی ($96487\ (C\ mol^{-1})$)
i	دانسیته جریان الکتریکی ($A\ m^{-2}$)
I	دانسیته جریان کل اعمال شده در سلول ($A\ m^{-2}$)
l	ضخامت (m)
M	جرم مولکولی ($g\ mol^{-1}$)
$\dot{N}''_x$	نرخ فلاکس مولی ($mol\ s^{-1}\ m^{-2}$)
P	توان مخصوص ($W\ kg^{-1}$)
R	جمله چشمه مربوط به خازن دو لایه ($mol\ s^{-1}\ m^{-3}$)
S_d	سطح مقطع بیشینه (cm^2/cm^3)
t	زمان (s)
T	دما (K)
t_+^0	ضریب انتقال کاتیون‌ها
x	مختصات مکانی در جهت طول سلول
z	تعداد بار الکتریکی

حروف یونانی

ε	تخلخل
κ	هدایت‌پذیری الکترولیت ($S\ m^{-1}$)
υ	ضریب تجزیه
ρ	چگالی ($kg\ m^{-3}$)
σ	هدایت‌پذیری الکتریکی ($S\ m^{-1}$)
ϕ	پتانسیل الکتریکی (V)

اندیس پایین

+	الکترود مثبت
−	الکترود منفی
0	بار صفر/ حلال
1	فاز جامد
2	فاز محلول
av	میانگین به ازای واحد سطح سلول
avg	میانگین به ازای واحد جرم سلول
e	الکترولیت
eff	موثر
etd	الکترود
i	بار الکتریکی مثبت یا منفی
init	اولیه
j	مشخصه گونه در محلول
neg	الکترود منفی
pos	الکترود مثبت
ref	مبنا
sep	جداکننده

6- تشکر و قدردانی

مقاله حاضر مستخرج از یک طرح پژوهشی در دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قزوین می‌باشد، که بدین وسیله از مسئولین محترم آن دانشگاه به جهت حمایت از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی صورت می‌پذیرد.

7- مراجع

[1] B. E. Conway, W. G. Pell, Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices, *Journal of Power Sources*, Vol. 105, No. 2, pp. 169-181, 2002.
[2] S. Yoon, J. H. Jang, B. H. Ka, S. M. Oh, Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 11, pp. 2255-2262, 2005.
[3] M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Nakazawa, Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model, *Journal of Power Sources*, Vol. 164, No.1, pp. 415-424, 2007.
[4] S. Yoon, C. W. Lee, S. M. Oh, Characterization of equivalent series resistance of electric double-layer capacitor electrodes using transient analysis, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 13, pp. 4391-4399, 2010.
[5] M. Kaus, J. Kowa, D. U. Sauer, Modeling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 25, pp. 7516-7523, 2010.
[6] L. Yang, B. H. Fishbine, A. Migliori, L. R. Pratt, Molecular simulation of electric double-layer capacitors based on carbon nanotube forests, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 34, pp. 12373-12376, 2009.
[7] M. Z. Bazant, M. S. Kilic, B. D. Storey, A. Ajdari, Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 152, No. 1, pp. 48-88, 2009.
[8] H. Wang, J. Varghese, L. Pilon, Simulation of electric double layer capacitors with mesoporous electrodes: Effects of morphology and

electrolyte permittivity, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 17, pp. 6189-6197, 2011.

[9] J. Varghese, H. Wang, L. Pilon, Simulating electric double layer capacitance of mesoporous electrodes with cylindrical pores, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 10, pp. A1106-A1114, 2011.

[10] H. Wang , A. Thiele, L. Pilon, Simulations of cyclic voltammetry for electric double layers in asymmetric electrolytes: A generalized modified poisson–nernst–planck model, *The journal of physical chemistry*, Vol. 117, No. 36, pp. 18286-18297, 2013.

[11] C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, R. E. White, A mathematical model of an electrochemical capacitor with double-layer and Faradaic processes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 9, pp. 3168-3175, 1999.

[12] H. Kim, B. N. Popov, A mathematical model of oxide, carbon composite electrode for supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, No. 9, pp. A1153-A1160, 2003.

[13] M. W. Verbrugge, P. Liu, Microstructural analysis and mathematical modeling of electric double-layer supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, No. 5, pp. D79-D87, 2005.

[14] K. Somasundaram, E. Birgersson, A. S. Mujumdar, Analysis of a model for an electrochemical capacitor, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 11, pp. A1220-A1230, 2011.

[15] A. M. Johnson, J. Newman, Desalting by means of porous carbon electrode, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 118, No. 3, pp. 510-517, 1971.

[16] D. Dunn, J. Newman, Prediction of specific energies and specific power of double-layer capacitors using a simplified model, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 3, pp. 820-830, 2000.

[17] V. Srinivasan, J. W. Weidner, Mathematical modeling of electrochemical capacitors, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 146, No. 5, pp. 1650-1658, 1999.

[18] C. Lin, B. N. Popov, H. J. Ploehnz, Modeling the effects of electrode composition and pore structure on the performance of electrochemical capacitors, *Journal of Electrochemical Society* Vol. 149, No. 2, pp. A167-A175, 2002.

[19] G. Madabattula, S. K. Gupta, Modeling of supercapacitor, *Proceedings of the COMSOL Conference Bangalore*, India, 2012.

[20] J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, 3rd edition, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 2004.

[21] H. Hassanzadeh, S. H. Golkar, M. Barzgary, Modeling of two phase and non-isothermal flow in polymer electrolyte fuel cell, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 2, pp. 313-322, 2015. (in Persian فارسی).

[22] A. B. Ansari, V. Esfahanian, F. Torabi, Electrochemical simulation of lead-acid battery using model order reduction based on proper orthogonal decomposition, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 11, pp. 43-53, 2015. (in Persian فارسی).

[23] P. Pillay and J. Newman, The influence of side reactions on the performance of electrochemical double-layer capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 6, pp. 1806-1814, 1996.

[24] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S. M. Oh, Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 147, No. 7, pp. 2507-25012, 2000.