离子液体超级电容器中固液界面传热的分子动力学模拟研究

汤小杨¹, 曾良¹, 曾子雅², 冯光^{1*}

1. 华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074

2. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240

*通讯作者, E-mail: gffeng@hust.edu.cn

收稿日期: 2021-04-15; 接受日期: 2021-06-07; 网络版发表日期: 2021-10-08

湖北省自然科学基金(编号: 2020CFA093)资助项目

摘要 本文以离子液体超级电容器为研究对象, 利用分子动力学模拟, 构建了电极-电解质固液界面的分子传热模型, 探究了石墨烯-离子液体界面热导的影响因素. 结果表明, 当电极带电后, 在电极附近会形成稳定的双电层结构, 这种结构改变增加了界面处的分子体积占比, 从而提高了界面传热. 在负极侧, 额外的吸附峰使其传热比正极处要强. 相对于光滑表面电极, 粗糙表面电极的界面热导反而更低, 这是因为粗糙表面上参与有效传热的碳原子更少, 减小了实际接触面积, 从而减弱了界面传热.

关键词 分子动力学模拟, 超级电容器, 离子液体, 双电层结构, 固液界面传热

1 引言

随着人们日益追求低碳、清洁的高质量生活, 国家加快了碳中和进程, 促进了可再生能源的发展, 这对储能器件的性能提出了更高的要求. 作为一种新型绿色的储能器件, 超级电容器主要通过电极-电解质所形成的双电层结构来储存电能, 并具有功率密度高、循环寿命长、动态响应快等优点, 在消费电子产品、电动汽车、混合动力汽车以及电网等工业领域内的应用日益广泛^[1~3]. 超级电容器的电极一般使用碳材料^[4], 包括石墨烯^[5,6]、碳纳米管^[7,8]和活性炭^[9,10]等. 电解质种类较多, 其中, 离子液体(ionic liquids, ILs)作为一种新型电解质, 具有电荷密度高、电化学窗口宽

(4~6 V)、挥发性低、几乎无毒、稳定性高等优点^[11~13], 能提高超级电容器的储能性能, 因此被广泛用于超级电容器中.

超级电容器在快速充放电的过程中, 内部会产生大量的热量, 导致器件的工作温度上升, 而影响到超级电容器工作性能, 缩短器件寿命, 甚至导致安全事故的发生^[14]. 随着超级电容器的应用规模迅速增大, 对超级电容器传热的研究十分必要. 超级电容器中热量从内往外传递的过程中, 需穿过多层固液界面, 因此对其微观固液界面的传热研究就尤为重要. 当热量在电极和电解质之间进行传导时, 不管界面如何光滑, 界面处的温度分布总是表现出不连续性. 已知温降 ΔT 和流过界面的热流 q , 就可以定量计算界面热阻 R_k , 也

引用格式: Tang X, Zeng L, Zeng Z, Feng G. Molecular dynamics simulation of heat transfer through solid-liquid interface in ionic-liquid-based supercapacitors. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1442–1449, doi: [10.1360/SSC-2021-0094](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0094)

被称为Kapitza热阻^[15]:

$$R_k = \frac{\Delta T}{q} \quad (1)$$

界面热阻的倒数为界面热导 G_k , 也被称为Kapitza热导:

$$G_k = \frac{1}{R_k} \quad (2)$$

R_k 和 G_k 常被用于表征两个界面的热耦合特性^[16].

对界面传热的研究可分为实验方法^[17]和模拟方法^[18-25]. 在模拟上, 前期研究主要集中在液态稀有气体和固态金属(如Cu、Au、Pt等)之间. 进一步对水和固体界面传热的研究发现^[26-29], 从微观上来看, 无论是通过改变界面的亲疏水性还是在界面处形成SAM (self-assembled monolayer)膜来优化界面结构, 都是为了使界面原子之间相互作用更强, 让界面两边的原子结合得更加紧密, 从而提高热传导效率.

离子液体作为一种新型绿色的电解质, 广泛应用于超级电容器等储能器件中^[30], 其与电极组成的界面传热特性也逐渐受到研究者的关注. Qian等^[31]用分子动力学的方法, 对基于咪唑类的离子液体和多层石墨烯组成的固液界面的传热进行了模拟研究. 发现在固液界面的润湿性可以通过增大离子液体分子和石墨烯之间的平行度来提高, 润湿性越大, 界面处传热效果的增强效果越明显. 通过同样的方法, Qian等^[32]研究了电极带电对石墨烯/离子液体界面传热的影响, 结果表明, 电极带电会使得界面处的分子排布更加均匀, 增强界面热导.

分子动力学是一种基于计算机运算来模拟实际物理现象的研究方法, 能观察到实验无法得到的微观现象, 被广泛用于材料热输运性质的研究^[16,33]. 相对水分子等简单液体分子, 离子液体的分子结构复杂, 并且正负离子组成多种多样^[34,35], 和电极可以组成复杂的界面结构. 但是目前对其固液界面传热的研究尚且不足. 本文采用和实际传热情况相近的平板传热模型, 模拟研究在离子液体超级电容器中电极带电量以及电极结构对界面传热的影响.

2 研究方法

根据超级电容器的结构特点, 本文构建了如图1所示的电极-电解质-电极的三明治结构. 模型两侧为石墨烯电极, 中间填充310对离子液体1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [EMIM][BF₄])作为电解质. 电极由石墨烯薄片以AB堆叠方式组成, 石墨烯大小为3.45 nm × 3.55 nm, 正负极最内层石墨烯的距离为7 nm. 综合考虑计算量和界面温差计算的准确性, 光滑电极采用八层石墨烯, 平行于固液传热界面排布; 为了保证模型结构差异最小化, 纳米级粗糙电极由十层石墨烯组成, 垂直于固液传热界面排布. 石墨烯原子之间采用Kinaci等^[36]修正后的Tersoff力场, 相关模拟结果表明, 此力场能很好地模拟碳材料的导热^[37]; 石墨烯层间的作用力通过LJ势函数(Lennard-Jones potential)来描述^[38], 参数为: $\sigma=3.407$ Å, $\varepsilon=2.964$ meV. 离子液体[EMIM][BF₄]采用

图1 分子模拟体系图. (a) 模拟系统图; (b) 粗糙界面结构图; (c) [EMIM][BF₄]和石墨烯碳原子的结构图(网络版彩图)

Figure 1 Schematics of molecular simulation. (a) Molecular dynamics simulation system; (b) rough interface structure diagram; (c) structure diagrams of [EMIM][BF₄] and carbon atoms in graphene (color online).

由法国布莱斯·帕斯卡尔大学的Lopes和Pádua等^[39]开发的离子液体全原子力场. 为了模拟无限大的电极平面传热, 在 x 、 y 方向采用周期性边界条件, 而在 z 方向采用非周期性边界条件.

模拟系统内的非静电相互作用的截断半径为1.2 nm, 静电相互作用采用的是PPPM (particle-particle mesh solver)方法. 为了模拟电极表面的带电情况, 正负电荷分别等量施加在两侧电极最内侧的碳原子上. 在进行计算之前, 先采用共轭梯度(conjugate gradient, CG)法对体系进行能量最小化处理; 接着在340 K和1 atm条件下, 进行0.5 ns的NPT系综模拟, 消除可能的异常局部应力. 为了确保体系结构的稳定, 固定两边最外侧的石墨烯层(对粗糙电极最为外层1~2个碳原子), 使其处于一个不变的位置. 然后在340 K条件下进行1 ns的NVT系综模拟, 使体系结构达到稳定. 最后利用Langevin热浴耦合方法施加给定的温度: 300和380 K分别施加在两侧倒数第二层的石墨烯上(粗糙电极施加在同位置的碳原子上)进行15 ns的NVE系综模拟, 统计高、低温热浴中能量的流入、流出数值大小, 并选取稳定体系后的5 ns数据进行统计. 通过计算体系在空间上的温度分布, 结合前面统计的热流, 可计算界面热导率. 对每个模拟体系, 都利用不同的初始结构重复三次以保证模拟结果的准确性.

分子在空间中所占的体积大小可以用体积占比来衡量, 已知原子的范德华半径 r_{vdw} , 即可通过球体的体积公式计算原子的体积. 但若直接采用原子体积求和来计算某个区域内的分子体积占比, 就会出现局部体积占比大于1的情况, 这是由于这种计算方法没有考虑分子中的原子在成键时会有部分体积重叠的情况.

为贴合实际, 我们采用蒙特-卡洛方法(Monte-Carlo method)计算分子的体积占比. 在分子动力学模拟中, 我们可以通过力场参数获取原子的范德华半径, 并且可以得到原子的坐标, 如果在 x 、 y 、 z 方向上分别划分足够细的网格(本文的网格大小为0.02 nm), 就可以用网格得到原子的空间分布, 避免直接计算原子重叠部分体积, 最后, 对所在区域内的网格状态累加即可得到这个区域内的体积占比, 如图2所示. 计算并对比整个体系的分子体积占比可以发现, 直接对体积累加的方法, 分子体积占比会大于1, 这意味着分子所占体积大于所在空间大小, 这显然是不合理的, 而用蒙特-卡洛方法计算的分子体积占比则更合理.

图2 (a) 原子共价半径(r_{cov})和范德华半径(r_{vdw})示意图; (b) 蒙特-卡洛方法计算分子体积占比的网格划分示意图(网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic diagram of interatomic covalent radius (r_{cov}) and van der Waals radius (r_{vdw}); (b) schematic diagram of grid division for molecular volume fraction calculation by Monte-Carlo method (color online).

3 结果与讨论

3.1 光滑电极界面传热与电极电荷的关系

根据以上模拟, 取后5 ns的数据平均之后可以得到离子液体的温度以及密度分布图. 如图3a所示, 左侧电极施加低温(300 K), 右侧施加高温(380 K), 可以看到温度从左到右递增, 并且还可以观察到, 在石墨烯和离子液体的界面处, 温度变化较大, 有明显的温差出现. 由于液体侧靠近界面处温度的波动, 直接计算界面处的温差值误差会比较大, 但是可以看到, 固体和液体区域的温度分布相对比较线性, 因此我们采用线性外推法来更加准确地计算固液界面处的温差. 通过分别对固体区和液体区的温度进行线性拟合, 并且延长至界面处, 就可以通过两侧延长之后的温度线来获得准确的界面处温差. 从图3a中的数密度可以看出, 在电极界面处形成了稳定而致密的吸附层. 当电极带电之后, 在正极侧, 阴离子被大量吸附在界面处, 而阳离子则由于库仑斥力被排出, 远离电极表面; 在负极侧则相

图 3 (a) 体系中石墨烯与离子液体沿 z 方向的温度分布(黑色点图)及离子液体阴阳离子的数密度分布(彩色线图); (b) 电极带电量与正负极侧界面热导的关系(网络版彩图)

Figure 3 (a) The temperature distribution of the system (black dot plot) and the number density distribution of the ionic liquid (color plot) along the z direction; (b) influence of charge on thermal conductivity at the interface of positive and negative electrode (color online).

反, 阳离子被大量吸附在界面处, 而阴离子被排出. 这种现象随着电极上电荷量的增加而逐渐明显, 当电极电荷增加到一定程度时, 界面处的数密度可以达到体相区的10~20倍, 并不随模拟时间的增加而变化, 表明形成了稳定的双电层结构. 从以上可以看到, 当电极带电后, 界面结构发生了显著的变化. 通过统计高温热浴中流入的能量和低温热浴中流出的能量随时间的变化, 可计算能量对时间的导数, 并取平均, 即可得到通过固液界面的热流.

根据上述定义可得到界面温差以及热流, 通过界面热导计算公式, 可以得到不同电极带电量下的界面热导变化, 如图3b所示. 在不带电的情况下, 正、负电极侧的界面热导值分别为93.1、85.6 MW/(m² K), 这与Qian等^[31]计算出的值非常接近(该文中计算的界面热阻和界面热导是互为倒数的关系), 但存在着微小的差别, 这是由正、负电极侧处于不同的温度(正极处为低温, 负极处为高温)导致的. 此外, 不论正负电极, 界面热导均随着电极带电量的增加而逐渐增强, 这说明电极带电会对界面热导起到增强效果. 然而, 电极带电对正负电极侧热导的影响却不尽相同: 随着电极电荷量的增加, 负极侧的界面热导提升效果更大. 在本文施加的电荷范围内, 当电极带电量达到0.2 C/m²时, 界面热导可提升110%; 但正极侧的传热增强相对于负极侧来说效果不明显. 并且通过将热浴进行反向施加, 正负电极侧的传热差别仍存在. 此外, 还可以观察到, 在电极带电量为0.05 C/m²时, 界面热导增强效果不明显, 甚

至有所降低.

3.2 光滑电极界面结构分析

通过使用第2节中介绍的分子体积占比计算的方法, 我们计算了正、负极侧的分子体积占比. 分子的范德华半径一般为0.2 nm左右, 关于网格大小的选取, 网格过大无法反映原子在空间上实际的体积分布, 网格太小会成倍地增大计算量, 因此一个合理的网格大小是我们必须要考虑的. 为此, 我们对同一模拟条件下选择了不同的网格大小, 分别为0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1 nm. 网格越小, 体积占比会逐渐趋近于一个确定的值, 即为体系准确的体积占比值. 综合考虑计算量和精度, 本文选取网格大小为0.02 nm. 在正、负极侧均采用最内侧石墨烯坐标为0坐标, 即此时的横坐标 z 为距离电极的距离, 计算了界面附近的分子体积占比. 从图4a中可以看出, 在正极侧, 随着电荷量的增加, 界面附近的分子体积占比可以分为三个部分, $z < 0.21$ nm、 $0.21 \text{ nm} < z < 0.48$ nm、 $0.48 \text{ nm} < z < 0.63$ nm. 在 $z < 0.21$ nm段, 带电量越多, 分子体积占比越大, 大的分子体积占比意味着分子在空间上排列得更加紧凑, 相互之间的作用也更加强烈, 因此增强了界面处的传热; 在 $0.21 \text{ nm} < z < 0.48$ nm段, 分子体积占比随着带电量的增加而降低; 在 $0.48 \text{ nm} < z < 0.63$ nm段, 分子体积占比又随着电极带电量的增加而增加. 虽然在 $z > 0.21$ nm段, 分子体积占比也有较大变化, 对界面传热也有一定的影响, 但是这种变化距离界面相对太远, 对界面

图4 界面处分子体积占比在 z 方向上的分布. (a) 正极侧; (b) 负极侧(网络版彩图)

Figure 4 The distribution of molecular volume proportion at the interface of the positive (a) and negative (b) electrode in the z direction, respectively (color online).

传热的影响没有 $z < 0.21$ nm段的影响大, 因此在正极侧, 整体体现出来的界面传热随着带电量增加而增强的现象, 就是 $z < 0.21$ nm处的体积占比变化所导致的. 对于

负极侧, 如图4b所示, 分子体积占比的变化没有正极侧那么复杂, 整体呈现出体积占比随着带电量的增加而增大的趋势, 因此, 负极处的界面传热也随着带电量的增加而增强. 以上的局部变化, 对界面整体的分子体积占比分布也是有影响的. 电荷对分子体积占比的局部影响呈现出一种削峰填谷的效果, 从而使得界面处分子填充得更加均匀, 增强界面传热, 这在正、负极侧有相同的现象.

从图5的固液界面离子数密度可以看出, 当电极带电时, 正极附近聚集带负电的反离子 $[\text{BF}_4]^-$, 而负极处聚集带正电的反离子 $[\text{EMIM}]^+$, 并且随着电荷量的增加, 反离子的聚集量逐渐增加, 也越来越靠近电极, 这是正常的生成双电层的现象. 对于正极侧, 从 $0.2 \sim 0.6$ nm这一区域来看, 阴离子峰的位置相对固定, 但是随着电极电荷量的增加, 吸附峰的强度逐渐增强, 从而导致图5a中的 $z < 0.21$ nm和 $0.48 \text{ nm} < z < 0.63$ nm段呈现出分子体积占比随带电量增加的现象; 而阳离子峰的位置则随着电荷量的增加逐渐远离电极, 即共离子被排出界面区域, 且阳离子 $[\text{EMIM}]^+$ 相对于阴离子 $[\text{BF}_4]^-$ 的体积大得多, 从而导致在 $0.21 \text{ nm} < z < 0.48$ nm段, 分子体积占比随着电极电荷量的增加而明显下降的现象. 在负极侧, 离子吸附、排出现象和正极处相似, 随着电极带电量的增加, 反离子 $[\text{EMIM}]^+$ 逐渐被吸

图5 固液界面数密度分布. (a) 正极界面处的阳离子; (b) 正极界面处的阴离子; (c) 负极界面处的阳离子; (d) 负极界面处的阴离子(网络版彩图)

Figure 5 Number density distribution. (a) The cation at the positive electrode interface; (b) the anion at the positive electrode interface; (c) the cation at the negative electrode interface; (d) the anion at the negative electrode interface (color online).

图 6 光滑电极和粗糙电极带电时的界面热导(a)和热导提高率(b) (网络版彩图)

Figure 6 Interfacial thermal conductivity (a) and interfacial thermal conductivity improvement rate (b) of flat electrode and rough electrode (color online).

附在电极/电解液界面处, 而共离子[BF₄]⁻则逐渐被排出界面, 但是由于阳离子的分子体积比阴离子的分子体积大得多, 增大了界面处的分子体积占比, 阴离子排出所造成的界面分子体积占比降低的影响被抵消, 所以在 $z < 0.5$ nm段, 界面处的分子体积占比均呈现随带电量增加而逐渐增大的现象. 此外, 在负极侧, 我们还观察到一个在正极侧没有的现象: 在0.5 nm附近出现了反离子的第二个吸附峰, 这个峰在零电荷情况下是没有的, 并且随着电极带电量的增加, 这个峰也越来越明显, 第二个阳离子吸附峰对界面传热的增强效果, 使得负极侧界面传热的增强相对于正极侧更加明显. 同时, 通过计算阴阳离子第一层吸附峰的数密度值, 发现在电极带电量为0.05 C/m²时, 对于正极侧, 体积大的阳离子被大量排出, 从而削弱传热; 而对于负极侧, 虽然阴离子被大量排出, 但是体积较大的阳离子在界面处吸附也增加了, 抵消了阴离子减少的影响, 故总体上界面热导不变.

3.3 光滑/粗糙电极界面热导的比较

对于具有粗糙表面的电极, 由于石墨烯层内热导率相对层间热导率要大得多, 所以得到的电极温度分布更加均一. 经过计算, 我们得到了粗糙界面的界面热导随电极带电量的变化, 如图6所示, 在低电荷下, 不论正极侧还是负极侧, 光滑界面的界面热导绝对值均比粗糙界面的界面热导的绝对值大, 这说明在低电荷下, 这种纳米级粗糙结构反而不利于界面处热量的传导. 通过观察模拟体系的快照, 发现当界面处有纳

米级的粗糙时, 由于粗糙结构深度和宽度都较小(深度为0.14 nm, 宽度为0.68 nm), 导致粗糙界面处部分电极碳原子与液体侧的距离较光滑电极情况下更大, 减小了传热面积, 从而降低了界面热导. 当极板带电量增加到0.2 C/m²时, 粗糙界面传热强于光滑界面.

为了比较电荷对粗糙界面和光滑界面传热的影响大小, 我们研究了粗糙界面和光滑界面的界面热导随电荷施加量的提高比例, 如图6b所示. 从界面热导提高比例上, 可以明显看出, 粗糙界面传热效果随电极带电量增加的提升要明显大于光滑界面, 即对粗糙界面施加电荷, 对界面传热的改善会更加明显. 通过对界面离子分布的分析(图7)可以看到, 当粗糙界面带电之后, 离子沿着粗糙结构均匀排布, 而这种和石墨烯层对应的规则有序的界面结构使得界面传热更容易得到增强.

图 7 光滑电极(a)和粗糙电极(b)负极界面处阳离子的分布, 其中灰色原子代表石墨烯, 红色表示阳离子质心(网络版彩图)

Figure 7 The distribution of cations at the negative electrode interface of smooth electrode (a) and rough electrode (b), respectively. The gray atoms represent graphene, and the red is the cationic center of mass (color online).

4 结论

本文通过分子动力学方法研究了离子液体-石墨烯的界面传热. 结果表明, 对于含有固液界面的储能体系, 不仅不需要担心储能元件在带电之后电极界面传热性能的降低, 相反地, 电极带电对电极-电解质界面处的传热有明显的增强效果, 只不过这种增强效果对吸附不同离子的正、负极界面不同. 对于本文所研究的石墨烯电极和离子液体电解质组合, 相对于负极侧,

正极侧可能更容易出现散热不良的安全问题. 对于某些需要增强传热的特殊情况, 比如微小器件之间的传热, 可以考虑在界面处施加一定量的电荷, 起到增强传热的效果. 除此之外, 对于存在纳米级粗糙结构的界面, 施加电荷对界面传热的改善效果会更加明显. 这些工作将对当下乃至今后储能体系的传热研究提供理解思路, 并对储能产品的安全管理的改善提供一定的指导.

参考文献

- 1 Pacchioni G. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 625
- 2 Salanne M, Rotenberg B, Naoi K, Kaneko K, Taberna PL, Grey CP, Dunn B, Simon P. *Nat Energy*, 2016, 1: 16070
- 3 Simon P, Gogotsi Y. *Nat Mater*, 2020, 19: 1151–1163
- 4 Wang T, Wang H. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 729–740 (in Chinese) [王同洲, 王鸿. 中国科学: 化学, 2019, 49: 729–740]
- 5 Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. *Nat Mater*, 2015, 14: 271–279
- 6 Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, Stoller M, Tozzini V, Ferrari AC, Ruoff RS, Pellegrini V. *Science*, 2015, 347: 1246501–41
- 7 De Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. *Science*, 2013, 339: 535–539
- 8 Pak AJ, Hwang GS. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 24560–24567
- 9 Tian Y, Zhang Y, Fu Q, Kang Y, Meng F, Jin Z, Wu L. *Chem Adh*, 2021, 43: 143–145+152 (in Chinese) [田园, 张燕丽, 付起凤, 康宇红, 孟凡佳, 金政, 吴丽红. 化学与粘合, 2021, 43: 143–145+152]
- 10 Gao Q, Xiang H, Ni L, Feng Z, Yang J, He Y, Hou Y, Liu Z. *New Chem Mater*, 2021: 1–10 (in Chinese) [高奇, 项洪中, 倪良萌, 冯子兴, 杨建飞, 何玉玉, 侯艳梅, 刘志佳. 化工新型材料, 2021, 1–10]
- 11 Lewandowski A, Olejniczak A, Galinski M, Stepniak I. *J Power Sources*, 2010, 195: 5814–5819
- 12 Balducci A, Dugas R, Taberna PL, Simon P, Plée D, Mastragostino M, Passerini S. *J Power Sources*, 2007, 165: 922–927
- 13 Jiang DE, Wu J. *Nanoscale*, 2014, 6: 5545–5550
- 14 Al Sakka M, Gualous H, Van Mierlo J, Culcu H. *J Power Sources*, 2009, 194: 581–587
- 15 Cahill DG, Ford WK, Goodson KE, Mahan GD, Majumdar A, Maris HJ, Merlin R, Phillpot SR. *J Appl Phys*, 2003, 93: 793–818
- 16 Patel HA, Garde S, Keblinski P. *Nano Lett*, 2005, 5: 2225–2231
- 17 Swartz ET, Pohl RO. *Rev Mod Phys*, 1989, 61: 605–668
- 18 Alexeev D, Chen J, Walther JH, Giapis KP, Angelikopoulos P, Koumoutsakos P. *Nano Lett*, 2015, 15: 5744–5749
- 19 Alosious S, Kannam SK, Sathian SP, Todd BD. *J Chem Phys*, 2019, 151: 194502
- 20 Barisik M, Beskok A. *J Comput Phys*, 2012, 231: 7881–7892
- 21 Hu H, Sun Y. *Int J Heat Mass Transfer*, 2016, 101: 878–885
- 22 Han H, Merabia S, Müller-Plathe F. *Nanoscale*, 2017, 9: 8314–8320
- 23 Lin S, Buehler MJ. *Nanotechnology*, 2013, 24: 165702
- 24 Ma Y, Zhang Z, Chen J, Sääskilähti K, Volz S, Chen J. *Curr Alzheimer Reson*, 2018, 135: 263–269
- 25 Ramiere A, Volz S, Amrit J. *Nat Mater*, 2016, 15: 512–516
- 26 Ge Z, Cahill DG, Braun PV. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 186101
- 27 Shenogina N, Godawat R, Keblinski P, Garde S. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 156101
- 28 Wang BB, Xu ZM, Wang XD, Yan WM. *Int J Heat Mass Transfer*, 2018, 125: 756–760
- 29 Wei X, Zhang T, Luo T. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 2283–2292
- 30 Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL. *Inorg Chem*, 1982, 21: 1263–1264
- 31 Qian C, Wang Y, He H, Huo F, Wei N, Zhang S. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 22194–22200

- 32 Qian C, Ding B, Wu Z, Ding W, Huo F, He H, Wei N, Wang Y, Zhang X. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 20109–20115
- 33 Hu M, Keblinski P, Schelling PK. *Phys Rev B*, 2009, 79: 104305
- 34 Welton T. *Biophys Rev*, 2018, 10: 691–706
- 35 Fedorov MV, Kornyshev AA. *Chem Rev*, 2014, 114: 2978–3036
- 36 Kınacı A, Haskins JB, Sevik C, Çağın T. *Phys Rev B*, 2012, 86: 115410
- 37 Zhao X, Zhang Y, Li Y, Liu W. *Int J Nanomanuf*, 2019, 15: 12–24
- 38 Xu C. *Acta Phys Sin*, 2014, 63: 086102
- 39 Canongia Lopes JN, Deschamps J, Pádua AAH. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 2038–2047

Molecular dynamics simulation of heat transfer through solid-liquid interface in ionic-liquid-based supercapacitors

Xiaoyang Tang¹, Liang Zeng¹, Ziya Zeng², Guang Feng^{1*}

¹ School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

² School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

*Corresponding author (email: gfeng@hust.edu.cn)

Abstract: In this article, molecular dynamics simulations were performed to investigate the heat transfer through the electrode-electrolyte interfaces of supercapacitors based on ionic liquids. The factors of thermal conductivity of interfaces between the graphene electrode and ionic liquids were analyzed. Simulation results show that when the electrode is charged, stable electrical double layers form at the electrode, and the change of EDL structure increases the molecular volume ratio, thus improving the interfacial heat transfer. At the negatively charged electrode, the extra adsorption peak makes the heat transfer stronger than that at the positively charged electrode. The interfacial thermal conductivity of the double layer at electrodes with the nanoscale roughness is lower than that of the smooth one. This is because there are fewer carbon atoms involved in heat transfer at the rough surface, which reduces the contacting area and thus weakens the heat transfer at the interface.

Keywords: molecular dynamics simulation, supercapacitor, ionic liquids, electrical double layer structure, heat transfer through solid-liquid interface

doi: [10.1360/SSC-2021-0094](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0094)